



PATENTNI SPIS BR. 12370

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Švajcarska.

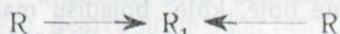
Postupak za spravljanje boja, koje sadrže kompleksno vezani metal.

Prijava od 1 maja 1935.

Važi od 1 avgusta 1935.

Traženo pravo prvenstva od 11 avgusta 1934 (Švajcarska).

Nadeno je, da boje koje sadrže kompleksno vezani metal mogu biti pravljenе, ako se sredstvima, koja odaju metal tretiraju monosulfon-kiseline takvih diaco-boja, koje su izvedene prema šemi



pri čemu oba R predstavljaju diaco-jedinjenja, aromatičnih monoamina od kojih bar jedno sadrži grupe koje obrazuju lak, a R_1 predstavlja vesulfonisani aril-derivat, koji sadrži dve hidroksilne grupe, i koji je osposobljen za dva puta spajanje.

Monosulfon-kiseline diaco-boja gornje šeme, koje za ovaj postupak služe kao ishodni produkti mogu biti dobivene, time, što se dva različita diaco-jedinjenja, od kojih bar jedno sadrži grupu, koja obrazuje lak, a samo jedno sadrži kakvu sulfo-grupu, sjedinjuju sa na primer 1,3-dioksi-benzola, 1,3-dioksi-benzol-4-ugljene kiseline, 1,3-dioksi-benzol-5-ugljene kiseline, 1,3-dioksinaf-talina, itd., kao i sa njihovim nitroalkilnim i halogenskim supstitucionim produktima, u koliko su ovi osposobljeni za dva puta spajanje. Podesna diaco-jedinjenja jesu na primer diaco-jedinjenja amina benzolnog i naptalinskog reda, koja u o-položaju kao diaco-grupi mogu sadržavati kakvu hidroksil-, karboksil-, alkoksi-grupu ili grupu, koja sadrži grupisanja salicilne kiseline; takva diaco-jedinjenja jesu na primer diaco-jedinjenja aminobenzola, aminonaptalina, o-aminofenola o-aminonaptola, o-aminoalkoksi-benzola, o-aminonalkoksi-naptalina, antranil-kiselina, o-aminonaptalinskih ugljenih kiselina, aminosalicil-

kiselina kao i sulfon-kiseline, nitro-alkilni i halogenski supstitucionni produkti ovih tela.

Tretiranje monosulfon-kiselina diaco-boja gornje šeme sa sredstvima, koja odaju metal, kao na primer sredstvima, koja odaju hrom, bakar, gvožđe, aluminijum, kobalt, nikl, mangan, cink, vanadium ili titan, može biti sprovedeno u kiselom, neutralnom ili alkalnom mediju, sa ili bez podesnih dodataka, kao na primer soli neorganskih ili organskih kiselina ili slobodnih organskih kiselina, u prisustvu ili odsustvu organskih sredstava za rastvaranje, kao na primer alkohola ili piridina, otvoreno ili pod pritiskom. Dalje može biti upotrebljeno samo jedno sredstvo, koje odaje metal, ili može biti upotrebljeno i više sredstava koja odaju metal, i to jednovremeno ili jedno za drugim mogu biti puštena da dejstvuju na diaco-boje ili na mešavine ovih diaco-boja. Tretiranje sredstvima, koja odaju metal može da se izvede tako, da bostaju boje, koje na svaku grupu molekila boje, koja obrazuje lak, sadrže jedan atom ili manje no jedan atom ili više no jedan atom metala. Najzad može tretiranje sa sredstvima, koja odaju metal biti sprovedeno jednovremeno sa spravljanjem boja kao i u mnogim slučajevima ne samo u supstanci već i na vlaknima ili u kupatilu boje.

Jedna varijanta postupka sastoji se u tome, što prvo mono-aco-boje, $R \longrightarrow R_1$ koje sadrže grupe, koje obrazuju lak, i koje postaju spajanjem diaco-jedinjenja, koje sadrži grupe, koje obrazuju lak, sa aril-derivatom, koji sadrži dve hidroksilne grupe, i

koji je osposobljen za dva puta spajanje, bivaju tretirane sredstvima, koja odaju metal i što po tome biva sprovedeno drugo spajanje ka diaco-boji. Pri tome mogu za drugo spajanje biti upotrebljena i složena metalna jedinjenja iz mešavina mono-oksido-boja.

Ovaj izmenjeni postupak može dalje biti poboljšan time, što boje, koje se mogu dobiti, naročito ako se kod drugog jedinjenja upotrebi isto tako jedna takva komponenta, koja sadrži grupe, koje obrazuju lak, bivaju tretirane sredstvima, koja odaju metal. I kod izmenjenog odnosno dalje poboljšanog postupka mogu dovesti do upotrebe jedno ili više sredstava, koja odaju metal, kao i mogu biti spravljene boje, koje na svaku grupu molekula boje, koja sadrži po jedan atom ili više no jedan atom metala.

Složena metalna jedinjenja koja se mogu dobiti po ovom postupku, mogu biti upotrebljena za bojenje životinjskih vlakana, kao n. pr. vuna i svila; ona su naročito pogodna za bojenje na proizvoljan način štavljene kože, kao n. pr. hromne kože ili vegetabilno štavljene kože, i to ovu boje u ravnomernim veoma trajnim niansama boje.

Primer 1 — 31,6 delova gvođenog jedinjenja boje iz diacotiranog 4-nitro-2-amino-1-fenola i 1.3-dioksi benzola (spravljeno po postupku francuskog patenta 682 706) biva rastvoreno u 2000 delova vode i 27 delova 30 %-ne natrijum-hidroksid lužine, rastvoreno u hladnom stanju i pri 10-12° biva spojeno sa na poznat način iz 20,9 delova 1-aminobenzol-4 sulfon-kiseline izvedenim diaco-jedinjenjem. Po 4-ro do 6-to-časovnom mešanju spajanje je završeno. Neutralisanje se izvodi razblaženom hlorovodoničnom kiselinom i obara se boja kuhinjskom soli. Po sušenju se dobija crni prah, koji je lako rastvorljiv u vodi sa mrko-žutom bojom. U koncentrisanoj suprotnoj kiselini se boja rastvara sa prelivanjem u mrko-narandžastu boju. Iz kupatila sa mravljom kiselinom dobija se na vegetabilno štavljenoj koži sa prelivanjem u zeleno mrko-žuta boja, a iz neutralnog kupatila se na hromno štavljenoj koži isto tako dobijaju sa prelivanjem u zeleno žuto-mrke boje izvrsnih osobina trajnosti.

Ako se umesto 1-aminobenzol-4-sulfon-kiseline upotrebi 2-nitro-1-aminobenzol-4-sulfon-kiselina ili 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiselina, to se dobija žuto-mrko do zatvoreno mrko bojeća boja sa sličnim osobinama trajnosti.

Ako dalje u prvom stavu upotrebljeno gvozdono jedinjenje na primer bude zamenjeno jedinjenjem, koje sadrži nikl ili kobalt ili i kakvim jedinjenjem, koje sadrži dva ili više metala, to se dobijaju boje koje

boje kožu u mrkim do crvenih i do ljubičastih niansa.

Primer 2. — 34 dela manganovog jedinjenja boje iz diacotiranog 4-nitro-2-amino-1-fenola i 1.3-dioksibenzola (spravljeno po postupku francuskog patenta 682 706) biva rastvoreno u hladnom stanju u 300 delova vode kao i 27 delova 30 %-ne natrijumhidroksid lužine, zatim se meša sa neutralizovanim diacojedinjenjem iz 23, 4 dela 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfonkiseline i pri 10-15° meša se za vreme od 10-12 časova. Po ovom vremenu je spajanje završeno. Sada se zagreva na 60°, meša se sa 11,5 delova 30 %-ne hlorovodonične kiseline i 16,2 delova ferihlorida u vidu ferihlorida u vidu 20 %-nog vodenog rastvora. Zagreva se do ključanja i održava se za vreme od 3 časa uz mešanje na hladniku sa povratnim tokom na 102-104°. Po tome se meša sa 100 delova kuhinjske soli, pušta se da se ohladi, filtrira se i suši se pri umejenoj temperaturi. Dobija se mrko-crni prah, koji se lako rastvara u vodi sa žuto-mrkom bojom, i koji se u koncentrisanoj sumpornoj kiselini rastvara dajući crveno-narandžastu boju. Iz kupatila se mravljom kiselinom na vegetabilno štavljenoj koži, ili iz neutralnog kupatila na hromnoj koži dobijaju se sa prelivanjem u maslinastu zatvoreno mrke, trajne boje.

Slične boje, koje bojadišu maslinasto-mrko, kao i mrko-crveno ili bordo-crveno dobijaju se, ako se namesto 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline upotrebe druge o-aminofenol-monosulfon-kiseline, kao 6-nitro-a-amino-1-fenol-4-sulfon-kiselina ili 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiselina ili namesto mangana ili gvožđa ili namesto mangana i gvožđa drugi metali kao nikl, bakar, kobalt, cink, aluminium, hrom ili dva ili više metala.

Primer 3. — 30 delova gvođenog jedinjenja boje iz diacotiranog 4-hlor-2-amino-1-fenola i 1.3 dioksibenzola, spravljeno po primeru 4 francuskog spisa 682 706, biva hladno rastvoreno u 150 delova vode i 27 delova 30%-ne natrijumhidroksid lužine i za vreme od 10—15 časova pri 10—18° mešano sa ne utralizovanim diaco-jedinjenjem iz 23,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon kiseline. Po ovom vremenu spajanje je svršeno. Vršiti se zagrevanje, dodaje se pri 60° 11,5 delova 30% hlorovodonične kiseline i pri ključanju 25 delova kristalizovanog sulfata bakra, rastvorenog u 100 delova vode. Po četvoročasovnom ključanju meša se na 100 delova kuhinjske soli i ostavlja se da se ohladi, pri čemu se boja potpuno taloži. Po filtriranju i sušenju dobija se zatvoreni mrki prah, koji se u vodi lako rastvara dajući narandžasto mrku a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini narandžastu sa prelivanjem u mrku boju. Boja

bojadiše hromno štavljenu kožu iz neutralnog kupatila u crveno mrke nijanse izvrsne trajnosti.

Ako se umesto bakra upotrebi nikel, to se dobija mrka boja sa prelazom u žuto.

Slična se boja dobija, kad na mesto pomenutog gvozdеног jedinjenja boje iz diacotiranog 4-hlor-2-amino-1-fenola i resorcina bude upotrebljena boja, koja se dobija, ako se 13,8 delova boje iz diacotiranog 4-nitro-2-amino-1-fenola i 1,3-dioksibenzola kao i 13,2 delova boje iz diacotisanog 4-hlor-2-amino-1-fenola i 1,3-dioksibenzola skupa metalizuje uz upotrebu ferihlorida kao sredstva, koje odaje metal, a po tome se spaja sa diacotijedinjenjem iz 23,4 dela 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline i tretira sa 25 delova kristalizovanog sulfata bakra.

Primer 4. — 31,6 delova gvozdеног jedinjenja iz diacotisanog 4-nitro-2-amino-1-fenola i 1,3-dioksibenzola spravljeno po postupku po francuskom patentnom spisu 682 706 biva hladno rastvoreno u 200 delova vode i 27 delova 30% natrijumhidroksid lužine, a po tome se meša sa neutralizovanim diacotijedinjenjem iz 22,3 dela 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline i pri 10—18° biva mešano za vreme od 10—12 časova. Pošto je završeno spajanje, biva zagrevano pri 70° sa 11,5 delova 30%-ne hlorovodonične kiseline kao i ključajući biva pomešano sa 60 zapreminskih delova hromsulfat rastvora, koji sadrži 15,2% po zapremini Cr_2O_3 i za vreme od 24 časa biva zagrevano na povratnom toku. Po tome se ostavlja da se ohladi i boja se obara dodavanjem 120 delova kuhinjske soli. Po filtriranju i sušenju dobija se zatvoreno mrki prah, koji se u vodi lako rastvara dajući bordo-crvenu boju, a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini dajući prljavo žuto-crvenu boju. Boja trajno bojadiše vegetabilno štavljenu kožu iz kupatila sa mravljom kiselinom u vinsko-crvenoj boji, a hromno štavljenu kožu iz neutralnog kupatila u ljubičasto-mrko do čokolada-mrke boje.

Ako se u gornjem primeru 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiselina zameni sa 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiselinom, to se dobija slična boja, koja pri tretiranju sredstvima, koja odaju bakar daje crveno-mrke boje, a sa sredstvima koja odaju bakar i gvožđe, prema njihovom odnosu mešanja, crveno-mrke do sa prelazom u crveno-zatvorene mrke boje, i sa sredstvima, koja odaju nikel žuto-mrke sa naginjanjem u zeleno, boje na koži.

Primer 5. — 32 dela kobaltjedinjenja boje iz diacotisanog 4-nitro-2-amino-1-fenola i 1,3-dioksibenzola, spravljene po postupku francuskog patentnog spisa 682 706, biva rastvoreno u 100 delova vode i 27 delova 30%-ne natrijumhi-

droksid lužine u hladnom stanju i biva pomešano sa diacotastvorom, neutralisanim natrijum-karbonatom, iz 22,3 dela 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline. Po dvanaestočasovnom mešanju pri 10—15° spajanje je završeno. Sad se zagreva na 60° i meša se sa kakvim fenoltalein-alkalnim rastvorom iz 12,5 delova kristalizovanog bakarnog sulfata, 7,5 delova visinske kiseline, 60 delova vode i 40 delova 30%-ne natrijum-hidroksid-lužine. Temperatura reakcione mešavine se uz stalno mešanje za dva časa održava na 70—75. Po tome se ostavlja da se ohladi, dodaju se 34,5 delova hlorovodonične kiseline od 30% do kisele reakcije na lakmus hartiji i boja se soli sa 100 delova kuhinjske soli. Po filtriranju i sušenju dobija se crveno-mrki prah, koji se lako rastvara u vodi sa crvenom bojom, koja prelazi u mrku, a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini sa istom bojom i kožu bojadiše trajno u juht-crvenim niansama.

Slične se boje dobijaju, ako se na mesto kobalt-jedinjenja monoaco-boje upotrebe metalna jedinjenja, koja mogu sadržati jedan ili više metala, i koja postaju, ako se dve ili više mono-o-oksiacono-boja zajedno metalizuje sa jednim ili više metala po postupku nemačkog patenta 508 333 u kiselom, neutralnom ili alkalnom mediju, a po tome se dalje spaja sa jednim ili više o-oksidiacojedinjenja i najzad ih još jednom sa jednim ili više sredstava, koja odaju metal u kiselom, neutralnom ili alkalnom mediju prevodi u kompleksna metalna jedinjenja.

Primer 6. — Rastvoru od 8,1 delova ferihlorida u 40 delova vode, koji je ohlađen na 0° dodaje se 34 delova 30%-ne natrijumhidroksid-lužine i po tome rastvor od 11,5 delova 1,3-dioksibenzola u 50 delova vode i ponovo se hladi na 0°. Uz to se pušta da utiče na uobičajeni način izvedeno i razblaženim rastvorom natrijum-karbonata neutralizovano diacotijedinjenje iz 15,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenola i spaja se za vreme od 2 časa pri 5-8°. Sad se zagreva na 90°, održava se 1 čas pri 90—95° i pola časa u ključanju posle čega se obrazuje gvozdеног jedinjenje boje. Po tome se hladi na 5°, dodaju se daljih 13,4 delova 30%-ne natrijum-hidroksid-lužine i po tome se dodaje diaconium rastvor iz 23,4 delova 6-nitro-2-amino-1-fenol-4-sulfon-kiseline, koji je rastvor neutralisan razblaženim rastvorom natrijum karbonata. Po 10—15 časovnom mešanju pri 10—12° spajanje je završeno. Zagreva se na 70°, dodaje se 11,5 delova 30%-ne hlorovodonične kiseline i po daljem zagrevanju pri 90° dodaje se rastvor od 12,5 delova sulfata bakra i 8,1 delova ferihlorida u 80 delova vode. Metalizovanje se izvodi prilično brzo i biva završeno posle šestočasovnog kuvanja na hladniku za povratni tok. Po

hladenju reakcione mešavine, boja se soli sa 100 delova kuhinjske soli, filtrira se i suši pri umerenoj temperaturi. Dobija se mrko-crni prah, koji se u vodi lako rastvara sa davanjem žuto-mrke boje, a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini sa davanjem mrko-narandžaste boje i hromno štavljenu kožu iz neutralnog kupatila trajno boji u zatvoreno mrkim niansama, koje naginju u crveno.

Ako se umesto 4-nitro-2-amino-1-fenola upotrebi mešavina od na primer 4-nitro-2-amino-1-fenola i 4-hlor-2-amino-1-fenola ili umesto 6-nitro-2-amino-1-fenol-4-sulfon-kiseline 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiselina ili kakva mešavina obe ove monosulfonkiselina, to se dobijaju slične boje.

Primer 7. — Rastvoru od 8,1 delova ferihlorida u 40 delova vode, koji je ohlađen na 0°, dodaje se 34 delova 30%-ne natrijumhidroksid-lužine i po tome rastvor od 11,5 delova 1.3-dioksibenzola u 50 delova vode i ponovo se hladi na 0°. Uz to se pušta da utiče na uobičajeni način izvedeno i razblaženim rastvorom natrijumkarbonata neutralizovano jedinjenje iz 15,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenola i spaja se za vreme od 2 časa pri 5—8°. Po tome se dodaje daljih 13,4 delova 30%-ne natrijumhidroksid-lužine i meša se sa diaco-rastvorom izvedenim i neutralizovanim iz 23,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline. Po 10—15 časovnom mešanju pri 10—18° obrazovanje diaco-boje je završeno. Vršiti se zagrevanje na 40°, meša se sa suspenzijom gvoždenog hidroksida, dobivenom obaranjem rastvora od 8,1 delova gvoždenog hlorida u 60 delova vode sa 20 delova 30%-ne lužine natrijumhidroksida u hladnom stanju, i zagreva se do ključanja za vreme od 2 časa na 60—70° i dalje 1 čas na hladniku za povratni tok. Po hladenju rastvora neutrališe se sa 23 dela 30%-ne hlorovodonične kiseline i soli se boja na uobičajeni način. Po filtriranju i sušenju dobija se mrko-crni prah, koji se u vodi lako rastvara sa davanjem maslinasto-mrke boje a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini sa davanjem mrko-narandžaste boje.

Iz kupatila sa mravljom kiselinom dobija se na vegetabilno štavljenoj koži i iz neutralnog kupatila na hromno štavljenoj koži mrka sa naginjanjem u maslinasto boju.

Umesto 4-nitro-2-amino-1-fenola mogu se upotrebiti i drugi 2-amino-1-fenoli ili njihove mešavine.

Primer 8. — 19,9 delova 4.6-dinitro-2-amino-1-fenola biva rastvoreno u 200 delova vode u vreloj stanju, meša sa 29 delova 30%-ne hlorovodonične kiseline i ledom pri 15—20° na uobičajeni način diacotira sa 6,9 delova natrijumnitrita. Diacod jedinjenje neutrališe se, pri 5°, razblaženim

rastvorom natrijumkarbonata i po tome se ostavlja da utiče u kakav ledeno ohlađeni rastvor od 11,5 delova 1.3-dioksibenzola u 100 delova vode i 13,4 delova 30%-ne natrijumhidroksid-lužine. Meša se za vreme od 2 časa pri 5—10°, po tome se dodaje još 13,4 delova 30%-ne natrijumhidroksid-lužine i na uobičajeni način izvedeni i razblaženim rastvorom natrijumkarbonata neutralizovani diaco-rastvor iz 21,7 delova 4-sulfo-2-amino-1-benzoe-kiseline. Spoj se izvodi pri 10—17° za vreme od približno 10 časova. Kad je ovaj spoj izveden, to se zagreva na 60°, dodaje se 11,5 delova 30%-ne hlorovodonične kiseline i po tome 32,4 delova ferihlorida, rastvoreno u 100 delova vode, i kuva se za vreme od 12 časova sa povratnim tokom. Zatim se neutrališe natrijumkarbonatom i obara se boja pomoću dodavanja 100 delova kuhinjske soli. Po filtriranju i sušenju dobija se mrko-crni prah, koji se u vodi rastvara dajući mrko-žutu sa naginjanjem u zeleno boju, a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini dajući mrko-narandžastu boju i kožu bojadiše u maslinasto mrkim niansama veoma dobre trajnosti.

Boje sa sličnim osobinama bojadisanja dobijaju se, ako se umesto sulfoaminobenzoe-kiseline upotrebi n. pr. kakva hlorosulfoaminobenzoe-kiselina ili umesto 4.6-dinitro-2-amino-1-fenola upotrebi 4 ili 5-nitro-2-amino-1-fenol, ili 6-nitro-4-hlor i 6-hlor-4-nitro-2-amino-1-fenol ili umesto gvoždenog hlorida druga sredstva, koja odaju metal, kao n. pr. sredstva koja odaju bakar, kobalt, nikl, mangan, aluminijum ili hrom, odnosno mešavine ovih sredstava koja odaju metal.

Primer 9. — 15,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenola biva na uobičajeni način diacotisano sa 6,9 delova natrijumnitrita i natrijumkarbonatom neutralizovano diacod jedinjenje se pri 5—10° spaja sa 11,5 delova 1,3 dioksibenzola u 50 litara vode, i 13,4 delova 30%-ne natrijumhidroksid lužine. Po dvočasovnom mešanju dodaje se još jednom 13,4 delova 30%-ne natrijumhidroksid-lužine i po tome kakav diaco-rastvor, koji je na uobičajeni način izveden iz 23,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline i koji je neutralizovan natrijumkarbonatom. Po završetku spajanja, što je pri 10—15° slučaj za vreme od približno 10 časova, biva zagrejan na 60°, sa 11,5 delova 30%-ne hlorovodonične kiseline i po tome se meša sa 32,4 dela ferihlorida i 25 delova kristalizovanog sulfata bakra, rastvorenog u 200 delova vode, i kuva se 4 časa na povratnom toku. Po hladenju se dodaje 100 delova kuhinjske soli, neutrališe sa natrijumkarbonatom, filtrira se i suši pri umerenoj temperaturi. Boja pretstavlja mrko-crni prah, koji se u vodi lako rastvara dajući žuto-mrku boju,

a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini dajući mrko-narandžastu boju. Iz kupatila mravlje kiseline dobija se na vegetabilno štavljennoj koži mrka boja, koja prelazi u crveno, a iz neutralnog kupatila na hromno štavljennoj koži zatvoreno mrka boja, koja naginje u crveno.

Ako se sredstvo, koje odaje bakar zameni kakvim sredstvom, koje odaje nikl ili hrom ili kobalt ili mangan, to se dobijaju boje, koje bojadišu mrko sa naginjanjem u žuto, odnosno crveno-mrko odnosno mrko sa naginjanjem u crveno, odnosno maslinasto-crveno. Diaco komponente se mogu upotrebiti obratnim redom i dobijaju se slične boje.

Primer 10. — 22,3 dela 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline biva na uobičajeni način diacotisano sa 6,9 delova nitrita, neutralisano natrijum-karbonatom i spojene sa rastvorom od 11,5 delova 1.3-dioksi-benzola u 13,4 delova 30 %-ne natrijumhidroksid lužine i 50 delova vode pri 5—10°. Po završetku obrazovanja boje dodaje se još 13,4 delova natrijumhidroksid-lužine kao i neutralisan diaco-rastvor iz 14,3 delova 4-hlor-2-amino-1-fenola i meša se za vreme od 10—12 časova pri 10—18°. Po završetku spajanja zagreva se na 60° i dodaje se rastvor iz 9,4 delova kristalizovanog kobalt-sulfata, 10 delova kristalizovanog sulfata cinka, 5,7 delova aluminijumsulfata, 50 delova vode, 7,5 delova vinske kiseline i 54 dela 30 %-ne natrijumhidroksid-lužine, održava se za vreme od dva časa na 65—70° i po tome se metalizovanje završava pri 70—75° u vremenu od dalja dva časa. Po hlađenju neutrališe se sa 34, 5 delova 30 %-ne hlorovodonične kiseline i izdvaja se boja sa 100 delova kuhinjske soli. Po filtriranju i sušenju dobija se crveno-mrki prah, koji se u vodi rastvara dajući crveno-narandžastu sa prelivanjem u mrku boju, a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini dajući mrko narandžastu boju. Na hromno štavljennoj koži, iz neutralnog kupatila bojeno, daje boja bordo-crveno nijanse veoma dobrih osobina trajnosti.

Primer 11. — 25 delova kristalizovanog sulfata i 28,2 belo kristalizovanog sulfata nikla biva rastvoreno u 100 delova vode, oboreno sa 80 delova 30 %-ne lužine natrijumhidroksida pri 5—10° i biva dodato 11,5 delova 1.3-dioksibenzola, rastvoreno u 60 delova vode. K tome se pušta da dotiče iz mešavine od 15,4 delova 5-nitro-2-amino-1-fenola i 23,4 delova 6-nitro-2-amino-1-fenol-4-sulfon-kiseline spravljeno i razblaženim rastvorom natrijum-karbonata neutralizovano diaco-jedinjenje, i jedini se pri 10-12° za vreme od 8—12 časova. Po završetku obrazovanja boje vrši se zagrevanje, pri 60° se dodaje 60 delova 30 %-ne hlorovodonične kiseline i zagreva se do

ključanja za vreme od 6 časova na hladniku sa povratnim tokom. Po tome se boja izdvaja sa 80 delova kuhinjske soli, filtrira se i suši. Dobija se mrki prah sa naginjanjem u crveno, koji se u vodi lako rastvara dajući trešnjevo-crvenu boju, a u koncentrisanoj kiselini dajući mrko-crvenu boju. Koža biva obojena u bordo-crvenim veoma trajnim niansama.

Slične se boje dobijaju, ako se izmene odnosi količina diaco-komponentata, ili se umesto dve tri ili više različitih diaco-komponentata spaja u prisustvu jednog ili više metala i metalizovanje se završava u alkalnom, neutralnom ili kiselom mediju.

Primer 12. — 12. delova ferihlorida i 6,2 delova kristalizovanog bakarnog sulfata biva rastvoreno u 80 delova vode, pri 5—10° pomešano sa rastvorom od 11,5 delova 1.3-dioksi-benzola. K tome se pušta da dotiče mešavina na uobičajeni način izvedenih i razblaženim rastvorom natrijum-karbonata neutralisanih diacojedinjenja iz 15,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenola i 23,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline i spaja se pri 10—15° za vreme od 12 časova. Po završetku obrazovanja boje se u toku od jednog časa zagreva do ključanja i održava se uz povratni tok u ključanju za vreme od jednog časa. Po tome se pušta da se ohladi, neutrališe se sa 23 dela 30 %-ne hlorovodonične kiseline i soli se sa 100 delova kuhinjske soli. Po filtriranju i sušenju dobija se maslinasto crni prah, koji se u vodi lako rastvara dajući žuto-mrku sa naginjanjem u zelenu boju, a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini dajući narandžastu sa naginjanjem u mrku boju i kožu bojadiše trajnom bojom u zatvoreno-mrkim nijansama sa naginjanjem u maslinastu boju.

Ako se promeni odnos količina sredstva koje odaje metal, u korist bakra, to se dobijaju produkti koji bojadišu zatvoreno mrkom bojom sa prelivanjem u crveno. Ako se bakar zameni niklom, to se dobija boja, koja bojadiše žuto-mrko. Ako se umesto 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline upotrebi 6-nitro-2-amino-1-fenol-4-sulfon-kiselina ili 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiselina, to se dobijaju boje, koje bojadišu u crvenkastim niansama.

Primer 13. — 18,8 delova 4-sulfoamido-2-amino-1-fenola i 22,3 dela 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline biva diacotisano u mešavini na uobičajeni način sa 13,8 delova natrijum-nitrita i razblaženim rastvorom natrijum-karbonata neutralisani diaco-rastvor biva dodat u rastvor od 11,5 delova 1.3-dioksi-benzola u 60 delova vode i 27 delova 30 %-ne lužine natrijum-hidroksida. Spajanje se vrši za vreme od 10—12 časova pri 8—15°. Po završetku obrazovanja boje zagreva se

na 50%, sa 11,5 delova 30 % ne hlorovodonične kiseline i po tome se meša sa mešavinom od 12,5 delova kristalizovanog baričnog sulfata u 50 delova vode i 25 zapreminskih delova hrom-sulfat-rastvora, koji sadrži 15,2 zapreminskih % Cr_2O_3 i 20 časova se zagreva na povratnom toku do ključanja. Po hlađenju izdvaja se boja dodavanjem 120 delova kuhinjske soli. filtrira se i suši pri umerenoj temperaturi. Dobija se crveno-mrki prah, koji se rastvara u vodi, dajući crvenu sa naginjanjem u plavu boju, a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini dajući narandžastu sa naginjanjem u mrku boju. Na vegetabilno štavljenoj koži dobija se iz kupatila sa mravljom kiselinom na hromno štavljenoj koži iz neutralnog kupatila vinsko crvenilo sa naginjanjem u plavo veoma dobrih osobina trajnosti.

Slične boje se dobijaju, ako se promene odnosi mangana diacokomponenta ili sredstava, koja odaju metal. ili ako se upotrebe dve ili više diacokomponenta.

Primer 14. — 15,4 delova 5-nitro-2-amino-1-fenola i 22,3 delova 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline biva pojedinačno na uobičajeni način diacotirano, diaco-jedinjenja bivaju pomešana, vrši se neutralisanje natrijum-karbonatom i dodaje se u rastvor od 11,5 delova 1.3-dioksid-benzola u 60 litara vode i 27 delova natrijumhidroksid-lužine. Spaja se za vreme od 10—12 časova pri 10—15° Po završetku obrazovanja boje vrši se zagrevanje na 40°, dodaje se rastvor od 28,1 delova kristalizovanog kobaltovog sulfata u 100 delova vode, 7,5 delova vinske kiseline i 54 delova natrijum-hidroksid lužine i zagreva se dalje za vreme od 2 časa na 70—75° i 2 časa na 80—86°. Po tome se pušta da se ohladi, neutrališe se sa 36 delova 30 %-ne hlorovodonične kiseline i izdvaja se boja dodavanjem 150 delova kuhinjske soli. Po filtriranju i sušenju dobija se mrki prah sa prelivanjem u crveno, koji se u vodi rastvara dajući bordo-crvenu, a u koncentrisanoj sumpornoj kiselini mrko crvenu boju i kožu boji trajno u bordo-crvenim niansama sa naginjanjem u plavo.

Ako se umesto kobalta upotrebe drugi metali ili i mešavine dva ili više metala ili umesto diaco-komponenta isto tako druge ili iste u raznim odnosima mešanja, to postaju slične boje.

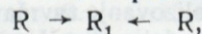
Primer 15. — Pusti se neutralizovana hromna koža (boks, ševro), da se u kakvom sudu kreće u 3—4-strukoj količini vode od 60%. Za vreme kretanja se kroz šuplju osovinu suda dodaje kakav rastvor aco-boje, koja sadrži mangan i gvožđe 4-nitro-2-amino-1-fenol \longrightarrow 1.3 dioksi-benzol \longleftarrow 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline. Posle 40 minuta koža je primila boju, posle čega se kao što je uobičajeno vrši mešanje. Tako obojena koža pokazuje potpunu zatvoreno mrku sa naginjanjem u maslinastu boju, koja je veoma trajna.

Dalje može i po postupku rada četkom biti vršeno bojadisanje hladnim kupatilom.

Primer 16. — Dobro uvaljana, vegetabilno štavljena ovčija, kozija ili teleća koža biva, kao što je to pokazano u primeru 15, bojena rastvorom aco-boje koja sadrži kobalta i bakra, 4-nitro-2-amino-1-fenol \rightarrow 1.3-dioksi-benzol \leftarrow 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline. Na završetku bojenja biva dodata mravlja kiselina u polovini težine upotrebljene količine boje, posle čega se 10—15 minuta vrši bojenje dalje. Po tome se vrši ispiranje Dobija se potpuno veoma trajno juht-crvenilo.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za spravljanje boja, koje sadrže kompleksno vezani metal, naznačen time, što monosulfon-kiseline takvih diaco-boja, koje su izvedene prema šemi



pri čemu oba R pretstavljaju diaco-jedinjenja, aromatičnih monoamina od kojih bar jedno sadrži grupe koje obrazuju lak, a R_1 predstavlja nesulfonisani aril-derivat koji sadrži dve hidroksil-grupe, i koji je osposobljen za dva puta spajanje, bivaju tretirane sredstvima, koja odaju metale.

2) Varijanta postupka po zahtevu 1, naznačena time što se prvo monoaco-boje $R \longrightarrow R_1$ koje sadrže grupe koje lak obrazuju tretiraju sredstvima koja luče metal i što se po tome izvodi drugo spajanje do diaco-boje.

3) Dalje izvođenje postupka po zahtevu 1, naznačeno time, što boje dobivene po zahtevu 2 bivaju tretirane sredstvima koja odaju metal.