

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 22 (1).

IZDAN 1 OKTOBRA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 12613

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Švajcarska.

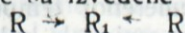
Postupak za spravljanje boja, koje sadrže kompleksno vezani metal.

Prijava od 10 septembra 1935.

Važi od 1 decembra 1935.

Traženo pravo prvenstva od 24 januara 1935 (Švajcarska).

Nađeno je da boje, koje sadrže kompleksno vezani metal mogu biti spravljane, ako se sredstvima, koja luče metal tretiraju diaco boje, koje su izvedene prema šemi



prema čemu oba R predstavljaju diacojedinjenja, od kojih bar jedno sadrži grupe koje obrazuju lak, a R_1 predstavlja arilderivat koji sadrži bar dve aminogrupe, i koji je osposobljen za dva puta spajanje.

Diaco-boje gornje šeme, koje postupku služe kao ishodni produkti mogu biti dobivene, ako se dva jednak ili dva različita diacojedinjenja, od kojih bar jedno sadrži jednu grupu, koja obrazuje lak, udruže sa arilenaminima, koji su osposobljeni za dva puta spajanje, kao na pr. fenilendiaminima ili naftilendiaminima. Takvi diamini su na pr. 1. 3-fenilendiamin, 1. 3-fenilendiamin-4 sulfon kiselina, 1. 3-diamino 4-metil benzol 1. 3-naftilendiamin, kao i njihovi nitro, alkoksi i halogensupstitucionni produkti, u koliko su ovi supstitucionni produkti osposobljeni za dva puta spajanje. Podesna diaco-jedinjenja su na primer diacojedinjenja amina benzolnog i naftalinskog reda, koja u o-položaju diacogrupe mogu sadržati kakvu hidroksilnu, karboksilnu, alkoksi grupu ili grupu salicil kiseline; takva diacojedinjenja su na primer diacojedinjenja aminobenzola, aminonaftalina, o-aminofenola, o-aminonaftola, o-aminoalkoksibenzola, o-aminoalkoksinaftalina, antranil kiselina o-aminonaftalinkarbonkiselina, amino-

saliciumkiselina kao i sulfonkiseline nitro, alkil i halogen supstitucionni produkti ovih tela.

Tretiranje diaco-boja gornje šeme, sredstvima, koja luče metal, kao na pr. sredstvima, koja luče hrom, bakar, gvožđe, aluminijum, kobalt, nikl, mangan, cink, vanadium ili titan, može da se izvodi otvoreno ili pod pritiskom u kiselom, neutralnom ili alkalnom mediju sa ili bez podesnih dodataka, kao na pr. soli neorganskih ili organskih kiselina ili slobodnih organskih kiselina, u prisustvu ili odsustvu organskih sredstava za rastvaranje, kao na pr. alkohola ili piridina. Dalje može biti upotrebljeno samo jedno sredstvo, koje luči metal, ili može biti upotrebljen i veći broj sredstava, koja luče metal, i to da jednovremeno ili jedno za drugim budu puštena da dejstvuju na diaco-boje ili na mešavine ovih diaco-boja. Tretiranje sredstvima koja luče metal, može se izvoditi tako, da postaju boje, koje na svaku grupu molekula boje, koja obrazuje lak, sadrže jedan atom ili više no jedan atom ili manje no jedan atom metala. Ove poslednje boje mogu na primer takođe biti dobivene i time, što se kompleksna metalna jedinjenja diaco-boja gornje šeme puštaju da dejstvuju na diaco-boje, gornje šeme, koje ne sadrže metala; u datom slučaju mogu tako dobivene boje biti tretirane daljim sredstvima, koja luče metal. Tretiranje sredstvima, koja luče metal može uopšte biti sprovedeno jednovremeno sa spravljanjem boja kao i u mno-

gim slučajevima ne samo u supstanci već i na vlaknu ili u kupatilu za bojenje.

Jedna verzija postupka sastoji se u tome, što najpre monaco-boje R R_1 , koje sadrže grupe koje obrazuju lak, i koje postaju spajanjem kakvog diacojedinjenja, koje sadrži grupe, koje obrazuju lak, sa arilderivatima, koji sadrže bar dve aminogrupe i koji su osposobljeni za dva puta spajanje, bivaju tretirane sredstvima, koja luče metal, i što po tome drugo spajanje biva izvedeno u diaco-boju. Pri tome mogu za drugo spajanje biti upotrebljena i kompleksna metalna jedinjenja iz mešavina monaco-boja.

Ovaj izmenjeni postupak može dalje biti izveden na taj način, što se boje koje se mogu dobiti, naročito ako je kod drugog spajanja bila upotrebljena isto tako jedna takva komponenta, koja sadrži grupe, koje obrazuju lak, tretiraju sredstvima, koja luče metal. I pri izmenjenom odnosno dalje izobraženom postupku mogu doći do upotrebe jedno ili više sredstava, koja luče metal, kao i mogu biti spravljane boje, koje na svaku grupu molekila boje, koja obrazuje lak, sadrže više po jedan atom ili manje no jedan atom ili više no jedan atom metala.

Kompleksna metalna jedinjenja, koja se mogu dobiti po ovom postupku mogu biti upotrebljena za bojenje životinjskih vlakana kao na pr. vune i svile; ona su poglavito podesna za bojenje na proizvoljan način štavljene kože, kao na pr. hromne kože ili vegetabilno štavljene kože, i to vrše bojenje u ravnomernim, veoma trajnim naročito mrkim bojama.

Primer 1. — 15, 4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenola se rastvara u 40 delova vode i 20, 7 delova 30%-ne hlorovodonične kiseline; rastvor se hladi dodavanjem leda i pri 5—10° se diacotiše sa 6, 9 delova natrijum-nitrita. Diacojedinjenje se neutrališe po tome sa 40 zapreminskih delova 10, 6%-nog rastvora natrijumkarbonata i dodaje se rastvoru od 10, 9 delova 1.3-diaminobenzola u 100 delova vode, koji je pomešan sa 13,3 delova 30%-ne natrijeve lužine. Meša se do iščezavanja diacoreakcije pri 5—10°, što traje približno jedan čas, k tome se dodaje daljih 13,3 delova 30%-ne natrijeve lužine i po tome na poznat način spravljani i rastvorom natrijumkarbonata neutralisani diacorastvor iz 23, 4 dela 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline Meša se pri 12—18° za vreme 12—15 časova. Po ovom vremenu je spajanje završeno. Sada se reakciona mešavina zagreva na 60°, dodaje se 11,5 delova 30%-ne hlorovodonične kiseline, kuva se, meša se sa 24,3 delova ferihlorida u vidu približno 32%-nog vodenog rastvora i kuva se jedan čas uz hlađenje pri povratnom toku. Po tome se

izdvaja boja pomoću 100 delova kuhinjske soli, filtrira se i suši pri umerenoj temperaturi. Dobija se maslinasto-crni prah, koji se u vodi lako rastvara, dajući zatvoreno mrku boju sa prelivanjem u zeleno i hromno štavljenu kožu iz neutralnog kupatila boji u tamnim maslinasto-mrkim trajnim bojama.

Primer 2. — 23,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline se na poznat način diacotiše i sa razblaženim rasvorom natrijumkarbonata se izvodi kongoneutral. Ovaj se rastvor dodaje na 5° ohlađenom rastvoru 10,9 delova 1.3-diaminobenzola u 100 delova vode. Spajanje se izvodi brzo i završeno je po približno jednočasovnom mešanju pri 5—10°. Potpuno izlučena boja se filtrira i ispira malo hladnom vodom. Pasta iz boje se po tome rastvara u 250 delova vode i 13,3 delova 30%-ne natrijeve lužine, hladi na 10° i meša se na poznat način spravljenim i natrijumkarbonatom neutralisanim diacorastvorom iz 14,35 delova 4-hlor-2-amino-1-fenola. Meša se 18—24 časova pri 12—16°, posle čega se završava obrazovanje boje i diacojedinjenje iščezava. Sada se zagreva do ključanja, meša se sa mešavinom, spravljenom iz 40 zapreminskih delova 32, 4%-nog vodenog ferihlorid-rastvora i 20 zapreminskih delova 25%-nog rastvora sulfata bakra i održava se za $\frac{1}{4}$ časa u ključanju. Metalno jedinjenje boje se potpuno taloži, filtrira se, ispira i pri umerenoj temperaturi se suši. Dobija se mrko crni prah, koji se u vodi malo teško rastvara dajući mrku boju sa prelivanjem u žuto, a u natrijum-karbonatu se rastvara lako dajući zatvoreno-mrku boju sa prelivanjem u crveno. Iz neutralnog kupatila se na hromno štavljenoj koži dobijaju tamno-mrke boje sa prelivanjem u crveno.

Primer 3. — 23,4 delova 6-nitro-2-amino-1-fenol-4-sulfon-kiseline se na poznat način diacotiše. Neutralizovano diacojedinjenje se pušta da za vreme od $\frac{1}{4}$ časa dotiče rastvoru od 10,9 delova 1.3-diaminobenzola u 100 delova vode i 11,5 delova 30%-ne hlorovodonične kiseline pri temperaturi od 8 do 10°. Spajanje se izvodi prilično brzo i boja se potpuno taloži. Po iščezavanju diacojedinjenja boja se filtrira i ispira. Pasta iz boje se po tome rastvara u 350 delova vode i 13,3 delova 30%-ne natrijeve lužine i pri 60° se meša sa fenoltalein-alkalno reagujućim vodenim rastvorom iz 8,1 delova ferihlorida, 3,75 delova vinske kiseline, 40 delova vode i 34 delova 30%-ne natrijeve lužine. Viši se zagrevanjem za vreme od dva časa na 70—75° posle čega je boja primila sav metal. Sada se reakcioni rastvor hladi na 10° i udružuje se sa na poznat način spravljenim i natrijumkarbonatom neutralisanim diacojedinjenjem iz 15,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenola. Posle 18 do 20 časova mešanja pri

12—18° kuva se, dodaje se 16, 2 delova ferihlorida i kuva se jedan čas na uređaju za hlđenje pri povratnom toku. Gvozdeno jedinjenje diacoboje se potpuno taloži iz reakcione mešavina i po filtriranju i ispiranju se pri umerenoj temperaturi suši. Dobija se mrko-crni prah, koji se u vodi rastvara dajući mrku boju sa prelivanjem u ljubičasto. Iz neutralnog kupatila se hromno štavljena koža boji u crnkasto-ljubičasto-mrkim bojama.

Primer 4. — 10,9 delova 1.3-diaminobenzola se rastvara u 100 delova vode i hladi se pomoću leda na 0°. K tome se dodaje iz 12,15 delova ferihlorida, 7,0 delova kristalizovanog sulfata nikla, 60 delova vode i 43 dela 30% -ne natrijeve lužine dobivena suspenzija metalnog hidrosida i po tome daljih 13,3 delova 30% -ne natrijeve lužine. Tako dobiveno i na 3° ohlađeno mešavini pušta se da dotiče na poznat način spravljen i natrijum karbonatom neutralisana mešavina diacorastvora iz 14,35 delova 4-hlor-4-amino-1-fenola i 23,4 delova 4-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline. Meša se 18—20 časova pri 10—18°, posle kojeg je vreme spajanje završeno. Po tome se reakciona mešavina kuva, pri čemu obrazujuće se metalno jedinjenje boje potpuno prelazi u rastvor, i održava se jedan čas u ključanju na povratnom toku. Boja se po tome dodavanjem 150 delova kuhinjske soli i 15 delova 30% -ne hlorovodonične kiseline izdvaja, filtrira, presuje i pri umerenoj temperaturi suši. Dobija se mrko-crni prah, koji se u vodi lako rastvara i vegetabilno kao i hromno štavljenu kožu boji u trajnim tamno-mrkim bojama.

Primer 5. — 37,1 delova mangano jedinjenja boje iz diacotisane 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline i 1.3-diaminobenzola rastvara se u 400 delova vode i 27 delova 30% -ne natrijeve lužine i hladi se na 10°. Ovome se rastoru dodaje na poznat način dobiveno i natrijumkarbonatom neutralisano diacojedinjenje iz 18,8 delova 4-sulfamido-2-amino-1-fenola i spaja se za vreme od nekoliko časova pri 10—17°. Po tome se zagreva na 60°, dodaje se 11,5 delova 30% -ne hlorovodonične kiseline, kuva se i meša sa 7,6 delova Cr_2O_3 u vidu fluor-hrom-rastvora. Zagreva se za vreme 20 časova na povratnom toku do ključanja i po tome se izdvaja obrazovano metalno jedinjenje pomoću 100 delova kuhinjske soli, filtrira se i suši pri umerenoj temperaturi. Dobija se crni prah, koji se u vodi lako rastvara dajući mrku boju sa prelivanjem u ljubičasto. Na hromno štavljenoj koži dobijaju se iz neutralnog kupatila ljubičasto-mrke boje.

Primer 6. — 37,3 delova kobaltovog jedinjenja boje iz diacotisane 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline i 1.3-diaminobenzola rastvara se u 400 delova vode i 27 delova

30% -ne natrijeve lužine i hladi se na 10°. Ovome se rastvoru dodaje na poznat način dobiveno i natrijumkarbonatom neutralisano diacojedinjenje iz 13,7 delova 2-aminobenzol-1-karbon kiseline i spaja se za vreme od nekoliko časova pri 10—17°. Po tom se zagreva na 40°, dodaje se 11,5 delova hlorovodonične kiseline, kuva se, meša sa 10 delova aluminijum acetata i kuva 2 časa na povratnom toku. Postalo metalno jedinjenje se sad izdvaja pomoću 150 delova kuhinjske soli, filtrira i pri umerenoj temperaturi suši. Dobija se mrko-crni prah, koji se u vodi rastvara dajući ljubičastu boju sa prelivanjem u mrku. Boja boji kožu u crnkasto ljubičasto-mrkim bojama.

Primer 7. — 37,3 delova niklovog jedinjenja boje iz diacotisane 4-hlor-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline i 1.3-diaminobenzol rastvara se u 400 delova vode i 27 delova 30% -ne natrijeve lužine, hladi na 10° i meša sa na poznat način spravljenim i neutralisanim diacojedinjenjem iz 15,1 delova 4-acetilamino-1-aminobenzola i za vreme od nekoliko časova se spaja pri 12—15°. Po iščezavanju diacojedinjenja se zagreva na 50°, dodaje se 11,5 delova 30% -ne hlorovodonične kiseline i 100 delova kuhinjske soli, filtrira se izvedena boja i suši pri umerenoj temperaturi. Dobija se mrko-crni prah, koji se u vodi prilično teško rastvara, a u natrijumkarbonatu se rastvara lako dajući mrku boju sa prelivanjem u žuto. Na hromno štavljenoj koži iz neutralnog kupatila dobija se trajna mrka boja sa prelivanjem u crveno.

Primer 8. — 10,9 delova 1.3-diaminobenzola se rastvara u 100 delova vode i 23 dela 30% -ne hlorovodonične kiseline, hladi na 5° i meša se sa na poznat način spravljenim diacojedinjenjem iz 23,4 delova 6-nitro-2-amino-1-fenol-4-sulfon kiseline. Za dalja tri časa pušta se pri 8—12° da dotiče u kapljama rastvor iz 26 delova kristalizovanog natrijumacetata rastvorenog u 50 delova vode i meša se do iščezavanja diacojedinjenja. Postala montcoboja se filtrira i ispira. Po tome se pasta iz boje rastvara u 200 delova vode i 27 delova 30% -ne natrijeve lužine, dodaje se na poznat način dobiveno, natrijumkarbonatom neutralisano diacojedinjenje iz 15,3 delova 5-amino-2-oksi-1-benzoe kiseline i spaja se za vreme 18 časova pri 12—18°. Zatim se reakciona mešavina zagreva na 60°, dodaje se 11,5 delova 30% -ne hlorovodonične kiseline, kuva se, meša se sa 24,3 delova ferihlorida i boja se pomoću jednočasovnog kuvanja na povratnom toku prevede u gvozdeno jedinjenje. Po tome se filtrira izlučena boja, ispira se i suši pri umerenoj temperaturi ili u vakuumu. Dobija se mrki prah, koji se lako rastvara u razblaženom rastvoru natrijumkarbonata dajući mrku boju sa pre-

livanjem u žuto i koji kožu trajno boji u mrkim bojama.

Primer 9. — 12,3 delova 1-metil-2.4-diamino benzole se rastvara u 100 delova vode, hladi se na ledu na 3° i meša se sa suspenzijom metalnog hidroksida iz 12,15 delova ferihlorida, 6,25 delova kristalizovanog sulfata bakra, 60 delova vode i 43 delova 30% -ne natrijeve lužine. Po tome se dodaje daljih 13,3 delova 30% -ne natrijeve lužine i na poznat način dobivena i natrijum-karbonatom neutralisana diaco-mešavina iz 15,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenola i 23,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline. Spaja se za vreme 24 časa pri 10—20°, po tome se kuva, održava se za vreme od jednog časa u kuvanju i obrazovano metalno jedinjenje se obara pomoću 100 delova kuhinjske soli i 13,8 delova 30% -ne hlorovodonične kiseline, filtrira se i suši pri umerenoj temperaturi ili u vakuu. Dobija se crni prah, koji se u vodi rastvara dajući crnkasto-mrku boju. Iz neutralnog kupatila se na hromno-štavljenoj koži dobijaju trajne tamno-mrke boje.

Primer 10. — 40 delova boje iz diacotisanog 4.6-dianitro-2 amino 1 fenola i 1.3-diaminobenzol-4-sulfon-kiseline rastvara se u 200 delova vode i 13,3 delova natrijeve lužine, dodaje se 10,6 delova kalcinisanog natrijumkarbonata i na poznat način spravljeno diaco-jedinjenje iz 31,9 delova 1-amino-8-oksinafthalin-3.6-disulfon-kiseline. Spaja se za vreme 20 časova pri 10—18°, kuva se, meša sa 11,5 delova 30% -ne hlorovodonične kiseline i 28,1 delova kristalizovanog kobalt-sulfata i održava se 1/2 časa u ključanju. Po tome se izdvaja obrazovano kobaltovo jedinjenje boje dodavanjem kuhinjske soli ili sužavanjem rastvora na vodeno kupatilo, filtrira se i suši pri umerenoj temperaturi. Dobija se plavo-crni prah, koji se u vodi lako rastvara dajući crvenu boju sa prelivanjem u mrku. Na hromno-štavljenoj koži se iz neutralnog kupatila dobijaju tamno-mrke boje.

Primer 11. — 10,9 delova 1.3-diaminobenzola se rastvara u 100 delova vode i pri 15° se u neutralnom mediju spaja sa 29,5 delova 6-položaju nitrissane 1-diaco-2-oksinafthalin-4-sulfon-kiseline. Posle 20 časova se dodaje 13,3 delova 30% -ne natrijeve lužine i na poznat način spravljeno i neutralisano diaco-jedinjenje iz 23,4 delova 6-nitro-2-amino-1-fenol-4-sulfon-kiseline i meša se daljih 24 časa pri 12—18°. Po tome se reakciona

mešavina kuva, meša se sa rastvorom od 16,2 delova ferihlorida i 14,1 delova kristalizovanog sulfata nikla u 100 delova vode, održava se u ključanju 1 čas i boja se izdvaja pomoću 200 dalova kuhinjske soli. Po filtriranju i sušenju dobija se crni prah koji se u vodi ili natrijumkarbonatu lako rastvara dajući mrku boju sa prelivanjem u ljubičasto. Na koži se dobijaju crnkasto bakarno-mrke boje.

Primer 12. — 10,9 delova 1.3-diaminobenzola se rastvara u 50 delova vrele vode, hladi se na 5°, dodaje se suspenzija metalnog hidroksida iz 10,7 delova ferihlorida i 9,3 delova kristalizovanog sulfata nikla, 60 delova vode i 43 delova 30% -ne natrijeve lužine. Po tome se dodaje daljih 13,3 delova 30% -ne natrijeve lužine kao i na poznat način dobivena i natrijumkarbonatom neutralisana diaco mešavina iz 15,4 delova 4-nitro-2-amino-1 fenola i 23,4 delova 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon kiseline. Spaja se za vreme 10—12 časova pri 12—18°, po tome se zagreva do ključanja, kuva se jedan čas i izdvaja boja dodavanjem 15 delova 30% -ne hlorovodonične kiseline kao i 150 delova kuhinjske soli. Po filtriranju i sušenju dobija se crni prah, koji se u vodi lako rastvara dajući mrku boju sa prelivanjem u maslinastu. Na koži se dobijaju tamno-mrke boje sa prelivanjem u maslinastu.

Primer 13. — 56,4 delova primarne diaco-boje sastava

4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiseline	1.3 diaminobenzol
4.6-dinitro-2-amino-1-fenol	

kuva se u 1000 delova vode i meša se sa 18 delova Cr₂O₃ u vidu fluorida hroma. Održava se za vreme od 24 časa u ključanju na hladniku za povratni tok, zatim se obrazovano hromno jedinjenje zasoljava dodavanjem kuhinjske soli, filtrira se i suši pri umerenoj temperaturi. Dobija se tamno-mrki prah, koji se u vodi lako rastvara dajući ljubičasto mrku boju. Iz neutralnog kupatila se dobijaju na hromno-štavljenoj koži ljubičasto mrke boje.

U sledećoj tabeli je naveden čitav niz po ovom postupku spravljениh boja, kao i boje postignute ovim bojama pri bojenju hromno-štavljene kože:

Rredni broj	1 Diacokomponenta	2 Diacokomponenta	Komponenta spajanja	metal	boja na hrom noj koži
1	4-nitro-2-amino-1-fe- nol-6-sulfon-kiselina	4-nitro-2-amino-1-fe- nol-6-sulfon-kiselina	1.3-diami- nobenzol	Fe	crnkasto maslinasto-mrka
2	isto	4-nitro-2-amino- 1-fenol	isto	90 Fe 10 Cu	crnkasta crveno-mrka
3	isto	6-nitro-2-amino-1-fe- nol-4-sulfon-kiselina	isto	80 Fe 20 Cu	mrko-crna sa pre- livanjem u ljubi- častu
4	6-nitro-2-amino-1-fe- nol-4-sulfon-kiselina	4-sulfo-2-amino-1 benzoe-kiselina	isto	Fe	mrka sa preliva- njem u žutu
5	isto	1.5-naftil-amilsulfon- kiselina	isto	Fe	crnkasto-mrka
6	4-hlor-2-amino-1-fe- nol-6-sulfon-kiselina	4-hlor-2-amino- 1-fenol	isto	Fe	crnkasto-mrka
7	6-nitro-2-amino-1-fe- nol-4-sulfon-kiselina	4-nitro-2-amino 1-fenol	isto	Fe	tamno-mrka sa prelivanjem u ljubičastu
8	4-nitro-2-amino-1-fe- nol-6-sulfon-kiselina	isto	isto	80 Fe 20 Co	crnkasta mrka
9	4-nitro-2-amino-1-fe- nol-6-sulfon-kiselina	isto	isto	80 Fe 20 Ni	crnkasta mrka
10	isto	isto	isto	80 Fe 20 Mn	mrka sa preliva- njem u žutu
11	isto	4-hlor-2-amino-1-fe- nol-6-sulfon-kiselina	isto	Fe	mrka sa preliva- njem u žutu
12	isto	4-nitro-2-amino- 1-fenol	isto	80 Fe 20 Cu	crnkasto-mrka
13	4-hlor-2-amino-1-fe- nol-6-sulfon-kiselina	4-nitro-2-amino 1-fenol	1.3-diami- nobenzol	Fe	nejednako crnkasto-mrka
14	4-nitro-2-amino-1-fe- nol-6-sulfon-kiselina	6-nitro-2-amino-1-fe- nol-6-sulfon-kiselina	isto	Fe	mrka sa preliva- njem u sivu

Redni broj	1 Diacokomponenta	2 Diacokomponenta	Komponenta spajanja	metal	boja na hromnoj koži
15	4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfon-kiselina	4-hlor-2-amino-1-fenol	1.3 diaminobenzol	Fe	tamno-mrka
16	isto	4-nitro-2-amino-1-fenol	isto	75 Fe	isto
17	6-nitro 2 amino-1 fenol 4 sulfon-kiselina	4 hlor-2-amino-1 fenol	1.3 diaminobenzol-4-sulfon-kiselina	50 Cu 50 Co	ljubičasto-mrka
18	4-nitro-2-amino-1-fenol	4-nitro-2-amino-1-fenol	isto	Fe	mrka sa prelivanjem u žutu

Primer 14. — Ostavlja se neutralisana hromna koža (teleći boks, govedji boks ševro, ševret) da se u kakvom sudu kreće u 3—4 strukoj količini vode od 60%. Za vreme kretanja se kroz šuplju osovinu dodaje rastvor aco-boje, 4-nitro-2-amino-1-fenol → 1.3-diaminobenzol ← 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfonkiselina, koja sadrži gvožđa i nikla. Posle 40 minuta koža je primila boju, posle čega se kao obično masti. Tako obojena koža pokazuje tamno-mrku boju, koja prelazi u maslinastu, i koja je veoma trajna.

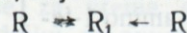
Dalje se i u postupku rada četkom može bojiti neutralno hladnim kupatilom.

Primer 15. — Dobro izvaljana, vegetabilno štavljena ovčija, kozja ili teleća koža se, kao što je navedeno u primeru 14, boji aco-bojom 4 nitro 2-amino 1-fenol → 1.3-diaminobenzol ← 4-nitro-2-amino-1-fenol-6-sulfonkiselina, koja sadrži rastvor gvožđa i nikla. Na kraju bojenja se za polovinu težina upotrebljene količine boje dodaje mravlja kiselina, posle čega se za 10 do 15 minuta dalje boji

Po tome se vrši ispiranje. Dobija se tamno-mrka boja sa prelivanjem u maslinastu, koja je veoma trajna.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za spravljanje boja koje sadrže kompleksno vezani metal, naznačen time, što se sredstvima koja luče metal, tretiraju diaco-boje, koje su izvedene prema šemi



pri čemu oba R predstavljaju diaco-jedinjenja, od kojih bar jedno sadrži grupu, koja obrazuje lak, a R_1 predstavlja kakav aril-derivat, koji sadrži bar dve amino-grupe, i koji je osposobljen za dva puta spajanje.

2.) Varijanta postupka po zahtevu 1, naznačena time, što se sredstvima, koja luče metal tretiraju najpre monoaco-boje $R \rightarrow R_1$ koje sadrže grupe, koje obrazuju lak, i što se po tome sprovodi drugo spajanje sa diaco-bojom.

3.) Dalje izvođenje postupka naznačeno time, što se po zahtevu 2 dobivene boje tretiraju sredstvima koja luče metal.