

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 8 (4)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14329

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Postupak za izradu postojećih obojenja.

Prijava od 8 maja 1937.

Važi od 1 aprila 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 30 maja 1936 (Nemačka).

Već je na razne načine pokušavano, da se jedinjenja hroma upotrebljavaju na veštačkoj acetatnoj svili za fiksiranje bojnih materija, koje stvaraju bojne lakove. Naravno se radilo na tome, da se na vlakna omogućiti taloženje hromnog dioksida u sposobnom obliku za reakciju i da se zatim konačno bojenje izvrši sa bajcovanim bojnim materijama. Svi ovi pokušaji ostali su bez konačnih rezultata, pošto nije bilo moguće duboko fiksiranje hromnih jedinjenja u obliku sposobnom za reakciju, ni onda, kada se radilo u prisustvu dovoljnih količina sredstava za nabubiranje. Obično se dobijaju često tupa apoziciona sredstva, nepostojana prema trljanju, čija se postojanost mogla samo malo popraviti parenjem. Pri ispitivanju starijih podataka nađeno je dalje, da se ne mogu ni jedinjenja, koja sadrže hrom u kompleksnoj vezi, fiksirati na veštačkoj acetatnoj svili, a u svakom slučaju ne u dovoljnoj meri i da i na taj način spravljanje slaba obojenja, uopšte nemaju dovoljnu postojanost prema trljanju. To se dešava i onda, ako se u cilju povećavanja sposobnosti i vlakna na nabubiranje, sadržina vezane sirćetne kiseline smanjuje do donje granice rastvorljivosti u acetonu.

U novije vreme predloženo je još, obradivanje veštačkih vlakana od organskih celuloze-derivat sa kapilarnoaktivnim orium-solima, koje imaju lanac sa najmanje deset atoma ugljenika i zatim obojavanje sa bojnim materijama za hromiranje. Pri tome se radi isključivo o površnim bajcevnim obojenjima. Pošto su kapilarno-

aktivne baze samo adsorptivno vezane, tako prepariranje preobojenja nikako nije postojano prema pranju i prema tome ne podnosi daljne međuoobrade između bajcovanja i obojenja. I osobine postojanosti gotovog obojenja su nezadovoljavajuće. Rešenje problema, koje bi zadovoljavalo višim zahtevima, nije dato ovim postupkom.

Sada je učinjeno važno ustanovljenje, da je moguće strukturirane tvorevine kao što su: vlakna, konci, prediva, pletiva, veštačka konjska dlaka, veštačka slama, životinjska dlaka, folije, trake od organofilnih, t. j. u povoljnim organskim rastvornim sredstvima rastvorljivih ili plastično postajućih organskih visokih polimera, naročito derivata celuloze, koje sadrže bazisne grupe vezane na prirodnim visokopolimernem ili veštačke prvenstveno polimerne visokomolekularne materije u umetnutom i fiksanom stanju, a ne u površinski adsorbovanom obliku uz primenu jedinjenja hroma sa hromom vezanim kao anion, naročito jedinjenja sa 6-valentnim hromom sa bojama za hromiranje, odnosno sa hromnim bajcovnim bojama u postojećim tonovima obojiti ili štampati i to su se pokazale kao dobro upotrebljive prvenstveno takve tvorevine, odnosno vlakna, koja nemaju homogenu strukturu, već se sastoje iz delova sa raznim sposobnostima bubrenja i rastvorljivosti odnosno hidrofiliije, pri čemu je celishodno, ali nije potrebno, da komponenta sa maksimalnom sposobnošću bubrenja sadrži jako bazisne grupe i to preimućstveno u velikom nagomilava-

nju. Pri tome ne treba da bude isključena mogućnost, da i ostale i druge komponente sadrže još grupe sa bazisnim karakterom. Ali su još i takve tvorevine upotrebne, za postupak prema pronalasku, koje su u svom sastavu homogene i imaju bazisne grupe u ravnomernoj raspodeli na pr. tvorevine iz bazisno supstituisanih derivata celuloze.

Sposobnost za prijem boja i jedinjenja hroma zavisna je od stupnja nabubrenja tvorevine odnosno komponentata istih, koje su prvenstveno sposobne za nabubrenje u toku bitnih zbivanja pri bojadisanju. Ova zbivanja obuhvataju i samo bojadisanje, kao i prethodnu ili naknadnu obradu sa jedinjenjima hroma, supstrata, namenjenog bojadisanju. Ako tvorevina sadrži delove sa naročito visokom sposobnošću bubrenja, ali koji se moraju bezuslovno sami da nose bazisne grupe, onda glavni sastavni deo može po sebi da ima izrazit hidrofoln karakter. Ako se pak radi sa tvorevinom homogenog sastava, onda je potrebna relativno veća sposobnost bubrenja u cilju obezbeđenja dovoljnog afiniteta za opštu primenu postupka bojadisanja hromiranjem odnosno hromnim bajcovanjem. Ali se mogu postignuti i na tvorevinama sa relativnom niskom sposobnošću bubrenja jaki efekti sa mnogo boja, koji su za izvesne ciljeve na pr. efektne obojenja u standardnim tonovima potpuno dovoljni. To važi i za tvorevine sa homogenim sastavom, kao i za tvorevine iz dve ili više komponentata, kod kojih dopunska komponenta ili dopunske komponente nemaju izričitu sposobnost samonabubrenja, jer za taj cilj ili nije dovoljna molekularna težina, ili hidrofolija, ili obe zajedno.

Najbolji rezultati postignuti su do sada na taj način, ako se jako bazisne, u danom slučaju kvaternarno bazisne grupe, u potpunosti ili delimično stvaraju tek hemijskom obradom u uobličanim tvorevinama, oslobađaju ili pojačavaju, odnosno aktiviraju. Postupci takve vrste jesu aminiranje komponentata sa pokretnim atomima halogena, grupama estera sumporne kiseline ili sulfonske kiseline, etoksi-grupama sa jedno-odn. viševalentnim aminima, reakcija komponentata sa anhidrid- i amid-grupama sa viševalentnim aminima, dejstvo hidrolitičnih sredstava na komponente, na koje su vezani bazisni ostatci sa grupama za inaktiviranje, koje se hidrolitički lako odvajaju, na pr. ostatci kiselina ili ostatci karbonilnih jedinjenja, alkiliranje slabo bazisnih ili nebazisnih grupa u jako bazisne grupe, na pr. alkiliranje pirimidinskih ostataka, grupa tiokarbamida ili

tigetra, uvođenje aminometil-grupa u komponente sa pokretnim atomom vodonika na azotu ili ugljeniku, naknadno alkiliranje već po sebi jako bazisnih grupa sa sredstvima za alkiliranje kao što su halogenalkili, alkilenoksidi, alkilensulfidi, alkilenaminima i mešavinom takvih tela, naimen sa takvima, koja mogu vršiti viševalentne funkcije, na pr. epihlorhidrin, 1-hlorpropilensulfid, 2,3-butadiendioksid, 1,4-dihlorbuten-2, 3, 1, 3-dihloracetan, tetra- γ -hlor- β oksipropilamonijev hlorid-spirosiklična kvaternarna so, koja nastaje premeštanjem N,N'-di- γ -hlor- β -oksipropil-piperazina, N,N'-di-2,3-etoksipropil-tetrametil-etilenamonijumhlorid, dobiven reakcijom tetrametilendiamina sa epihlorhidrinom, hloracetilhlorid, p- ω -hlorometil-metilester benzolsulfonske kiseline.

Kao osnovne materije za tvorevine, namenjene bojadisanju dolaze u prvom redu u obzir organska jedinjenja celuloze, kao acetat celuloze, propionat celuloze, celuloza-acetatbutirat, celuloze acetatnitrata, metilceluloza, etilceluloza, metilcelulozaformiat, metilcelulozaacetat, metilbenzilceluloza, zatim pak i sintetički visoki polimeri, na pr. acetati polivinilalkohola, naročito polivinilformal i to posebno takvi, koji imaju još slobodne hidroksilne grupe, dalje sadrže kao komponente polimerizate i mešane polimerizate, vinilester, vinilhalogenide, ester akrilne kiseline, ester metakrilne kiseline, nitril akrilne kiseline, ester maleinske kiseline, vinilalkilester.

Naročito su povoljne mešavine sa komponentama, koje već bez pridolaska bazisnih grupa povećaju osmotsko bubrenje tvorevina.

Delimično mogu biti prisutni sa velikom prednošću komponente, koje sadrže anionski dejstvjuće grupe, na pr. komponente sa slobodnim odn. u vidu soli vezanim, ili spontanom hidrolizom kiselostalim ostacima, ili komponente, koje naknadnom obradom, kao što je hidroliza ili oksidacija, dobivaju grupe, koje će postati kisele. Kisele komponente takve vrste opisane su na pr. u francuskom patentnom spisu br. 797133. Ovde se navode poimenično samo nekoliko od ovih: mešani polimerisati iz anhidrida α β , dikarbonskih kiselina naročito anhidrid maleinske kiseline sa jedinjenjima vinila, kao što vinilmetileter, vinilacetat, vinilhlorid esterne kiseline, polimernih hidroksilnih jedinjenja na pr. sa anhidridom ftalne kiseline ili anhidridom maleinske kiseline esterovani ester- ili eter- celuloze, koji još sadrži hidroksilne grupe, mešani polimerizati akrilne kiseline sa jedinjenjima vinila.

Kisele grupe imaju već po sebi izvesnu sposobnost za prijem 3-valentnog hroma u kationskom obliku, ipak se dejstvo još sasvim znatno poveća obradom vlaknastih materija, sa anionskim jedinjenjima hroma, naročito sa takvim 6-valentnog hroma u prisustvu aminogrupa. Umesto 3-valentnog kationskog hroma mogu biti istovremeno upotrebljena i druga kationska jedinjenja metala, koja stvaraju lak sa bajcovanjem, ili jedinjenja, koja takve katione lako odvajaju, usled čega se u izvesnim slučajevima omogućava modifikacija tona obojenja.

Kao bazisne komponente dolaze na pr. sledeći produkti u obzir:

bazisno supstituisani derivati fenolformaldehidnih smola, na pr.

1.) produkti dejstva ekvivalentnih količina formaldehida i amina kao što su:

dimetilamin

piperidin

dietanolamin

dietilamin

morfolin

benzilamin

dipropilamin

piperacin

na kondenzacione proizvode dobivene od formaldehida i fenola, m-krezola ili drugih fenola, u prisustvu hlorovodonične kiseline.

2.) Reakcioni proizvodi halogenskih alkilamina, kao na pr. β -hlordietilamina sa rastvorljivim kondenzacionim proizvodima od fenola i formaldehida.

3.) Bazisno supstituisani etri od alkoholnih polioksi jedinjenja, kao što se na pr. mogu dobiti pomoću dejstva epihlorhidrina i sledeće reakcije sa aminima.

4.) Kondenzacioni proizvodi iz estera poliakrilne kiseline i viševalentnih amina.

5.) Reakcioni proizvodi estera poliglicerida sa organskim bazama, na pr. proizvod reakcije poliglicidbenzolsulfonata sa dietilaminom ili cikloheksilaminom.

6.) Reakcioni proizvodi polihloriranih parafina sa viševalentnim aminima.

7.) Proizvodi lančastog vezivanja viševalentnih sredstava za alkiliranje, kao što su dihlorhidrin, epihlorhidrin, ili butadien-oksidi sa primarnim aminima ili diaminima, na pr. cikloheksilaminom.

8.) Bazisni tiokarbamidi od alkilen-skih propilamina na pr. od trietilentetramina i etilen slačičnog ulja.

9.) Bazisni derivati celuloze, na pr. acetildietilamino etil-celuloza.

Proizvodi, koji pomoću naknadne obrade, na pr. pomoću aminiranja, alkiliranja, hidrolize ili redukcije u unutrašnjosti strukture, dobivaju jako bazisan karakter

sledeći su:

1.) Polivinilchloracetat

2.) Poliglicidchloracetat

3.) Rastvorljive fenolformaldehidne smole supstituisane pomoću hloracetilaminometilnog ostatka.

4.) γ -hlor- β -oksiopropiletri polioksid-jedinjenja.

5.) Mešani polimerizati od anhidrida maleinske soli i vinilskih jedinjenja.

6.) Esteri celulozne izonikotinske kiseline.

7.) Politiokarbamidi iz poliaminskih smola i alifatičnih slačičnih ulja.

8.) Polimerizati i mešani polimerizati, koji sadrže karbonamidsku grupu, na pr. poliamidokarbonske kiseline, proizvedene u unutrašnjosti vlakna pomoću dejstva razređenog amonijaka, na polimerizate anhidrida maleinske kiseline.

9.) Rastvorljiva nitrozoidinjenja iz aminskih smola sa sekundarnim azotnim atomima.

U svrhu razvijanja odn. povećavanja bazisnih svojstava, obrađuju se tvorevine, dobivene sa proizvodima iz broja 1—4 sa sredstvima za aminiranje, na pr. dimetilaminom, trimetilaminom, metiletileniminom, piridinom, etilentiokarbamidom, N-dimetil-N'-cikloheksiltiokarbamidom, proizvodi iz broja 5 sa viševalentnim aminima, kao što su etilendiamin, 3-piperidin-1-aminopropan, tvorevine sa dodatcima iz broja 6 i 7, sa sredstvima za alkiliranje, na pr. sa jodmetilom, metilesterom, toluolsulfonske kiseline ili sa benzilhloridom, tvorevine sa smolama iz broja 8 sa formaldehidom i sekundarnim aminima, naročito dimetilaminom i naposljetku tvorevine sa jedinjenjima iz broja 9 sa kiselim redukcionim sredstvima.

Svi ti proizvodi navedeni su samo u primeru. Odnosno daljnjih pojedinosti upućuje se na podatke u francuskim patentnim spisima

br. 795699

franc. pat. prijava 410840 od 4.-II.-37

franc. pat. prijava 410980 od 6.-II.-37

br. 810396

br. 803185

Ove tvorevine mogu se izradivati prema proizvoljnim postupcima, na pr. pomoću otparavanja tečnosti ili pomoću obaranja odn. koaguliranja u kupatilima sa organskim materijama, koje sprečavaju rastvaranje ili sa sonim rastvorima. Pomoću koaguliranja sa sredstvima za obaranje postiže se jedna relativno otvorena struktura tako, da je na taj način lakše moguće, učiniti unutrašnjost tvorevine pristupačnom za bije i njihova sredstva za fiksiranje. Takođe i pomoću dodavanja indi-

ferentnih materija, koje se docnije mogu odstraniti, kao što su na pr. masne kiseline, amidi masnih kiselina, sapuni, glicerini, higroskopske soli, može se poroznost pojačati na poznat način.

Kao što je već gore navedeno, dobivaju se naročito snažna obojenja, ako je struktura tvorevina nehomogena i to su odnosi najpovoljniji, ako je u jednu slabu ili osrednje bubreću osnovnu materiju, na pr. acetat celuloze, smeštena jedna relativno jako bubreća dopunska komponenta sa znatnom sopstvenom sposobnošću bubrenja, pri čemu se ovim donekle stvara jedan kanalski sistem, za transport boja rastvorljivih u vodi.

Ako dodata smolasta materija, koja prouzrokuje afinitet, ima relativno malu molekularnu težinu i odgovarajući tome ne pokazuje znatnu sopstvenu sposobnost bubrenja, onda se može sposobnost za primanje boja, odn. osmotska moć bubrenja pojačati pomoću reakcija, koje izazivaju permutoidnu promenu, čija je posledica pojačanje mesne hidrofiličnosti, odn. moći bubrenja, a osim toga može se eventualno i hemijski dejstvovati na bazisne grupe, na pr. pomoću alkiliranja ili još naknadno uvoditi bazisne grupe. Takve materije su na pr. alkilenoksidi i alkilenimini. Oboje mogu u visokomolekularnim tvorevinama sa grupama, koje se daju saponifikovati da izazovu mesno saponifikovanje sa istovremenom supstitucijom, pri čemu je lokalizovanje reakcije zavisno od bazisno smeštenih supstanci, koje dejstvuju kao katalizatori.

Permutoidna saponifikovanja (ona, koja se ne proširu sa spoljašnjosti u unutrašnjost u slojevima, nego ona koja se manje više rasprostiru kroz celu masu), mogu se izvršiti i pomoću amonijaka i amina. Kod acetilne celuloze postiže se već pri malom cepanju sirćetne kiseline znatno pojačanje jačine boje, prema postupku ovog pronalaska. Ali se mora o tome voditi računa, da se saponifikacija ne rasprostire daleko, pošto inače postojanost obojenja opada, a može i da nastupi znatno opadanje otpornosti na vlagu.

Obrada sa sredstvima za saponifikovanje spada utoliko u okvir ovog pronalaska, ukoliko ostaje održan organofilski karakter tvorevine (treba da je u pogodnim organskim sredstvima bar sposobna za bubrenje). Produženo saponifikovanje, koje dovodi kod deravata celuloze do stvaranja jednog kompaktnog ujednačenog sloja regenerisane celuloze, nije obuhvaćen u ovom pronalasku.

Za praktično izvođenje postupka bojadisanja, prema pronalasku, stoje na ras-

položenju poznati načini rada, koje u pojedinim slučajevima treba modifikovati, na pr. hromovanjem sa ili bez redukcije 6-to valentnog hroma pre bojenja, istovremeno hromovanje i bojadisanje, t.zv. »meta-hrom« postupak, za vunu naknadno hromovanje obojenja sa kiselim bojama, koje se mogu hromovati. Prema sve tri metode mogu se postignuti dobra obojenja, samo je stvar stručnog isprobavanja, da se odredi, koji način rada u specijalnom slučaju zaslužuje preimućstvo.

Hromovanje bez redukcije sa solima hromne kiseline, ima naročito preimućstvo, jer tvorevine postaju neosetljivije na visoke temperature, tako da se, u slučaju, da je to potrebno, može raditi sa relativno visokim početnim temperaturama. Za redukciju hroma na vlaknu, mogu se upotrebiti pomoćna sredstva, poznata kod bojenja vune, na pr. mlečna kiselina, glukozna i dr. Neki put je probitačno, da se radi sa redukcionim sredstvima jačeg dejstva na pr. sa bisulfitima ili hidracinsulfatom. Mesto bisulfitu može se sa uspehom upotrebiti gasoviti sumporni dioksid, eventualno u jednoj sumpornoj komori.

Pokazalo se probitačno, da se u obradna kupatila u kojima se vrši redukcija hroma, dodaju aminokiseline i peptidne mešavine, koje sadrže proteinske hidrolizate. Time se mogu postignuti jača obojenja. I druga sredstva, koja vezuju 3-valentni hrom, na pr. salicilna kiselina, acetalacetoni, rodanske soli, glukonska kiselina, glukamini, glukozamin, mogu korisno poslužiti kao dodatci.

Naravno je, da nisu sve boje za hromovanje pogodne za sve promene postupka, pošto kako molekularna veličina boja, tako naročito osmotska moć bubrenja tvorevina, mogu pokazivati znatne različitosti. Uopšte uzevši su pore u veštačkim vlaknima od organofilnih visokih polimera, relativno vrlo uske, čime se stvaraju znatno drugojačiji odnosi, nego kod animalnih vlakana ili kod animalisanih celuloznih tvorevina. Prema tome moraju se u nekim slučajevima isključiti boje, koje prekoračuju jednu određenu molekularnu težinu, naročito onda, ako se žele jača obojenja. Uopšte uzevši ponašaju se povoljno naročito one boje za hromovanje, koje imaju kao komponentu neku o-okso-karbonsku kiselinu. Verovatno je, da se u tom slučaju stvaranje bojnog laka vrši veoma lako. U nekim slučajevima mogu eterični uticaji sprečiti hromovanje, tako da se ne može postignuti očekivana postojanost.

Baš ta ograničenja, koja stručnjaka primoravaju na zanatlijsku vrstu vršenja

opita, pokazuju koliko se ovde malo moglo raditi sa predviđanjima i da je stoga bio potreban pronalazački rad, dok se došlo do gore izloženih saznanja.

Postojanost obojenja znatno se poboljšava pomoću hromovanja u vrlo mnogo slučajeva. Na pr. acetatnu veštačku svilu, koja ima na vlaknu sa pirimidinom obrađeni polivinilhloracetat ili jedan anhidrid polimerizat maleinske kiseline, obrađen sa aminima, moguće je obojiti zajedno sa vunom u podjednako snažnim tonovima i to sa odprilike podjednakom postojanošću pri pranju i valjanju. Uzevši u obzir značaj, koga danas ima obojavanje mešanih vlakana, leži u ovome jedan veliki tehnički napredak.

U nekim slučajevima može se postojanost pri pranju dalje poboljšati time, što se obojene tvorevine obrađuju još sa solima i bazama, koje pomoću reakcije sa upotrebljanim bojama odn. sa njihovim kiselim ostacima, nezasićenim sa bazisnim grupama vlakana, stvaraju nedisocirane sone grupe. Takva jedinjenja su guanidin i guanidinski derivati, na pr. dodecilguanidin, dodecilbiguanidin, p-tolilbiguanidin, amini i kvaternarni derivati takvih sa dužim ugljeničnim lancem, halogenirani parafini obrađeni sa amonijakom ili aminima, fenolformaldehidske smole sa supstituisanim aminometilnim grupama i sl. Upotreba tih sredstava za naknadnu obradu, naročito je onda probitačna, ako su bazisne grupe, koje uslovljavaju afinitet spram kiselih boja, vezane na ostatke, koji se lako hidrolitički cepaju.

Primeri:

1.) Acetatna veštačka svila, izradena prema franc. patentu 795699, P. 1032, koja ima 10% polivinilhloracetata i koja je naknadno obradivana sa pirimidinom bojadiše se u prisustvu iste težinske količine vune u kupatilu, koje ima odnos 1:30 sa 3% »Säureanthracenbraun KE« (Schultz, Farbstofftabellen, 7. izdanje dopunska sveska str. 124), 10% kalcinirane Glauberove soli i 4% sirćetne kiseline od 30%, pri čemu se temperatura dotera do 95°. Posle pola časa dodaje se 2% mravlje kiseline i posle dalja pola časa 2% kalijevog hromata. Zatim se hromuje još u toku od pola časa. Vuna i veštačka svila obojeni su otprilike istom jačinom. Pri neutralnom valjanju u prisustvu neobojene vune i neobojenog pamuka, prema propisima komisije za ispitivanje postojanosti udruženja nemačkih hemičara 1935 g., pokazala su oba obojena vlakna sa podjednakim dobrim svojstvima postojanosti.

Na isti način mogu se izvršiti obojenja sa sledećim bojama: »Säurealizarinblau R«, »Metachromrot 5 G«, »Alizarinlichtgrau BBLW«, »Echtbeizenblau B« (Schultz Farbstofftabellen, dop. sv. str. 124, 112, 64, 90).

2.) Acetatna veštačka svila, koja sadrži 10% (preračunato na vlakno) polivinilhloracetata obrađenog sa piridinom, prvo se obrađuje sa 4% kalijevog bihromata u toku od $\frac{3}{4}$ časa, pri 30—50° u kupatilskom odnosu 1:30, zatim se obesi u atmosferi sumpornog dioksida, pri čemu se primljeni 6-tovalentni hrom redukuje u 3-valentni stepen, uz promenu boje od intenzivno zlatno žutog u sivo-zeleno.

Tako prethodno bajcovan materijal, bojadiše se posle kratkog ispiranja u kupatilu 1:30 sa 3% (Alizarinblau GGW (Schultz Farbstofftabellen 7. izd. sv. I. str. 55) u prisustvu 1% 30%-ne sirćetne kiseline u toku od pola časa, na rastućoj temperaturi od 30° do 75° i drži se u toku od pola časa na toj temperaturi. Potom se doda još 2% sirćetne kiseline i bojadiše daljnjih pola časa na temperaturi od 75°. Obojenje je odlično postojano spram vode i vrlo dobro postojano pri pranju.

3.) Isti materijal kao u prethodnom primeru boji se u kupatilskom odnosu 1:30, prema metahrom-postupku, u kupatilu, koje sadrži 10% krist. natrijevog sulfata, 3% metahromne bajce, 1% preparata sulfatne lužine, koji dolazi u prodaju pod imenom »Protektol I Pulver« i 3% »Alizarinblau GGW«. Materijal se prvo obrađuje u toku od $\frac{1}{4}$ časa pri 30°, zatim se u toku od pola časa povisi temperatura od 30° na 75° i bojadiše se do kraja u toku od 1 časa na 75°. I ovo obojenje je odlično postojano spram vode i na pranju.

Obojenje slične postojanosti dobiva se sa »Alizarindirektgrün 5G« (Schultz, l. c. br. 1202).

4.) Jedna satinska tkanina od iste acetatne veštačke svile kao u primeru 1, prethodno se hromuje u kupatilskom odnosu 1:40 sa 3% kalijevog bihromata, 6% mlečne kiseline 80%-ne i 10% glukoze, dakle u prisustvu znatne količine redukcionih sredstava i to prvo u toku od pola časa pri 30—75°, zatim još u toku od jednog časa pri 75°. Zatim se redukcija privodi kraju pomoću hladnog obrađivanja u kupatilu sa 5% natrijevog bisulfita i 5% glikola. Potom se dodaje 4% »Coerulein« S« (Schultz Farbstofftabellen 7. izd. br. 899) i temperatura se u toku od pola časa povisi na 65—70°. Na taj način se dobija vrlo dobro postojano za pranje maslinasto-zeleno obojenje.

Pri hromovanju bez redukcionih sred-

stava ispada boja nešto slabija. Preporučuje se, da se pri kraju doda bojom kupatilu još nešto mravlje kiseline. Bez glikokola manje se iskorišćava sadržina kupatila.

5.) Ista tkanina kao u primeru 4 obrađuje se sa 3% kalijevog hidromata, 3% mlečne kiseline, 1% konc. sumporne kiseline u kupat. odnosu 1 : 40 prvo u toku od pola časa pri 30—75° i zatim još 1 čas pri 75°. Komad još zelenkasto-žut sprovodi se priključno kroz jedno hladno kupatilo, koje sadrži 3 g natrijevog bisulfita 10 g tutkalnog hidrolizata dobivenog alkalnim rastvaranjem, zatim se hladno ispira i obojava se u kupat. odnosu 1 : 40 sa 3% »Gallocyanin F« (Schultz Farbstofftabellen, 7. izd. sv. I. br. 998) u toku od 1½ časa pri 40—75°. Dobiva se ljubičasto obojenje.

Na isti način može se bojiti sa bojama »Coerulein S« (Schultz, Farbstofftabellen 7. izd. sv. I. br. 899) i »Alizarinrot W« (Schultz Farbstofftab. 7. izd. sv. I. br. 1141) pri čemu se u poslednjem slučaju kupatilo potpuno iscrpe.

6.) Acetatna veštačka svila, koja sadrži ω-dietiloaminoetilamid poliakrilne kiseline, izraden pomoću reakcije etilnog estera poliakrilne kiseline i as-dietiletilendiamina (franc. pat. br. 798460), obrađuje se u kupat. odnosu 1 : 40 sa 5% kalijevog bihromata i 3 g sirćetne kiseline na litar u toku od ¾ časa pri 40—50°. Materija se zatim u svrhu redukcije obesi u sumpornu komoru i zatim se obojava sa 3% »Coerulein S« i 3% sirćetne kiseline u toku od 1½ časa pri 30—70°, pri čemu se dobija lepo postojano maslinasto-zeleno obojenje.

Na isti način može se bojiti sa bojom »Alizarin W« u prahu. U tom slučaju obojenje ispada znatno zatvorenije nego kod nehromovane materije.

Sa plavičastom bojom »Alizarinrot VA« dobiva se iz slabo alkalnog medijuma ljubičasto obojenje, koje ostaje i pri zakiseljenju, dok kod nehromovane materije nastupa promena u crvenkasto-žuto.

7.) Ista veštačka svila kao i u prethodnom primeru zagreva se na 85° u zatvorenom sudu sa sadržinom od 40 volumen-skih delova pri 75% relativne vlažnosti u toku od 12 časova sa 15% jodmetila. Zatim se bojadiše u jednom kupatilu koje sadrži 2% »Echtbeizenblau B«, 10% Glaubero-ve soli i 4% sirćetne kiseline, prethodno u toku od ¾ časa pri 40—85°, zatim se doda 1,5% mravlje kiseline, drži još 40 minuta pri 80—85° i priključno tome hromuje još 30 minuta pri istoj temperaturi sa 1,5% kalijevog bihromata.

8.) Acetatna veštačka svila, koja sadrži 7,5% polivinilhloracetata i 5% mešanog polimerizata od 1 mol. vinilmetiletra i 1 mol. anhidrida maleinske kiseline, aminira se u parovitoj fazi sa količinom prirodina, preračunatom na prisutan halogen, zatim se prema podacima iz primera 1 obojava sa 2,5% »Säureanthracenblau KE« i hromuje. Može se bojadisati, kao što je u primeru 2 navedeno, sa »Alizarinengelb GGW« posle prethodne redukcije. U oba slučaja dobivaju se obojenja sa dobrim osobinama postojanosti.

9.) Acetatna veštačka svila, od acetilceluloze rastvorljive u acetonu, koja još od predjenja sadrži 7,5% polivinilhloracetata i 5% mešanog polimerizata od 1 mol vinilmetiletra i 1 mol anhidrida maleinske kiseline i koja je pomoću jednočasovnog obrađivanja sa 2%-nim rastvorom 3-dimetilamin-1-aminopropana u trihloretilenu aminirana pri 20%, boadiše se sa 4% »Säureanthracenrot 3 BL« (Schultz Farbstofftab. 7. izd. dop. sv. str. 125) u prisustvu od 10 g natrijevog sulfata i 4% mravlje kiseline, pri 50—85°. Posle potpunog iscrpljenja kupatila hromuje se još pri 85—90° sa 1,3 g kalijevog bihromata u toku od ½ časa. Postojanost pri pranju i valjanju dobivenog obojenja, odlična je.

10.) Acetatna veštačka svila od acetilceluloze rastvorljive u acetonu, koja sadrži 7,5% polivinilhloracetata i 5% mešanog polimerizata od 1 mol vinilacetata i 1 mol vinilmetiletra i koja je neposredno posle suvog predjenja u stanju dok još sadrži rastvoreno sredstvo obrađivana sa 3%-nim rastvorom 3-piperido-1-propilamina u trihloretilenu u toku od 2 časa, pri 20° C, bojadiše se u prisustvu od 3% N-cikloheksil-N'-dimetiltiokarbamida sa 10% »Diamantschwarz PBB« (Schultz, Farbstofftab. 7. izd. sv. I. br. 234) pri 50—85°, uz postepeno dodavanje od 3% mravlje kiseline. Čim se kupatilo praktički iscrpe, dodaje se 3% kalijevog bihromata i hromuje se još u toku od pola časa pri 85—90°. Obojenje ostaje nepromenjeno čak i pri jakom alkalnom valjanju. Neobojeni vuna i pamuk ne bivaju pri tome uprljani.

11.) Acetatna veštačka svila od acetilceluloze rastvorljiva u acetonu, koja sadrži 10% anhidridnog mešanog polimerizata od 1 mol vinilmetiletra i 1 mol anhidrida maleinske kiseline i koja je neposredno po izlazu iz ćelije za predjenje aminirana sa vodenim 50%-nim rastvorom etilendiamina (sadržina azota u vlaknima 1,2%), obrađuje se prema postupku franc. patenta prijave 410840 od 4-II-1937 P. 1317 sa 15% epihlorhidrina u isparenom stanju, u toku od 12 časova, pri 70% relativne vlažnosti,

u zatvorenoj komori. Tako pripremljena vlakna bojadišu se sa 5% »Alizarindirektgrün G« (Schultz, Farbstofftab. izd. 7. sv. I. br. 1002) uz dodatak mravlje kiseline, pri 50–90° i zatim se pri 90–95° hromuje. Dobiveno obojenje je vrlo dobro postojano pri pranju i valjanju.

12.) Jedan tanak film od 85 delova acetilceluloze i 15 delova mešanog polimerizata od 1 mol viniletiletra i 1 mol anhidrida maleinske kiseline, koji je amidiran pomoću četvoročasovnog držanja u 3%-nom rastvoru 1-dimetilamino-3-aminopropana bojadiše se pri 50–70° u kupat. odnosu 1:100 sa 2% »Chromoxanreinblau B« (Schultz Farbstofftab. dop. sv. str. 82). Posle dalekosežnog iscrpljenja kupatila, dodaje se 2% mravlje kiseline i 0,8% kalijevog bihromata i hromovanje se sprovodi pri 85–90°. Postojano obojenje u uske trake isečen film, može poslužiti kao efektni materijal u tekstilnoj industriji na pr. kao vlakno za šešire.

13.) Acetatna veštačka svila iz celuloznog acetata (sadržina vezane sirćetne kiseline 54,5%) koja sadrži 7,5% polivinilhloracetata i 5% mešanog polimerizata od 1 mol vinilmetiletra i 1 mol anhidrida maleinske kiseline, bojadiše se u prisustvu od 5% N-dimetil-N'-cikloheksiltiokarbamida sa 4% »Säureanthracenblau KE« u toku od 1 časa pri 40–80°. Pred kraj bojadisanja dodaje se 2% mravlje kiseline, temperatura se povisi na 85° i hromuje se naposljetku sa 1,2% kalijevog bihromata pri istoj temperaturi. Obojenje je dobro postojano pri pranju.

14.) Acetatna veštačka svila od celuloznog acetata, rastvorljivog u acetonu (sadržina vezane sirćetne kiseline 54,5%) koja još od pređenja sadrži 8% polivinilhloracetata i 7% N-dimetil-N'-cikloheksiltiokarbamida (poslednji direktno na mestu pređenja uveden u rastvor za pređenje), bojadiše se u kupat. odnosu 1:30 sa 8% »Diamantschwarz PBB« pri 40–80° u prisustvu od 3% sirćetne kiseline i 15% krist. natrijevog sulfata. Pred kraj se u svrhu potpunog izvlačenja dodaje 2,5% mravlje kiseline, pri čemu se temperatura povišava na 85°. Zatim se pri toj temperaturi hromuje u toku od pola časa sa 3% kalijevog bihromata. Dobivano crno obojenje otporno je pri pranju i valjanju u sodno alkalnom kupatilu.

15.) Acetatna veštačka svila od celuloznog acetata, rastvorljivog u acetonu izrađena je iz rastvora metilenhlorid-alkohol prema suvom postupku pređenja, koja sadrži 8% reakcionog proizvoda od tetrahlorčvrstog parafina i suvišnog etilendiamina (franc. patent 709626) i koja je

obradivana u toku od 7 časova, pri 70° i 45% relativne vazdušne vlage u zatvorenoj komori (sadržina 40 lit. na 1 g veštačke svile), sa 10% etilenimina u obliku pare, bojadiše se sa 8% »Diamantschwarz PBB« pri 50–80° u prisustvu od 3% sirćetne kiseline. Po iscrpljenju kupatila dodaje se još 2% mravlje kiseline, temperatura se povisi na 85° i hromuje se sa 3% kalijevog bihromata. Dobiveno crno obojenje ima vrlo dobra svojstva postojanosti.

16.) Jedan iz rastvora metilenhlorid-alkohol liven tanki film, a sastoji se iz 80 delova etilceluloze sa sadržinom etoksila od oko 41,5%, 10 delova acetilceluloze sa 53,5% vezane sirćetne kiseline i 10 delova polimernog amina od benzolsulfopoliglicida o cikloheksilamina, obrađuje se prvo pri 75% relativne vazdušne vlage, u toku od 10 časova, pri 70° sa 15% epihlorhidrina. Zatim se bojadiše sa 3% »Chromoxanreinblau B« u prisustvu od 2% sirćetne kiseline i hromuje se pri 80–90°. Dobiva se vrlo postojano obojenje.

17.) Acetatna veštačka svila, koja sadrži 15% mešanog polimerizata od 1 mol vinilmetiletra i 1 mol anhidrida maleinske kiseline i koja aminirana u toku od 3 časa sa jednim 3%-nim rastvorom od β -dietilaminoetilamina u trihloretilenu, obrađuje se u vodenom rastvoru od 5% Reineckeove soli (amoniumtetraodonatodiaminhromat, Procenti soli preračunati na težinu vlakna) pri 30–50°. Zatim se priključno bojadiše u prisustvu od 2% sirćetne kiseline sa 2% »Alizarinrot S« (Schultz, Farbstofftab. izd. 7. sv. I. str. 1145) pri 60–80°. Obojenje je dobro postojano pri pranju. Pomoću naknadne obrade sa kalijevim bihromatom ili hromfluoridom može se postojanost još nešto poboljšati.

18.) Gruba acetatna vlakna sa pojedinim titerom 25 (t. zv. Stichelhaar) koja sadrže 5% mešanog polimerizata od vinilacetata i anhidrida maleinske kiseline i 7,5% benzolsulfoestera iz oksetiliranog kondenzacionog proizvoda izrađenog u prisustvu hlorovodonične kiseline od 10 mol fenola i 8 mol formaldehida i koja su u svrhu aminiranja obradivana u toku od 4 časa pri 40° sa 3%-nim rastvorom od 3-piperido-1-aminopropana u trihloretilenu bojadišu se u prisustvu od 3% N-dimetil-N'-cikloheksitiokarbamida, 2% sirćetne kiseline i 10% krist. natrijevog sulfata sa 3% »Chromozancijanin R« (Schultz Farbstofftab. izd. 7. sv. II. str. 59) u kupat. odnosu 1:30 pri 60–80°. Zatim se dodaje 2% mravlje kiseline, povisi temperatura na 85° i hromuje još pola časa sa 1% kalijevog bihromata. Proizvod može da posluži kao efekt u valjanim artiklima.

19.) Tračice od slabo etilirane etilceluloze (sadržina etoksila oko 41%), koje sadrže 10% poliglicidhloracetata i 5% polivinilhloracetata i koje su pomoću prostiranja u piridniskoj pari pri 80 aminirane, bojadišu se sa 1% »Chromoxanreinblau B« pri 60—70° i priključno tome hromuje se pri 80° sa 0,5%, kalijevog bihromata i 1,5% mravlje kiseline. Vrlo dobro postoje u vodi obojene tračice, mogu se upotrebiti za izradu šešira.

20.) Veštačka slama od mešavine iz 90 delova polivinilformala, rastvorljivog u acetonu i 10 delova mešanog polimerizata od vinilacetata i anhidrida maleinske kiseline, obrađuje se u svrhu aminiranja sa 3% nim vodenim rastvorom etilendiamina u toku od 2 časa pri 20° i zatim se bajcuje sa 4% natrijeve soli kompleksne hromisulfosalicilne kiseline pri 40—50°. Zatim se bojadiše u toku 1½ časa pri 60—70° sa 1,5% »Chromoxanreinblau B«. Materijal služi za istu svrhu, kao onaj izraden prema primeru 19.

21.) Veštačka konjska dlaka izradena mokrim pređenjem iz sirćetnog rastvora od acetilceluloze sa prvobitno 51½ vezane sirćetne kiseline naknadno oksilirane sa etilenoksidom, koja još sadrži 10% reakcionog proizvoda od poliglicidbenzolsulfonata i cikloheksilamina bajcuje se sa 4% Reinecke-ove soli pri 60—70° u toku od 1 časa. Zatim se bojadiše sa 1,5% Chrombrillantviolett SB (Schultz, Farbstofftab. 7. izd. dop. sv. str. 81) u toku od 1½ časa pri 60—85°.

22.) Iz γ -dietilamino- β -oksipropilceluloze dobivene prema franc. patentu br. 797082 (P. 1053) pomoću acetiliranja sa anhidridom sirćetne kiseline izradena acetil- γ -dietil-amino- β -oksipropilceluloza, prerađuje se iz sirćetnog rastvora u film. Film se pri 45—55° bajcuje sa 3% Reinecke-ove soli u toku od 1 časa i priključno tome bojadiše se u toku od 70 minuta pri 60—70°, uz kretanje filma sa 1,5% »Chromoxanreinblau B« u prisustvu od 3% sirćetne kiseline.

23.) Prema franc. patentu 810396 (P. 1229) izradena acetatna veštačka vlakna, koja sadrže 8% u prisustvu hlorovodonične kiseline izradenog rastvorljivog kondenzacionog proizvoda od 10 mol fenola i 8 mol formaldehida, kao i 2% mešanog polimerizata od vinilmetiletra i anhidrida maleinske kiseline i koja su vlakna obrađivana sa 15% dimetilaminometanola u vodenom rastvoru u kupat. odnosu 1:15 u toku od 4 časa pri 60°, bojadišu se sa 2% »Säureanthracenbraun KE« uz dodatak od 10% Glauberove soli i 3%—30%-ne sirćetne kiseline, pri 60—75°. Priključno to-

me hromuje se pri 85—90° sa 0,6% kalijevog bihromata i 1,5% mravlje kiseline. Dobiva se jako obojenje sa dobrom postojanošću pri pranju.

24.) Acetatna veštačka vlakna, koja sadrže 10% ester celulozeizonikotinske kiseline (izradena prema postupku engleskog pat. spisa 347451 ili franc. pat. spisa 38195, dopuna franc. pat. spisu 644480) i koja su u benzolu alkilirana sa 15% dimetilsulfata pri 70°, bojadišu se sa 2% »Alizarindirektgrün 5 G« prema metahrom-postupku, pri 70—80°. Dobiveno zeleno obojenje ima dobru postojanost pri pranju.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za izradu postojano obojenih vlaknastih materija, folija i sl. naznačen time, što se u pogledu vrmeena proizvoljnim redom hromova jedinjenja sa hromom u anionu, puštaju u dejstvo na vlakna od organofilnih visokih polimera, koja sadrže bazisne grupe na visoko molekularnim ostacima fiksiranim u tim tvorevinama i što se bojadišu sa bojama, koje se mogu hromovati.

2.) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljuju hromna jedinjenja sa 6-tovalentnim hromom.

3.) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljuju hromne soli sa hromom kompleksno vezanim u anionu.

4.) Postupak prema zahtevu 1—3, naznačen time, što se bojadišu tvorevine, u kojima je hidrofilija pojačana ili bazisni karakter tek razvijen pomoću hemijske naknadne obrade, kao što su hidroliza, redukcija, alkiliranje ili aminiranje.

5.) Postupak prema zahtevima 1—4, naznačen time, što se upotrebljuju tvorevine, koje se sastoje iz komponenata različite sposobnosti bubrenja, pri čemu bar jedna komponenta ima bazisne ostatke.

6.) Postupak prema zahtevima 1—5, naznačen time, što se upotrebljuju tvorevine, koje su pomoću aminiranja jednog polimernog polihalogenorskog jedinjenja sa zamenljivim halogenom, dobile bazisan karakter.

7.) Postupak prema zahtevima 1—6, naznačen time, što se upotrebljuju tvorevine, koje su izradene iz mešavine jednog celuloznog derivata i jedne veštačke smole koja sadrži kao komponentu jedan vinil- α -halogenacilat i što su naknadno obrađivane sa nekim sredstvom za aminiranje.

8.) Postupak prema zahtevima 1—7, naznačen time, što se upotrebljuju tvorevine, koje pored bazisnih grupa sadrže i kisele grupe.

9.) Postupak prema zahtevima 1—8.

