

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

209 331 B

(21) A bejelentés száma: 6806/89
(22) A bejelentés napja: 1989. 12. 28.
(30) Elsőbbségi adatok:
00002/89 1989. 01. 02. CH

(51) Int. Cl.⁵

D 06 P 1/06

D 06 P 1/10

D 09 B 29/26

C 09 B 29/28

C 09 B 31/18

C 09 B 31/20

C 09 B 31/22

C 09 B 45/26

(40) A közzététel napja: 1990. 08. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1994. 04. 28. SZKV 94/04

(72) Feltalálók:

Martinelli, Bruno, Allschwil (CH)
Ghezzi, Markus, Oberschwiler (FR)
Streicher, Günter, Weil/Rhein (DE)

(73) Szabadalmaz:

Ciba-Geigy Ag., Bazel (CH)

(74) Képviselő:

S.B.G. és K. Ügyvédi és Szabadalmi Iroda,
Budapest

(54)

Színezőanyag keverék és eljárás bőrök színezésére

(57) KIVONAT

A találmány szerint a cserzési eljárás után a bőrt vizes flottában festik, mely vízzoldható anionos színezéket és pigmentet 95:5–50:50 tömegarányban tartalmazó szí-

nezőanyag keveréket tartalmaz, majd a színezéket ismert módon rögzítik.

A találmány bőrök színezésére és az erre alkalmas színezőanyag keverékekre vonatkozik.

Mint ismeretes, amennyiben a bőrökre anionos színezék, szerves pigment és megfelelő kötőanyag, adott esetben akrilgyanta kombinációjából álló réteget visznek fel, pl. porlasztással, ez színes filmet képez a bőr felszínén.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a lényegében anionos színezékből és pigmentből álló keverékek kiválóan alkalmasak bőrszínezésre, az előkészítés (cserzés) után.

A találmány tárgya tehát eljárás bőrök színezésére, melyre az jellemző, hogy a cserzés után anionos színezékből és pigmentből álló színezőanyag keverékkel a bőröket vizes flottában színezzük.

Anionos színezékként minden, a bőrfestésben általánosan használt színezék szóba jöhet: előnyösek a savas színezékek és a direkt színezékek, mint a szulfocsoport tartalmú monoazo-, diazo- és poliazoszínezékek, valamint a fémkomplex színezékek.

Az anionos színezékekkel tetszés szerinti szín elérhető, előnyösek a fekete színezékek, beleértve a feketehez közeli sötét színárnyalatokat (sötétkékes, szürkés-kékes, szürkés, zöldes, stb. árnyalatokat).

Az anionos színezékeknek egy különösen előnyös csoportja az (I) általános képlettel jellemezhető, ahol az X helyettesítők egyike hidroxilcsoportot, a másik aminocsoportot vagy hidrogénatomot jelent;

A csoport jelentése adott esetben szubsztituált fenil- vagy naftilcsoport;

B csoport jelentése legalább egy aminocsoportot és/vagy hidroxilcsoportot és adott esetben további szubsztituenseket tartalmazó fenil- vagy naftilcsoport;

a Z csoport az (a), (b), (c), vagy (d) általános képleteknek megfelelő csoportok köréből kerül ki;

R és R' egymástól függetlenül hidrogénatomot, szulfocsoportot, C₁-C₄-alkilcsoportot vagy C₁-C₄-alkoxicsoprotot jelentenek;

n lehetséges értékei: 1 vagy 2.

Az A jelű fenil- vagy naftilcsoport egy vagy több azonos vagy különböző szubsztituenset tartalmaz, pl. C₁-C₄-alkilcsoportot, mely itt és a továbbiakban általában metil-, etil-, n-izo-propil-, továbbá n-, izo-, szek- vagy terc-butilcsoportot jelent; vagy C₁-C₄-alkoxicsoprotot, amelyen általában metoxi-, etoxi-, n- vagy izo-propoxi-, n-, izo-, szek- vagy terc-butoxicsoprotot értünk; vagy halogénatomot, beleértve a fluor-, bróm- és különösen a klóratomot; trifluor-metilcsoportot; C₁-C₄-alkil-szulfonilcsoportot, előnyösen metil- vagy etil-szulfonilcsoportot; adott esetben szubsztituált szulfamoilcsoportot pl. szulfamoilcsoport vagy N-mono- vagy N,N-di-C₁-C₄-alkil-amino-szulfonilcsoport; adott esetben szubsztituált karbamoilcsoportot, pl. karbamoilcsoport vagy N-mono- vagy N,N-di-C₁-C₄-alkil-amino-karbonilcsoport; szulfocsoportot vagy nitro-, ciano-, karboxil- vagy fenilcsoportot.

Az előnyösen szubsztituálatlan vagy halogénatommal, nitro-, szulfo-, C₁-C₄-alkil és/vagy C₁-C₄-alkoxicsoprotot szubsztituált fenilcsoportot jelent.

A B jelű fenil- és naftilcsoport amino- és naftilcso-

porton túlmenően további szubsztituenseket is tartalmazhat, pl. N-mono- vagy N,N-di-C₁-C₄-alkil-amino-csoportot, fenil-aminocsoportot, vagy o-, m- vagy p-metil-fenil-aminocsoportot, adott esetben szubsztituálatlan vagy metilcsoporttal, klóratommal vagy nitro-csoporttal szubsztituált benzoil-amino-csoportot, C₁-C₄-alkil-amino-csoportot, vagy karboxi-metil-amino-csoportot, továbbá az A csoportnál feltüntetett szubsztituenseket.

B jelentése előnyösen egy hidroxil- vagy aminocsoporttal és egy, a hidroxil-, amino-, fenil-amino-, és o-, m-, p-metil-fenil-amino-, C₁-C₄-alkoxi- és fenoxicsoprotok közül választott csoporttal szubsztituált fenilcsoport.

Különösen előnyösek B csoportként az 1,3-dihidroxibenzóil-, az 1,3-diamino-benzóil- és a 3-amino-fenil-csoportok.

R és R' egymástól függetlenül hidrogénatom vagy metil-, metoxi- és szulfocsoport.

Z csoport előnyösen az (e), (f), (g), (h), (i) általános képleteknek megfelelő csoportok közül kerül ki, itt R' jelentése hidrogénatom, metil-, metoxi- vagy szulfocsoport.

n értéke előnyösen 2.

Az (I) általános képletű anionos színezékek naftol kapcsolási termékek pl. 2-amino-5-naftol-7-szulfonsav (I-sav), 1-amino-8-naftil-4,6-diszulfonsav (K-sav), vagy előnyösen 1-amino-8-naftil-3,6-diszulfonsav (H-sav).

A találmány szerinti eljárásokban különösen előnyös vegyületek egy csoportja az (Ia) általános képlettel jellemezhető, ahol A' szubsztituálatlan vagy halogénatommal, nitro-, szulfo-, C₁-C₄ és/vagy C₁-C₄-alkoxicsoprotot szubsztituált fenilcsoport, B' fenilcsoport, mely egy hidroxil- vagy aminocsoportot és egy, a hidroxil-, amino-, fenil-amino-, o-, m- vagy p-metil-fenil-amino-, C₁-C₄-alkoxi- vagy fenoxicsoprotok közül választott csoportot tartalmaz szubsztituensként;

Z' csoport az (e), (f), (g'), (h) és (i) általános képletnek megfelelő csoportok közül kerül ki, R'' jelentése megegyezik az előzőekben megadottakkal;

Az egyik X' hidroxilcsoportot, a másik aminocsoportot jelent.

Az (I) általános képletnek megfelelő vegyületek közül különösen előnyös fekete színezékek az (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), és (Ig) általános képletnek megfelelők.

Az (I) vagy (Ia) általános képlet szerinti vegyületek önmagukban ismertek vagy ismert módon előállíthatók.

A megfelelő anionos színezékek egy másik csoportját a nehézfém tartalmú monoazo-, diazo- és poliazoszínezékek alkotják. E színezékek savas karaktere a fémkomplex képződés és/vagy a savas só képző szubsztituensek, pl. karboxilcsoport, foszforsavmaradék, s különösen szulfonsavcsoprot függvénye. Előnyösek az 1:1 illetve az 1:2 fémkomplex színezékek. Az 1:1 fémkomplexek előnyösen egy vagy két szulfonsavcsoprotot, nehézfémként egy réz-, nikkel-, vas-, s különösen előnyösen egy krómatomot tartalmaznak.

Az 1:2 fémkomplex színezékek központi atomként egy vas-, kobalt- vagy előnyösen egy krómatomot tartalmaznak. A központi atomhoz két komplexképző komponens kapcsolódik, melyek közül legalább az egyik, de előnyösen mindkettő színezék molekula. A komplexképzésben résztvevő két színezék molekula lehet azonos vagy különböző. Az 1:2 fémkomplex színezékek tartalmazhatnak például két azometin, vagy egy azometin és egy azoszínezéket, előnyösen két azoszínezéket, s ezek a színezékek további aril-azo és/vagy aril-azo-arilén-azo-csoportokkal lehetnek szubsztituálva. Arilcsoport alatt általánosságban benzil- vagy naftilcsoportot értünk, mely természetesen szubsztituálva is lehet, például nitro- vagy szulfocsoporttal, halogénatommal vagy C₁–C₄-alkil-, illetve C₁–C₄-alkoxicsoporthal. Az azo- illetve azometin színezék-molekulák hidrofíll oldalláncokat is tartalmazhatnak, például karbamoilcsoportot, C₁–C₄-alkil-szulfonil-csoportot, illetve az előbb felsorolt savas csoportok valamelyikét.

A találmány szerinti eljárásban különösen előnyösek a (II) általános képletű szabad sav formában lévő komplex színezőanyagok, ahol

D és D' egymástól függetlenül fenil- vagy naftilcsoportok, melyek az azocsoporthoz orto helyzetben egy-egy hidroxilcsoportot tartalmaznak, és adott esetben szulfo-, nitro-, 1,4 szénatomos alkil-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, halogénatommal, és/vagy fenilazo csoporttal szubsztituáltak, míg a fenilgyűrű a fenil-azo-csoportban 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal, szulfo-, nitrocsoporttal vagy halogénatommal lehet helyettesítve;

K és K' egymástól függetlenül benzol- vagy naftil-származékok kapcsolási termékeinek csoportjai és az azocsoporthoz orto helyzetben egy-egy hidroxilcsoportot tartalmaznak; és adott esetben amino-, hidroxil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkanol-amino- vagy szulfocsoporttal vagy halogénatommal vagy fenil-azo-csoporttal szubsztituáltak, míg fenil-azo-csoport fenilgyűrűje 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, szulfo- vagy nitrocsoporttal vagy halogénatommal adott esetben helyettesített;

Me jelentése króm- vagy kobaltatom.

A (II) általános képletnek szimmetrikus és asszimmetrikus 1:2 fémkomplex színezékek egyaránt megfelelhetnek.

Me jelentése a (II) általános képletű vegyületekben előnyösen krómatom.

D és D' csoportként például az alábbi vegyületek gyökei állhatnak:

antranilsav, 4- vagy 5-szulfo-2-amino-fenol, 4- vagy 5-nitro-2-amino-fenol, 4-nitro-6-szulfo-2-amino-fenol, 6-nitro-4-szulfo-2-amino-fenol, 4-klór-5-nitro-2-amino-fenol, 4-metil-2-amino-fenol, 6-klór-4-szulfo-2-amino-fenol, 6-klór-6-szulfo-amino-fenol, 4-klór- vagy 4-metil-6-nitro-2-amino-fenol, 4-klór-2-amino-fenol, 4-metil-szulfonil-2-amino-fenol, 4-(2-metoxi-fenil-azo)-2-amino-fenol, 4-(2-, 3-, vagy 4-szulfo-fenil-azo)-

2-amino-fenol, 4-fenil-azo-2-amino-fenol, 1-amino-2-hidroxil-naftalin-4-szulfonsav, 1-amino-2-hidroxil-6-nitro-naftalin-4-szulfonsav.

Különösen előnyös esetben D és D' egymástól függetlenül 2-amino-fenil-csoport, – mely adott esetben az alábbi csoportokkal egyszeresen vagy többszörösen szubsztituálva lehet: nitro-, szulfo-, klór-, metil-, metoxi-, metil-szulfonil-csoport illetve adott esetben szulfo-, metil-, metoxi-, nitrocsoporttal vagy klóratommal szubsztituált fenil-azo-csoport; vagy adott esetben szulfo- és/vagy nitrocsoporttal szubsztituált

1-amino-2-hidroxil-naftilcsoport.

Az előnyös kapcsolási termékeket adó K és K' az alábbi vegyületek gyökei közül választható: 1-naftol, 1–3- vagy 1,5-dihidroxil-naftalin, 2-hidroxil-8-acetil-amino-naftalin, 2-naftol-3-, -4-, -5-, -6-, -7-, vagy -8-szulfonsav, rezorcin, 3-dimetil-amino-fenol, 3-diethyl-amino-fenol, fenil-azo-rezorcin, bisz-(o-, m- vagy p-klór-fenil-azo)-rezorcin.

K és K' előnyösen egymástól függetlenül szubsztituálatlan vagy hidroxil-, amino-, szulfo-, vagy acetyl-amino-csoportokkal szubsztituált 1- vagy 2-naftol-gyök, esetleg szubsztituálatlan vagy metil-, metoxi-, klór-, s szulfocsoporttal, adott esetben nitrocsoporttal helyettesített fenil-azo-csoporttal kívánt esetben szubsztituált rezorcin-gyök.

A (II) általános képletnek megfelelő komplex színezékekben általában 0–4, előnyösen 1–4, s még előnyösebben 1–2 szulfocsoport található.

A találmány szerinti eljárásban különösen előnyösek a (IIa) általános képletnek megfelelő, szabad sav formájú fekete komplex színezékek. A képletben D₁ és D₂ egymástól függetlenül szubsztituálatlan vagy szulfo- és/vagy nitrocsoporttal szubsztituált 1-amino-2-hidroxil-naftalin, illetve szubsztituálatlan vagy az alábbi csoportokkal szubsztituált 2-amino-fenol: nitro-, szulfo-, metil-, metoxi-, metil-szulfonil-csoport, vagy adott esetben szulfo-, metil-, metoxi- vagy nitrocsoporttal vagy klóratommal szubsztituált fenil-azo-csoport;

K₁ és K₂ egymástól függetlenül szubsztituálatlan vagy hidroxil-, amino-, szulfo-, acetyl-amino-csoportokkal szubsztituált 1- vagy 2-naftol maradék vagy szubsztituálatlan illetve metil- vagy metoxicsoporthal, klóratommal, szulfo- vagy nitrocsoportokkal adott esetben helyettesített fenil-azo-csoporttal szubsztituált rezorcin maradék; és a komplex színezék 1 vagy 2 szulfocsoportot tartalmaz.

A (2a), (2b), (2c), (2d), (2f), (2g), és (2h) képletű vegyületek előnyös fekete komplex színezékek.

A (II) általános képletű vegyületek, melyeket előnyösen sóik, különösen alkálisóik, mint lítium-, kálium-, s mindenképp nátrium- vagy ammóniumsó formájában használnak fel, önmagukban ismertek, vagy ismert módon előállíthatók.

A találmány szerinti eljárásban pigmentként az általánosan használt fehér, fekete és színes pigmentek jöhetnek számításba, ilyenekről számol be pl. Kirk Othmer az Encyclopedie of Chemical Technology 17. kötetében (788–838. oldal; John Wiley 1982.)

Példák pigmentekre:

fehér: titán-dioxid- cink-oxid, bárium-szulfát, szilícium-dioxid;

zöld: króm-oxid-zöld;

kék: kobaltkék (CoAl_2O_3), ultramarinkék ($\text{Na}_{(6-8)}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{(2-4)}$), vaskék ($\text{FeNH}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$);

fekete: természetes és mesterséges vas-oxidok, pl. vasfekete (Fe_3O_4), korom.

Előnyös a fekete pigmentek használata, s különösen előnyösen használhatók a különböző eredetű és minőségű korom pigmentek. A pigmentek átlagos részecskemérete

0,01–100 μm között van, előnyösen 0,01–1 μm , s különösen előnyös esetben 0,015–0,5 μm közötti.

Amennyiben korom pigmentről van szó, az előnyös átlagos részecskeméret 10–100 nm, különösen előnyös a 20–50 nm közötti tartomány.

A találmány szerinti színezőanyagok anionos színezéket, s pigmentet tartalmaznak általában a 95:5–50:50 mennyiségi viszonyoknak megfelelően, a két komponens tömegaránya előnyösen 90:10–60:40, még előnyösebben 80:20–70:30, különböző anionos színezékek és/vagy pigmentek keveréke is alkalmazható. A színezőanyag keverékek kívánt esetben porkötő anyagot, pl. porkötő olajat tartalmazhatnak.

A találmány szerinti eljárásban előnyösen fekete anionos színezék és szervesetlen fekete pigment keverékét használjuk. Különösen előnyösek azok a színezőanyag keverékek, melyek az (I) vagy (II) általános képletnek megfelelő fekete színezéket és korom pigmentet tartalmaznak.

A találmány szerinti eljárás egy különösen előnyös változatánál az (Ia) vagy (IIa) általános képletnek megfelelő anionos színezéket és egy korom pigmentet 90:10 és 60:40 közötti tömegarányban használunk, a mennyiségi viszonyok különösen előnyös esetben 80:20–70:30 közöttiek.

Az előbbieken megadott színezőanyag keverékek, melyek tehát lényegében anionos színezékből és szervesetlen pigmentből állnak, új rendszerek, s a találmány további tárgyat alkotják. E színezőanyag keverékek megfelelő keverő berendezésben pl. golyós és kalapácsos malom stb. a komponensek mechanikai keverésével állíthatók elő.

A találmány szerinti eljárás előnyös megvalósításánál a megfestendő bőrt először ún. előkezelésnek vetjük alá, mely utáncserzésből, semlegesítésből és/vagy hengerlésből áll. Az így előkészített bőroket a tulajdonképpeni főeljárásban az előbbieken leírt színezőanyag keverékekben festjük, pl. a bőroket 1:1,5-östől 1:20-as, előnyösen 1:2-től 1:10-es vizes flottában 20–100 °C tartományban színezzük. A festendő bőrre vonatkoztatva 0,25–15 t%, előnyösen 1–10 t% színezőanyag keveréket használunk fel. A festés időtartama a festendő bőrtől függően különböző, általánosságban 20–180 perc közötti.

A színező fürdőhöz a festés előtt, alatt vagy után az általában szokásos adalékanyagok, pl. nedvesítőszer, egalizálószer, penetrádok, és/vagy zsírozószer, adagolhatók. A festési folyamat befejező szakaszában előnyös a fürdőt, pl. hangyasavval megsavanyítani, s a

festést ily módon tovább folytatni. A megfestett bőr kikészítése az ismert módokon folytatható.

A találmány szerinti eljárás minden bőrtípus, pl. barkás- és bolyhosbőrök, krómcserzett, utáncserzett bőr, kecske-, juh-, marha- és sertésvelű bőrök festésére egyaránt alkalmas. A festés révén egyenletes, mélyen, s jól fedő, jó általános színtartósságú színeződést kapunk, melynek víz-, mosás-, izzadság-, száraztisztítás-állósága valamint savval, lúggal, oldószerrel, s PVC lágyítókkal szembeni ellenállóképessége jó. Különösen figyelemre méltó a találmány szerinti eljárással elért színezés és átszínezés kiváló fényállósága.

Az alábbi példák a találmány további megvilágítását szolgálják, anélkül, hogy korlátoznák azt. A leírásban szereplő rész illetve százalék megjelölés tömeg-részt illetve tömegszázalékot jelent.

1–16. példák

1000 rész vízből, 2 rész nem-ionos nedvesítőszerből (polietilén-glikol-származék), 1 rész 24%-os ammóniából álló vizes flottában előkezelünk 100 rész megszáritott juh nappabórt 50 °C-on 60 percig, majd a bőroket jól kiöblítjük.

Az így előkészített bőroket 500 rész vízből és 5 rész, a táblázatban megadott színezőanyag keverékek egyikéből összeállított új flottában 50 °C-on 30 percig festjük. Ezt követően 8 rész zsírozószer adunk a rendszerhez, melyből 2 rész szulfítált tengeri halolaj, 2 rész szulfítált zsírsav-észterből és állati zsíradékból álló keverék, s 4 rész szulfítált természetes olajokból és állati zsíradékból álló keverék. Majd újabb 60 perc múlva a flottát 4 rész 85%-os hangyasavval megsavanyítjuk (pH 3,2), s a kezelést ily módon még további 20 percig folytatjuk. 2 rész kationos penetrátot (polikvaterner-amin-etilén-oxid adduktum) adunk a rendszerhez, s még további 20 percig folytatjuk a kezelést. Végül új flottában 5 rész, az előzőekben leírt színezék keverék és 500 rész víz jelenlétében 50 °C-on 30 percig tart az utánfestés. Ezt követően a festő fürdőhöz 3 rész nemionos szintetikus utánzsírozószer (zsírsav-poliamid kondenzációs termék), további 20 perc után 1 rész 85%-os hangyasavat adunk. A kezelést 20 percig folytatjuk, majd öblítés után a kikészítést a szokásos módon fejezzük be. Az eljárás eredményeként egyenletes, mély fekete színeződést kapunk, a festés színtartóssága jó.

Az 1–16. példákban felhasznált színezőanyag keverékeket a komponensek keverőben történő egyszerű összekeverésével állítjuk elő.

17. példa

100 rész krómcserzett marhabórt 200 rész vizet, 1 rész nátrium-formiátot, 2 rész anionos nedvesítőszer (aromás szulfonsavak és alifás dikarbonsavak nátrium sói) tartalmazó flottában 30 °C-on 15 percig előkezeljük, majd 2 rész anionos zsírozószer (szulfítált tengeri halolaj), 2 rész anionos utáncserző anyagot (aromás szulfonsavak kondenzációs termékei), 1,5 rész nátrium-hidrogén-karbonátot adunk a flottához, s a kezelést 60 percig tovább folytatjuk.

A bőrt meleg vízzel jól kiöblítjük, végül friss flottá-

ban, mely 100 rész vízből és 8 rész utáncserzőszerből (aromás szulfotált származékok és hidroxil-alkil-karbamid kondenzációs termékei) áll, 40 °C-on 30 percig utáncserezzük. Majd 5 rész, az előzőekben megadott anionos zsírozószert adunk hozzá, 60 percig hatni hagyjuk, 0,5 rész 85%-os hangyasavat adunk hozzá, s ezzel 15 percig folytatjuk a kezelést.

Az így utáncserzett bőrt friss flottában, mely 100 rész vízből, 0,5 rész ammóniából, 1 rész egalizáló-szerből (poliglikol-éter származék) és 2,65 rész a 2. példa szerinti színezék keverékéből áll, 30 °C-on 30 percig festjük. Majd 8 rész, az előzőekben megadott zsírozószert és 4 rész hidrofobizálószer adunk hozzá.

60 perc múlva 2,5 rész 85%-os hangyasavat adunk hozzá, s 30 percig folytatjuk a kezelést.

Végezetül 1,35 rész az előzőekben megadott színezőanyag keveréket tartalmazó új flottában 200 rész víz és 0,5 rész kationos penetrát (polikvaterner-amin-etilén-oxid adduktum) jelenlétében 30 percig utánszínezzük. A festékfürdőhöz 1 rész 85%-os hangyasavat adagolunk, s 15 perc múlva, 1,5 rész kationos zsírozószert (klórozott szénhidrogén és n-alkilszármazék) adunk hozzá. A 20 percig tartó kezelés után a bőrt öblítjük, majd a kikészítést a szokásos módon fejezzük be. Az eljárás eredményeként egyenletes mély fekete színeződést kapunk, a festés szintartóssága jó.

Táblázat

Példa számok	Színezőanyag keverék		
	Anionos színezék	Pigment	Tömegarányok színezék/pigment
1	1:2 krómkomplex (2c) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	80:20
2	1:2 krómkomplex (2c) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	70:30
3	(1c) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	80:20
4	(1c) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	70:30
5	(1d) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	60:40
6	(1b) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	80:20
7	(1e) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	70:30
8	(1f) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	70:30
9	(1f) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	80:20
10	1:2 krómkomplex (2a) vegyület	korom, (ASTM szám: 220, átlagos szemcseméret: 20–25 nm)	90:10
11	1:2 krómkomplex (2b) vegyület	korom, (ASTM szám: 220, átlagos szemcseméret: 20–25 nm)	80:20
12	1:2 krómkomplex (2d) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	80:20
13	(2f) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	70:30
14	(2g) vegyület	korom, (ASTM szám: 300, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	80:20
15	(2h) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	90:10
16	(2H) vegyület	korom, (ASTM szám: 330, átlagos szemcseméret: 26–30 nm)	80:20

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás bőrök színezésére, cserzési eljárás után, *azzal jellemezve*, hogy a bőrt vizes flottában festjük, mely vízzeloldható anionos színezéket és pigmentet 95:5–50:50 tömegarányban tartalmazó színezőanyag keveréket tartalmaz, majd a színezéket ismert módon rögzítjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy színezőanyag keverékként fekete anionos színezék és fekete szerves pigment keverékét alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy anionos színezékként savas, vagy direkt vagy fémkomplex színezéket alkalmazunk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy anionos színezékként valamely, (I) általános képletű vegyületet – ahol

az X helyettesítők egyike hidroxilcsoport, a másik pedig aminocsoportot vagy hidrogénatomot jelent;

A csoport jelentése helyettesítetlen vagy halogénatommal, nitro-, szulfo-, 1–4 szénatomos alkil- és/vagy 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal szubsztituált fenil- vagy naftilcsoport;

B csoport jelentése legalább egy aminocsoport és/vagy hidroxilcsoport és adott esetben további szubsztituensként hidroxil-, amino-, fenil-amino-, o-, m- vagy p-metil-fenil-amino-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy fenoxycsoportot tartalmazó fenil- vagy naftilcsoport; a

Z csoport az (a), (b), (c) vagy (d) általános képleteknek megfelelő csoportok köréből kerül ki;

R és R' egymástól függetlenül hidrogénatomot, szulfo-csoportot, C₁–C₄-alkilcsoportot vagy C₁–C₄-alkoxycsoportot jelentenek – alkalmazunk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,

azzal jellemezve, hogy az anionos színezékként (Ia) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol

A' adott esetben halogénatommal, nitro-, szulfo-, C_1-C_4 és/vagy C_1-C_4 alkoxicsoporthal szubsztituált fenilcsoport,

B' fenilcsoport, mely egy hidroxil- vagy aminocsoportot és egy, a hidroxil-, amino-, fenil-amino-, o-, m- vagy p-metil-fenil-amino-, C_1-C_4 -alkoxi- vagy fenoxicsoporthal közül választott csoportot tartalmaz szubsztituensként;

Z' csoport az (e), (f), (g'), (h) és (i) általános képletnek megfelelő csoportok közül kerül ki,

R'' hidrogénatomot, metil-, metoxi-, vagy szulfocsoportot jelent, az egyik X' szubsztituens hidroxilcsoportot, a másik pedig aminocsoportot jelent.

6. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy anionos színezékként (II) általános képletű szabad sav formájú vegyületet használunk, hogy

D és D' egymástól függetlenül fenil- vagy naftilcsoportok, melyek az azocsoporthoz orto helyzetben egy-egy hidroxilcsoportot tartalmaznak, és adott esetben szulfo-, nitro-, 1,4 szénatomos alkil-szulfonil-, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, halogénatommal, és/vagy fenil-azo- csoporttal szubsztituáltak, míg a fenilgyűrű a fenil-azo-csoportban 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal, szulfo-, nitrocsoporttal vagy halogénatommal lehet helyettesítve;

K és K' egymástól függetlenül benzol- vagy naftil-szárma- zék- kapcs- olási- termé- keinek csoportjai és az azocsoport- hoz orto helyzetben egy-egy hidroxil- csoportot tartalmaznak; és adott esetben amino-, hidroxil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkanol- amino- vagy szulfo- csoporttal vagy halogénatommal vagy fenil-azo- csoporttal szubsztituáltak, míg fenil-azo- csoport- fenilgyűrűje 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, szulfo- vagy nitrocsoporttal vagy halogén- atommal adott esetben helyettesített;

Mej- jelentése króm- vagy kobaltatom.

7. Az 1–3. vagy 6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy anionos színezékként (IIa) általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol

D₁ és D₂ egymástól függetlenül adott esetben szulfo- és/vagy nitrocsoporttal szubsztituált 1-amino-2- hidroxi-naftalin, illetve szubsztituálatlan vagy az alábbi csoportokkal szubsztituált 2-amino-fenol: nitro-, szulfo-, metil-, metoxi-, metil-szulfonil- csoport, vagy adott esetben szulfo-, metil-, metoxi- vagy nitrocsoporttal vagy klóratommal szubsztituált fenil-azo- csoport;

K₁ és K₂ egymástól függetlenül adott esetben hidroxil-,

amino-, szulfo-, acetyl-amino-csoportokkal szubsztituált 1- vagy 2- naftol maradékot vagy adott esetben metil- vagy metoxi-, klór-, szulfo- vagy nitro- csoportokkal adott esetben helyettesített

5 fenil-azo-csoporttal szubsztituált rezorcin maradék; és a komplex színezék 1 vagy 2 szulfocsoportot tartalmaz.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy pigmentként kormot alkalmazunk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a 10–100 nm, előnyösen 20–50 nm közötti tartományba eső átlagos szemcseméretű korompigmentet használunk.

15 10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a színezőanyag keverékben az anionos színezék és a korompigment tömegarányát 90:10–60:40, előnyösen 80:20–70:30 közöttire állítjuk be.

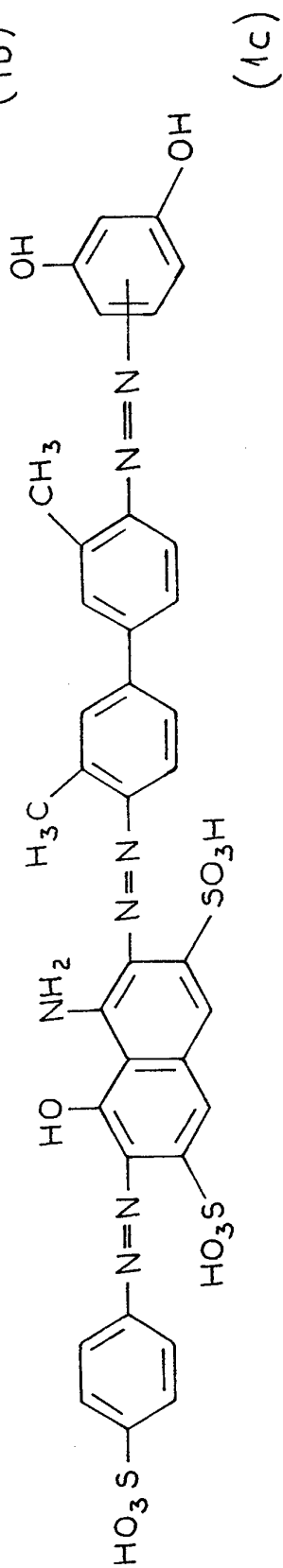
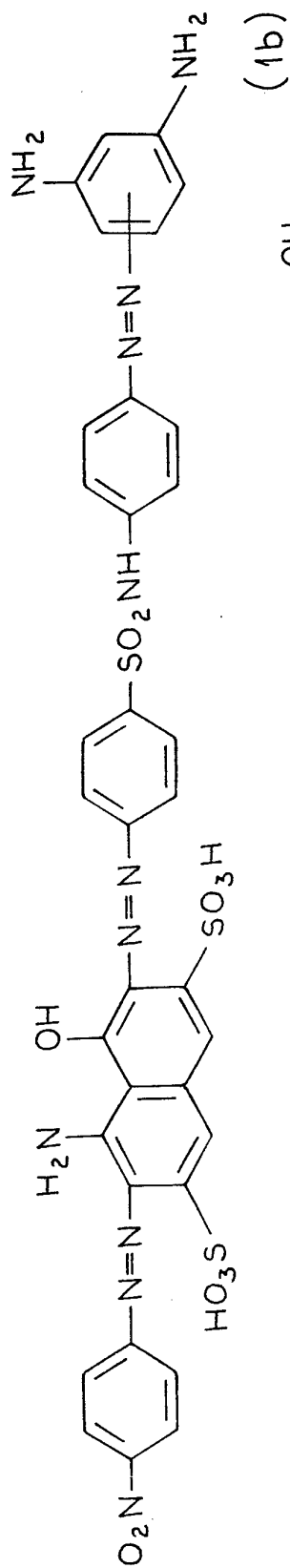
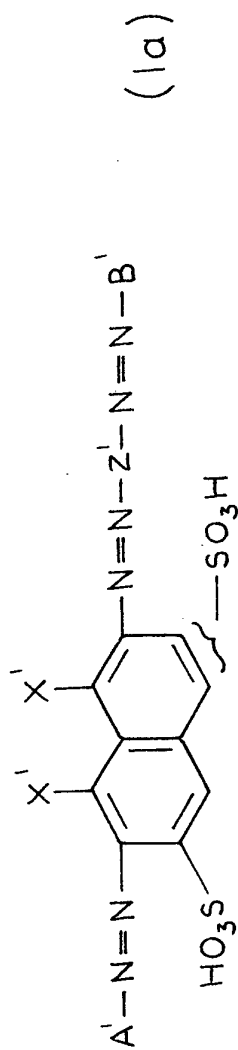
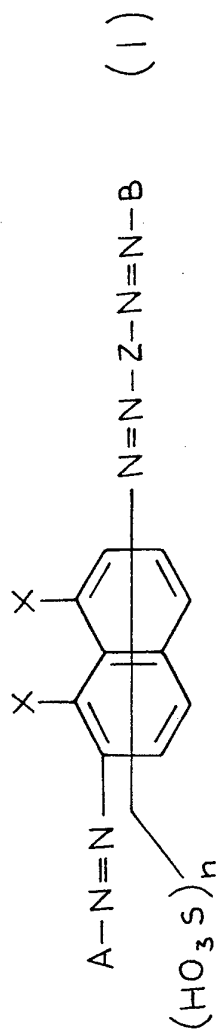
20 11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy színezőanyag keverékként a 4. igénypont szerinti (I) általános képletű, vagy a 6. igénypont szerinti (II) általános képletű anionos színezékből és korompigmentből álló keveréket alkalmazunk.

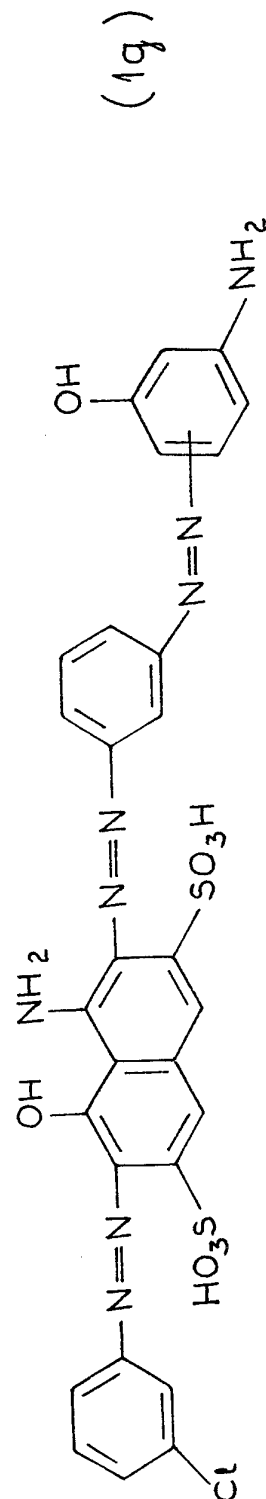
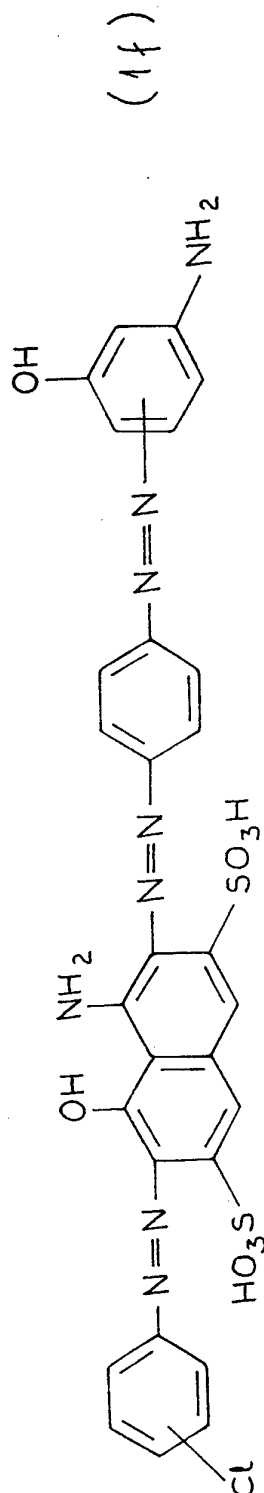
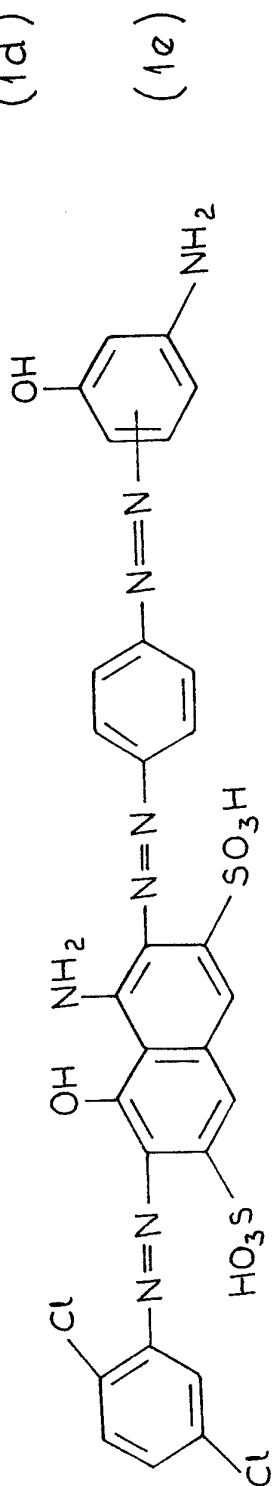
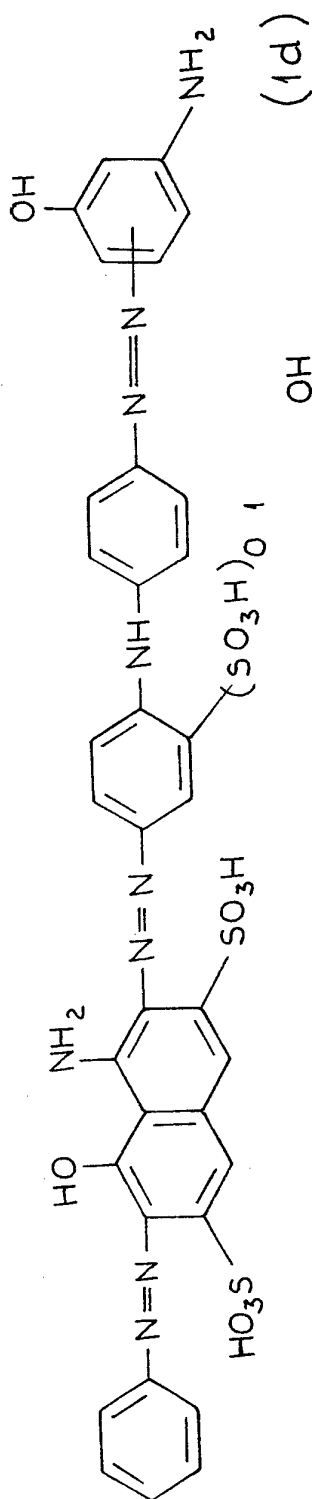
25 12. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy színezőanyag keverékként az 5. igénypont szerinti (Ia) vagy a 7. igénypont szerinti (IIa) általános képletű vegyületek körébe tartozó anionos színezékből és korompigmentből álló keveréket használunk, míg a komponensek tömegarányát 90:10–60:40, előnyösen 80:20–70:30 között választjuk meg.

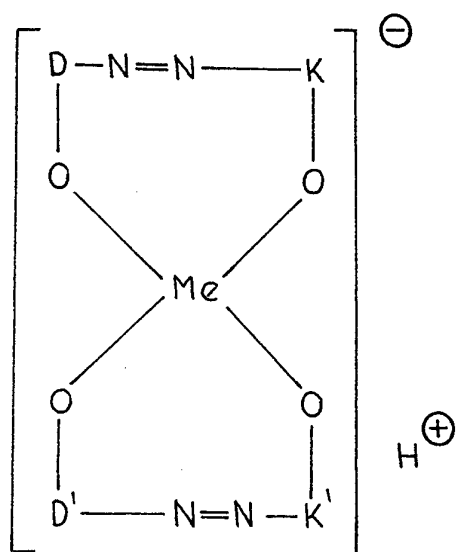
30 13. Színezőanyag keverék bőrök színezésére, azzal jellemezve, hogy az 1. igénypont szerinti vízdoldható anionos színezéket és pigmentet tartalmaz; 95:5–50:50 tömegarányban.

35 14. A 13. igénypont szerinti színezőanyag keverék, azzal jellemezve, hogy a 4. igénypont szerinti (I) általános képletű fekete anionos színezőanyagot vagy a 6. igénypont szerinti (II) általános képletű anionos színezéket – a helyettesítők jelentése megegyezik a 4. illetve a 6. igénypontokban megadottakkal – és korompigmentet tartalmaz; 95:5–50:50 tömegarányban.

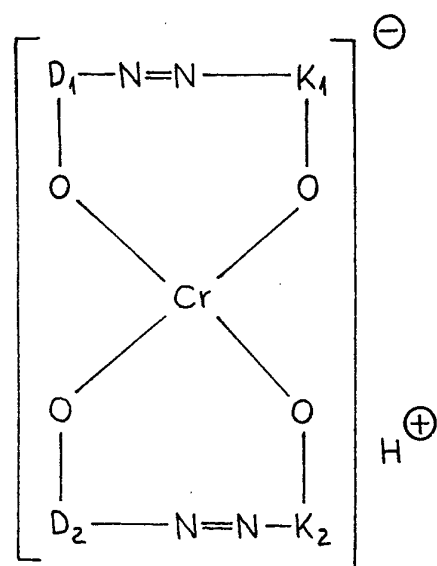
40 15. A 14. igénypont szerinti színezőanyag-keverék, azzal jellemezve, hogy (Ia) általános képletű – a helyettesítők jelentése az 5. igénypontban megadott – vagy a (IIa) általános képletű fekete anionos színezéket – a helyettesítők jelentése megegyezik a 7. igénypontokban megadottakkal – és korompigmentet tartalmaz, 90:10–60:40, előnyösen 80:20–70:30 tömegarányban.



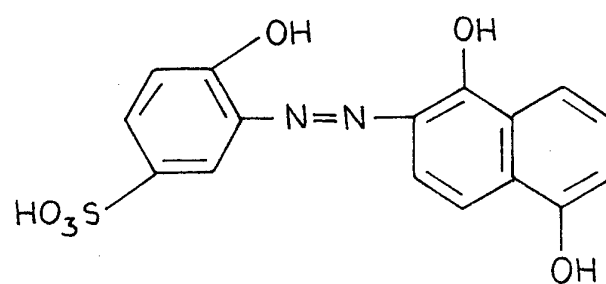




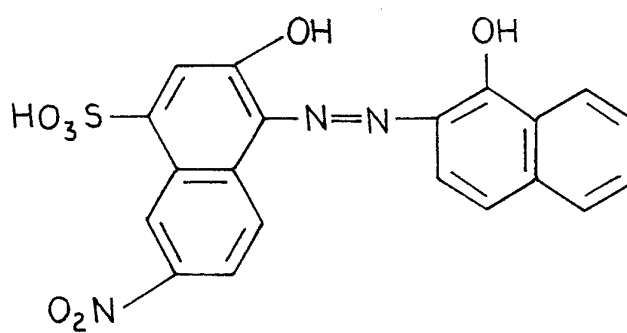
(II)



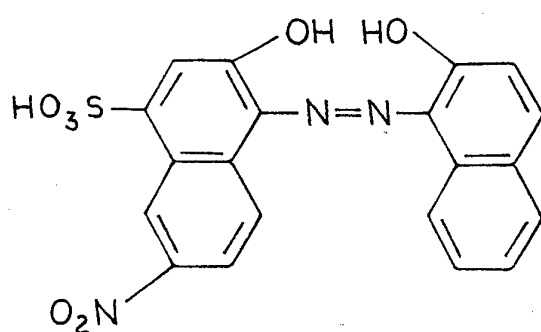
(IIa)



(2a)



(2b)



(2c)

