



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: **144366**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **07.03.1990**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1998 BOPI nr. **12/1998**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JP 75-125008, US 3877976,
GB 1397528

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **COMBINATUL DE CELULOZĂ ȘI HÂRTIE-ZĂRNEȘTI, POIANA BRAȘOV, RO;**

(73) Titular: **S.C. CELOHART S.A., ZĂRNEȘTI, RO; CSEH ALEXANDRU, TÂRGU MUREȘ, RO;**
FLORIAN ELVIRA, COMĂNEȘTI, RO;

(72) Inventatori: **MIHAI DANIELA, BRAȘOV, RO; TIMAR CRISTINA, BRAȘOV, RO; PETROVICI VALERIU,**
BRAȘOV, RO; HOGEA ȘTEFAN, BRAȘOV, RO; CHIȘ EUGEN, BRAȘOV, RO; POPESCU
ȘTEFAN, BRAȘOV, RO; LICĂ DUMITRU, GHIMBAV, RO; CSEH ALEXANDRU, TÂRGU
MUREȘ, RO; FLORIAN ELVIRA, COMĂNEȘTI, RO; GOGU ILEANA, BRAȘOV, RO;

(74) Mandatar:

(54) **COLORANȚI VEGETALI POLIFENOLICI, PENTRU LEMN**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la coloranți polifenolici, pentru lemn, sub formă de soluții apoase, ce conțin lignosulfonați tehnici de Ca, NH₄, Na, Al, Cr sau Fe, sau acid lignosulfonic tehnic liber, în concentrații cuprinse între 75 și 110 g/l, și adaosuri prestabilite, ce acoperă domeniul coloristic de la cafeniu

deschis la brun închis și cenușiu, și prezintă o rezistență superioară la acțiunea agenților chimici și a luminii, precum și o bună compatibilitate cu materialele peliculogene de finisare.

Revendicări: 13





(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **144366**

(61) Perfectionare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **07.03.1990**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1998 BOPI nr. **12/1998**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JP 75-125008, US 3877976,
GB 1397528

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **COMBINATUL DE CELULOZĂ ȘI HÂRTIE-ZĂRNEȘTI, POIANA BRAȘOV, RO;**

(73) Titular: **S.C. CELOHART S.A., ZĂRNEȘTI, RO; CSEH ALEXANDRU, TÂRGU MUREȘ, RO;**
FLORIAN ELVIRA, COMĂNEȘTI, RO;

(72) Inventatori: **MIHAI DANIELA, BRAȘOV, RO; TIMAR CRISTINA, BRAȘOV, RO; PETROVICI VALERIU,**
BRAȘOV, RO; HOGEA ȘTEFAN, BRAȘOV, RO; CHIȘ EUGEN, BRAȘOV, RO; POPESCU
ȘTEFAN, ZĂRNEȘTI, RO; LICĂ DUMITRU, GHIMBAV, RO; CSEH ALEXANDRU, TÂRGU
MUREȘ, RO; FLORIAN ELVIRA, COMĂNEȘTI, RO; GOGU ILEANA, BRAȘOV, RO;

(74) Mandatar:

(54) **COLORANȚI VEGETALI POLIFENOLICI, PENTRU LEMN**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la coloranți polifenolici, pentru lemn, sub formă de soluții apoase, ce conțin lignosulfonați tehnici de Ca, NH₄, Na, Al, Cr sau Fe, sau acid lignosulfonic tehnic liber, în concentrații cuprinse între 75 și 110 g/l, și adaosuri prestabilite, ce acoperă domeniul coloristic de la cafeniu

deschis la brun închis și cenușiu, și prezintă o rezistență superioară la acțiunea agenților chimici și a luminii, precum și o bună compatibilitate cu materialele peliculogene de finisare.

Revendicări: 13



Prezenta invenție se referă la coloranți vegetali polifenolici pentru lemn utilizați sub formă de compoziții apoase de colorare, pentru lemn masiv, plăci furniruite, lambriuri etc, care se folosesc la fabricarea mobilei sau a altor produse din lemn.

În scopul colorării lemnului cu soluții apoase este cunoscută folosirea soluțiilor apoase colorante obținute din coloranți minerali sau organici de sinteză, produse deficitare în sectorul de prelucrare a lemnului. Este cunoscută de asemenea utilizarea lignosulfonaților tehnici drept componente de cuplare pentru obținerea prin sinteză chimică a unor coloranți azoici. Această soluție presupune prelucrarea ulterioară a lignosulfatilor tehnici în procese chimice complexe cu consum de energie și materii prime energo-intensive derivate din resurse petrochimice deficitare. Se cunoaște de asemenea utilizarea acizilor lignosulfonici cu ioni de calciu, în mediu acid, pentru colorarea în profunzime a lemnului cu grosime mică, furnir, prin procedee complicate de încălzire la temperaturi ridicate de 145°C sau mai mari, urmate de uscări de lungă durată, prin care se realizează o polimerizare a acidului lignosulfonic în lemn rezultând o colorare a lemnului rezistentă la apă, dar această soluție nu este aplicabilă la colorarea lemnului prelucrat în produse finite de mobilă sau cu alte utilizări asemănătoare.

Problema pe care o rezolvă invenția de față, constă în definirea compozi-

țiilor de colorare pe bază de lignosulfonați tehnici utilizabile la colorarea lemnului, precizarea limitelor de concentrații pentru compozițiile de colorare pe bază de lignosulfonați tehnici, precum și caracterizarea culorilor suprafețelor lemnoase colorate cu coloranți conform invenției și a rezistențelor acestora la agenți chimici și la lumină.

Coloranții vegetali polifenolici pentru lemn, conform invenției, conține lignosulfonați tehnici de calciu, amoniu, sodiu, aluminiu, crom sau fier, sau acid lignosulfonic tehnic liber, în concentrații cuprinse între 75...110 g/l, adaosuri prestabilite, și apă rest, acoperă domeniul coloristic de la cafeniu deschis la brun închis și cenușiu definit în sistemul CIE prin valori ale coordonatelor tricromatice x,y de 0,336...0,409 respectiv 0,345...0,374 și ale luminozității Y între 7,00 și 26,00 și prezintă o rezistență la agenții chimici similară cu cea a coloranților minerali sau organici utilizați în domeniu, o rezistență superioară la lumină și o bună compatibilitate cu materiale peliculogene de finisare.

Coloranții, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- diversificarea gamei de coloranți pentru lemn;
- reducerea consumului de coloranți organici de sinteză și minerali utilizați în prezent, deficitari, prin înlocuirea acestora într-o gamă largă de rețete cu coloranții conform invenției;
- valorificarea superioară a lignosulfonaților tehnici din borhoturile ligno

sulfonice, reziduuri puternic poluante ale industriei de celuloză și hârtie.

În continuare se prezintă invenția în detaliu.

Coloranții vegetali polifenolici pentru lemn, conform invenției, se prezintă sub formă de soluții apoase pentru obținerea cărora se utilizează lignosulfonați tehnici din borhoturile lignosulfonice, produse reziduale rezultate la obținerea drojdiei furajere din cadrul fabricilor de celuloză sulfite sau din alte rezerve, ca bază de colorare, alături de alte adaosuri

specifice.

Coloranții conțin în principal lignosulfonați tehnici de calciu, amoniu, sodiu, aluminiu, crom și fier precum și sub forma acidă liberă din lignosulfonați și nu produse rezultate prin sinteză chimică complexă.

Caracterizarea principalelor tipuri de lignosulfonați tehnici utilizați în compoziția coloranților polifenolici vegetali, pentru colorarea lemnului este prezentată în Tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Tipul de lignosulfonat tehnic	Caracteristici fizico-chimice					
		Aspect	Culoare	Conținut de substanță uscată, min., %	Conținut de substanțe insolubile, max., %	Conținut de cenușă, min., %	pH (soluție apoasă 1%)
1	Lignosulfonat tehnic de calciu	Soluție	Brună	30-40	1	10	3,5-4,0
2	Lignosulfonat tehnic de amoniu	Pulbere	Cafenie	92	2	16	4,5-5,5
3	Lignosulfonat tehnic de sodiu	Pulbere	Galben-brună	92	1	20	6,0-8,0
4	Acid lignosulfonic tehnic	Soluție	Brună	30-40	-	-	-
5	Lignosulfonat tehnic de aluminiu	Pulbere	Cafenie	90	1	20	2,0-3,5
6	Lignosulfonat tehnic de fier	Pulbere	Cenușie	90-92	-	-	-

Se prezintă în continuare exemple concrete de realizare a invenției în

Tabelul 2 ce urmează.

Nr. de cod	Compoziții de colorare	Concentrația soluției apoase, g produs./l soluție	Caracterizarea culorii						Domeniul coloristic
			CIE (x,y,Y)			{L _{a1} :P _{C1} Y}			
			x	y	Y	L _{a1} nm	:P _{C1} %	Y	
1	Lignosulfonat tehnic de Calciu Acid sulfuric sol.0, 1%	85-95 10	0,387	0,369	24,67	583,1	36,1	24,67	Cafeniu-deschis
2	Lignosulfonat tehnic de Amoniu Acid azoic 0, 1n	95-105 8	0,409	0,371	23,07	584,2	40,7	23,07	Cafeniu-deschis
3	Lignosulfonat tehnic de Sodiu Acid sulfuric 0, 1n	100-110 5	0,402	0,374	25,93	583,6	39,8	25,93	Cafeniu-deschis
4	Acid lignosulfonic tehnic Acid acetic 0, 1n	75-85 6	0,386	0,365	18,25	582,4	33,6	12,38	Brun-gălbui
5	Lignosulfonat tehnic de Aluminiu Acid azoic 0, 1n	85-95 5	0,402	0,367	13,38	585,4	49,1	13,38	Brunroșcat
6	Lignosulfonat tehnic de Crom Acid sulfuric 0, 1n	95-105 10	0,395	0,368	16,69	583,6	36,6	16,69	Brun
7	Lignosulfonat tehnic de Fier Carbonat de sodiu anhidru	85-95 90-100	0,381	0,353	8,36	585,0	31,3	8,36	Brun-roșcat închis
8	Lignosulfonat tehnic de Fier Acid sulfuric 0, 1n	85-95 7	0,336	0,345	7,52	575,0	15,8	7,52	Cenușiu închis
9	Lignosulfonat tehnic de Amoniu, sol. 40% Roșu 485, sol. 1%	132,5 6,9	0,405	0,372	24,2	583,0	40,1	24,2	Cafeniu-deschis
10	Lignosulfonat tehnic de Aluminiu "Lisal", sol.33% Negru 4A, sol. 1% Roșu 485, sol. 1%	193,3 37,2 26,0	0,403	0,369	15,62	584,7	47,2	15,62	Cafeniu-gri de nuc
11	Acid lignosulfonic tehnic cu Fe3, sol. 29% Negru 4A, sol. 1% Roșu 485, sol. 1%	400,0 32,6 21,8	0,385	0,360	12,45	583,6	32,7	12,45	Negru cafeniu-gri intens
12	Acid lignosulfonic tehnic cu Fe3, sol. 30% Negru 4A, sol. 1% Roșu 485, sol. 1%	600,0 55,0 39,0	0,339	0,350	10,10	580,0	20,5	10,10	Negru cafeniu-gălbui intens

Datele privitoare la caracterizarea culorilor obținute cu aceste compoziții de colorare, coordonatele tricromatice x, y , mărimile specifice sistemelor monocromatice: lungimea de undă dominantă λ_D , puritatea colorimetrică P_C , luminozitatea Y , au fost determinate pe furnir de fag colorat cu compozițiile colorate apoase prezentate în Tabelul 2.

Prepararea compozițiilor de colorare se face printr-o tehnologie cunoscută de preparare a soluțiilor de colorare, prin ampastarea pulberilor în cantități conform Tabelului 2, cu circa 50 ml de apă încălzită la 90°C, diluarea cu apă fierbinte la 1 l urmată de o fierbere de cca 5 min și respectiv prin diluarea cu apă la concentrația de lucru a lignosulfonaților tehnici livrați sub formă de soluții apoase (acid lignosulfonic, lignosulfonat

de calciu).

Compozițiile sub formă de soluții apoase preparate au fost aplicate prin pensulare la un consum specific de 80...90 g sol/m² pe epruvete furniruite cu furnir estetic din lemn de fag, epruvete pe care s-au determinat proprietățile coloristice indicate mai sus și prezentate în Tabelul 2, iar rezistențele la agenți chimici, rezistente la lumină și compatibilitatea cu principalele materiale peliculogene de finisare a compozițiilor colorate conform invenției sunt prezentate în Tabelul 3. Toate aceste determinări s-au făcut comparativ cu o serie de rețete de colorare, utilizate în prezent, considerate ca etaloane și care sunt soluții clasice de colorare pe bază de coloranți organici de sinteză sau minerali naturali (baiț de nuc).

Tabelul 3

Compoziția de colorare	Rezistența la agenți chimici						Rezistența la lumină			
	Agentul 1		Agentul 2		Agentul 3		-	F ₁	F ₂	F ₃
	DE _{ab}	SG	DE _{ab}	SG	DE _{ab}	SG	SA	SA	SA	SA
Compoziții de colorare pe bază de coloranți vegetali polilignosulfonici										
1	6,23	2	8,91	1-2	10,24	1-2	5	4	6	7
2	5,31	2-3	9,60	1-2	3,34	3-2	6-7	6-7	6-7	6
3	8,78	2-1	7,98	2-1	0,74	5	5	6-7	6-7	7
4	4,40	3-2	4,01	3-2	1,08	5-4	4	4	6-7	6-7
5	2,26	4-3	7,52	2-1	9,29	1-2	6-7	6-7	6-7	7
6	5,21	2-3	8,00	2-1	4,24	3-2	5-6	6	6	6-7
7	4,92	2-3	11,69	1	20,05	1	6-7	7	7	6-7
8	5,09	2-3	4,53	2-3	22,38	1	6-7	4	7	7
9	5,60	2-3	9,10	2	3,80	3-2	6	6	6-7	6
10	3,57	4-3	7,95	2-1	9,00	2	7	7	7	6-7
11	4,65	3	5,65	2	5,60	3-4	5-6	5-6	6-7	6-7

Tabelul 3 (continuare)

12	4,85	3	6,20	2-3	3,80	3-4	4-5	5	6	6-7
Rețete de colorare, utilizate în prezent, considerate ca etaloane pentru comparație										
Etalon 1 Soluție cafenie pe bază de <u>coloranți de sinteză</u>	15,26	1	3,16	3	6,08	2	1-2	2	1	2-3
Etalon 2 Soluție cafenie pe bază de <u>baiț de nuc</u>	2,22	4-3	9,71	1-2	7,74	2-1	5	6-7	7	7

Alegerea agenților chimici pentru încercări s-a făcut ținând seama că utilizarea anumitor produse la colorarea lemnului este limitată de compatibilitatea acestora cu substanțe chimice ce vin în contact direct cu suprafața lemnoasă înainte sau imediat după colorare. Acestea pot fi substanțele ce se utilizează la decolorarea lemnului cum ar fi peroxozii anorganici (H_2O_2 , Na_2O_2) și acizi decoloranți (tartric, citric, oxalic), sau substanțele chimice ce intră în compoziția materialelor pelculogene de finisare (catalizatorul acid al unor lacuri, inițiatori peroxidici al altor lacuri, aciditatea ridicată a altor lacuri).

Ținând seama de aspectele prezentate, pentru compozițiile de colorare conform invenției s-au determinat rezistențele la: catalizatorul acid al lacurilor carbamidice (Agentul 1), inițiatorul peroxidic al lacurilor poliesterice (Agentul 2), aciditatea lacurilor nitrocelulozice (Agentul 3), acid acetic, acid oxalic, acid citric, acid tartric, apă oxigenată și peroxid de sodiu, hotărâtoare au fost primele trei încercări.

Aprecierea rezistențelor la agenții chimici menționați s-a făcut prin calcu-

larea diferențelor de culoare De_{ab} în sistemul CIELAB între proba încercată și proba martor pentru fiecare colorant și agent chimic în parte și colorarea acestor valori conform caracteristicilor colorimetrice normate ale Scării de gri pentru modificarea culorii (STAS 5658-73) în grade de rezistență pentru această scară (SG).

Rezistența la lumină a suprafețelor colorate s-a făcut conform STAS 8446-69 cu ajutorul unui aparat Xenotest pentru epruvete finisate și nefinisate, evaluarea rezultatelor făcându-se conform Scării de albastru și exprimându-se în garde de rezistență pe această scară (SA).

Analiza compatibilității, cu materiale pelculogene de finisare, a compozițiilor de colorare conform invenției, a avut în vedere următoarele aspecte:

- Aplicarea, duratele de uscare și aspectul peliculelor obținute;
- Modificarea culorii în urma finisării;

- Caracteristicile peliculelor uscate (aderența la suport, rezistența la căldură, rezistența la frig).

Aceste încercări au fost efectuate

pentru cele trei tipuri de finisaje uzuale:

F1 - grund nitrocelulozic și lac nitrocelulozic;

F2 - grund nitrocelulozic și lac carbamidic;

F3 - lac poliesteric.

Din rezultatele obținute prezentate în Tabelele 2 și 3 au reieșit următoarele:

- coloranții vegetali polifenolici pentru lemn, conform invenției, au rezistență la agenți chimici comparabile cu cele ale coloranților organici de sinteză și minerali utilizați în prezent;

- coloranții vegetali polifenolici pentru lemn, conform invenției, au rezistență net superioară față de cea a coloranților organici de sinteză și similară cu a băiului de nuc;

- coloranții vegetali polifenolici pentru lemn, conform invenției, sunt perfect compatibili cu materialele peliculogene de finisare.

Revendicări

1. Coloranți vegetali polifenolici, pentru lemn, sub formă de soluții apoase, cu conținut preponderent de lignosulfonați sau de acid lignosulfonic, tehnici, 30
cât și de adaosuri predeterminate de soluții diluate de acid sulfuric, azotic sau acetic, de carbonat de sodiu anhidru, sau de pigmenți roșii sau negrii, de nuanță și concentrație corespunzătoare, în 35
funcție de tipul lignosulfonatului și de domeniul coloristic care urmează să se obțină, **caracterizați prin aceea că**, conțin lignosulfonați de calciu, amoniu,

sodiu, aluminiu, crom sau fier, sau acid lignosulfonic tehnic liber, în concentrații cuprinse între 75...110 g/l, adaosuri prestabilite, și apă rest, acoperă domeniul coloristic de la cafeniu deschis la brun închis și cenușiu definit în sistemul CIE prin valori ale coordonatelor tricromatice x,y de 0,336...0,409 respectiv 0,345...0,374 și ale luminozității Y între 7,00 și 26,00 și prezintă o rezistență la agenții chimici similară cu cea a coloranților minerali sau organici de sinteză utilizați în domeniu, o rezistență superioară la lumină și o bună compatibilitate cu materiale peliculogene de finisare.

2. Colorant, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de cafeniu deschis definită în sistemul CIE prin $x=0,387$, $y=0,369$ și $Y=24,67$, conține 85...95 g/l lignosulfonat de calciu și un adaos de 10 g/l acid sulfuric soluție 0,1%.

3. Colorant, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de cafeniu deschis definită în sistemul CIE prin $x=0,409$, $y=0,371$ și $Y=23,07$, conține 95...105 g/l lignosulfonat tehnic de amoniu și un adaos de 8 g/l acid azotic 0,1n.

4. Colorant, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de cafeniu deschis definită în sistemul CIE prin $x=0,402$, $y=0,374$ și $Y=25,93$, conține 100...110 g/l lignosulfonat tehnic de sodiu și un adaos de 5 g/l acid sulfuric 0,1n.

5. Colorant, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de brun-gălbui, definită în sistemul CIE

prin $x=0,386$, $y=0,365$ și $Y=18,25$, conține 75...85 g/l acid lignosulfonic tehnic și un adaos de 6 g/l acid acetic 0,1n.

6. Colorant, conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de brun-roșcat definită în sistemul CIE prin $x=0,402$, $y=0,367$ și $Y=13,38$, conține 85...95 g/l lignosulfonat de aluminiu tehnic și un adaos de 5 g/l acid azotic 0,1n.

7. Colorant, conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de brun, definită în sistemul CIE prin $x=0,395$, $y=0,368$ și $Y=16,69$, conține 95...105 g/l lignosulfonat tehnic de crom și un adaos de 10 g/l acid sulfuric 0,1n.

8. Colorant, conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de brun roșcat închis definită în sistemul CIE prin $x=0,381$, $y=0,353$ și $Y=8,36$, conține 85...95 g/l lignosulfonat de fier tehnic și un adaos de 95...100 g/l carbonat de sodiu anhidru.

9. Colorant, conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de cenușiu închis definită în sistemul CIE prin $x=0,336$, $y=0,345$ și $Y=7,52$, conține 85...95 g/l lignosulfonat tehnic de fier și un adaos de 7 g/l acid sulfuric 0,1n.

10. Colorant, conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de cafeniu-deschis definită în sistemul CIE prin $x=0,405$, $y=0,375$ și

$Y=24,2$, conține 132 g/l soluție de lignosulfonat de amoniu tehnic, 40 % concentrație și un adaos de 6,9 g/l pigment roșu 485 soluție 1 %.

11. Colorant, conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de cafeniu-gri de nuc definită în sistemul CIE prin $x=0,403$, $y=0,369$ și $Y=15,62$, conține 193,3 g/l soluție de lignosulfonat de aluminiu, 33 % concentrație și adaosuri de 37,2 g/l pigment negru A și 26,0 g/l pigment roșu 485, ambii soluție 1 %.

12. Colorant, conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de negru-cafeniu gri intens, definită în sistemul CIE prin $x=0,385$, $y=0,360$ și $Y=12,45$, conține 400,0 g/l soluție de acid lignosulfonic tehnic cu Fe_3 , soluție 29 % concentrație și adaosuri de 32,6 g/l pigment negru 4A și 21,8 g/l pigment roșu 485, ambii soluție 1 %.

13. Colorant, conform revendicării

1, **caracterizat prin aceea că**, în nuanța de negru, cafeniu-gălbui intens, definită în sistemul CIE prin $x=0,339$, $y=0,350$ și $Y=10,10$, conține 600 g/l soluție de acid lignosulfonic tehnic cu Fe_3Cr , soluție 30 % concentrație și adaosuri de 55 g/l pigment negru 4A și 39 g/l pigment roșu 485, ambii soluție 1 %.

Președintele comisiei de examinare: **Ing. Marin Elena**

Examinator: **Ing. Panin Elena**

