



MD 3296 G2 2007.04.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3296⁽¹³⁾ G2

(51) Int. Cl.: C09C 1/04 (2006.01), C09C 1/34 (2006.01)
C04B 14/30 (2006.01), C01G 1/02 (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01), C01G 29/00 (2006.01)
C01G 30/00 (2006.01), C01G 37/02 (2006.01)
C01G 51/04 (2006.01), C01G 53/04 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2006 0178 (22) Data depozit: 2006.06.21	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.04.30, BOPI nr. 4/2007
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: SANDU Ion, RO; BOUNEGRU Tudor, MD; SANDU Ioan Gabriel, RO; ALEXANDRU Adrian, RO; SANDU Irina Crina Anca, RO; DIACONESCU Florin, RO; SANDU Andrei Victor, RO (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Procedeu de obținere a pigmentului verde, opac, foto- și termorezistent

(57) Rezumat:

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui pigment verde, opac, foto- și termorezistent, care poate fi utilizat la fabricarea pieselor de mozaic artistic sau a vopselelor apoase folosite în pictură sau la protecția suprafețelor.

Procedeul de obținere a pigmentului verde, opac, foto- și termorezistent include prepararea unei soluții din amestecul de săruri de Zn(II), Co(II), Cr(III) și Ni(II), luate într-un raport molar de 92:2:5:1, coprecipitarea lor, la agitare, la un pH de 8,0...8,5, cu o soluție de NH₄OH de 10N, stabi-

2
5 lizarea sistemului timp de 15...20 min, la temperatura de 60...80°C, cu adăugarea ulterioară a unei soluții acidulate de SbCl₃ și BiCl₃, într-un raport molar Zn(II):Sb(III):Bi(III) de 96:3:1. Totodată, precipitatul se filtrează, se usucă la temperatura de 150...160°C, timp de 4 ore, se calcinează la temperatura de 980...1020°C, timp de 0,5 ore și se macină până la dimensiunile particulelor de 0,01...0,05 mm.

Revendicări: 1

15

MD 3296 G2 2007.04.30

MD 3296 G2 2007.04.30

3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui pigment verde, opac, foto- și termorezistent, care poate fi utilizat la fabricarea pieselor de mozaic artistic sau a vopselelor apoase folosite în pictură sau la protecția suprafețelor.

5 Sunt cunoscute tehnologii clasice de obținere a pigmentilor minerali, care includ mărunțirea fină a materiei prime (bicromat de sodiu, sulf, cărbune, clorură de amoniu, ipsis, bicromat de amoniu) cu ajutorul morilor, după care amestecul obținut se calcinează în cuptor la temperaturi de 800...900°C. Pigmentul calcinat se răcește, se spală cu apă, se usucă, se macină și se utilizează pentru fabricarea mozaicurilor sau se dispersează în medii apoase sau materii grase pentru obținerea vopselelor apoase sau de ulei [1]. Dezavantajele acestor tehnologii constau în aceea că necesită materie primă minerală cu conținut constant de pigment, nu este posibilă obținerea unor culori constante din punct de vedere al nuanței.

15 Se cunoaște, de asemenea, procedeul de amestecare a pigmentilor de culoare albastră și galbenă, cu obținerea culorii verzi, cum este în cazul verdei de crom și a verdei de zinc, format prin amestecul albastrului de Prusia $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ cu cromatul de plumb PbCrO_4 în primul caz și cu cromatul de zinc ZnCrO_4 în al doilea caz [2]. Dezavantajele acestor pigmenți sunt rezistența redusă la acțiunea agenților chimici, la lumină și temperatură, culori mai puțin pure, cu putere de colorare și acoperire mică.

20 Este cunoscut procedeul de obținere a verdei de crom Cr_2O_3 din dicromat de sodiu și sulfat sau clorură de amoniu, amestecați în raport stoichiometric și calcinați la temperatura de 800...1100°C. La pigmentul obținut se adaugă 1...4% de modificador organic din șirul amidon, uree, ulei mineral ș.a. și 10% apă [3]. Dezavantajele procedurii sunt complexitatea ingredientelor folosite și aplicarea temperaturilor înalte.

25 Mai este cunoscut procedeul de obținere a unui pigment din oxizi anorganici dizolvați în soluții apoase de solvenți organici cu adăugarea unui agent de umezire [4]. Dezavantajele procedurii sunt numărul mare de etape și cheltuieli mari la realizarea lui.

30 Este cunoscut și procedeul de obținere a pigmentilor de diferite culori, inclusiv verde în baza oxizilor, hidroxizilor sau a cromafților cu adaos de surfactanți din șirul sărurilor anorganice sau a acizilor grași cu acidularea amestecului obținut cu acizi minerali [5]. Acești pigmenți au rezistență slabă la lumină, la agenții chimici și biochimici (ploi acide, apă, microorganisme), cât și la șocurile termice din procesele de glazurare.

35 Este cunoscut procedeul de obținere a pigmentului pentru ceramică prin calcinarea oxidului de staniu (II), oxizilor de stibiu (III) și (V) și a metavanadatului de amoniu [6]. Procedeul prevede calcinarea lor la temperaturi de 900...1400°C cu formarea unui pigment verde. Dezavantajul procedurii constă în faptul că pigmentul obținut are o transparență și o rezistență termică scăzută, cât și granulozitate neuniformă.

40 Este cunoscut, de asemenea, procedeul de obținere a pigmentilor în baza compușilor itriului și altor metale rare, care include amestecarea lor, dizolvarea în apă, evaporarea solventului, uscarea și calcinarea produsului [7]. Rezultatul invenției constă în obținerea pigmentilor cu o gamă largă de culori. Însă acest procedeu include un număr mare de etape, iar materia primă folosită este scumpă.

45 Cea mai apropiată soluție după esență și rezultatul revendicat este procedeul de obținere a pigmentului verde [8], care permite obținerea oxizilor dubli sau micști (verde de titan – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, verde cobalt sau verdele lui Reimman – $x\text{ZnO} \cdot y\text{CoO}$) și include formarea soluției apoase din sărurile de cobalt, crom, titan și zinc, luate în proporție de 1,0:(2,0...4,5):(0,05:1,0):(0,1...2,0), și coprecipitarea hidroxizilor obținuți cu o soluție bazică de 0,1...0,5 mol/L la un pH de 7...10, la o temperatură de până la 100°C. Precipitatul obținut este spălat, filtrat, uscat și calcinat la temperatura de 600...1000°C cu formarea pigmentului menționat. Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că nu este posibilă obținerea unui pigment standard, cu cromatică constantă și omogenă.

50 Problema pe care o soluționează prezenta invenție constă în elaborarea unui procedeu de obținere a unui pigment verde, opac, foto- și termorezistent, care poate fi utilizat atât la fabricarea vopselelor apoase pentru protecția suprafețelor, cât și a pieselor de mozaic artistic.

55 Procedeul, conform invenției, include prepararea unei soluții din amestecul de săruri de Zn(II), Co(II), Cr(III) și Ni(II), luate într-un raport molar de 92:2:5:1, coprecipitarea lor, la agitare, la un pH de 8,0...8,5, cu o soluție de NH_4OH de 10N, stabilizarea sistemului timp de 15...20 min, la temperatura de 60...80°C, cu adăugarea ulterioară a unei soluții acidulate de SbCl_3 și BiCl_3 , într-un raport molar Zn(II):Sb(III):Bi(III) de 96:3:1. Totodată, precipitatul se filtrează, se usucă la temperatura de 150...160°C, timp de 4 ore, se calcinează la temperatura de 980...1020°C, timp de 0,5 ore și se macină până la dimensiunile particulelor de 0,01...0,05 mm.

MD 3296 G2 2007.04.30

4

Rezultatul invenției constă în obținerea unui pigment verde, opac, cu granulometrie uniformă, cu putere de colorare și acoperire mare, cu rezistență chimică, foto- și termică ridicată, cu o bună conservare a culorii în timp la diverse medii climatice, cu o rată scăzută a degradării culorii (deplasare spre cenușiu).

Exemplu de realizare a invenției

5 Pentru obținerea unui kilogram de pigment de culoare verde, în 3L de apă deionizată sau distilată se adaugă, la agitare, 1250 g $ZnCl_2$, 50 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 200 g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ și 25 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. După dizolvarea completă a sărurilor, soluția se filtrează, apoi la agitare continuă moderată se adaugă în jet subțire soluția de NH_4OH de 10N, până la un pH de 8,0...8,5. Se verifică dacă precipitarea este completă. Sistemul eterogen obținut se stabilizează timp de 15...20 min, la temperatura de 60...80°C, în vederea maturării cristalelor, apoi după răcire la temperatura camerei, la agitare ușoară, se adaugă în jet subțire 0,5 L soluție apoasă, care conține 68g $SbCl_3$ și 32g $BiCl_3$, ușor acidulată cu HCl pentru dehidrolizare. După adăugarea soluției ce conține ioni de Sb^{3+} și Bi^{3+} se verifică pH-ul, care nu trebuie să coboare sub valoarea de 7,5. Corectarea pH-ului se face prin adăugarea unei soluții de NH_4OH 25%. După filtrare, precipitatul se usucă la temperatura de 150...160°C, timp de 4 ore, apoi se calcinează la temperatura de 15 980...1020°C, timp de 0,5 ore. După răcire produsul se macină fin și se cerne printr-o sită cu dimensiunile ochiurilor de 0,01...0,05 mm, după care poate fi utilizat la fabricarea vopselelor apoase sau în calitate de pigment la glazurare.

20

(57) Revendicare:

Procedeu de obținere a pigmentului verde, opac, foto- și termorezistent, care include prepararea unei soluții din amestecul de săruri de Zn(II), Co(II) și Cr(III), coprecipitarea lor cu o soluție bazică la agitare, filtrarea, uscarea, calcinarea produsului format și măcinarea lui, **caracterizat prin aceea că** amestecul conține suplimentar săruri de Ni(II), într-un raport molar Zn(II):Co(II):Cr(III):Ni(II) de 92:2:5:1, coprecipitarea se efectuează la un pH de 8,0...8,5, cu o soluție de NH_4OH de 10N, urmată de o stabilizare timp de 15...20 min, la temperatura de 60...80°C și adăugarea unei soluții acidulate de $SbCl_3$ și $BiCl_3$, într-un raport molar Zn(II):Sb(III):Bi(III) de 96:3:1, precipitatul obținut se usucă la temperatura de 150...160°C, timp de 4 ore, se calcinează la temperatura de 980...1020°C, timp de 0,5 ore și se macină până la dimensiunile particulelor de 0,01...0,05 mm.

30

(56) Referințe bibliografice:

1. Orban N. Pigmenți anorganici. București, Editura Tehnică, 1971, p. 170
2. Sandu I., Sandu I.C.A. Chimia conservării și restaurării operelor de artă. Iași, Ed. Corson, Vol. II, 2002, p. 524
3. GB 1522051 1978.08.23
4. GB 1188670 1970.04.22
5. GB 917947 1963.02.13
6. GB 1235058 1971.06.09
7. EP 0613930 A1 1994.09.07
8. JP 9100120 1997.04.15

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

CIOCĂRLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2006 0178		
(22) Data depozit: 2006.06.21		
(51) ^s : Int.Cl: <i>C09C 1/04</i> (2006.01) <i>C09C 1/34</i> (2006.01) <i>C04B 14/30</i> (2006.01) <i>C01G 1/02</i> (2006.01) <i>C01G 9/02</i> (2006.01) <i>C01G 29/00</i> (2006.01) <i>C01G 30/00</i> (2006.01) <i>C01G 37/02</i> (2006.01) <i>C01G 51/04</i> (2006.01) <i>C01G 53/04</i> (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de obținere a pigmentului verde, opac, foto- și termorezistent (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : Limba română: „pigment verde”, fotorezistent, termorezistent Limba engleză: „green pigment”, photoresistant, thermotolerant.		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD 1995-2006 EA 1995-2006 SU 1970-1992 inclusiv și colecția „nepublică”		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Orban N. Pigmenți anorganici. București, Editura tehnică, 1971, p. 170	1
A	2. Sandu I., Sandu I.C.A. Chimia conservării și restaurării operelor de artă. Iași, Ed. Corson, Vol. II, 2002, p. 524	1
A	3. GB 1522051 1978.08.23	1
A	4. GB 1188670 1970.04.22	1
A	5. GB 917947 1963.02.13	1
A	6. GB 1235058 1971.06.09	1
A	7. EP 0613930 1994.09.07	1
A	8. JP 9100120 1997.04.15	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un		& - document care face parte din aceeași familie de

act de folosire, la o expunere sau orice altă	documente
Data finalizării documentării	23.02.2007
Examinatorul	CIOCARLAN Alexandru