



MD 4328 B1 2015.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4328** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *C09B 26/06* (2006.01)
C07F 9/00 (2006.01)
C07C 337/08 (2006.01)
C07C 251/02 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2014 0029 (22) Data depozit: 2014.03.25	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2015.02.28, BOPI nr. 2/2015
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: COCU Maria, MD; MANOLE Ștefan, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

MD 4328 B1 2015.02.28

(54) Colorant pentru polimerii termoplastici

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la aplicarea compusului coordinativ al vanadiului (IV) în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.

Conform invenției, se revendică aplicarea 8-(1',2'-naftil)-1-fenil-3-metil-6-tiometil-4,5,7-

2
triazanona-1,3,5,7-tetraenato(-)-1,1'-diolato(-)-O¹, O^{1'}, N⁴, N⁷-vanadil(II) în calitate de colorant de culoare bordo-cărămizie pentru polimerii termoplastici.

Revendicări: 1

(54) Dye for thermoplastic polymers**(57) Abstract:**

1
The invention relates to the use of vanadium(IV) coordinative compound as a dye for thermoplastic polymers.

According to the invention, the use of 8-(1',2'-naphthyl)-1-phenyl-3-methyl-6-

2
thiomethyl-4,5,7-triazanone-1,3,5,7-tetraenato(-)-1,1'-diolato(-)-O¹, O^{1'}, N⁴, N⁷-vanadyl(II) is claimed as a claret-brick-colored dye for thermoplastic polymers.

Claims: 1

(54) Краситель для термопластичных полимеров**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к применению координационного соединения ванадия(IV) в качестве красителя для термопластичных полимеров.

Согласно изобретению, заявляется применение 8-(1',2'-нафтил)-1-фенил-3-

2
метил-6-тиометил-4,5,7-триазанон-1,3,5,7-тетраенато(-)-1,1'-диолато(-)-O¹, O^{1'}, N⁴, N⁷-ванадил (II) в качестве красителя бордово-кирпичного цвета для термопластичных полимеров.

П. формулы: 1

Descriere:

Invenția se referă la aplicarea compusului coordinativ al vanadiului (IV) în calitate de colorant pentru polimerii termoplastici.

5 In prezent sunt înaintate cerințe foarte mari și foarte variate față de coloranții utilizați în industrie. Scopul principal al utilizării coloranților este de a obține materiale cu diverse nuanțe ale culorii. În plus, o mare importanță o are reproductibilitatea colorării materialului, stabilitatea intensității culorii, rezistența mare a culorii (rezistență atmosferică și chimică), precum și securitatea ecologică și toxicologică a materialelor colorate. La utilizarea coloranților este important ca aceștia să fie miscibili și

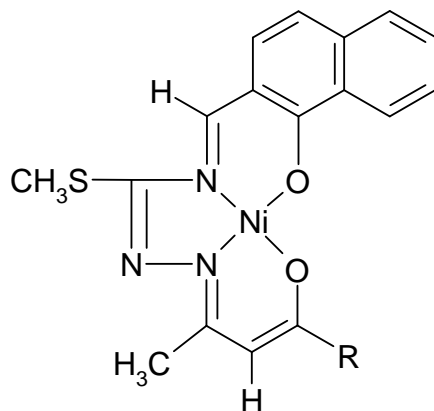
10 compatibili fizic și chimic cu polimerii supuși colorării și cu aditivii din componența acestora. De asemenea, atunci când se selectează coloranții se ține cont de rezistența lor la coroziune, stabilitatea termică, rezistența la comprimare și deformare etc.

Este cunoscută aplicarea în calitate de coloranți pentru masele plastice a compușilor organici (compuși ftalocianici, dicetopirolici, azo-, diazo-, indigo-), anorganici (oxizii metalelor, unele săruri) și mai puțin a compușilor coordinativi [1].

Dezavantajul acestora constă în aceea că pentru colorarea maselor plastice sunt necesare cantități mari de colorant, adesea termostabilitatea lor nu satisface cerințele tehnologice de colorare și prelucrare a maselor plastice colorate.

20 Sinteza compușilor chimici cu proprietăți coloristice, termostabilitate înaltă necesară proceselor tehnologice, fotostabilitate, luminiscență migrațională și consumul mic pentru o intensitate pronunțată și diferite nuanțe ale culorii rămâne o problemă actuală.

25 În calitate de cea mai apropiată soluție servește aplicarea compușilor coordinativi ai nichelului(II) - [8-(1', 2'-naftil)-1-R-(CH₃, C₆H₅)-3-metil-6-tiometil-4,5,7-triazaocta-1,3,5,7-tetraenato(-)-1,1'-diolato(-)O, O', N⁴, N⁷] nichel(II), care colorează polistirozul și polietilena în culoare bordo [2].

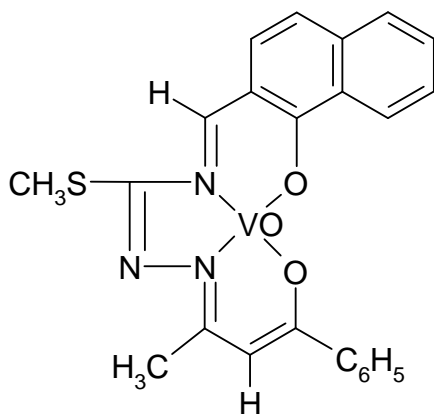


R=CH₃ (T_{des.}=250 C)

R=C₆H₅ (T_{des.}=320 C)

30 Problema pe care o rezolvă invenția constă în extinderea diversității coloranților utili pentru colorarea și prelucrarea maselor plastice în baza compușilor coordinativi prin intermediul varierii aducților (naftil-, metil- ai fragmentului acetilacetonc).

35 Problema se rezolvă prin aceea că se propune aplicarea 8-(1',2'-naftil)-1-fenil-3-metil-6-tiometil-4,5,7-triazanona-1,3,5,7-tetraenato(-)-1,1'-diolato(-)O¹, O¹, N⁴, N⁷-vanadil(II) cu formula:



in calitate de colorant de culoare bordo-cărmizie pentru polimerii termoplastici.

5 Compusul menționat se deosebește de compusul proxim prin natura metalului și reprezintă un praf cristalin fin de culoare cafenie închisă pronunțată, insolubil în apă, puțin solubil în cloroform, dimetilsulfoxid.

Metoda de obținere a compusului

10 La soluția formată din 1 mmol (0,40 g) S-metilizotiosemicarbazonă a benzoilacetonei în 25 ml metanol se adaugă soluțiile formate din 1 mmol (0,17 g) 1-hidroxi-2-naftaldehidă dizolvată în 25 ml metanol, 5 ml trietilamină și 1 mmol (0,22 g) $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dizolvat în 5 ml apă distilată. După refluxare pe o baie marină timp de 1...1,5 ore apare un precipitat cristalin de culoare brună. Se obțin 0,25 g cristale de culoare cafenie. Randamentul constituie 33,2% (Cocu M., Grădinaru J., Revenco M., Rybak-Akimova E., Gărbălău N. Template synthesis and investigation of some 3d-

15 elements coordination compounds with tetradentate ligands derived from alkylated thiosemicarbazide. Chemistry Journal of Moldova. General Industrial and Ecological Chemistry, 2008, 3(2), p. 38-46).

Anterior a fost studiată influența compusului coordinativ asupra procesului de biosinteză a enzimelor pectolitice de către tulpina fungică *Penicillium viride*. S-a stabilit că compusul adăugat în mediul de cultivare în concentrație de 5 mg/l contribuie la creșterea activității pectolitice cu 14,3% față de martor (Cocu M., Clapco S., Gărbălău N., Grădinaru J., Deseatnic A. Synthesis and biological study of Ni(II), Cu(II) and VO(II) $[\text{N}_2\text{O}_2]$ Schiff base complexes derived from S-methylisothiosemicarbazide. Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering- RICCCE XIV. Bucharest, Romania, September, 2005, p.51-53).

20

25 Rezultatul invenției revendicate constă în aplicarea unui nou colorant pentru masele plastice, care posedă proprietăți ce satisfac cerințele tehnologice de colorare și prelucrare a maselor plastice colorate, o termostabilitate cu mult mai înaltă (365°C) decât cel proxim (320°C), ce permite prelucrarea polimerilor la temperaturi înalte, o fotostabilitate înaltă (7 puncte) în ton intens.

30

Testarea compușilor chimici de acest tip în calitate de pigmenți pentru colorarea maselor termoplastice ne demonstrează că asupra culorii compușilor radical influențează natura metalului generator de complex, și anume Ni(II) – bordo (MD 2881), Co(II) – verzuie cu nuanță galbenă (MD 3431), Cu(II) – bordo cu nuanță galbenă (MD 3915).

35

Au fost cercetate proprietățile coloristice ale compusului coordinativ al vanadiului(IV). Testarea compusului cu referință la proprietățile coloristice a fost efectuată în aceleași condiții și concentrații ca și compusul conform celei mai apropiate soluții pentru a putea compara rezultatele obținute (vezi tabelul).

40

Caracteristica coloranților

Colorantul	Termostabilitatea, °C	Stabilitatea la lumină, puncte	Culoarea polistirenului*	Culoarea polietilenei colorate*	Uniformitatea colorării*	Consumul coloranților, g/100 g polimer							
						Polistiren				Polietilenă			
						Bloc		De emulsie, de suspensie		Densitate întă		Densitate joasă	
						Ton mediu	Ton intens	Ton mediu	Ton intens	Ton mediu	Ton intens	Ton mediu	Ton intens
I	320	7	Bordo	Bordo	Uniformă	0,004- 0,008	0,040 - 0,100	0,008- 0,010	0,020 - 0,050	0,001- 0,0025	0,010- 0,025	0,001- 0,0025	0,010 - 0,020
III	365	7	Bordo- cărămizie	Bordo- cărămizie	Uniformă	0,004- 0,008	0,040 - 0,100	0,008- 0,010	0,020 - 0,050	0,001- 0,003	0,010- 0,030	0,001- 0,003	0,010 - 0,030

I – colorantul conform celei mai apropiate soluții

II – colorantul conform invenției.

5

*Culoarea și uniformitatea colorării pieselor au fost apreciate vizual.

Analiza rezultatelor obținute demonstrează că înlocuirea nichelului în compusul celei mai apropiate soluții cu oxovanadiul nu influențează semnificativ asupra culorii compusului. Spectrele de absorbție în regiunea vizibilă ne confirmă această viziune, iar maximumul benzilor de absorbție și intensitatea lor ($\lambda_{\text{I}}/\log \varepsilon_{\text{I}} - 548/3.520, 481/3.922, 405/3.720; \lambda_{\text{II}}/\log \varepsilon_{\text{II}} - 555/3.770, 489/3.981, 408/3.990$) foarte puțin diferă.

10

Testarea compusului propus în calitate de colorant în invenția revendicată a fost realizată în condiții de laborator. Rezultatele testării demonstrează că colorantul revendicat este compatibil cu polietilena și polistirenul datorită adeziunii la polimer, deci nu sunt necesari agenți suplimentari pentru prelucrarea granulelor.

15

În rezultatul testării colorantului s-au obținut mostre de o culoare uniformă bordo-cărămizie, transparente, cu un ton mediu și intens. Consumul colorantului variază în dependență de profunzimea tonului mostrelor.

Colorantul conform invenției manifestă o termostabilitate cu mult mai înaltă (365°C) decât colorantul conform celei mai apropiate soluții (320°C), ce permite prelucrarea polimerilor la temperaturi înalte, o fotostabilitate înaltă (7 puncte) în ton intens.

20

Deci, concomitent cu compusul coordinativ al nichelului (II), pentru colorarea în bordo-cărămizie a maselor termoplastice poate fi folosit și compusul coordinativ al vanadiului(IV), care are o termostabilitate mai înaltă. Natura metalului nu influențează culoarea colorantului.

25

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

Colorarea polistirenului. Polistirenul în blocuri granulat de emulsie sau de suspensie se amestecă în prealabil cu colorant într-un reactor dotat cu termometru, agitator și robinet pentru a fuziona în formă. Amestecul se încălzește la agitare până la topirea componentelor, apoi se fuzionează în forma necesară.

30

La dozarea a 0,004...0,008 părți de masă a colorantului cu 100 părți de masă a polistirenului se obțin piese transparente de culoare bordo-cărămizie, uniform vopsite, iar la folosirea a 0,04...0,10 părți de masă a colorantului la 100 părți de masă a polimerului se obțin piese cu nuanță deplină.

35

Exemplul 2

Colorarea polietilenei. Polietilena granulată cu o densitate mică sau mare se amestecă cu colorant și se prelucrează conform procedurii revendicate.

La dozarea a 0,001...0,003 părți de masă a colorantului cu 100 părți de masă a polietilenei se obțin piese transparente de culoare bordo-cărămizie, tonul deplin se obține la dozarea a 0,010...0,030 părți de masă a colorantului la 100 părți de masă de polietilenă.

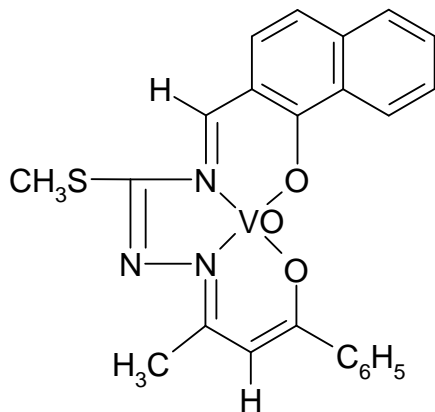
40

(56) Referințe bibliografice citate in descriere:

1. Мартин Бастиан. Окрашивание пластмасс. Санкт-Петербург, Профессия, 2011, p. 107
2. MD 2881 F1 2005.10.31

(57) Revendicări:

Aplicare a 8-(1',2'-naftil)-1-fenil-3-metil-6-tiometil-4,5,7-triazanona-1,3,5,7-tetraenato(-)-1,1'-diolato(-)-O¹, O^{1'}, N⁴, N⁷-vanadil(II) cu formula:



in calitate de colorant de culoare bordo-cărămizie pentru polimerii termoplastici.

Șef Secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVIȚCHI Svetlana

Redactor:

LOZOVANU Maria