



(51) МПК  
*C09C* 3/04 (2006.01)  
*C01G* 39/00 (2006.01)  
*C01F* 17/00 (2006.01)  
*C08J* 3/20 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011143352/05, 29.03.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 29.03.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 27.03.2009 IN 623/DEL/2009

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2013 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 10.05.2014 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: S.PANDITA. *Bulletin of material science*, vol. 24, 5, 1 october 2001, p. 435-440. BRIXNER L.H. et al. Ln<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-type rare earth molybdates-Preparation and lattice parameters.- *Journal of solid state chemistry*, Orlando, FL, US, v.5, no.2, 01.09.1972, p. 186-190. US 2008/247933 A1, 09.10.2008. RU 2108355 C1, 10.04.1998. RU 2315072 C1, 02.01.2008

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 27.10.2011

(86) Заявка РСТ:  
 IN 2010/000195 (29.03.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2010/109493 (30.09.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
 ООО "Юридическая фирма Городиский и  
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

РЕДДИ Мундлапуди Лакшмипатхи (IN)

(73) Патентообладатель(и):

КАУНСИЛ ОФ САЙЕНТИФИК ЭНД  
 ИНДАСТРИАЛ РИСЕРЧ (IN)

(54) ПОЛУЧЕНИЕ ЗЕЛЕННОГО КРАСИТЕЛЯ ИЗ СМЕШАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И МОЛИБДЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НЕГО

(57) Реферат:

Изобретение относится к новому неорганическому зеленому пигменту для окрашивания различных материалов. Пигмент имеет формулу RE<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, где RE - смешанные редкоземельные (РЗ) металлы в количестве 66,66 мол.%, Мо - молибден в количестве 33,34 мол.%.

Смешанные РЗ металлы являются смесью РЗ элементов с атомным номером от 57 до 66. Они содержат, по меньшей мере, лантан 43-45 масс.%, неодим 33-35 масс.%, празеодим 9-10 масс.%, самарий 4-5 масс.% и другие РЗ элементы, выбранные из церия, диспрозия, гадолия, европия, тербия и иттрия в количестве 5 масс.%.

Пигмент получают смешением твердых фаз карбоната указанной смеси РЗ элементов и гептамолибдата аммония, прокаливанием смеси при 900-1100°С 3-6 часов со скоростью нагрева 10°С/мин и дальнейшим измельчением.

Изобретение обеспечивает получение экологически безопасного и экономически эффективного зеленого пигмента для получения термостойких покрытий на различных субстратах. 3 н. и 6 з.п. ф-лы, 4 ил., 4 пр.

R U 2 5 1 5 3 3 1 C 2

R U 2 5 1 5 3 3 1 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C09C* 3/04 (2006.01)  
*C01G* 39/00 (2006.01)  
*C01F* 17/00 (2006.01)  
*C08J* 3/20 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011143352/05, 29.03.2010

(24) Effective date for property rights:  
29.03.2010

Priority:

(30) Convention priority:  
27.03.2009 IN 623/DEL/2009

(43) Application published: 10.05.2013 Bull. № 13

(45) Date of publication: 10.05.2014 Bull. № 13

(85) Commencement of national phase: 27.10.2011

(86) PCT application:  
IN 2010/000195 (29.03.2010)

(87) PCT publication:  
WO 2010/109493 (30.09.2010)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):  
REDDI Mundlapudi Lakshmipatki (IN)

(73) Proprietor(s):  
KAUNSIL OF SAJENTIFIK EhND  
INDASTRIAL RISERCh (IN)

(54) **PRODUCING GREEN DYE FROM MIXED RARE-EARTH AND MOLYBDENUM COMPOUNDS AND METHOD OF MAKING SURFACE COATINGS THEREFROM**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a novel inorganic green pigment for dyeing different materials. The pigment has the formula  $RE_2MoO_6$ , where RE denotes mixed rare-earth metals in amount of 66.66 mol %, Mo denotes molybdenum in amount of 33.34 mol %. The mixed rare-earth metals are a mixture of rare-earth elements with atomic number from 57 to 66. The metals include at least 43-45 wt % lanthanum, 33-35 wt % neodymium, 9-10 wt % praseodymium, 4-5 wt % samarium and other rare-earth elements selected from

cerium, dysprosium, gadolinium, europium, terbium and yttrium in amount of 5 wt %. The pigment is obtained by mixing solid phases of a carbonate of said mixture of rare-earth elements and ammonium heptamolybdate, calcining the mixture at 900-1100°C for 3-6 hours while heating at a rate of 10°C/min, followed by grinding.

EFFECT: invention enables to obtain an environmentally safe and cost-effective green pigment for making heat-resistant coatings on different substrates.

9 cl, 4 dwg, 4 ex

## ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к новому неорганическому зеленому красителю, имеющему общую формулу  $RE_2MoO_6$  (где RE является смешанными редкоземельными металлами и Mo является молибденом), состоящему из смешанных редкоземельных соединений и молибдена, и способу получения поверхностных покрытий из него. Смешанные редкоземельные соединения выбирали из карбонатов редкоземельных элементов, имеющих атомный номер в диапазоне от 57 до 66 и имеющих в составе: лантан в диапазоне 43-45 масс.%, неодим в диапазоне 33-35 масс.%, празеодим в диапазоне 9-10 масс.%, самарий в диапазоне 4-5 масс.%, другие редкоземельные элементы - не более 5 масс.% и молибдат аммония. Более конкретно настоящее изобретение представляет собой продукт и способ для получения неорганического зеленого красителя из смешанных редкоземельных соединений без выделения индивидуальных редкоземельных элементов и, таким образом, получают зеленый краситель с наименьшими затратами. В перспективе изобретение может применяться в производстве красителей для получения экологически безопасного, с наименьшими затратами, экономически жизнеспособного зеленого красителя для применения в поверхностных покрытиях.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Неорганические красители широко применяют в различных областях, таких как краски, пластмассы, керамика, резина, эмали и стекла. Эти пигменты могут придавать красящие свойства и защищать покрытия от воздействия видимого, а также ультрафиолетового и инфракрасного света.

Для таких применений их свойства, такие как химическая и термическая стабильность, способность диспергироваться, насыщенность цвета, сила оттенка и укрывистость или маскирующая способность, являются особенно важными критериями, которые принимаются во внимание при выборе подходящего красителя. К сожалению, неорганические красители, которые являются подходящими для таких применений и которые на сегодняшний день активно применяются в промышленном масштабе, обычно содержат токсичные металлы (кадмий, свинец, хром и кобальт) (см. публикации "High Performances Pigments," ed. by H. M. Smith, Wiley-VCH, Weinheim, 2002). Цветовая гамма красных и желтых неорганических красителей полностью покрывается за счет сульфоселенидов кадмия. В синем и зеленом диапазоне помимо ультрамариновых пигментов преимущественно предлагаются пигменты кобальта и хрома. Применение вышеупомянутых пигментов становится все более и более строго контролируемым или даже запрещенным в соответствии с законодательством многих стран из-за их токсичности, которая, как широко известно, очень высока. Таким образом, продолжает существовать серьезная экономическая и индустриальная потребность для замены их неорганическими красителями, лишены вышеупомянутых неблагоприятных факторов и недостатков. Редкоземельные элементы предлагают широкую возможность развития экологически безопасных вариантов для многих красителей, на которые наложены экологические запреты. Редкоземельные элементы из-за их уникальной электронной конфигурации, частично заполненных f-орбиталей, проявляют необычные магнитные и оптические свойства. Интенсивное окрашивание материалов на основе редкоземельных элементов может являться, главным образом, результатом взаимодействия передачи заряда между донором и акцептором, причем ион металла играет обычно роль акцептора. Присадки на основе редкоземельных элементов в смешанной оксидной системе дают возможность корректировать относительную спектральную чувствительность посредством управления шириной энергетических зон и явлением делокализации в проводимости и валентных зонах. Таким образом, это

явление предлагает возможности создания красителей для конкретных применений.

Однако разделение редкоземельных элементов создает сложную задачу в области научных основ разделения ввиду их близких физических и химических свойств. Это, в свою очередь, приводит к высокой стоимости получения чистых редкоземельных элементов. Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает экономическую возможность для использования в промышленности редкоземельных элементов, благодаря применению смешанных редкоземельных соединений для производства зеленого красителя.

Чистые редкоземельные оксиды/соединения широко использовались для производства широкого ассортимента промышленных красителей. В патентном документе US 6582814, June 24, 2003 описывается новый способ синтеза оксидных пигментов редкоземельных переходных металлов, имеющих общую формулу  $(RE_xTm)_y$ , где RE является редкоземельным элементом, Tm является переходным металлом, x - в диапазоне от 0,08 до 12 и y - в диапазоне от x+1 до 2x+2, для применения в пластмассах, красках, покрытиях, стеклянных эмалях и других материалах, имеющих различные преимущества перед традиционными пигментными рецептурами. Однако в этом способе зеленые пигменты получают, применяя токсичные металлы, такие как хром.

Термически и химически стабильные и нетоксичные неорганические пигменты/красители, обычно зеленые и хорошо подходящие для окрашивания большого ассортимента различных материалов и субстратов, например пластмасс, керамики и т.д., содержащие, по меньшей мере, один смешанный оксид формулы  $Y_2BaCuO_5$ ,  $Sm_2BaCuO_5$  и  $Yb_2BaCuO_5$ , были описаны в патентном документе US 6284033, September 4, 2001.

Новые экологически безопасные зеленые пигменты, полученные на основе системы Ca-Nd/Y-S для вышеупомянутого применения, в продолжение им были успешно заявлены в других публикациях для применения в пластмассах и красках (см. публикации M.D. Hernandez-Alonso, A. Gomez-Herrerob, A.R. Landa-Canovas, A. Duran, F. Fernandez-Martinez, L.C. Otero-Diaz, J. Alloys Compounds. 2001, 323-324, 297-302; E.U. Garrote, F. F. Martinez, A.R.L. Canovas, L.C.O. Diaz, J. Alloys Compounds. 2006, 418, 86-89; патент US 5501733, March 26, 1996).

Сообщалось, что до настоящего времени известный уровень техники большинства способов позволял использовать для производства зеленых неорганических красителей чистые редкоземельные соединения. Однако, недавно в заявке Sreeram et al., WO 2006/067799 A1, June 29, 2006 раскрывается способ получения зеленого неорганического красителя с применением смешанных редкоземельных соединений (церия в диапазоне 40-45 масс.%, празеодима в диапазоне 4-6 масс.%, лантана в диапазоне 15-25 масс.%, неодима в диапазоне 15-20 масс.%, других редкоземельных элементов - не более 5%) и карбоната никеля. Однако главным недостатком этого способа является то, что он экономически неэффективен и экологически небезопасен, так как содержит такой токсичный элемент, как никель.

Нет никакой предварительной информации, касающейся применения смешанных редкоземельных соединений в соответствующей комбинации с молибденом для синтеза зеленого пигмента.

#### ЗАДАЧИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Главной задачей настоящего изобретения является получение нового неорганического зеленого красителя, имеющего общую формулу  $RE_2MoO_6$  (где RE является смешанными редкоземельными металлами и Mo является металлом - молибденом), из смешанных

редкоземельных соединений, выбранных из карбонатов редкоземельных элементов, имеющих атомный номер в диапазоне от 57 до 66 и имеющих в составе, по меньшей мере, лантан в диапазоне 43-45 масс.%, неодим в диапазоне 33-35 масс.%, празеодим в диапазоне 9-10 масс.%, самарий в диапазоне 4-5 масс.%, другие редкоземельные элементы - не более 5 масс.% и молибдат аммония.

Другой задачей настоящего изобретения является получение зеленого пигмента, который является экономически эффективным и который устраняет ограничения промышленного применения редкоземельных металлов.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение экологически безопасного неорганического зеленого красителя без применения токсичного металла в качестве альтернативы существующим токсичным зеленым красителям.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение красителей, которые могут быть использованы для создания цветных объектов или покрытий, посредством их применения в красках, пластмассах, стеклах, керамике и т.д.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Таким образом, настоящее изобретение предлагает способ получения зеленого неорганического красителя из смешанных редкоземельных и молибденовых соединений, включающий стадии:

- а) гомогенизацию смешанного редкоземельного карбоната и молибдата аммония;
- б) прокаливание на воздухе гомогената, полученного в стадии а), для получения частиц зеленого неорганического красителя;
- с) охлаждение и последующее уменьшение размера частиц.

В варианте осуществления настоящего изобретения применяемый смешанный редкоземельный карбонат является смесью редкоземельных элементов, имеющих атомный номер в диапазоне от 57 до 66 и имеющих в составе, по меньшей мере, лантан в диапазоне 43-45 масс.%, неодим в диапазоне 33-35 масс.%, празеодим в диапазоне 9-10 масс.%, самарий в диапазоне 4-5 масс.% и другие редкоземельные элементы - не более 5 масс.%.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения температура прокаливания находится в диапазоне 900°C-1100°C.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения время прокаливания находится в диапазоне 3-6 часов при скорости нагрева 10°C/мин.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения получают зеленый неорганический краситель, в состав которого входят смешанные оксиды редкоземельных элементов и молибдена. Полученный указанный зеленый неорганический краситель имеет общую формулу  $RE_2MoO_6$  (где RE является смешанными редкоземельными металлами и Mo является металлом молибден).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения в зеленом неорганическом красителе содержание смешанных редкоземельных металлов составляет 66,66 мол.% и содержание молибден металла составляет 33,34 мол.% от общего содержания металла в соединении с формулой  $RE_2MoO_6$ .

В варианте осуществления настоящего изобретения зеленый неорганический краситель имеет формулу  $RE_2MoO_6$ . Смешанные редкоземельные металлы с содержанием 66,66 мол.% и металл молибден с содержанием 33,34 мол.% от общего содержания металла в соединении с формулой  $RE_2MoO_6$  имеют при различной температуре, согласно цветовой шкале CIE 1976, следующие координаты цветности:

900°C,  $L^*=79,54$ ,  $a^*=-7,16$ ,  $b^*=20,90$ ;

1000°C,  $L^*=83,79$ ,  $a^*=-9,58$ ,  $b^*=29,97$ ;

1100°C,  $L^*=82,44$ ,  $a^*=-10,13$ ,  $b^*=36,44$ .

В другом варианте осуществления настоящего изобретения размер частицы зеленого неорганического красителя с формулой  $RE_2MoO_6$  находится в диапазоне 9-11 микрон.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения зеленый неорганический краситель с формулой  $RE_2MoO_6$  состоит из тетрагональной кристаллической структуры.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения способ получения зеленого неорганического красителя включает стадии гомогенизации смеси смешанного редкоземельного карбоната (72,88 масс.%) и молибдата аммония (27,12 масс.%) в течение 1-2 часов в традиционной шаровой мельнице, с последующим прокаливанием смеси в температурном диапазоне 900°C-1100°C на воздухе в течение приблизительно 3-6 часов. Скорость нагрева поддерживали на уровне 10°C/мин.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения способ окрашивания субстрата материала включает стадию добавления к указанному материалу зеленого неорганического красителя в количестве 5% по массе.

В другом варианте осуществления изобретения материал выбирают из группы, состоящей из полиметакрилата, органических полимеров, таких как пластмассы, стекла, керамики, красок, текстиля.

В другом варианте осуществления изобретения неорганический зеленый краситель, который не содержит токсичный металл, является экологически безопасным в отличие от существующих токсичных зеленых красителей.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Для лучшего понимания изобретения типичный вариант осуществления описан ниже совместно с фигурами, где приведено:

Фиг.1. Порошковая рентгенограмма смешанного редкоземельного молибдата.

Фиг.2. Спектр диффузного отражения смешанного редкоземельного молибдата.

Фиг.3. Термограмма  $RE_2MoO_6$  зеленого пигмента.

Фиг.4. Термограмма 5% зеленого пигмента в РММА субстрате.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение представляет новый способ получения зеленого неорганического красителя из смешанных редкоземельных и молибденовых соединений. Способ включает гомогенизацию смешанных редкоземельных соединений, которые состоят из карбонатов смешанных редкоземельных элементов, имеющих атомный номер в диапазоне от 57 до 66 и имеющих в составе, по меньшей мере, лантан в диапазоне 43-45 масс.%, неодим в диапазоне 33-35 масс.%, празеодим в диапазоне 9-10 масс.%, самарий в диапазоне 4-5 масс.%, другие редкоземельные элементы не более 5 масс.%, смешанных в твердом состоянии с ионом металла, предпочтительно, молибдатом аммония.

Смешанный редкоземельный карбонат (72,88 масс.%) и молибдат аммония (27,12 масс.%) смешивали в стехиометрическом соотношении, нагревали в температурном диапазоне 900-1100°C в течение 3-6 часов, затем охлаждали до 35°C. Скорость нагрева поддерживали на уровне 10°C/мин. У прокаленной массы, после измельчения пестиком в ступке для уменьшения размера частицы до величины не более чем 50 микрон, определяли чистоту фазы и оптические свойства.

Полученные порошки исследовали при помощи рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRD), применяя  $CuK\alpha 1$ -излучение с Ni-фильтром на дифрактометре

Philips X' pert Pro. Морфологический анализ проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM - 5600LV SEM. Оптические отражения порошка измеряли в ультрафиолетовой и видимой области спектра с помощью спектрофотометра (Shimadzu, UV-2450), применяя сульфат бария в качестве стандарта.

5 Координаты цветности измеряли по шкале CIE (Международной Комиссии по освещению), представленной значениями  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . Значения  $a^*$  (ось красно-зеленый) и  $b^*$  (ось желто-синий) показывают цветовой оттенок. Значение  $L^*$  представляет собой насыщенность светлого или темного цвета по отношению к шкале нейтрального серого цвета.

10 В одном аспекте изобретение предлагает получение зеленого красителя, применяя исходные материалы, которые не являются экзотическими, относительно недороги и не требуют сложных методов синтеза.

Настоящее изобретение предлагает зеленые пигменты редкоземельного молибдата, которые могут быть использованы в качестве красителя в пластмассах или в органических композициях покрытия, в текстиле, стекле, керамических покровных композициях и т.п.

Дополнительным аспектом настоящего изобретения является способ окрашивания субстрата. Способ включает стадии обеспечения субстратом, который является поли (метилметакрилатом), и добавления зеленого пигмента редкоземельного молибдата в субстрат. В этом применении пигмент использовали в количестве 5% по массе относительно субстрата.

Следующие примеры предлагаются для иллюстрации способа настоящего изобретения и не должны быть истолкованы как ограничения объема настоящего изобретения.

#### ПРИМЕР 1

25 Смешанный редкоземельный карбонат (72,88 г) редкоземельных элементов, имеющих атомное число в диапазоне от 57 до 66 и, имеющий в составе, по меньшей мере, лантан в диапазоне 43-45 масс.%, неодим в диапазоне 33-35 масс.%, празеодим в диапазоне 9-10 масс.%, самарий в диапазоне 4-5 масс.%, другие редкоземельные элементы не более 5 масс.% (поставляемые M/s Indian Rare Earths Limited, Мумбай под торговой маркой

30 Didymium Carbonate) и гептамолибдат аммония ((27,12 г) чистоты 99,9% (поставляемый M/s Sigma Aldrich) тщательно перемешивали пестиком в агатовой ступке. Смесь прокаливали на воздухе при 900°C в течение 3 часов. Скорость нагрева поддерживали на уровне 10°C/мин. Нагретую смесь затем охлаждали до 35°C, измельчали до размера частиц менее чем 50 микрон пестиком в ступке для получения светло-зеленого пигмента.

35 Измерения XRD образца соединения представлены на фиг.1 и указывают на незавершенность реакции при этой температуре. Зеленый пигмент редкоземельного молибдата обладает тетрагональной структурой. Морфологический анализ, выполненный при помощи сканирующего электронного микроскопа, указывает на однородную природу полученного красителя. Оптическую отражающую способность порошка, показанную на фиг.2, измеряли в ультрафиолетовой и видимой областях спектра с помощью спектрофотометра (Shimadzu, UV-2450), применяя сульфат бария в качестве стандарта.

Координаты цветности  $L^*=79,54$ ,  $a^*=-7,16$ ,  $b^*=20,90$  определяли по шкале цветности CIE-LAB 1976.

#### 45 ПРИМЕР 2

Смешанный редкоземельный карбонат (72,88 г) редкоземельных элементов, имеющих атомное число в диапазоне от 57 до 66 и имеющий в составе, по меньшей мере, лантан в диапазоне 43-45 масс.%, неодим в диапазоне 33-35 масс.%, празеодим в диапазоне 9-



10 масс.%, самарий в диапазоне 4-5 масс.%, другие редкоземельные элементы не более 5 масс.% (поставляемые M/s Indian Rare Earths Limited, Мумбай под торговой маркой Didymium Carbonate) и гептамолибдат аммония ((27,12 г) чистоты 99,9% (поставляемый M/s Sigma Aldrich) тщательно перемешивали пестиком в агатовой ступке. Смесь  
5 прокаливали на воздухе при 1000°C в течение 3 часов. Скорость нагрева поддерживали на уровне 10°C/мин. Нагретую смесь затем охлаждали до 35°C, измельчали пестиком в ступке до размера частиц менее чем 50 микрон для получения светло-зеленого пигмента. Полученные порошки исследовали при помощи рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRD), применяя CuK $\alpha$ -излучение с Ni-фильтром на дифрактометре  
10 Philips X'pert Pro. Полученный пигмент показал намного лучшую стабильность (фиг.1) и лучшие цветовые показатели, чем пигмент, представленный в примере 1. Оптическое отражение порошка измеряли в ультрафиолетовой и видимой областях спектра с помощью спектрофотометра (Shimadzu, UV-2450), применяя сульфат бария в качестве стандарта.

15 Полученный краситель имел значения L\*, a\*, b\*: 83,79, -9,58 и 29,97 соответственно по шкале цветности CIE-LAB 1976.

### ПРИМЕР 3

Смешанный редкоземельный карбонат редкоземельных элементов (72,88 г), имеющих атомное число в диапазоне от 57 до 66, и имеющий в составе, по меньшей мере, лантан  
20 в диапазоне 43-45 масс.%, неодим в диапазоне 33-35 масс.%, празеодим в диапазоне 9-10 масс.%, самарий в диапазоне 4-5 масс.%, другие редкоземельные элементы - не более 5 масс.% (поставляемые M/s Indian Rare Earths Limited, Мумбай под торговой маркой Didymium Carbonate) и гептамолибдат аммония ((27,12 г) чистоты 99,9% (поставляемый M/s Sigma Aldrich) тщательно перемешивали пестиком в агатовой ступке. Смесь  
25 прокаливали на воздухе при 1100°C в течение 6 часов. Нагревание проводили при скорости 10°C/мин и нагретую смесь затем охлаждали до 35°C. Прокаленную массу измельчали, применяя пестик и ступку, для уменьшения размера частиц. Продукт показывал хорошие чистоту фазы и цветные свойства при анализе XRD и определении оптической отражающей способности. Измерения XRD образца соединения показаны  
30 на фиг.1 и хорошо согласуются с базой данных порошковой рентгеновской дифракции: PDF номер 24-550. Полученный пигмент с интенсивной зеленой окраской имеет тетрагональную кристаллическую структуру. Размер частиц пигмента анализировали в воде, с помощью анализатора распределения размера частиц (CILAS 930 Liquid), применяя калгон в качестве диспергирующего вещества. Размер частиц изменялся в  
35 диапазоне 9-11 микрон. На фиг.2 показана оптическая отражающая способность порошка, которую измеряли в ультрафиолетовой и видимой области спектра с помощью спектрофотометра (Shimadzu, UV-2450), применяя сульфат бария в качестве стандарта. Полученный краситель имел зеленый оттенок и значения L\*, a\*, b\* 82,44, -10,13 и 36,44, соответственно по шкале цветности CIE-LAB 1976. Пигмент мог быть применен в  
40 пластмассах, красках, керамике и подобном.

Термогравиметрический анализ типичного пигмента формулы RE<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> проводили в температурном диапазоне 50-1000°C, применяя Pyris Diamond TG/DTA от фирмы Perkin Elmer. Из полученной термограммы становится ясно, что пигмент термически стабилен до 1000°C (фиг.3).

45 Типичный пигмент формулы RE<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> исследовали на стойкость к кислоте и щелочи. Предварительно взвешенное количество пигмента погружали в 3% растворы HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> и NaOH и обрабатывали в течение получаса при постоянно

работающей магнитной мешалке. Пигмент затем отфильтровывали, промывали водой, высушивали и взвешивали. Никакой потери в весе после проведения испытания в кислоте и щелочи не замечали. Определили, что типичные величины  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  после испытаний на кислотную и щелочную стабильность ( $L^*=83,96$ ;  $a^*=-9,15$ ;  $b^*=35,95$  и  $L^*=82,09$ ;  $a^*=-9,22$ ;  $b^*=36,10$  для  $HNO_3$  и  $NaOH$ , соответственно) были такими же, как у исходного образца порошка пигмента. Таким образом, найдено, что разработанный зеленый пигмент химически и термически стабилен.

#### ПРИМЕР 4

5 масс.% типичного образца пигмента формулы  $RE_2MoO_6$  (синтезированного аналогично примеру 3) и 95 масс.% поли(метилметакрилата) марки (Sigma Aldrich) диспергировали в способную отверждаться на холоду жидкость (акролеин 'R', от фирмы M/s. Asian Acrylates, Мумбай) и полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин для полной гомогенизации. Затем дисперсию пигмента медленно выпаривали при  $30^\circ C$  до получения густой пасты. Пасту после отверждения в течение 2 часов односторонне подвергали сжатию в гидравлическом прессе фирмы (Lawrence & Maya, Индия) при 25 МПа, придавая форму цилиндрических дисков. Обе стороны пигментированного полимера отшлифовывали тонкой шкуркой для получения полированной поверхности. Оптическую отражательную способность приготовленного материала субстрата измеряли в ультрафиолетовой и видимой области спектра с помощью спектрофотометра (Shimadzu, UV-2450), применяя сульфат бария в качестве стандарта. Полученный материал субстрата имел зеленый оттенок и значения  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  63,82, -7,76, и 35,56 соответственно по шкале цветности CIE-LAB 1976.

Термогравиметрический анализ типичного цветного материала субстрата проводили в температурном диапазоне  $50-500^\circ C$ , применяя Pyris Diamond TG/DTA от фирмы Perkin Elmer. Из полученной термограммы становится ясно, что материал цветного субстрата термически стабилен до  $200^\circ C$  (фиг.4).

#### ПРЕИМУЩЕСТВА

Изобретение имеет потенциальное применение в промышленном производстве красителей для производства экологически безопасного, без больших капитальных затрат и экономически жизнеспособного зеленого красителя для применения в поверхностных покрытиях.

#### Формула изобретения

1. Способ получения зеленого неорганического красителя из смешанных соединений редкоземельных элементов и молибдена, включающий стадии:

а) гомогенизации смешанных редкоземельных карбонатов и гептамолибдата аммония в соотношении 72,88:27,12 масс.% с образованием гомогената;

б) прокаливание на воздухе гомогената, полученного на стадии а), при температуре в интервале  $900-1100^\circ C$  в течение 3-6 часов;

с) охлаждение и последующее уменьшение размера частиц до 9-11 мкм, где смешанные редкоземельные карбонаты, используемые на стадии а), являются смесью редкоземельных элементов, имеющих атомный номер в диапазоне от 57 до 66, и имеющие в составе, по меньшей мере, лантан в диапазоне 43-45 масс.%, неодим в диапазоне 33-35 масс.%, празеодим в диапазоне 9-10 масс.%, самарий в диапазоне 4-5 масс.% и другие редкоземельные элементы, выбранные из группы, состоящей из церия, диспрозия, гадолиния, европия, тербия и иттрия в количестве 5 масс.%.

2. Способ по п.1, в котором температура прокаливания на стадии б) находится в диапазоне  $1000^\circ C$ .

3. Способ по п.1, в котором время прокаливания на стадии б) составляет 3 часа и скорость нагрева составляет 10°C/мин.

4. Зеленый неорганический краситель, который содержит смешанные оксиды редкоземельных элементов и молибдена, где полученный указанный зеленый неорганический краситель имеет общую формулу  $RE_2MoO_6$ , в которой RE является смешанными редкоземельными металлами и Mo является металлом молибден, причем смешанный редкоземельный металл находится в количестве 66,66 мол.% и металл молибден находится в количестве 33,34 мол.% от общего количества металла в соединении с формулой  $RE_2MoO_6$ , и краситель получен из смешанного редкоземельного карбоната, который является смесью редкоземельных элементов, имеющих атомный номер в диапазоне от 57 до 66 и имеющий в составе, по меньшей мере, лантан в диапазоне 43-45 масс.%, неодим в диапазоне 33-35 масс.%, празеодим в диапазоне 9-10 масс.%, самарий в диапазоне 4-5 масс.%, и другие редкоземельные элементы, выбранные из группы, состоящей из церия, диспрозия, гадолиния, европия, тербия и иттрия в количестве 5 масс.%, и гептамолибдата аммония.

5. Зеленый неорганический краситель по п.4, в котором указанный краситель имеет следующие координаты цветности, определенные согласно цветовой шкале CIE 1976, при различной температуре:

900°C,  $L^*=79,54$ ,  $a^*=-7,16$ ,  $b^*=20,90$ ;  
1000°C,  $L^*=83,79$ ,  $a^*=-9,58$ ,  $b^*=29,97$ ;  
1100°C,  $L^*=82,44$ ,  $a^*=-10,13$ ,  $b^*=36,44$ .

6. Зеленый неорганический краситель по п.4, в котором размер частицы указанного красителя находится в диапазоне 9-11 микрон.

7. Зеленый неорганический краситель по п.4, в котором указанный краситель имеет тетрагональную кристаллическую структуру.

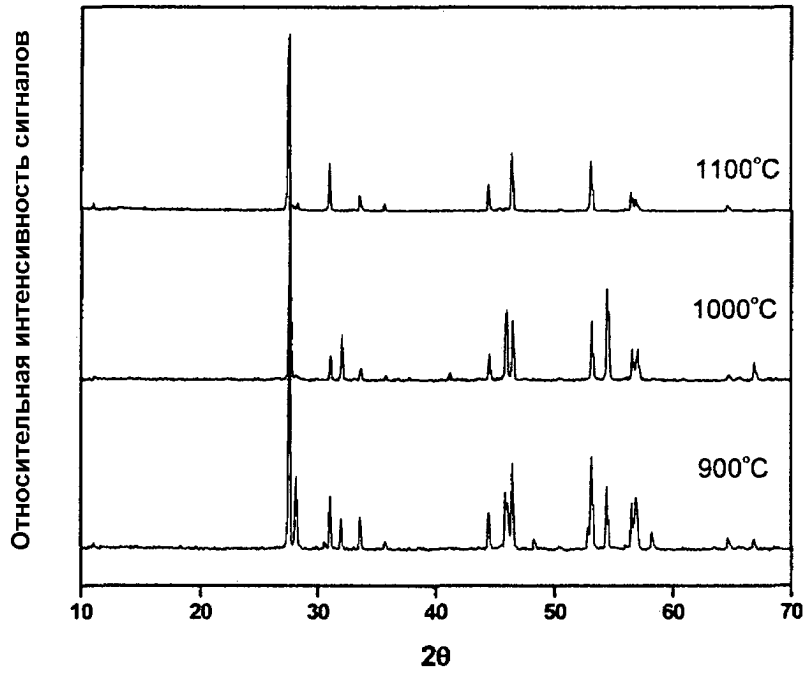
8. Способ окрашивания материала субстрата, включающий стадию добавления к указанному материалу окрашивающего зеленого неорганического красителя, заявленного по п.4, в количестве 5% по массе.

9. Способ по п.8, в котором материал выбирают из группы, состоящей из полиметакрилата, органических полимеров, таких как пластмассы, стекла, керамика, краски, текстиль.

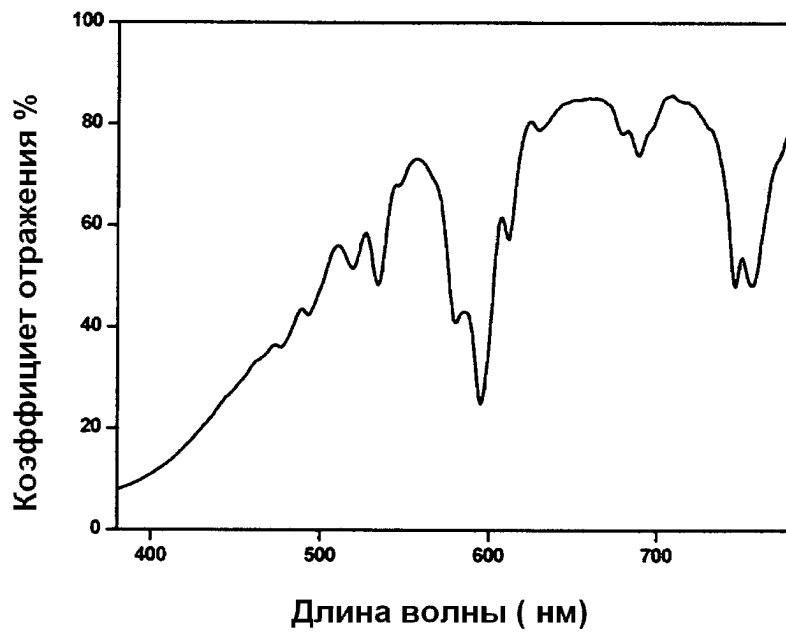
35

40

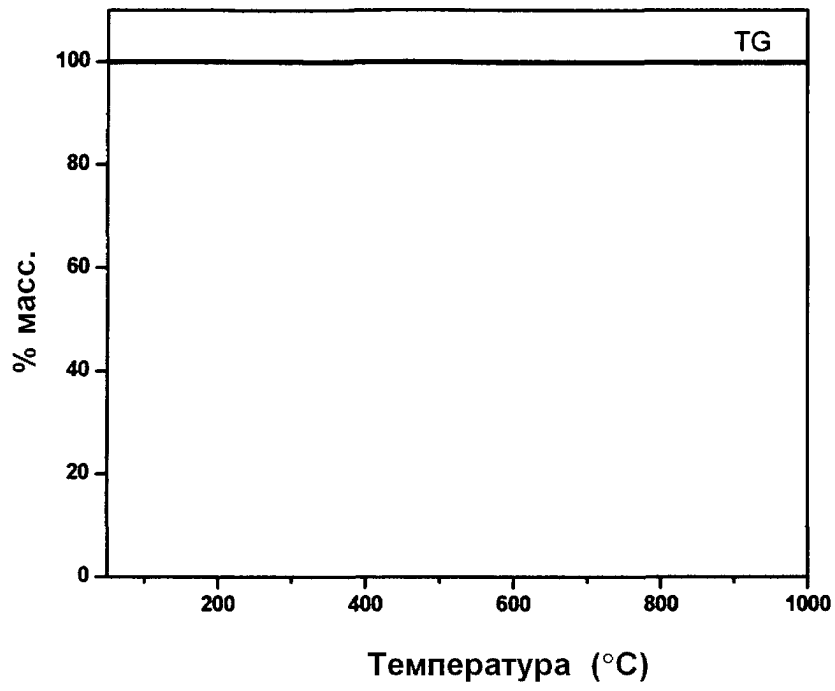
45



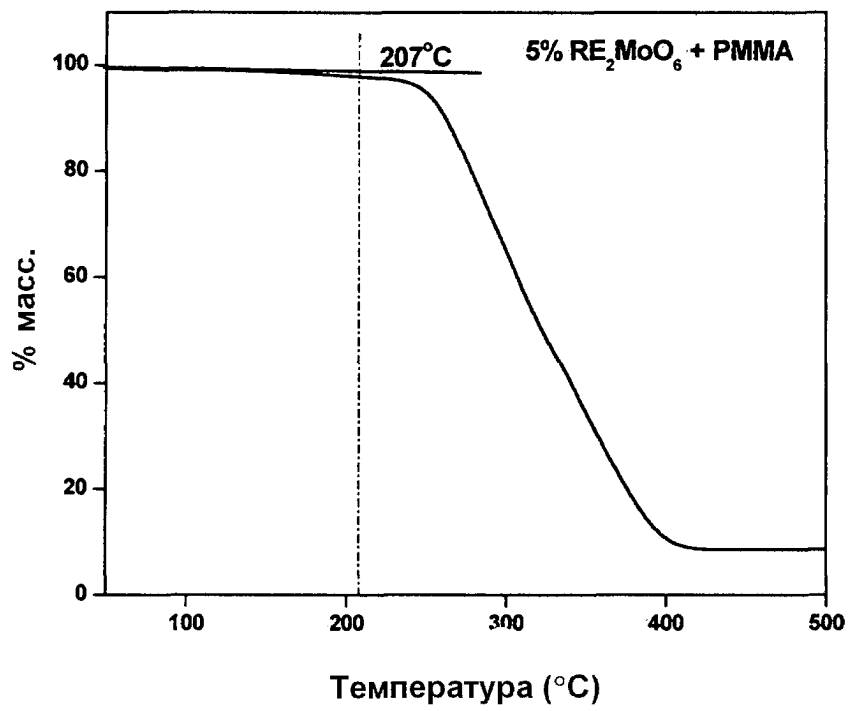
ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4