

ÖZET
GELİŞTİRİLMİŞ RENK DEĞERLERİNE SAHİP KIRMIZI DEMİR OKSİT
PİGMENTLERİ

- 5 Mevcut buluş, geliştirilmiş renk değerleri ile kırmızı demir oksit pigmentleri, nitrat kullanılarak Penniman yöntemine göre (nitrat yöntemi veya doğrudan kırmızı yöntemi olarak da bilinir) bu geliştirilmiş kırmızı demir oksit pigmentlerinin üretilmesine yönelik bir yöntem ve söz konusu pigmentlerin üretilmesine yönelik bir cihaz ile ilgilidir.

İSTEMLER

1. Hematit pigmenti olup, özelliği yüzey kaplama testinde tam tonda ve beyazlatmada a* değerlerinin toplamının, 58,0 ila 61,0 CIELAB birimi, tercihen 58,0 ila 60,0 CIELAB birimi, ayrıca tercihen 58,5 ila 61,0 CIELAB birimi, ayrıca tercihen 58,5 ila 60,0 CIELAB birimi, özellikle tercihen 59,0 ila 61,0 CIELAB birimi, ayrıca özellikle tercihen 59,0 ila 60,0 olması ile karakterize edilmesidir, burada hematit pigmenti, ağırlıkça %1,0 veya daha fazla su içeriğine sahiptir.
2. İstem 1'e göre α -Fe₂O₃ modifikasyonunu içeren hematit pigmentidir.
3. Tercihen yağları, vaksları, yağ asitlerini veya yağ asidi tuzlarını içeren organik bir kaplamayı ve/veya tercihen alkali ve toprak alkali metallerin veya Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn ve/veya Ca'nın karbonatları, oksitleri veya hidroksitlerini içeren inorganik bir kaplamayı içeren istem 1 veya 2'ye göre hematit pigmentidir.
4. İstemler 1 ila 3'ten birine göre bir organik kaplama veya bir inorganik kaplama içeren hematit pigmentidir.
5. İstemler 1 ila 4'ten birine göre 0,1 ila 0,3 μ m'lik bir partikül büyüklüğüne sahip olan hematit pigmentidir.
6. İstem 5'e göre 0,1 ila 0,3 μ m'lik bir partikül büyüklüğüne sahip hematit pigmenti olup, özelliği ağırlıkça en az %80 hematit pigmentinin, 0,1 ila 0,3 μ m'lik bir partikül büyüklüğüne sahip olmasıdır.
7. İstemler 1 ila 6'dan birine göre ağırlıkça %1,0 ila ağırlıkça %5,0 su içeriğine sahip hematit pigmentidir.
8. İstemler 1 ila 7'den en az birine göre hematit pigmenti olup, özelliği macun viskozite testinde Newton kanununa uygun bir akış davranışına sahip olması ile karakterize edilmesidir, burada viskozite, 500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarında her bir ölçüm değeri için, 500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarının ölçüm değerlerinin aritmetik ortalamasından %10'a kadar veya daha az veya %5'e kadar veya daha az sapma gösterir.

9. İstemler 1 ila 8'den en az birine göre hematit pigmenti olup, özelliği 500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarında macun viskozitesi testinde, 0,300 ila 0,400 Pa•s viskozite sahip olması ile karakterize edilmesidir.
- 5
10. Demirin, 100 nm veya daha az partikül büyüklüğüne ve 40 m²/g ila 150 m²/g spesifik BET yüzeyine (DIN 66131'e göre ölçülmüştür) sahip hematit çekirdekleri içeren hematit çekirdeği süspansiyonunun ve demir(II) nitrat solüsyonunun, en az bir oksijen içerikli gazın varlığında, 70 ila 99°C sıcaklıklarda reaksiyonunu içeren, İstem 1'e göre hematit pigmentlerinin üretilmesine yönelik yöntem olup, özelliği reaksiyonun, oksijen içerikli bir gazın uygulanması esnasında, pH 2,2 ila pH 4,0, tercihen pH 2,2 ila pH 3,0 pH aralığında gerçekleşmesi ile karakterize edilmesidir, burada bir hematit pigmenti süspansiyonu elde edilir.
- 10
- 15
11. İstem 10'a göre hematit pigmentlerinin üretilmesine yönelik yöntem olup, özelliği reaksiyonun, oksijen içerikli bir gazın uygulanması esnasında en azından ilk 40 saatte, tercihen gazın uygulanması esnasında ilk 40 saatin %80'inden fazla bir sürede, pH 2,2 ila pH 4,0, tercihen pH 2,2 ila pH 3,0 pH aralığında gerçekleşmesi ile karakterize edilmesidir.
- 20
12. İstem 10 veya 11'e göre hematit pigmentlerinin üretilmesine yönelik yöntem olup, özelliği reaksiyon karışımının pH değerinin 2,2 altında olması durumunda, ek olarak gaz formundaki nitrojenin reaksiyon karışımına eklenmesidir.
- 25
13. Demirin, 100 nm veya daha az partikül büyüklüğüne ve 40 m²/g ila 150 m²/g spesifik BET yüzeyine (DIN 66131'e göre ölçülmüştür) sahip hematit çekirdekleri içeren hematit çekirdeği süspansiyonunun ve demir(II) nitrat solüsyonunun, en az bir oksijen içerikli gazın varlığında, 70 ila 99°C sıcaklıklarda reaksiyonunu ve reaksiyon karışımının pH değeri 2,2'den az olduğunda, tercihen hacimce %0 ila 10, özellikle tercihen hacimce %0 ila 1 oksijen içeren gaz formundaki nitrojenin uygulanmasını içeren, İstem 1'e göre hematit pigmentlerinin üretilmesine yönelik yöntem olup, özelliği reaksiyonun, tercihen hacimce %15 ila 100 oksijen içeriğine sahip oksijen içerikli bir gazın uygulanması esnasında, pH 2,2 ila pH 4,0, tercihen pH 2,2 ila pH 3,0 pH
- 30
- 35

aralığında gerçekleşmesi ile karakterize edilmesidir, burada bir hematit pigmenti süspansiyonu elde edilir.

- 5 14. İstemler 10 ila 13'ten birine hematit pigmentlerinin üretilmesine yönelik yöntem olup, özelliği demirin, demir ve su karışımı olarak kullanılması ile karakterize edilir, burada su, 20 $\mu\text{S/cm}$ veya daha az, tercihen 10 $\mu\text{S/cm}$ veya daha az, özellikle tercihen 5 $\mu\text{S/cm}$ veya daha az iletkenliğe sahiptir.
- 10 15. Boya, cila, kaplama, yapı materyali, plastik veya kağıt endüstrisi ürünlerinin renklendirilmesine yönelik, gıda maddelerinin, fırın emayının veya bobin kaplamasının, kum granülün, kumlu kireç tuğlalarının, emayların, seramik sırların, asfaltın veya ağaç kabuğu malçlarının renklendirilmesine yönelik veya farmasötik endüstrisi ürünlerinin, tercihen tabletlerin renklendirilmesine yönelik istemler 1 ila 9'dan birine göre hematit pigmentlerinin kullanımı veya adsorban, sensör, katalizör olarak kullanımı veya pillerde veya akülerde bileşen, elektrotlar olarak kullanımı veya diğer demir oksitlerin veya demir kimyasallarının üretilmesine yönelik ham madde olarak kullanımındır.
- 20 16. İstemler 1 ila 9'dan birine göre hematit pigmentleri ile boya, cila, kaplama, yapı materyali, plastik veya kağıt endüstrisi ürünlerinin renklendirilmesine yönelik, gıda maddelerinin, fırın emayının veya bobin kaplamasının, kum granülün, kumlu kireç tuğlalarının, emayların, seramik sırların, asfaltın veya ağaç kabuğu malçlarının renklendirilmesine yönelik veya farmasötik endüstrisi ürünlerinin, tercihen tabletlerin renklendirilmesine yönelik yöntem olup, özelliği renklendirme işleminin, halihazırda bilinen yöntemlere göre gerçekleştirilmesidir.
- 25 17. İstemler 1 ila 9'dan birine göre hematit pigmentlerini içeren, boya, cila, kaplama, yapı materyali, plastik veya kağıt endüstrisi, gıda maddesi, fırın emayı veya bobin kaplaması, kum granül, kumlu kireç tuğlaları, emaylar, seramik sırlar, asfalt veya ağaç kabuğu malçlar veya farmasötik endüstrisi ürünleri, tercihen tabletlerden oluşan üründür.
- 30

TARİFNAME
GELİŞTİRİLMİŞ RENK DEĞERLERİNE SAHİP KIRMIZI DEMİR OKSİT
PİGMENTLERİ

- 5 Mevcut buluş, geliştirilmiş renk değerleri ile kırmızı demir oksit pigmentleri, nitrat kullanılarak Penniman kırmızısı yöntemine göre (nitrat yöntemi veya doğrudan kırmızı yöntemi olarak da bilinir) bu geliştirilmiş kırmızı demir oksit pigmentlerinin üretilmesine yönelik bir yöntem ve bunların üretilmesine yönelik bir cihaz ile ilgilidir.
- 10 Demir oksitler, birçok endüstriyel alanda kullanılır. Bu nedenle örneğin seramiklerde, yapı materyallerinde, plastikte, boyalarda, yüzey kaplamalarında ve kağıtta renk pigmentleri olarak kullanılırlar, farklı katalizörlere veya destek materyallerine yönelik baz olarak işlev görürler, kirletici materyalleri adsorbe ve absorbe edebilirler. Manyetik demir oksitler, manyetik depolama ortamlarında, tonerlerde, manyetik sıvılarda veya
- 15 örneğin manyetik rezonans tomografisine yönelik kontrast ajanı olarak medikal uygulamalarda kullanılır.

Demir oksitler, demir tuzlarının çöktürme, hidroliz ve bozunma reaksiyonları yoluyla elde edilebilir (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim 2006,

20 Chapter 3.1.1. Iron Oxide Pigments, S. 61-67). Laux, Copperas, çöktürme, kalsinasyon ve Penniman kırmızısı yöntemleri endüstriyel olarak büyük öneme sahiptir.

Ancak α -Fe₂O₃ modifikasyonuna karşılık gelen ince bir şekilde dağıtılmış hematitin aköz üretimi, büyük ölçüde daha karmaşıktır. Bir olgunlaştırma adımının kullanılması

25 yoluyla, çekirdek olarak magemit modifikasyonundaki ince bir şekilde dağıtılmış demir oksit, γ -Fe₂O₃ veya lepidokrosit, γ -FeOOH'nin eklendikten sonra, direkt aköz çöktürme aracılığıyla hematit üretilir [US 5,421,878; EP0645437A; WO 2009/100767A].

Kırmızı demir oksit pigmentlerinin üretilmesine yönelik bir diğer yöntem, söz konusu

30 Penniman kırmızısı yöntemidir, ayrıca nitrat yönteminden ve doğrudan kırmızı yönteminden bahsedilmektedir (US 1,327,061; US 1,368,748; US 2,937,927; EP 1106577A: US 6,503,315). Bu bağlamda demir oksit pigmentleri, demir metalin bir demir tuzu ve bir demir oksit çekirdeğinin eklenmesi ile çözüleceği ve oksitleneceği şekilde üretilir. Bu nedenle, SHEN, Qing; SUN, Fengzhi; Wujiyan Gongye 1997, (6), 5 -

35 6 (CH), Wujiyan Gongye Bianjib, (CA 128:218378n), seyreltilmiş nitrik asidin arttırılmış

sıcaklıkta demir üzerinde etki ettiği bir yöntemi açıklar. Burada bir hematit çekirdeği süspansiyonu ortaya çıkar. Bu, kırmızı pigment süspansiyonu vermek üzere bilinen şekilde oluşturulur, bu pigment istenmesi halinde bilinen bir şekilde bu süspansiyondan izole edilir. Ancak bu yöntem ile üretilen kırmızı pigmentler, ticari 130 standardının renk 5 doygunluğuna benzer olan oldukça düşük bir renk doygunluğuna sahiptir ve bu nedenle öncelikli olarak yapı materyali endüstrisinde kullanılır. 130 standardı, demir oksit pigmenti renk ölçümlerine yönelik gerekli Bayferrox® 130 (LANXESS Deutschland GmbH, Almanya firmasına ait ürün) referans standardına karşılık gelir.

10 EP 1106577A, çekirdeklerin, diğer bir deyişle 100 nm'den az veya buna eşit bir partikül büyüklüğüne sahip ince bir şekilde dağıtılmış demir oksitlerin üretilmesine yönelik yüksek sıcaklıkta seyreltilmiş nitrik asidin demir üzerindeki etkisini içeren Penniman kırmızısı yönteminin bir varyantını açıklar. Demirin nitrik asit ile reaksiyonu, kompleks bir reaksiyondur ve test koşullarına bağlı olarak demirin pasifleştirilmesine ve bununla 15 birlikte reaksiyonun kesilmesine veya çözülmüş demir nitrat oluşturmak üzere demirin çözülmesine yol açabilir. Bu iki reaksiyon yolağı istenmez ve ince bir şekilde dağıtılmış hematitin üretimi yalnızca sınırlı test koşulları altında sağlanır. EP 1106577A, ince bir şekilde dağıtılmış hematitin üretilmesine yönelik bu tür koşulları açıklar. Bu bağlamda demir, 90 ve 99°C arasındaki sıcaklıklarda seyreltilmiş nitrik asit ile reakte edilir.

20

EP1293480'da, granüler hematit partiküllerinin üretilmesine yönelik bir yöntem açıklanır, burada oksijen içerikli bir gaz, demir ve hematit çekirdeği varlığında aköz demir nitrat solüsyonu yoluyla eklenir. Elde edilen hematit pigmentleri, ağırlıkça %0.5'ten fazla olmayan su içeriğine sahiptir.

25

DE 19746262'de, demir oksit pigmentlerinin üretilmesi ve oldukça düşük su içeriğine sahip pigmentler elde etmek amacıyla bunların kalsinasyonu açıklanır.

EP1605023'te, kaplanan demir oksit pigmentleri açıklanır ve US3946103'ta 30 çöktürülmüş kırmızı demir oksit pigmentleri açıklanır.

Yeniden yayınlanan WO2016/034694'te, Örnekler 7 ila 11'de a* tam ton ve a* beyazlatma toplamı bakımından büyük ölçüde 58 CIELAB birimi altında olan pigmentler açıklanır.

WO 2013/045608, çekirdeklerin, diğer bir deyişle 100 nm'den az veya buna eşit bir partikül büyüklüğüne sahip ince bir şekilde dağıtılmış hematitin üretilmesine yönelik reaksiyon adımının geliştirildiği, kırmızı demir oksit pigmentlerinin üretilmesine yönelik bir yöntem açıklanır.

Önceki tekniğe göre nitrat yönteminde, başlangıçta genellikle demir veya demir ve su karışımı doldurulur. Akabinde genellikle hematit çekirdeği süspansiyonu en azından demire eklenir ve akabinde demir(II) nitrat solüsyonu karışıma eklenir. Reaksiyon genellikle, reaksiyon karışımının sıcaklığının tipik olarak 70 ila 99°C'ye yükseltilmesinden sonra ve oksijen içerikli bir gaz ile havalandırmanın başlatılmasından sonra başlar.

Kırmızı demir oksit pigmentlerinin renk yoğunluğunun ölçülmesine yönelik, köklü test yöntemleri bulunmaktadır, burada kırmızı demir oksit pigmentleri ile renklendirilen yüzey kaplama sisteminin veya beton numuneleri gibi ortamların renkleri ölçülür. Yüzey kaplama sisteminde kırmızı demir oksit pigmentlerinin renginin ölçülmesine yönelik standart parametre olarak, söz konusu CIELAB renk alanının parametreleri belirlenmiştir. Buna yönelik temeller, DIN EN ISO 11664-4 "Farbmetrik - Teil 4: CIE 1976 L*a*b* Farbenraum" (Beuth-Verlag, Ausgabe 2011-07) standardında belirlenir. Bu üç boyutlu renk alanında algılanabilen her renk, L* (parlaklık), a* (kırmızı-yeşil değeri) ve b* (sarı-mavi değeri) koordinatlarına sahip renk lokusu ile tanımlanır. Karşit renk teorisi uygulandığında, yeşil ve kırmızı burada a* eksenindedir ve sarı-mavi renkler b* ekseninde karşılıklıdır. Bir a* değeri ne kadar pozitif olursa, kırmızı renk o kadar belirgindir. a* değeri ne kadar negatif olursa, yeşil renk o kadar belirgindir. a* eksenine dik bulunan b* ekseninde, bu benzer şekilde karşit renkler sarı-mavi için de geçerlidir. Bir b* değeri ne kadar pozitif olursa, sarı renk o kadar belirgindir. b* değeri ne kadar negatif olursa, mavi renk o kadar belirgindir. L* eksenini, a* ve b* koordinatları ile oluşturulan ve parlaklığı belirten düzleme diktir. L* eksenini, nötral gri eksenini olarak tanımlanır. Siyah (L=0) ve beyaz (L=100) uç noktalarını içerir. Bu parametrelerinin yanı sıra, renk doyumluğu (C*) (ayrıca renk parlaklığı, renklilik veya canlılık) verilir. Bu değer, doğrudan a* ve b* değerlerinden çıkarılır ve a* ve b* değerlerinin karelerinin toplamının kara kökünü temsil eder. a*, b*, L* ve C*, boyutsuz değerleridir. Ancak genellikle, boyut CIELAB birimleri bu bağlamda kullanılır.

Kırmızı demir oksit pigmentlerinin renk ölçümünde, tiksotropik uzun yağlı bir alkid reçinesindeki söz konusu testteki ölçümün (DIN EN ISO 11664-4:2011-07 ve DIN EN ISO 787-25:2007'ye göre, burada buna yönelik sapmada, ağırlıkça %63 yerine ağırlıkça %64 yağ içeriğine sahip uzun yağlı bir alkid reçinesi ve bir diğer tiksotropik ajan kullanılır. Detaylar, Örnekler ve Yöntemler bölümünde verilir) özellikle bilgilendirici olduğu kanıtlanmıştır. Bu test buluşa göre yüzey kaplama testi olarak adlandırılır. Alkid reçinesi, kurutma gerektirmediğinden avantajlıdır. Bu nedenle ölçümler, macunun ölçümden önce ilk olarak kurutulmasının gerektiği durumdan daha hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilir. Bu test yönteminin diğer detaylar, Örnekler ve Yöntemler bölümünde verilir. Bu test, endüstriyel olarak üretilen kırmızı pigmentlerin, örneğin LANXESS Deutschland GmbH firmasına ait olanların spesifikasyonuna yönelik kullanılır. Burada, pigment endüstrisinde bilindiği üzere, yalnızca mutlak değerler (a^* , b^* ve L^*) değil, ayrıca diferansiyel değerler (Δa^* , Δb^* ve ΔL^*) verilir. Bu diferansiyel değerler, ölçülecek olarak problemlerin değerlerinin bir referans standardı ile karşılaştırılması yoluyla belirlenir ve değer(numune) eksi değer(referans) farkını temsil eder. Referans standartlar, kendi aralarında karşılaştırılır ve belirgin bir parti numarası taşır, böylece mutlak değerlerin (a^* , b^* ve L^*) karşılaştırılmasının yanı sıra, orijinal referans numunesi bulunmadığında dahi, farklı jenerasyonların numuneleri ve referans standartları arasında doğrudan karşılaştırma mümkündür. Karşılaştırma ölçümüne yönelik diğer bir parametre, renk farkıdır (ΔE^*). Bu, diferansiyel değerlerden (Δa^* , Δb^* ve ΔL^*) belirlenir ve Δa^* , Δb^* ve ΔL^* değerlerinin karelerinin kareköklerini temsil eder.

Yüzey kaplama testinin gerçekleştirilmesine yönelik iki varyant, diğer bir deyişle tam tonda ve beyazlatmada ölçümler bulunur. Tam ton ölçümünde, pigment berrak bir macun içinde standartta tanımlanan standart koşullar altında dağıtılır. Pigmente edilen renkli macunun renk değerleri akabinde belirlenir. Beyazlatma ölçümünde, rutil modifikasyonunda titanyum dioksit macuna eklenir, böylece 1:5'lik pigment ile titanyum dioksit oranına ulaşılır. Beyazlatma yoluyla, bir pigmentin renk yoğunluğunun ve renk saflığının değerlendirilmesi, rengi aydınlatan bir beyaz pigmentin varlığında gerçekleştirilebilir.

Yüzey kaplama endüstrisine yönelik, özellikle tam tonda 29 ila 30,5 CIELAB biriminde bir a^* değerine sahip saf renkte kırmızı demir oksit pigmentleri, Copperas, çöktürme ve Penniman kırmızısı yöntemi vasıtasıyla üretilebilir. Bunlar, yüzey kaplama testinde tam tonda özellikle kırmızıya ve sarıya çalan renk ile ayırt edilir ve renk doygunluğu (C^*)

40,0 CIELAB birimine kadardır. Ancak bunlar, beyazlatmada, yani yukarıda açıklanan titanyum dioksit içeren karışımda, kırmızıya çalan renkte önemli oranda bir azalma, yani düşük a* değerleri gösterir. Ancak uygulama açısından, titanyum dioksit ile karışım olarak tam tonda ve beyazlatmada daha fazla kırmızıya çalan renge sahip kırmızı demir oksit pigmentlerin bulunması özellikle avantajlıdır. Tam tonda ve beyazlatmada kırmızıya çalan rengin davranışını açıklamak amacıyla özellikle uygun parametreler olarak, tam ton ve beyazlatmadan elde edilen a* değerlerinin toplamı tanımlanır. Ticari olarak temin edilebilen farklı ürünlerin bu parametreler bakımından karşılaştırılması halinde, a*(tam ton) ve a*(beyazlatma) toplamının büyük ölçüde 58,0 CIELAB birimi altında olduğu gösterilir.

Aşağıdaki Tablo 1'de, ticari olarak temin edilebilen farklı pigmentlerin yüzey kaplama testinde tam tonda ve beyazlatmada renk değerleri listelenir.

15 Tablo 1: Önceki tekniğe göre kırmızı demir oksit pigmentlerinin renk değerleri

Demir oksit	a* ton	Tam b* ton	Tam C* ton	Tam a* Beyazlatma	b* Beyazlatma	C* Beyazlatma	a* Tam Beyazlatma + a* Toplamı
R1599D ¹)	30,5	24,8	39,3	27,2	18,8	33,1	57,7
R1299D ¹)	30,3	24,9	39,2	27,4	20,1	34,0	57,7
SILO208 ²⁾	29,7	23,8	38,0	26,1	17,4	31,4	55,8
Bayferrox® 105 ³⁾	29,5	24,5	38,4	25,9	18,1	31,6	55,4
Bayferrox® 110 ³⁾	28,4	23,0	36,6	25,6	17,8	31,2	54,0
Pennima ⁿ	29,3	25,2	38,7	28,2	24,7	37,5	57,5

Demir oksit	a* ton	Tam b* ton	Tam C* ton	Tam a* Beyazlat ma	b* Beyazlat ma	C* Beyazlat ma	a* ton + a* Beyazlat ma	Tam Toplamı
-------------	--------	------------	------------	--------------------	----------------	----------------	-------------------------	-------------

Kırmızısı
808 ⁴⁾

Pennima n	29,7	24,5	38,5	27,2	21,2	34,4	56,9	
-----------	------	------	------	------	------	------	------	--

Kırmızısı
NS110 ⁴⁾

DE42359 47A'ya	30,0	25,2	39,2	27,1	20,2	33,8	57,1	
----------------	------	------	------	------	------	------	------	--

ait
Örnekler
3 ve 4 ile
benzer
pigment
⁵⁾

DE42359 47A'ya	28,8	26,4	39,1	27,8	25,7	37,9	56,6	
----------------	------	------	------	------	------	------	------	--

ait
Örnekler
3 ve 4⁵⁾
ile benzer
pigment
⁵⁾

¹⁾ Copperas® prosesine göre üretilen Rockwood Pigments NA, Inc. firmasına ait Copperas® pigmenti

²⁾ Çöktürme prosesine göre üretilen Rockwood Pigments NA, Inc. firmasına ait

5 Ferroxide™ pigmenti

³⁾ Bir kalsinasyon adımı yoluyla Laux prosesine göre üretilen LANXESS Deutschland GmbH firmasına ait pigmentler.

4) Penniman kırmızısı yöntemine göre üretilen Yixing Yuxing Industry and Trading Company'e ait pigmentler (),

5) Çöktürme yöntemine göre üretilen pigmentler. Örnekler, DE 4235947A'ya ait Örnekler 3 ve 4'e benzer şekilde üretilmiştir ve bunların renk değerleri, yüzey kaplama testinde tam tonda ve beyazlatmada ölçülmüştür.

Kırmızı demir oksit pigmentlerine yönelik bir diğer gereklilik, mümkün olduğunca düşük bir çözülebilir klorid değeridir. Kırmızı demir oksit pigmentlerinin çelik takviyeli betona (Kategori 2, EN12878) uygulanmasına yönelik, kloridden kaynaklanan korozyon nedeniyle klorid içeriğinin mümkün olduğunca düşük olması istenir. Avrupa Standardı DIN EN12878'de, pigment içindeki maksimum klorid konsantrasyonunun ağırlıkça %0,1 olması önerilir. Klorid içeriği, iyon kromatografisi ile belirlenir.

Mevcut buluşun amacı, beton, plastik, boya ve cila gibi ortamların renklendirilmesinde, benzer kırmızı tonunu elde etmek amacıyla, önceki tekniğin pigmentlerinden daha az miktarlarda kullanılan veya renklendirme işleminde önceki tekniğin pigmenti ile aynı miktarda kullanıldığında, daha yoğun bir renk tonunun elde edilmesini sağlayan kırmızı demir oksit pigmentleri sağlamaktır, burada bu özellik, ortamın yoğun bir şekilde renklendirilmesinde ve beyaz pigmentler gibi daha açık pigmentler ile seyreltme yoluyla daha az renklendirmede mevcuttur. İlaveten buluşun amacı, bu tür pigmentlerin üretilmesine yönelik basit bir yöntem sağlamaktır.

Buluşun konusu, yüzey kaplama testinde (yüzey kaplama testinin tam açıklaması için bakınız Örnekler ve Yöntemler) tam tonda ve beyazlatmada a* değerlerinin toplamı en az 58,0 CIELAB birimi, tercihen 58,5'ten fazla CIELAB birimi, özellikle tercihen 59,0'dan fazla CIELAB birimi olan, burada hematit pigmentinin ağırlıkça %1,0 veya daha fazla su içeriğine sahip olduğu kırmızı demir oksit pigmentlerinin sağlanması, bunların üretilmesine yönelik bir yöntem ve bunların betonun, plastiklerin, boyaların ve cilaların renklendirilmesine yönelik kullanılmasıdır.

30

Bir diğer düzenleme, yüzey kaplama testinde tam tonda ve beyazlatmada a* değerlerinin toplamı 58,0 ila 61,0 CIELAB birimi, tercihen 58,0 ila 60,0 CIELAB birimi, ayrıca tercihen 58,5 ila 61,0 CIELAB birimi, ayrıca tercihen 58,5 ila 60,0 CIELAB birimi, özellikle tercihen 59,0 ila 61,0 CIELAB birimi, ayrıca özellikle tercihen 59,0 ila 60,0

CIELAB birimi olan kırmızı demir oksit pigmentlerini içerir, burada hematit pigmenti, ağırlıkça %1,0 veya daha fazla su içeriğine sahiptir.

Diğer bir düzenleme, yüzey kaplama testinde tam tonda ve beyazlatmada a* değerlerinin toplamı 58,0 ila 61,0 CIELAB birimi, tercihen 58,0 ila 60,0 CIELAB birimi, ayrıca tercihen 58,5 ila 61,0 CIELAB birimi, ayrıca tercihen 58,5 ila 60,0 CIELAB birimi, özellikle tercihen 59,0 ila 61,0 CIELAB birimi, ayrıca özellikle tercihen 59,0 ila 60,0 CIELAB birimi olan, burada hematit pigmentinin ağırlıkça %1,0 veya daha fazla su içeriğinde sahip olduğu, buluşa göre pigmentleri ve yağları, vaksları, yağ asitlerini veya yağ asidi tuzlarını içeren organik bir kaplama ve/veya alkali ve toprak alkali metallerin veya Mg, Zn, Al, La, Y, Zr, Sn ve/veya Ca'nın karbonatları, oksitleri veya hidroksitleri gibi inorganik tuzları içeren inorganik bir kaplama içerir veya bu, her durumda böyle değildir.

Buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri, tercih edilen bir düzenlemede, α -Fe₂O₃ modifikasyonuna sahiptir. Tercih edilen bir diğer düzenlemede, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri 0,1 ila 0,3 μ m partikül büyüklüğünü içerir, özellikle tercihen, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentlerinin ağırlıkça en az %80'i 0,1 ila 0,3 μ m partikül büyüklüğüne sahiptir. Tercih edilen bir diğer düzenlemede, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri, DIN EN ISO 787-5: 1995'e göre ölçülen 15 ila 26, tercihen 15 ila 24 yağ sayısına sahiptir. Tercih edilen bir diğer düzenlemede, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri ağırlıkça %1,0 ila 5,0 su içeriğine sahiptir. Su, özellikle tercihen kristalizasyon suyu olarak bulunur. Tercih edilen bir diğer düzenlemede, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri, ağırlıkça %0,001 ila 0,1 klorid içeriğine sahiptir. Klorid içeriği, buluşa göre kloridin katı madde içindeki toplam içeriği anlamına gelir.

Özellikle tercih edilen bir düzenlemede, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri, hematit modifikasyonuna (α -Fe₂O₃) sahiptir ve 0,1 ila 0,3 μ m partikül büyüklüğüne sahiptir, özellikle tercihen buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentlerinin ağırlıkça en az %80'i 0,1 ila 0,3 μ m partikül büyüklüğüne sahiptir ve DIN EN ISO 787-5: 1995'e göre ölçülen 17 ila 26, tercihen 19 ila 24 yağ sayısına sahiptir ve ağırlıkça %1,0 veya daha fazla, tercihen ağırlıkça %1,0 ila 5,0 su içeriğine sahiptir.

Tercih edilen bir düzenlemede, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri ek olarak, macun formunda, örneğin evrensel pigment macunu formunda olduğunda, Newton kanununa uygun bir akış davranışına sahiptir.

- 5 Newton kanununa uygun bir akış davranışı, macun viskozitesinin kesme hızına bağlılığı ile tanımlanır. Viskozite, bir sıvının, örneğin bir pigment macununun viskoz akış davranışına yönelik ölçüt olarak tanımlanır ve Pa·s birimine sahiptir. Viskozite ne kadar düşükse, sıvı o kadar seyreltiktir. Kesme hızı, reolojiye ait, yani materyalin deformasyonu ve akış davranışı bilimine ait bir terimdir ve bir reolojik ölçüm esnasında
- 10 bir numunenin maruz kaldığı mekanik yüklere yönelik ölçüt olarak tanımlanır. Kesme hızı, kesme gradyanı olarak refere edilir. Kesme hızı, karşılıklı zaman birimindedir, genellikle 1/s. İdeal Newton kanununa uygun akış davranışı durumunda, bunun viskozitesi, viskozitenin ölçüldüğü kesme hızından bağımsızdır. Pigment macunlarına yönelik viskozite, buluşa göre 500/s ila 2000/s kesme hızları durumunda plaka-koni
- 15 viskozimetre (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., USA firmasına ait Rheo3000) ile ölçülür. Newton kanununa uygun bir akış davranışının kriteri, buluşa göre viskozite 500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarında her bir ölçüm değeri için, 500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarının ölçüm değerlerinin aritmetik ortalamasından
- 20 %10'a kadar veya daha az, tercihen %5'e kadar veya daha az sapma gösterdiğinde karşılanır. Bir kesme hızındaki bir ölçüm durumunda, örneğin viskozite maksimum ölçülebilir viskoziteden daha büyük olduğunda, Newton kanununa uygun bir akış davranışının kriteri, buluşa göre benzer şekilde karşılanmaz. Viskozitenin ölçümü farklı kesme hızlarında, buluşa göre 20°C'de gerçekleştirilir. Buluşa göre ölçüme yönelik kullanılan pigment macunu, ağırlıkça % cinsinden aşağıdaki bileşime sahip bilinen
- 25 evrensel bir macundur:

PEG 200	10,0
Su	14,7
Byk 044	2,0
Disperbyk 102	2,0
Bentone SD 2	1,0
Disperbyk 185	8,8
Pigment	61,5

Burada kullanılan bileşenler aşağıdakilerdir:

PEG 200: Polietilen Glikol 200, Merck KGaA, Deutschland

Byk 044: BYK Chemie GmbH, Deutschland firmasına ait aköz baskı mürekkepleri ve üst baskı cilalarına yönelik silikon içerikli köpük önleyici

Disperbyk 102 BYK Chemie GmbH, Deutschland firmasına ait solvent içermeyen ıslatma ajanı ve dağıtıcı madde katkı maddesi

Bentone SD 2 Elementis Specialities, USA firmasına ait reolojik katkı maddesi

Disperbyk 185 BYK Chemie GmbH, Deutschland firmasına ait solvent içermeyen ıslatma ajanı ve dağıtıcı madde katkı maddesi

- 5 Macun, tüm bileşenlerin 30 dakika bir çözücünde 4500 rpm'de birbiri ile karıştırılması ile üretilir.

Bu test, buluşa göre macun viskozite testi olarak refere edilir.

- 10 Bu düzenlemede, buluşa göre kullanılan kırmızı demir oksit pigmentleri, kaplama testinde tam tonda ve beyazlatmada en az 58,0 CIELAB birimi, tercihen 58,5'ten fazla CIELAB birimi, özellikle tercihen 59,0'dan fazla CIELAB biriminde a* değerlerinin toplamına ve macun viskozite testinde Newton kanununa uygun bir akış davranışına sahiptir, burada viskozite, 500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarında her bir
- 15 ölçüm değeri için, 500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarının ölçüm değerlerinin aritmetik ortalamasından %10'a kadar veya daha az, tercihen %5'e kadar veya daha az sapma gösterir.

- 20 Bir diğer düzenlemede, buluşa göre kullanılan kırmızı demir oksit pigmentleri, yüzey kaplama testinde tam tonda ve beyazlatmada 58,0 ila 61,0 CIELAB birimi, tercihen 58,0 ila 60,0 CIELAB birimi, ayrıca tercihen von 58,5 ila 61,0 CIELAB birimi, ayrıca tercihen von 58,5 ila 60,0 CIELAB birimi, özellikle tercihen von 59,0 ila 61,0 CIELAB birimi, ayrıca özellikle tercihen von 59,0 ila 60,0 olan a* değerlerinin toplamına ve macun viskozite testinde Newton kanununa uygun bir akış davranışına sahiptir, burada
- 25 viskozite, 500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarında her bir ölçüm değeri için,

500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarının ölçüm değerlerinin aritmetik ortalamasından %10'a kadar veya daha az, tercihen %5'e kadar veya daha az sapma gösterir.

- 5 Özellikle tercih edilen bir düzenlemede, buluşa göre pigmentler, yüzey kaplama testinde tam tonda ve beyazlatmada en az 58,0 CIELAB birimi, tercihen 58,5'ten fazla CIELAB birimi, özellikle tercihen 59,0'dan fazla CIELAB biriminde a^* değerlerinin toplamına ve macun viskozite testinde 500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarında 0,300 ila 0,400 Pa•s viskoziteye sahiptir.

10

Özellikle tercih edilen diğer bir düzenlemede, buluşa göre pigmentler, yüzey kaplama testinde tam tonda ve beyazlatmada 58,0 ila 61,0 CIELAB birimi, tercihen 58,0 ila 60,0 CIELAB birimi, ayrıca tercihen 58,5 ila 61,0 CIELAB birimi, ayrıca tercihen 58,5 ila 60,0 CIELAB birimi, özellikle tercihen 59,0 ila 61,0 CIELAB birimi, ayrıca özellikle tercihen 59,0 ila 60,0, özellikle tercihen 59,0'dan fazla CIELAB biriminde a^* değerlerinin toplamına sahiptir, burada hematit pigmenti ağırlıkça %0,1 veya daha fazla su içeriğine sahiptir ve macun viskozite testinde 500/s, 1000/s, 1500/s ve 2000/s kesme hızlarında 0,300 ila 0,400 Pa•s viskoziteye sahiptir.

15

- 20 Buluş ayrıca, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentlerinin üretilmesine yönelik bir yöntem ile ilgilidir. Buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri tercihen demirin aköz bir hematit çekirdeği süspansiyonu ve bir demir(II) tuz solüsyonu, tercihen demir(II) nitrat solüsyonu ile en az bir oksijen içerikli gazın varlığında reaksiyonu yoluyla, söz konusu Penniman kırmızısı yöntemi yoluyla üretilir. Tercih edilen bir diğer düzenlemede, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri, 600°C'den büyük sıcaklıklarda kalsinasyon adımını hariç tutan bir yöntemle üretilir.

25

- Bir diğer düzenlemede, buluşa göre yöntem, demirin, 100 nm veya daha az partikül büyüklüğüne ve 40 m²/g ila 150 m²/g spesifik BET yüzeyine (DIN 66131'e göre ölçülmüştür) sahip hematit çekirdekleri içeren hematit çekirdeği süspansiyonunun ve demir(II) nitrat solüsyonunun en az bir oksijen içerikli gazın varlığında 70 ila 99°C sıcaklıklarda reaksiyonunu içerir, reaksiyon, oksijen içerikli bir gazın uygulanması esnasında, pH 2,2 ila pH 4,0, tercihen pH 2,2 ila pH 3,0 pH aralığında gerçekleşmesi ile karakterize edilmesidir, burada bir hematit pigmenti süspansiyonu elde edilir.

35

Tercih edilen bir düzenlemede, reaksiyon en azından ilk 40 saatte oksijen içerikli bir gaz ile havalandırma esnasında, tercihen havalandırma esnasında ilk 40 saatin %80'inden fazla bir sürede pH 2,2 ile pH 4,0, tercihen pH 2,2 ile pH 3,0 olan pH aralığında gerçekleşir.

5

Şaşırtıcı bir şekilde, reaksiyon süspansiyonunun pH değerinin düzenlenmesi, oksijen içerikli gazın yanı sıra ek olarak reaksiyon karışımına, tercihen sıvı faza faz formundaki nitrojenin eklenmesi yoluyla gerçekleştirilebilir. Bu, bütün reaksiyon süresi esnasında, örneğin farklı hacim/saat değerinde reaksiyon süresi ile veya tercihen reaksiyon karışımının pH değeri 2.2 altına düştüğünde gerçekleşebilir. Buluşa göre, gaz formundaki nitrojen hacimce %0 ile 10 oksijen, tercihen hacimce %0 ile 1 oksijen içerir. Buluşa göre, tercihen oksijen içerikli gaz hacimce %15 ile 100 oksijen içerir. Tercihen, oksijen içerikli gazın ve gaz formundaki nitrojenin toplam hacmine göre, oksijen içeriğinin hacimce %0 ile 15, tercihen hacimce %0 ile 10 olacağı kadar gaz formundaki nitrojen, reaksiyon karışıma eklenir. Bu bağlamda, gaz formundaki nitrojenin uygulanması, oksijen içerikli gazın uygulanmasının sürdürüleceği veya kesileceği şekilde, ancak oksijen içerikli gaz ve gaz formundaki nitrojen ile havalandırma hacminin toplamının en azından 1 m³ gaz hacmi/m³ karışım hacmi/saat olacağı şekilde gerçekleştirilebilir. Reaksiyon karışımına gaz formundaki nitrojenin uygulanması yoluyla, reaksiyon karışımının pH değeri hızlı bir şekilde yükselir, bu şekilde reaksiyon karışımının pH değeri pH 2,2 ile pH 4,0, tercihen pH 2,2 ile pH 3,0 sınırında tutulabilir. Nitrojen uygulaması buluşa göre, üst pH sınırı pH 4,0'dan büyük, tercihen pH 3,0'dan büyük bir değere ulaştıktan sonra sonlandırılır ve alt pH sınırı pH 2,2'den küçük bir değere ulaştıktan sonra yeniden başlatılır. Şekil 1'de, buluşa göre bir yöntemin pH profili gösterilir. Reaksiyon süresi x ekseninde ve reaksiyon karışımının pH değeri y ekseninde gösterilir.

Diğer yandan, ilaveten gaz formundaki nitrojen uygulaması olmadan, 0,2 gaz hacmi/m³ karışım hacmi/saat altında oksijen içerikli gaz ile havalandırma hacminin azaltılması kısa bir süre pH değerinde artışa yol açar, ancak akabinde bir saatten az bir sürede, reaksiyon karışımında bulunan demirin pasifleştirilmesi nedeniyle pH değerinin pH 1,7'ye veya daha azına düşmesine yol açar. Demirin pasifleştirilmesi, demir yüzeyinde kapalı demir hidroksit ve demir oksit birikintilerinin oluşması yoluyla gerçekleştirilir. Demir, kapalı bir demir oksit/demir hidroksit tabakası tarafından

30

yüzeysel olarak tamamen ıslatılır. Bu, vaktinden önce istenmeyen bir bitişe ve bu nedenle tamamlanmayan bir reaksiyona yol açar.

5 Önceki tekniğe göre Penniman kırmızısı yöntemine göre tipik bir reaksiyonun pH profili Şekil 2'de gösterilir.

10 Reaksiyon süresi x ekseninde ve reaksiyon karışımının pH değeri y ekseninde gösterilir. Genel olarak reaksiyon karışımının pH değeri 2,5 veya daha fazladır ve asidik demir(II) nitrat solüsyonunun ve asidik hematit çekirdeği süspansiyonunun karıştırılması yoluyla belirlenir. Yüksek sıcaklıklarda, tipik olarak 70 ila 99°C'de havalandırma başlatıldıktan sonra, pH değeri yaklaşık 20 saat içinde 2,1'in altına düşer ve akabinde 40 saat içinde yeniden 2,1 ila 2,3 pH değerine yükselir. Bu tür bir pH profiline sahip reaksiyonlarda, tam tonda ve beyazlatmada 57,5 veya daha az olan a* değerlerinin toplamına sahip hematit pigmentleri bulunur.

15

20 Bir düzenlemede reaksiyon, hematit pigmenti yüzey kaplama testinde istenen renk tonuna, yani tam tonda ve beyazlatmada karşılık gelen a* değerlerine sahip olana kadar sürdürülür. Genel olarak, a* değerleri en az bir oksijen içerikli gazın varlığında 70 ila 99°C sıcaklıklardaki reaksiyon esnasında yükselir. Bu nedenle, reaksiyon esnasında farklı zamanlarda numuneler alınır ve yüzey kaplama testinde araştırılır. Genel olarak, yüzey kaplama testindeki bir test bir saat içinde gerçekleştirilebilir. Bu süre içerisinde, hematit renk değerleri reaksiyon karışımında hafif bir değişiklik gösterebilir. Deneysel kanıta bağlı olarak tekrarlanabilir şekilde ilerleyen buluşa göre prosese göre büyük ölçekli üretimde, teknikte uzman kişi reaksiyonun durdurulmasına yönelik optimum 25 süreyi belirleyebilir.

Bir diğer düzenlemede, buluşa göre yöntem, hematit pigmentinin bilinen yöntemlere göre hematit pigmenti süspansiyonundan ayrılmasını içerir.

30 Demirin, hematit çekirdeği süspansiyonunun ve demir(II) nitrat solüsyonunun, en az bir oksijen içerikli gazın varlığında, 70 ila 99°C'lik sıcaklıklarda reaksiyonu, pigment oluşumu olarak refere edilir.

Buluşa göre yöntemle üretilen kırmızı demir oksit pigmentleri, hematit modifikasyonuna ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sahiptir ve bu nedenle mevcut buluş ile bağlantılı olarak hematit pigmentleri olarak referans edilir.

- 5 Buluşa göre yöntemle pigment oluşumu, bir düzenlemede Şekil 3'e göre bir reaktörde gerçekleştirilir.

Buluşta ayrıca, buluşa göre yöntemin gerçekleştirilmesine yönelik uygun cihazları içerir. Bunlar, aşağıda Şekil 3'ün referansı ile daha detaylı açıklanır.

10

Şekil 3'te, buluşa göre bir cihazın görünümünü gösterir.

Şekil 3'te, aşağıdaki unsurlar açıklanmaktadır:

- | | | |
|----|--------------------------------|---|
| 15 | A | oksijen içerikli gaz |
| | Fe | demir |
| | AQ- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ | demir(II)nitrat solüsyonu |
| | S- Fe_2O_3 | hematit çekirdeği süspansiyonu |
| | PAQ- Fe_2O_3 | hematit pigmenti süspansiyonu |
| 20 | H ₂ O | su |
| | NOX | nitrojen oksit içerikli materyal akışı (hematit pigmenti süspansiyonunun üretilmesinden elde edilen atık gaz) |
| | 1 | hematit pigmenti süspansiyonunun üretilmesine yönelik reaktör |
| | 11 | reaksiyon kabı |
| 25 | 12 | demire yönelik destek |
| | 13 | havalandırma birimi |
| | 111 | demir(II)nitrat solüsyonuna, hematit çekirdeği süspansiyonuna yönelik giriş |
| | 112 | NOX'e yönelik çıkış |
| 30 | 113 | hematit pigmenti süspansiyonuna yönelik çıkış |
| | 114 | sıvı faza yönelik çıkış |
| | 115 | sıvı faza yönelik giriş |
| | 2 | kariştirme cihazı |
| | 21 | tahrik |
| 35 | 22 | tahrik ve kariştirme birimi arasındaki bağlantı |

23	karıştırma birimi
31	pompa
41	pH elektrodu

5 Reaktör (1), tipik olarak başlangıç materyallerine karşı dirençli materyallerden oluşan bir veya daha fazla reaksiyon kabını içerir. Basit reaksiyon kapları örneğin toprağa gömülü bir şekilde tuğla ile örülebilir veya fayans ile döşenebilir. Reaktörler, örneğin cam, nitrik aside karşı dirençli plastik, örneğin politetrafloroetilen (PTFE), çelik, örneğin emaye çelik, plastik kaplı veya boyanmış çelik, 1.44.01 materyal numarasına sahip paslanmaz çelikten kapları içerir. Reaksiyon kapları, açık veya kapalı olabilir. Buluşun 10 tercih edilen bir düzenlemesinde, reaksiyon kapları kapalıdır. Reaksiyon kapları tipik olarak 0 ve 150°C arasındaki sıcaklıklara yönelik ve 0,05 MPa ila 1,5 MPa basınca yönelik tasarlanır.

15 Bir reaktörün (1) tercih edilen bir düzenlemesi, Şekil 1'de gösterilir. Reaktör (1), en azından reaksiyon kabı (11), demire yönelik destek (12), en az bir oksijen içerikli gaza (A) yönelik havalandırma birimi (13), en azından demir(II) nitrat solüsyonuna ve hematit çekirdeği süspansiyonuna yönelik giriş (111), nitrojen oksit içerikli bir materyal akışına (NOX) yönelik çıkış (112), hematit pigmenti süspansiyonuna yönelik çıkış (113), sıvı 20 fazına yönelik çıkış (114), sıvı fazına yönelik giriş (115), bir tahrik (21) içeren bir karıştırma cihazı (2), tahrik ve karıştırma birimi (22) arasında bir bağlantı, bir karıştırma birimi (23), bir pompa (31) ve isteğe bağlı olarak bir pH elektroduna (41) sahiptir. Çıkış (114), giriş (115) ve pompa (31), sıvı fazın sirkülasyon halinde hat yoluyla reaksiyon kabından (11) ve tekrar reaksiyon kabına (11) geri yönlendirileceği şekilde bir hat 25 vasıtasıyla birbirine bağlanır.

Bir reaktörün (1) tercih edilen bir diğer düzenlemesi, en azından reaksiyon kabı (11), demire yönelik destek (12), en az bir oksijen içerikli gaza (A) yönelik havalandırma birimi (13), en azından demir(II) nitrat solüsyonuna ve hematit çekirdeği 30 süspansiyonuna yönelik giriş (111), nitrojen oksit içerikli bir materyal akışına (NOX) yönelik çıkış (112) ve hematit pigmenti süspansiyonuna yönelik çıkış (113) ve isteğe bağlı olarak bir pH elektroduna (41) sahiptir.

Bir reaktörün (1) tercih edilen bir diğer düzenlemesi, en azından reaksiyon kabı (11), 35 demire yönelik destek (12), en az bir oksijen içerikli gaza (A) yönelik havalandırma

birimi (13), en azından demir(II) nitrat solüsyonuna ve hematit çekirdeği süspansiyonuna yönelik giriş (111), nitrojen oksit içerikli bir materyal akışına (NOX) yönelik çıkış (112), hematit pigmenti süspansiyonuna yönelik çıkış (113), bir tahrik (21) içeren bir karıştırma cihazı (2), tahrik ve karıştırma birimi (22) arasında bir bağlantı, bir
5 karıştırma birimi (23) ve isteğe bağlı olarak bir pH elektroduna (41) sahiptir.

Bir reaktörün (1) tercih edilen bir diğer düzenlemesi, en azından reaksiyon kabı (11), demire yönelik destek (12), en az bir oksijen içerikli gaza (A) yönelik havalandırma birimi (13), en azından demir(II) nitrat solüsyonuna ve hematit çekirdeği
10 süspansiyonuna yönelik giriş (111), nitrojen oksit içerikli bir materyal akışına (NOX) yönelik çıkış (112), hematit pigmenti süspansiyonuna yönelik çıkış (113), sıvı fazına yönelik çıkış (114), sıvı fazına yönelik giriş (115), bir pompa (31) ve isteğe bağlı olarak bir pH elektroduna (41) sahiptir.

15 Buluşa göre yöntem, aşağıda detaylı olarak açıklanır.

Şekiller, aşağıdakileri açıklar:

20 Şekil 1: Buluşa göre yöntemle ilgili reaksiyonun pH profili. Zaman (h), x ekseninde gösterilir, reaksiyon karışımının pH değeri y ekseninde gösterilir.

25 Şekil 2: Önceki tekniğe göre bir nitrat yönteminin pH profili. Zaman (h), x ekseninde gösterilir, reaksiyon karışımının pH değeri y ekseninde gösterilir.

Şekil 3: Buluşa göre yöntemin gerçekleştirilmesine yönelik reaktör (1)

30 Şekil 4: Karıştırma cihazı (2)

Bu noktada, buluşun kapsamının, yukarıda ve aşağıda listelenen genel aralıkların tüm istenen ve olası kombinasyonlarını veya tercih edilen aralıklarda belirtilen bileşenleri, değer aralıklarını veya proses parametrelerini içerdiği belirtilebilir.

Buluşa göre yöntemde kullanılan aköz hematit çekirdeği süspansiyonları ve bunların içinde bulunan hematit çekirdekleri önceki teknikten bilinir. Bu amaçla, önceki tekniğin açıklamasına refere edilir. Su içerikli hematit çekirdeği süspansiyonu içinde bulunan hematit çekirdekleri, 100 nm veya daha az partikül büyüklüğüne ve 40 m²/g ila 150 m²/g spesifik BET yüzeyine (DIN 66131'e göre ölçülmüştür) sahip olanları içerir. Partikül büyüklüğü kriteri, hematit çekirdeğinin en az %90'ı, 100 nm veya daha az, özellikle tercihen 30 nm ila 90 nm partikül büyüklüğüne sahip olduğunda karşılanır. Buluşa göre yöntemde kullanılan aköz hematit çekirdeği süspansiyonları, tipik olarak yuvarlak, oval veya hekzagonal partikül formuna sahip hematit çekirdeklerini içerir. İnce partiküllü hematit, tipik olarak yüksek bir saflığa sahiptir. Yabancı metaller olarak, hematit çekirdeği süspansiyonunun üretilmesine yönelik kullanılan demir artığında genellikle farklı konsantrasyonlarda manganez, kromiyum, alüminyum, bakır, nikel, kobalt ve/veya titanyum bulunur, bunlar nitrik asit ile reaksiyon esnasında oksitler veya oksihidroksitler olarak çöktürülebilir ve ince bir şekilde dağıtılan hematite uygulanabilir. Tipik olarak, su içerikli hematit çekirdeği süspansiyonunda bulunan hematit çekirdekleri, ağırlıkça %0,1 ila 0,7, tercihen ağırlıkça %0,4 ila 0,6 mangan içeriğine sahiptir. Bu kalitede çekirdekler ile yoğun renkli kırmızı demir oksit pigmentleri üretilir.

Buluşa göre yöntemde kullanılan demir(II) nitrat solüsyonları, önceki teknikten bilinir. Bu amaçla, önceki tekniğin açıklamasına refere edilir. Tipik olarak, bu demir(II) nitrat solüsyonları, 50 ila 150 g/l Fe(NO₃)₂ (su içermeyen maddeye göre Fe(NO₃)₂ verileri) konsantrasyonlarına sahiptir. Fe(NO₃)₂'nin yanı sıra, demir(II) nitrat solüsyonları, 0 ila 50 g/l miktarında Fe(NO₃)₃ içerebilir. Ancak avantajlı olarak Fe(NO₃)₃ miktarı, mümkün olduğunca düşüktür.

Demir olarak, buluşa göre yöntemde kullanılan demir, tel, levha, çivi, granüller veya büyük taneli talaş formunda kullanılır. Bu bağlamda, ayrı parçalar istenen formdadır ve genellikle yaklaşık 0,1 milimetre ila yaklaşık 10 mm milimetre kalınlığa (örneğin bir telin çapı olarak veya bir levhanın kalınlığı olarak ölçülmüştür) sahiptir. Yöntemde kullanılan tel demetlerinin veya levhaların boyutu, genellikle kullanılabilir görüş noktalarına göre ölçülür. Bu nedenle reaktör, zorlanılmadan bu başlangıç materyali ile doldurulabilir, bu durum genellikle bir giriş deliği yoluyla gerçekleştirilir. Bu tür bir demir, metal işleme endüstrisinde diğerleri arasında artık metal olarak veya yan ürün olarak, örneğin damgalanmış sac metal olarak üretilir.

Buluşa göre yöntemde kullanılan demir, genellikle ağırlıkça >%90 demir içeriğine sahiptir. Safsızlıklar olarak, bu demirde genellikle örneğin manganez, kromiyum, silisyum, nikel, bakır ve diğer elementler gibi yabancı metaller ortaya çıkar. Ancak, daha yüksek bir saflık derecesine sahip demir dezavantajlar olmadan kullanılabilir. Tipik olarak demir, buluşa göre reaksiyonu başlatmak için reaksiyon karışımının hacmine bağlı olarak 20 ve 150 g/l arasında bir miktarda kullanılır. Tercih edilen bir diğer düzenlemede, demir tercihen damgalanmış sac metaller veya teller formunda, 2000 kg/m³'ten az, özellikle tercihen 1000 kg/ m³'ten az tercih edilen bir yığın yoğunluğunda bunun yüzeyindeki demir desteğinin üzerine dağıtılır. Yığın yoğunluğuna örneğin en azından demir ayarında sac metallerin bükülmesi ve/veya hedeflenen demir döşeme yoluyla ulaşılabilir. Bu, tipik olarak demir desteği altında yığın oluşturan oksijen içerikli gaz olmaksızın, demir desteği altına üflenen oksijen içerikli gazın hacimce yüzde 90'dan fazlasının demir desteğinden geçmesine yol açar.

15

Demir desteği, örneğin destek (12), demir desteğinde bulunan açıklıklar yoluyla süspansiyon ve gaz değişimini sağlar. Demir desteğe yönelik tipik düzenlemeler, elek tepsiler, delikli tepsiler veya ızgarayı temsil edilebilir. Bir düzenlemede, açıklıkların kümülatif yüzeyi ve desteğin toplam yüzeyi arasındaki oran 0,1 ila 0,9, tercihen 0,1 ila 0,3'tür. Süspansiyon değişimine yönelik gerekli delikler veya açıklıklar, tipik olarak demir desteği yoluyla demirin düşmesinin büyük ölçüde önleneyeceği şekilde seçilir. Demir desteği, örneğin destek (12), reaktörün iç çapına, örneğin reaksiyon kabının (11) iç çapına karşılık gelen bir çapa sahip olabilir veya daha küçük tasarlanabilir. İkinci durumda, bir duvar tercihen demirin düşmesini önlemek amacıyla demir desteği cihazının yan tarafında kurulur. Bu duvar, örneğin ızgara olarak tasarlandığında süspansiyonu geçirebilir veya süspansiyonu geçirmeyecek şekilde tasarlanabilir ve örneğin bir boru veya üst kısmı açık bir küboid şekline karşılık gelebilir.

Toplam demir miktarı, buluşa göre, yöntemin gerçekleştirilmesine yönelik reaksiyonda reakte edilen demir miktarının ağırlıkça %100 ila 140'ı, tercihen ağırlıkça %100 ila 120'si miktarında doldurulur. Reaksiyonda reakte edilen demir miktarı, reaksiyondan önce ve sonra demir miktarının diferansiyel ölçümü yoluyla belirlenir.

Önceki tekniğe göre bir varyantta, belirli bir miktarda demir doldurulur ve akabinde diğer demir miktarı bütün reaksiyon süresi boyunca parçalar halinde eklenir, burada

35

genel olarak reaksiyonda reakte edilen demir miktarının önemli ölçüde fazlası, tipik olarak ağırlıkça %150 ila 200'ü kullanılır. Böylelikle reaksiyon karışımının pH değerinin arttırılabilmesine rağmen, ortaya çıkan pigmentlerin renk özelliklerinde gelişme elde edilemez.

5

Tercih edilen bir düzenlemede, hematit çekirdeği süspansiyonu ve/veya demir(II) nitrat solüsyonu ve/veya hematit pigmenti süspansiyonunun üretilmesine yönelik yöntemde su olarak tuz içermeyen su kullanılır. İletkenlik, basitleştirilmiş tuz yükü ölçümü olarak düşünülebilir. Buluş kapsamındaki tuz içermeyen su, 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ veya daha az, tercihen

10

10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ veya daha az, özellikle tercihen 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ veya daha az iletkenliğe sahiptir. Örneğin fosfat, silikat, sülfat ve karbonat gibi genellikle işlem suyunda bulunan çok değerlikli anyonlar, demir oksit pigmentleri üzerinde topaklaştırıcı bir etkiye sahip olabilir ve demir oksit pigmentinin reaksiyon esnasında topaklanmasına ve reaktör tabanına çökelti olarak çökmesine yol açar. Bu etkiyi önlemek amacıyla, tercihen tuz

15

içermeyen su, örneğin deiyonize su (VE-su), damıtılmış su ve ters ozmozdan elde edilen su kullanılır. İlaveten, hematit pigmentlerinin renk değerleri bu şekilde geliştirilir. Özellikle tercih edilen bir düzenlemede, hematit çekirdeği süspansiyonu ve demir(II) nitrat solüsyonu ve hematit pigmenti süspansiyonunun üretilmesine yönelik yöntemde su olarak tuz içermeyen su kullanılır. Böylelikle pigmentlerin renk değerleri daha da

20

Buluşa göre yöntemde, en azından demirin, hematit çekirdeği süspansiyonunun ve demir(II) nitrat solüsyonunun reaksiyonu, en az bir oksijen içerikli gazın varlığında, 70 ila 99°C'lik sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

25

En az bir oksijen içerikli gaz tercihen hava, oksijen, ambiyant sıcaklığına ısıtılan hava veya su buharı ile zenginleştirilmiş havadan seçilir.

30

Buluşa göre yöntemde, en azından demirin, hematit çekirdeği süspansiyonunun ve demir(II) nitrat solüsyonunun reaksiyonu, en azından reaksiyon esnasında bulunan sıvı fazın, mekanik ve/veya hidrolik karıştırma yoluyla karıştırılacağı veya hiç karıştırılmayacağı şekilde gerçekleştirilir. Süspansiyon edilen hematit sıvı fazda bulunduğu için, isteğe bağlı olarak mekanik ve/veya hidrolik karıştırma tercihen, sıvı fazda süspansiyon edilen hematitin sıvı fazda eşit bir şekilde dağıtılacağı ve sıvı fazın alt

35

kısımında birikmeyeceği şekilde gerçekleştirilir.

Mekanik karıştırma, sıvı fazın uygun cihazlar vasıtasıyla karıştırılması anlamına gelir. Buluşa göre, sıvı faz, hematit çekirdeği veya hematit pigmenti gibi bunun içinde süspanse edilen katı maddeleri ve örneğin demir partikülleri gibi diğer katı maddeleri içerir. Mekanik karıştırma durumunda, uygun cihazlar, karıştırma cihazlarını, örneğin 5 eksenel karıştırıcıları, radyal karıştırıcıları ve teğetsel karıştırıcıları içerir. Şekil 1'deki karıştırma cihazı (2) gibi karıştırma cihazları, Şekil 1'deki karıştırma birimi (23) gibi en az bir karıştırma birimine, örneğin sıvı faz akışını üreten pervane, spiral veya bıçaklara sahiptir. Karıştırma birimleri ayrıca tipik olarak, Şekil 1'deki tahrik (21) gibi bir tahrike, 10 örneğin bir motora ve karıştırma birimi ve tahrik (22) arasındaki bir bağlantıya, örneğin bir şafta veya manyetik bir kuplaja sahiptir. Karıştırıcı türüne bağlı olarak, radyal yönde, yani karıştırma eksenine dik açı ile gelen veya eksenel yönde, yani karıştırma eksenine paralel akışlar veya bunların karışımları oluşturulur. Örneğin bıçaklı karıştırıcılar, tercihen radyal akışlar oluşturur, eğimli bıçaklı karıştırıcılar ve pervaneli karıştırıcılar 15 eksenel akışlar oluşturur. Eksenel akışlar, yukarıya veya aşağıya doğru yönlendirilebilir. Mevcut buluş kapsamında, eksenel olarak aşağıdan yukarıya doğru demire yönlendirilen sıvı fazın mekanik olarak karıştırılması tercih edilir. Böylelikle, demir parçalarının içi boş alanlarında bulunan sıvı fazın, demir parçalarının içi boş alanlarının dışında bulunan sıvı faz ile karıştırılması sağlanır. Tercihen, en az bir 20 karıştırma birimi, demirin altında ve/veya üstünde bulunur. Benzer şekilde, karıştırıcı olarak eksenel karıştırıcılar tercih edilir, özellikle eğimli bıçaklı karıştırıcılar veya pervaneli karıştırıcılar tercih edilir.

Bir düzenlemede, radyal olarak etki eden karıştırma birimleri durumunda, reaksiyon 25 kabının (1) duvarının iç kısmında ayrıca akışı bozan elemanlar bulunur. Böylelikle, sıvı fazın dönmesi ve bu şekilde ortaya çıkan girdapların oluşumu önlenir.

Mekanik karıştırma derecesi, karıştırma biriminin, özellikle karıştırma biriminin (23) dış çevresel hızı yoluyla belirlenir. Tercih edilen çevresel hızlar, karıştırma biriminin çapı 30 tarafından oluşturulan dairenin çevresi üzerinde ölçüldüğü üzere 0,5 - 15 m/s'dir. Karıştırıcının güç alımı referans alınarak elde edilebilen sıvı fazdaki güç girişi buluşa göre m³-karışım hacmi başına 0,1 ila 5 kW, tercihen m³-karışım hacmi başına 0,4 ila 3 kW'dir. Karıştırma çapının reaktörün iç çapına olan oranı, tercihen 0,1 ila 0,9'dur. Sıvı fazdaki güç girişi, karıştırıcının yüzde cinsinden etkinlik derecesi ile çarpılan karıştırıcı 35 güç alımından hesaplanır. Buluşa göre yöntemde kullanılan karıştırıcıların tipik etkinlik

derecesi, %70 ve 90 arasındadır. Buluş kapsamında, 1 ila 15 m/s'lik çevresel hızlar ve en az 0,4 kW/m³ karışım hacminde güç girişi özellikle tercih edilir.

Diğer bir düzenlemede, hidrolik karıştırma, sıvı fazı reaktörden bir çıkışa, örneğin çıkışa
5 (114) doğru uzaklaştıran ve yine reaktörden bir giriş üzerindeki bir diğer konuma, örneğin girişe (115) yönlendiren bir pompa, örneğin pompa (31) yoluyla gerçekleştirilir. Giriş ve çıkışta ve bütün reaksiyon karışımında akışlar oluşturulur. Hidrolik karıştırma, sıvı fazı reaktörden bir çıkışa, örneğin çıkışa (114) doğru uzaklaştıran ve yine reaktörden bir giriş üzerindeki bir diğer konuma, örneğin girişe (115) yönlendiren bir
10 pompa, örneğin pompa (31) yoluyla gerçekleştirilir. Giriş ve çıkışta ve bütün reaksiyon karışımında akışlar oluşturulur. Buluş kapsamında, 0,1 ila 20 karışım hacmi/saat pompalama miktarı tercih edilir. Örneğin pompalama miktarı 30 m³ karışım hacmi ve 5 karışım hacmi/saatlik bir değer durumunda 150 m³/saattir. Diğer bir düzenlemede, girişte, örneğin girişte (115) en az 0,05 m/s, tercihen en az 0,06 ila 15 m/s akış hızları
15 oluşturan pompalama miktarları tercih edilir. Bu bağlamda, başlangıçtaki akış hızları doğrudan, pompalanan sıvı fazın reaktörün içindeki reaksiyon karışımına aktığı hattın geçişinde ölçülür. Bir diğer düzenlemede, akış girişten, örneğin girişten (115) demir desteğe, örneğin demir desteğe (12) yönlendirilir, tercihen demir desteğinin altından demir desteğe 2 m'den az, tercihen 1 m'den az bir mesafede yönlendirilir. Bir diğer
20 düzenlemede, giriş, örneğin giriş (115) boru hattı olarak veya iki materyalli püskürtücü veya nozül olarak tasarlanır.

Buluşa göre yöntemin tercih edilen bir düzenlemesinde, demirin, hematit çekirdeği süspansiyonunun ve demir(II) nitrat solüsyonunun reaksiyonu, 6 m³ gaz
25 hacmi/m³ karışım hacmi/saat veya daha az, tercihen 0,2 ila 6 m³ gaz hacmi/m³ karışım hacmi/saat, özellikle tercihen 0,2 ila 5 m³ gaz hacmi/m³ karışım hacmi/saat, özellikle tercihen 0,2 ila 3 m³ gaz hacmi/m³ karışım hacmi/saat havalandırma hacmi ile en az bir oksijen içerikli gaz ile havalandırma altında gerçekleşeceği şekilde gerçekleştirilir.

Diğer bir düzenlemede, en az bir oksijen içerikli gaz ile havalandırma, mekanik ve
30 hidrolik karıştırma olmadan gerçekleştirilir. Oksijen içerikli gaz ile havalandırma burada yalnızca örneğin saat başına ve karışım hacminin m³'ü başına 7 ila 10 m³ havalandırma hacmi durumunda reaksiyon karışımının güçlü bir şekilde karıştırılmasına yol açar, böylelikle reaksiyon karışımında, reaksiyon karışımının

yüzeyinde sıvının güçlü bir şekilde kaynatılması ile karşılaştırılabilen güçlü bir konveksiyon ve güçlü bir kabarcık oluşumu elde edilir.

Reaksiyon karışımı, buluşa göre, tüm başlangıç materyalleri ve bunlardan ortaya çıkan katı, sıvı ve gaz formundaki ürünleri içerir. Reaksiyon esnasında, nitrojen oksit içerikli bir materyal akışı (**NOX**) oluşur. Tercih edilen bir düzenlemede, nitrojen oksit içerikli materyal akışı (**NOX**), örneğin reaktörün (1) çıkışı (**112**) yoluyla reaktörden dışarı yönlendirilir. Karışım hacmi buluşa göre, reaksiyonun ilgili zaman noktasında reaksiyon kabında, özellikle reaktörde (1) bulunan, reaksiyon karışımının sıvı ve katı bileşenlerinin toplam hacmi olarak tanımlanır. Karışım hacmi örneğin reaksiyonun her bir zaman noktasında, reaksiyonun gerçekleştiği reaktörün doluluk göstergesi vasıtasıyla belirlenebilir.

En az bir oksijen içerikli gaz ile havalandırma, tercihen en az bir oksijen içerikli gazın, demir desteğinin, özellikle desteğin (12) altından reaksiyon karışımının sıvı fazına uygulanacağı şekilde gerçekleştirilir. Tercihen gazın uygulanmasına yönelik, bir havalandırma birimi, örneğin havalandırma birimi (13), örneğin havalandırma halkası, nozüller, (iki) sıvı püskürtücüler veya delikleri olan ve reaksiyon karışımı içerisinde bulunan bir boru hattı kullanılır. Bu amaçla, en az bir oksijen içerikli gaz, reaksiyon karışımının sıvı kolonunun hidrostatik basıncına karşı etki etmek amacıyla yeterli bir basınca sahip olmalıdır. Reaksiyon karışımının pH değeri 2,2'nin altına düştüğünde, gaz formundaki nitrojen, buluşa göre, örneğin havalandırma birimi (13) veya bir diğer cihaz vasıtasıyla, reaksiyon karışımına iletilir. Gaz formundaki nitrojenin reaksiyon karışımına iletilmesi, pH değeri yeniden pH 2,2 ila pH 4,0, tercihen pH 2,2 ila pH 3,0 aralığında bulunduğu sonlandırılır. Reaksiyon karışımının pH değeri, reaksiyon karışımının düzenli bir şekilde numunelenmesi yoluyla veya reaksiyon karışımında bulunan bir pH değeri ölçüm sensörü, örneğin pH sensörü (41) yoluyla belirlenebilir. pH sensörü (41), tamamen reaksiyon karışımının içinde bulunacağı şekilde düzenlenir.

Buluşa göre yöntem esnasında, sıvı fazda bulunan hematit-çekirdeği üzerinde pigment oluşturulur, böylece renk değerlerinin, tercihen yüzey kaplaması testindeki a* ve b* değerlerinin, pigmentin yapılandırılması esnasında değişen partikül büyüklüğü ve/veya morfolojisi bakımından reaksiyon esnasında değişiklik gösterdiği bir hematit pigment süspansiyonu üretilir. Hematit pigment süspansiyonunda bulunan hematit pigmentinin renk değerlerinin ölçülmesi yoluyla, buluşa göre yöntemin sonlandırıldığı zaman

noktası belirlenir. Yüzey kaplama testindeki hematit pigmenti, yüzey kaplama testinde tam tonda ve beyazlatmada en az 58,0 CIELAB birimi, tercihen 58,5'ten fazla CIELAB birimi, özellikle tercihen 59,0'dan fazla CIELAB biriminde a* değerlerinin toplamına sahip olduğunda, buluşa göre yöntem sonlandırılır. Gerçekleştirilen yüzey kaplama

5 testinin kapsamlı bir açıklaması, örnekler ve yöntemler bölümünde bulunur. Bu, havalandırmanın sonlandırılması yoluyla, isteğe bağlı olarak reaksiyon karışımının 70°C altındaki bir sıcaklığa eş zamanlı olarak soğutulması yoluyla gerçekleştirilir. Buluşa göre reaksiyona yönelik tipik reaksiyon süreleri, istenen renk tonuna bağlı olarak 10 ila 150 saattir.

10

Tercih edilen bir düzenlemede, buluşa göre reaksiyondan sonra, hematit pigmenti hematit süspansiyonundan bilinen yöntemlere göre, tercihen filtrasyon ve/veya çöktürme ve/veya santrifüjleme yoluyla ayrılır. Benzer şekilde tercihen, elde edilen filtre kekinin ayrılmasından sonra ve filtre kekinin akabinde kurutulmasından sonra yıkama

15 işlemi gerçekleştirilir. Benzer şekilde tercihen, hematit pigmentinin hematit pigment süspansiyonundan ayrılmasından önce, özellikle tercihen farklı elek deliği genişlikleri ve azalan elek deliği genişlikleri ile bir veya daha fazla eleme adımı gerçekleştirilir. Bu, yabancı maddelerin, örneğin hematit pigmentini kontamine eden metal parçalarının, hematit pigment süspansiyonundan ayrılması avantajına sahiptir.

20

Hematit pigmentinin, hematit pigment süspansiyonundan ayrılmasına yönelik, teknikte uzman kişi tarafından bilinen tüm yöntemler örneğin aköz fazın akabinde ayrılması ile çöktürme veya filtre presleri, örneğin membran filtre presleri yoluyla filtrasyon gerçekleştirilebilir.

25

Buluşa göre yöntemin tercih edilen bir düzenlemesinde, en az bir sülfat tuzu, örneğin demir(II) sülfat ve/veya bir alkali veya toprak alkali sülfat, tercihen demir(II) sülfat ve/veya sodyum sülfat, eleme esnasında veya öncesinde ve/veya ayırma esnasında veya öncesinde hematit pigmenti süspansiyonuna eklenebilir. Bu, hematit pigmentinin

30 hematit pigment süspansiyonundan çökmesinin hızlandırılması avantajına sahiptir. Bu, hematit pigmentinin akabinde ayrılmasını kolaylaştırır.

İsteğe bağlı olarak akabinde bu şekilde ayrılan çökelti veya filtre kökü yıkanır. İsteğe bağlı olarak, ayırma ve/veya yıkama işleminden sonra, bu şekilde ayrılan hematit

35 pigmenti örneğin filtrelili kurutucular, kayışlı kurutucular, yoğurmalı kurutucular, hızlı

dönüştürücü kurutucular, kurutma dolapları veya püskürtmeli kurutucular ile kurutulur. Tercihen, kayışlı kurutucular, plakalı kurutucular, yağmalı kurutucular ve/veya püskürtmeli kurutucular ile kurutma gerçekleştirilir.

- 5 Şaşırtıcı bir şekilde, buluşa göre yöntem ile seramikler, yapı materyalleri, plastikler, boyalar, cilalar ve kağıt gibi ortamların mükemmel bir şekilde renklendirilmesine yönelik gerekli olan diğer özelliklere ek olarak şimdiye kadar erişilemeyen bir renk kalitesine sahip kırmızı demir oksit pigmentleri sağlanır. Buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri, ek olarak pigment macunları formunda özel bir düzenlemede Newton
- 10 kanununa uygun bir akış davranışına sahiptir. Bu şekilde, pigmentlerin macun ve cila üretiminde işlenebilmesi kolaylaştırılır. İlâveten, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri, renk yoğunluğu bakımından buluşa göre pigmentlere en yakın olan Copperas pigmentlerinden daha basit bir yöntem ile üretilebilir.
- 15 Buluş, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentlerinin, boya, cila, kaplama, yapı materyali, plastik veya kağıt endüstrisi ürünlerinin renklendirilmesine yönelik, gıda maddelerinin, fırın emayının veya bobin kaplamasının, kum granülün, kumlu kireç tuğlalarının, emayların, seramik sırların, asfaltın veya ağaç kabuğu malçlarının renklendirilmesine yönelik veya farmasötik endüstrisi ürünlerinin, tercihen tabletlerin
- 20 renklendirilmesine yönelik kullanımı veya adsorban, sensör, katalizör olarak kullanımı veya pillerde veya akülerde bileşen olarak, elektrotlar olarak kullanımı veya diğer demir oksitlerin veya demir kimyasallarının üretilmesine yönelik ham madde olarak kullanımı ile ilgilidir.
- 25 Buluş, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentleri ile boya, cila, kaplama, yapı materyali, plastik veya kağıt endüstrisi ürünlerinin renklendirilmesine yönelik, gıda maddelerinin, fırın emayının veya bobin kaplamasının, kum granülün, kumlu kireç tuğlalarının, emayların, seramik sırların, asfaltın veya ağaç kabuğu malçlarının renklendirilmesine yönelik veya farmasötik endüstrisi ürünlerinin, tercihen tabletlerin
- 30 renklendirilmesine yönelik bir yöntem ile ilgilidir, burada renklendirme işlemi, halihazırda bilinen yöntemlere göre gerçekleştirilir.

- Buluş, buluşa göre kırmızı demir oksit pigmentlerini içeren, boya, cila, kaplama, yapı materyali, plastik veya kağıt endüstrisi, gıda maddesi, fırın emayı veya bobin
- 35 kaplaması, kum granül, kumlu kireç tuğlaları, emaylar, seramik sırlar, asfalt veya ağaç

kabuğu malçlar veya farmasötik endüstrisi ürünleri, tercihen tabletlerden oluşan bir ürün ilgilidir.

Örnekler ve Yöntemler:

5

Demir(II) ve Demir(III) Titrasyonunun Belirlenmesi:

Demir(II) nitrat içeriği, seryum(III) sülfat içeren hidroklorik asit ile asitleştirilen bir numune solüsyonunun bir potansiyometrik titrasyonu üzerinden demir(II) içeriğinin ölçümü yoluyla dolaylı olarak belirlenebilir.

10

pH Ölçümü:

pH ölçümleri, Knick, MemoSens, SE533X/2-NMSN kullanılarak Knick firmasının bir ölçüm cihazı, Protos MS3400-160 ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümden önce, pH 4,65 ve pH 9,23'te tampon solüsyonları ile kalibrasyon (DIN 19267'ye göre) gerçekleştirilmiştir. pH-ölçümü, 85°C'de karıştırılmış reaksiyon kabında gerçekleştirilmiştir.

15

Klorid İçeriğinin Ölçülmesi:

20

Klorid içeriğinin belirlenmesi iyon kromatografisi ile gerçekleştirilir.

Kullanılan Demir Nitelikleri:

25 2500 ppm'ye eşit veya daha az manganez, 150 mg'ye eşit veya daha az kromiyum, %0,07'ye eşit veya daha az karbon, 500 ppm'ye eşit veya daha az alüminyum, 400 ppm'ye eşit veya daha az titanyum ve 250 ppm'ye eşit veya daha az bakır içeren ve 0,8 mm kalınlığında damgalanmış demir levhalar kullanılmıştır.

30 VE-Su (Deiyonize Su):

Kullanılan tuz içermeyen su (VE-su), 4 µS/cm iletkenliğe sahiptir. İyon konsantrasyonu, iletkenlikten çıkarılabilir. Ölçüm, WTW firmasına ait cihaz ile elektrokimyasal direnç ölçümü yoluyla gerçekleştirilir. İletkenlik, yukarıda bahsedilen spesifikasyona karşılık

geldiği sürece, deiyonize suya alternatif olarak örneğin damıtılmış su veya bir ters ozmoz tesisinden saflaştırılmış su kullanılabilir.

Renk Testi:

5

Tam tonda ve beyazlatmada renk değerlerinin ve beyazlatmada renk yoğunluğunun, bir tiksotropik uzun yağlı alkid reçine içinde (DIN EN ISO 11664-4:2011-07 ve DIN EN ISO 787-25:2007 ile uyumlu olarak) test edilmesi. İnorganik renkli pigmentlerin renk değerlerinin test edilmesine yönelik, pigment kurutulmayan uzun yağlı bir alkil reçinesi baz alınarak bir bağlayıcı ajan macunu içinde dağıtılır. Pigmentli macun, bir macun plakasına yayılır ve akabinde referans pigment ile karşılaştırılarak kolorimetrik olarak değerlendirilir.

10

1. Çalışma Ekipmanı

15

- Plakalı renk sıyırma makinesi (TFAM), plaka çapı 240mm*
- Hassas terazi: Hassasiyet 0,001 g (Tam ton)
 - Hassasiyet 0,0001g (Beyazlatma)
- d/8° ölçüm geometrisine sahip spektral renk ölçüm cihazı
- 20 – Elastik, yüksek ölçüde cilalanmış kesiciye (kesici uzunluğu yaklaşık 100 mm, genişlik yaklaşık 20 mm) sahip palet bıçağı
- DIN EN ISO 787-25:2007 ile uyumlu olarak macun plakası ve sıyırma bıçağı

2. Yardımcı madde

25

2.1 Tam ton

Berrak test macunu (DIN EN ISO 787-25:2007 ile uyumlu olarak üretilen tiksotropik uzun yağlı alkid reçine), ağırlıkça %95 alkid reçine (Worlée-Chemie GmbH, Almanya firmasına ait WorléeKyd P151) ve tiksotropik ajan olarak ağırlıkça %5 Luvotix HAT (Lehmann & Voss & Co. KG, Deutschland). Burada Luvotix, 70 ila 75°C'ye önceden ısıtılan alkid reçinesi ile karıştırılır ve akabinde bütün tiksotropik ajan çözülene kadar 95°C'de karıştırılır. Soğutulan macun akabinde üç silindirli haddede kabarcık olmadan haddelenir.

35

2.2 Beyazlatma

- Beyaz test macunu (ağırlıkça %60 berrak test macunu + ağırlıkça %40 titanyum dioksit (Sachtleben Pigment GmbH, Almanya firmasına ait R-KB-2))
- 5 – Cihazın temizlenmesine yönelik beyaz ispirto ve temizlik bezi (2.1 ve 2.2 için geçerlidir)

3. Prosedür

10 3.1 Tam Tonda Renk Değerlerinin Test edilmesi

5,00 g berrak test macunu, renk sıyırma makinesinin (TFAM) alt kısmına uygulanmıştır. Test edilecek olan 2,6 g pigment, tamamen ıslatılana kadar, basınç olmadan palet bıçağı yoluyla orta noktanın dışında renk sıyırma makinesinin alt plakası üzerinde
15 'berrak test macunu' ile karıştırılmıştır. Akabinde, bu karışım 3 x 25 devir ile dağıtılmıştır. Her 25 devirden sonra, öğütülmüş materyal palet bıçağı vasıtasıyla üst plakadan alınmıştır ve alt plaka üzerinde birkaç kez öğütülmüş materyal ile karıştırılmıştır ve orta nokta dışına dağıtılmıştır. Renk sıyırma makinesi, tüm dispersiyon işlemi esnasında ön dayanak üzerinde 2,5 kg ek ağırlık ile yüklenmiştir.
20 Hazır macun, palet bıçağı ile karıştırılmıştır ve ölçüme kadar bir macun plakası üzerine transfer edilmiştir. Ölçüme yönelik bir macun sıyırma bıçağı yoluyla macun plakası üzerindeki macun fazlası hafif bir basınç altında sıyırılmıştır. 1 dakikalık dinlendirme süresinden sonra, renk değerlerinin ölçümü doğrudan gerçekleştirilmiştir.

25 3.2 Beyazlatmada Renk Değerlerinin Test Edilmesi

5,00 g 'beyaz test macunu' renk sıyırma makinesinin (TFAM) alt kısmına uygulanmıştır. Test edilecek olan 0,400 g pigment ölçülmüştür, böylelikle 1:5 pigment ile titanyum dioksit kütle oranı elde edilir.
30 İlgili pigment, tamamen ıslatılana kadar, basınç olmadan palet bıçağı yoluyla orta noktanın dışında renk sıyırma makinesinin alt plakası üzerinde bağlama ajanı ile karıştırılmıştır. Akabinde, bu karışım 5 x 25 devir ile dağıtılmıştır. Her 25 devirden sonra, öğütülmüş materyal motorun çalışması esnasında palet bıçağı vasıtasıyla üst plakadan alınmıştır ve alt plaka üzerinde birkaç kez öğütülmüş materyal ile
35 karıştırılmıştır ve orta nokta dışına dağıtılmıştır. Renk sıyırma makinesi, tüm

dispersiyon işlemi esnasında ön dayanak üzerinde 2,5 kg ek ağırlık ile yüklenmiştir. Hazır macun, palet bıçağı ile karıştırılmıştır ve ölçüme kadar bir macun plakası üzerine transfer edilmiştir.

5 Ölçüme yönelik bir macun sıyırma bıçağı yoluyla macun plakası üzerindeki macun fazlası hafif bir basınç altında sıyırılmıştır. 1 dakikalık dinlendirme süresinden sonra, renk değerlerinin ölçümü doğrudan gerçekleştirilmiştir.

10 Örneğin mikro-dismembratör S (Sartorius firması) veya 2-planeter santrifüj (Çift Eksenli Santrifüjlü veya vorteks karıştırıcı) gibi diğer dağıtma aparatları, kullanılan ayarlar ve yöntemler ile eşit bir dispersiyonun gerçekleştiği korelasyon testleri yoluyla sağlanması halinde kullanılabilir.

4. Değerlendirme

15 Kolorimetrik değerlendirme, aşağıdaki standartlara dayanmaktadır:

DIN EN ISO 11664-4 (2011-07). Yaklaşık olarak eşit CIELAB renk alanında renk sayısının ve renk farklarının kolorimetrik olarak belirlenmesi

20 DIN 5033 Bölüm 7 Kolorimetri, Gövde renklerine yönelik ölçüm koşulları; 2.1.1 Maddesinde tanımlandığı üzere Aydınlatıcı C; 3.2.3 Maddesinde tanımlandığı üzere d/8° ölçüm geometrisi

EN ISO 787-25 : 2007 Pigmentlere ve dolgu maddelerine yönelik genel test yöntemleri - Bölüm 25: Beyaz, siyah ve renkli pigmentlerin renginin tam ton sistemlerinde karşılaştırılması; Kolorimetrik yöntem (ISO 787-25:2007).

25 Hematit çekirdeği Süspansiyonunun Üretilmesi

Çekirdek Üretimi

30 Yaklaşık 1 mm kalınlığında 37 kg demir levha, elek tepsiler (yaklaşık 10 mm elek deliği açıklığı), havalandırma halkası (reaktör tabanında), pompa sirkülasyonu ve eğimli bıçaklı karıştırıcı ile donatılan bir 1 m³ reaktöre yerleştirilmiştir. Havalandırma halkası ve karıştırıcı, elek tabanının altında düzenlenir, pompa sirkülasyonunun çıkışı demir yatağın yanında düzenlenir, pompa sirkülasyonunun girişi reaktör tabanında düzenlenir. Demir levha, elek tabanı üzerinde eşit bir şekilde dağıtılmıştır. Akabinde
35 423 kg deiyonize su eklenmiştir ve 120 upm (3,2 m/s, eğimli bıçaklı karıştırıcı, 50 cm

çap, güç girişi 0,6 kW/m³ karışım hacmidir) ile karıştırılmıştır. Demir desteği tamamen su ile kaplanmıştır. Karışım 90°C'ye ısıtılmıştır ve akabinde 97 kg ağırlıkça %25 nitrik asit 60 dakika içinde ölçülmüştür. Reaksiyon, <2,0 pH değerine ulaşıncaya kadar sürdürülmüştür. Bunun için 8 saat gereklidir. Elde edilen hematit çekirdeği süspansiyonu akabinde ambiyant sıcaklığına soğutulmuştur ve bir kaba doldurulmuştur. Gerekli miktarda hematit çekirdeği süspansiyonu akabinde kaptaki çekirdeğin tamamen karıştırılması tamamlandıktan sonra alınmıştır ve bir Penniman yapısına yönelik kullanılmıştır. Hematit çekirdeği konsantrasyonu (Fe₂O₃ olarak) 130 g/l'dir.

10

Demir(II) Nitrat Solüsyonunun Üretilmesi

Yaklaşık 1 mm kalınlığında 62 kg demir levha, elek tepsiler (yaklaşık 10 mm elek deliği açıklığı), havalandırma halkası (reaktör tabanında), pompa sirkülasyonu ve eğimli bıçaklı karıştırıcı ile donatılan bir 1 m³ reaktöre yerleştirilmiştir. Havalandırma halkası ve karıştırıcı, elek tabanının altında düzenlenir, pompa sirkülasyonunun çıkışı demir yatağın yanında düzenlenir, pompa sirkülasyonunun girişi reaktör tabanında düzenlenir. Demir levha, elek tabanı üzerinde eşit bir şekilde dağıtılmıştır. Akabinde 423 kg deiyonize su eklenmiştir ve 120 upm (3,2 m/s, eğimli bıçaklı karıştırıcı, 50 cm çap, güç girişi 0,6 kW/m³ karışım hacmidir) ile karıştırılmıştır. 277 kg ağırlıkça %25 nitrik asit 200 dakika içinde ölçülmüştür. Reaksiyon, 5,0 pH değerine ulaşıncaya kadar sürdürülmüştür. Bunun için 15 saat gereklidir. Elde edilen demir(II) nitrat solüsyonu akabinde ambiyant sıcaklığına soğutulmuştur ve bir kaba doldurulmuştur. 24 saatlik çöktürme süresinden sonra, üst faz (berrak faz) sarı/kahverengi çökeltiden ayrılmıştır ve akabinde bir Penniman yapısında kullanılmıştır. Demir(II) nitrat konsantrasyonu 120 g/l'dir.

20

25

Örnek 1

Yaklaşık 1 mm kalınlığında 55 kg demir levha, elek tepsiler (yaklaşık 10 mm elek deliği açıklığı), havalandırma halkası (reaktör tabanında), pompa sirkülasyonu ve eğimli bıçaklı karıştırıcı ile donatılan bir 1 m³ reaktöre yerleştirilmiştir. Havalandırma halkası ve karıştırıcı, elek tabanının altında düzenlenir, pompa sirkülasyonunun çıkışı demir yatağın yanında düzenlenir, pompa sirkülasyonunun girişi reaktör tabanında düzenlenir. Demir levha, elek tabanı üzerinde eşit bir şekilde dağıtılmıştır. Akabinde

35

deiyonize su ve demir(II) nitrat, 510 litre hacme ulaşılacağı ve demir(II) nitrat konsantrasyonunun (su içermeyen demir nitrat olarak hesaplanmıştır) 62 g/l olacağı miktarlarda eklenir. Karışım, toplam reaksiyon süresi esnasında bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır (80 upm, 2,1 m/s, eğimli bıçaklı karıştırıcı, 50 cm çap, güç girişi 0,31 kW/m³ karışım hacmidir). Demir(II) nitrat solüsyonu eklendikten 1 saat sonra, 130 g/l konsantrasyona (Fe₂O₃'e göre) sahip 161 litre hematit çekirdeği süspansiyonu eklenmiştir ve karışım 85°C'ye ısıtılmıştır. 1 saat sonra 85°C'de 800 l/saat hava ile havalandırma başlatılmıştır. Ek olarak, reaksiyon pH değerini 2,2-2,4 aralığında (2,2 pH değerinde nitrojen ile havalandırmanın başlatılması ve pH 2,4'te yeniden sonlandırılması) tutmak amacıyla, istendiğinde bir havalandırma halkası yoluyla 2 m³/saat nitrojen beslenmiştir.

Reaksiyon esnasında, 4 saatlik aralıklarla 1 litrelik süspansiyon numuneleri alınmıştır, bir emme filtresi yoluyla filtrelenmiştir ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi, filtrat <1000 µS/cm iletkenliğe sahip olana kadar sürdürülmüştür. Filtre keki akabinde, 80°C'de ağırlıkça %5'ten az rezidüel neme kadar kurutulmuştur ve yüzey kaplama sistemindeki renk (renk testine yönelik kesin bir açıklama için Yöntemler bölümüne bakınız) belirlenmiştir. İstenen renk alanına ulaşıldıktan sonra, reaksiyon karışımını demir (II) sülfat ile karıştırılmıştır (206 g/l FeSO₄ ile 29 litre) ve akabinde bir filtre presi yoluyla filtrelenmiştir ve elde edilen hematit pigmenti, <1000 µS/cm filtrat iletkenliği elde edilene kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Hematit pigmenti, akabinde 80°C'de ağırlıkça %5'ten az rezidüel neme kadar kurutulmuştur. Akabinde, kurutulmuş filtre keki bir parçalayıcı ile mekanik olarak parçalanmıştır. Hematit pigmenti, toz formunda 81,0 kg verimde elde edilmiştir. Reaksiyon süresi toplamda 185 saattir. Renk testi, yukarıda açıklanan yöntem açıklamasına göre gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş pigment içindeki klorid içeriği, ağırlıkça %0,006 olarak belirlenmiştir. Macun viskozite testindeki viskoziteler: 0,358 Pa•s (500/s'de), 0,341 Pa•s (1000/s'de), 0,337 Pa•s (1500/s'de) ve 0,344 Pa•s'dir (2000/s'de).

Örnek 2 (Karşılaştırma Örneği)

30

Yaklaşık 1 mm kalınlığında 55 kg demir levha, elek tepsiler (yaklaşık 10 mm elek deliği açıklığı), havalandırma halkası (reaktör tabanında), pompa sirkülasyonu ve eğimli bıçaklı karıştırıcı ile donatılan bir 1 m³ reaktöre yerleştirilmiştir. Havalandırma halkası ve karıştırıcı, elek tabanının altında düzenlenir, pompa sirkülasyonunun çıkışı demir yatağın yanında düzenlenir, pompa sirkülasyonunun girişi reaktör tabanında

35

düzenlenir. Demir levha, elek tabanı üzerinde eşit bir şekilde dağıtılır. Akabinde deiyonize su ve demir(II) nitrat, 510 litre hacme ulaşılacağı ve demir(II) nitrat konsantrasyonunun (su içermeyen demir nitrat olarak hesaplanmıştır) 62 g/l olacağı miktarlarda eklenir. Karışım, toplam reaksiyon süresi esnasında bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır (80 upm, 2,1 m/s, eğimli bıçaklı karıştırıcı, 50 cm çap, güç girişi 0,31 kW/m³ karışım hacmidir). Demir(II) nitrat solüsyonu eklendikten 1 saat sonra, 130 g/l konsantrasyona (Fe₂O₃'e göre) sahip 161 litre hematit çekirdeği süspansiyonu eklenmiştir ve karışım 85°C'ye ısıtılmıştır. 1 saat sonra 85°C'de 800 l/saat hava ile havalandırma başlatılmıştır. Reaksiyonun pH değeri, Şekil 1'de gösterilir. Reaksiyon esnasında, 4 saatlik aralıklarla 1 litrelik süspansiyon numuneleri alınmıştır, bir emme filtresi yoluyla filtrelenmiştir ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi, filtrat <1000 µS/cm iletkenliğe sahip olana kadar sürdürülmüştür. Filtre keki akabinde, 80°C'de ağırlıkça %5'ten az rezidüel neme kadar kurutulmuştur ve yüzey kaplama sistemindeki renk (renk testine yönelik kesin bir açıklama için Yöntemler bölümüne bakınız) belirlenmiştir. İstenen renk alanına ulaşıldıktan sonra, reaksiyon karışımı demir (II) sülfat ile karıştırılmıştır (206 g/l FeSO₄ ile 29 litre) ve akabinde bir filtre presi yoluyla filtrelenmiştir ve elde edilen hematit pigmenti, <1000 µS/cm filtrat iletkenliği elde edilene kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Hematit pigmenti, akabinde 80°C'de ağırlıkça %5'ten az rezidüel neme kadar kurutulmuştur. Akabinde, kurutulmuş filtre keki bir parçalayıcı ile mekanik olarak parçalanmıştır. Hematit pigmenti, toz formunda 76,0 kg verimde elde edilmiştir. Reaksiyon süresi toplamda 96 saattir. Yüzey kaplama testinde, tam tonda 29,5 CIELAB biriminde a* değeri ve beyazlatmada 25,1 CIELAB biriminde a* değeri ölçülmüştür. Bu doğrultuda, a* değerinin toplamı, 54,6 CIELAB birimidir. Yüzey kaplama testi, yukarıda açıklanan yöntem açıklamasına göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2: Yüzey Kaplama Testindeki Örneklerin Renk Değerleri

Örnek	a*	b*	C*	a*	b*	C*	a* Tam ton + Beyazlatma Toplamı
1	31,0	25,0	39,8	28,7	20,8	35,4	59,7
2	29,5	22,2	36,9	25,1	15,2	9,3	54,6

(karşılaştırmaya

Örnek	a*	b*	C*	a*	b*	C*	a* Tam ton + a* Beyazlatma Ton Toplamı
-------	----	----	----	----	----	----	--

yönelik)

Tablo 3: R1599D Tipinde Bir Pigmentin Dahili Referans Standardına Göre Karşılaştırma Değerleri

Örnek	Δa^* Tam ton	Δb^* Tam ton	ΔC^* Tam ton	Δa^* Beyazlatma	Δb^* Beyazlatma	ΔC^* Beyazlatma	Δa^* Tam ton + Δa^* Beyazlatma Ton Toplamı
-------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	--

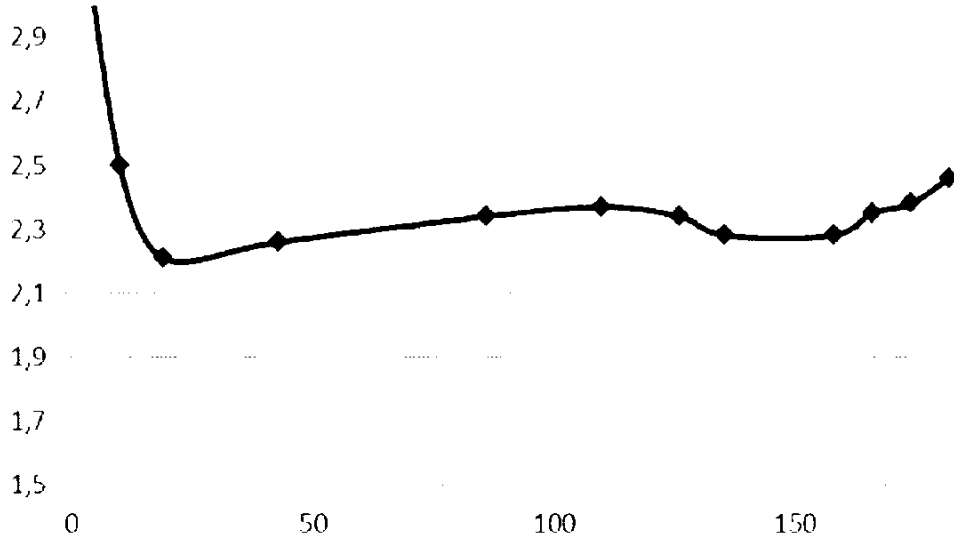
1 0,5 0,2 0,5 1,5 2,0 2,3 2,0

2

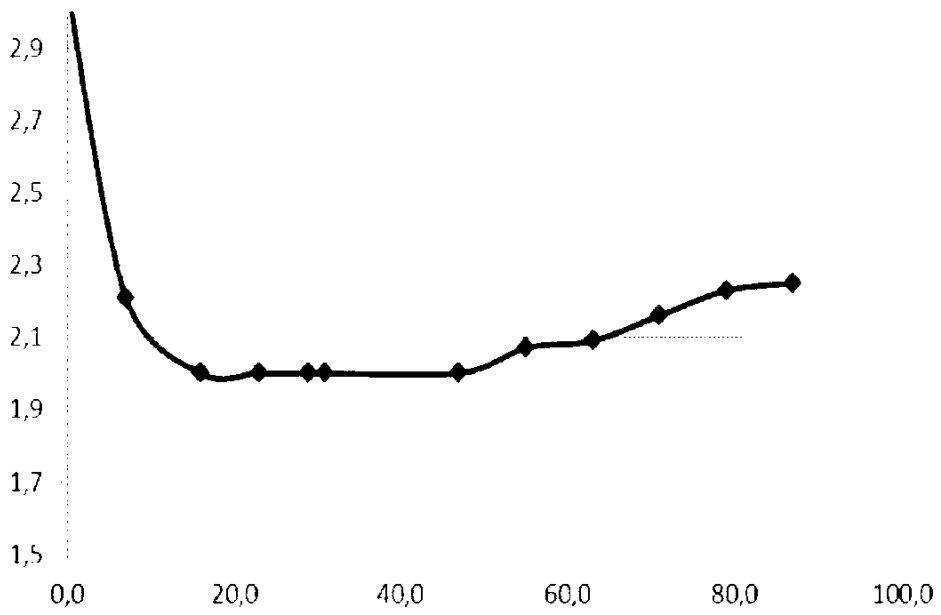
(karşılaştırmaya yönelik) -1,0 -2,6 -2,4 -2,1 -3,6 -3,8 -3,1

5

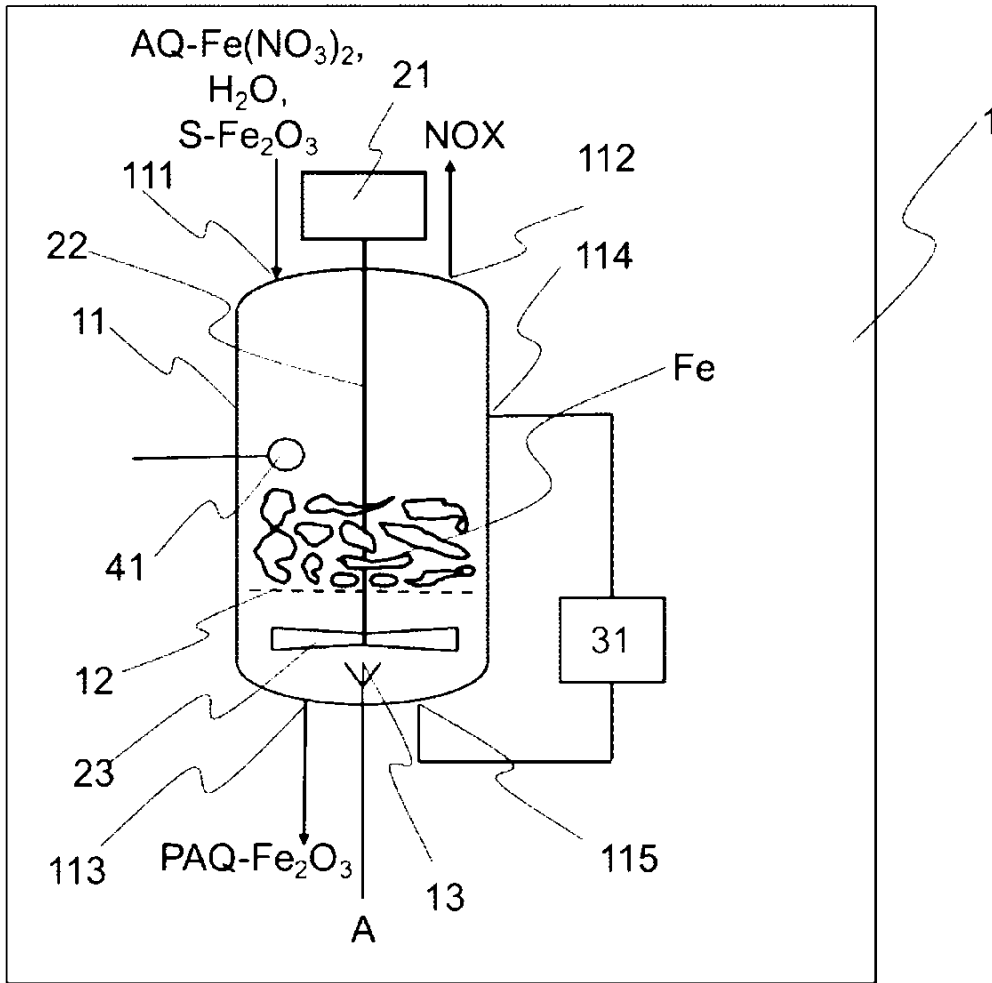
Şekil 1



Şekil 2



Şekil 3



Şekil 4

