



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

86881

C (11) Patent- och registerstyrelsen  
Patent- och registerstyrelsen  
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 09C 1/00, 3/06

(21) Patentihakemus - Patentansökning	875144
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	20.11.87
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	20.11.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	22.05.88
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.07.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
21.11.86 JP 61-276687 P	

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(71) Hakija - Sökande

1. Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Frankfurter Strasse 250,  
6100 Darmstadt, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Nitta, Katsuhisa, Jobanshimoyunagayamachi 1-chome, Iwaki-shi, Fukushima-ken, Japan, (JP)  
2. Watanabe, Takaji, 314, Kamikomachi, Omiya-shi, Saitama-ken, Japan, (JP)  
3. Suzuki, Isao, 70, Fukiya, Jobanyumotomachi, Iwaki-shi, Fukushima-ken, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Vettä kestävä helmiäispigmentti ja menetelmä sen valmistamiseksi  
Vattenbeständigt pärlemopigment och förfarande för dess framställning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

-----

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee vettä kestäviä helmiäispigmenttejä, jotka valmistetaan hydrolysoimalla sirkonyyliyhdiste vesipitoisessa väliaineessa hypofosfiitin läsnäollessa, jolloin muodostuu hydrattu zirkoniumoksidi, ja saostamalla tämä peruspigmentille, joka koostuu metallioksidilla pinnoitettujen kiillehiutaleiden pinnalle, sekä menetelmää niiden valmistamiseksi.

Uppfinningen avser vattenbeständiga pärlemopigment som framställs genom hydrolysering av en zirkonylförening i ett vattenhaltigt medium i närvaro av hypofosfit, varvid en hydratiserad zirkoniumoxid bildas och utfällning av denna på ytan av ett baspigment bestående av metalloxydbelagda glimmerflagor, samt ett förfarande för framställning av dessa.

Vettä kestävä helmiäispigmentti ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Tämän keksinnön kohteena on helmiäispigmentti, joka koostuu metallioksidilla pinnoitetuista kiilleliuskeista (peruspigmentti), joiden päällä on toinen päällyste, joka sisältää hydratoitua sirkoniumoksidia, ja menetelmä sen valmistamiseksi.

10 Erityisemmin tämän keksinnön kohteena on uusi vettä kestävä helmiäispigmentti ja menetelmä sen valmistamiseksi, jossa menetelmässä sirkonyyliyhdiste hydrolysoidaan vesipitoisessa väliaineessa hypofosfiitin läsnäollessa, jolloin muodostuu hydratoitu sirkoniumoksidi, ja kerroste-  
15 taan se metallioksidilla pinnoitetuista kiilleliuskeista muodostuvan peruspigmentin pinnalle.

Ulkoilmakäyttöä varten olevien pinnoitteiden, esimerkiksi autojen ulkopintoja varten olevien pinnoitteiden tulee pystyä aikaansaamaan peitekalvo, jonka pinnan ulkomuoto pysyy muuttumattomana jopa silloin, kun se on alttiina eri säätiloille.  
20

Kuten hyvin tiedetään, tapauksessa, jossa päällystetty kalvo sisältää titaanioksideja, niin polymeerit, jotka muodostavat kalvon, pyrkivät hapettuvasti hajoamaan ultraviolettisäteiden ja kosteuden vaikutuksesta, aiheuttaen täten pinnoitteen valkaistumista tai niin kutsutun liitupinnan. Jotta tällainen titaanidioksidin aktiivisuus poistettaisiin, tavallisesti käytetyt titaanidioksidipigmentit on stabiloitu eri menetelmillä, esimerkiksi päällystämällä titaanidioksidi kromiyhdisteillä, piiyhdisteillä, alumiiniyhdisteillä tai näiden yhdistelmillä, tai seostamalla tällaisia yhdisteitä titaanidioksidin.  
25  
30

Alumiiniliuskepigmenttejä on käytetty pinnoitteena autojen ulkopinnoilla. Kuitenkin, kuten hyvin tiedetään, päällystetyn kalvon ulkomuoto, joka sisältää alumiinilius-

kepigmenttejä, on altis muutoksille, kun se altistetaan erilaisille säätiloille. Keinoina tämän tapaisen pigmentin käyttökelpoisuuden määrittämiseksi on käytetty ulkoilman vaikutustestiä, joudutettua säänkestävyydestä tai vastaavia. Erityisesti päällystetyn kalvon säänkestävyyden tutkimiseksi pinnoitetut kalvot altistetaan korkea lämpötila-, korkea kosteusolosuhteille (kuplan muodostustesti) tai upotetaan kuumaan veteen (kuuma vesi -upotustesti) ja tutkitaan pinnoitettujen kalvojen kiillon huonontumista ja värisävyn muutosta.

Kiillon huonontumisen ja värisävyn muutoksen on otaksuttu johtuvan vedestä tai vesihöyrystä, joka on tunkeutunut pinnoitettuihin kalvoihin. Kun tämä tapahtuu, muodostuu mikrokuplia. Myöhempi veden haihtuminen jättää reikiä pinnoitettuihin kalvoihin ja näin muodostuneet reiät hajottavat valoa.

Helmiäispigmenttejä, jotka koostuvat kiilleliuskeista, jotka on peitetty metallioksidoilla, kuten titanioksidoilla, rautaoksidoilla tai titaanioksidien ja rautaoksidien yhdistelmällä, on käytetty väriaineina pinnoitteita, painovärejä, muoveja jne. varten monina sovellutuksina, kuten päivittäisiin tarpeisiin, leluihin, pakkausmateriaaleihin ja vastaaviin. Äskettäin niiden käyttö on ulotettu ulkoilmasovellutuksiin, käsittäen autojen ulkopintojen pinnoitukset, rakennusaineet ja vastaavat.

Kuitenkin veden kestävyystesteissä, kuten edellä mainitussa kuplan muodostustestissä ja kuuma vesi -upotustestissä tähän asti tunnetuille helmiäispigmenteille havaittiin olennaista huonontumista kiillossa ja värimuutoksia, jotka ovat samanlaisia kuin ne, jotka havaittiin alumiiniliuskepigmenteille. Täten on osoitettu, että tunnetut helmiäispigmentit eivät sovellu ulkoilmassa käytettyihin pinnoitteisiin, erityisesti autojen ulkopintojen pinnoitteisiin.

JP-patenttijulkaisussa 4147/80 kuvataan metallioksidilla pinnoitettuja kiillepigmenttejä, jotka oli stabiloitu vaikeita sääolosuhteita vastaan pintakäsittelyn avulla käyttäen kromiyhdisteitä.

5 Kuitenkin on epäedullista käyttää tällaisia pigmenttejä, joita on käsitelty kromiyhdisteillä. Pinnoitettaessa osa pinnoitteesta ei tahdo kiinnittyä pinnoitettaviin kappaleisiin. Täten mikäli pinnoitteet sisältävät kromikäsiteltäviä pigmenttejä, jät-vesi maalauspaikalta on  
10 käsiteltävä ennen kuin sen annetaan valua jokiin tai vastaaviin, koska Japanissa veden saastumisen estämislaki on asettanut kromin tarkan kontrollin alaiseksi myrkyllisenä aineena.

Täten on haluttu kehittää helmiäispigmenttejä, jotka ovat tarpeeksi stabiloituja kestämään vaikeita säätiloja, käyttämättä kromiyhdisteitä.

Lisäksi kromiyhdisteillä on niille luonteenomainen väri syvänvihreästä harmaanvihreään ja täten edellä esitetty käsittely ei sovellu esim. valkoisten helmiäispigmenttien valmistamiseen.  
20

Useimmat tavallisista pigmenteistä valmistetaan agglomeroidun massan muodossa, joka on sitten pohjana jauheissa, joilla on käyttökelpoinen rakeisuus. Helmiäispigmenttien puolestaan ei tarvitse olla jauhettuja tai niiden ei tarvitse antaa agglomeroitua niiden valmistusajan ja niiden varsinaisen käytön välillä, koska pinnoitettuja kalvoja, joilla on hyvä helmiäiskiilto, voidaan saada ainoastaan kun helmiäispigmentit ovat dispergoituneet alkeishiukkasten muodossa ja järjestäytyneet yhdensuuntaisesti pinnoitettujen kalvojen pinnan suhteen, samalla ylläpitäen niiden liuskemaisia muotoja. Toisin sanoen tavalliset pigmentit pystyvät aikaansaamaan riittäviä väri-  
30 vaikutuksia jopa silloin, kun ne eivät ole alkeishiukkasten tilassa, kun taas helmiäispigmenteille on ehdottoman välttämätöntä, että ne ovat alkeishiukkasten tilassa. Kuiten-  
35

kaan ei ole ollut mahdollista saada helmiäispigmenttejä, jotka ovat stabiloituja alkeishiukkasten tilassa, koska ne muodostavat agglomeraatteja kun niihin käytetään tavallisten pigmenttien stabilointimenetelmiä.

5 Autoalalla helmiäismäisen loppukäsittelyn kysyntä on ollut kasvussa viime vuosina. Tällä alueella on voimakkaasti toivottu kehitettävän helmiäispigmenttejä käytettäväksi ulkoilmassa, joilla pigmenteilla on sekä erinomainen kiilto että erinomainen vedenkestävyys, käyttämättä kromiyhdisteitä.

10 Tämän keksinnön kohteena on uusi vettä kestävä helmiäispigmentti, jolle on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa, sekä menetelmä sen valmistamiseksi, jolle on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 2 tunnusmerkkiosassa.

15 Tämän keksinnön keksijät ovat havainneet, että helmiäispigmenttien veden kestävyyttä voidaan parantaa pinnoittamalla hydratulla sirkoniumoksidilla, joka on muodostettu erityisissä olosuhteissa. Hakijoiden kokeiden mukaisesti tunnetut menetelmät hydrattujen sirkoniumoksidipinnoitteiden muodostamiseksi eivät anna hyviä tuloksia, koska kehittyvät helmiäispigmenttejä, joilla on huono dispersiivisyys, ja tästä johtuen alkuperäisen pigmentin (tai peruspigmentin) värisävy ja kiilto heikentyvät.

25 Tämän keksinnön mukaisia vettä kestäviä helmiäispigmenttejä voidaan valmistaa seuraavalla tavalla:

30 Hypofosforihapon suola ja suola, joka pystyy muodostamaan sirkoniumoksidin, liuotetaan vesipitoiseen lietteeseen, jossa on peruspigmenttiä, 50 °C:een ja lietteen kiehumapisteen välillä olevassa lämpötilassa; ja jälkimmäinen suola hydrolysoidaan sitten niin, että se muodostaa hydratoidun sirkoniumoksidikerroksen mainitun pigmentin pinnalle. Muodostamalla hydrattu sirkoniumoksidipinnoite helmiäispigmenttien pinnalle edellä esitetyllä tavalla, 35 keksijät onnistuivat saamaan helmiäispigmenttejä, joilla on hyvä dispergoitavuus ja kyky muodostaa pinnoitettu kalvo, jolla on merkittävästi parantunut vedenkestävyys myös

ulkoilmassa käytettynä.

Periaatteessa mitä tahansa metallioksidoilla päällystettyjä tavallisia kiilleliuskeita voidaan käyttää peruspigmenttinä tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä.

5 Esimerkkeinä käyttökelpoisista metallioksidoista voidaan mainita titaanioksidit, rautaoksidit, tinaoksidit, kromioksidit, sirkoniumoksidit ja kahden tai useamman tällaisen metallioksidin seokset. Rautaoksidit voivat olla kaksi- tai kolmivalenssisten rautojen oksideja tai niiden seoksia. Voi olla edullista käyttää rutiilityyppisellä titaanioksidilla pinnoitettuja kiilleliuskeita, jotka on pinnoitettu rautaoksidilla ja joissa on sen päällä titaanioksidikerros, ja rautaoksidoilla pinnoitettuja kiilleliuskeita. Nämä pinnoitetut kiilleliuskeet ovat tunnettuja pigmentteinä, ja niitä on kuvattu esimerkiksi JP-patenttijulkaisuissa 3 824/74 ja 49 173/74; ja JP-patenttihakemuksissa (Laid Open) 94 714/74, 128 027/74, 128 028/74, 17 910/76, 143 027/76 ja 230/78.

20 Keksinnössä käytetty peruspigmentti voi olla sellainen, joka on ennalta saatettu stabilointikäsittelyyn käyttäen sellaisia yhdisteitä kuin pii, alumiini ja sinkki.

25 Yleensä kiilleliuskeilla, joita käytetään peruspigmentin värikantimena, on läpimitta välillä 2 - 200  $\mu\text{m}$  ja paksuus noin 0,1 - 5  $\mu\text{m}$ . Voi olla edullista käyttää kiilleliuskeita, joiden läpimitta on noin 5 - 50  $\mu\text{m}$  ja paksuus noin 0,2 - 0,9  $\mu\text{m}$ .

30 Esimerkkeinä veteen liukenevista suoloista, jotka pystyvät muodostamaan hydratun sirkoniumoksidin käytettäväksi tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä, voidaan mainita sellaiset tavalliset sirkoniumsuolat kuin  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ja  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; sirkonyylisuolat, kuten  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ja  $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Näistä suoloista  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :ta voidaan pitää edullisena johtuen helposta käsiteltävyydestä ja saatavuudesta.

35

Esimerkkeinä käyttökelpoisista hypofosfiiteista voidaan mainita  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  ja vastaavat. Näistä hypofosfiiteista  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :ta voidaan pitää edullisen johtuen sen liukoisuudesta, samanaikaisesti esiintyvien ionien ei-myrsykkyisyydestä, saatavuudesta ja vastaavista ominaisuuksista.

Keksinnön edullisia suoritusmuotoja selitetään seuraavassa yksityiskohtaisesti.

Peruspigmentti dispergoidaan veteen huoneen lämpötilassa antamaan liete, joka sisältää 5 - 15 paino-% mainittua pigmenttiä, ja saadun lietteen pH säädetään arvoon 1 - 2 lisäämällä kloorivetyhappoa tai vastaavaa. Tähän lisätään sirkonium- tai sirkonyylisuolaa tai sen vesipitoista liuosta ja saatu liete kuumennetaan sekoittaen lämpötilaan, joka on 50 °C:n ja mainitun lietteen kiehumapisteiden välillä. Hypofosfiitin vesipitoista liuosta lisätään sitten asteittain sekoittaen ja sekoittamista jatketaan jonkin aikaa täten ylläpitäen systeemin lämpötila. Saadun lietteen pH nostetaan arvoon 4 - 9 lisäämällä vesipitoista emäksistä liuosta, esim. vesipitoista natriumhydroksidiliuosta. Tässä toimenpiteessä mainittua vesipitoista emäksistä liuosta ei tulisi lisätä nopeasti. Täten on edullista käyttää laitetta, joka pystyy annostelevaan sitä tasaisella nopeudella. Seosta sekoitetaan ainakin 30 minuuttia samalla suodattamalla, pestään vedellä ja kuivataan lämpötilassa välillä 80 - 130 °C.

Toisessa tämän keksinnön suoritusmuodossa liete, joka sisältää peruspigmenttiä määränä 5 - 15 paino-%, kuumennetaan lämpötilaan, joka on 50 °C:n ja mainitun lietteen kiehumapisteiden välillä. Tähän lisätään tiputtaen vesipitoista liuosta, jossa on sirkoniumsuolaa tai sirkonyylisuolaa, ja hypofosfiitin vesipitoista liuosta tasaisella nopeudella ja pysyvässä suhteessa, jona aikana lietettä

sekoitetaan ja sen pH-arvo ylläpidetään vakioarvossa välillä 2 - 6 lisäämällä vesipitoista emäksistä liuosta, esim. vesipitoista natriumhydroksidiliuosta. Kun edellä kuvatut määrät annettuja liuoksia on lisätty, lietettä

5 sekoitetaan ainakin 30 minuuttia, samalla pitäen systeemi samassa lämpötilassa. Tämän jälkeen tuote kootaan suodattamalla, pestään vedellä ja kuivataan lämpötilassa välillä 80 - 130 °C.

Vielä eräässä toisessa keksinnön suoritusmuodossa

10 hypofosfiitin vesipitoista liuosta lisätään tiputtaen sekoittaen vesipitoiseen liuokseen, jossa on sirkoniumsuolaa tai sirkonyylisuolaa, kuten edellä on esitetty, ja saatu liuos lisätään sekoittaen vesipitoiseen 5 - 15 paino-

15 %:seen peruspigmenttilietteeseen. Saatua lietettä kuumennetaan sitten sekoittaen, kunnes se saavuttaa kiehuvan tilan, ja kiehuva tila ylläpidetään vähintään 90 minuuttia. Tähän lisätään asteittain samalla sekoittaen vesipitoista emäksistä liuosta, esim. vesipitoista natriumhydroksidiliuosta, käyttäen vakionopeuspumppua tai vastaavaa. Lietteen sekoittamista jatketaan vähintään 30 minuuttia, samalla pitäen se kiehumapisteessä. Tuote kootaan suodattamalla, pestään vedellä ja kuivataan lämpötilassa välillä

20 80 - 130 °C.

Edellisissä valmistuksissa veteen liukenevia suoloja, jotka pystyvät muodostamaan hydrattua sirkoniumoksidia, käytetään yleensä määränä 0,01 - 0,05 moolia, edullisesti 0,005 - 0,03 moolia 100 grammaa kohti mainittua peruspigmenttiä, ja hypofosfiitteja ja sirkoniumyhdisteitä käytetään sellaisissa suhteissa, että fosfiitin ja sirkoniumin atomisuhde on alueella 1:2 - 10:1, edullisesti 1:1

30 - 3:1.

Edellä kuvatuissa menetelmissä sirkoniumia sisältävien suolojen vesipitoista liuosta voidaan lisäksi yhdistää muiden metallien, kuten alumiinin, sinkin, tinan, koboltin, mangaanin, kromin ja vastaavien vesiliukoisten

35



5 suolojen kanssa. Lisäksi hypofosfiittien vesipitoinen liuos ja/tai vesipitoinen emäksinen liuos voidaan vielä yhdistää aluminaattien, sinkkaattien, silikaattien, fosfaattien jne. kanssa määränä, joka ei estä hydratun sirkoniumoksidin muodostumista.

10 Jotta lisättäisiin keksinnön mukaisen helmiäispigmentin kestävyyttä ja parannettaisiin sen affiniteettiä pinnoitteisiin, peruspigmentti, jolle on kerrostettu hydrattu sirkoniumoksidi, voidaan saattaa jälkikäsitteilyyn käyttäen sideainetta, kuten silaanisideaineita ja vastaavia.

Yleensä silaanisideaineita pidetään orgaanisen aineen ja epäorgaanisen aineen välisellä rajapinnalla toimivana, toimien sideaineena molemmille aineille.

15 Esimerkkejä käyttökelpoisista sideaineista ovat seuraavat:

$\Upsilon$ -(2-aminoetyyli)aminopropyyli trimetoksisilaani,  
 $\Upsilon$ -(2-aminoetyyli)aminopropyyli dimetyylidimetoksisilaani,  
 $\Upsilon$ -metakryylioksi propyyli trimetoksisilaani,  
 20 N- $\beta$ -(N-vinyylibentsyyliaminoetyyli)- $\Upsilon$ -aminopropyyli trimetoksisilaani,  
 $\Upsilon$ -glysidioksi propyyli trimetoksisilaani,  
 $\Upsilon$ -merkaptopropyyli trimetoksisilaani,  
 vinyylitriasetoksisilaani,  
 25  $\Upsilon$ -klooripropyyli trimetoksisilaani,  
 vinyylitrimetoksisilaani,  
 oktadekyylidimetyyli[3-(trimetoksisilyyli)propyyli] ammoniumkloridi,  
 $\Upsilon$ -merkaptopropyyli dimetyylidimetoksisilaani,  
 30 metyyli trikloorisilaani,  
 dimetoksidikloorisilaani ja  
 trimetyyli kloorisilaani.

35 On edullista valita silaanisideaine, jonka funktionaalinen ryhmä on yhteensopiva orgaanisten liuottimien kanssa, joihin pigmentti dispergoidaan. Esimerkiksi on

edullista akryylihartsiliuottimen tapauksessa käyttää sellaisia sideaineita kuin  $\gamma$ -(2-aminoetyyli)aminopropyyli-trimetoksisilaania,  $\gamma$ -metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaania,  $\gamma$ -glysidioksi-propyyli-trimetoksisilaania ja vastaavia.

5 Käsittely silaanisideaineella voidaan suorittaa seuraavalla tavalla:

Silaanisideaine liuotetaan veteen tai vesipitoiseen väliaineeseen ja saatu liuos lisätään sekoittaen vesipitoiseen lietteeseen, joka sisältää mainittua helmiäispigmenttiä, jolla on hydrattuja oksideja oleva pinnoite. Sekoittamista jatketaan vielä 15 minuuttia lisäyksen päättymisen jälkeen. Sen jälkeen tuote kootaan suodattamalla, pestään vedellä ja kuivataan lämpötilassa välillä 80 - 130 °C.

15 Silaanisideaineen pitoisuus edellä mainitussa liuoksessa voi olla välillä 0,1 - 5 paino-% ja liuos voi sisältää ainetta määrinä, jotka vastaavat 0,1 - 3 %, edullisesti 0,5 - 2 % käsittelemättömän pigmentin kokonaispainosta.

20 Tämän keksinnön mukaisesti tuotetulla helmiäispigmentillä on veden kestävyys, joka on tyydyttävä väriaineelle ulkokäyttöön, erityisesti autojen ulkopintojen pinnoitukseen. Lisäksi pigmentillä on erinomainen dispersiivisyys ja alkuperäisen pigmentin tai peruspigmentin, jota käytetään värin kantimena, värisävy ja kiilto eivät täten ole yhtään huonontuneet.

25 Tämän keksinnön mukaisella pigmentillä on hyviä ominaisuuksia, ei ainoastaan ulkona käytettävissä pinnoitteissa, vaan myös muissa aineissa, kuten muoveissa, joita käytetään ulkona, kuten myös muissa apuaineissa ja vastaavissa.

Keksintöä kuvataan edelleen esimerkkien avulla.

#### Esimerkki 1

35 500 ml:aan vettä suspendoitiin 50 g kiilleliuskeita, jotka oli päällystetty 45 paino-%:sella rautaoksidilla ja joilla oli Intian puna -massasävy, punaista heijastava

väri ja raekoko välillä 10 - 50  $\mu\text{m}$  (Iriodin 504, jota valmistaa E. Merck A.G.). Tähän suspensioon lisättiin sekoittaen 30 g vesipitoista 3,5 paino-%:sta kloorivetyhappoliuosta ja 1,44 g sirkoniumoksidikloridia ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) ja saatu lieteseos kuumennettiin 75 °C:seen. Vesipitoinen 1 paino-%:nen natriumhypofosfiitin ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) liuos valmistettiin liuottamalla 1,28 g natriumhypofosfiittia veteen, ja liuos lisättiin sekoittaen lietteeseen 20 minuutin aikana. Sekoittamista jatkettiin vielä 30 minuuttia 75 °C:ssa. Tähän tiputettiin vesipitoista 1 paino-%:sta natriumhydroksidiliuosta nopeudella 6 ml/min kunnes sen pH-arvo nousi 9:ään, ja sekoittamista jatkettiin vielä ylimääräiset 30 minuuttia.

Muodostunut kiinteä tuote otettiin talteen suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin sitten 120 °C:ssa.

Näin saatu pigmentti sekoitettiin veden tai lakan kanssa ja sitä tarkasteltiin mikroskoopilla. Molemmissa tapauksissa pigmentillä oli hyvä dispersiivisyys.

Pigmentti sekoitettiin kuumassa kovettuvan akryylimelamiinihartsin kanssa (Acrydik 47-712:ta ja Super Beckamin G 821-60:n välinen seos painosuhteessa 7:1; molempia valmistaa Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) antamaan seos, joka sisälsi 10 paino-% pigmenttiä. Saatua seosta sumutettiin teräslevylle, joka oli päällystetty mustalla emalilla (Superlac F-46, jota valmistaa Nippon Paint Co., Ltd.). Pintakerros, jossa ei ollut kuumassa kovettuvaa akryylimelamiinihartsia (seos, jossa oli Acrydik 44-179:ää ja Super Beckmin L 177-60:tä painosuhteessa 7:3; molempia valmistaa Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), sumutettiin vielä sen päälle märkä-märälle -menetelmällä ja sumutettua levyä kuumennettiin 180 °C:ssa 18 minuuttia. Kuumennettu levy upotettiin 80 °C:iseen kuumaan veteen ja sen annettiin seistä 3 tuntia. Sen jälkeen levy jäähdytettiin huoneen lämpötilaan ja otettiin ulos ja sen ulkomuodon muutosta tarkasteltiin visuaalisesti (kuuma vesi -upotustesti).

Pigmentti ei osoittanut mitään värimuutoksia ja pinnoitetun levyn pinta oli vielä hohtava.

Toisaalta, kun pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin edellä, mutta käyttäen peruspigmenttiä (Iriodin 504) sinänsä ja saatu levy saatettiin samaan kuumaa vesi -upotustestiin, pigmentti osoitti lisääntyntä oranssin väriä ja pinnoitetun kalvon pinnan hohto katosi.

#### Vertailuesimerkki 1

500 ml:aan vettä suspendoitiin 50 g samoja rautaoksidilla pinnoitettuja kiilleliuskeita kuin esimerkissä 1. Tähän suspensioon lisättiin 2,6 g sirkoniumoksidikloridia ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) ja 10 g ureaa ( $CO(NH_2)_2$ ) ja saatu seos kuumennettiin sekoittaen noin 30 minuutin aikana sen palautusjäähdytyslämpötilaan. Reaktiosysteemiä sekoitettiin palautusjäähdyttäen ylimääräiset noin 30 minuuttia sen pH:n nostamiseksi 7:ään. Kiinteä tuote koottiin suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin 120 °C:ssa.

Näin valmistettu pigmentti sekoitettiin veden tai lakan kanssa ja sitä tarkasteltiin mikroskoopilla. Kummasakin tapauksessa pigmentin partikkelit peittivät toisensa ja monet niistä agglomeroituivat. Kun pigmentti sekoitettiin musteväliaineen kanssa ja sumutettiin paperille, se antoi värin ja hohdon, jotka olivat täysin erilaisia kuin alkuperäisen pigmentin väri ja hohto.

Pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen tätä pigmenttiä ja levy saatettiin samaan kuumaa vesi -upotustestiin kuin esimerkissä 1. Vaikka pigmentti osoitti vain pientä värin muutosta, sen pinnan hohto osoitti huomattavaa laskua.

#### Vertailuesimerkki 2

500 ml:aan vettä suspendoitiin samoja rautaoksidilla pinnoitettuja kiilleliuskeita kuin esimerkissä 1. Saatuu suspensioon lisättiin asteittain sekoittaen 26,2 g vesipitoista 10 paino-%:sta sirkoniumoksidikloridiliuosta. Lisäämisen päättymisen jälkeen saatu seos kuumennettiin 75

°C:seen. Kiinteä tuote koottiin suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin 120 °C:ssa.

5 Näin saatua pigmenttiä sekoitettiin veden tai lakan kanssa ja sitä tarkasteltiin mikroskoopilla. Kummassakin tapauksessa pigmentin partikkelit agglomeroituivat. Kun se sekoitettiin musteväliaineen kanssa ja levitettiin paperille, se antoi värin ja hohdon, jotka olivat täysin erilaiset kuin alkuperäisellä pigmentillä.

10 Pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen tätä pigmenttiä ja levy saatettiin samaan kuuma vesi -upotustestiin kuin esimerkissä 1. Pieniä muutoksia havaittiin se värissä ja hohto osoitti huomattavaa himmenemistä.

#### Esimerkki 2

15 500 ml:aan vettä suspendoitiin 50 g samoja rautaoksidilla pinnoitettuja kiilleliuskeita kuin esimerkissä 1. Tähän lisättiin sekoittaen 30 g vesipitoista 3,5 paino-%:sta kloorivetyhappoliuosta ja 1,00 g sirkoniumoksiastaattia  $[\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  ja saatu seos kuumennettiin 75  
20 °C:seen. Vesipitoinen 1 paino-%:nen natriumhypofosfiitti ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) -liuos valmistettiin liuottamalla 1,24 g natriumhypofosfiittia veteen, ja liuos lisättiin sekoittaen lietteeseen 45 minuutin aikana. Päättäneen lisäyksen jälkeen lietettä sekoitettiin ylimääräiset 30 minuuttia 75  
25 °C:ssa. Tähän lietteeseen tiputettiin vesipitoista 5 paino-%:sta natriumhydroksidiliuosta nopeudella 1 ml/min, jotta sen pH-arvo kohosi 7,0:aan, ja sekoittamista jatkettiin ylimääräiset 30 minuuttia 75 °C:ssa. Kiinteä tuote koottiin suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin 120  
30 °C:ssa.

Näin saatu pigmentti sekoitettiin veden tai lakan kanssa ja sitä tarkasteltiin mikroskoopilla. Kummassakin tapauksessa sillä on hyvä dispersiivisyys.

35 Pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen tätä pigmenttiä ja levy saatettiin samaan kuuma vesi -upotuskokeeseen kuin esimerkissä 1.

Pigmentti ei osoittanut juuri lainkaan värin muutosta ja pinnoitetun kalvon pinta pysyi hohtavana.

Esimerkki 3

500 ml:aan vettä suspendoitiin 50 g samoja rautaoksidilla pinnoitettuja kiilleliuskeita kuin esimerkissä 1. Tähän lisättiin sekoittaen 30 g 3,5 paino-%:sta kloorivetyhappoliuosta ja 1,19 g sirkoniumoksinitraattia [ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] ja saatu seos kuumennettiin 75 °C:seen. Vesipitoinen 1 paino-%:nen natriumhypofosfiitti (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) -liuos valmistettiin liuottamalla 1,89 g natriumhypofosfiittia veteen ja liuos lisättiin sekoittaen suspensioon 25 minuutin aikana. Lisäyksen päättymisen jälkeen suspensiota sekoitettiin ylimääräiset 30 minuuttia 75 °C:ssa. Tähän tiputettiin sekoittaen vesipitoista 5 paino-%:sta natriumhydroksidiliuosta nopeudella 1 ml/min pH-arvon nostamiseksi 7,2:een, ja sekoittamista jatkettiin ylimääräiset 30 minuuttia 75 °C:ssa. Kiinteä tuote koottiin suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin 120 °C:ssa.

Näin saatu pigmentti sekoitettiin veden tai lakan kanssa ja sitä tutkittiin mikroskoopilla. Kummassakin tapauksessa sillä oli hyvä dispersiivisyys.

Pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen tätä pigmenttiä ja levy saatettiin samaan kuuma vesi -upotuskokeeseen kuin esimerkissä 1. Pigmentti ei osoittanut juuri lainkaan värin muutosta ja pinnoitetun kalvon pinta pysyi hohtavana.

Esimerkki 4

500 ml:aan vettä suspendoitiin 50 g samoja rautaoksidilla pinnoitettuja kiilleliuskeita kuin esimerkissä 1. Tähän suspensioon lisättiin sekoittaen 3,5 paino-%:sta kloorivetyhappoliuosta ja 2,88 g sirkoniumoksikloridia (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) ja saatu seos kuumennettiin 75 °C:seen. Vesipitoinen 1 paino-%:nen natriumhypofosfiitti (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) -liuos valmistettiin liuottamalla 1,89 g natriumhypofosfiittia veteen ja liuos lisättiin sekoittaen suspensioon 65 minuutin aikana. Lisäyksen päättymisen jälkeen suspen-

siota sekoitettiin ylimääräiset 30 minuuttia 75 °C:ssa. Tähän tiputettiin sekoittaen vesipitoista 5 paino-%:sta natriumhydroksidiliuosta nopeudella 1 ml/min pH-arvon nostamiseksi 7:ään ja sekoittamista jatkettiin ylimääräiset 30 minuuttia 75 °C:ssa. Muodostunut kiinteä tuote koottiin suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin 120 °C:ssa.

Näin saatu pigmentti sekoitettiin veden tai lakan kanssa ja sitä tarkasteltiin mikroskoopilla. Kummassakin tapauksessa sillä oli hyvä dispersiivisyys.

Pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen tätä pigmenttiä ja levy saatettiin samaan kuuma vesi -upotuskokeeseen kuin esimerkissä 1. Pigmentti ei osoittanut juuri lainkaan värin muutosta ja pinnoitetun kalvon pinta pysyi hohtavana.

#### 15 Esimerkki 5

Esimerkin 1 menetelmä toistettiin käyttäen samoja aineita samoina määrinä, paitsi että lietteen lämpötila pidettiin 50 °C:ssa.

Saatu pigmentti sekoitettiin veden tai lakan kanssa ja sitä tarkasteltiin mikroskoopilla. Kummassakin tapauksessa sillä oli hyvä dispersiivisyys.

Pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen tätä pigmenttiä ja levy saatettiin samaan kuuma vesi -upotuskokeeseen kuin esimerkissä 1. Pigmentti ei osoittanut juuri lainkaan värin muutosta ja pinnoitetun kalvon pinta pysyi hohtavana.

#### Esimerkki 6

Kiilleliuskeita, jotka oli pinnoitettu noin 28 paino-%:sella (niiden kokonaispainosta laskettuna) rutiili-tyyppisellä titaanidioksidilla, ja joiden massalla oli harmaanvalkoinen sävy, valkoista heijastava väri ja raeko-ko välillä 10 - 50 µm (Iriodin 103 Sterling Silver, jota valmistaa E. Merck A.G.), käsiteltiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 muodostamaan niiden päälle hydrattu sirkoniumoksidikerros.

Näin saatu pigmentti sekoitettiin veden tai lakan

kanssa ja sitä tutkittiin mikroskoopilla. Kummassakin tapauksessa sillä oli hyvä dispersiivisyys.

5 Pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen tätä pigmenttiä ja levy saatettiin samaan kuuma vesi -upotuskokeeseen kuin esimerkissä 1. Se ei osoittanut juuri mitään valkaistumista ja pinnoitetun kalvon pinta pysyi hohtavana.

#### Esimerkki 7

10 500 ml:aan vettä suspendoitiin samoja rautaoksidilla pinnoitettuja kiilleliuskeita kuin esimerkissä 1 ja kloorivetyhappoa lisättiin siihen sekoittaen pH-arvon säätämiseksi arvoon 7,0. Saatu liete kuumennettiin 75 °C:seen ja sitten

15 (1) vesipitoinen liuos, joka oli valmistettu 0,6 g:sta  $ZnCl_2 \cdot a$ , 1,44 g:sta  $ZrOCl_2 \cdot H_2O \cdot a$ , 30 g:sta vesipitoista 3,5 paino-%:sta kloorivetyhappoliuosta ja 100 ml:sta vettä, ja (2) vesipitoinen liuos, joka oli valmistettu liuottamalla 0,94 g  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O \cdot a$  130 ml:aan vettä, lisättiin samanaikaisesti tiputtaen lietteeseen sekoittaen nopeudella 3 ml/min kumpaakin, jona aikana lietteen pH ylläpidettiin arvossa 2 lisäämällä vesipitoista 5 paino-%:sta NaOH-liuosta. Vesipitoisten liuosten (1) ja (2) lisäämisen päättymisen jälkeen lietettä sekoitettiin ylimääräiset 30 minuuttia 75 °C:ssa ja sen pH nostettiin arvoon 5,5 tiputtamalla siihen vesipitoista 10 paino-%:sta NaOH-liuosta nopeudella 0,6 ml/min. 30 minuutin ylimääräisen sekoittamisen jälkeen 75 °C:ssa liete suodatettiin kiinteän tuotteen keräämiseksi, mikä sitten pestiin vedellä ja kuivattiin.

30 Näin saatu pigmentti sekoitettiin veden tai lakan kanssa ja sitä tutkittiin mikroskoopilla. Kummassakin tapauksessa sillä oli hyvä dispersiivisyys.

35 Pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen tätä pigmenttiä ja levy saatettiin samaan kuuma vesi -upotuskokeeseen kuin esimerkissä 1. Se



ei osoittanut juuri mitään värin muutosta ja pinnoitetun kalvon pinta pysyi hohtavana.

Esimerkit 8 - 10

1 250 ml:aan vettä suspendoitiin 125 g samoja rau-  
5 taoksidilla pinnoitettuja kiilleliuskeita kuin esimerkissä  
1. Tähän suspensioon lisättiin sekoittaen 1,5 g sinkkiklo-  
ridia ( $ZnCl_2$ ) ja saatu seos kuumennettiin  $75\text{ }^\circ\text{C}$ :seen. Seok-  
sen pH-arvo nostettiin arvosta 3,86 arvoon 8,53 lisäämällä  
siihen vesipitoista 1 paino-%:sta natriumhydroksidiliuosta  
10 92 minuutin aikana, ja saatua lietettä sekoitettiin yli-  
määräiset 48 tuntia  $75\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Sen jälkeen se suodatettiin  
kiinteän aineen keräämiseksi, joka sitten pestiin vedellä  
ja kuivattiin.

1 000 ml:aan vettä suspendoitiin 100 g kuivattua  
15 tuotetta. Tähän lisättiin sekoittaen 60 g vesipitoista 3,5  
paino-%:sta kloorivetyhappoliuosta ja 2,88 g zirkoniumok-  
sikloridia ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ). Saatu seos kuumennettiin  $75$   
 $^\circ\text{C}$ :seen ja sitten siihen lisättiin vesipitoinen 1 paino-  
%:nen liuos, jossa oli 1,88 g natriumhypofosfiittia  
20 ( $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ), sekoittaen 50 minuutin aikana.  $75$  minuutin  
ylimääräisen sekoittamisen jälkeen  $75\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa liete jaettiin  
kolmeen osaan ja jaetut osat neutraloitiin vesipitoisella  
5 paino-%:sella kaliumhydroksidiliuoksella (esimerkki 8),  
ammoniumhydroksidilla (esimerkki 9) tai ammoniumkarbonaa-  
25 tilla (esimerkki 10), vastaavasti. Näin saadut lietteet  
suodatettiin kiinteiden aineiden keräämiseksi, jotka sit-  
ten pestiin vedellä ja kuivattiin.

Näin saadut pigmentit sekoitettiin erikseen veden  
tai lakan kanssa ja niitä tarkasteltiin mikroskoopilla.  
30 Kaikissa tapauksissa pigmenteillä oli hyvä dispersiivi-  
syys.

Pinnoitetut levyt valmistettiin samalla tavalla  
kuin esimerkissä 1 käyttäen näitä pigmenttejä ja levyt  
saatettiin samaan kuuma vesi -upotuskokeeseen kuin esimer-  
35 kissä 1. Kaikissa tapauksissa pigmentit eivät osoittaneet

juuri mitään värin muutosta ja pinnoitettujen kalvojen pinnat pysyivät hohtavina.

Esimerkki 11

10 l:aan vettä suspendoitiin 1 kg samoja rautaoksi-  
5 dilla pinnoitettuja kiilleliuskeita kuin esimerkissä 1.  
Tähän lisättiin 13,6 g sinkkikloridia ja saatu seos kuumennettiin 75 °C:seen. Vesipitoista 10 paino-%:sta natriumhydroksidiliuosta lisättiin siihen sekoittaen nopeudella 0,6 ml/min pH-arvon nostamiseksi 8,3:een. Tuote koottiin  
10 suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin 120 °C:ssa antamaan 950 g pigmentin partikkeleita, jotka oli peitetty hydratulla sinkkioksidilla. Pigmentti suspendoitiin 9,5 l:aan vettä ja suspensiota käsiteltiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1, sillä erolla, että muita aineita käytettiin 19-kertaisina määrinä.  
15

Muodostunut kiinteä tuote otettiin talteen suodattamalla, pestiin vedellä ja uudelleensuspendoitiin 9 l:aan vettä. Saatuun suspension lisättiin vesipitoista 1 paino-%:sta liuosta, jossa oli 9,5 g silaanisideainetta [ $\gamma$ -glysidioksipropyyli-trimetoksisilaania (SH 6040, jota valmistaa Toray Silicone Co., Ltd.)], ja saatua seosta sekoitettiin 30 minuuttia huoneen lämpötilassa. Saatu kiinteä tuote koottiin suodattamalla ja kuivattiin 120 °C:ssa.  
20

Näin saatu pigmentti sekoitettiin veden tai lakan kanssa ja sitä tarkasteltiin mikroskoopilla. Kummassakin tapauksessa sillä oli hyvä dispersiivisyys.  
25

Pigmentillä oli myös hyvä dispersiivisyys, kun se sekoitettiin liuottimen kanssa, jolla oli alhainen polaarisuus, kuten tolueenin tai vastaavien kanssa. Kun vettä lisättiin suspensioon, jossa oli tätä pigmenttiä tolueenissa, pigmentti ei siirtynyt vesipitoiseen faasiin. Toisaalta tapauksessa, jossa vettä lisättiin suspensioon, jossa oli tolueenia ja edellä mainittua pigmenttiä, jota ei oltu käsitelty silaanisideaineella, suurin osa pigmentistä siirtyi vesipitoiseen faasiin. Tämä osoittaa, että  
35

käsittely silaanisideaineella voimistaa pigmentin lipofiilisyyttä.

5 Pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen pigmenttiä, jota oli käsitelty silaanisideaineella, ja levy saatettiin samaan kuuma vesi-  
-upotustestiin kuin esimerkissä 1. Sen väri ei osoittanut juuri lainkaan muutosta ja pinnoitetun kalvon pinta pysyi suhteellisen hohtavassa tilassa.

10 Toinen pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1, paitsi että pigmenttiä käytettiin 5 paino-%:n pitoisuutena. Levy saatettiin joudutettuun sään kestävyystestiin JIS (japanilainen tehdasstandardi) D 0205:n mukaisesti käyttäen Sunshine Carbon Arc Meter Model'ia WEL-SUN-HC (jota valmistaa Suga Tester Co.,  
15 Ltd.). Väri mitattiin ennen testiä ja sen jälkeen käyttäen kolorimetriä (malli D-25, jota valmistaa Hanter Labo Corp.) ja levyn väriero  $\Delta E$  ennen ja testin jälkeen laskettiin siitä.  $\Delta E$ -arvoksi saatiin 0,3.

#### Esimerkki 12

20 5 l:aan vettä suspendoitiin 500 g kiilleliuskeita, jotka oli pinnoitettu 48 paino-%:sella rutiilityyppisellä titaanidioksidilla, joka heijasti sinistä väriä, läpäisevyysvärin ollessa keltainen ja raekoon ollessa 10 - 50  $\mu\text{m}$  (Iriodin 225 Rutile Blue, jota valmistaa E. Merck A.G.).  
25 Tähän suspensioon lisättiin liuosta, joka valmistettiin liuottamalla 60 g väkevää kloorivetyhappoa, 13,6 g sinkkikloridia ( $\text{ZnCl}_2$ ) ja 28,8 g sirkoniumoksidikloridia ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 200 ml:aan vettä, ja saatu seos kuumennettiin sekoittaen 75 °C:n lämpötilaan. Sen jälkeen vesipitoinen 10  
30 paino-%:nen liuos, jossa oli 18,8 g natriumhypofosfiittia ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), lisättiin seokseen 55 minuutin aikana ja sen lämpötila ylläpidettiin 75 °C:ssa sekoittaen 30 minuuttia. Sekoittaen samassa lämpötilassa lisättiin vesipitoista 10  
35 paino-%:sta natriumhydroksidiliuosta tiputtaen seokseen nopeudella 5,3 ml/min nostamaan sen pH arvoon 7,0. Seosta sekoitettiin 30 minuuttia samassa lämpötilassa, sen pH

alennettiin 5,0:aan lisäämällä kloorivetyhappoa, ja saatua seosta sekoitettiin ylimääräiset 30 minuuttia samassa lämpötilassa.

5 Sen jälkeen 1 paino-%:sta liuosta, jossa oli silaanisideainetta [ $\gamma$ -glysidioksyylipropyyli-trimetoksisilaania (SH 6040, jota valmistaa Toray Silicone Co., Ltd.)], ja joka oli valmistettu liuottamalla 5 g mainittua sideainetta veteen, lisättiin seokseen ja saatua seosta sekoitettiin 10 minuuttia 75 °C:ssa. Kiinteä tuote koottiin suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin 120 °C:ssa.

10 Näin saatu pigmentti sekoitettiin veden tai lakan kanssa ja sitä tarkasteltiin mikroskoopilla. Kummassakin tapauksessa sillä oli hyvä dispersiivisyys.

15 Pigmentillä oli hyvä dispersiivisyys myös, kun se sekoitettiin liuottimen kanssa, jolla oli alhainen polaarisuus, kuten tolueenin tai vastaavien kanssa. Kun vettä lisättiin suspensioon, jossa oli pigmenttiä tolueenissa, pigmentti ei siirtynyt vesipitoiseen faasiin. Tämä osoittaa, että pigmentin lipofiilisyys voimistui silaanisideaineella käsittelyn johdosta. Pigmentti ei osoittanut tällaista ilmiötä, kun sitä ei käsitelty silaanisideaineella.

20 Pinnoitetut levyt valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 käyttäen silaanilla käsiteltyä pigmenttiä ja peruspigmenttiä (Iriodin 225), ja levyt saatettiin samaan kuuma vesi -upotustestiin kuin esimerkissä 1. Pinnoitetut levyt, jotka oli valmistettu silaanilla käsittelystä pigmentistä tämän keksinnön mukaisesti, eivät osoitaneet valkaistumista ja kalvon pinta pysyi hohtavana, kun taas pinnoitettu levy, joka oli valmistettu peruspigmentistä, osoitti huomattavaa valkaistumista ja sen pinnoitetun pinnan hohto katosi.

25 Toinen pinnoitettu levy valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 11 käyttäen piillä käsiteltyä pigmenttiä. Levy saatettiin samaan joudutettuun säänkestotestiin käyttäen samaa laitteistoa samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 11, ja sen värin muutos ennen testiä ja sen

jälkeen määritettiin. Saatiin väriero  $\Delta E$  -arvoksi 2,0. Tämä osoittaa, että keksinnön mukaisella pigmentillä on parempi stabiilisuus kuin peruspigmentillä.

Esimerkki 13

5 Huoneen lämpötilassa lisättiin asteittain sekoit-  
taen vesipitoista 1 paino-%:sta liuosta, jossa oli 1,88 g  
NaHPO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O:a, vesipitoiseen 10 paino-%:seen liuokseen, jos-  
sa oli 2,88 g zirkoniumoksidikloridia (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O), jolloin  
liuoksen lisäämisnopeutta säädettiin niin, että voitiin  
10 muodostaa läpinäkyvä liuos ilman valkoisten sakkojen ke-  
hittymistä.

500 ml:aan vettä lisättiin 50 g samoja titaanioksi-  
dilla pinnoitettuja kiilleliuskeita kuin esimerkissä 1.  
Tämä suspensio lisättiin sekoittaen läpinäkyvään vesipi-  
15 toiseen liuokseen, joka valmistettiin edellä, ja saatu  
seos kuumennettiin sekoittaen kiehumislämpötilaan. Sen  
jälkeen kun sitä oli pidetty 2 tuntia samoissa olosuhteis-  
sa, vesipitoista 1 paino-%:sta natriumhydroksidiliuosta  
lisättiin siihen nopeudella 1,3 ml/min sen pH:n nostami-  
20 seksi 7,0:aan, ja saatua seosta sekoitettiin palautusjääh-  
dyttäen 30 minuuttia. Muodostunut kiinteä tuote otettiin  
talteen suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin 120  
°C:ssa.

Näin käsitelty pigmentti sekoitettiin veden tai  
25 lakan kanssa ja sitä tarkasteltiin mikroskoopilla. Kummas-  
sakin tapauksessa sillä oli hyvä dispersiivisyys.

Pinnoitettu levy valmistettiin käyttäen tätä pig-  
menttiä samalla tavalla kuin esimerkissä 1 ja levy saatet-  
tiin samaan kuuma vesi -upotustestiin. Levy ei osoittanut  
30 mitään olennaista valkaistumista ja sen pinta pysyi hohta-  
vana.

## Patenttivaatimukset

1. Vettä kestävä helmiäispigmentti, t u n n e t -  
t u siitä, että se on valmistettu hydrolysoimalla sirko-  
nyyliyhdiste vesipitoisessa väliaineessa hypofosfiitin  
5 läsnäollessa, jolloin muodostuu hydratoitu zirkoniumoksi-  
di, ja kerrostamalla se metallioksidilla pinnoitetuista  
kiilleliuskeista muodostuvan peruspigmentin pinnalle.

2. Menetelmä vettä kestävän helmiäispigmentin val-  
10 mistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että hydrolysoidaan  
sirkonyyliyhdiste vesipitoisessa väliaineessa hypofosfi-  
tin läsnäollessa, jolloin muodostuu hydratoitu zirkoni-  
umoksidi, ja kerrostetaan se metallioksidilla pinnoitetus-  
ta kiilleliuskeista muodostuvan peruspigmentin pinnalle.

15

## Patentkrav

20 1. Vattenbeständigt pärlemopigment, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att det är framställt genom att hyd-  
rolysera en zirkonylförening i ett vattenhaltigt medium i  
närvaro av hypofosfit, varvid en hydratiserad zirkonium-  
oxid bildas, och genom att utfälla denna på ytan av ett  
25 baspigment bestående av metalloxidbelagda glimmerflagor.

30 2. Förfarande för framställning av ett vattenbe-  
ständigt pärlemopigment, k ä n n e t e c k n a t därav,  
att en zirkonylförening hydrolyseras i ett vattenhaltigt  
medium i närvaro av hypofosfit, varvid en hydratiserad  
zirkoniumoxid bildas, och denna utfälls på ytan av ett  
baspigment bestående av metalloxidbelagda glimmerflagor.