



(10) **DE 11 2011 100 613 T5 2013.04.04**

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2011/103399**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2011 100 613.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2011/025399**
(86) PCT-Anmeldetag: **18.02.2011**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **25.08.2011**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **04.04.2013**

(51) Int Cl.: **B32B 27/02 (2012.01)**
B32B 15/00 (2012.01)

(30) Unionspriorität:
61/306,080 **19.02.2010** **US**

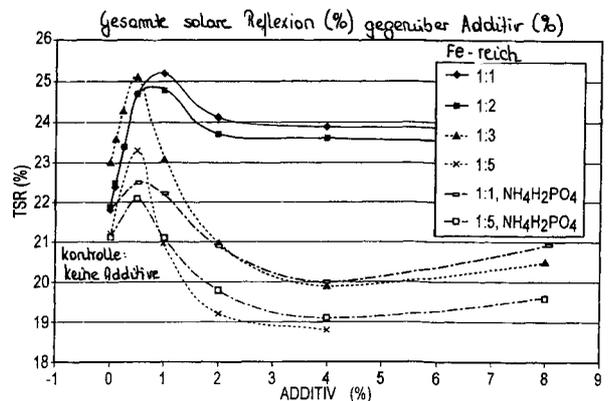
(71) Anmelder:
Ferro Corp., Mayfield Heights, Ohio, US

(74) Vertreter:
Gille Hrabal, 40593, Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
**Nucetelli, Gary, Scenery Hill, Pa., US; Wang,
Lei, Washington, Pa., US; Swiler, Daniel R.,
Hagerstown, Md., US**

(54) Bezeichnung: **Pigment-Additive zur Verbesserung der solaren Reflexion**

(57) Zusammenfassung: Ein Pigmentadditiv und ein resultierendes Pigment sind beschrieben, die, wenn sie beispielsweise in Farbmitteln eingearbeitet werden, signifikant die solare Gesamtreflexion verbessern. Darüber hinaus werden Zusammensetzungen beschrieben, welche diese Pigmente umfassen, sowie entsprechende Verfahren. Die Pigmente werden gebildet aus Eisenoxid und/oder Aluminiumoxid und verwenden als ein Additiv ein oder mehrere Phosphatverbindungen.



Beschreibung

Querverweis zu verwandten Anmeldungen

[0001] Die vorliegende Anmeldung beansprucht die Priorität der vorläufigen US-Anmeldung mit der Serial-Nr. 61/306,080, eingereicht am 19. Februar 2010.

Gebiet der Erfindung

[0002] Die vorliegend offenbarten Ausführungsformen betreffen das Gebiet der Pigmente und Pigment-Additive.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Pigmente weisen bestimmte Farben auf, weil sie bestimmte Wellenlängen des Lichts selektiv reflektieren und absorbieren. Weißes Licht ist eine ungefähr gleichmäßige Mischung des gesamten sichtbaren Spektrums des Lichts. Wenn weißes Licht auf ein gefärbtes Pigment trifft, werden manche Wellenlängen absorbiert, weil sie mit der elektronischen Struktur des Pigments wechselwirken. Diese Wechselwirkungen werden durch die Chemie und die Bindung des Pigments bestimmt. Die nicht absorbierten Wellenlängen werden zum Betrachter zurück reflektiert und dieses reflektierte sichtbare Lichtspektrum erzeugt das Auftreten einer Farbe. Ultramarin z. B. reflektiert blaues Licht üblicherweise bei einer Wellenlänge zwischen 400 und 500 Nanometern und absorbiert das sichtbare Licht der anderen Wellenlängen.

[0004] Das Erscheinungsbild eines Pigments ist auch von dem Spektrum der Lichtquelle abhängig. Sonnenlicht hat eine hohe Farbtemperatur und ein einigermaßen gleichmäßiges Spektrum und wird als Standard für weißes Licht angesehen. Künstliche Lichtquellen, einschließlich Fluoreszenzlicht, neigen dazu, in manchen Regionen ihres Spektrums Spitzen und in anderen Regionen Täler aufzuweisen. Unter diesen Bedingungen betrachtet können Pigmente verschiedene Farben aufweisen.

[0005] Farbräume, die benutzt werden, um Farben numerisch darzustellen, müssen ihre Lichtquelle angeben. Bei Farbmessungen im Labor wird soweit nicht anders angegeben angenommen, dass die Messungen unter einer D65 Lichtquelle oder „Daylight 6500K“ durchgeführt werden, was ungefähr der Farbtemperatur des Sonnenlichts entspricht.

[0006] Andere Eigenschaften einer Farbe, wie seine Sättigung oder seine Helligkeit, können mithilfe anderer Substanzen, die typischerweise mit Pigmenten vermischt werden, eingestellt werden. Binder und Füller, hinzugefügt zu reinen Pigmentchemikalien, besitzen ihre eigenen Reflexions- und Absorptionsmuster, welche das endgültige Spektrum beeinflussen können. Ebenso können in Pigment/Binder-Mischungen einzelne Strahlen des Lichts nicht mit den Pigmentmolekülen zusammenstoßen und können, wie eingestrahlt, reflektiert werden. Diese Streustrahlen der Lichtquelle tragen zur Sättigung der resultierenden Farbe bei. In reinen Pigmenten wird nur sehr wenig weißes Licht zurückgestrahlt, wodurch eine hoch gesättigte Farbe erzeugt wird. Eine kleine Menge von Pigment vermischt mit einem relativ großen Anteil an weißem Binder wird infolge der großen Menge von entweichendem weißem Licht hingegen gesättigt und bleich erscheinen.

[0007] Pigmentpartikel können beschichtet oder auf andere Art mit einem oder mehreren Additiven kombiniert werden, um die Eigenschaften des Pigments selektiv zu verändern. Ein Pigment, das in diesem Hinblick Aufmerksamkeit erhalten hat, ist Titandioxid TiO_2 . Dieses Pigment ist für seine große Auswahl an Anwendungen im Bereich von Lacken über Sonnencreme bis zur Lebensmittelfärbung bekannt. Zahlreiche Additive und Verfahren sind zur Modifizierung der Eigenschaften, insbesondere der optischen Eigenschaften, von Pigmenten wie Titandioxid beschrieben worden. Viele dieser Verfahren umfassen die Verwendung von Phosphor oder Phosphatanionen. Das US-Patent US 2,817,595 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Titandioxid-Pigments durch Kalzinierung von wasserhaltigem Titandioxid in der Anwesenheit von bestimmten Phosphorverbindungen. Das US-Patent US 3,330,798 beschreibt die Abscheidung von Aluminiumphosphat auf Titandioxid-Pigmentpartikeln. Das US-Patent US 3,926,660 beschreibt das Ausfällen eines Metallphosphats auf einem Titandioxid-Pigment. Das US-Patent US 3,946,134 beschreibt die Bildung einer Schutzbeschichtung aus bestimmten Phosphat-Komplexen auf Pigmentpartikeln. Das US-Patent US 4,052,224 beschreibt die Behandlung von Titandioxid-Pigmenten mit einer Phosphorverbindung. Das US-Patent US 4,239,548 beschreibt Titandioxid-Pigmente mit einer oder mehreren Beschichtungen, beinhaltend Phosphat-Reste. Das US-Patent US 4,461,810 beschreibt Titandioxid-Partikel beschichtet mit verschiedenen Anionen, umfassend Phosphationen. Das US-Patent US 5,114,486 beschreibt die Behandlung von Metalloxyd-pigmenten, wie

Titanoxid, mit Zinkphosphat. Das US-Patent US 5,942,381 beschreibt die Behandlung von Titandioxid-Pigmenten durch Beschichten mit Aluminiumphosphat. Das US-Patent US 6,342,099 beschreibt durch mehrere Abscheidungen von Phosphorverbindungen beschichtete Titandioxid-Pigmente.

[0008] Bestrebungen wurde ebenso an die Veränderung der physikalischen Eigenschaften von anderen Pigmenten neben Titandioxid gerichtet. WO 98/38256 beschreibt verschiedene anorganische Pigmente, die bestimmten Oxiden oder Phosphaten beschichtet sind. Das US-Patent US 6,261,691 beschreibt pulverbeschichtete Partikel, die eine Schicht aus Metallphosphat umfassen.

[0009] Eisenoxid-Pigmente sind in keramischen Anwendungen weit verbreitet, insbesondere für Glasuren. Viele Metalloxide führen zu Farben in Glasuren nach dem Brennen bei hohen Temperaturen. Natürliche Eisenoxid-Pigmente werden Ocker genannt. Viele klassische Farbstoffe, wie rohe und gebrannte Sienas und Umbras, sind Eisenoxid-Pigmente. Eisen(III)oxid wird üblicherweise verwendet. Eisen-Pigmente sind auch im kosmetischen Gebiet weit verbreitet. Sie werden als ungiftig, feuchtigkeitsbeständig und nicht-ausblutend angesehen. Typischerweise ist das Eisen(II)oxid-Pigment schwarz, während das Eisen(III)oxid rot oder rostfarben ist. Chromoxid-Pigmente sind ebenso weitverbreitet in Farben, Tinten und Gläsern. Chromoxide verleihen oft eine grüne Farbe wie in C1CP Green 17.

[0010] Wenige vereinzelte Offenbarungen sind bekannt, in denen Pigmentpartikel auf Basis von Eisen oder Chrom behandelt werden, um ihre Eigenschaften zu verändern. Beispielsweise beschreibt das US-Patent US 2,419,094 die Zugabe von Phosphat-Mitteln zu Chrom-enthaltenden Pigmenten, die Chromit ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) umfassen. Obwohl es primär an Titandioxid-Pigmente gerichtet ist, offenbart das US-Patent US 3,767,455, dass Chromoxid- oder Eisenoxid-Pigmente mit Phosphat beschichtet werden können.

[0011] RU 22366391 beschreibt Kornmaterialien als Additiv in Baumaterialien, wie Betonzeugnissen oder Dachmaterialien, um die „Färbungsintensität“ zu verbessern. Die Kornmaterialien umfassen eine Beschichtung aus einem Phosphatbinder und Pigmenten, wie z. B. Eisenoxid und Chromoxid. Das US-Patent US 7,060,126 beschreibt mehrschichtige Glanzpigmente mit vorteilhaften optischen Eigenschaften. Die „Glanzpigmente“ sind Metallpartikel mit einer äußeren Schicht „(B)“, welche verschiedene Eisenoxide, wie z. B. die von Eisen oder Chrom, enthalten kann. Eine äußerste Schicht „(C)“, die Phosphat beinhalten kann, kann zusätzlich Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 umfassen.

[0012] Obwohl der Stand der Technik in vielen Hinsichten zufriedenstellend ist, liefert der Stand der Technik, soweit bekannt, keine speziellen Behandlungen zur Verbesserung der optischen Eigenschaften von Eisen- oder Chrom-basierten Pigmenten und im Speziellen zur Verbesserung der solaren Reflexion dieser Pigmente. Daher wäre es von Vorteil, solche Verbesserungen für Eisen- oder Chrom-basierte Pigmente bereitzustellen, so dass bessere Erzeugnisse und Anwendungen, die solche Pigmente verwenden, erhalten werden können.

Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Die Schwierigkeiten und Nachteile in Verbindung mit den aus dem Stand der Technik bekannten Systemen werden durch die erfindungsgemäßen Pigmente. Zusammensetzungen und Verfahren, wie im Folgenden dargestellt, gelöst.

[0014] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein schwarzgefärbtes Pigment bereitgestellt, welches eine verbesserte solare Reflexion aufweist. Das Pigment umfasst ein Material, welches in Anwesenheit einer effektiven Menge Phosphat gebildet wird. Das Material ist in der Form einer festen Lösung mit der Formel $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{Me}_z)_2\text{O}_n$, worin $x + y + z = 1$ ist, n die Anzahl an Sauerstoffatomen, die für Elektroneutralität notwendig ist, darstellt, Me mindestens ein Metall ist, x größer oder gleich 0 und weniger oder gleich 1 ist, y größer oder gleich 0 und weniger oder gleich 1 ist und z größer oder gleich 0 und weniger als 0,3 ist. Das Material weist bei Verwendung von Phosphat in gepresster Becherform eine verbesserte durchschnittliche Reflexion bei Wellenlängen zwischen 1300 und 1600 nm auf.

[0015] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein grünes oder braunes Pigment bereitgestellt, welches eine verbesserte solare Reflexion umfasst. Das Pigment umfasst ein Material, welches in Anwesenheit einer effektiven Menge Phosphat gebildet wird und liegt in der Form einer festen Lösung mit der Formel $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{Me}_z)_2\text{O}_n$ vor, worin $x + y + z = 1$ ist, n die Anzahl an Sauerstoffatomen, die für Elektroneutralität notwendig ist, dargestellt, Me mindestens ein Metall ist, x größer oder gleich 0 und weniger oder gleich 1 ist, y größer oder gleich 0 und weniger oder gleich 1 ist und z größer oder gleich 0 und weniger als 0,3 ist. Das Material weist in gepresster Becherform eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 25% für Licht mit der

Wellenlänge zwischen 400 und 600 nm auf. Das Material weist in gepresster Becherform eine durchschnittliche Reflexion von mehr als 50% für Licht mit der Wellenlänge zwischen 1300 und 1600 nm auf.

[0016] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Pigments mit verbesserter solarer Reflexion bereitgestellt. Das Verfahren umfasst das Bereitstellen einer Pigment Vorstufenzusammensetzung, enthaltend mindestens Eisenoxid oder Chromoxid. Das Verfahren umfasst auch das Hinzufügen einer effektiven Menge von einer oder mehr Phosphatverbindung(en) zur Vorstufenzusammensetzung. Das Verfahren umfasst zusätzlich das Erhitzen der Vorstufenzusammensetzung und der Phosphatverbindungen auf eine Temperatur von mindestens 1500°F, um eine sekundäre Zusammensetzung zu bilden. Darüber hinaus umfasst die Methode das Kühlen der sekundären Zusammensetzung, wodurch das Pigment gebildet wird. Das Pigment umfasst ein Material in der Form einer festen Lösung mit der Formel $(Cr_xFe_yMe_z)_2O_n$, worin $x + y + z = 1$ ist, n die Anzahl an Sauerstoffatomen, die notwendig für Elektroneutralität ist, dargestellt, Me mindestens ein Metall ist, x größer oder gleich 0 und weniger oder gleich 1 ist, y größer oder gleich 0 und weniger oder gleich 1 ist und z größer oder gleich 0 und weniger als 0,3 ist.

[0017] Die Erfindung umfasst andere und verschiedene Ausführungsformen und zahlreiche Details die nicht über die Erfindung hinauszugehen. Entsprechend sind die Zeichnungen als illustrativ und nicht als restriktiv anzusehen.

Beschreibung der Zeichnungen

[0018] Fig. 1 ist ein Diagramm mit der gesamten solaren Reflexion in Prozent gegen den prozentualen Anteil an Eisenphosphat-Additiv in verschiedenen Eisen-reichen Pigmenten.

[0019] Fig. 2 ist ein Diagramm mit der gesamten solaren Reflexion in Prozent gegen den prozentualen Anteil an Eisenphosphat-Additiv in verschiedenen Chrom-reichen Pigmenten.

[0020] Fig. 3 ist ein Diagramm mit der gesamten solaren Reflexion in Prozent gegen den prozentualen Anteil an Eisenphosphat-Additiv in kalzinierten in individuellen Eisenoxid- und Chromoxid-Pigmentpartikeln.

[0021] Fig. 4 ist ein Diagramm mit der gesamten solaren Reflexion in Prozent gegen den prozentualen Anteil an Eisenphosphat-Additiv in Pigmenten, umfassend gelbe Eisen- und Chromoxide.

[0022] Fig. 5 ist ein Diagramm mit der gesamten solaren Reflexion in Prozent gegen Eisenphosphat in Pigmenten, umfassend Eisenoxide und eine spezielle Form von Chromoxid, hierin bezeichnet als Chrome-B.

[0023] Fig. 6 ist ein Diagramm der durchschnittlichen Reflexionswerte für Pigmente mit einem molaren Verhältnis von Fe zu Cr von 1:1, hergestellt durch Verwenden variierender Mengen eines Eisenphosphat-Additivs.

[0024] Fig. 7 ist ein Diagramm der durchschnittlichen Reflexionswerte für Pigmente mit einem molaren Verhältnis von Fe zu Cr von 1:5, hergestellt durch Verwenden variierender Mengen eines Eisenphosphat-Additivs.

[0025] Fig. 8 ist ein Diagramm der durchschnittlichen Reflexionswerte für Pigmente mit einem molaren Verhältnis von Fe zu Cr von 5:1, hergestellt durch Verwenden variierender Mengen eines Eisenphosphat-Additivs.

[0026] Fig. 9 ist ein Diagramm der durchschnittlichen Reflexionswerte für Pigmente, abgeleitet von einem speziellen Form von Chromoxid, bezeichnet als Chrome-A, und variierender Mengen eines Eisenphosphat-Additivs.

Detaillierte Beschreibung der Ausführungsformen

[0027] Die bevorzugte Ausführungsform der Pigmente weist eine verbesserte solare Reflexion auf, so dass die Pigmente einen relativ großen Anteil des Lichts mit einer Wellenlänge zwischen 700 und 2500 nm und bevorzugt zwischen 1300 und 1600 nm reflektieren, während nur ein relativ geringer Anteil des Lichts mit einer Wellenlänge zwischen 250 und 700 nm und bevorzugt zwischen 400 und 600 nm reflektiert wird. Diese einzigartigen Reflexions-Charakteristika ermöglichen den bevorzugten Pigmenten Infrarot(IR)-Strahlung selektiv zu reflektieren, während Licht innerhalb des sichtbaren Spektrums nicht wesentlich reflektiert wird. Somit behalten die Pigmente ihr gewünschtes Erscheinungsbild und ihre Farbe, während sie auch wesentliche Mengen der IR-Strahlung reflektieren.

Pigmente

[0028] Die vorliegende Erfindung stellt Pigmente basierend auf Eisenoxid und/oder Chromoxid bereit, in denen das Pigment außergewöhnliche Eigenschaften aufweist, nämlich eine verbesserte solare Reflexion. Erfindungsgemäß wird das Pigment, umfassend mindestens Eisenoxid und/oder Chromoxid, durch Verwenden einer effektiven Menge von einer oder mehreren Phosphat-Verbindung(en), welche vorzugsweise Eisenphosphat ist, gebildet.

[0029] Vorzugsweise beinhalten die Pigmente Eisenoxid und Chromoxid, Eisenoxid kann in einer Vielzahl von verschiedenen Formen vorliegen, wie FeO, Eisen(II)oxid; Fe_3O_4 , Eisen(II,III)oxid, Fe_2O_3 , Eisen(III)oxid, FeOOH (oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), monohydratisiertes Eisenoxid (auch bekannt als gelbes Eisenoxid); und Mischungen davon. Vorzugsweise ist das Eisenoxid in der Form von Fe_2O_3 oder Eisen(III)oxid. Chromoxid liegt im Allgemeinen in der Form von Cr_2O_3 oder Chrom(III)oxid vor. Allerdings sind andere Oxide des Chroms in Erwägung zu ziehen, wie Chrom(II)oxid, Chromdioxid (Chrom(IV)oxid) (CrO_2) und Chromtrioxid (Chrom(VI)oxid) (CrO_3). Für bestimmte Anwendungen können Chromoxide spezieller Formen, hierin bezeichnet als „Chrome-A“ und „Chrome-B“, verwendet werden. Chrome-A ist eine Form kleiner Kristalle von Cr_2O_3 und Chrome-B eine Sorte größerer Kristalle von Cr_2O_3 .

[0030] Die bevorzugten Ausführungsform-Pigmente sind abgeleitet von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in speziellen Molverhältnissen. Typischerweise umfassen die bevorzugten Ausführungsform-Pigmente Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in einem Molverhältnis-Bereich von Fe:Cr von etwa 10:1 zu etwa 1:10, bevorzugter von etwa 9:1 zu etwa 1:9, für viele Anwendungen am meisten bevorzugt mit einem Molverhältnis-Bereich von 5:1 zu 1:5. In Abhängigkeit von der speziellen Anwendung kann es wünschenswert sein Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in Mengen entsprechend den Molverhältnissen von Fe:Cr von etwa 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 1:2, 1:3, 1:4 und 1:5 zu verwenden. Alle hier genannten Molverhältnisse sind hinsichtlich der molaren Mengen von Eisen (Fe) und Chrom (Cr) zu verstehen, sofern nicht anders vermerkt.

[0031] Die bevorzugten Pigmente liegen in der Form feiner Partikel mit einer typischen Partikelgröße am meisten bevorzugt von etwa 0,5 bis etwa 2 μm vor, können aber von 0,2 bis etwa 10 μm groß sein.

[0032] Das Material, welches das Pigment bildet, liegt vorzugsweise in der Form einer festen Lösung mit der Formel $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{Me}_z)_2\text{O}_n$ vor, worin $x + y + z = 1$ ist, n die Anzahl an Sauerstoffatomen, die für Elektroneutralität notwendig ist, darstellt, Me mindestens ein Metall ist, x größer oder gleich 0 und weniger oder gleich 1 ist, y größer oder gleich 0 und weniger oder gleich 1 ist und z größer oder gleich 0 und weniger als 0,3 ist. Anders formuliert können x, y und z ausgedrückt werden als $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ und $0 \leq z \leq 0,3$. Bevorzugt ist z weniger als 0,2 und am meisten bevorzugt ist z weniger als 0,1. Diese Pigmente werden als DCMA 3-05-3 oder 3-06-3 durch die Colored Pigment Manufacturers Association bezeichnet. Die Pigmente können auch kleine Mengen an freiem Cr_2O_3 enthalten. Wie vorliegend detailliert beschrieben, werden die bevorzugten Pigment-Zusammensetzungen hergestellt aus Eisenoxid, Chromoxid und einer oder mehrerer optionaler Komponenten und liegen in der Form einer festen Lösung, im Gegensatz zu einer Mischung von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 vor.

[0033] In einer anderen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein Pigment bereit, umfassend eine feste Lösung mit der Formel $(\text{Zn}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Me}_d)(\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{Me}_z)_2\text{O}_n$, worin $a + b + c + d = 1$ ist, $x + y + z = 1$ ist, n die Anzahl an Sauerstoffatomen, die notwendig für Elektroneutralität ist, darstellt, und Me zusätzlich Metall oder Metalle ist mit einem kombinierten d von kleiner als 0,3 und einem kombinierten z von weniger als 0,3. Bevorzugt hat Me ein kombiniertes d von weniger als 0,1 und ein kombiniertes z von weniger als 0,1. In bestimmten Anwendungen, kann es bevorzugt sein, dass Me ein bevorzugtes d von weniger als 0,03 und ein kombiniertes z von weniger als 0,03 hat. Diese Pigmente werden als DCMA 13-33-7, 13-36-7, 13-37-7, 13-41-9, 13-48-7, 13-50-9 oder 13-51-7 durch die Colored Pigment Manufacturers Association bezeichnet.

[0034] Obwohl es im Allgemeinen bevorzugt ist, dass die Pigmente der vorliegenden Erfindung feste Lösungen, gebildet aus einer Kombination von Eisenoxid und Chromoxid mit dem hierin beschriebenen Phosphat-Additiv, enthalten, umfasst die Erfindung auch Pigmente, bestehend aus entweder Chromoxid oder Eisenoxid mit dem Phosphat-Additiv. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch Pigmente, die primär Chromoxid enthalten und mit dem hierin beschriebenen Phosphat-Additiv gebildet werden. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung Pigmente, die primär Eisenoxid enthalten und mit dem hierin beschriebenen Phosphat-Additiv gebildet werden. Für bestimmte Anwendungen kann es wünschenswert sein, Pigmente bereitzustellen, die im Wesentlichen aus entweder Chromoxid oder Eisenoxid mit einem oder mehreren optionalen Komponenten bestehen. Der Einbau solch optionaler Komponenten kann so lange die grundlegenden Materialeigenschaften,

z. B. die hierin beschriebenen Farbeigenschaften und die verbesserten solaren Reflexionscharakteristika, der bevorzugten Ausführungsform-Pigmente nicht beeinflusst werden, durchgeführt werden.

[0035] Erfindungsgemäß wurde herausgefunden, dass das Hinzufügen von einer oder mehreren Phosphat-Verbindungen und vorzugsweise Eisenphosphat zu Pigmenten, hergestellt aus Rohmaterialien von Eisenoxid und Chromoxid und im Speziellen während oder vor der Bildung solcher Pigmente, erhebliche Verbesserungen der Eigenschaften der resultierenden Pigmentpartikel bewirkt und insbesondere in der totalen solaren Reflexion des Pigments. Das Eisenphosphat kann in verschiedenen Formen vorliegen wie FePO_4 , Eisen(III)-Phosphat; $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, Eisen(II)-Phosphat oder Mischungen daraus. Vorzugsweise ist das Eisenphosphat FePO_4 . Die übliche Partikelgröße und Oberflächengröße von FePO_4 handelsüblicher Qualität ist $3,2 \mu\text{m}$ (Durchschnitt), $4,0 \mu\text{m}$ (Mittel) und $10,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Hierbei handelt es sich um rein repräsentative Werte für die Partikelgröße und die Oberflächengröße. Andere Arten von FePO_4 sind dafür bekannt, unterschiedliche Werte aufzuweisen. Die Pigmente der vorliegenden Erfindung können unter Verwendung einer Vielzahl von Phosphatquellen hergestellt werden.

[0036] Die Menge an Phosphat, die zum Pigment oder insbesondere zu den Vorstufenzusammensetzungen hinzugefügt wird, um Pigmente entsprechend der vorliegenden Erfindung herzustellen, kann, in Abhängigkeit von den gewünschten Charakteristika des resultierenden Pigments und/oder Produkts, welches dieses Pigment verwendet, variieren. Vorzugsweise wird die Menge des Phosphat-Additivs, das mit dem Pigment-Vorstufenmaterial kombiniert wird, vorliegend als eine effektive Menge bezeichnet. Diese Menge bezieht sich auf eine Menge des Phosphats, welche, wenn diese, wie vorliegend beschrieben, mit dem Pigment-Vorstufenmaterial kombiniert, vermischt und dann erhitzt wird, zu einem Anstieg in der Reflexion des erhaltenen Pigments im Vergleich mit Pigmenten ohne hinzugefügte Phosphate führt. Die Reflexion wird insbesondere ausgedrückt als totale solare Reflexion, wie es dem Fachmann bekannt ist. Im Allgemeinen bezieht sich der Begriff „eine effektive Menge an Phosphat“ auf von etwa 0,05% zu etwa 5,0 Gewichts-% von PO_4 , bezogen auf die Pigment-Vorstufe oder die Vorstufenzusammensetzung. Allerdings umfasst die vorliegende Erfindung auch Verwendung von größeren oder geringeren Mengen an Phosphat in der Pigment-Vorstufenzusammensetzung. Beispielsweise ist es in Betracht zu ziehen, dass eine so geringe Menge an Phosphat wie 0,01% PO_4 in der Pigment-Vorstufenzusammensetzung verwendet wird. Ferner ist in Betracht zu ziehen, dass Mengen, die erheblich größer sind als 5,0% PO_4 , benutzt werden könnten, so wie bis zu 20 Gewichts-%, PO_4 bezogen auf die Pigment-Vorstufenzusammensetzung.

[0037] Das Eisenphosphat (welches kommerziell erhältlich sein kann als Eisenorthophosphat-Pulver, FePO_4) kann in der erhaltenen Form verwendet werden. Dieser Stoff kann von einer Vielzahl an verschiedenen Lieferanten und aus verschiedenen Quellen erhältlich sein und in der vorliegenden Erfindung benutzt werden. Das Eisenphosphat-Pulver wird vorzugsweise mit Fe_2O_3 und Cr_2O_3 als Ausgangsmaterialien (nicht die fertigen Pigmente), mit einer typischen Partikelgröße von $0,50 \mu\text{m}$ (Durchschnitt), $0,57 \mu\text{m}$ (Mittel) und einer Oberflächengröße von $12,8 \text{ m}^2/\text{g}$ für rotes Eisenoxid; einer typischen Partikelgröße von $0,54 \mu\text{m}$ (Durchschnitt), $0,57 \mu\text{m}$ (Mittel) und einer Oberflächengröße von $16,9 \text{ m}^2/\text{g}$ für gelbes Eisenoxid; einer typischen Partikelgröße von $1,27 \mu\text{m}$ (Durchschnitt), $1,40 \mu\text{m}$ (Mittel) und einer Oberflächengröße von $5,05 \text{ m}^2/\text{g}$ für Chrom-A; und einer typischen Partikelgröße von $1,96 \mu\text{m}$ (Durchschnitt), $2,16 \mu\text{m}$ (Mittel) und einer Oberflächengröße von $2,34 \text{ m}^2/\text{g}$ für Chrom-B in einem Mixer vermischt. Dabei wird eine physikalische Vermischung durchgeführt. Diese Werte der Partikelgröße und Oberflächengröße sind nur repräsentativ. Die vorliegende Erfindung beinhaltet auch die Verwendung von anderen Formen von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 als Ausgangsmaterial. Der physikalische Vermischungsprozess sorgt für ein geeignetes Vermischen und eine Scherung, so dass mindestens ein Teil des Phosphatlagermaterials im Bereich der Eisenoxid- und Chromoxid-Partikel anwesend ist, und vorzugsweise intensiv damit vermischt wird. Nach dem Vermischen werden das Eisenoxid- und das Chromoxid-Rohmaterial und das Eisenphosphat-Additiv erhitzt, so dass sie eine Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen eingehen. Details zu den bevorzugten Ausführungsverfahren werden hierin ausführlicher beschrieben.

[0038] Das Phosphat ermöglicht durch die Festkörperreaktion, Pigmente mit größerer Infrarot(IR)-Reflexion oder hierin beschriebener solarer Reflexion zu erhalten. Es ist nicht bekannt, ob sich das Phosphat auf der Oberfläche der resultierenden Pigment-Partikel befindet oder ob es in der Form von getrennten Partikeln von FePO_4 oder anderen Phosphat umfassenden kristallinen oder nicht-kristallinen Zusammensetzungen vorliegt. Es ist in Betracht zu ziehen, dass das Phosphat-Additiv auch als amorphe Phase vorliegen kann, die nicht mit dem Pigment oder der Pigment-Vorstufe reagiert. Röntgenbeugungsanalysen (XRD) der resultierenden Pigmente lassen vermuten, dass 1) die Phosphate in amorpher Form vorliegen; und 2) sie nicht in die Pigment-Kristallstruktur eingebaut werden. Ergebnisse der Rasterelektronen-Mikroskopie (SEM) unterstützen die XRD-Ergebnisse.

[0039] Anstelle von oder in Kombination mit den genannten Eisenphosphaten können eine oder mehrere Phosphat-Verbindung(en) zu den genannten Pigment-Partikeln oder Vorstufenmaterialien, welche verwendet werden, um solche Partikel herzustellen, hinzugefügt werden. Bevorzugte Beispiele von solchen anderen Phosphat-Verbindungen beinhalten, ohne darauf beschränkt zu sein, Phosphate des Aluminiums wie Aluminiumphosphat und Aluminiummetaphosphat und Phosphaten des Ammoniums wie Ammoniumphosphat und Mischungen daraus. Aluminiumphosphat ist AlPO_4 und ist aus einer Vielzahl von kommerziellen Quellen erhältlich. Chromphosphat ist CrPO_4 . Aluminiummetaphosphat ist $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Ammoniumphosphat ist $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Darüber hinaus können andere Ammonium-basierte Phosphatsalze verwendet werden, wie Diammoniumhydrogenphosphat (oder Diammoniumphosphat), welches $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ist, und Ammoniumdihydrogenphosphat (oder Monoammoniumphosphat), welches $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$ ist.

[0040] Die vorliegende Erfindung umfasst auch verschiedene zusätzliche bevorzugte Aspekte in Bezug auf bestimmte Pigmente, welche unter der Color Pigments Manufacturers Association (CPMA) bezeichnet werden. Diese Pigmente beinhalten Green 17, welches in Abhängigkeit von seiner Formel Cr_2O_3 und Fe_2O_3 beinhalten kann, Red 101/102, Brown 33 und Block 30.

[0041] Insbesondere ermöglicht die vorliegende Erfindung verschiedene bevorzugte Ausführungsformen der Pigment-Zusammensetzungen, die jeder dieser Klasse von Pigmenten entsprechen und die hierin beschriebenen Phosphat-Additive enthalten können. Die als Green 17 bezeichnete Pigment-Klasse ist auch bekannt als Chrom-Grün-Schwarz-Hämatit (Chromium Green-Block Hematite), ein anorganisches Pigment und ist ein Reaktionsprodukt einer Hoch-Temperatur-Kalzinierung von Materialien, die im Wesentlichen aus Chrom(III)-Oxid als kristallines Hämatit bestehen. Dieses Pigment hat die allgemeine chemische Formel von Cr_2O_3 . Seine Zusammensetzung kann einen Modifikator oder eine Mischungen von Modifikatoren, wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 oder Mn_2O_3 , enthalten. Pigmente dieser Klasse können unter Verwendung der Phosphat-Additive hergestellt werden, um dem resultierenden Pigment verbesserte solare Reflexionseigenschaften zu verleihen.

[0042] Die als Red 10 bezeichnete Pigment-Klasse, auch bekannt als Eisen-Braun-Hämatit (Iron Brown Hematite), ist ein anorganisches Pigment und ist ein Reaktionsprodukt einer Hoch-Temperatur-Kalzinierung von Materialien, die im Wesentlichen, grundsätzlich aus Eisen(III)-Oxid als kristallines Hämatit bestehen. Dieses Pigment hat die allgemeine chemische Formel von Fe_2O_3 . Seine Zusammensetzung kann einen Modifikator oder eine Mischung von Modifikatoren, wie Cr_2O_3 , FeO , Mn_2O_3 oder NiO , enthalten. Pigmente dieser Klasse können unter Verwendung der Phosphat-Additive hergestellt werden, um dem resultierenden Pigment verbesserte solare Reflexionseigenschaften zu verleihen.

[0043] Die als Brown 33 bezeichnete Pigment-Klasse, auch bekannt als Zink-Eisen-Chromit-Braun-Spinell (Zinc Iron Chromite Brown Spinel), ist ein anorganisches Pigment, und ist ein Reaktionsprodukt einer Hoch-Temperatur-Kalzinierung, bei der Zink(II)-Oxid, Eisen(II)-Oxid, Eisen(III)-Oxid und Chrom(III)-Oxid in unterschiedlichen Mengen homogen und ionisch vermischt werden, um eine kristalline Matrix eines Spinells zu bilden. Dieses Pigment hat die allgemeine chemische Formel $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$. Seine Zusammensetzung kann einen Modifikator oder Mischungen von Modifikatoren, wie Al_2O_3 , NiO , Sb_2O_5 , SiO_2 , SiO_2 oder TiO_2 , enthalten. Pigmente dieser Klasse können unter Verwendung der Phosphat-Additive hergestellt werden, um dem resultierenden Pigment verbesserte solare Reflexionseigenschaften zu verleihen.

[0044] Die als Block 30 bezeichnete Pigment-Klasse, auch bekannt als Chrom-Eisen-Nickel-Schwarz-Spinell (Chrome Iron Nickel Block Spinel), ist ein anorganisches Pigment, und ist ein Reaktionsprodukt einer Hoch-Temperatur-Kalzinierung, bei der Chrom(III)-Oxid, Eisen(II)-Oxid, Eisen(III)-Oxid und Nickel(II)-Oxid in verschiedenen Mengen homogen und ionisch vermischt werden, um eine kristalline Matrix eines Spinells zu bilden. Das Pigment hat die allgemeine chemische Formel von $(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$.

[0045] Seine Zusammensetzung kann einen Modifikator oder eine Mischung von Modifikatoren, wie CuO , MnO oder Mn_2O_3 , enthalten. Pigmente dieser Klasse können unter Verwendung der Phosphat-Additive hergestellt werden, um den resultierenden Pigmenten verbesserte solare Reflexionseigenschaften zu verleihen.

[0046] Wie erwähnt können die verschiedenen bevorzugten Ausführungsform-Pigmente auch einen oder mehrere Modifikatoren in der resultierenden Kristallstruktur enthalten. Beispielsweise können die Pigmente, welche eine Hämatit-Struktur aufweist, einen oder mehrere Modifikator(en), wie unten in Tabelle 1 aufgeführt, enthalten.

Tabelle 1

Modifikatoren zum Einsatz in bevorzugten Ausführungsform-Pigmenten mit einer Hämatit-Kristallstruktur

Modifikator	Chemische Formel
Aluminiumoxid	Al_2O_3
Eisen(II)-Oxid	Fe_2O_3
Mangan(III)-Oxid	Mn_2O_3
Chrom(III)-Oxid	Cr_2O_3
Eisen(II)-Oxid	FeO
Nickel(II)-Oxid	NiO
Titandioxid	TiO_2

[0047] Und die Pigmente, welche eine Spinell-Struktur aufweisen, können einen oder mehrere der Modifikator(en), aufgeführt in Tabelle 2, enthalten:

Tabelle 2

Modifikatoren zum Einsatz in bevorzugten Ausführungsform-Pigmenten mit einer Spinell-Kristallstruktur

Modifikator	Chemische Formel
Aluminiumoxid	Al_2O_3
Nickel(II)-Oxid	NiO
Antimonoxid	Sb_2O_5
Silikondioxid	SiO_2
Zinnoxid	SnO_2
Titandioxid	TiO_2
Kupfer(II)-Oxid	CuO
Mangan(II)-Oxid	MnO
Mangan(III)-Oxid	Mn_2O_3

[0048] Es wird hierin Bezug genommen auf Pigmente, die eine spezielle kristalline Struktur aufweisen. Beispielsweise werden bestimmte Pigmente vorliegend als eine Hämatit-Kristallstruktur aufweisend beschrieben, und andere Pigmente werden hierin beschrieben als eine Spinell-Kristallstruktur aufweisend. Es ist ersichtlich, dass der Begriff „Hämatit-Kristallstruktur“ die Kristallstruktur ist, die typischerweise das Mineral Hämatit aufweist, welches eines der verschiedenen Eisenoxide ist.

[0049] Hämatit kristallisiert in einem rhomboedrischen (hexagonalen) System und hat die gleiche Kristallstruktur wie Korund. Der Begriff „Spinell-Kristallstruktur“ bezieht sich auf die Kristallstruktur einer Klasse von Mineralien, welche in einem kubischen (isometrischen) Kristallsystem kristallisieren, in dem die Oxidationen in einer kubisch dichtesten Packung angeordnet sind und die Kationen einige oder alle der oktaedrischen und tetraedrischen Seiten in dem Gitter besetzen.

Verfahren

[0050] Die vorliegende Erfindung stellt außerdem verschiedene Verfahren zur Herstellung der hierin beschriebenen Pigmente bereit. In einer bevorzugten Ausführung umfasst das Verfahren die Bereitstellung einer Pigment-Vorstufenzusammensetzung, die mindestens Eisenoxid und/oder Chromoxid enthält, und vorzugsweise umfasst die Pigment-Vorstufenzusammensetzung beide. Das Eisenoxid und/oder das Chromoxid können in jeder, der hierin beschriebenen Formen vorliegen. Eine Menge der Phosphat-Verbindung wird zu der Vorstufenzusammensetzung hinzugefügt, um eine sekundäre Zusammensetzung zu bilden. Die bevorzugte Menge der Phosphat-Verbindung ist so groß, dass eine effektive Menge des Phosphats hinzugefügt wird. Wie vorher

erwähnt, ist die effektive Menge des Phosphats typischerweise von etwa 0,05% zu etwa 5,0%. Die bevorzugte Phosphat-Verbindung wird ausgewählt aus Phosphaten des Eisens, Phosphaten des Aluminiums, Phosphaten des Ammoniums und Mischungen daraus. Jede dieser Verbindungen kann in den hierin beschriebenen Formen vorliegen. Somit wird, z. B. wenn Eisenphosphat FePO_4 als Phosphat-Verbindung benutzt wird, um eine effektive Menge an Phosphat in der Vorstufenzusammensetzung zu erhalten, von etwa 0,1% bis 8% Eisenphosphat (basierend auf dem Gewicht der Vorstufenzusammensetzung) hinzugefügt, um eine effektive Menge an Phosphat bereitzustellen, d. h. von etwa 0,05% bis etwa 5% PO_4 .

[0051] Die Komponenten werden optional zu einem feinen Pulver gemahlen und dann vorzugsweise in den geeigneten Anteilen vermischt. Die Mahlfeinheit ist nicht kritisch, es werden aber durchschnittliche Partikelgrößen Durchmesser von ungefähr 0,2 μm zu etwa 5 μm bevorzugt. Handelsüblich erhältliche Standardpigment-Sorten von Metalloxid-Pulvern und Vorstufen können normalerweise ohne zusätzliches Mahlen vor dem Vermischen benutzt werden. Das Vermischen kann in trockenem Zustand durchgeführt werden oder die Pulver können in Lösung vermischt, getrocknet und dann, wenn notwendig, erneut gemahlen werden, um jedwede Partikel-Agglomerate zu zerstören.

[0052] Die sekundäre Zusammensetzung wird dann zu einer Temperatur von mindestens etwa 1500°F erhitzt, um dadurch ein verbessertes Pigment zu bilden. Typischerweise wird das Erhitzen durchgeführt bei einer Temperatur von etwa 1750°F bis etwa 2400°F für etwa 0,5 bis etwa 48 Stunden. Allerdings versteht es sich für den Fachmann, dass eine Vielzahl an Temperaturen und Zeiten verwendet werden können und dass, solange die Temperatur und die Länge der Zeit ausreicht, um eine feste Lösung entsprechend der vorliegenden Erfindung zu bilden, die Temperatur und die Länge der Zeit nicht kritisch sind.

[0053] In vielen Fällen ist es nicht erforderlich, die festen Lösungen, welche erfindungsgemäß gebildet werden, nach dem Erhitzen zu mahlen oder zu verkleinern. Allerdings kann, wenn eine kleinere durchschnittliche Partikelgröße benötigt wird oder wenn eine bestimmte Anwendung das strikte Vermeiden von kleineren Partikel-Agglomeraten bedarf, ein zusätzliches Zermahlen oder Zerkleinern der festen Lösungen durchgeführt werden. Das Erhitzen kann durch das Platzieren der Reaktanten innerhalb eines Tiegels in einem Ofen oder in anderen geeignete Geräten, um die Reaktanten zu erhitzen, durchgeführt werden. Das Erhitzen kann außerdem erreicht werden durch das Benutzen eines Dreh-Kalzinators oder anderer kontinuierlicher Kalzinierungsverfahren.

[0054] Auch ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein wird angenommen, dass die Anwesenheit von einer oder mehreren Phosphat-Verbindung(en), insbesondere während der Bildung der kristallinen Struktur des Pigment-Materials, der Umfang oder das Ausmaß von IR-absorbierenden Komponenten oder Charakteristika reduziert und somit die solare Reflexion erhöht. Beispielsweise wird angenommen, dass IR-Strahlung durch die Existenz von bestimmten Komponenten im Pigment-Material absorbiert werden kann. Ersatzweise oder zusätzlich kann IR-Strahlung durch bestimmte strukturelle Charakteristika, d. h. Defekte in der resultierenden Kristallstruktur des Pigment-Materials, absorbiert werden. Die Anwesenheit der Phosphat-Additive während der Bildung des Pigment-Materials, wie hier gezeigt, führt überraschenderweise zu erheblichen Verbesserungen der IR-Reflexionen vom Pigment-Material. Außerdem wird angenommen, auch wenn die Anwesenheit von Phosphat-Additiven im finalen Pigment-Material in der Verbesserung der IR-Reflexion resultieren kann, solche Pigment-Materialien, wenn diese in Anwesenheit von Phosphat-Additiven gebildet werden oder kristallisieren und dann ausreichend behandelt und/oder gewaschen werden, so dass alle Phosphate vom Pigment-Material entfernt werden, ebenso verbesserte IR-Reflexionscharakteristika aufweisen. Im Allgemeinen werden diese Verbesserungen in der IR-Reflexion durch die verbesserte totale solare Reflexion gezeigt.

Reflexion

[0055] Die erfindungsgemäßen Pigmente weisen einen verbesserten Reflexionsgrad oder verbesserte Reflexionseigenschaften (die Begriffe „Reflexionsgrad“ und „Reflexion“ werden hierin synonym verwendet) auf. Solche Verbesserungen können z. B. beobachtet werden durch Verbesserung der Infrarot(IR)-Reflexion oder Verbesserung der solaren Reflexion (oder insbesondere der totalen solaren Reflexion (TSR)). Es ist für den Fachmann ersichtlich, dass die totale solare Reflexion die Menge der reflektierten Energie des ultravioletten, sichtbaren und nahen Infrarotspektrums des solaren Spektrums ist, geteilt durch die gesamte Menge der einfallenden solaren Energie. Im Allgemeinen weisen die bevorzugten Ausführungsform-Pigmente verbesserte totale solare Reflexionseigenschaften von mindestens 1%, bevorzugter mindestens 2%, bevorzugter mindestens 3%, bevorzugter mindestens 4%, und am meisten bevorzugt mindestens 5% auf. Diese verschiedenen prozentualen Verbesserungen beziehen sich alle in Bezug zu einem entsprechenden Pigment, das ohne die Anwesenheit von hierin beschriebenen Phosphat-Additiven gebildet wurde.

[0056] Wie erwähnt weisen die bevorzugten Ausführungsform-Pigmente verbesserte solare Reflexionseigenschaften auf, so dass die Pigmente einen relativ hohen Anteil des Lichts mit einer Wellenlänge zwischen 700 und 2500 nm und vorzugsweise zwischen 1300 und 1600 nm reflektieren; gleichzeitig reflektierend sie einen relativ geringen Anteil des Lichts mit einer Wellenlänge zwischen 250 und 700 nm und vorzugsweise zwischen 400 und 600 nm.

[0057] Das Pigment mit der Formel $(Cr_xFe_yMe_z)_2O$, weist bestimmte Reflexionscharakteristika auf. Im Hinblick auf das Licht im IR-Spektrum weist das Pigment vorzugsweise eine durchschnittliche Reflexion von größer als 45% für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 700 und 2500 nm auf. Das Pigment weist am meisten bevorzugt eine durchschnittliche Reflexion von größer als 50% für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 700 und 2500 nm auf, vorzugsweise weist das Pigment eine durchschnittliche Reflexion von größer als 45% für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 1300 und 1600 nm auf und am bevorzugtesten weist das Pigment eine durchschnittliche Reflexion von größer als 50% für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 1300 und 1600 nm auf.

[0058] In Hinblick auf Licht im sichtbaren Spektrum weist das Pigment mit der Formel $(Cr_xFe_yMe_z)_2O$, vorzugsweise eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 40% für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 250 und 700 nm auf. Bevorzugter weist das Pigment eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 30% für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 250 und 700 nm auf. Am meisten bevorzugt weist das Pigment eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 20% für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 250 und 700 nm auf. Für bestimmte Anwendungen ist es bevorzugt, dass für die Umleitung, d. h. Reflexion, des Lichts mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 600 nm, das Pigment eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 20% aufweist, bevorzugter weniger als 15% und am meisten bevorzugt weniger als 10%.

[0059] Wie detailliert in den Ergebnissen von verschiedenen durchgeführten Tests erläutert, wurden die verschiedenen Reflexionsmessungen durchgeführt, wenn das Pigment-Material in einer gepressten Becherform ist. Dieses Testverfahren wird vorliegend auch als „Dry Pressed Powder“ (DPP)-Testverfahren bezeichnet, welches in dem US-Patent 6,174,360 von Sliwinski et al. detailliert beschrieben ist. Eine weitere Testmethode, die hierin detailliert in den Ergebnissen der Tests beschrieben ist, beinhaltet den Einbau der Pigmente in ein Alkydmelamin(AM)-Lacksystem.

[0060] Durch das Verwenden der erfindungsgemäßen Pigmente, welche die erwähnten solaren Reflexionseigenschaften aufweisen, können erhebliche Einsparungen der Energiekosten erreicht werden.

[0061] Insbesondere resultiert, obwohl das Ausmaß der solaren Reflexion von Farben und Beschichtungen von verschiedenen Faktoren abhängt, im Allgemeinen ein Anstieg der totalen solaren Reflexion von gerade 1% für viele Gebäudeanwendungen in erheblichen jährlichen Einsparungen. Eine Fallstudie betreffend Metallbedachungen, beinhaltend Infrarotreflektierende Pigmente, ist in der „Cool Metal Roofing Case Study“ erschienen, erhältlich von der Cool Metal Roofing Coalition of Pittsburgh, PA.

Testverfahren

[0062] Um die verschiedenen Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung beurteilen zu können, wurde eine Serie von Untersuchungen vorgenommen, um die Reflexionseigenschaften von Pigmenten, welche ausgehend von Eisenoxid in der Form von Fe_2O_3 oder $FeOOH$, Chromoxid, in der Form von Cr_2O_3 , in verschiedenen Molverhältnissen und variierenden Mengen von Eisenphosphat in der Form von $FePO_4$, erhalten werden, zu bewerten. In einer anderen Serie von Untersuchungen wurden Bewertungen von Pigmenten, erhalten aus Eisenoxid, Chromoxid und verschiedenen Mengen von Aluminiummetaphosphat $Al(PO_3)_3$ durchgeführt. In einer weiteren Serie von Untersuchungen wurden Bewertungen von Pigmenten, gebildet aus Eisenoxid, Chromoxid und variierenden Mengen von Ammoniumphosphat in der Form von $NH_4H_2PO_4$ durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den [Abb. 1](#) bis [Abb. 5](#) gezeigt. Zusätzliche Untersuchungen wurden durchgeführt, um die spezifischen Effekte der Reflexion von Pigmenten, welche durch Verwendung der hierin beschriebenen Phosphat-Additive erhalten werden, zu bewerten. Die Reflexion dieser Pigmente wurde über einen Bereich von Lichtwellenlängen, der das sichtbare Spektrum und das Infrarot(IR)-Spektrum beinhaltet, gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den [Abb. 6](#) bis [Abb. 9](#) gezeigt.

[0063] Die benutzten Rohmaterialien waren rotes Eisenoxid (Fe_2O_3), gelbes Eisenoxid ($FeOOH$) und Chromoxid (Cr_2O_3). Für die Kombination aus Fe_2O_3 und Cr_2O_3 wurden jedes einzelne Pulver mit (Fe:Cr)-Molverhältnissen von (1:1 bis 5:1) und (1:1 bis 1:5) getrennter Weise eingewogen. Für jedes Molverhältnis von Fe zu Cr wurden Zusätze von Eisenphosphat (Eisenorthophosphat, $FePO_4$) und anderen Metall- oder Nicht-Metallphosphaten in einem Bereich von 0% bis 8,0 Gew.-% zu dem speziellen Rohmaterial-Batch hinzugefügt. Nach dem

Wiegen der verschiedenen Rohmaterialien-Batches wurden diese im Labor für 2 Minuten unter Verwendung eines Osterizer-Mixer vermischt. Einmal homogenisiert nach dem Vermischen, wurden die einzelnen Rohmaterialien-Batches in einen Cordierit-Tiegel gelegt und an Luft bei einer Temperatur im Bereich von 1500°F bis 2000°F gebrannt. 50 Gramm des kalzinierten Pigments wurden mit Wasser in eine Probenmühle gegeben und für 30 Minuten mit einem mechanischen Rollgestell zermahlen. Nach dem Zermahlen wurde das Pigment durch Filtration von Wasser getrennt. Nach der Abtrennung des Wassers vom Pigment wurde das Pigment in eine Trockenschale gegeben und in einem Trockenofen bei etwa 300°F für etwa 2 Stunden getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Pigment in starrem Polyvinylchloridharz (rigid polyvinyl chloride resin) (RPVC) bei einer Beladung von Testpigment zu Titandioxid von 1:4 zu Zwecken der Farbgebung untersucht. Das Harz wurde mit einer Zwei-Walzenmühle, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist, dispergiert.

[0064] Zum Testen der Tönungsfarbe wurde das Pigment in starrem Polyvinylchloridharz (rigid polyvinyl chloride resin) (RPVC) bei einer Beladung des Testpigments zu Titandioxid von 1:4 zum Zwecke der Farbgebung untersucht. Das Harz wurde mit einer Zwei-Walzenmühle, wie aus dem Stand der Technik bekannt ist, dispergiert.

[0065] Zur Untersuchung der Körperfarbe wurde das Pigment in einem Alkydmelaminlack getestet. Um das Pigment bei der Dispersion in dem Lacklösemittel zu unterstützen, wurden Glasperlen benutzt und das Vermischen in einem mechanischen Schüttler für 30 Minuten durchgeführt. Nach 30 Minuten des Schüttelns wurde die Dispersion von dem Glasmedium durch Schwerkraftfiltration über ein Farbsieb befreit. Danach wurde die Farbe nach unten auf eine Leneta-Karte gezogen und in einem Trockenofen bei 200°F für 45 Minuten aushärten gelassen.

[0066] Nach dem Aushärten wurden die Farbe und die totale solare Reflexion gemessen. Die solare Reflexion wurde gemessen und wird entsprechend zu der ASTM-Testnummer E903 angegeben.

[0067] Für die totale solare Reflexion wurde das Pigment in einer von zwei Methoden getestet und bewertet. Die erste Methode betrifft die Körperfarbe, d. h. die unverdünnte Farbe in einem Alkydmelamin-Lacksystem (AM). Die Testergebnisse unter Verwendung dieser Testmethode, sind in den [Abb. 1](#) bis [Abb. 5](#) dargestellt. Die zweite Methode ist eine mediumfreie (oder mediumunabhängige) „Dry Pressed Powder“ (DPP)-Testmethode für die totale solare Reflexion, wie sie in dem US-Patent US 6,174,360 von Sliwinski et al. beschrieben ist. Wie in diesem Patent beschrieben, wurden trockene Pigmentproben auf einer gepressten Becherform-Pulverprobe mit einem Perkin Lambda 19 Spektrophotometer, ausgestattet mit einem Labsphere RSA-PF-19 Reflexions-Spektroskopie-Zubehörteil, bei einer Wellenlänge von 2,5 µm vermessen. Die Testergebnisse sind in den [Abb. 6](#) bis [Abb. 9](#) dargestellt.

[0068] In jedem der unten aufgeführten Beispiele 1 bis 7 wurde eine bestimmte Pigment-Zusammensetzung in das Alkydmelamin-Lacksystem eingebracht.

[0069] Beispiel 1 – In diesem Versuch wurde ein Pigment, umfassend Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 1:1 verwendet. Unterschiedliche Mengen an FePO_4 wurden hinzugefügt, um behandelte Pigment-Partikel herzustellen, die in dem genannten Lack eingebracht wurden, von dem dann die totale solare Reflexion gemessen wurde. In diesen Versuchen wurden die Pigmente aus Fe_2O_3 - und Cr_2O_3 -Vorstufen bei einem Fe:Cr-Molverhältnis von 1:1 erhalten. Die Vorstufen wurden mit unterschiedlichen Mengen an FePO_4 in einem Rohmaterial-Batch dotiert und wie hierin beschrieben verarbeitet. Insbesondere Eisenphosphat wurde in einem Gewichtsbereich von 0,1 bis 8,0 Gew.-% der Pigment-Vorstufenzusammensetzung verwendet. Diese Menge entsprach einer effektive Menge an hierin beschriebenem Phosphat. Die Pigmente wurden in das Alkydmelamin-Lacksystem eingebracht. Tabelle 3 zeigt die gemessenen Körperfarben und totalen solaren Reflexionswerte für die Lackversuche. Die Ergebnisse des Beispiels 1 sind graphisch in [Abb. 1](#) durch das Diagramm für 1:1 dargestellt. Ein Kontroll-Pigment, frei von jeder Phosphat-umfassenden Verbindung, wies eine totale solare Reflexion von 21,8% auf. Dies ist in [Abb. 1](#) beschrieben. Die nachfolgenden Tabellen zeigen, dass höhere Werte an %TSR durch das Hinzufügen erreicht werden, während im Allgemeinen die gleichen Farbeigenschaften, wie in dem Kontroll-Pigment, welches ohne Hinzufügen (benannt als 0,00 FePO_4) hergestellt wurde, beibehalten werden.

Tabelle 3

Getestete Farbe und Reflexion in der AM-Methode für ein 1:1-Metall-Molverhältnis von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit den hinzugefügten Mengen an Eisenphosphat von 0,0 bis 8,0% in Gewichts-%

(1:1) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO_4	21,8	27,53	2,22	0,59
0,10 FePO_4	22,4	27,78	2,72	0,96
0,25 FePO_4	23,4	28,19	3,31	1,43
0,50 FePO_4	24,7	28,49	3,65	1,77
1,00 FePO_4	25,2	28,13	2,89	1,18
2,00 FePO_4	24,1	27,32	1,89	0,42
4,00 FePO_4	23,9	27,27	1,8	0,34
8,00 FePO_4	23,9	27,18	1,68	0,18

[0070] Beispiel 2 – In diesem Versuch wurde ein Pigment, umfassend Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 2:1 verwendet. Unterschiedliche Mengen an FePO_4 wurden hinzugefügt. Tabelle 4 setzt die gemessenen Reflexionswerte für die Lackversuche, in welchen diese behandelten Pigmente verwendet werden, fort. Die Ergebnisse von Beispiel 2 sind in Abb. 1 durch das Diagramm, welches als „1:2“ bezeichnet wird, graphisch dargestellt.

Tabelle 4

Farbe und Reflexion wird gemäß der AM-Methode für ein 2:1-Metall-Molverhältnis von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit den hinzugefügten Mengen an Eisenphosphat von 0,0 bis 8,0% in Gewichts-% getestet

(2:1) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO_4	21,9	26,96	1,67	0,06
0,10 FePO_4	22,4	27,1	2,08	0,32
0,25 FePO_4	23,4	27,42	2,69	0,74
0,50 FePO_4	24,7	27,7	3,16	1,08
1,00 FePO_4	24,8	27,28	2,29	0,42
2,00 FePO_4	23,7	26,92	1,4	-0,09
4,00 FePO_4	23,6	27,05	1,38	-0,09
8,00 FePO_4	23,5	26,92	1,32	-0,16

[0071] Beispiel 3 – In diesem Versuch wurde ein Pigment, umfassend Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 3:1, verwendet. Unterschiedliche Mengen an FePO_4 wurden hinzugefügt. Tabelle 5 setzt die gemessenen Reflexionswerte für die Lack-Zusammensetzungen, welche die behandelten Pigmente umfassen, fort. Die Ergebnisse aus Beispiel 3 sind in Abb. 1 durch das Diagramm, welches als „1:3“ bezeichnet wird, graphisch dargestellt.

Tabelle 5

Farbe und Reflexion wird gemäß der AM-Methode für ein 3:1-Metall-Molverhältnis von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit den hinzugefügten Mengen an Eisenphosphat von 0,0 bis 8,0% in Gewichts-% getestet

(3:1) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO_4	23,0	27,29	1,75	-0,18
0,10 FePO_4	23,6	27,37	2,13	-0,04
0,25 FePO_4	24,3	27,49	2,62	0,38

0,50 FePO ₄	25,1	27,7	2,97	0,51
1,00 FePO ₄	23,1	27,18	1,83	-0,06
2,00 FePO ₄	21,0	27,3	1,4	-0,34
4,00 FePO ₄	19,9	27,19	1,44	-0,21
8,00 FePO ₄	20,5	27,25	1,51	-0,25

[0072] Beispiel 4 – In diesem Versuch wurde ein Pigment, umfassend Fe₂O₃ und Cr₂O₃ in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 5:1, verwendet. Unterschiedliche Mengen an FePO₄ wurden hinzugefügt. Die unten aufgeführte Tabelle 6 setzt die gemessenen Reflexionswerte für die Lack-Zusammensetzungen, welche das Pigment umfassen, fort. Die Ergebnisse von Beispiel 4 sind in [Abb. 1](#) durch das Diagramm, welches als „1:5“ bezeichnet wird, graphisch dargestellt.

Tabelle 6

Farbe und Reflexion wird gemäß der AM-Methode für ein 5:1-Metall-Molverhältnis von Fe₂O₃ und Cr₂O₃ mit den hinzugefügten Mengen an Eisenphosphat von 0,0 bis 8,0% in Gewichts-% getestet

(5:1) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO ₄	21,2	27,52	2,55	0,08
0,50 FePO ₄	23,3	27,81	3,15	0,55
1,00 FePO ₄	21,0	27,6	2,1	-0,09
2,00 FePO ₄	19,2	27,52	1,67	-0,2
4,00 FePO ₄	18,8	27,64	1,75	-0,11

[0073] Beispiel 5 – In diesem Versuch wurde ein Pigment, umfassend Fe₂O₃ und Cr₂O₃ in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 1:2, untersucht. Unterschiedliche Mengen an FePO₄ wurden hinzugefügt. Tabelle 7 setzt die gemessenen Reflexionswerte für die Lack-Zusammensetzungen, welche die behandelten Pigmente umfassen, fort. Die Ergebnisse von Beispiel 5 sind in [Abb. 2](#) durch das Diagramm, welches als „2:1“ bezeichnet wird, graphisch dargestellt. Ein Kontroll-Pigment, welches frei von jeder Phosphat-beinhaltenen Verbindung ist, wies eine totale solare Reflexion von etwa 23,4% auf. Dies ist in [Abb. 2](#) gezeigt.

Tabelle 7

Farbe und Reflexion wird gemäß der AM-Methode für ein 1:2-Metall-Molverhältnis von Fe₂O₃ und Cr₂O₃ mit den hinzugefügten Mengen an Eisenphosphat von 0,0 bis 8,0% in Gewichts-% getestet

(1:2) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO ₄	23,4	27,92	2,67	1,42
0,50 FePO ₄	24,5	28,69	3,08	2,01
1,00 FePO ₄	23,6	28,67	3,04	1,74
2,00 FePO ₄	21,4	27,37	2,22	0,95

[0074] Beispiel 6 – In diesem Versuch wurde ein Pigment, umfassend Fe₂O₃ und Cr₂O₃ in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 1:3 untersucht. Unterschiedliche Mengen an FePO₄ wurden hinzugefügt. Die unten aufgeführte Tabelle 8 setzt die gemessenen Reflexionswerte für die Lack-Zusammensetzungen, welche das Pigment umfassen, fort. Die Ergebnisse von Beispiel 6 sind in [Abb. 2](#) durch das Diagramm, welches als „3:1“ bezeichnet wird, graphisch dargestellt.

Tabelle 8

Farbe und Reflexion wird gemäß der AM-Methode für ein 1:3-Metall-Molverhältnis von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit den hinzugefügten Mengen an Eisenphosphat von 0,0 bis 2,0% in Gewichts-% getestet

(1:3) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO_4	23,5	28,7	2,88	1,91
0,50 FePO_4	25,8	29,87	3,21	2,74
1,00 FePO_4	25,2	29,5	3,13	2,29
2,00 FePO_4	23,2	28,36	2,69	1,61

[0075] Beispiel 7 – In diesem Versuch wurde ein Pigment, umfassend Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 1:5, untersucht. Unterschiedliche Mengen an FePO_4 wurden hinzugefügt. Tabelle 9 setzt die gemessenen Reflexionswerte für die Lack-Zusammensetzungen, welche die behandelten Pigmente umfassen, fort. Die Ergebnisse von Beispiel 7 sind in [Abb. 2](#) durch das Diagramm, bezeichnet als „5:1“, graphisch dargestellt.

Tabelle 9

Farbe und Reflexion wird gemäß der AM-Methode für ein 1:5 Metall-Molverhältnis von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit den hinzugefügten Mengen an Eisenphosphat von 0,0 bis 2,0% in Gewichts-% getestet

(1:5) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO_4	24,4	30,64	3,1	3,34
0,50 FePO_4	27	31,7	2,71	3,97
1,00 FePO_4	27,5	31,15	2,81	3,49
2,00 FePO_4	26,1	30,16	3,07	2,97

[0076] In den Beispielen 8 bis 9 wurde anstelle von Eisenphosphat Aluminiummetaphosphat ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$) in unterschiedlichen Mengen verwendet. In Beispiel 8 wurde ein Pigment, umfassend Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 1:5 verwendet. Unterschiedliche Mengen an $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ wurden hinzugefügt. Die Ergebnisse von Beispiel 8 sind in Tabelle 10 gezeigt und in [Abb. 2](#) durch das Diagramm, welches als „5:1, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ “ bezeichnet ist, graphisch dargestellt.

Tabelle 10

Farbe und Reflexion wird gemäß der AM-Methode für ein 1:5-Metall-Molverhältnis von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit der hinzugefügten Menge an Aluminiummetaphosphat ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$) von 0,0 bis 4,0% in Gewichts-% getestet

(1:5) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO_4	24,4	30,64	3,1	3,34
0,50 FePO_4	27	31,7	2,71	3,97
1,00 FePO_4	27,5	31,15	2,81	3,49
2,00 FePO_4	26,1	30,16	3,07	2,97

[0077] Beispiel 9 – In diesem Versuch wurde ein Pigment, umfassend Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 1:1, verwendet. Unterschiedliche Mengen an $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ wurden hinzugefügt. Die Ergebnisse von Beispiel 9 sind in Tabelle 11 gezeigt und in [Abb. 2](#) durch das Diagramm, welches als „1:1, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ “ bezeichnet ist, graphisch dargestellt.

Tabelle 11

Farbe und Reflexion wird gemäß der AM-Methode für ein 1:1-Metall-Molverhältnis von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit der hinzugefügten Menge an Aluminiummetaphosphat ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$) von 0,0 bis 8,0% in Gewichts-% getestet

(1:1) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,0 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	21	27,21	2,08	0,55
0,50 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	22,6	28,05	2,99	1,24
1,00 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	20,8	27,28	2,12	0,63
2,00 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	19,5	26,96	1,56	0,15
4,00 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	19,8	27,03	1,54	0,16
8,00 ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$)	18,4	26,9	1,15	-0,09

[0078] In den Beispielen 10 bis 11 wurde anstelle von Eisenphosphat oder Aluminiummetaphosphat Ammoniumdihydrogenphosphat $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ verwendet. In Beispiel 10 wurden Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 1:1 verwendet. Unterschiedliche Mengen an $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ wurden hinzugefügt. Die Ergebnisse von Beispiel 10 sind in Tabelle 12 gezeigt und in [Abb. 1](#) durch das Diagramm, welches als „1:1, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ “ bezeichnet ist, graphisch dargestellt. Es ist auffallend, dass aufgrund des Hinzufügens der hierin beschriebenen Phosphate der lösliche Cr^{6+} -Anteil in dem resultierenden Pigment erheblich reduziert wurde. Die hierin fortgesetzten Testergebnisse legen nahe, dass das Hinzufügen von Eisenphosphat ebenso dafür verwendet werden kann die lösliche Chrom-Reduktion herabzusetzen. Siehe hierzu beispielsweise Tabelle 12.

Tabelle 12

1:1-Metall-Molverhältnis von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit der hinzugefügten Menge an Ammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) von 0,0 bis 8,0% in Gewichts-%

(1:1) FeCr	%TSR	L*	a*	b*	Cr^{6+}
0,00 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	21,8	27,61	2,58	1,07	696,3 ppm
0,50 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	22,5	28,08	3,01	1,34	
1,00 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	22,2	27,9	2,73	1,12	45,6 ppm
2,00 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	20,9	27,05	2,21	0,76	
4,00 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	20	26,87	1,89	0,58	
8,00 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	20,9	27,04	2,15	0,69	

[0079] Beispiel 11 – In diesem Versuch wurde ein Pigment, umfassend Fe_2O_3 und Cr_2O_3 in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 5:1, verwendet. Unterschiedliche Mengen an $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ wurden benutzt. Die Ergebnisse von Beispiel 11 sind in Tabelle 13 gezeigt und in [Abb. 1](#) durch das Diagramm, welches als „1:5, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ “ bezeichnet ist, graphisch dargestellt.

Tabelle 13

5:1-Metall-Molverhältnis von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit der hinzugefügten Menge an Ammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) von 0,0 bis 8,0% in Gewichts-%

(5:1) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	21	27,51	2,53	0,08
0,50 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	22,6	27,56	2,8	0,21
1,00 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	20,8	27,48	2,18	-0,11
2,00 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	19,5	27,446	1,66	-0,31
4,00 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	19,8	27,5	1,7	-0,27
8,00 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	18,4	27,48	1,77	-0,2

[0080] Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 11 beweisen, dass erhebliche Verbesserungen in der totalen solaren Reflexion für Eisen-Chrom-Pigmente durch die Aufnahme von bestimmten Phosphat-beinhaltenden Verbindungen in bestimmten Anteilen erreicht werden können. Im Allgemeinen können für eisenreiche Pigmente, wenn Eisenphosphat als Additiv verwendet wird, Verbesserung der totalen solaren Reflexion bis zu etwa 5% oder mehr erreicht werden. D. h., für ein Kontroll-Pigment, umfassend Eisenoxid und Chromoxid, welches eine bestimmte solare Reflexion aufweist, kann durch Aufnahme einer hierin beschriebenen Phosphat-Verbindung die solare Reflexion des behandelten Pigments um bis zu weiteren 5%-Einheiten und typischerweise mindestens um 1% und häufig in einem Bereich von um 2% bis 3% erhöht werden, Diese Erhöhungen in der solaren Reflexion können zu erheblichen Einsparungen in den Energiekosten führen, wenn verschiedene Pigmente, z. B. in Beschichtungen oder anderen Lack-Rezeptoren, eingearbeitet werden.

[0081] Für chromreiche Pigmente können die Verbesserungen in der solaren Reflexion nach Zugabe von Phosphat-Verbindungen noch drastischer sein. Beispielsweise bei Verwendung von Konzentrationen von Eisenphosphat im Bereich von bis zu 2% kann die solare Reflexion des Pigments um bis zu etwa 6,5%-Einheiten oder mehr erhöht werden. Diese Verbesserung ist außergewöhnlich. Verbesserungen für chromreiche Pigmente sind typischerweise mindestens um 1% und üblicherweise mindestens um 2 bis 3% im Vergleich zu entsprechenden Pigmenten ohne die Phosphat-Additive. Auch diese Erhöhungen in der solaren Reflexion können zu erheblichen Einsparungen in den Energiekosten führen.

[0082] In den Beispielen 12 bis 13 wurden anstelle des Fe_2O_3 FeOOH (gelbes Eisen) in Verbindung mit Cr_2O_3 verwendet. Unterschiedliche Mengen an Eisenphosphat FePO_4 wurden hinzugefügt. In Beispiel 12 wurden FeOOH und Cr_2O_3 in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 5:1 verwendet. Die Ergebnisse von Beispiel 12 sind in Tabelle 14 gezeigt und in [Abb. 4](#) durch das Diagramm, welches als „CrFe = 1:5“ bezeichnet ist, graphisch dargestellt.

Tabelle 14

5:1-Metall-Molverhältnis von FeOOH (gelbes Eisen) und Cr_2O_3 mit der hinzugefügten Menge an Eisenphosphat von 0,0 bis 2,0% in Gewichts-%

(5:1) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO_4	21,4	27,51	2,7	0,16
0,50 FePO_4	23,9	27,56	2,48	0,02
1,00 FePO_4	24,9	27,19	1,2	-0,53
2,00 FePO_4	24,4	27,34	1,28	-0,43

[0083] In Beispiel 13 wurden FeOOH und Cr_2O_3 in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 1:5 verwendet. Die Ergebnisse von Beispiel 13 sind in unterer Tabelle 15 gezeigt und in [Abb. 4](#) durch das Diagramm, welches als „CrFe = 5:1“ bezeichnet ist, graphisch dargestellt.

Tabelle 15

1:5-Metall-Molverhältnis von FeOOH (gelbes Eisen) und Cr₂O₃ mit der hinzugefügten Menge an Eisenphosphat von 0,0 bis 2,0% in Gewichts-%

(1:5) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO ₄	22,5	29,4	2,68	2,37
0,50 FePO ₄	26,2	30,6	2,49	3,28
1,00 FePO ₄	27,2	29,87	2,44	2,56
2,00 FePO ₄	26,8	29,13	2,49	2,02

[0084] In Beispiel 14 wurden Fe₂O₃ und Cr₂O₃ mit einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 1:1 verwendet, Eisenphosphat FePO₄, wurde in verschiedenen Mengen hinzugefügt. Die Daten in Tabelle 16 zeigen, dass die Additive die IR-Reflexion verbessern ohne eine Verschlechterung der Farbe der Pigmente hervorzurufen. Die RPVC-Tönungsergebnisse in Tabelle 16 beweisen, dass die Farben innerhalb industrieller Toleranzen konstant annehmbar sind. Diese Daten sind nicht in den beigefügten Abbildungen dargestellt.

Tabelle 16

1:1-Metall-Molverhältnis von Fe₂O₃ und Cr₂O₃ mit der hinzugefügten Menge an Eisenphosphat von 0,0 bis 8,0% in Gewichts-%

(1:1) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO ₄	21,8	51,53	1,91	-3,27
0,10 FePO ₄	22,4	51,45	2,39	-2,88
0,25 FePO ₄	23,4	49,92	3,24	-2,05
0,50 FePO ₄	24,7	49,83	3,61	-1,53
1,00 FePO ₄	25,2	51,64	2,2	-2,87
2,00 FePO ₄	24,1	53,09	1,28	-3,8
4,00 FePO ₄	23,9	53,82	1,11	-3,95
8,00 FePO ₄	23,9	54,06	0,97	-4,13

[0085] In einem weiteren Beispiel wurden verschiedene Sorten des Chromoxids (Chrome-B) verwendet. In Beispiel 15 wurden Fe₂O₃ und Cr₂O₃ (Chrome-B) in einem Fe:Cr-Molverhältnis von jeweils 1:1 verwendet. FePO₄ wurde in unterschiedlichen Mengen hinzugefügt. Die Ergebnisse von Beispiel 15 sind in Tabelle 17 gezeigt und in [Abb. 5](#) graphisch dargestellt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Pigmenten, hergestellt mit Molverhältnissen von Fe:Cr von 1:2 und 1:5, beobachtet.

Tabelle 17

1:1-Metall-Molverhältnis von Fe₂O₃ und Cr₂O₃ mit der hinzugefügten Menge an Eisenphosphat von 0,0 bis 8% in Gewichts-%

(1:1) FeCr	%TSR	L*	a*	b*
0,00 FePO ₄	19,9	27,45	1,67	0,41
0,50 FePO ₄	21,3	27,42	1,96	0,58
1,00 FePO ₄	19	27,02	1,29	0,08
2,00 FePO ₄	18,9	26,99	1,25	0,1
8,00 FePO ₄	19,4	26,99	1,41	0,14

[0086] Beispiel 16 – In diesem Beispiel wurden die einzelnen Komponenten, d. h. entweder Eisen(III)-Oxid Fe_2O_3 oder Chrom(III)-Oxid Cr_2O_3 mit unterschiedlichen Mengen an Eisen(III)-Phosphat-Additiv FePO_4 vermischt und das Material entweder auf 1700°F oder auf 1900°F erhitzt. Die resultierende totale solare Reflexion von jeder Probe in Prozent ist in [Abb. 3](#) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass das Chromoxid, umfassend Mengen an Eisenphosphat von bis zu 2%, im Allgemeinen die solare Reflexion der Partikel von Chromoxid erhöht. Allerdings verringert die Zugabe von Eisenphosphat zu Eisenoxid die solare Reflexion leicht für Konzentrationen von Eisenphosphat von bis zu 0,5% und reduziert dann die solare Reflexion nachteilig für größere Konzentrationen. Daher ist es außergewöhnlich und überraschend, dass die gesamte solare Reflexion von Pigmenten, umfassend sowohl Eisenoxid als auch Chromoxid, bis zu dem hierin beschriebenen Ausmaß nach Aufnahme der hierin beschriebenen Phosphat-Additive erhöht wird.

[0087] Beispiel 17 – Ein anderes Pigment, wie z. B. Chrome-A green wurde mit Zugabe von FePO_4 -Additiv getestet. Dieses Pigment wies ebenfalls eine erheblich verbesserte totale solare Reflexion auf. Die verbesserte IR-Leistung ist in [Abb. 9](#) dargestellt. Es kann anhand dieser Kurve festgestellt werden, dass während im sichtbaren Spektrum, wo die Farbe bestimmt wird, nur minimale Änderungen in der Reflexion entstehen, sich gleichzeitig erhebliche Erhöhungen der Reflexion in dem IR-Spektrum der Kurve ergeben.

[0088] Die vorhergehenden Daten und Testergebnisse zeigen, dass relativ große Änderungen in der IR-Leistung eines Pigments erreicht werden können, einhergehend mit relativ kleinen Änderungen in der Farbe des Pigments. Dies ist insbesondere offensichtlich beim Vergleich der DE-Werte, welche leicht aus den Werten von L^* , a^* und b^* errechnet werden können.

[0089] In einer weiteren Serie von Versuchen wurden unterschiedliche Pigment-Zusammensetzungen, wie hierin beschrieben, hergestellt. Reflexionswerte wurden entsprechend der DPP-Methode aufgenommen. Diese Untersuchungen dokumentieren spezifische Bereiche des Lichts oder Bereiche der Lichtwellenlänge, die, in unterschiedlichem Ausmaß entsprechend der vorliegenden Erfindung, bevorzugt reflektiert und/oder nicht reflektiert werden.

[0090] Beispiel 18 – In dieser Untersuchung wurden drei Pigment-Zusammensetzungen hergestellt, umfassend 0%, 1% oder 2% an FePO_4 als Phosphat-Additiv. Die Pigment-Zusammensetzung wurde aus Chrome-A und rotem Eisenoxid in Anteilen, die für ein Molverhältnis von Fe:Cr von 1:1 sorgen, gebildet. Die Reflexionstestergebnisse sind in [Abb. 6](#) gezeigt.

[0091] In [Abb. 6](#) ist zu erkennen, dass die Zusammensetzungen, gebildet in der Anwesenheit von Eisenphosphat, fast identische Reflexionskurven, innerhalb des sichtbaren Spektrums, d. h. von 250 bis 700 nm, insbesondere im Bereich von 400 bis 600 nm, aufweisen wie die Zusammensetzung, die in Abwesenheit des Phosphat-Additivs gebildet wurde. Allerdings wiesen die Pigmente, die unter Verwendung von 1% oder 2% Eisenphosphat gebildet waren, für das Licht innerhalb des IR-Spektrums, d. h. zwischen 700 und 2500 nm, bevorzugt zwischen 1300 und 1600 nm, erheblich größere Reflexionswerte auf als das Pigment, welches in der Abwesenheit von Eisenphosphat, d. h. das 0%-Pigment gebildet wird. Insbesondere bei einer Wellenlänge von 1500 nm wies das Pigment, welches in Abwesenheit von Eisenphosphat gebildet wird, eine Reflexion von etwa 48% (und einen TSR von 23,22%) auf, während die Pigmente, die in Anwesenheit von Eisenphosphat gebildet werden, Reflexionswerte von etwa 72% für 1% Additiv (und einen TSR von 28,43%) und etwa 76% für 2% Additiv (und einem TSR von 29,08%) aufwiesen. Diese Daten beweisen die außergewöhnlichen IR-Reflexionsleistungen und konstanten Farbqualitäten der bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform-Pigment-Zusammensetzungen.

[0092] Beispiel 19 – In diesem Beispiel wurden Pigment-Zusammensetzungen aus Chrome-A und rotem Eisenoxid in einem Fe:Cr-Verhältnis von 1:5, unter Verwendung von 0%, 1% oder 2% Eisenphosphat FePO_4 gebildet. Nach der Bildung dieser Pigmente wurden Reflexionsmessungen entsprechend der DPP-Methode durchgeführt. Die gemessenen Reflexionswerte sind in [Abb. 7](#) dargestellt.

[0093] In [Abb. 7](#) sind die erheblichen Verbesserungen der Reflexion in dem IR-Spektrum offensichtlich, während die Farbqualitäten der Pigmente, welche durch Verwendung von Phosphat als fast identisch im sichtbaren Lichtspektrum im Vergleich zu dem Pigment, welches frei von Phosphat ist, erkennbar sind. Insbesondere bei einer Lichtwellenlänge von 1500 nm wiesen die Pigmente, welche in Abwesenheit von Phosphat erhalten wurden, eine Reflexion von etwa 44% auf, während die Pigmente, welche unter Verwendung von 1% und 2% Eisenphosphat hergestellt wurden, Reflexionswerte von jeweils etwa 57% und etwa 55% aufwiesen. Auch dieses sind außergewöhnliche Verbesserungen in der IR-Reflexion.

[0094] Beispiel 20 – In diesem Beispiel wurden zwei Pigment-Zusammensetzungen unter Verwendung von Chrome-A und rotes Eisenoxid in einem Molverhältnis von Fe:Cr von 5:1 hergestellt, Eine Zusammensetzung wurde mit 0,5% Eisenphosphat FePO_4 hergestellt und eine andere Zusammensetzung wurde in der Abwesenheit von jedwedem Phosphat-Additiv hergestellt. Die Ergebnisse der Reflexion dieser Zusammensetzungen, gemessen mit der DPP-Methode, sind in [Abb. 8](#) dargestellt.

[0095] [Abb. 8](#) zeigt, dass das Pigment, welches in Anwesenheit einer nur kleinen Menge des Phosphat-Additivs, d. h. 0,5% FePO_4 , hergestellt wurde, erhebliche Verbesserungen in der IR-Reflexion aufweist, während fast identische Farbcharakteristika im sichtbaren Spektrum erhalten bleiben, wie bei einem entsprechenden Pigment, welches ohne das Phosphat-Additiv gebildet wurde.

[0096] Beispiel 21 – In diesem Beispiel wurde eine Reihe von Pigmenten unter Verwendung von Chromoxid des als Chrome-A bezeichneten Typs hergestellt. Eine erste Probe, bestehend aus Chrome-A in seiner erhaltenen Form, wurde entsprechend der DPP-Methode getestet. Eine weitere Probe des Chrome-A in seiner erhaltenen Form wurde in der Abwesenheit eines Phosphat-Additivs kalziniert und dann getestet. Zwei weitere Proben wurden durch Kombinieren von Chrom-A mit 0,5% oder 1% Eisenphosphat FePO_4 hergestellt und dann getestet.

[0097] Die Ergebnisse dieses Tests sind dargestellt in [Abb. 9](#). Alle vier Proben weisen eine außergewöhnliche Farbkonsistenz und fast identische Farbcharakteristika im sichtbaren Lichtspektrum, d. h. zwischen 250 und 700 nm und vorzugsweise zwischen 400 und 600 nm, auf. In Bezug auf die Reflexionsleistung der Proben im IR-Spektrum, d. h. zwischen 700 und 2500 nm und vorzugsweise zwischen 1300 und 1600 nm, wies die Probe, die in Abwesenheit des Phosphat-Additivs erhitzt wurde, eine Abnahme in der Reflexion im Vergleich zu der Probe, getestet in der erhaltenen Form, und frei von jedwedem Phosphat-Additiv, auf. Die beiden Proben, hergestellt mit 0,5% und 1% Eisenphosphat, wiesen außergewöhnliche und erhebliche Verbesserungen in der IR-Reflexion auf, wie aus [Abb. 9](#) ersichtlich.

[0098] Das Hinzufügen von Phosphaten zu Pigmenten, hergestellt aus mindestens einem Material aus Eisenoxid und Chromoxid, erhöhen, ohne das Hinzufügen von anderen teuren Additiven, die totale solare Reflexion des resultierenden Pigments. Die Vorteile sind erheblich, weil je mehr solare Energie von einer mit den bevorzugten Ausführungsform-Pigmenten beschichteten Struktur reflektiert wird, desto weniger Energiekosten sind für das Kühlen und der dazugehörigen Klimatisierung nötig. Außerdem wird das Benutzen der Pigmente und Zusammensetzungen, umfassend solche Pigmente, darin resultieren, dass weniger Produktbeschädigungen bei bautechnischen Lackbeschichtungen, Metallbedachungen, Automobilinnenräumen und Außenteilen, Vinylschiebetüren und anderen Anwendungen auftreten.

[0099] Es wird angenommen, dass Verbesserungen in der solaren Reflexion auch realisiert werden könnten durch die Aufnahme von Phosphat-Additiven in andere Pigmente und Pigment-Familien. Zusätzlich wird angenommen, dass die Phosphat-Additive hinzugefügt und in Verbindung mit einer Vielzahl von Modifikatoren wie Al_2O_3 und Mn_2O_3 in vielen verschiedenen Pigmenten und Pigment-Klassen benutzt werden könnten. Der Bereich der Phosphat-Zugabe würde dabei zwischen etwa 0,05 bis etwa 5,0 Gew.-% liegen. Allerdings ist erkannt worden, dass die vorliegende Erfindung die Verwendung von geringeren und größeren Mengen der Phosphat-Additive beinhaltet, solange wie die hierin beschriebenen einzigartigen Reflexionseigenschaften durch die resultierenden Pigmente oder Pigment-Materialien erreicht werden.

[0100] Zusätzlich Hintergrundinformationen im Zusammenhang mit der Aufnahme von Additiven in Pigmente werden in dem US-Patent US 6,174,360 von Sliwinski et al. beschrieben.

[0101] Viele weitere Vorteile werden sich ohne Zweifel durch zukünftige Anwendungen und Entwicklungen dieser Technologie zeigen.

[0102] Alle hierin erwähnten Patente, publizierten Anwendungen, Standards und Artikel sind hiermit durch Bezugnahme in vollem Umfang aufgenommen.

[0103] Wie hierin vorstehend beschrieben löst die vorliegende Erfindung viele Probleme, welche mit früheren Pigmenten und Beschichtungen verbunden sind. Allerdings ist erkannt worden, dass verschiedene Änderungen in den Details, Materialien und Rezepturen, welche hierin beschrieben und dargestellt wurden, um die Art der Erfindung zu erklären, vom Fachmann durchgeführt werden können, ohne über das Prinzip und den Umfang der Erfindung wie in den folgenden Ansprüchen hinauszugehen.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 2817595 [0007]
- US 3330798 [0007]
- US 3926660 [0007]
- US 3946134 [0007]
- US 4052224 [0007]
- US 4239548 [0007]
- US 4461810 [0007]
- US 5114486 [0007]
- US 5942381 [0007]
- US 6342099 [0007]
- WO 98/38256 [0008]
- US 6261691 [0008]
- US 2419094 [0010]
- US 3767455 [0010]
- RU 22366391 [0011]
- US 7060126 [0011]
- US 6174360 [0059, 0067, 0100]

Patentansprüche

1. Ein schwarzgefärbtes Pigment, aufweisend verbesserte solare Reflexion, wobei das Pigment umfasst: ein Material, gebildet in der Anwesenheit einer effektiven Menge an Phosphat und in der Form einer festen Lösung mit der Formel $(Cr_xFe_yMe_z)_2O_n$, worin $x + y + z = 1$ ist, n die Anzahl der Sauerstoffatome ist, welche für Elektroneutralität benötigt wird, ist, Me mindestens ein Metall ist, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ und $0 \leq z < 0,3$ ist; worin das Material, wenn es in einer gepressten Becherform vorliegt, eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 20% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 600 nm; worin das Material, wenn es in gepresster Becherform vorliegt, eine durchschnittliche Reflexion von mehr als 40% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 1300 und 1600 nm.
2. Das Pigment nach Anspruch 1, worin das Material Phosphationen beinhaltet.
3. Das Pigment nach Anspruch 1, worin z weniger als 0,2 ist.
4. Das Pigment nach Anspruch 1, worin das Material eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 15% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 600 nm.
5. Das Pigment nach Anspruch 1, worin das Material eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 10% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 600 nm.
6. Das Pigment nach Anspruch 5, worin das Material eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 5% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 nm und 600 nm.
7. Das Pigment nach Anspruch 1, worin das Material eine durchschnittliche Reflexion von mehr als 45% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 1300 und 1600 nm.
8. Das Pigment nach Anspruch 1, worin das Material eine durchschnittliche Reflexion von mehr als 50% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 1300 und 1600 nm.
9. Ein braunes oder grünes Pigment, aufweisend verbesserte solare Reflexion, wobei das Pigment umfasst: ein Material, gebildet in der Anwesenheit einer effektiven Menge an Phosphat und in der Form einer festen Lösung mit der Formel $(Cr_xFe_yMe_z)_2O_n$, worin $x + y + z = 1$ ist, n die Anzahl der Sauerstoffatome, welche für Elektroneutralität benötigt wird, ist, Me mindestens ein Metall ist, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ und $0 \leq z < 0,3$ ist; worin das Material, wenn es in einer gepressten Becherform vorliegt, eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 25% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 600 nm; worin das Material, wenn es in gepresster Becherform vorliegt, eine durchschnittliche Reflexion von mehr als 50% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 1300 und 1600 nm.
10. Das Pigment nach Anspruch 9, worin das Material eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 20% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 600 nm.
11. Das Pigment nach Anspruch 9, worin das Material eine durchschnittliche Reflexion von weniger als 15% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 600 nm.
12. Das Pigment nach Anspruch 9, worin das Material eine durchschnittliche Reflexion von mehr als 55% aufweist für Licht mit einer Wellenlänge zwischen 1300 und 1600 nm.
13. Verfahren zur Herstellung eines Pigments, welches eine verbesserte solare Reflexion aufweist, wobei das Verfahren umfasst:
Bereitstellen einer Pigment-Vorstufenzusammensetzung, beinhaltend mindestens ein Material aus Eisenoxid und Chromoxid;
Hinzufügen einer effektiven Menge einer Phosphat-Verbindung zu der Vorstufenzusammensetzung;
Erhitzen der Vorstufenzusammensetzung und Phosphat-Verbindung auf eine Temperatur von mindestens 1500°F, um eine sekundäre Zusammensetzung zu bilden;
Kühlen der sekundären Zusammensetzung, um dadurch das Pigment zu bilden, wobei das Pigment ein Material in der Form einer festen Lösung mit der Formel $(Cr_xFe_yMe_z)_2O$, umfasst, worin $x + y + z = 1$ ist, n die Anzahl der Sauerstoffatome, welche für Elektroneutralität benötigt wird, ist, Me mindestens ein Metall ist, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ und $0 \leq z < 0,3$ ist.

14. Das Verfahren nach Anspruch 13, worin das Erhitzen durchgeführt wird bei einer Temperatur von etwa 1750°F bis zu etwa 2400°F für etwa 0,5 bis etwa 48 Stunden.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

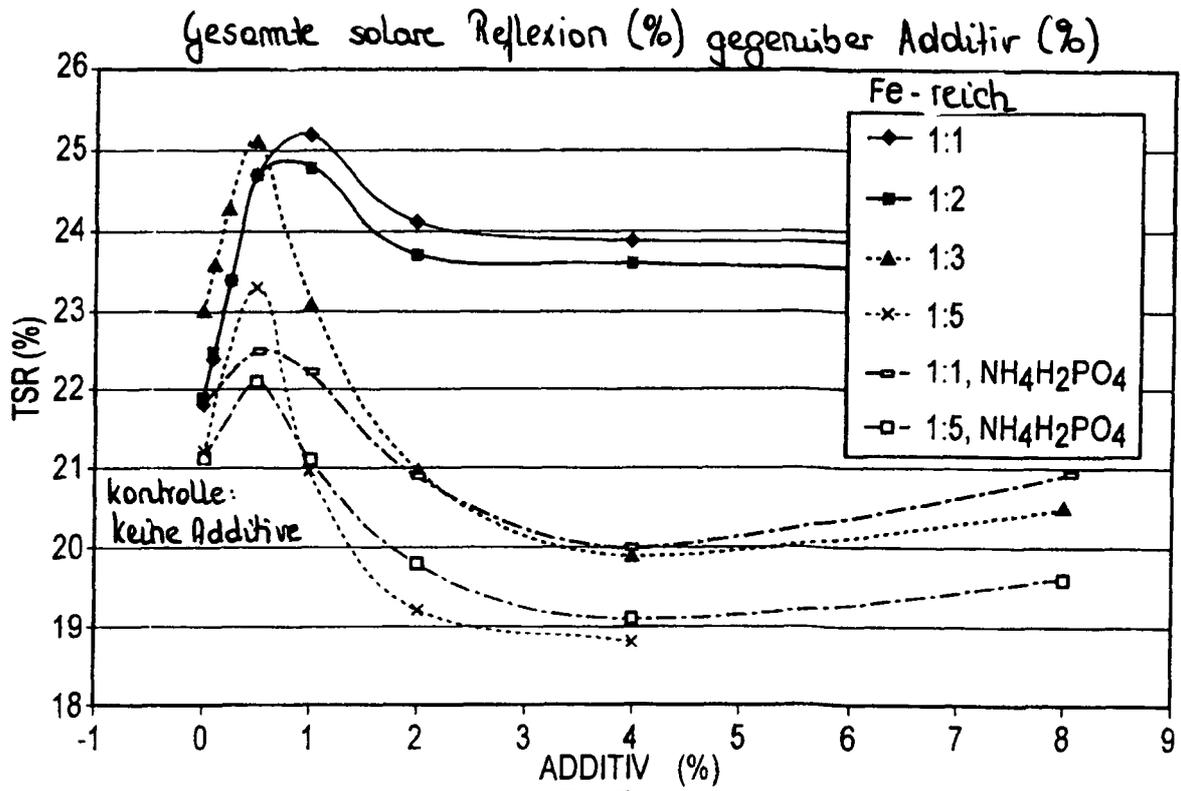


FIG. 1

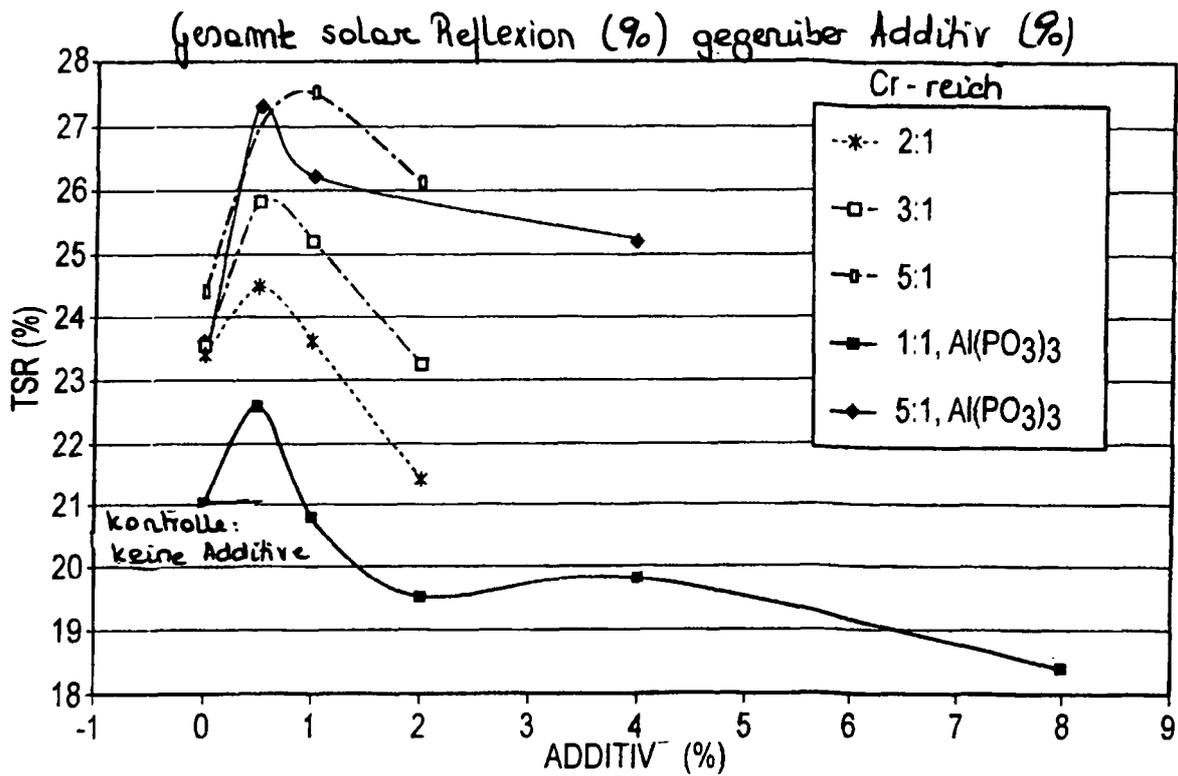


FIG. 2

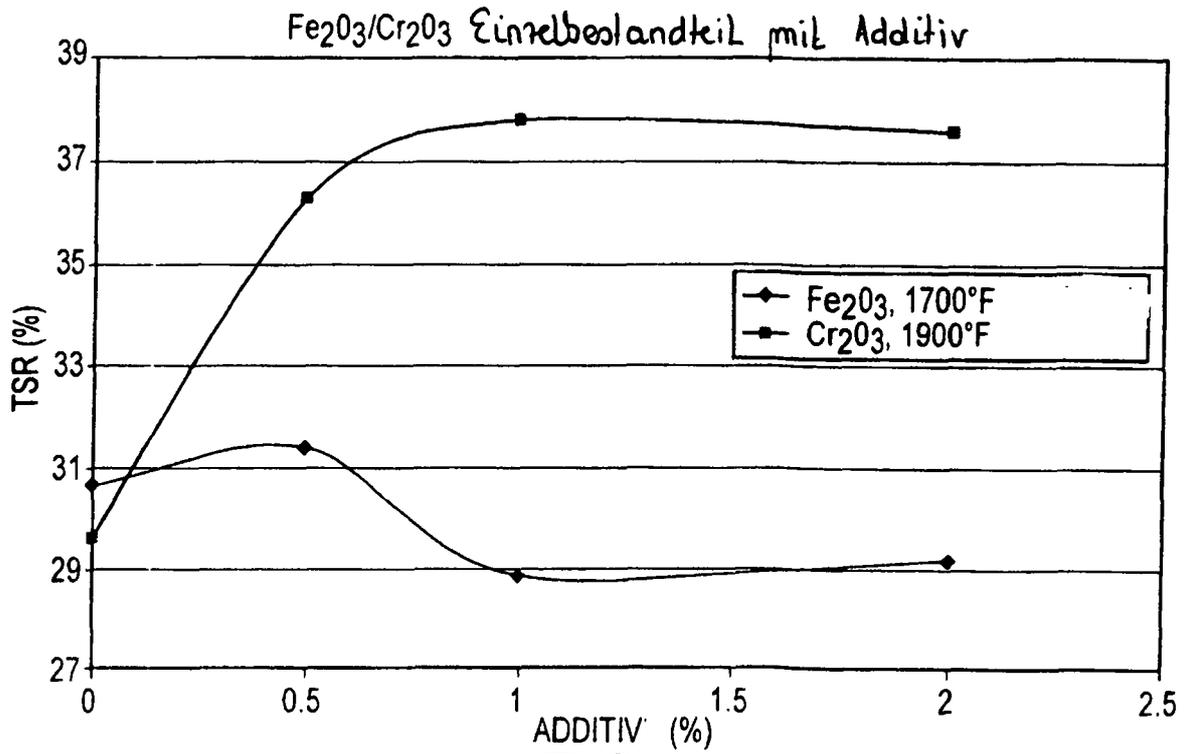


FIG. 3

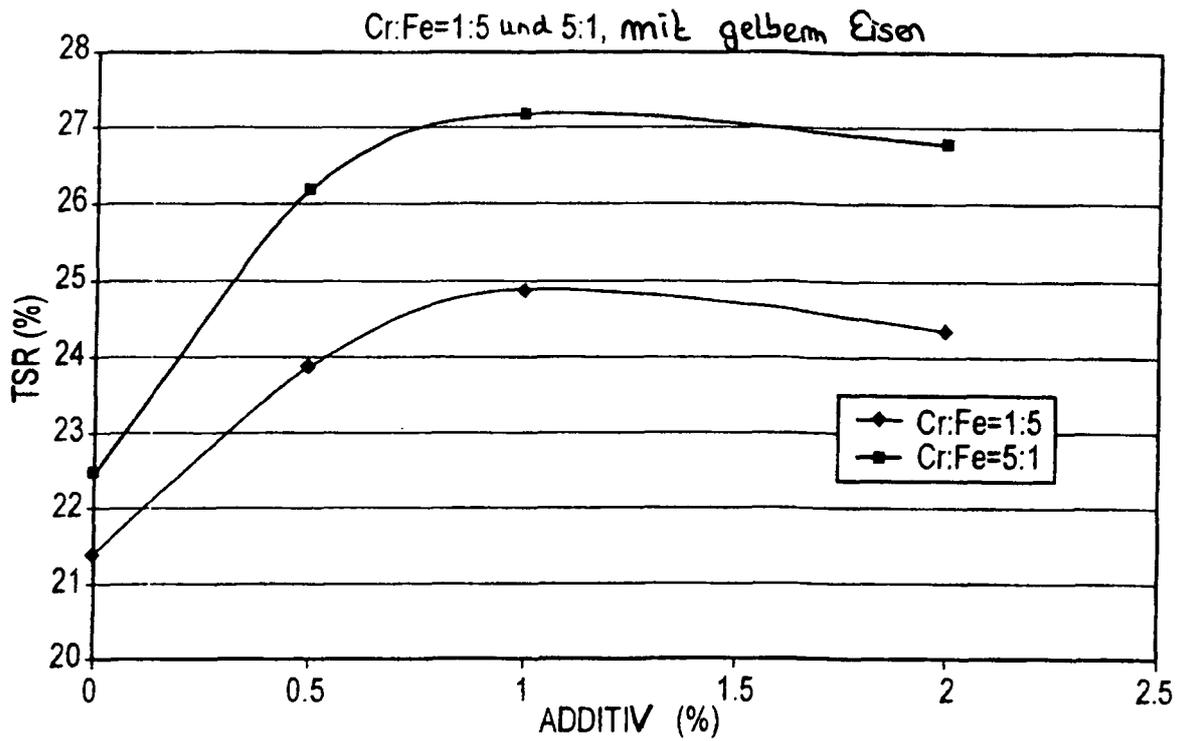


FIG. 4

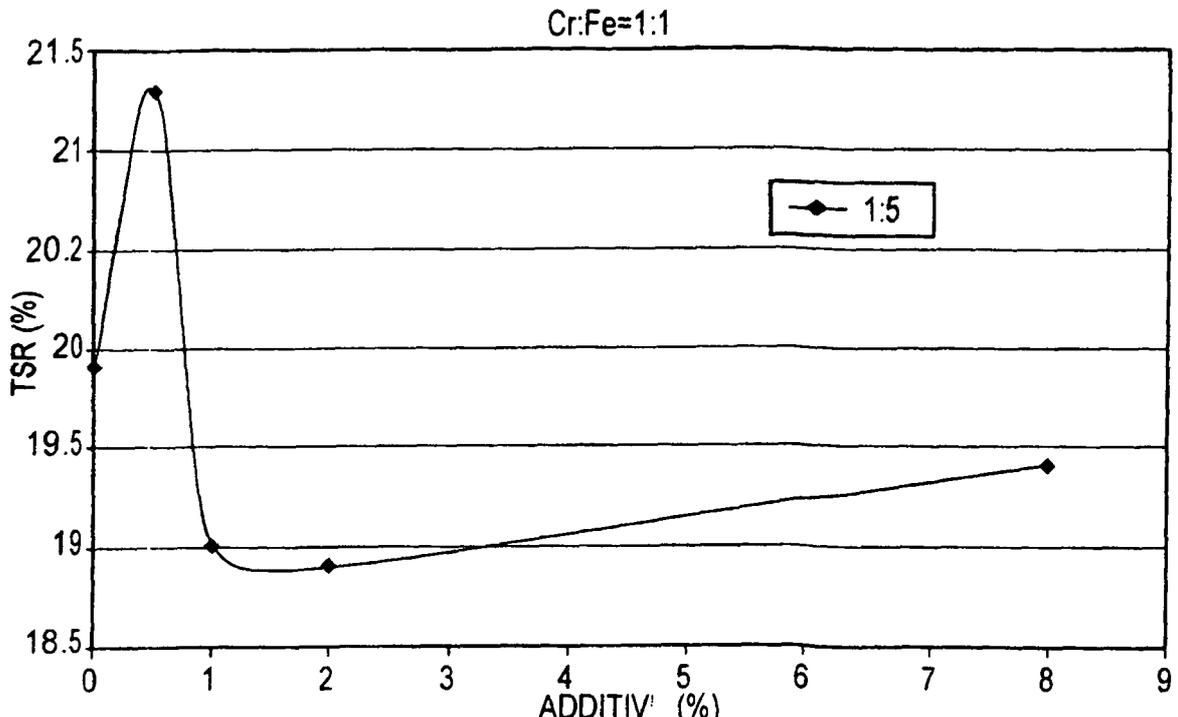


FIG. 5

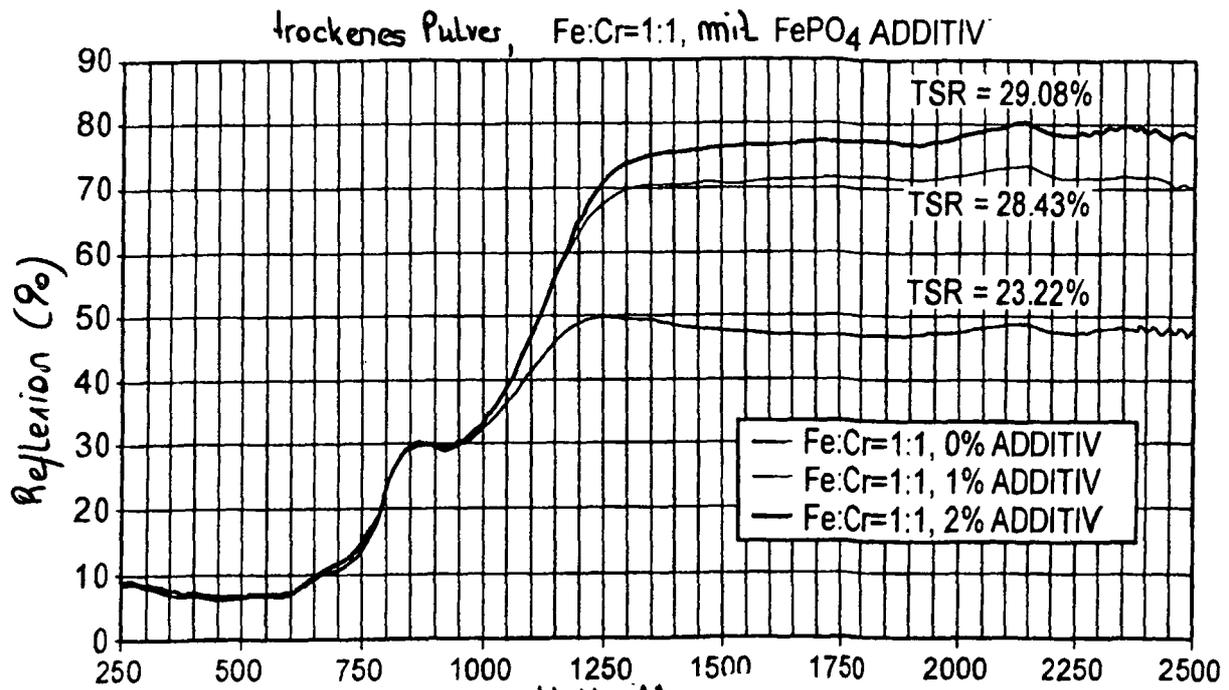


FIG. 6

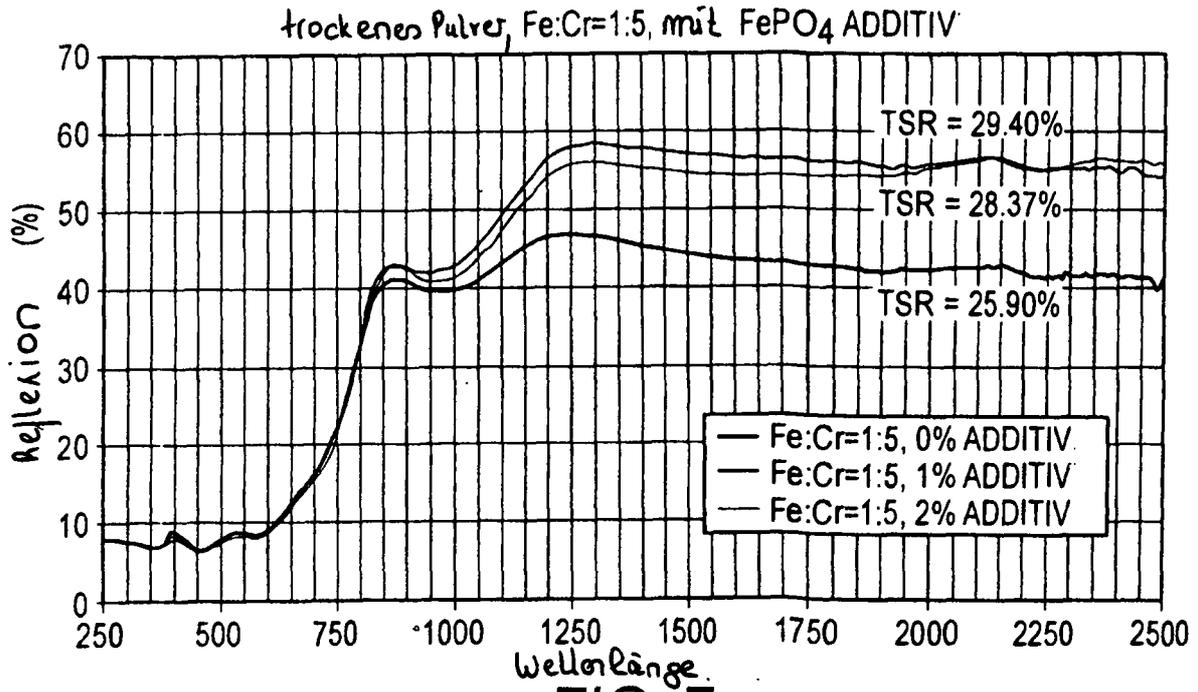


FIG. 7

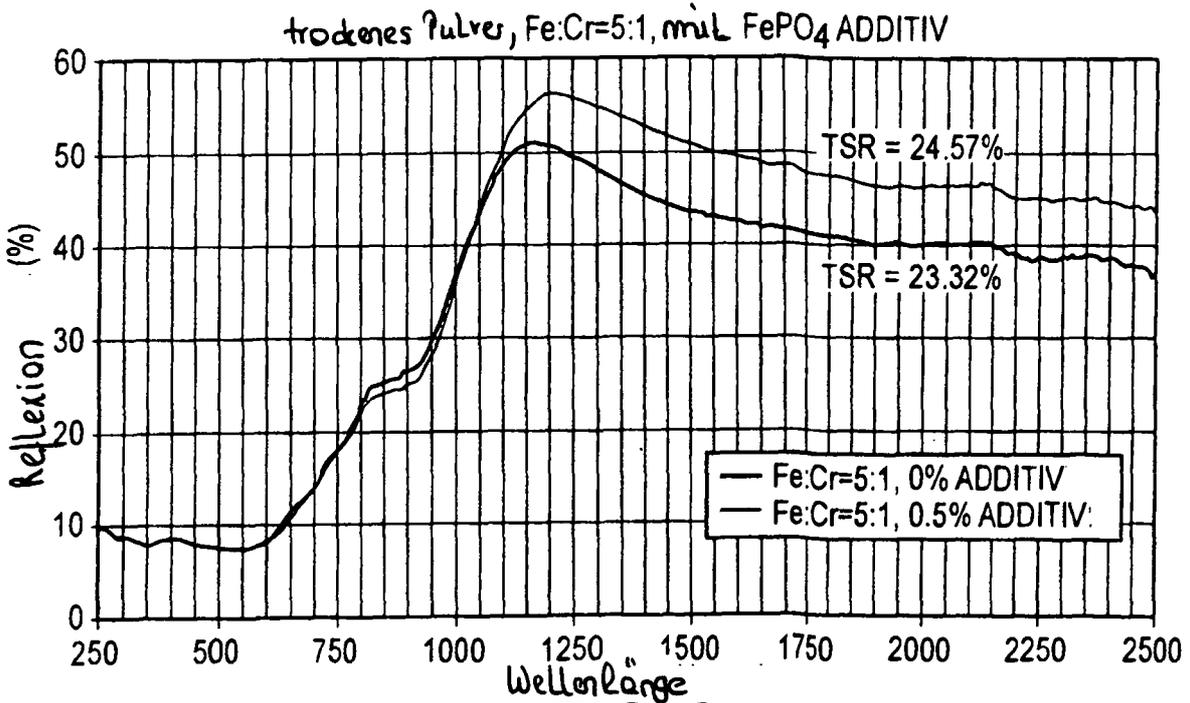


FIG. 8

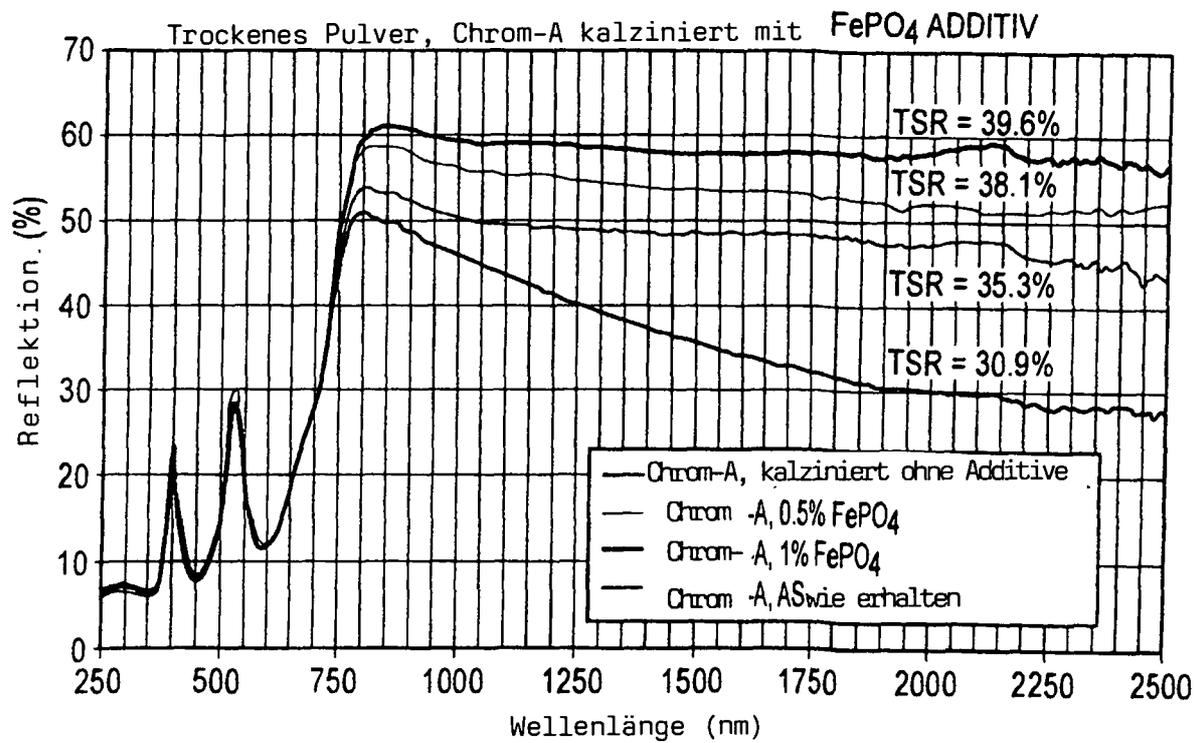


FIG. 9