



BOYA ve KİMYEVİ MADDELER SANAYİ TİC. LTD. ŞTİ.
Papatyalı Sok., Zümrüt Ap., B Blok, Nr:4 D:16
34744 BOSTANCI / İSTANBUL
Tel.: 0216 410 77 73 Fax: 0216 362 24 20

BOYA / PLASTİK / MATBAA MÜR. / KAUCUK / LATEX / KOZMETİK / DİĞER

B Ü L T E N

İNORGANİK PİGMENTLER

Tanımlamalar ve giriş :

Bilindiği gibi, pigmentler kimyasal yapılarına göre esas itibarı ile iki grupta mütalaa edilirler : Organik pigmentler ve İnorganik pigmentler. Organik pigmentlerin moleküler yapısı, basitçe C—C şeklinde gösterebileceğimiz karbon bağlantılarının mutlaka mevcut olması yönü ile ortak bir özellik gösterir. İnorganik pigmentler ise, -çok sınırlı sayıda istisna hariç olmak üzere- karbon elementini ihtiva etmezler. İstisnaya örnek olarak Milori mavilerini söyleyebiliriz. Başka bir ifade ile İnorganik pigmentleri, çözünürlüğü yok sayılabilecek kadar az olan metal tuzları veya metal oksitleri olarak genel bir tarif içinde sınıflandırabiliriz.

Bu bültende, İnorganik pigmentler hakkında çok özet halinde genel bir bilgi sunmaya çalışmaktayız.

Ticari değeri olan ve bu amaçla üretilen, koloristik ve teknolojik açıdan enteresan sayılabilecek inorganik pigmentler, renk seçiminde doyurucu olabilecek geniş bir palet teşkil etmemektedirler. Bu sebeple bunları üreten firmalar, bir kısım temel özellikleri üzerinde oynayarak, teknolojik ve koloristik açıdan, bu pigmentlerin kullanılabilir renk serisini genişletmeye özen göstermişlerdir. Bu çalışmalara örnek olarak, pigment kristallerinin büyüklüklerinin değiştirilmesini veya kromofor (renk taşıyıcı) olarak bilinen başka metal iyonlarını sözkonusu pigmentin kristal sistemi ile kombine ederek renk tonlarının çeşitlendirilmesini söz konusu edebiliriz.

Aynı şekilde, bir kısım inorganik pigment kristallerinin yüzeylerinin modifiye edilmesi veya üretimlerinin temel sırlarına dahil olan çok özel yüzey işlemlerine tabi tutulmasıyla bu pigmentlerin ışık, hava ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklılık özellikleri üzerinde de şaşırtıcı derecede iyileştirmeler başarılabilmektedir. Buna örnek olarak, yüzey işlemlerine tabi tutulmamış kurşun kromat pigmentlerinin ışık, hava ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklılıklarının epeyce kötü olduğunu, ancak sayılan haslıkları son derecede yüksek olan kurşun kromat pigmentlerinin de, yüzey işlemlerinin mükemmel bir şekilde yapılarak yüksek derecede stabilize edilmiş AYNİ kurşun kromat pigmenti olduğunu kaydedebiliriz.

Bu konuda kendimizden bir örnek verebiliriz : Temsilciliğini yaptığımız ve ürünlerini ülkemizdeki sanayi dallarına pazarladığımız **ASIAFINE** firmasının üretim paletinde bulunan Truveal Red 700 isimli Moly Orange pigment, 180 °C ısı dayanıklılığına sahip, şu anda piyasamızda bulunan rakipleriyle aynı düzeyde sayılabilecek özelliklere sahiptir. Ancak otomotiv tamir boyaalarında bile kullanılması tavsiye edilmemektedir, zira ışık haslığı, üretici tarafından yeterli bulunmamaktadır. Keza ABS, Polycarbonat, Naylon elyaf gibi üretimlerde de önerilmemektedir, çünkü saydığımız ürünler, yüksek ısıda işlenirler. **(Not: Rakipleri de aynı durumdadır, ancak satıcıları, alıcıları bilgilendirmemektedirler)**

ASIAFINE, bu ürünün (Truveal red 700) yüzey işlemlerini, yüksek bir teknoloji uygulayarak gerçekleştirmiş ve **Truveal Red 7000 C** 'yi üretim paletine dahil etmiştir. **Truveal Red 7000 C**, 280 °C ısı dayanıklılığına sahip olup, aynı zamanda 7-8 ışık haslığı göstermektedir ve bu özellikleriyle **orijinal oto boyaalarının, elektrostatik toz boyaaların, her türlü plastiklerin, asit sertleştiricili boyaaların, epoxy boyaaların vs. üretimlerinde sorunsuz olarak kullanılmaktadır. Oysa Truveal Red 700 ile 7000 C, esasında aynı pigmenttir.**

Yukarıda verdiğimiz örnekte, rakip ürünlerin adlarından, yasal nedenlerle söz edilmemektedir.

Çok özetle, İnorganik pigmentlerin üretim metodlarından bahsedelim :

Bu pigmentlerin **en büyük kısmı**, metal oksitler ve/veya bunların karışımlarından ibarettirler. İmalatları esnasında “pişirme” işlemine tabi tutulurlar.

İkinci bir grup ise, çözünmeyen metal tuzlarından ibarettir. Bunların imalatları esnasında bir metalin çözünen bir tuzu suda çözülür ve kendisini suda çözünmez kılacak olan uygun bir anyonu (kökü) ihtiva eden diğer bir kimyasal tuz çözeltisi ilavesiyle çöktürülür, filtre edilir, yıkanır, kurutulur ve öğütülür.

Eğer yüzey iyileştirme işlemleri uygulanacak ise, bu öğütme esnasında gerçekleştirilir.

Üçüncü bir grup olarak ise, organik ve anorganik pigmentler arasında bir sınıf olarak sayılabilecek olan “**Karışım pigmentler**”’i sayabiliriz. Bunlar sulu fazda veya filtre pres çamurunda birlikte çöktürülmüş olarak elde edilirler. Kapatma kabiliyetleri açısından inorganik pigmentlerin örtücülüğünü gösterdikleri gibi, aşağı yukarı organik pigmentlerin de boyama gücünü ve parlaklığını sergilerler. Bu gruba misal olarak: Kurşun kromat + milori mavisi → Krom yeşili ‘nden söz edilebilir.

Bunlardan ayrı olarak, organik / inorganik karışım pigmentler de bir grup olarak sayılabilir. Bu grupta her bir pigment, ayrıca üretilir ve üretimlerinden sonra uygun cihazda karıştırılır ve ayrı bir pigmentmiş gibi tanımlanırlar. Örnekler : Kurşun kromat + Phtalocyanine blue → Chrome fast green (has krom yeşili olarak adlandırılır) veya : Kurşun kromat + Pigment Red 48:4 → Fast Red (has kırmızı) sayılabilir. Tabii ki bu adlandırmalar önemli değildir, zira bu karışımların haslıkları, doğrudan doğruya kurşun kromat pigmentin haslık değerlerine bağlıdır. Eğer kurşun kromat sıradan bir krom sarı ise, “fast” sözcüğü, boştur.

İNORGANİK PIGMENTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ :

Isı (kavurma, pişirme de denilmektedir) **prosesi** ile elde edilmiş olan metal oksit veya karışım metal oksit pigmentleri, haslık özellikleri yönünden mükemmel değerlere sahiptirler. Bunlara örnek olarak, Nikeltitan sarısı, Ultramarin mavisi, Krom oksit yeşili, Bizmut Vanadat sarısı ‘ndan söz edebiliriz. Bunlar kavruarak elde edildiklerinden, yüksek ısılarda çalışılan boya ve plastiklerin (Silikon bazlı baca/egzost boyaları, nylon boyanması gibi) imalatında kullanılabilirler. Ancak, neticede tek veya karışım metal oksitlerinden ibaret olduklarından, şayet imalatları esnasında korunmuş (kaplanmış) değillerse, asitlere karşı dayanıklılıkları da düşüktür.

Hydroxyd veya oksit-hidrat bağlantılı olanları ise (kimyasal olarak veya absorbe ederek bünyelerinde su tutanlar), bünyelerinde muhafaza ettikleri suyu kendileri için muayyen bir ısı derecesinde kaybedecek olduklarından, nisbeten daha düşük bir termik stabilite’ye (ısı dayanıklılığı) sahiptirler. Bu gruba örnek olarak sarı demir oksit, krom orange ve krom oxyhidrat yeşili pigmentleri sayabiliriz.

Metal sülfid ve selenid’lerinden oluşan ve 500 derece santigrat’ın üzerindeki ısılarda elde edilen bir diğer grup pigment ise (Cadmium sarı ve kırmızılı ile, sülfid ihtiva ettiği için bu grupta da sayılabilen Ultramarin) ihtiva ettikleri sülfid gruplarının, oksidasyon maddelerine (örneğin hava oksijeni) karşı zaafından dolayı, ışık haslıklarının mükemmel olmasına rağmen hava haslıkları düşüktür. Ayrıca kimyasal oksidatif özelliği olan maddelere karşı da hassas olduklarından, boya sanayinde kullanılacakları zaman bu özellikleri dikkate alınmalıdır., örneğin peroxyd ihtiva eden polyester gibi bir malzemede kullanılacakları zaman, peroxyd’in oksidatif etkisine karşı özenle test edilmelidirler. Cadmium pigmentlerinin dış cephe kaplamalarında –bilhassa pastel renklerde- kullanımlarından vazgeçilerek, yerine nickeltitan sarıları ikame edilmelidir. Alkyd reçine bazlı dış cephe boyalarında, full ton ve orta koyuluktaki renklerde, yüksek derecede stabilize edilmiş krom sarı ve molybdat orange pigmentleri, pastel renklerde ise ancak nickeltitan sarıları ile garanti- li çözümlere ulaşılabilir.

Çökeltme metodu ile elde edilmiş pigmentlerden olan kromatlar ve cyanyd’ler ise (**krom sarıları ve Prusya mavileri**) 200 °C derece civarındaki ısılarda bozunma gösterdiklerinden, ısıya mukavemetleri, bu ısı değeri ile sınırlıdır. Ancak, yüzey işlemlerine tabi tutularak modifiye edilmiş bazı krom sarısı markaları, bundan hariçtir. Örneğin Sicomin Gelb K 1630 S (**BASF**) 260 °C ısıya 5 dakika müddetle, veya Trueval

Yellow 1000 P (**ASIAFINE**) 280°C ısıya 5 dakika müddetle bozunma göstermeksizin dayanmaktadır.

Karışım pigmentlerin haslıkları nazara alınırken, hangi hususta hangi pigmentin haslığı düşük ise, o göz önüne alınmalıdır. Örneğin Krom sarısı + Milori Mavisi sisteminde, krom sarısı zayıf kalevi çözeltilere dayanıklı olabilir. Ancak Milori mavisi, kalevi çözeltilerden etkilenerek bozunur ve rengini kaybeder. O halde, bu karışım pigmenti (krom yeşili) kullanarak yapılacak bir boyada, kalevi haslığından söz edilemez. Çünkü bu karışımla üretilerek, zayıf kalevi bir çözeltiye daldırılacak boya filmi, çok kısa sürede yeşil rengini kaybederek sarı renge dönüşecektir.

Bu da demek oluyor ki, bir boyanın imalatında, pigment seçimi yapılırken karışım pigment kullanılması düşünülecekse, karışımı teşkil eden her bir pigmentin, mamul boyanın maruz kalacağı şartlara karşı dayanıklı olup olmadığının mutlaka göz önüne alınması gerekmektedir.

METAL OXYD, HYDROXYD ve OXYDHYDRAT PİGMENTLERİ :

SENTETİK DEMİR OXYD PİGMENTLERİ :

Muhtelif metodlar kullanılarak elde edilebilirler. **Anilin metodu** olarak bilinen çalışmada, asidik ortamda Nitro benzen, demir talaşları vasıtasıyla indirgenir ve bu arada şartlara bağlı olarak demir oksit sarı veya siyah pigmenti çamur halinde çöker. Bundan sonra :

- *) Ya çamurun kurutulmasını takiben öğütme işlemi yapılarak yukarıda belirtilen sarı veya siyah demir oxyd pigmenti elde edilir,
- *) Veya çamurun kurutulmasını takiben yüksek derecelere kadar ısıtılıp, bilahare soğutulup öğütülerek kırmızı demir oxyd pigmenti elde edilir. Kırmızı demir oxyd, yüksek ısı ile üretildiği için, ısıya karşı en dayanıklı türdür.

Hidroliz metodunda ise, metalik demirin talaşları sulfat asidi içinde reaksiyona sokularak, iki değerli demirin sülfat tuzu çözeltisi haline getirilir. Daha sonra bu çözelti içinden hava geçirilerek, hava oksijeni vasıtasıyla +3 değerli demir haline dönüştürülür, sonra da hidrolize uğraması sağlanır. Böylece cam göbeği renkli demir⁺⁺⁺ çözeltisi, pas rengini alır. Buradan sarı demir oksit çöktürülür, filtrelenir, kurutulur ve öğütülür.

Kahverengi demir oksitleri ise, sarı, kırmızı ve siyah demir oksitlerin birbiriyle değişik oranlarda karışımlarından ibarettirler.

Demir oksit sarı pigmentleri, FeO(OH) formülünde olup, ısıtılmaları halinde 180 °C ısıda, bünyesindeki hidrat suyunu kaybederek siyah demir oksit'e dönüşür. Isı daha da yükseltilecek pişirildiğinde ise, üçü içinde ısıya en dayanıklı tür olan kırmızı demir oksit pigmentine ulaşılır.

Sarı ve siyah demir oksitleri, ısıya karşı fazlaca dayanıklı olmadıklarından dolayı, bunların kırmızı demir oksit ile karışımlarından ibaret olan kahverengi demir oksitleri de ısıya karşı yeterince mukavim değildirler ve ısının 180°C 'ı geçmesinden sonra, içindeki sarı rengin kaybindan dolayı muhtelif kızıl siyah tonlardan geçerek, nihayetinde kırmızı demir oksit pigmente dönüşür.

Demir oksit pigmentlerinin koloristik özellikleri üzerinde, 1 ila 0,1 mikron arasında değişen kristal büyüklüklerinin de ağırlıklı etkisi bulunmaktadır. Bu pigmentler, normalden epeyce daha fazla öğütülerek kristal taneciklerinin boyu 0,01 mikrona kadar indirildiğinde, pigment, önemli bir özelliği olan "opak" ışığı (örtücülüğünü) kaybederek **transparent** hale dönüşür. Bu hali ile, şeffaflaşmasının yanında, boyama gücü de önemli oranda artarak adeta organik pigmentlerin boyama gücü seviyesine yaklaşmış olur. Demir oksit pigmentlerinin ışık ve hava haslıkları zaten son derecede mükemmel olduğundan, gerek sarı ve gerekse kırmızı demir oksitlerinin transparent tipleri, özellikle **metalik oto boyalarının** üretilmesi için en değerli pigmentler haline dönüşmüş olurlar. Yine bu sebeple, gerek normal, gerek transparent demir oksitleri, **en düşük dozajlı tonlamalarda bile**, tam bir güvenle seçilebilirler.

Ayrıca, transparent demir oksitlerinin, uygun verniklere ilave edilip "**ağaç renklendirici boyalar**" imalatında kullanılması halinde, güneş ışınlarının ağaç renklerini koyulaştırması ve ağacı eskitmesine karşı, yüzeyi önemli ölçüde korurlar.

Mikronize demir oksitleri ile **transparent** demir oksitlerinin, **farklı kavramlar** olduklarını da burada belirtmeliyiz. Şöyle ki :

Mikronize demir oksitleri özel öğütme yöntemleriyle, pigmentin ihtiva ettiği “agglomerat’larını” (pigment kümeleri) dağıtarak elde edilirler. Böylece pigment kümeleri ortadan kalktığı ve malzeme primer taneciklerden ibaret bir hale geldiği için, boya sistemi içinde dispersiyonu da kolaylaştırır. Böylece kısa süren bir dispersiyon işlemi ile, maksimum boyama gücüne ulaşılır.

Transparent demir oksitleri ise, pigment kristallerinin öğütülmek suretiyle boylarının fevkalade daha küçük hale getirilmesiyle elde edilirler. Tabii ki bu durumda pigment kristalleri primer (tek tek) değil, yoğun agglomerat’lar (kümeler) halinde bulunurlar. Bu sebeple de dispersiyon yoluyla primer tanecikler haline dönüştürülmeleri de oldukça zordur. Bu sebeple de dispersiyon yapılacağı zaman dispersiyon ekipmanlarının fonksiyonel olması gerektiği gibi, yeterli miktarda ve kaliteli ıslatıcılar ve dispersant ajanlar kullanılması gerekir.

Bunun da sebebi şudur : Kesin fizik kuralı : Öğütme, enerji sarf edilerek yapılır. Bir pigmentin öğütülmesi için ne kadar çok enerji sarf edildi ise, sonuçta oluşan pigment tanecikleri de, o kadar çok istekle bir araya gelmeye, kümelenmeye meyillidirler. Dolayısıyla, dispersiyonları da o kadar zor olacaktır.

Bizler, 1995 gibi yıllarda, transparent demir oksitleri, FW 200 gibi dispersiyonları zor olan pigmentlerde, **Solsperse hyperdispersant** ürünlerini (o yıllarda **I.C.I.** tarafından üretilirdi), epeyce pahalı fiyatlarına rağmen kullanarak çok başarılı sonuçlar elde etmiştik. Geçen yıllarla birlikte çok sayıda değerli dispersant ajanlar geliştirilmiştir. Ancak son birkaç yılda **ASIAFINE** tarafından geliştirilmiş olan “**Spredox**” markası altındaki dispersantların, aynı başarılı neticelere ulaşılmasını sağladığının yanında, aynı zamanda çok ehven fiyatlarıyla, şimdiki zamanda en gözde ürünler olduğunu düşünmekteyiz.

Burada, dispersant fiyatlarının düşük olmasının büyük önemi vardır, çünkü: paragraf başında bahis konusu ettiğimiz transparent demir oksitleri ve siyah FW200, zaten pahalı pigmentlerdir ve 1 gram miktarının yüzeyleri de büyüktür. Dolayısı ile, normalden kat kat fazla dispersant ihtiyacı gösterirler. Pahalı pigmentin yanında pahalı dispersant kullanılması da maliyetler üzerine fazlasıyla etki yapar..

Normal, mikronize ve transparent demir oksitleri, **son derecede mükemmel ışık ve hava haslıklarına sahiptirler. Üzerine boyama haslıkları** (fastness to overpainting) **da mükemmeldir. Kireç ve alkali haslıkları da en üst değerlerdedir.** Bu sebeplerden dolayı, demir oxyd pigmentleri, kendi tonundan, en pastel renklere kadar,

-Su bazlı dispersiyon boyalarında,

-Sentetik.rapid ve fırın boyalarında (alkyd/melamin, termoset akrilik gibi) garantili olarak, güvenle kullanılabilirler.

-Su/alkyd bazlı emülsion boyalarında ve epoxy sistemlerinde problemsiz kullanılırlar.

“Oxyd” yapılarından ötürü, birçok metal oksitleri gibi, demir oxyd pigmentleri de **asitlere karşı dayanıklı değildirler.** Asit ortamla karşılaştıkları zaman, o asidin normal veya muhtelif türdeki tuzlarına dönüşerek yapıları değişir ve **renklerini de kaybederler.** Bu sebepten dolayı, **asit sertleştiricili boyalarda, özellikle de pastel renklere, kullanılmamalıdır.**

Demir Oxyd pigmentleri, PVC için zehir etkisindedir. Eşyanın çok çabuk eskimesine neden olurlar ve bu sebeple PVC renklendirilmesinde kullanılamazlar. (Özellikle PVC panjurların boyanmasında..)

Bununla beraber, diğer plastik türlerinde, imalat ısısının 180°C ‘i geçmediği durumlarda tüm renkleri kullanılabilir. Isının daha yüksek olması durumunda ise, sadece kırmızı demir oksitleri, plastik sanayinde kullanılırlar. (PVC haricindeki tüm plastik türlerinde).

KROM OXYD PİGMENTLERİ :

İmalatında, muhtelif metodlar kullanılmakla beraber, bütün bu metodların müşterek tarafı, +6 değerli krom iyonunun, +3 değerli krom iyonu haline indirgenmesinden ibarettir. Mesela, sodyum veya potasyum bikromat’ın kükürt veya odun kömürü ile yüksek sıcaklıkta indirgenmesi gibi... İşlem şöyledir :

(+1s1)

Sodyum bikromat + kükürt → krom oxyd + sodyum sülfat

Burada teşekkül eden sodyum sülfat, filtre çamurunun su ile yıkanması yoluyla uzaklaştırılır. Kalan çamur, Krom Oxyd’den ibaret olup (Cr₂O₃) , bilahare kurutulur ve öğütülür.

Başka bir metotta, alkali kromatların bor asidi ile indirgenmesi ve teşekkül eden kromoxyd borat'ların hidrolizi ile, **krom oxydhydrat yeşili** olarak adlandırılan diğer bir pigment üretilir.

Yukarıdaki iki metodla elde edilen iki krom pigmenti, bariz derecede farklı koloristik ve kullanım özelliklerine sahiptirler.
Haki / zeytin yeşili olan kromoxyd pigmentleri de, son derecede yüksek haslıklarından ötürü, en uçuk pastel renklere kadar, demir oxyd'ler bahsinde uygun olduğu sayılan tüm boya sistemlerinde olduğu gibi, her tür plastiğin renklendirilmesinde de kullanılabilirler. **A N C A K :**

- *)Renk tonları canlı değildir, soluktur.
- *)Boyama gücü çok düşüktür.
- *)Bu iki özelliği göz önüne alındığında, fiyatı da epeyce pahalıya gelmektedir.

Bu sebeplerden dolayı kullanım alanı :

- *)Yüksek ısıya dayanıklı boyalar (yanmaz boyalar) üretimi ve,
- *)Renk tonuna uygun düşen, **çok uçuk, pastel renklerdeki** su ve alkyd bazlı dış cephe kaplamaları üretimi olarak, çok sınırlı bir alana kapanmış bulunmaktadır.

Yukarıda, “çok uçuk ve pastel renklerdeki” sözlerimizin altı çizilmiştir. Çünkü renkler altı çizili olan gibi değil de, orta ve daha koyu tonlarda ise :
Pigment green 7 + yüksek haslıklı Orange organik pigment (solventli sistemde kaplanmış molybdat orange + Titandioxyd üçlü kombinasyonu, yeterli haslıkları ve çok daha uygun fiyatı sağlamaktadır.

Krom oxydhydrat yeşili pigmentler, maviye çalan, berrak ve temiz renk tonuna sahiptirler. Ayrıca mükemmel derecede ışık, hava ve alkali haslıklarına sahiptirler. Ancak, bünyesinde kimyasal olarak bağlı bulunan suyu, ısı – süre ilişkisine bağlı olarak 100°C ile 150°C arasında kaybettiğinden, aynı zamanda rengini de kaybeder. Dolayısıyla **ısı haslığı**, bu dereceler ile sınırlıdır. **Fırın boyalarında**, kullanım şartları için önceden denenerek kullanılabilirler. **Sentetik boyalar, su bazlı sistemler, epoxy boyalar için mükemmeldirler.** Pigment kristallerinin boyutunun 0,01 mikron civarında olmasından dolayı, kromoxyd pigmentlerine göre çok ince tanelidirler ve bu sebeple daha az örtücülüğe sahiptirler.

KARIŞIM OXYD PİGMENTLERİ :

Bu gruptaki pigmentler, sahip oldukları muhtelif kristal yapılarına göre sınıflandırılırlar.

Örneğin Titandioxyd'in Rutil şeklindeki strüktürüne analog olan ve kromofor (renk taşıyıcı) olarak Nikel ve Antimon ihtiva eden Nikeltitan sarılarını [Ti(Ni,Sb)O₂] rutil yapıya bir misal olarak gösterebiliriz.
Veyahut Demir Oxyd kristal yapısı içinde demir atomlarının kısmen Manganez veya Krom atomları ile yer değişimi sonucunda “Demir oxyd karışım fazlı pigmentleri” olarak Fe₂(Mn)O₃ veya Fe₂(Cr)O₃ ten söz edilebilir.

Kahve rengi tonda olan bu tip pigmentler, daha önce sözü edilmiş kahve rengi demir oxyd pigmentlere nazaran bariz derecede daha yüksek ısı haslıklarına sahiptirler. (Örnek olarak, **ASIAFINE** firmamızın Platix Yellow FZ 1000 gösterilebilir) Bu pigmentin (P.Y.119) ısı dayanıklılığı 260 °C olup, ışık haslığı 8 ve migrasyon haslığı 5 dir. Yani muhteşem bir pigmenttir.

Bir başka kristal yapı türü de, örümcek ağı şeklinde olanıdır. Burada 2 ve 3 değerli metaller, birlikte yer almaktadırlar. Bu gruba misal olarak **Kobalt mavisi** (CoO-Cr₂O₃-Al₂O₃) ve Kobalt yeşili (CoO-Al₂O₃-NiO-ZnO) sayılabilir. Ayrıca, **ısıya dayanıklı karışım siyah demir oxyd** pigmenti olarak, (Fe₂O₃-Cr₂O₃-CuO) (Demir-krom-bakır karışım oxyd pigment) sayılabilir.

Karışım oxyd pigmentlerinin elde edilmeleri için uygulanan metod, en kısa anlatımı ile, ilgili metal oxyd/ veya hydroxyd / veya tuzlarının birlikte kavrulmasından ibarettir. Tümünün ısı haslıkları mükemmeldir. Buna karşılık boyama güçleri düşüktür ve nisbeten zor disperse edilebilirler. Tüm bunlardan dolayı çok pahalıya mal olduklarından, boya endüstrisindeki kullanımları, sadece çok özel maksatlara bağlı kalacak kadar düşüktür...

ULTRAMARİN PİGMENTLERİ (KÜKÜRT İHTİVA EDEN SİLİKATLAR)

Sodyum-Aluminyum sulfosilikatlardan ibarettirler ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{(2-4)}$). Kaolin,soda,sodyum sülfat, kükürt, silisyumdioxyd ve odun kömürünün 800°C civarında birlikte kavrulmasıyla elde edilirler.

Muhtelif tonlarının (violet'e bakandan yeşil'e bakana kadar) elde edilebilmesi,karışımındaki -yukarıda sayılan- elemanların birbirlerine oranlarına ve kavurma işlemindeki ısı derecesine bağlıdır.

Bu pigmentler canlı ve parlak renklere, çok mükemmel ışık ve hava haslıklarına sahiptirler. Alkalilere dayanımı "iyi" dir. Ancak bunun yanında, normal tiplerinin asitlere dayanıklılığı yeterli değildir. Son zamanlarda, her bir kullanım alanında aranan özelliklere uygun olan çeşitli tipleri üretilebilmiştir. Bunlar, normal tiplere nazaran teknolojik ve haslık özellikleri bakımından daha da mükemmelleştirilmiş özellikler göstermektedirler.

Yağlar ve türevlerini ihtiva eden boyalarda Ultramarin pigmentleri, kafi derecede hava haslığı göstermezler. Buna karşılık su bazlı dispersiyon boyalarında (akrilik dış cephe kaplamaları) hava haslıkları yeterli düzeydedir.

Kullanım alanları :

En önemli kullanım alanı, "Beyaz" boyaların, mevcut olan sarımsak nüansının giderilmesi, başka bir deyişle, "beyaz boyaların beyazlığının artırılması" olarak söylenebilir. Ressam boyalarının üretilmesinde, duvar ilanları, afiş basılması için kullanılan mürekkep imalatında kullanılır.

Plastik sanayinde de geniş bir kullanım alanı bulur. Boya sanayinde olduğu gibi beyaz rengin daha beyaz yapılmasında, masterbatch üretiminde kullanılır. Şişe kasalarının mavi renkte üretiminde rakipsizdir. Zira HDPE veya PP'den üretilecek olan şişe kasalarında Phtalocyanin mavi (ve yeşil) pigmentler kullanılamaz, şayet kullanılırlarsa, kalıptan çıkarma ve soğuma başlangıcında kasa, simetrisini kaybedecek şekilde çarpılma gösterir. Kobalt mavisi, çok pahalıya gelir ve nihayet, plastik kasalarda yüksek ışık haslığı şart olduğundan dolayı başka bir mavi pigment de bulunamaz ve Ultramarin rakipsiz kalır.

Boya sanayiinde, tek başına kullanıldığında, yeterli kapatma kabiliyetine sahip değildir.Bu sebepten dolayı da lacivert renklerin üretimi için uygun değildir. Tonlandırımlarda ise, başarı ile kullanılır.

Colour Index Nr.: Pigment Blue 29 olan Ultramarin mavi pigmentleri, hammadde oranları ve proses ısısı farklılığından dolayı **Violet tonlarında da üretilebilir. (C.I.Nr.: Pigment Violet 15)**. Yine aynı maddelerden hareketle yine Sodyum-Aluminyum-Sulfosilikat bileşiminde ve **Rosa / Pink tonunda** olan türü, **C.I. olarak Pigment Red 259** sınıflandırması verilmiştir.

Havada dağılmış tozları parlayıcı / yanıcı olmadığı gibi zehirli de değildir. (Akut oral toksisitesi 10 Gr / Kg.) Buradan hareketle kozmetik sanayiinde de kullanım alanı bulmaktadırlar.

Asit haslıklarının zayıf olduğunu belirtmiştik.Buna karşılık, asitlere karşı stabilize edilmiş türleri de sanayi hizmetine sunulmuştur.

Normal tipleri, sulandırılmış asitlerle temasında Hidrojen Sülfür gazı (H_2S) teşekkül eder ve bu, zehirlidir. Tüm Sodyum-Aluminyum Sülfö Silikatlar,üretildikleri ısı derecelerinden daha yüksek ısılara maruz kaldıklarında, Kükürt dioksit gazı (boğucudur) salınır.

Zehirli olmadıklarından dolayı Çocuk oyuncaklarının imalatında ve yüzeylerinin boyanmasında, sabun ve deterjanların renklendirilmelerinde, yiyeceklerle temas eden ambalajların boyanmasında da güvenle kullanılırlar.

METAL SÜLFİD VE SELENİDLERİ (CADMIUM PİGMENTLERİ) :

Bu sınıftaki Pigmentler, yeşilimsi nüanslı açık sarıdan, koyu kırmızı,hatta bordo yakınlarına kadar ulaşan, canlı renkleri haiz bir renk sıralaması gösterirler.

Cadmium sarıları, Cadmium sülfür'den ibaret olmakla beraber, kristal yapısı içinde çinko da ihtiva edebilirler. **Cadmium kırmızıları** ise, karışım fazlı pigmentler olup, bünyelerindeki sülfür (kükürt), kısmen Selenyum ile yer değiştirmiştir.

Elde edilmelerinde muhtelif metodlar kullanılmaktadır.Bunlardan yaygın olanı, Cadmium tuzlarının sudaki çözeltilerinin Cadmium sülfür şeklinde çöktürülerek, çökeltinin filtrelenip yıkandıktan sonra 500°C 'ın üzerine kadar kavrulması metodudur.Daha sonra öğütülerek kullanıma hazır hale getirilirler.

Cadmium pigmentleri, 600°C ye kadar ısıya dayanıklı olup,iyi bir kapatma kabiliyetine de sahiptirler. Işık haslıkları da çok iyidir.

Cadmium sarı pigmentlerin hava haslıkları ise, sınırlıdır. Çünkü ihtiva ettiği sülfid, oksidasyon maddelerine karşı hassastır.

Cadmium kırmızı pigmentlerinin hava haslıkları ise, sarılarına nazaran bariz ölçüde daha elverişlidir. Zira ihtiva ettiği selenid, sarılardaki süflide nazaran oksidasyon maddelerine karşı daha dayanıklıdır.

Diğer pigmentlere göre relativ olarak yüksekte kalan fiyatları nedeni ile, Cadmium pigmentlerinin boya endüstrisindeki kullanım alanı, sadece bir kısım özel maksatlı (mesela ısıya daha dayanıklı) boyaların imalatı ile sınırlı kalmaktadır.

METAL CYANIDLERİ (PRUSYA / MILORI / ÇİN / DEMİR / PARİS MAVİSİ) :

Metal Cyanidlerinde boya endüstrisini ilgilendiren tek kalem, muhtelif isimlerini başlıkta saydığımız “Demir Cyan Mavisi” ‘dir. Bu gruptaki pigmentler, alkali-ferro-ferri-siyanür yapısındadırlar. Bu gruptaki Pigmentlerin genel özellikleri, kullanım sahaları ve dikkat edilecek hususlar, ayrı bir bültenimizde ele alındığından, burada yeniden söz konusu edilmemektedir.

İlgili Bültenimiz, “Milori Blue 690 BB” başlığını taşımaktadır. **DAINICHISEIKA** markasıdır.(JAPAN)

METAL SULFATLARI, KROMATLARI VE MOLYBDATLARI :

Bu grubun pigmentleri, ilgili metallerin tuzlarının sudaki çözeltilerinden, çöktürme yolu ile elde edilirler. Bu grupta sayılabilecek olan **Barium, Strontium ve Potassium** metallerinin kromatları, boya endüstrisi açısından önemli değildir. **Ancak**, koruyucu Pigment türleri halinde iseler, büyük önemi haizdirler. Bunlardan birisi **Çinko Kromat**’tır. Boyama gücü oldukça yüksek olan bu pigment, “**Çinko Sarısı**” olarak bilinir. Çinko kromat’ın, Prusya Mavisi ile karışımından elde edilen yeşil tonlarındaki pigment karışımları ise, “**Çinko Yeşili**” adıyla bilinirler.

Bu gruptaki en önemli Pigmentler ise, kurşun bağlantılı olanlardır. Yüksek sayılabilecek Koloristik özelliklere sahip olan bu pigmentler, en ziyade, kurşun metalinin sulfat, kromat veya molybdat ile olan karışımları halinde bulunmaktadır. Söz konusu karışımlar kristal yapısı göstermeye meyillidirler ancak, bu kurşun tuzlarının “polimorfi” göstermesi de önemlidir. Yani bunların muhtelif kristal yapılarında mevcut olabilmelerinin yanında, normal şartlar altında bu kristal yapılarından sadece birisi stabildir. Bu noktalardan hareket ederek, imalatları esnasında krom sarıları ve molybdat orange pigmentlerinin teknolojik ve koloristik özellikleri de belirlenir. Yani bu pigmentlerin kristal taneciklerinin fiziksel yapıları üzerine etkiye bulunursa, buna bağlı olan teknik kullanım özellikleri, aynı zamanda renk özellikleri de belirlenir.

Önemli bir hususa burada dikkati çekmek isteriz : Nisbeten kolay disperse edilen kurşun kromat ve molybdatlarının, dispersiyonu zor olan bazı organik pigmentler ile beraberce dispersiyona tabi tutulmasından kaçınmak gerekir. Bu durumda söz konusu pigmentler birbirinden ayrı olarak disperse edilip, bu işlemden sonra birbirleri ile karıştırılmalıdırlar. Çünkü dispersiyonu zor olan pigmentin, birkaç kez dispersiyon işlemine tabi tutulması gerekecektir. Bu durumda, eğer beraberinde kurşun kromat pigmenti varsa, kurşun kromatın kristal yapısı, defalarca süren bu dispersiyon işleminden dolayı hem kırılarak daha ince kristallerin meydana gelmesine sebep olacak, hem de kristal yapısında şekil değişikliği olacaktır. Bu iki değişimin doğal sonucu olarak renk tonunda kaymalar görülecektir.

Kurşun ve Cadmium, ağır metaller sınıfında olup, her türlü oksid, sülfid, kromat vs. tuzları organizma için zararlı ve zehirlidir. En küçük dozlarda alınsalar bile vücuttan atılamaz, kemik iliği, dalak ve karaciğer gibi organlarda birikirler, belli bir sınırı aşınca da ölüm kaçınılmazdır. Bu sebeple kullanımlarında gerekli güvenlik önlemleri –başta çok iyi havalandırma ve maske- alınmalıdır.

Kurşun kromat ve Molybdatları, ayrı bir bültenimizde daha mufassal olarak ele alındığından, burada daha fazla söz etmeyi gerekli görmüyoruz.