

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7240809号
(P7240809)

(45)発行日 令和5年3月16日(2023.3.16)

(24)登録日 令和5年3月8日(2023.3.8)

| | |
|-------------------------|---------------|
| (51)国際特許分類 | F I |
| C 01 B 25/37 (2006.01) | C 01 B 25/37 |
| A 61 K 6/864(2020.01) | A 61 K 6/864 |
| C 01 B 25/45 (2006.01) | C 01 B 25/45 |
| C 08 K 3/32 (2006.01) | C 08 K 3/32 |
| C 08 L 101/00 (2006.01) | C 08 L 101/00 |

請求項の数 11 (全27頁) 最終頁に続く

| | |
|-------------------|----------------------------------|
| (21)出願番号 | 特願2017-533237(P2017-533237) |
| (86)(22)出願日 | 平成27年12月16日(2015.12.16) |
| (65)公表番号 | 特表2018-507153(P2018-507153) |
| | A) |
| (43)公表日 | 平成30年3月15日(2018.3.15) |
| (86)国際出願番号 | PCT/EP2015/079960 |
| (87)国際公開番号 | WO2016/102265 |
| (87)国際公開日 | 平成28年6月30日(2016.6.30) |
| 審査請求日 | 平成30年12月13日(2018.12.13) |
| 審判番号 | 不服2021-10417(P2021-10417/J 1) |
| 審判請求日 | 令和3年8月5日(2021.8.5) |
| (31)優先権主張番号 | 102014119472.1 |
| (32)優先日 | 平成26年12月22日(2014.12.22) |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 最終頁に続く |

| | |
|----------|--|
| (73)特許権者 | 500449008 ライブニツツ - インスティトゥート フ ィア ノイエ マテリアーリエン ゲマイ ンニュツツイゲ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクタ ハフトウンク ドイツ国 デー - 6 6 1 2 3 ザールブリ ュッケン キャンパス デー 2 2 110000796 弁理士法人三枝国際特許事務所 |
| (74)代理人 | アルバイラク セナー ドイツ国 6 6 1 2 3 ザールブリュッケ ン ヴァルトヴィーゼ 1 3 110000796 弁理士法人三枝国際特許事務所 |
| (72)発明者 | ベッカー - ヴィリンジャー カルステン ドイツ国 6 6 1 3 0 ザールブリュッケ ン ザールブリュッカー シュトラーセ 最終頁に続く |
| (72)発明者 | ベッcker - Virlinジャー カルステン ドイツ国 6 6 1 3 0 ザールブリュッケ ン ザールブリュッcker シュトラーセ 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 異方性リン酸亜鉛粒子及び異方性亜鉛金属混合リン酸塩粒子の製造方法、並びに、その使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 少なくとも1種のリン酸化合物と、少なくとも1種の亜鉛化合物と、クエン酸、リノゴ酸、アスコルビン酸、及びマレイン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種のキレート錯化剤と、少なくとも1種の溶媒とを含む水溶液を製造する工程と、

b) プレートレット形状のリン酸亜鉛粒子又はプレートレット形状の亜鉛金属混合リン酸塩粒子を生成する工程と、

c) 得られた前記粒子を分離する工程と、
を含み、

前記少なくとも1種のキレート錯化剤(CS)の量と、Znイオン基準での前記少なくとも1種の亜鉛化合物の量及び金属化合物のイオン基準での任意に存在する別の金属化合物の量とのモル比CS/(Zn + 金属化合物)が、0.1/1~2.0/1の範囲である、プレートレット形状のリン酸亜鉛粒子又はプレートレット形状の亜鉛金属混合リン酸塩粒子の製造方法。

【請求項2】

工程b)を50℃未満の温度で行うことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記水溶液におけるZn含量がZn²⁺基準で0.5質量%を超えることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記粒子の生成工程が 10 時間以上の反応時間を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

斜方晶系結晶構造を有する粒子が得られることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記水溶液が 3.5 未満の pH を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種のリン酸化合物がリン酸及び / 又はリン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項 8】

前記少なくとも 1 種の亜鉛化合物が亜鉛塩であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも 1 種の亜鉛化合物を含む前記水溶液が、少なくとも 1 種の別の金属化合物を更に含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種の別の金属化合物が、マンガン化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、鉄化合物、セリウム化合物、アルミニウム化合物、ニッケル化合物、又は、コバルト化合物から選ばれることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。 20

【請求項 11】

Zn イオン基準での前記少なくとも 1 種の亜鉛化合物の量及び 金属化合物のイオン基準での任意に存在する金属化合物の量と、P 基準での前記少なくとも 1 種のリン酸化合物の混合量とのモル比 (Zn + 金属化合物) / P が、0.8 ~ 1.8 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、異方性リン酸亜鉛粒子及び異方性亜鉛金属混合リン酸塩粒子の製造方法、並びに、その使用に関する。 30

【背景技術】

【0002】

分散相におけるリン酸亜鉛は、腐食防止、特に、低合金鋼の腐食防止に広く用いられている。まず、亜鉛金属混合リン酸塩は、コーティングにおける顔料添加剤としてマイクロスケールの形態で使用されている。亜鉛金属混合リン酸塩は、粒度分布が広く、粒子形状及び凝集状態で不均一となっていることが多い。亜鉛金属混合リン酸塩は、存在する凝集体の寸法がマイクロメートル領域であるため、例えば、光透過性を維持しながらクリアコーティング中に分散することができない。また、リン酸亜鉛表面が親水性を有するため、有機コーティング中に分散するのが難しく、バインダーに応じた表面改質が必要となり、それに伴い追加の加工工程が必要となる。次に、亜鉛金属混合リン酸塩は、ディップコーティング法によって、3 次元表面を有する鋼基材を前処理する水溶性分散液として更に使用されている。これには、リン酸塩を腐食防止プライマーとして無電解めっき法により直接使用することと、リン酸塩を電解コーティングにおける添加剤として使用することとが含まれる。さらに、リン酸亜鉛は、歯科工学におけるセメントとして使用されている。 40

【0003】

特許文献 1 [Hoechst] には、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸鉛、リン酸マグネシウム、及び、これらの混合物を含むアルカリ金属ケイ酸塩の着色塗料におけるリン酸塩硬化剤が記載されており、これは 550 ~ 900 での加熱プロセスを次工程として伴う。こ

の組成物は、酸化リン：酸化鉄の比が、1：1～3：1である。上述の温度において一次粒子同士の焼結を防ぐことは不可能であるため、得られた粒子は強く凝集した状態であり、もはや完全に再分散することはできない。したがって、光学的用途には不向きである。

【0004】

特許文献2 [Hoechst] では、水中における超音波 (10 kHz ~ 100 kHz, 1 kW / m³ ~ 50 kW / m³) の作用、及び、次工程としての噴霧乾燥の作用により、等モル比の酸化亜鉛及びリン酸から微粉化リン酸亜鉛を製造する方法が特許請求されているが、最後の工程には粒子凝集の問題がある。「微粉化」とは粒径を 25 μm 未満とすることと定義され、微粒子に対して特に表面改質は行っていない。

【0005】

特許文献3 [Heubach] では、亜鉛、アルミニウム、鉄、アルカリ土類金属、クロム、鉛、又は、チタンを金属成分として含み、金属の酸化物、リン酸塩、モリブデン酸塩、及び、クロム酸塩の腐食防止顔料であって、水溶液中 70 ~ 80 でフタル酸及び/又は無水フタル酸によって処理された腐食防止顔料が特許請求されている。同様に、特許文献4 [Heubach] は、類似の腐食防止顔料及びその使用を包含しており、特許文献5 [Heubach] は、アルカリ土類金属、特に、マグネシウム及び/又はストロンチウムのリン酸水素塩に基づく腐食防止顔料を包含している。上述の各種粒子は全て、粒度分布が広く、その平均粒径はマイクロメートル範囲にある。粒度分布がサブマイクロメートル範囲まで広がるのは上記粒子のごく一部であり、上記粒子は、不定形であるか、又は、ボール状である。

10

【0006】

特許文献6 [Colores Hispania] には、pH 7、8.0 で硫酸化法を用いて製造された、0.5 μm ~ 5 μm の粒径を有する球状リン酸亜鉛/リン酸鉄粒子が腐食防止顔料として記載されている。存在するリン酸亜鉛の結晶化度は 10 % ~ 70 % であり、非晶性分は、Zn : Fe モル比が 1 : 0.001 ~ 1 : 0.3 となるようリン酸鉄を含んでいる。

【0007】

特許文献7 [Colores Hispania] には、第2の構成成分として酸化亜鉛を 0.5 % ~ 6 % 含む球状のリン酸亜鉛二水和物及びリン酸亜鉛四水和物が腐食防止顔料として記載されている。その合成は、pH 7 において酸化亜鉛に塩化アンモニウム及びリン酸緩衝液を混合することによって進む。

20

【0008】

特許文献8及び特許文献9 [PPG] では、金属基材上にリン酸亜鉛及びタンゲステン含有コーティングを形成するための水溶性酸性組成物であって、亜鉛イオン、リン酸イオン、及び、タンゲステンを含み、その上、オキシム、オキシムと硫酸ヒドロキシルアミンとの混合物からなる群から選ばれる促進剤を含み、任意で、フッ化物イオン、マンガンイオン、カルシウムイオン及び/又はマグネシウムイオンも含む水溶性酸性組成物が特許請求されている。このコーティング組成物は、そのつくりにより、アルミニウム基材の保護に優先的に適している。

30

【0009】

特許文献10 [Oxy Metal Industries] には、リン酸、及び、酸化亜鉛、水酸化亜鉛又は炭酸亜鉛に由来し、酸化剤及びアルカリ金属を含まない水溶性酸性リン酸亜鉛溶液であって、酒石酸又はクエン酸、及び更にはその塩を含み、任意でニッケルを含むリン酸亜鉛溶液が記載されている。必須成分を全て同時に1つの反応容器で混合し、pH 3.5 ~ 4.7 で溶液を湿式化学的に塗布することにより、鉄鋼上に微晶質のリン酸亜鉛コーティングが生成される。

40

【0010】

Lubkowskiらは、硝酸亜鉛、リン酸二アンモニウム、及び、クエン酸からのリン酸亜鉛ナノ材料の製造について記載している。溶液は昇温下で濃縮してゲル化し、次いで焼成するが、この焼成工程において最終温度 300 で2段階の加熱プロセスを行うことにより、ホペイトの形態でリン酸亜鉛を得ている。形成された粒子の結晶サイズは、そのX線ス

50

ペクトルから 40 nm ~ 130 nm であると算出されるが、その粒子形態を指し示す電子顕微鏡写真はない。

【0011】

Yuanらは、pH 6 ~ 8、温度 70 °C で、酸化亜鉛及びリン酸からプレートレット形状のホペイト粒子を製造することを記載している。この粒子は、薄層状の微晶質構造を有しており、斜方晶系結晶構造及び単斜晶系結晶構造を有する。電子顕微鏡法により、これらの粒子が平均粒径 10 μm のブロック形状粒状形態を有することが示されている。

【0012】

McCurdyらは、塩化亜鉛を、Na₃PO₄、Na₂HPO₄、NaH₂PO₄ 及び K₂HPO₄ 等の種々のリン化合物と共に微粉化し、次いで、水洗し、さらにアセトン洗浄することにより、室温で - ホペイトをメタセシス合成することを記載している。微粉化後の X 線スペクトルを測定すると、はじめは NaCl の結晶構造が示され、洗浄プロセス後には自然発生する - ホペイトの構造が示されている。電子顕微鏡写真には、高アスペクト比のプレートレット形状粒子が示されており、特にリン化合物として Na₃PO₄ を使用した場合に、当該形状を有する粒子が示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【文献】独国特許出願公開第 1815112 号

20

独国特許出願公開第 2842150 号

独国特許出願公開第 3046697 号

独国特許出願公開第 3605526 号

独国特許出願公開第 3731737 号

米国特許第 5030285 号

米国特許第 5137567 号

欧州特許第 0896641 号

独国特許出願第 69706161 号

米国特許第 4153479 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0014】

本発明が取り組む課題は、安価な出発化合物から、粒子形状を正確に異方化することができ、必要に応じて一次粒径にまで完全に分散することができるリン酸亜鉛粒子及び亜鉛金属混合リン酸塩粒子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記課題は、独立項の特徴を有する発明によって達成される。これらの発明の有利な発展形態は、従属項において特徴付けられる。全ての請求項における表現は、引用することにより本明細書の一部をなす。これらの発明には、思いつく全ての従属項及び / 又は独立項の組み合わせ、より詳細には、言及した全ての従属項及び / 又は独立項の組み合わせが包含される。

40

【0016】

上記課題は、

a) 少なくとも 1 種のリン酸化合物と、少なくとも 1 種の亜鉛化合物と、少なくとも 2 つの酸素含有基を有する少なくとも 1 種のキレート錯化剤と、少なくとも 1 種の溶媒とを含む組成物を製造する工程と、

b) 異方性リン酸亜鉛粒子又は異方性亜鉛金属混合リン酸塩粒子を生成する工程と、

c) 得られた前記粒子を分離する工程と、

を含む、異方性リン酸亜鉛粒子又は異方性亜鉛金属混合リン酸塩粒子の製造方法によって達成される。

50

【0017】

ここで、上記方法の各工程をより詳細に説明する。上記工程は、必ずしも上記の順序で行う必要はなく、以下で説明する方法は、明示しない工程を更に含んでもよい。

【0018】

上述の少なくとも1種の亜鉛化合物、及び、少なくとも2つの酸素含有基を有する少なくとも1種のキレート錯化剤から組成物を製造することによって、この組成物中の Zn^{2+} イオンがキレート錯化剤によって錯体化することになる。キレート錯化剤が存在し、その濃度によって核生成析出反応速度が制御されることにより、ほんの僅かの核しか生成しない。錯化剤の濃度に応じて、生成した核の持続的成長は異方的となり、また時間のかかるものとなる。濃度制御のない状態でのリン酸亜鉛析出動態と、これと同期して進む、少なくとも2つの酸素含有基を有するキレート錯化剤による Zn^{2+} イオンの錯体化とを組み合わせることにより、驚くべきことに、薄膜状の結晶性粒子、好ましくは斜方晶系結晶構造($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)を有し、プレートレット形状の形態、加えて高いアスペクト比も有する粒子がもたらされる。

10

【0019】

上記の粒子を分離する工程は、例えば、上記粒子を単離することを含んでもよい。これは、例えば、ろ過、遠心分離及び/又は沈降によって行うことができる。上記粒子は、追加で洗浄してもよい。なお、上記の分離する工程は、上記粒子を単離することなく、懸濁液を更に処理することを含んでもよい。

20

【0020】

本発明の1つの実施の形態においては、上記粒子は最終工程において単離される。これは、反応溶液から粒子を分離することを意味すると理解され、例えば、遠心分離及び/又は沈降によって行うことができる。その後、粒子は再分散してもよいし、又は、乾燥してもよい。

30

【0021】

製造された粒子はプレートレット形状の粒子形態を有し、好ましくはアスペクト比が2を超える、より好ましくはアスペクト比が3を超えるプレートレット形状の粒子形態を有する。アスペクト比は、厚みに対する長さの比(L/D)を意味するものであると理解され、プレートレット形状の粒子は、2つの粒子寸法においてこの比を有する(L/D 、 B/D 、図24)。ここで、アスペクト比は、粒子の平均長さ及び平均厚みに基づくことが好ましく、このデータは走査型電子顕微鏡法を用いて求めることができる。粒子の寸法は、任意の部分を撮影した走査型電子顕微鏡写真において20個の個々の粒子を測定することにより求められることが好ましい。

30

【0022】

上記粒子は、少なくとも1つの寸法において少なくとも $1\mu m$ の長さを有することが好ましく、少なくとも2つの寸法において少なくとも $1\mu m$ の長さを有することが好ましい。これは、走査型電子顕微鏡法を用いた分析により求めることができる。粒子の寸法は、任意の部分を撮影した走査型電子顕微鏡写真において20個の個々の粒子を測定することにより求められることが好ましい。

40

【0023】

1つの実施の形態においては、上記粒子は、1つの寸法において少なくとも $2\mu m$ の長さを有し(走査型電子顕微鏡法により測定)、1つの寸法において少なくとも $1\mu m$ の長さを有する。粒子の寸法は、任意の部分を撮影した走査型電子顕微鏡写真において20個の個々の粒子を測定することにより求められることが好ましい。

40

【0024】

上記粒子の最大寸法は、好ましくは $100\mu m$ 、より好ましくは $50\mu m$ である。粒子の寸法は、任意の部分を撮影した走査型電子顕微鏡写真において20個の個々の粒子を測定することにより求められることが好ましい。

【0025】

粒子(撮影した粒子)のうち、好ましくは少なくとも30%、好ましくは少なくとも6

50

0%、特に、粒子のうち少なくとも70%、少なくとも80%、より好ましくは全ての撮影粒子が、アスペクト比及び/又は寸法において、本発明の上述の好ましい実施の形態のうち少なくとも1つの範囲にある。

【0026】

上記少なくとも1種の溶媒は、水、及び、少なくとも1つのOH基を有する脂肪族アルコール又は芳香族アルコールから選ばれることが好ましい。この脂肪族アルコール又は芳香族アルコールは水との混和性を有するものであり、これは、少なくとも10質量%の水溶液を生成することを意味すると理解される。上記組成物は、ただ1つの液相を有することが好ましい。

【0027】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記少なくとも1種の溶媒は、水及び/又は少なくとも1種の脂肪族アルコール又は芳香族アルコールであり、水及び/又は少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1種の脂肪族アルコールであることがより好ましい。

【0028】

少なくとも1つのヒドロキシル基を有する好ましい脂肪族アルコールは、C₁～C₈アルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、プロピレングリコール、グリセロール、炭素数2～12のジオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、又は炭素数2～12のポリオール、C₁～C₆アルコールを有するジオール、例えばエチレングリコール若しくはプロピレングリコールのモノエーテル、例えばイソプロポキシエタノールである。

【0029】

水と上述のアルコールの少なくとも1種との混合物でもよい。この混合物は、1つの液相を有することが好ましく、すなわち、水と少なくとも1種のアルコールとは互いに混ざり合うことができる。

【0030】

好ましい実施の形態は、上記溶媒が、水、上述のアルコールのうち少なくとも1種、又は、水と上述のアルコールのうち少なくとも1種との混合物であることを特徴とする。水とアルコールとの比は、100:0～0:100であり、好ましくは100:0～60:40(質量%で)、より好ましくは100:0～70:30(質量%)である。上記の比が100:0であるとは溶媒として水のみを使用することを意味し、上記の比が0:100であるとは溶媒としてアルコールのみを使用することを意味する。

【0031】

溶媒としては、少なくとも、上記少なくとも1種の亜鉛化合物及び上記少なくとも1種のキレート錯化剤がその中で溶質として存在するものを選択することが好ましい。そのような溶液から、リン酸塩粒子が析出することができる。

【0032】

上記組成物は、少なくとも1種のリン酸化合物を含む。この少なくとも1種のリン酸化合物は、リン酸及び/又は関与するリン酸の塩であることが好ましい。リン酸塩、リン酸二水素塩、及び/又は、リン酸水素塩が、ここでは関与する。リン酸が好ましく、また、アルカリ金属若しくはアンモニウムイオンの、好ましくはアンモニウム、リチウム、ナトリウム及び/又はカリウムのリン酸塩、リン酸二水素塩及び/又はリン酸水素塩も好ましい。リン酸化合物は、Na₃PO₄、Na₂HPO₄、NaH₂PO₄、(NH₄)₃PO₄、(NH₄)₂HPO₄、(NH₄)H₂PO₄及び/又はH₃PO₄であることがより好ましい。

【0033】

水溶性組成物における上記少なくとも1種のリン酸化合物の濃度は、PO₄³⁻基準で0

10

20

30

40

50

・ 5 質量 % を超えることが好ましい。ここで、水溶性組成物とは、溶媒に対して 70 質量 % 以上の割合を占める組成物を言い、リン酸含量は、1 質量 % を超えることが好ましく、2 質量 % を超えることがより好ましい。リン酸含量は、独立して、40 質量 % まで、好ましくは 30 質量 % まで増やすことができる。リン酸含量は、0.5 質量 % ~ 40 質量 % 、特に 2 質量 % ~ 30 質量 % であることが特に好ましい。非水溶性組成物であれば、溶解度が低いため、リン酸含量はより低くなる場合がある。

【 0034 】

キレート錯化剤は、上記少なくとも 2 つの酸素含有基によって、金属イオン、好ましくは Zn^{2+} イオンと錯体を形成することのできる化合物である。上記少なくとも 2 つの酸素含有基は、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、エーテル基、エステル基、ケト基、及び、ヒドロキシル基を含む群から選ばれることが好ましい。

10

【 0035 】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記キレート錯化剤は 6 未満の pK_a 値を有する有機酸である。上記キレート錯化剤は、少なくとも 1 種のカルボン酸基又はビニル性カルボン酸基を有することが好ましい。

【 0036 】

本発明の更に好ましい実施の形態においては、第 2 の酸素含有基が、第 1 の酸素含有基に対して、10 以下の結合によって結合している。上記少なくとも 1 種のキレート錯化剤は、酸素含有基を更に含んでもよいし、又は他の基を含んでもよい。

20

【 0037 】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記少なくとも 1 種のキレート錯化剤は、- ヒドロキシカルボン酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、アスコルビン酸、マンデル酸、グリオキサル酸、マロン酸、乳酸、酢酸、フマル酸、マレイン酸、グルコン酸、フタル酸、及び、アジピン酸を含む群から選ばれる。上記キレート錯化剤は、遊離酸として存在してもよく、又は、アニオンとして存在してもよい。

【 0038 】

上記少なくとも 1 種のキレート錯化剤のモル質量は、好ましくは 500 g / mol 未満であり、好ましくは 300 g / mol 未満である。

【 0039 】

特に好ましいキレート錯化剤は、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸、アスコルビン酸及びフタル酸又はそれらの塩であり、それらを単体で又は組み合わせて使用することができる。

30

【 0040 】

組成物は更に亜鉛化合物を含む。亜鉛化合物は、好ましくは亜鉛塩、より好ましくは硝酸亜鉛、亜硝酸亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硫酸亜鉛及び有機酸モノマー又はポリマーの亜鉛塩、例えば、酢酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトネート、安息香酸亜鉛、ギ酸亜鉛、乳酸亜鉛、クエン酸亜鉛、酒石酸亜鉛、アスコルビン酸亜鉛を含む群から選択される亜鉛塩を含む。これらの酸は、上記少なくとも 1 種のキレート錯化剤であってもよい。亜鉛化合物の混合物も使用することができる。

【 0041 】

キレート錯化剤 (CS) と亜鉛化合物とのモル比は、少なくとも 0.1 / 1 であることが好ましく、少なくとも 0.5 / 1 であることが好ましい。本発明の 1 つの実施の形態においては、上記モル比は 0.1 / 1 ~ 2.0 / 1 、好ましくは 0.33 / 1 ~ 1.6 / 1 (CS / Zn のモル比、Zn²⁺ 基準) 、特に好ましくは 0.5 / 1 ~ 1.5 / 1 の範囲にある。別の金属化合物が更に存在する場合には、上記のモル比を算出するため、この金属化合物のモル分率を上記亜鉛化合物のモル分率に足す。そして、CS / (Zn + 金属化合物) のモル比を算出するが、このモル比は上述の条件を満たす必要がある。

40

【 0042 】

亜鉛金属混合リン酸塩を製造する場合は、上記組成物は少なくとも 1 種の別の金属化合物を含んでもよい。この金属化合物は亜鉛化合物ではなく、金属化合物の対応塩を混合す

50

ることによって含有させることができが好ましい。更なる金属イオンの例は、マンガン、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、鉄、セリウム、アルミニウム、ニッケル又はコバルトである。これらの金属イオンを塩として、例えば酢酸塩、硝酸塩又は塩化物として混合することができる。

【0043】

上記少なくとも1種の亜鉛化合物と上記少なくとも1種の別の金属化合物とのモル比は、1/0～1/3（それぞれ亜鉛イオン及び金属イオン基準）の範囲にあることが好ましく、1/0～1/2の範囲にあることが好ましい。上記のモル比が1/0であるとは、上記組成物が別の金属化合物を含まないことを意味する。

【0044】

本発明の好ましい実施の形態においては、Znイオン基準での上記少なくとも1種の亜鉛化合物の量と、P基準での上記少なくとも1種のリン酸化合物の混合量とのモル比（Zn/P）が、0.8～1.8の範囲であり、好ましくは1～1.7の範囲である。別の金属化合物が更に存在する場合には、モル比を算出するため、この金属化合物のモル分率を上記亜鉛化合物のモル分率に足す。そして、（Zn+金属化合物）/Pのモル比を算出するが、このモル比は上述の条件を満たす必要がある。

【0045】

本発明の好ましい実施の形態においては、本方法を始める前の上記組成物のpHは、3.5以下であり、好ましくは3以下である。これは、水に起因する溶媒の割合が70質量%以上である組成物に対して特に適用される。

【0046】

本発明の好ましい実施の形態においては、上記の粒子を生成する工程における上記組成物の温度が50未満であり、好ましくは40未満、より好ましくは30未満である。この温度は、5～50、好ましくは10～40、より好ましくは15～30とすることができる。低い温度で行うことによって結晶性粒子の生成が促進される。

【0047】

上記組成物を混ぜ合わせ、例えば、攪拌することによって、上記粒子を生成することができる。

【0048】

析出プロセスの時間を設けて粒子の生成に影響を与えることができる。粒子を分離する前に、30分以上、好ましくは1時間以上待つことが必要となり得る。条件にもよるが、粒子の生成には、1時間～72時間、好ましくは10時間以上、特に15時間以上、より好ましくは20時間以上の時間がかかり得る。このプロセスにおいては、上記組成物を混ぜ合わせ、例えば、攪拌することが必要となり得る。

【0049】

水溶性組成物における亜鉛化合物の濃度は、Zn²⁺基準で0.5質量%を超えることが好ましい。

【0050】

ここで、水溶性組成物とは、溶媒に対して70質量%以上の割合を占める組成物を言い、Zn含量は、1質量%を超えることが好ましく、2質量%を超えることがより好ましい。Zn含量は、独立して、40質量%まで、好ましくは30質量%まで増やすことができる。Zn含量は、0.5質量%～40質量%、特に2質量%～30質量%であることが特に好ましい。

【0051】

上記方法は、上記の粒子を生成する工程前又は工程中に、上記組成物における固形分含量を特定の値、例えば、0.5質量%～20質量%の範囲の或る特定値に調整する工程を更に含んでもよい。この調整工程は、例えば、溶媒を混合することによって行うことができる。混合するのは、少なくとも1種の溶媒であることが好ましく、水であることがより好ましい。

【0052】

10

20

30

40

50

得られた粒子は、次工程で任意に洗浄することができる。これは、例えは、一回又は複数回の遠心分離、上澄みの除去、及び、水との混合によって行うことができる。

【0053】

上述の条件下における合成によって、斜方晶系結晶構造を有する粒子だけでなく、一連の二次的生成物（とりわけ、亜鉛化合物残渣、リン酸化合物残渣、可溶性カルボン酸亜鉛錯体等）も得られる。次工程の遠心分離洗浄プロセスによって、非水溶性粒子、好ましくは斜方晶系結晶構造を有する粒子から、水溶性の二次的成分を取り除く。元素分析の結果によると、第1の遠心分離工程を行うだけで、水溶性の二次的成分は実質的に完全に除去されていることがわかる。ここで、異方性粒子のアスペクト比は、上述のキレート錯化剤/Znの比に依存する。この遠心分離洗浄プロセスは、一度構築された異方性粒子の形状及びアスペクト比を変えることはない（図16も参照）。

10

【0054】

その後、粒子は、好ましくは150未満、好ましくは100未満、より好ましくは50未満、特に40未満又は35未満の温度で乾燥することができる。このプロセスにおいて、真空も適用することができる。

【0055】

焼成は行わないことが好ましい。

【0056】

本発明の方法によると、安価な出発原料から単純な条件下で上記粒子を製造することができる。

20

【0057】

本発明の更なる実施の形態においては、本発明の組成物は、ニトリル、塩素酸塩、臭素酸塩等の促進剤を含まない。これらの促進剤は、特に、表面にリン酸塩層を形成するための組成物において用いられる。

【0058】

本発明の組成物は、いかなる表面にも塗布されるものでなく、上記粒子は組成物自体の中で生成するものである。

30

【0059】

本発明の1つの実施の形態においては、上記組成物は、2種以上の組成物から得られる。そのために、少なくとも1種のリン酸化合物を含む組成物と、少なくとも1種の亜鉛化合物及び少なくとも2つの酸素含有基を有する少なくとも1種のキレート錯化剤を含む別の組成物とを製造する。その後、少なくとも1種のリン酸化合物を含む組成物を、少なくとも1種の亜鉛化合物及び少なくとも1種のキレート錯化剤を含む組成物に対して混合する。このプロセスによって、本発明の組成物が生成する。

【0060】

混合は、一括混合することにより、又は、滴下することにより行うことができる。本発明の更なる実施の形態においては、混合の際の温度は、本方法に関与する全ての組成物に対して50未満であり、好ましくは10～40である。

40

【0061】

少なくとも1種のリン酸化合物を含む組成物は、少なくとも1種のリン酸化合物の溶液であることが好ましい。少なくとも1種のリン酸化合物は、リン酸及び/又は関与するリン酸のアルカリ塩であることが好ましい。リン酸塩、リン酸二水素塩、及び/又は、リン酸水素塩が、ここでは関与し得る。リン酸が好ましく、また、リチウム、ナトリウム及び/又はカリウムのリン酸塩、リン酸二水素塩及び/又はリン酸水素塩も好ましい。リン酸化合物は、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 及び/又は H_3PO_4 であることがより好ましい。

【0062】

この組成物における少なくとも1種のリン酸化合物の濃度は、 PO_4^{3-} 基準で0.5質量%～90質量%であることが好ましい。水溶性組成物であれば、上記濃度は1質量%～90質量%であることが好ましい。

50

【0063】

別の組成物における少なくとも1種の亜鉛化合物の濃度は、Zn²⁺基準で0.5質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～25質量%又は1質量%～15質量%であることが好ましい。

【0064】

更に別の金属化合物を添加する場合は、少なくとも1種の亜鉛化合物を含む組成物に溶解させる。金属化合物の金属イオン基準での割合は、亜鉛化合物の割合の一部とみなす。

【0065】

Znとキレート錯化剤とのモル比は、本発明の組成物におけるモル比に相当する。

【0066】

製造したリン酸亜鉛粒子及び亜鉛金属混合リン酸塩粒子は、リン酸亜鉛又は亜鉛金属混合リン酸塩が通常適用される全ての用途において有用である。例えば、コーティング及び塗料等における腐食防止顔料として有用である。

10

【0067】

本発明の粒子は、完全に再分散することができるため、特にコーティング及び塗料において有用である。

【0068】

異方性粒子、すなわち、プレートレット形状の粒子は、特に、コーティング組成物において、被覆表面に対して平行配列が可能である。その結果、このようなコーティングは、拡散に対して高いバリア性を発揮することが可能となる。これは、従来技術にあるボール状の粒子では不可能である。表面にコーティングを形成するには、表面処理が必要であり、また、そのコーティングは特定の表面のみに適していることが多い。すなわち、リン酸塩層を形成するためには加熱が必要であるか、又は攻撃的な成分（酸化剤、酸等）を含む必要があることが多い。

20

【0069】

本発明の粒子は、ポリマーを含む複合材に導入してもよい。本発明の粒子はポリマー複合材の作製のために、特に重縮合、付加重合、フリーラジカル重合、イオン重合及び共重合により作製される全ての一般的なポリマーに導入することができる。このようなポリマーの例はポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリエステル、ポリオレフィン、ゴム、ポリシロキサン、エチレン-ビニルアルコールコポリマー（EVOH）、ポリラクチド、ポリスチレン、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエポキシ、ポリアミドイミド、ポリイミド、エポキシ-フェノール樹脂、エポキシ-フェノキシ樹脂である。

30

【0070】

ポリマーに導入する工程は、ポリマーの粘度に応じて、例えば押出成形、混練プロセス、回転子・固定子プロセス（Dispemat、Ultra-Turrax等）、粉碎プロセス（ボールミル等）、又は、ジェット分散等の一般的な技法を用いて行うことができる。

40

【0071】

従属項に関連して以下に例示する好ましい実施形態の説明により、更なる詳細及び特徴が明らかとなるであろう。ここで、各々の特徴は、それ自身で、又は、2つ以上を互いに組み合わせて実現することができる。取り組む課題を達成する方法は、例示する実施形態に限定されない。

【0072】

例えば、範囲記載は、いかなる場合においても、明示しない中間値を全て包含し、想定される部分範囲を全て包含するものとする。

【0073】

例示の実施形態に関する測定結果を図に示す。図の説明において記載する比は、全てモル比である。

50

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】a)は、比較例である実施例3($Zn/P = 1.5$ 、キレート錯化剤(CS)としてクエン酸を含まない、 $CS/Zn = 0/1$ 、 H_3PO_4 (8.5質量%)、遠心分離4回)の回折図であり、b)は、実施例2($Zn/P = 1.5$ 、キレート錯化剤(CS)としてクエン酸を含む、 $CS/Zn = 1/1$ 、 H_3PO_4 (8.5質量%)、遠心分離4回)の回折図である(ホペイト $Zn_3(PO_4)_{2 \cdot 4H_2O}$ のXRDスペクトル)。

【図2】遠心分離の条件に対する依存性を示す図であり、a)は、実施例2($Zn/P = 1.5$ 、 $CS/Zn = 1/1$ 、 H_3PO_4 (8.5質量%)、遠心分離1回)の回折図であり、b)は、実施例2($Zn/P = 1.5$ 、 $CS/Zn = 1/1$ 、 H_3PO_4 (8.5質量%)、遠心分離2回)の回折図である(ホペイト $Zn_3(PO_4)_{2 \cdot 4H_2O}$ のXRDスペクトル)。

【図3】a)は、実施例2a($CS/Zn = 1/1$ 、 H_3PO_4 (3.0質量%)、遠心分離4回、粒径:大 $2\mu m \sim 3\mu m$ 、小 $0.2\mu m \sim 0.4\mu m$)の回折図であり(ホペイト $Zn_3(PO_4)_{2 \cdot 4H_2O}$ のXRDスペクトル)、b)はホペイトの比較回折図である。

【図4】実施例4($Zn/P = 1$ 、 $CS/Zn = 0/1$ 、遠心分離4回)の回折図である。

【図5】実施例5($Zn/P = 1$ 、 $CS/Zn = 0.1/1$ 、遠心分離4回)の回折図である。

【図6】実施例6($Zn/P = 1$ 、 $CS/Zn = 0.8/1$ 、遠心分離1回)の回折図である。

【図7】実施例6($Zn/P = 1$ 、 $CS/Zn = 0.8/1$ 、遠心分離2回)の回折図である。

【図8】実施例6($Zn/P = 1$ 、 $CS/Zn = 0.8/1$ 、遠心分離4回)の回折図である。

【図9】本発明の方法を示す模式図である。

【図10】実施例3、実施例3a、実施例2、及び、実施例2aで得られた粒子の走査型電子顕微鏡写真(キレート錯化剤なしでの影響(不定形粒子)及びキレート錯化剤による影響(プレートレット形状の粒子))である。

【図11】異なるリン酸(H_3PO_4)濃度で(上図:8.5質量%、実施例1b及び実施例2、下図:3.0質量%、実施例2a)、 Zn/P 比を1.5とし、 CS/Zn 比が0.66/1又は1/1である場合に得られた粒子の種々の解像度における走査型電子顕微鏡写真である。

【図12】異なるリン酸濃度で、 CS/Zn 比及び Zn/P 比を変化させた場合の走査型電子顕微鏡写真(Zn 化合物:酢酸 Zn 、CSとしてクエン酸を含む)である。

【図13】 Zn/P 比を1.5とし、 CS/Zn 比が0/1又は1/1である場合に、リン酸溶液(H_3PO_4 (8.5質量%))を酢酸亜鉛/CS(CS:クエン酸)溶液に滴加して得られた粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図14】 Zn/P 比を1.5とし、 CS/Zn 比が0/1又は1/1である場合に、リン酸溶液(H_3PO_4 (8.5質量%))を酢酸亜鉛/CS(クエン酸)溶液に一括添加して得られた粒子の走査型電子顕微鏡写真である。図13と比較すると、添加方式によって粒子形状が影響を受けていないことがわかる。

【図15】硝酸 Zn 及び Na_2HPO_4 を出発化合物として、実施例4、実施例5、及び、実施例6で得られた粒子($Zn/P = 1$ 、 Na_2HPO_4 (1.0質量%)、遠心分離4回、 CS/Zn 比を高めていく)の走査型電子顕微鏡写真である。

【図16】実施例6($Zn/P = 1$ 、 $CS/Zn = 0.8/1$ 、 Na_2HPO_4 (1.0質量%)、粒子を遠心分離する回数を変化させる)の走査型電子顕微鏡写真である。

【図17】様々な種類のキレート錯化剤の効果をテストする実験($Zn/P = 1$ 、 $CS/Zn = 0.8/1$ 、 Na_2HPO_4 (1.0質量%))に対する走査型電子顕微鏡写真である(錯化剤の種類に応じた形態を示す、リンゴ酸は実施例17に相当)。

10

20

30

40

50

【図18】実施例7、実施例8、及び、実施例9（Zn/P=1、CS/Zn=0.5/1、Na₂HPO₄（10質量%）、DEG/H₂O=0.25~16.9（質量%）、リン酸塩溶液を硝酸亜鉛/CS溶液に添加）の走査型電子顕微鏡写真である。

【図19】Zn/P比を1.5、CS/Zn比を0.5/1とし、DEG/H₂O=1/0でリン酸塩溶液（Na₂HPO₄（1質量%））を硝酸亜鉛/CS溶液に一括添加して得られた組成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図20】酢酸マンガン四水和物及び85%H₃PO₄から、キレート錯化剤（CS）なしで製造したリン酸マンガン粒子（Mn/P=1.5、CS/Mn=0/1）を示す図である（実施例18：キレート錯化剤を含まない比較例）。

【図21】酢酸マンガン四水和物及び85%H₃PO₄から、キレート錯化剤（CS）としてクエン酸を用いて製造したリン酸マンガン粒子（Mn/P=1.5、CS/Mn=1/1）を示す図である（実施例20）。

【図22】実施例2のリン酸亜鉛粒子を2質量%で含むエポキシ樹脂マトリックスから製造した複合材をガラスにコートした場合の光学顕微鏡写真（平面図）であり、a）はエポキシ樹脂-リン酸亜鉛複合材を熱硬化した場合（実施例21）、b）はエポキシ樹脂-リン酸亜鉛複合材をUV硬化した場合（実施例22）である。

【図23】標準鋼表面における腐食挙動に対する実施例等の粒子の効果を示すグラフであり、腐食電流I_{corr}は電位測定により、体積抵抗は電気化学的インピーダンス測定により得た（鋼：ST1203、媒質：3.5%NaCl水溶液、T=23、本発明の実施例等の粒子を0.75質量%で媒質中に分散、1つ目の棒グラフはZnPO₄を使用しない場合を、2つ目の棒グラフはCS/Zn比が0.1/1のZnPO₄を使用した場合（実施例5）を、3つ目の棒グラフはCS/Zn比が0.8/1のZnPO₄を使用した場合（実施例6）を表す）。

【図24】プレートレット形状の粒子の寸法を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0075】

表1に、実施例2（出発化合物は酢酸Zn及びH₃PO₄、Zn/P=1.5、CS/Zn=1/1、H₃PO₄（85質量%））の元素分析（CHNS）の結果を示す。

【0076】

表2に、実施例6（出発化合物は酢酸Zn及びNa₂HPO₄、Zn/P=1、CS/Zn=0.8/1、Na₂HPO₄（10質量%））の元素分析（CHNS）の結果を示す。

【0077】

表3に、様々な種類のキレート錯化剤（CS）の存在下で製造した本発明のリン酸亜鉛粒子の寸法及びアスペクト比（AR）を示す。粒子の寸法は走査型電子顕微法により求めた。画像は二次電子のシグナル（加速電圧10kV、圧力100Pa）を用いて作成し、示された顕微鏡写真にはレリーフコントラストが写されている。個々の粒子のアスペクト比を求めるため、各々の場合において、長軸の長さ（L）を厚み（D）で割る（図24）。平均アスペクト比及び関連する標準偏差を、20個の個々の粒子のアスペクト比から求めた。記録した最大アスペクト比は、個々の粒子のアスペクト比を求める過程で見つかった最も大きいアスペクト比である。

【0078】

図面には、本発明に係る方法の特別な利点がいくつか示されている。

【0079】

図9は、本発明に係る方法の実施形態を示している。第1の工程は、少なくとも1種の亜鉛化合物及び少なくとも1種のキレート錯化剤を含む組成物100を調製する工程である。少なくとも1種のリン酸化合物を含む組成物105も示されている。次工程110において、組成物105を組成物100に添加する。このプロセスにおいて、本発明の粒子の第1の核が形成する。得られた組成物に対して、必要に応じて、任意で、1時間~72時間、好ましくは20時間以上攪拌及び/又は静置を行い、結晶化させる（120）。そ

10

20

30

40

50

の後、得られた粒子を分離し、任意で単離する(130)。これは、沈降及び/又は遠心分離によって行うことができ、複数回、例えば、1回~5回行うこともできる。得られた粒子は乾燥してもよい。

【0080】

図10には、キレート錯化剤による影響がはっきりと示されている。キレート錯化剤が存在する場合にのみ、プレートレット形状の粒子が生成している。

【0081】

図11、図12、図13及び図14にも、同様にキレート錯化剤による影響が示されている。

【0082】

図15には、粒子のアスペクト比がどのように制御され得るかが示されている。キレート錯化剤の割合が大きくなるにつれて、アスペクト比が大きくなる。

10

【0083】

図17には、他のキレート錯化剤を用いてもプレートレット形状の粒子を得ることができることが示されている。

【0084】

図19に示されるように、非水溶性溶液からも上記粒子を得ることは可能である。

【0085】

マンガン(実施例18~実施例20)からはプレートレット形状の粒子が生成せず、斜方晶系構造も形成されない。得られた粒子は、丸型(図20)であるか、又は針状(図21)である。

20

【0086】

XRD測定は、粉末回折装置D8-Advance(Bruker-AXS社)(40kV、30mA、CuK = 1.54178、発散スリット: 0.1°、検出器: Lynxeye、検出スリット: 3mm、測定範囲: 2.8°~150°(2)、刻み幅: 0.02°(2)、工程ごとの測定時間: 1秒)を用いて行った。

【0087】

図23には、本発明の粒子による腐食防止の向上が示されている。

【実施例】

【0088】

30

実施例1:

酢酸亜鉛二水和物及び85%H₃PO₄から、キレート錯化剤(CS)としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造(Zn/P = 1.5、CS/Zn = 0.166/1)

3.29g(15mmol)の酢酸亜鉛二水和物を9.87gの脱イオン水に溶解し(25質量%)、0.480g(2.5mmol)のクエン酸を1.44gの脱イオン水に溶解したもの(25質量%)を、攪拌しながら添加した(約500rpm)。続いて、得られた混合物を更に1時間攪拌し、次いで、23で攪拌しながら(約750rpm)、1.15gのH₃PO₄(85%)を滴加し続けた。得られた混合物を600rpmで更に24時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で3回洗浄し、各合間に再度遠心分離した(4000rpm、18で30分)。その後、30で24時間真空乾燥した。

40

【0089】

実施例1a:

酢酸亜鉛二水和物及び85%H₃PO₄から、キレート錯化剤(CS)としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造(Zn/P = 1.5、CS/Zn = 0.33/1)

3.29g(15mmol)の酢酸亜鉛二水和物を9.87gの脱イオン水に溶解し(25質量%)、0.95g(4.95mmol)のクエン酸を2.85gの脱イオン水に溶解したもの(25質量%)を、攪拌しながら添加した(約500rpm)。続いて、得られた混合物を更に1時間攪拌し、次いで、23で攪拌しながら(約750rpm)、1.15gのH₃PO₄(85%)を滴加し続けた。24時間経ってはじめてリン酸亜鉛

50

析出物が生成し、これを 600 rpm で更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm、18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0090】

実施例 1 b :

酢酸亜鉛二水和物及び 85% H₃PO₄から、キレート錯化剤 (CS) としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1.5, CS / Zn = 0.66 / 1)

3.29 g (15 mmol) の酢酸亜鉛二水和物を 9.87 g の脱イオン水に溶解し (25 質量%)、1.90 g (9.9 mmol) のクエン酸を 5.71 g の脱イオン水に溶解したもの (25 質量%) を、攪拌しながら添加した (約 500 rpm)。続いて、得られた混合物を更に 1 時間攪拌し、次いで、室温で攪拌しながら (約 750 rpm)、1.15 g の H₃PO₄ (85%) を滴加し続けた。24 時間経ってはじめてリン酸亜鉛析出物が生成し、これを 600 rpm で更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0091】

実施例 2 :

酢酸亜鉛二水和物及び 85% H₃PO₄から、キレート錯化剤 (CS) としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1.5, CS / Zn = 1 / 1)

3.29 g (15 mmol) の酢酸亜鉛二水和物を 9.87 g の脱イオン水に溶解し (25 質量%)、2.88 g (15 mmol) のクエン酸を 8.64 g の脱イオン水に溶解したもの (25 質量%) を、攪拌しながら添加した (約 500 rpm)。続いて、得られた混合物を更に 1 時間攪拌し、次いで、23 で攪拌しながら (約 750 rpm)、1.15 g の H₃PO₄ (85%) を滴加し続けた。24 時間経ってはじめてリン酸亜鉛析出物が生成し、これを 600 rpm で更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0092】

実施例 2 a :

酢酸亜鉛二水和物及び 30% H₃PO₄から、キレート錯化剤 (CS) としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1.5, CS / Zn = 1 / 1)

3.29 g (15 mmol) の酢酸亜鉛二水和物を 9.87 g の脱イオン水に溶解し (25 質量%)、2.88 g (15 mmol) のクエン酸を 8.64 g の脱イオン水に溶解したもの (25 質量%) を、攪拌しながら添加した (約 500 rpm)。続いて、得られた混合物を更に 1 時間攪拌し、次いで、23 で攪拌しながら (約 750 rpm)、3.27 g の H₃PO₄ (30%) を滴加し続けた。24 時間経ってはじめてリン酸亜鉛析出物が生成し、これを 600 rpm で更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0093】

実施例 3 (キレート錯化剤を含まない比較例) :

酢酸亜鉛二水和物及び 85% H₃PO₄から、キレート錯化剤 (CS) なしでのリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1.5, CS / Zn = 0 / 1)

3.29 g (15 mmol) の酢酸亜鉛二水和物を 9.87 g の脱イオン水に溶解し (25 質量%)、攪拌しながら (約 750 rpm)、1.15 g の H₃PO₄ (85%) を滴加し続けた (23)。リン酸亜鉛析出物が生成し、得られた混合物を 600 rpm で更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0094】

10

20

30

40

50

実施例 3 a (キレート錯化剤を含まない比較例) :

酢酸亜鉛二水和物及び 30% H₃PO₄ から、キレート錯化剤 (CS) なしでのリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1.5, CS / Zn = 0 / 1)

3.29 g (15 mmol) の酢酸亜鉛二水和物を 9.87 g の脱イオン水に溶解し (25 質量%)、攪拌しながら (約 750 rpm)、3.27 g の H₃PO₄ (30%) を滴加し続けた (室温)。リン酸亜鉛析出物が生成し、得られた混合物を 600 rpm で更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0095】

10

実施例 4 (キレート錯化剤を含まない比較例) :

硝酸亜鉛六水和物及び Na₂HPO₄ から、キレート錯化剤 (CS) なしでのリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1, CS / Zn = 0 / 1)

2.97 g (0.01 mol) の硝酸亜鉛六水和物を 8.91 g の脱イオン水に溶解し、1 時間攪拌した。同時に、1.42 g (0.01 mol) の Na₂HPO₄ を 12.8 g の脱イオン水に溶解し、これを硝酸亜鉛六水和物溶液に滴加して更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0096】

20

実施例 5 :

硝酸亜鉛六水和物及び Na₂HPO₄ から、キレート錯化剤 (CS) としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1, CS / Zn = 0.1 / 1)

2.97 g (0.01 mol) の硝酸亜鉛六水和物及び 0.19 g (0.001 mol) のクエン酸を 9.48 g の脱イオン水に溶解し、1 時間攪拌した。同時に、1.42 g (0.01 mol) の Na₂HPO₄ を 12.8 g の脱イオン水に溶解し、これを硝酸亜鉛六水和物溶液に滴加した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0097】

30

実施例 6 :

硝酸亜鉛六水和物及び Na₂HPO₄ から、キレート錯化剤 (CS) としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1, CS / Zn = 0.8 / 1)

2.97 g (0.01 mol) の硝酸亜鉛六水和物及び 1.5 g (0.008 mol) のクエン酸を 13.5 g の脱イオン水に溶解し、1 時間攪拌した。同時に、1.42 g (0.01 mol) の Na₂HPO₄ を 12.8 g の脱イオン水に溶解し、これを硝酸亜鉛六水和物溶液に滴加した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0098】

40

実施例 7 :

D EG / H₂O = 3.5 中、硝酸亜鉛六水和物及び Na₂HPO₄ から、キレート錯化剤 (CS) としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1, CS / Zn = 0.5 / 1)

2.97 g (0.01 mol) の硝酸亜鉛六水和物及び 0.96 g (0.005 mol) のクエン酸を 10.6 ml のジエチレングリコールに溶解し、1 時間攪拌した。同時に、1.42 g (0.01 mol) の Na₂HPO₄ を脱イオン水 (12.8 g) とジエチレングリコール (D EG, 33.5 g) との混合物に溶解して 1 時間攪拌し、硝酸亜鉛六水和物溶液に一括添加した。上記の D EG / H₂O の質量比はこの組成物についてのものである。得られた粒子含有混合物を更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 1

50

8 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0099】

実施例 8 :

D E G / H₂O = 16.9 中、硝酸亜鉛六水和物及び Na₂HPO₄ から、キレート錯化剤 (CS) としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1, CS / Zn = 0.5 / 1)

2.97 g (0.01 mol) の硝酸亜鉛六水和物及び 0.96 g (0.005 mol) のクエン酸を 10.6 ml のジエチレングリコールに溶解し、1 時間攪拌した。同時に、1.42 g (0.01 mol) の Na₂HPO₄ を脱イオン水 (3.25 g) とジエチレングリコール (43 g) との混合物に溶解して 1 時間攪拌し、硝酸亜鉛六水和物溶液に一括添加し、更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0100】

実施例 9 :

D E G / H₂O = 0.25 中、硝酸亜鉛六水和物及び Na₂HPO₄ から、キレート錯化剤 (CS) としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1, CS / Zn = 0.5 / 1)

2.97 g (0.01 mol) の硝酸亜鉛六水和物及び 0.96 g (0.005 mol) のクエン酸を 10.6 ml のジエチレングリコールに溶解し、1 時間攪拌した。同時に、1.42 g (0.01 mol) の Na₂HPO₄ を脱イオン水 (46.23 g) に溶解して 1 時間攪拌し、硝酸亜鉛六水和物溶液に一括添加し、更に 24 時間攪拌した。得られた混合物を 6000 rpm で更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0101】

実施例 10 :

D E G 中、硝酸亜鉛六水和物及び Na₂HPO₄ から、キレート錯化剤 (CS) としてクエン酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1.6, CS / Zn = 0.5 / 1)

4.56 g (0.016 mol) の硝酸亜鉛六水和物及び 1.6 g (0.008 mol) のクエン酸を 17.6 ml のジエチレングリコールに溶解し、1 時間攪拌した。同時に、1.42 g (0.01 mol) の Na₂HPO₄ をジエチレングリコール (125.8 ml) 中で 1 時間攪拌し、硝酸亜鉛六水和物溶液に一括添加して更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0102】

実施例 11 :

酢酸亜鉛二水和物及び 85% H₃PO₄ から、キレート錯化剤 (CS) としてリンゴ酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1.5, CS / Zn = 1 / 1)

3.29 g (15 mmol) の酢酸亜鉛二水和物を 9.87 g の脱イオン水に溶解し (25 質量%)、2.01 g (15 mmol) のリンゴ酸を 6.03 g の脱イオン水に溶解したもの (25 質量%) を、攪拌しながら添加した (約 5000 rpm)。続いて、得られた混合物を更に 1 時間攪拌し、次いで、23 で攪拌しながら (約 7500 rpm)、1.15 g の H₃PO₄ (85%) を滴加し続けた。約 2 分経ってはじめてリン酸亜鉛析出物が生成し、これを 6000 rpm で更に 24 時間攪拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0103】

実施例 12 :

酢酸亜鉛二水和物及び 85% H₃PO₄ から、キレート錯化剤 (CS) としてリンゴ酸を

10

20

30

40

50

用いたリン酸亜鉛粒子の製造 (Zn / P = 1.5, CS / Zn = 1.5 / 1)

3.29 g (15 mmol) の酢酸亜鉛二水和物を 9.87 g の脱イオン水に溶解し (25 質量%)、3.01 g (22.5 mmol) のリンゴ酸を 9.06 g の脱イオン水に溶解したもの (25 質量%) を、搅拌しながら添加した (約 500 rpm)。続いて、得られた混合物を更に 1 時間搅拌し、次いで、23 で搅拌しながら (約 750 rpm)、1.15 g の H₃PO₄ (85%) を滴加し続けた。10 分経ってはじめてリン酸亜鉛析出物が生成し、これを 600 rpm で更に 24 時間搅拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

【0104】

10

実施例 13 :

酢酸亜鉛二水和物、酢酸マンガン四水和物、及び、85% H₃PO₄ から、キレート錯化剤 (CS) なしでのリン酸 (亜鉛マンガン) 粒子の製造 ((Zn, Mn) / P = 1.5, Zn / Mn = 2 / 1, (Zn₂Mn)₃(PO₄)₂)

2.19 g (10 mmol) の酢酸亜鉛二水和物を 6.57 g の脱イオン水に溶解し (25 質量%)、1.23 g (5 mmol) の酢酸マンガン四水和物を 3.69 g の脱イオン水に溶解したもの (25 質量%) を搅拌しながら添加した (約 300 rpm)。その後、23 で搅拌しながら (約 1000 rpm)、1.15 g の H₃PO₄ (85%) を滴加し続けた。リン酸亜鉛マンガン析出物が生成し、得られた混合物を 600 rpm で更に 24 時間搅拌した。得られたリン酸亜鉛マンガン析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

20

【0105】

実施例 14 :

酢酸亜鉛二水和物、酢酸マンガン四水和物、及び、85% H₃PO₄ から、キレート錯化剤 (CS) なしでのリン酸 (亜鉛マンガン) 粒子の製造 ((Zn, Mn) / P = 1.5, Zn / Mn = 1 / 2, (Zn₂Mn)₃(PO₄)₂)

1.097 g (5 mmol) の酢酸亜鉛二水和物を 3.30 g の脱イオン水に溶解し (25 質量%)、2.45 g (10 mmol) の酢酸マンガン四水和物を 7.35 g の脱イオン水に溶解したもの (25 質量%) を搅拌しながら添加した (約 300 rpm)。23 で搅拌しながら (約 1000 rpm)、1.15 g の H₃PO₄ (85%) をこの混合物に滴加し続けた。リン酸亜鉛マンガン析出物が生成し、得られた混合物を 600 rpm で更に 24 時間搅拌した。得られたリン酸亜鉛マンガン析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分離した (4000 rpm, 18 で 30 分)。その後、30 で 24 時間真空乾燥した。

30

【0106】

実施例 15 :

酢酸亜鉛二水和物、酢酸マンガン四水和物、及び、85% H₃PO₄ から、キレート錯化剤 (CS) としてクエン酸を用いたリン酸 (亜鉛マンガン) 粒子の製造 ((Zn, Mn) / P = 1.5, Zn / Mn = 2 / 1, CS / (Zn / Mn) = 1 / 1, (Zn₂Mn)₃(PO₄)₂)

40

2.19 g (10 mmol) の酢酸亜鉛二水和物を 6.57 g の脱イオン水に溶解し (25 質量%)、1.23 g (5 mmol) の酢酸マンガン四水和物を 3.69 g の脱イオン水に溶解したもの (25 質量%) を搅拌しながら添加した (約 300 rpm)。これら 2 つの溶液の混合物に対し、2.88 g (15 mmol) のクエン酸一水和物を 8.64 g の水に溶解したもの (25 質量%) を、マグネティックスターラーを用いて混合し (約 500 rpm)、1 時間搅拌し続けた。次いで、23 で搅拌しながら (約 750 rpm)、1.15 g の H₃PO₄ (85%) を滴加し続けた。約 20 時間経ってはじめてリン酸亜鉛マンガン析出物が生成し、これを 600 rpm で更に 24 時間搅拌した。得られたリン酸亜鉛マンガン析出物を遠心分離し、脱イオン水で 3 回洗浄し、各合間に再度遠心分

50

離した(4000 rpm、18で30分)。その後、30で24時間真空乾燥した。

【0107】

実施例16:

酢酸亜鉛二水和物、酢酸マンガン四水和物、及び、85%H₃PO₄から、キレート錯化剤(CS)としてクエン酸を用いたリン酸(亜鉛マンガン)粒子の製造((Zn、Mn)/P=1.5、Zn/Mn=1/2、CS/(Zn/Mn)=1/1、(Zn₂Mn)₃(PO₄)₂)

1.097g(5mmol)の酢酸亜鉛二水和物を3.3gの脱イオン水に溶解し(25質量%)、2.45g(10mmol)の酢酸マンガン四水和物を7.35gの脱イオン水に溶解したもの(25質量%)を搅拌しながら添加した(約300rpm)。これら2つの溶液の混合物に対し、2.88g(15mmol)のクエン酸一水和物を8.64gの水に溶解したもの(25質量%)を、マグネティックスターラーを用いて混合し(約500rpm)、1時間搅拌し続けた。次いで、23で搅拌しながら(約750rpm)、1.15gのH₃PO₄(85%)を滴加し続けた。約20時間経ってはじめてリン酸亜鉛マンガン析出物が生成し、これを600rpmで更に24時間搅拌した。得られたリン酸亜鉛マンガン析出物を遠心分離し、脱イオン水で3回洗浄し、各合間に再度遠心分離した(4000rpm、18で30分)。その後、30で24時間真空乾燥した。

【0108】

実施例17:

硝酸亜鉛六水和物及びNa₂HPO₄から、キレート錯化剤(CS)としてリンゴ酸を用いたリン酸亜鉛粒子の製造(Zn/P=1、CS/Zn=0.8/1)

2.97g(0.01mol)の硝酸亜鉛六水和物及び1.07g(0.008mol)のリンゴ酸を12.1gの脱イオン水に溶解し、1時間搅拌した。同時に、1.42g(0.01mol)のNa₂HPO₄を12.8gの脱イオン水に溶解し、搅拌しながら(約750rpm)硝酸亜鉛六水和物溶液に滴加し、600rpmで更に24時間搅拌した。得られたリン酸亜鉛析出物を遠心分離し、脱イオン水で3回洗浄し、各合間に再度遠心分離した(4000rpm、18で30分)。その後、30で24時間真空乾燥した。

【0109】

実施例18:(キレート錯化剤を含まない比較例)

酢酸マンガン四水和物及び85%H₃PO₄から、キレート錯化剤(CS)なしでのリン酸マンガン粒子の製造(Mn/P=1.5、CS/Mn=0/1)

3.68g(15mmol)の酢酸マンガン四水和物を9.87gの脱イオン水に溶解し(25質量%)、搅拌しながら(約1000rpm)1.15gのH₃PO₄(85%)を滴加し続けた(23)。リン酸マンガン析出物が生成し、得られた混合物を600rpmで更に24時間搅拌した。得られたリン酸マンガン析出物を遠心分離し、脱イオン水で3回洗浄し、各合間に再度遠心分離した(4000rpm、18で30分)。その後、30で24時間真空乾燥した。

【0110】

実施例19:

酢酸マンガン四水和物及び85%H₃PO₄から、キレート錯化剤(CS)としてクエン酸を用いたリン酸マンガン粒子の製造(Mn/P=1.5、CS/Mn=0.166/1)

3.68g(15mmol)の酢酸マンガン二水和物を9.87gの脱イオン水に溶解し(25質量%)、0.480g(2.5mmol)のクエン酸一水和物を1.44gの脱イオン水に溶解したもの(25質量%)を搅拌しながら添加した(約500rpm)。次いで、1時間搅拌し続けた。1時間後、23で搅拌しながら(約1000rpm)、1.15gのH₃PO₄(85%)を滴加し続けた。リン酸マンガン析出物が生成し、得られた混合物を600rpmで更に24時間搅拌した。得られたリン酸マンガン析出物を遠心分離し、脱イオン水で3回洗浄し、各合間に再度遠心分離した(4000rpm、18で30分)。その後、30で24時間真空乾燥した。

10

20

30

40

50

【0111】

実施例20：

酢酸マンガン四水和物及び8.5% H₃PO₄から、キレート錯化剤(CS)としてクエン酸を用いたリン酸マンガン粒子の製造(Mn/P=1.5、CS/Mn=1/1)

3.68g(15mmol)の酢酸マンガン四水和物を11.04gの脱イオン水に溶解し(2.5質量%)、2.88g(15mmol)のクエン酸一水和物を8.64gの脱イオン水に溶解したもの(2.5質量%)を搅拌しながら添加した(約500rpm)。その後、30分搅拌し続けた。1時間後、23で搅拌しながら(約1000rpm)、1.15gのH₃PO₄(8.5%)を滴加し続けた。約8時間経ってはじめてリン酸マンガン析出物が生成し、これを600rpmで更に24時間搅拌した。得られたリン酸マンガン析出物を遠心分離し、脱イオン水で3回洗浄し、各合間に再度遠心分離した(4000rpm、18で30分)。その後、30で24時間真空乾燥した。

10

【0112】

実施例21：

リン酸亜鉛粒子及び熱硬化性エポキシ樹脂からの複合材の製造

3.6gのビスフェノールAエポキシ樹脂(Beckopox EP307、Cytec社)を9.6gの酢酸ブチルに溶解し、1.69gのフェノール樹脂溶液(Phenodur PR722/53BG/B、Cytec社)と混ぜ合わせた。その後、実施例2のリン酸亜鉛粒子0.1gを搅拌しながら添加した。得られた混合物を更に2時間搅拌し、ガラス製の顕微鏡スライド上にディップコートし、200で30分熱硬化した。半透明のコーティングが形成された。

20

【0113】

実施例22：

リン酸亜鉛粒子及びUV硬化性エポキシ樹脂からの複合材の製造

2.47gの脂環式エポキシ樹脂(Araldite CY-179、Huntsman社)及び2.47gのビスフェノールAエポキシ樹脂(Beckopox EP128、Cytec社)を、反応性希釈剤であるトリメチロールプロパンオキセテン1.30gと混合した。その後、実施例2のリン酸亜鉛粒子0.1gを搅拌しながら添加した。得られた混合物を更に2時間搅拌し、0.13gのUV-6974と混ぜ合わせた(光開始剤Cyracure、Dow社)。ガラス製の顕微鏡スライド上にディップコートし、次いでUV硬化した(Beltron社のUV硬化スタンド、ランプ2本、出力1/2、2m/min)。半透明のコーティングが形成された。

30

【0114】

【表1】

表1

| プローブ | C/% | H/% | N/% |
|--------|------|------|-----|
| 遠心分離1回 | ≤0.3 | 2.13 | - |
| 遠心分離2回 | ≤0.2 | 1.72 | - |
| 遠心分離4回 | ≤0.3 | 1.70 | - |

40

【0115】

【表 2】

表2

| プローブ | C/% | H/% | N/% |
|----------|-------|------|-------|
| 遠心分離 1 回 | ≤ 0.8 | 1.81 | ≤ 0.4 |
| 遠心分離 2 回 | ≤ 0.2 | 1.77 | ≤ 0.1 |
| 遠心分離 4 回 | ≤ 0.2 | 1.73 | ≤ 0.1 |

【0116】

10

表3 : L : プレートレット形状の粒子の長軸の平均長さ分布、D : プレートレット形状の粒子の平均厚さ分布、AV = 走査型電子顕微鏡法によって求めた20個の個々の粒子のアスペクト比の平均アスペクト比、AV_{max} = 20個の個々の粒子の測定中の最大アスペクト比

【表3】

| CS | L/μm | D/μm | AV | AV _{max} |
|---------|--------------|-------------|---------------|-------------------|
| マレイン酸 | 11.81 ± 4.07 | 1.46 ± 0.50 | 8.39 ± 2.07 | 9.98 |
| リンゴ酸 | 11.36 ± 4.77 | 0.76 ± 0.24 | 16.32 ± 7.67 | 28.29 |
| クエン酸 | 14.18 ± 5.09 | 0.91 ± 0.32 | 17.80 ± 10.58 | 34.33 |
| アスコルビン酸 | 9.09 ± 4.17 | 1.36 ± 0.32 | 6.77 ± 2.73 | 9.97 |

【0117】

参考文献

Yuan et al. Applied Mechanics and Materials, 2012, 236-237, 105-108.

20

McCurdy et al. Materials Research Bulletin 2008, 43, 1836-1841.

Lubkowski et al. Rev. Adv. Mater. Sci. 2007, 14, 46-48.

獨国特許出願公開第2842150号

30

獨国特許出願公開第3046697号

米国特許第4153479号

欧洲特許第0896641号

獨国特許出願第69706161号

米国特許第5137567号

米国特許第5030285号

獨国特許出願公開第1815112号

40

50

【図面】

【図 1】

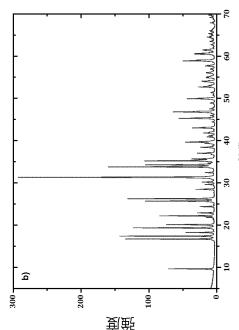


Fig. 1

【図 2】

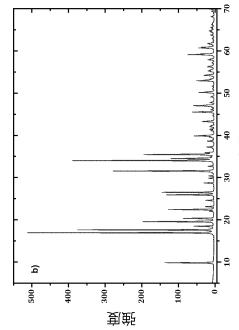


Fig. 2

10

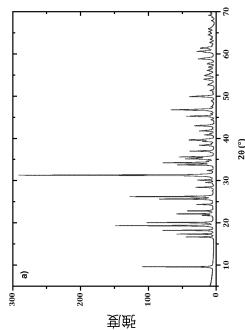


Fig. 1

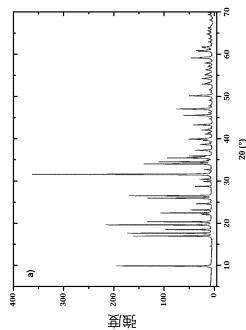


Fig. 2

20

【図 3】

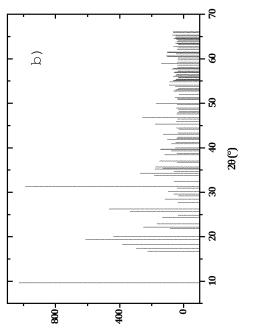


Fig. 3

【図 4】

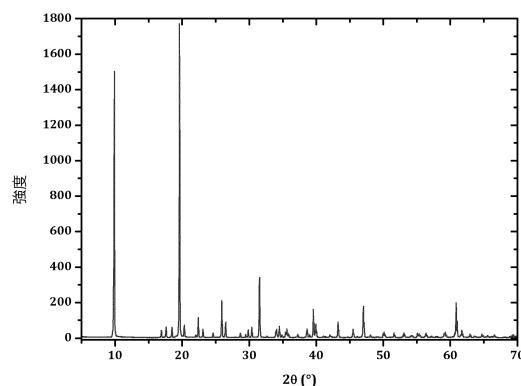


Fig. 4

30

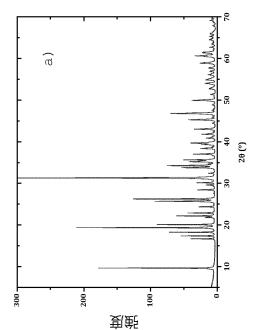


Fig. 3

40

50

【図 5】

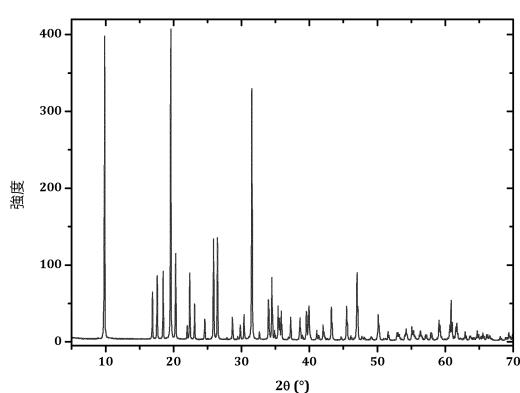


Fig. 5

【図 6】

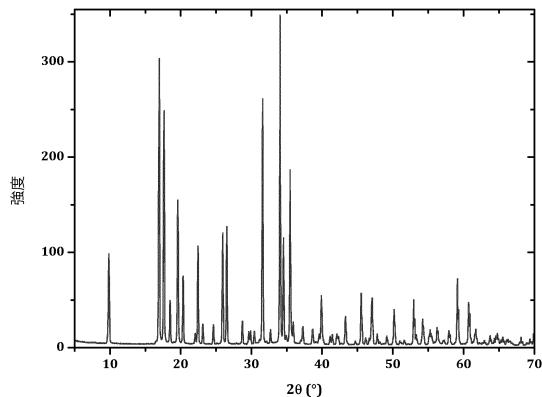


Fig. 6

10

【図 7】

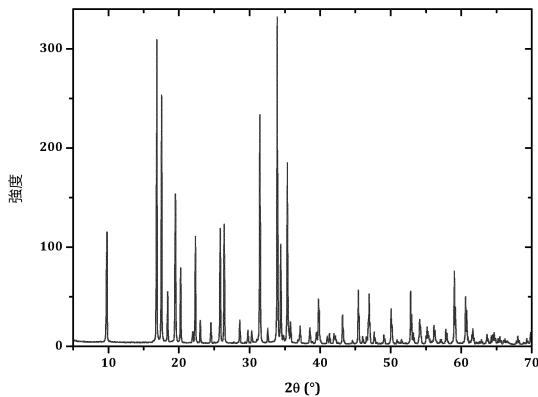


Fig. 7

20

【図 8】

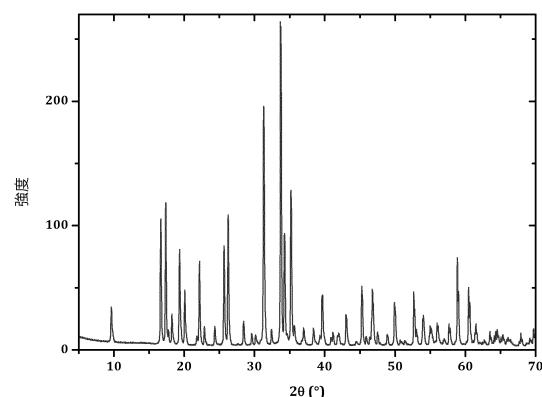


Fig. 8

30

40

50

【図 9】

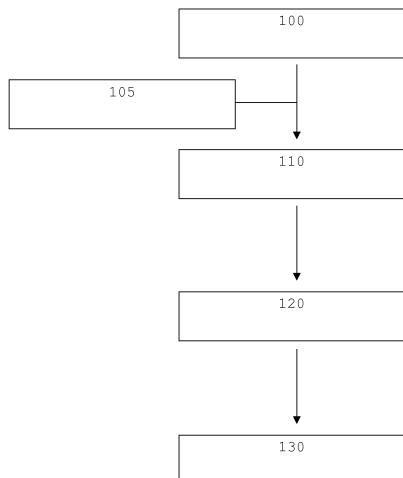


Fig. 9

【図 10】

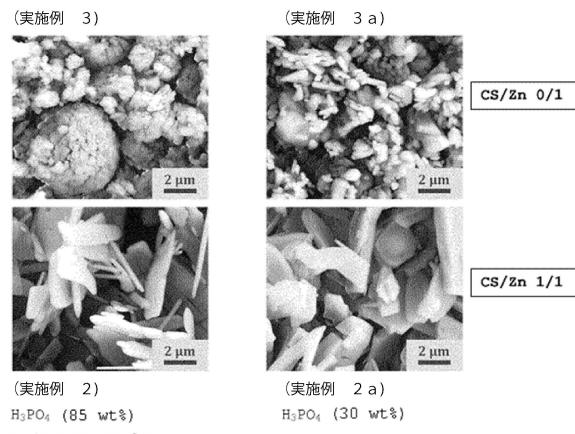


Fig. 10

10

【図 11】

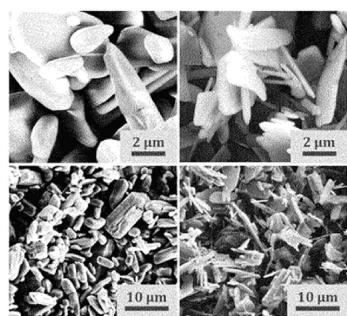


Fig. 11

【図 12】

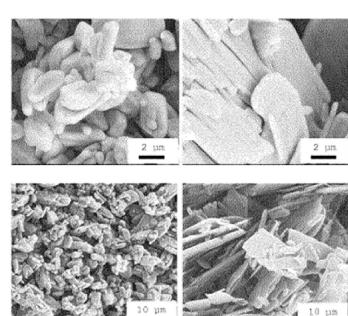


Fig. 12

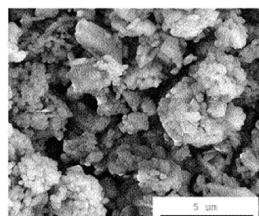
20

30

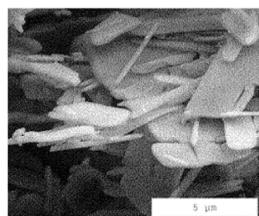
40

50

【図 1 3】



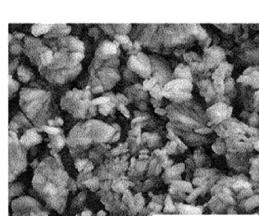
CS/Zn 0/1



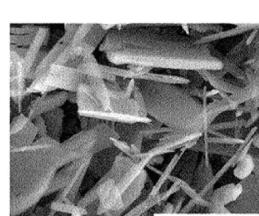
CS/Zn 1/1

Fig. 13

【図 1 4】



CS/Zn 0/1

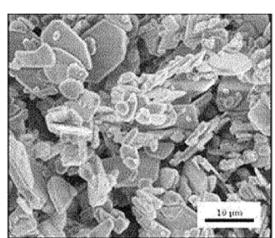
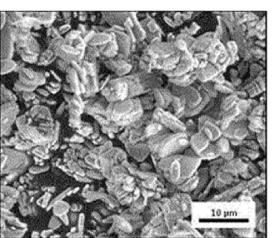
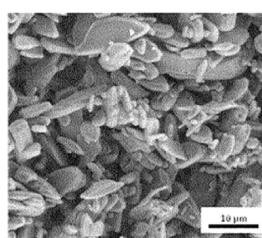


CS/Zn 1/1

Fig. 14

10

【図 1 5】

(実施例 4)
CS/Zn 0/1(実施例 5)
CS/Zn 0.1/1

CS/Zn 0.5/1

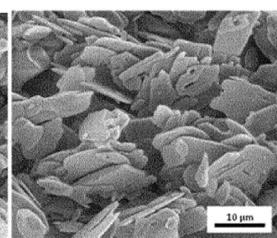
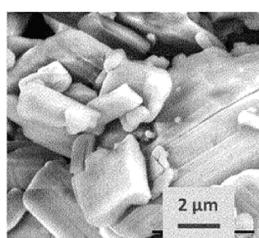
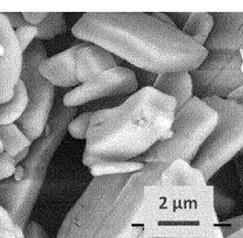
(実施例 6)
CS/Zn 0.8/1

Fig. 15

【図 1 6】

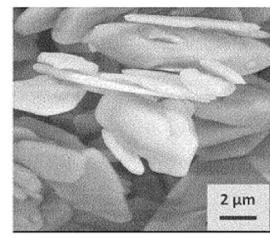


遠心分離 1 回



遠心分離 2 回

実施例 6: Zn/P 1, CS/Zn 0.8/1,



遠心分離 4 回

Na₂HPO₄ (10 wt%)

Fig. 16

20

30

40

50

【図17】

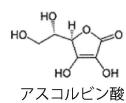
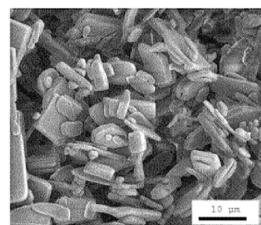
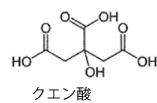
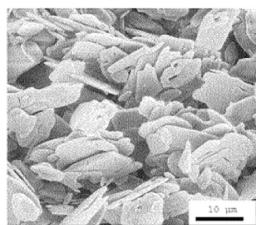
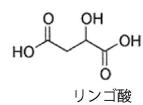
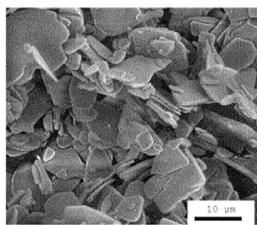
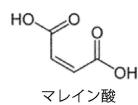
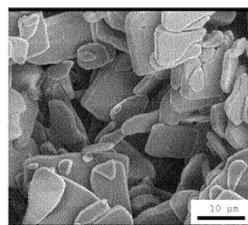
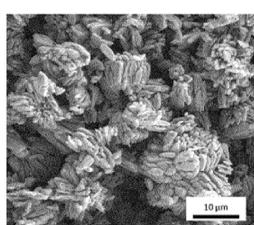
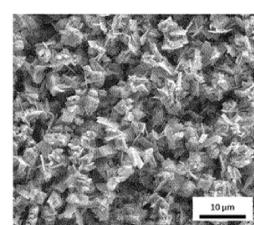


Fig. 17

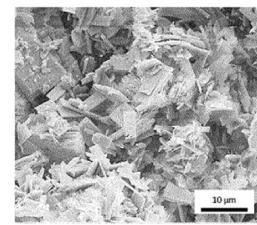
【図18】



Zn/P 1, CS/Zn 0.5/1
DEG/H₂O 0.25 (実施例 9)



Zn/P 1, CS/Zn 0.5/1
DEG/H₂O 3.5 (実施例 7)



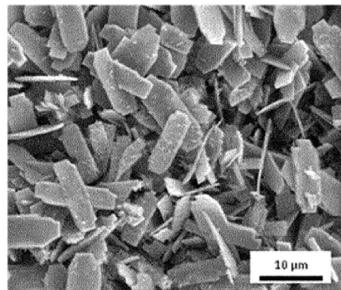
Zn/P 1, CS/Zn 0.5/1
DEG/H₂O 16.9 (実施例 8)

Fig. 18

10

20

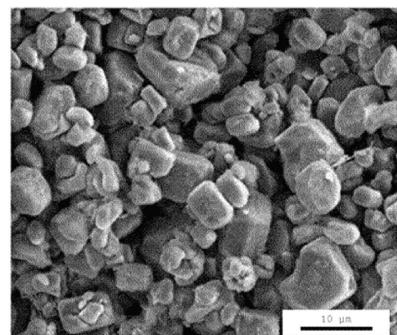
【図19】



Zn/P 1.5
DEG中CS/Zn=0.5/1

Fig. 19

【図20】



(Mn/P = 1.5)
CS/Mn = 0/1 (実施例 18)

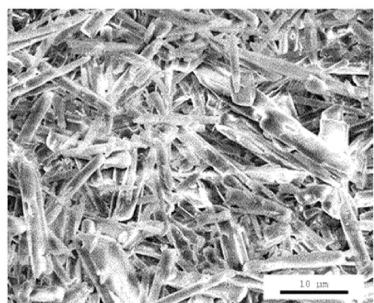
Fig. 20

30

40

50

【図 2 1】



(Mn/P = 1.5)
CS/Mn = 1/1 (実施例 20)
Fig. 21

【図 2 2】

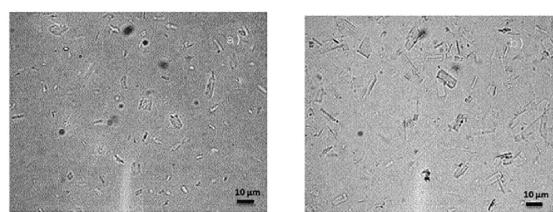


Fig. 22

10

【図 2 3】

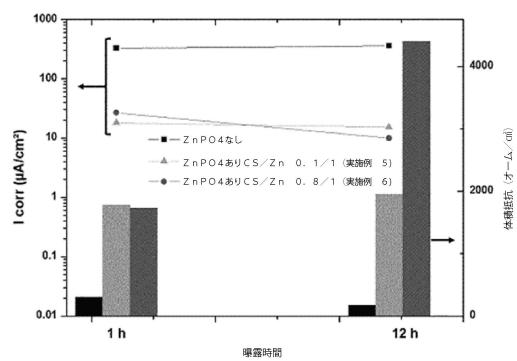


Fig. 23

【図 2 4】

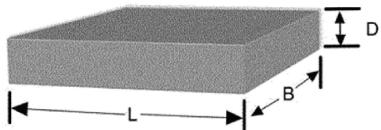


Fig. 24

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

| | | | | |
|---------|----------------|-----|---------|------|
| C 0 9 C | 1/04 (2006.01) | F I | C 0 9 C | 1/04 |
| C 0 9 C | 1/62 (2006.01) | | C 0 9 C | 1/62 |

102
ドイツ(DE)

(72)発明者 ベンツ ディルク

ドイツ国 7 6 8 2 9 ランダウ モルトケシュトラーセ 2 7

(72)発明者 ペーレ エミリー マリー

フランス国 5 7 9 1 5 ヴォヴィレ リュ デ ポミエ 5 アー

合議体

審判長 池渕 立

審判官 佐藤 陽一

審判官 山本 佳

(56)参考文献 特開2000-154010号公報

特開平05-239376号公報

XIE, N. et al., Materials Letters, 2012年, Vol. 82, p. 26-28

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C01B 25/00- 25/46

C01G 1/00- 23/08

C09C 1/00- 3/12

C09D 15/00- 17/00

C23C 22/00- 22/86

C23F 11/00- 11/18, 14/00- 17/00

A61M 36/10- 36/14

A61N 5/00- 5/10

C08K 3/00- 13/08

C08L 1/00-101/14