

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09C 1/40, C01B 25/45	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/01023 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Januar 1992 (23.01.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01244 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juli 1991 (03.07.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 21 086.3 3. Juli 1990 (03.07.90) DE (71) Anmelder: HANS HEUBACH GMBH & CO. KG [DE/DE]; Postfach 1160, Heubachstraße, D-3394 Langelsheim (DE). (72) Erfinder: BITTNER, Annegret ; Am Wiesenhang 19, D-3394 Langelsheim (DE). (74) Anwalt: DEUFEL-HERTEL-LEWALD; Isartorplatz 6, D-8000 München 2 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.</i>
(54) Title: CORROSION-PROTECTION PIGMENTS BASED ON TERTIARY ALKALINE EARTH ALUMINIUM PHOSPHATES, AND A METHOD FOR PRODUCING THEM (54) Bezeichnung: KORROSIONSSCHUTZPIGMENTE AUF DER BASIS VON TERTIÄREN ERDALKALI-ALUMINIUM-PHOSPHATEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG (57) Abstract The invention concerns corrosion-protection pigments based on tertiary alkaline-earth aluminium phosphates, in particular those in which the ratio by atomic weight of alkaline earth to aluminium to phosphorus or phosphate, $x:y:z$, in the formula $AE_xAl_y(PO_4)_z$ is 50-70 % to 5-30 % to 20-50 %. The invention also concerns a method for their preparation by reaction, already known in the art, of phosphoric acid and an alkaline-earth compound which is sufficiently soluble for the purposes of the reaction and an aluminium compound, followed by filtering and drying in the usual way plus, if required, calcination and grinding of the pigment produced. (57) Zusammenfassung Die Erfindung zeigt Korrosionsschutzpigmente auf der Basis von tertiären Erdalkali-Aluminiumphosphaten, insbesondere solche, bei denen das Atomzahlenverhältnis $x:y:z$ der Formel $EA_xAl_y(PO_4)_z$ von Erdalkali zu Aluminium zu Phosphor bzw. Phosphat 50 - 70 % zu 5 - 30 % zu 20 - 50 % beträgt sowie das Verfahren zu ihrer Herstellung durch in an sich bekannte Umsetzung mit Phosphorsäure und einer zur Umsetzung damit hinreichend löslichen Erdalkaliverbindung und Aluminiumverbindung, Abfiltrieren des ausgefallenen Pigmentes in üblicher Weise sowie Trocknen, ggfs. Calcinieren und ggfs. Vermahlen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

1 Korrosionsschutzpigmente auf der Basis von tertiären
Erdalkali-Aluminium-Phosphaten und Verfahren zu ihrer Herstellung

Phosphathaltige Korrosionsschutzpigmente insbesondere
5 Zinkphosphat werden heute als Pigmente für
Korrosionsschutzbeschichtungen eingesetzt, da sie gute
korrosionsinhibierende Eigenschaften aufweisen.

Durch die Umweltschutzgesetzgebung ist die Verwendung von
10 schwermetallhaltigen Pigmenten insofern eingeschränkt, da
bei der Abfallbeseitigung und beim Abwasser aus den
Produktionsstätten der Lackhersteller oder anfallendes
Wasser bei der Verarbeitung (Spritzkabinen),
Schwermetallgehalte bestimmte Grenzwerte nicht überschreiten
15 dürfen. Um z.B. zu verhindern, daß Zink ins Abwasser
gelangt, müssen entsprechende technische Maßnahmen getroffen
werden, die mit Kosten verbunden sind. So zeigen zwar die
Aluminiumzinkphosphathydrate bzw. die basischen
Aluminiumzinkphosphathydrate gemäß europ. Patent 0 054 267
20 eine verminderte Zinklöslichkeit, jedoch ist es immer noch
schwierig, die vorgeschriebenen Grenzwerte einzuhalten.

Neben den Phosphaten auf der Basis von Schwermetallen werden
in der Patentliteratur auch sekundäre Phosphate der
25 Erdalkalimetalle als Korrosionsschutzpigmente beschrieben.
Die Wirksamkeit ist jedoch nicht mit z.B. Zinkphosphat
vergleichbar. So werden z.B. Calcium- oder
Magnesiumhydrogenphosphate in dem europ. Patent 0028 290
dadurch verbessert, daß Zinkoxid zugemischt wird, während
30 die aus der DE-PS 37 31 737 bekannten
Korrosionsschutzpigmente auf der Basis von
Erdalkalihydrogenphosphaten mit einem Gehalt an
Erdalkalicarbonaten in erster Linie Schutz gegen
Filiformkorrosion auf Aluminium bieten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Entwicklung von
1 schwermetallfreien Phosphatpigmenten auf
Erdalkalimetallbasis, die in Korrosionsschutzbeschichtungen
allgemein, also auch bei Stahl, einsetzbar sind und eine
bessere Wirksamkeit aufweisen als die bekannten
5 Zink-Phosphate. Bei der Korrosionsschutzprüfung von
Phosphatpigmenten in einer praxisüblichen Grundbeschichtung
wurde festgestellt, daß Phosphate auf der Basis von
Magnesium und/oder Calcium in Verbindung mit Aluminium
bessere Korrosionsschutzeigenschaften aufweisen als
10 sekundäre Phosphate auf der Basis von Calcium oder Magnesium
und tertiäre Phosphate auf der Basis von Magnesium, Calcium
und Zink.

Demgemäß wird die gestellte Aufgabe durch
15 Korrosionsschutzpigmente auf der Basis von tertiären
Erdalkali-Aluminium-Phosphaten gelöst, wobei aus praktischen
Gründen natürlich nur Magnesium und Calcium als Erdalkalien
in Frage kommen.

20 Diese Korrosionsschutzpigmente werden in an sich bekannter
Weise aus in Phosphorsäure hinreichend löslichen Erdalkali-
und Aluminiumverbindungen sowie Phosphorsäure, z.B.
Erdalkalihydroxid oder -carbonat, Aluminiumhydroxid und
Phosphorsäure, bei vorzugsweise leicht erhöhter Temperatur
25 hergestellt, wobei ein Mischkristall aus Aluminiumphosphat
mit Erdalkaliphosphat entsteht. Für das Erdalkaliphosphat
konnte im Falle von Calcium röntgenkristallographisch
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
(Hydroxylapatit) nachgewiesen werden. Bei erhöhten Al-
30 und/oder Erdalkaligehalten kann noch Aluminiumoxidhydrat
und/oder Erdalkalihydroxid vorliegen. Die entstandenen
Pigmente werden abfiltriert und in üblicher Weise getrocknet
und vorzugsweise, je nach Verwendungszweck, auch vermahlen.
Die Trocknung erfolgt vorzugsweise bei 100 bis 110°C, z.B.
35 ca. 105°C. Gewünschtenfalls kann auch calciniert werden,
wobei eine Temperatur von mindestens etwa 150°C häufig
ausreicht, jedoch kann auch eine Calciniertemperatur von
etwa 600°C oder höher angewandt werden.

1 Wie erwähnt kommen aus praktischen Gründen nur Magnesium und
Calcium in Frage. Der Einfachheit halber wird jedoch auch im
folgenden der Ausdruck Erdalkalien, abgekürzt EA, benutzt,
auch wenn nur diese zwei Erdalkalien von Interesse sind.

5

Die Pigmente können durch die Formel $EA_x Al_y (PO_4)_z$
ausgedrückt werden. Im folgenden wird das Verhältnis $x:y:z$
das Atomverhältnis oder Atomzahlenverhältnis genannt, das so
auch durch die Formel $EA_x Al_y P_z$ ausgedrückt werden
10 kann. Es sei ausdrücklich wiederholt, daß hierbei nicht die
Atomgewichte eingehen sondern, wie in der chemischen
Schreibweise von Formeln üblich, nur die Zahl der Atome oder
Atomgruppen (wie PO_4 , das bei dieser Ausdrucksweise
natürlich ebensogut nur durch P ausgedrückt werden kann).

15 Die Zusammensetzung kann dann durch den Prozentsatz der
Einzelkomponenten an der Gesamtzahl aller Komponenten in
Prozent ausgedrückt werden. Als Beispiel sei das
Mischkristall $Ca_3(PO_4)_2 \cdot AlPO_4$
 $= Ca_3 Al(PO_4)_3$ erwähnt, bei dem ein Atom- oder
20 Atomgruppenverhältnis von 3 Ca zu 1 Al zu 3 P bzw. PO_4
vorliegt. Die Prozentzahl der Einzelkomponenten beträgt dann
43 % Ca, 14 % Al und 43 % P bzw. PO_4 .

25 In dem erfindungsgemäßen Korrosionsschutzpigment auf der
Basis von tertiären Erdalkalialuminiumphosphaten beträgt das
Verhältnis der drei Komponenten Erdalkali zu Aluminium zu
Phosphor, ausgedrückt im oben definierten Atomverhältnis $x :$
 $y : z$, ganz allgemein 40 bis 70 % Erdalkali zu 5 bis 30 %
Aluminium zu 20 bis 50 % Phosphor bzw. Phosphat, wobei
30 natürlich solche Mengen gewählt werden, daß jeweils 100 %
vorliegen. Vorzugsweise beträgt dieses Verhältnis 40 - 65 %
Erdalkali zu 7 - 25 % Aluminium zu 25 - 45 % Phosphor und
ganz besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 50 bis 65 %
Erdalkali zu 8 - 15 % Aluminium zu 25 - 35 % Phosphor.

35

- 1 Man sieht also, daß beim besonders bevorzugten Bereich relativ mehr Erdalkali im Vergleich zu sowohl Aluminium als auch Phosphor vorliegt. Die Korrosionsschutzwirkung ist also beim Vorliegen einer relativ größeren Menge an Magnesium und Calcium im Verhältnis zu Aluminium und Phosphor besser, liegt jedoch auch schon im Rahmen des allgemeinen Verhältnisses deutlich über der Korrosionsschutzwirkung von z.B. Zinkphosphat.
- 5
- 10 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung und zeigen die Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfung.

Beispiel 1

- 15 Durch die Umsetzung von Magnesiumoxid und/oder Magnesiumcarbonat sowie Aluminiumhydroxid in wässriger 10-40%iger Suspension mit üblicher technischer Phosphorsäure (ca. 75 Gew.-%) entsteht ein Magnesium-Aluminiumphosphathydrat.
- 20 Es werden 1 Mol Magnesiumoxid und 0,2 Mol Aluminiumhydroxid mit 0,6 Mol kommerzieller technischer Phosphorsäure (ca. 75 Gew.-%) eingesetzt. Die Reaktion erfolgte unter leichtem Erwärmen, so daß, ausgehend von Raumtemperatur, sich je nach
- 25 Größe des Ansatzes eine Temperatur von 30 - 60 °C einstellt, bei der die Umsetzung erfolgt. Es entsteht ein Magnesium-Aluminiumphosphathydrat, dessen Atomverhältnis von Magnesium zu Aluminium zu Phosphor 1,66 : 0,33 : 1 beträgt, also in Prozent ausgedrückt 56 % zu 11 % zu 33 %. Das im
- 30 Reaktionsansatz erhaltende Pigment wird in üblicher Weise abfiltriert, getrocknet und je nach Verwendungszweck, wenn nötig, vermahlen. Die Trocknung bei den Ansätzen der Beispiele erfolgte jeweils bei 105°C. Es kann gewünschtenfalls auch calciniert werden.

1 Beispiel 2

Durch die Umsetzung von Calciumhydroxid und Aluminiumhydroxid in 10 - 40 Gew.-%iger wässriger Suspension mit üblicher technischer konzentrierter Phosphorsäure (75 Gew.-%) entsteht ein Calcium-Aluminiumphosphathydrat.

Es werden 1 Mol Calciumhydroxid und 0,16 Mol Aluminiumhydroxid mit 0,5 mol Phosphorsäure (75 %ig) bei Temperaturen von 30 - 60°C umgesetzt. Es entsteht ein Aluminiumphosphat als Mischkristall mit Calciumphosphat, das röntgenkristallographisch aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, Röntgenkartei Nr. 18-303, Ausgabe 1986 oder bzw. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (Hydroxylapatit, Röntgenkartei Nr. 9-436, Ausgabe 1986) besteht. Das Atomverhältnis von Calcium zu Aluminium zu Phosphor beträgt 2 : 0,3 : 1. Das ausgefallene Pigment wird wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Es kann auch ein Gemisch von Erdalkalien bei den Erdalkali-Aluminiumphosphaten vorliegen, in dem ein Gemisch der Erdalkaliverbindungen eingesetzt wird.

In entsprechender Weise kann man, statt die Phosphorsäure zur Suspension des Erdalkalihydroxids oder -carbonats und des Aluminiumhydroxids zuzugeben, z.B. das Aluminiumhydroxid in der Phosphorsäure lösen und dann diese Komponente zur Suspension der Erdalkaliverbindung geben und umgekehrt die Suspension der Erdalkaliverbindung in die Reaktionsmischung aus Aluminiumhydroxid und Phosphorsäure geben. Als Phosphorsäure wird zweckmäßig die übliche technische Sorte von ca. 75 Gew.-% verwendet, da diese am billigsten ist und den hier gesetzten Reinheitsanforderungen entspricht.

1 In der folgenden Tabelle 1 sind neben den Pigmenten der Beispiele 1 und 2, die dort als Pigment 2 und 5 bezeichnet sind, auch die anderen dort aufgeführten Pigmente in entsprechender Weise zu Beispiel 1 und 2 erhalten worden.

5 Prüfung und Auswertung des Korrosionsschutzverhaltens dieser Pigmente wurden wie folgt durchgeführt:

10 Die Korrosionsschutzpigmente der folgenden Tabelle 1 wurden im Vergleich zu tertiären Magnesium-, Calcium- und Zinkphosphat sowie einem sekundären Calciumphosphat in einer Grundbeschichtung im Salzsprütest und Schwitzwassertest hinsichtlich der Korrosionsschutzwirkung untersucht.

- | | | |
|----|--|---|
| | Bindemittel | : Kurzöliges Alkydharz |
| 15 | PVK/KPVK | : 0,7 |
| | Rezepturbeispiel | : siehe Tab. 2 |
| | Trockenschichtstärke | : 45 +/- 5 µm |
| | Trocknungsbedingungen | : 7 Tage bei Raumtemperatur und 2 h bei 50°C |
| 20 | Korrosionsschutzprüfung | : Salzsprühtest DIN 50021 nach 360h
Schwitzwassertest DIN 50017 nach 500 h |
| | Auswertung | : 30 min. nach der Bewitterung |
| 25 | Zur Beurteilung des Korrosionsschutzverhaltens werden normenübliche Angaben wie Blasenbildung nach DIN 53209 oder ASTM D 714-56, Unterwanderung am Schnitt nach DIN 53167 oder ASTM D 1654-75 und Korrosion auf der Metalloberfläche nach ASTM D 610-68 nach dem beigefügten Auswertungsschema der | |
| 30 | Tabellen 3 und 4 je einer Bewertungsnote zugeordnet, und zu einer Gesamtbewertung (Bewertungszahl) zusammengefaßt (100 = bester Korrosionsschutzwert, 0 = schlechtester Korrosionsschutzwert). | |
| 35 | Um eine genaue Beurteilung der Unterrostung vorzunehmen wurden die Beschichtungen nach der Bewitterung vom Untergrund mit Methylenchlorid abgebeizt. | |

7

TABELLE 1
KORROSIONSSCHUTZPRÜFUNG - ERGEBNISSE DER KURZZEITBEWITTERUNG

		Bewertungszahlen (BWZ)			
		Atomver- hältnis x:y:z	SS DIN 50021 Blasen- bildung ASTM D 714-56 Unter- wanderung ASTM D 1654-74 (in mm)	Unter- rostung ASTM D 610-68 (in %)	BWZ
					KK DIN 50017 Blasen- bildung ASTM D 714-56 Unter- rostung ASTM D 610-68 (in %)
	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot x H_2O$		80 (8F) 65 (2)	20 (33)	46 50 (6M) 0 (50)
	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot x H_2O$		80 (8F) 70 (1,5)	20 (33)	48 65 (4F) 0 (50)
	$CaHPO_4 \cdot x H_2O$		65 (4F) 35 (8)	20 (33)	35 45 (0) 0 (50)
	$Ca_5(PO_4)_3OH$		65 (4F) 80 (1)	20 (33)	46 45 (4M) 0 (50)
Pig.1	$Mg_xAl_y(PO_4)_z \cdot n H_2O$	1 : 0,3:1	70 (<4F) 80 (1)	20 (33)	48 55 (8M) 20 (33)
Pig.2	"	1,66:0,3:1	70 (<4F) 70 (1,5)	60 (10)	65 55 (8M) 40 (16)
Pig.3	$Ca_xAl_y(PO_4)_z \cdot n H_2O$	1 : 0,3:1	60 (2-4F) 65 (2)	20 (33)	41 70 (6F) 0 (50)
Pig.4	"	1,7 : 0,3:1	70 (6F) 65 (2)	70 (3)	69 55 (8M) 60 (10)
Pig.5	"	2 : 0,3:1	60 (2-4F) 70 (1,5)	40 (16)	53 30 (6MD) 60 (10)
Pig.6	"	2,5 : 0,3:1	65 (4F) 35 (8)	20 (33)	35 65 (4F) 0 (50)
Pig.7	"	2 : 0,4:1	60 (2-4F) 80 (1)	70 (3)	70 35 (8MD) 60 (10)
Pig.8	"	2 : 0,8:1	70 (<4F) 80 (1)	60 (10)	68 55 (8M) 40 (16)

Bei der Korrosionsschutzprüfung im Salzsprühtest wurde mit den neuen Korrosionsschutzpigmenten im Vergleich zu sekundären Calciumphosphat und tertiären Magnesium-, Calcium- und Zinkphosphaten bessere Korrosionsschutzeigenschaften festgestellt. Insbesondere wurde die Unterrostung auf der Metalloberfläche deutlich verringert.

Im Schwitzwassertest konnte für die neuen Pigmente ebenfalls eine Verringerung der Unterrostung erzielt werden, wie die vorstehende Tabelle 1 mit den Ergebnissen der Kurzzeitbewitterung zeigt.

Im folgenden werden in Tab. 2 die Rezeptur für die Herstellung einer Grundierung und zwar anhand des Pigments 4 als Beispiel, sowie in Tab. 3 und 4 das Auswertungsschema für die Ergebnisse der Tabelle 1 angegeben.

Rezeptur:

TABELLE 2

Gewichtsteile in %	
Kurzöliges Alkydharz, 60 %ig (34 % spezielle Fettsäuren)	46,8
Modifizierter Montmorillonit als Antiabsetzmittel	0,4
Glykolether	1,7
Xylol	11,3
Calciumoktoat 10 % Ca	0,1

Bindemittel,
Lösungsmittel und
Additive vormischen

- 9 -

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Pigment 4	5,4	
Natürliches Bariumsulfat	17,4	In der Perlmühle dispergieren
Magnesiumsilikat	9,8	
Titand d Rutil	5,6	
Bleifreies Sikkativ	1,2	Nacheinander ge- trennt unterrühren
Antioxidantien	0,3	
	100,0	
PVK in %	= 31	
PVK/KPVK	= 0,7	
Festkörper in %	= 67	

AUSWERTUNGSSHEMA

TABELLE 3

Bewertungszahl	Blasenbildung (Blasengrad) ASTM D 714-56	Unterwanderung am Schnitt in mm ASTM D 1654-74
100 - 90	-	0 - 0,4
90 - 60	8 F - 2 F	0,8 - 3,2
55 - 40	8 M - 2 M	4,8 - 6,4
35 - 20	8 MD - 2 MD	9,5 - 12,7
15 - 0	8 D - 2 D	15,9 - 25

TABELLE 4

Bewertungszahl		Korrosion des Untergrundes ASTM D 610-68
100	sehr gut	Keine Korrosion oder weniger als 0,01 %
80	gut	Punktförmige Korrosion, aber weniger als 1-3 %
60	gut-mäßig	10 % Korrosion auf der Fläche
40	mäßig	16 % " " " "
20	schlecht	33 % " " " "
0	sehr schlecht	50 % " " " "

Gesamtbewertung

Zur Ermittlung der Gesamtbewertung nach der Salzsprühstest- und Schwitzwassertestbewitterung werden die Bewertungsnoten summiert und durch 4 bzw. 3 dividiert, wobei die in TABELLE B aufgeführten Bewertungszahlen aufgrund der größeren Bedeutung doppelt gewichtet werden.

1

Patentansprüche

- 5 1. Korrosionsschutzpigmente auf der Basis von tertiären Erdalkali-Aluminium-Phosphaten.
- 10 2. Korrosionsschutzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Atomzahlenverhältnis $x:y:z$ der Formel $EA_xAl_y(PO_4)_z$ von Erdalkali zu Aluminium zu Phosphor bzw. Phosphat 50 - 70 % zu 5 - 30 % zu 20 - 50 % beträgt.
- 15 3. Korrosionsschutzpigmente nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis $x:y:z$ 40 - 65 % zu 7 - 25 % zu 25 - 35 % beträgt.
- 20 4. Korrosionsschutzpigmente nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis $x:y:z$ 50 - 65 % zu 8 - 15 % zu 25 - 35 % beträgt.
- 25 5. Korrosionsschutzpigmente nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Erdalkali-Phosphat Calcium- und/oder Magnesium-Phosphat vorliegt.
- 30 6. Korrosionsschutzpigment nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zahlenverhältnis Erdalkaliatome zu Phosphoratomen (bzw. Phosphat) 1 - 2,5 : 1 und der Aluminiumanteil im Verhältnis zum Erdalkalianteil, wiederum ausgedrückt als Zahlenverhältnis der Atome, 0,3 : 1 - 3,5 beträgt.

- 1 7. Verfahren zur Herstellung der Korrosionsschutzpigmente
nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
mit Phosphorsäure eine zur Umsetzung damit hinreichend
5 lösliche Erdalkaliverbindung und Aluminiumverbindung
umsetzt und das entstandene Pigment in üblicher Weise
abfiltriert, trocknet und ggfs. vermahlt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Ausgangsmaterial Erdalkalihydroxid oder-carbonat
10 und Aluminiumhydroxid sowie übliche technische
Phosphorsäure verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet,
daß man das Pigment in üblicher Weise bei einer
15 Temperatur über 100°C, z.B. etwa 105°C, trocknet und
ggfs. bei einer Temperatur von etwa 150°C oder höher
calciniert.

20

25

30

35

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 12. Dezember 1991 (12.12.91) eingegangen;
ursprünglicher Anspruch 1 durch geänderten
Anspruch 1 ersetzt; ursprüngliche Ansprüche 4-9 durch
geänderte Ansprüche 2-7 ersetzt
(2 Seiten)]

1. Korrosionsschutzpigmente auf der Basis von tertiären Erdalkali-Aluminium-Phosphaten bestehend aus Mischkristallen, also Aluminiumphosphat und Erdalkaliphosphat der fiktiven Formel $EA_xAl_y(PO_4)_z$, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von x:y:z 40 bis 65 % zu 7 bis 25 % zu 25 bis 45 % beträgt.
2. Korrosionsschutzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis x:y:z 50 - 65 % zu 8 - 15 % zu 25 - 35 % beträgt.
3. Korrosionsschutzpigmente nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Erdalkali-Phosphat Calcium-und/oder Magnesium-Phosphat vorliegt.
4. Korrosionsschutzpigment nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zahlenverhältnis Erdalkaliatome zu Phosphoratomten (bzw. Phosphat) 1 - 2,5 : 1 und der Aluminiumanteil im Verhältnis zum Erdalkalianteil, wiederum ausgedrückt als Zahlenverhältnis der Atome, 0,3 : 1 - 3,5 beträgt.

- 1 5. Verfahren zur Herstellung der Korrosionsschutzpigmente
nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
mit Phosphorsäure eine zur Umsetzung damit hinreichend
5 lösliche Erdalkaliverbindung und Aluminiumverbindung
umsetzt und das entstandene Pigment in üblicher Weise
abfiltriert, trocknet und ggfs. vermahlt.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Ausgangsmaterial Erdalkalihydroxid oder-carbonat
und Aluminiumhydroxid sowie übliche technische
Phosphorsäure verwendet.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet,
daß man das Pigment in üblicher Weise bei einer
Temperatur über 100°C, z.B. etwa 105°C, trocknet und
ggfs. bei einer Temperatur von etwa 150°C oder höher
calciniert.

20

25

30

35

IN ARTIKEL 19 GENANNT ERKLÄRUNG

Als Stand der Technik werden die folgenden ~~Druckschriften~~ genannt:

ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, Band 302, Heft 3-4, Nov. 1959, Verlag J.A. Barth (Leipzig), O. SCHMITZ-DUMONT et al.; "Über ternäre Aluminiumphosphate mit zweiwertigen Kationen", S. 121-135, 121 "Inhaltsübersicht" und S. 132, Abs. 3 (D1).

US,A,4883533 (J.A. KOSIN et al.) 28. Nov. 1989, Beispiel 2 und Patentansprüche 1,3 (D2).

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, Nr. 26, 29. Dez. 1975, S. 197, Zusammenfassung Nr. 209088t, und JP,A,75048023 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS), 28. April 1975, Zusammenfassung (D3).

In den neuen Anspruch 1 wurde ein bestimmter Gehalt an Erdalkali bzw. Aluminium bzw. PO_4 aufgenommen.

Das in (D1) beschriebene Calcium-Aluminiumhydrogenphosphat weist 9,1 Mol-% Ca, 18,2 Mol-% Al, 36,36 Mol-% Wasserstoff und 36,36 Mol-% Phosphat auf (vgl. (D1), S. 123, Abs. 2, dritt- und vorletzte Zeile). Ferner weist wasserfreies Overit 17,6 Mol-% Ca, 35,3 Mol-% Al und 47,1 Mol-% PO_4 auf. Darüberhinaus weist eine unter die Formel $\text{Me}_3/\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ fallende Verbindung 19,4 Mol-% Erdalkali, 25,8 Mol-% Al, 38,7 Mol-% PO_4 und 16,1 Mol-% H_2O und ohne Berücksichtigung von H_2O 23,1 Mol-% Erdalkali, 30,8 Mol-% Al und 46,2 Mol-% PO_4 auf (vgl. (D1), S. 123, dritt-letzte Zeile).

In (D2) wird eine Verbindung $x\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{PO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ beschrieben, wobei x 2,5 bis 4,5, y 1 bis 2 und z 7 bis 10 ist (vgl. (D2), Spalte 2, Zeile 34 und Spalte 3, Zeile 51). Ohne Wasser ergeben sich 45,5 bis 55,56 Mol-% Mg, 22,22 bis 36,36 Mol-% Al und 18,18 bis 22,22 Mol-% PO_4 , jeweils für die untere bzw. obere angegebene Grenze für x und y, und mit Wasser ergeben sich für die untere Grenze 20 Mol-% MgO, 16 Mol-% Al, 8 Mol-% PO_4 und 56 Mol-% H_2O und für die obere Grenze 24,3 Mol-% MgO, 10,8 Mol-% Al, 10,8 Mol-% PO_4 und 54 Mol-% H_2O .

(D3) beschreibt für eine anorganische Härtungsmasse für Beton als Zwischenprodukte modifizierte Phosphate aus Phosphorsäure und/oder Phosphaten mit Aluminium und/oder Verbindungen davon und Metallen der Gruppe IIA oder Verbindungen davon, wobei das bevorzugte Aluminium zu Phosphatverhältnis 1 : 7 bis 7 : 10 und das Erdalkali zu Phosphatverhältnis 1 : 7 bis 7 : 10 für Beryllium oder Magnesium ist und 1 : 9 bis 2 : 3 für Calcium, Strontium oder Barium. Das Beispiel zeigt 165 Teile 39 %-ige H_3PO_4

+ 59 Teile $\text{Al}(\text{OH})_3$ und 28 Teile MgO mit 100 Teilen Wasser. Das gibt eine Zusammensetzung (ohne Wasser) von 31,1 Mol-% Magnesium, 33,8 Mol-% Al und 35,1 Mol-% Phosphat.

Somit fällt keine der in (D1) - (D3) beschriebenen Verbindungen unter den neuen Anspruch 1. Auch gehen aus (D1) - (D3) keine Hinweise hervor, die im neuen Anspruch 1 spezifizierten Verbindungen als Korrosionsschutzmittel zu verwenden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01244

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 09 C 1/40 C 01 B 25/45		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵ C 09 C C 01 B		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, volume 302, issue 3-4, November 1959, published by J.A. Barth, (Leipzig, DD) O.SCHMITZ-DUMONT et al.: "Über ternäre Aluminiumphosphate mit zweiwertigen Kationen", pages 121-135, see page 121, "Inhaltsübersicht"; page 132, paragraph 3	1,7
X	US, A, 4883533 (J.A. KOSIN et al.) 28 November 1989, see example 2; claims 1,3	1,7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, volume 83, No 26, 29 December 1975, page 197, abstract No 209088t, (Columbus, Ohio, US), & JP, A, 75048023 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS) 28 April 1975, see the whole abstract	1,7

[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
16 September 1991 (16.09.91)	10 October 1991 (10.10.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. .**

EP 9101244

SA 48897

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/10/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4883533	28-11-89	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/01244

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.C1.5 C 09 C 1/40 C 01 B 25/45		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.C1.5	C 09 C C 01 B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, Band 302, Heft 3-4, November 1959, Verlag J.A. Barth, (Leipzig, DD), O. SCHMITZ-DuMONT et al.: "Über ternäre Aluminiumphosphate mit zweiwertigen Kationen", Seiten 121-135, siehe Seite 121, "Inhaltsübersicht"; Seite 132, Absatz 3 ---	1,7
X	US,A,4883533 (J.A. KOSIN et al.) 28. November 1989, siehe Beispiel 2; Patentansprüche 1,3 ---	1,7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, Nr. 26, 29. Dezember 1975, Seite 197, Zusammenfassung Nr. 209088t, (Columbus, Ohio, US), & JP,A,75048023 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS) 28. April 1975, siehe die ganze Zusammenfassung -----	1,7
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16-09-1991		10. 10. 91
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten MISS T. MORTENSEN

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9101244
SA 48897

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01/10/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4883533	28-11-89	Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82