

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
30. Juni 2016 (30.06.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2016/102265 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C23C 22/36 (2006.01) C09C 1/04 (2006.01)  
C01B 25/37 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/079960
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Dezember 2015 (16.12.2015)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2014 119 472.1  
22. Dezember 2014 (22.12.2014) DE
- (71) Anmelder: LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE  
MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH [DE/DE];  
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken (DE).
- (72) Erfinder: ALBAYRAK, Sener; Waldwiese 13, 66123  
Saarbrücken (DE). BECKER-WILLINGER, Carsten;  
Saarbrücker Str. 102, 66130 Saarbrücken (DE). BENTZ,  
Dirk; Moltkestr. 27, 76829 Landau (DE). PERRE, Emilie  
Marie; 5a, rue des Pommiers, 57915 Woustwiller (FR).
- (74) Anwalt: PATENTANWÄLTE GIERLICH &  
PISCHITZIS PARTNERSCHAFT MBB;  
Gerbermühlstraße 11, 60594 Frankfurt am Main (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ANISOTROPIC ZINC PHOSPHATE PARTICLES AND ZINC METAL MIXED PHOSPHATE PARTICLES AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ANISOTROPEN ZINKPHOSPHAT-PARTIKELN UND ZINK-METALL-MISCHPHOSPHATPARTIKELN UND IHRE VERWENDUNG

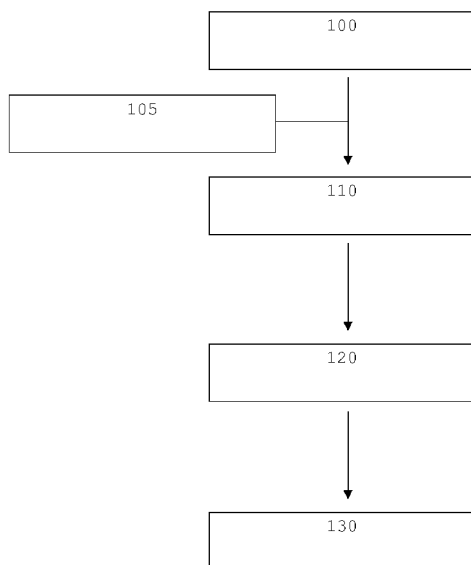


Fig. 9

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing anisotropic zinc phosphate particles and zinc metal mixed phosphate particles, particles having an orthorhombic crystal structure and a platelet-type particle morphology being obtained from a composition comprising at least one phosphate compound; at least one zinc compound and at least one chelate complexing agent having at least two oxygen-containing groups and at least one solvent.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von anisotropen Zinkphosphat-Partikeln und Zink-Metall-Mischphosphatpartikeln, bei dem aus einer Zusammensetzung umfassend mindestens eine Phosphatverbindung; mindestens eine Zinkverbindung und mindestens einen Chelatkomplexbildner mit mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen und mindestens ein Lösungsmittel, Partikel mit orthorhombischer Kristallstruktur und plättchenförmiger Partikelmorphologie erhalten werden.

WO 2016/102265 A1



**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verfahren zur Herstellung von anisotropen Zinkphosphat-  
Partikeln und Zink-Metall-Mischphosphatpartikeln und ihre Ver-  
wendung

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aniso-  
tropen Zinkphosphat-Partikeln und Zink-Metall-  
5 Mischphosphatpartikeln und ihre Verwendung.

Zinkphosphate in disperser Phase finden breite Anwendung im Be-  
reich des Korrosionsschutzes, insbesondere für niedrig legierte  
Stähle. Zink-Metall-Mischphosphate werden zum einen in mikro-  
10 skaliger Form als pigmentförmige Additive in Lacken verwendet.  
Sie besitzen zumeist eine breite Partikelgrößenverteilung und  
sind uneinheitlich bezüglich ihrer Partikelform sowie ihres Ag-  
glomerationszustandes. Aufgrund der Dimensionen der vorhandenen  
Agglomerate im Mikrometerbereich lassen sie sich beispielsweise  
15 nicht unter Erhalt der optischen Transparenz in Klarlacken dis-  
pergieren. Zusätzlich wird die Dispergierung in organischen La-  
cken durch die Hydrophilie der Zink-Phosphat-Oberfläche er-  
schwert, welche eine an das Bindemittel angepasste spezifische  
Oberflächenmodifizierung erforderlich macht, die wiederum in

einem zusätzlichen Prozessschritt erfolgen muss. Zum anderen werden Zink-Metall-Mischphosphate weiterhin als wässrige Dispersionen zur Vorbehandlung von Stahlsubstraten mit dreidimensionaler Oberfläche über Tauchbeschichtungsverfahren eingesetzt. Darunter fallen der direkte Einsatz der Phosphate als Korrosionsschutz-Primer über stromlose Abscheidungsverfahren und ihre Verwendung als Additiv in Elektrotauchlacken. Weiterhin werden Zinkphosphate als Zemente in der Dentaltechnik eingesetzt.

10

DE1815112 [Hoechst] beschreibt einen Phosphathärter in pigmenthaltigen, alkali-silikat-basierten Anstrichfarben enthaltend Zink-, Eisen-, Blei-, Magnesiumphosphate und Mischungen derselben beinhaltend einem nachgeschalteten Temperprozess bei 550-

15

900 °C. Die Zusammensetzungen besitzen ein Phosphoroxid:Eisenoxid-Verhältnis von 1:1-3:1. Bei den angegebenen Temperaturen lässt sich ein Zusammensintern der Primärpartikel nicht verhindern, so dass die erhaltenen Partikel stark agglomeriert vorliegen und nicht mehr vollständig redispergierbar sind. Sie sind damit für optische Anwendungen nicht geeignet.

20

DE2842150 [Hoechst] beansprucht ein Verfahren zur Herstellung fein verteilter Zinkphosphate ausgehend von Zinkoxid und Phosphorsäure in äquimolarem Verhältnis unter Einwirkung von Ultraschall (10-100 kHz, 1-50 kW/m<sup>3</sup>) in Wasser und anschließender Sprühtrocknung. Der letzte Schritt beinhaltet das Problem der Partikelagglomeration. Der Begriff „feinverteilt“ wird definiert über eine Partikelgröße < 25 µm. Eine spezielle Oberflächenmodifizierung der Teilchen wird nicht vorgenommen.

30

DE3046697 A1 [Heubach] beansprucht Metalloxid, -phosphat, -molybdat sowie -chromat-Korrosionsschutzpigmente enthaltend Zink, Aluminium, Eisen, Erdalkalimetall, Chrom, Blei oder Titan

als Metallkomponente, welche in wässriger Lösung bei 70-80 °C mit Phthalsäure bzw. Phthalsäureanhydrid behandelt werden. In ähnlicher Weise umfassen DE3605526A1 [Heubach] entsprechende Korrosionsschutzpigmente und deren Verwendung sowie DE3731737A1 [Heubach] solche auf Basis von Erdalkalihydrogenphosphat, insbesondere mit Magnesium bzw. Strontium. Alle genannten Partikelarten besitzen eine breite Partikelgrößenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße im Mikrometerbereich. Die kleinere Fraktion der Partikel reicht mit der Größenverteilung bis in den Submikrometerbereich. Die Partikel sind unförmig bis kugelförmig.

US 5030285 [Colores Hispania] beschreibt sphärische Zinkphosphat- / Eisenphosphat-Partikel als korrosions-inhibierendes Pigment hergestellt über eine Sulfatroute bei pH 7 / 80 °C mit einer Partikelgröße zwischen 0,5 µm und 5 µm. Der Kristallinitätsgrad des enthaltenen Zinkphosphats beträgt 10-70 %. Der amorphe Anteil enthält Eisenphosphat im Molverhältnis Zn:Fe 1:0,001 bis 1:0,3.

US 5137567 [Colores Hispania] beschreibt sphärisches Zinkphosphat-Dihydrat sowie - Tetrahydrat als korrosions-inhibierendes Pigment, welches 0,5 % bis 6 % Zinkoxid als Nebenbestandteil enthält. Die Synthese erfolgt ausgehend von Zinkoxid bei pH 7 durch Zugabe von Ammonium-chlorid-gepuffertes Phosphorsäure.

EP 0896641 B1/ DE 69706161 T2 [PPG] beansprucht eine wässrige, saure Zusammensetzung zur Ausbildung einer Zinkphosphat und Wolfram enthaltenden Beschichtung auf einem Metallträger, enthaltend neben Zink- und Phosphationen sowie Wolfram auch einen Beschleuniger, ausgewählt aus einer aus einem Oxim, aus Mischungen eines Oxims mit Hydroxylaminsulfat bestehenden Gruppe sowie zusätzlich gegebenenfalls Fluorid-, Mangan-, Calcium-

bzw. Magnesium-Ionen. Die Beschichtungszusammensetzung eignet sich aufgrund ihrer Ausführung bevorzugt zum Schutz von Aluminiumsubstraten.

5 US 4153479 [Oxy Metal Industries] beschreibt eine wässrige saure, Oxidationsmittel- und Alkalimetall-freie Zinkphosphat-Lösung ausgehend von Phosphorsäure und Zinkoxid, -hydroxid oder -carbonat, enthaltend Weinsäure oder Zitronensäure sowie deren Salze und gegebenenfalls Nickel. Alle notwendigen Komponenten  
10 werden in einem Reaktionsgefäß gleichzeitig gemischt. Bei pH-Werten zwischen 3,5 und 4,7 produziert die Lösung nach nasschemischem Auftrag eine mikrokristalline Zinkphosphatbeschichtung auf Eisen und Stahl.

15 Lubkowski et al. beschreiben die Herstellung von Zinkphosphat Nanomaterialien ausgehend von Zinknitrat, Di-Ammoniumphosphat und Zitronensäure. Die Lösung wird bei erhöhter Temperatur konzentriert, bis ein Gel entsteht, welches dann kalziniert wird. In einem zweistufigen Temperaturprozess mit einer Endtemperatur  
20 im Kalzinierungsschritt von 300 °C wird Zinkphosphat in Form von Hopeit erhalten. Die Kristallitgrößen der gebildeten Partikel werden aus den Röntgenspektren mit 40-130 nm berechnet. Elektronenmikroskopische Aufnahmen, die Hinweise auf die Partikel-Morphologie geben könnten, werden nicht gezeigt.

25 Yuan et al. beschreiben die Herstellung plättchenförmiger Hopeit Partikel aus Zinkoxid und Phosphorsäure bei pH 6-8 und einer Temperatur von 70 °C. Die Partikel sind lamellar mikrokristallin aufgebaut und von orthorhombischer sowie monokliner  
30 Kristallstruktur. Sie besitzen laut Elektronenmikroskopie eine blockförmige, granulare Morphologie bei einer mittleren Partikelgröße von 10 µm.

McCurdy et al. beschreiben die Metathese Synthese von  $\alpha$ -Hopeit bei Raumtemperatur durch Mörsern von Zinkchlorid mit verschiedenen Phosphorverbindungen wie  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und nachfolgendes Waschen mit Wasser und anschließend mit Aceton. Die Röntgenspektren nach dem Mörsern zeigen zunächst die Kristallstruktur von NaCl und nach dem Waschprozess diejenige von  $\alpha$ -Hopeit welcher sich spontan bildet. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen plättchenförmige Partikel mit hohem Aspektverhältnis, insbesondere bei Verwendung von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  als Phosphorverbindung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Zinkphosphat- sowie Zink-Metall-Mischphosphat-Partikeln aus kostengünstigen Ausgangsverbindungen, die in ihrer Partikelform gezielt anisotrop einstellbar, und falls erforderlich, vollständig auf Primärteilchengröße dispergierbar sind.

#### Lösung

Diese Aufgabe wird durch die Erfindungen mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindungen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht. Die Erfindungen umfassen auch alle sinnvollen und insbesondere alle erwähnten Kombinationen von unabhängigen und/oder abhängigen Ansprüchen.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von anisotropen Zink-Phosphat-Partikeln oder Zink-Metall-Mischphosphat-Partikeln gelöst, umfassend die folgenden Schritte:

a) Herstellen einer Zusammensetzung umfassend mindestens eine Phosphatverbindung; mindestens eine Zinkverbindung und mindes-

tens einen Chelatkomplexbildner mit mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen und mindestens ein Lösungsmittel,

b) Bildung von anisotropen Zink-Phosphat-Partikeln oder Zink-Metall-Mischphosphat-Partikeln;

5 c) Abtrennung der erhaltenen Partikel.

Im Folgenden werden einzelne Verfahrensschritte näher beschrieben. Die Schritte müssen nicht notwendigerweise in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt werden, und das zu schildernde  
10 Verfahren kann auch weitere, nicht genannte Schritte aufweisen.

Durch die Herstellung einer Zusammensetzung aus der mindestens einen Zinkverbindung und mindestens einem Chelatkomplexbildner mit mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen werden die  $Zn^{2+}$ -  
15 Ionen in dieser Zusammensetzung durch den Chelatkomplexbildner komplexiert. Durch die Anwesenheit des Chelatkomplexbildners und die konzentrationsgesteuerte Reaktionsgeschwindigkeit der Nukleations- und Fällungsreaktion bilden sich nur wenige Nuklei,  
20 die in Abhängigkeit von der Konzentration des Komplexbildners zeitlich verzögert und anisotrop weiterwachsen. Die Kombination von mangelkonzentrationsgesteuerter Zinkphosphat-Fällungskinetik und gleichzeitiger Komplexierung von  $Zn^{2+}$ -Ionen mittels eines Chelatkomplexbildners mit mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen führt überraschenderweise zu dünnen,  
25 kristallinen Partikeln bevorzugt mit orthorhombischer Kristallstruktur ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ ) und plättchenförmiger Morphologie sowie hohem Aspektverhältnis.

Die Abtrennung der Partikel kann beispielsweise eine Isolation  
30 der Partikel umfassen. Dies kann beispielsweise durch Filtration, Zentrifugation und/oder Sedimentation geschehen. Die Partikel können auch noch gewaschen werden. Das Abtrennen kann aber

auch eine Weiterverarbeitung als Suspension beinhalten, ohne dass die Partikel isoliert werden.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden die Partikel in einem letzten Schritt isoliert. Darunter wird die Abtrennung der Partikel von der Reaktionslösung verstanden. Dies kann beispielsweise durch Zentrifugation und/oder Sedimentation geschehen. Die Partikel können danach als Dispersion wieder aufgenommen werden oder auch getrocknet werden.

10

Die hergestellten Partikel weisen eine plättchenförmige Partikelmorphologie auf, bevorzugt mit einem Aspektverhältnis  $> 2$ , besonders bevorzugt  $> 3$ . Unter einem Aspektverhältnis wird das Verhältnis von Länge zu Dicke (L/D) verstanden. Plättchenförmige Partikel weisen dieses Verhältnis in zwei Partikeldimensionen auf (L/D, B/D, Figur 24). Dabei bezieht sich das Aspektverhältnis bevorzugt auf die mittlere Länge und Dicke eines Teilchens. Die Daten können mit REM ermittelt werden. Bevorzugt werden die Dimensionen der Partikel dadurch ermittelt, dass durch REM-Aufnahmen eines zufälligen Ausschnitts die Ausmaße von 20 Einzelpartikeln erfasst werden.

15  
20

Die Partikel weisen bevorzugt in mindestens einer Dimension eine Ausdehnung von mindestens  $1 \mu\text{m}$ , bevorzugt in mindestens zwei Dimensionen eine Ausdehnung von mindestens  $1 \mu\text{m}$  auf. Dies lässt sich durch Auswertung mittels REM bestimmen. Bevorzugt werden die Dimensionen der Partikel dadurch ermittelt, dass durch REM-Aufnahmen eines zufälligen Ausschnitts die Ausmaße von 20 Einzelpartikeln erfasst werden.

25  
30

In einer Ausführungsform haben die Partikel eine Dimension mit einer Ausdehnung von mindestens  $2 \mu\text{m}$  (gemessen mit REM) und eine Dimension mit einer Ausdehnung von mindestens  $1 \mu\text{m}$ . Bevor-

zugt werden die Dimensionen der Partikel dadurch ermittelt, dass durch REM-Aufnahmen eines zufälligen Ausschnitts die Ausmaße von 20 Einzelpartikeln erfasst werden.

5 Die maximale Ausdehnung der Partikel liegt bevorzugt bei 100 µm, besonders bevorzugt bei 50 µm. Bevorzugt werden die Dimensionen der Partikel dadurch ermittelt, dass durch REM-Aufnahmen eines zufälligen Ausschnitts die Ausmaße von 20 Einzelpartikeln erfasst werden.

10

Bevorzugt fallen mindestens 30 % (der erfassten Partikel), bevorzugt mindestens 60 %, insbesondere mindestens 70 %, mindestens 80 % der Partikel, besonders bevorzugt alle erfassten Einzelpartikel unter mindestens eine der vorstehend bevorzugten

15

Ausführungsformen der Erfindung in Bezug auf Aspektverhältnis und/oder Ausdehnung.

Das mindestens eine Lösungsmittel ist bevorzugt ausgewählt aus Wasser und aliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit mindestens einer OH-Gruppe. Dabei sind die aliphatischen oder aromatischen Alkohole mit Wasser mischbar, wobei darunter die Herstellung einer mindestens 10 Gew.-%-Lösung in Wasser verstanden wird. Die Zusammensetzung weist bevorzugt nur eine flüssige Phase auf.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das mindestens eine Lösungsmittel Wasser und/oder mindestens ein aliphatischer oder aromatischer Alkohol, besonders bevorzugt Wasser und/oder mindestens ein aliphatischer Alkohol mit mindestens einer Hydroxylgruppe.

30

Bevorzugte aliphatische Alkohole mit mindestens einer Hydroxylgruppe sind C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohole wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol,

Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Propylenglykol, Glycerin, Diole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Pentandiol, Hexamethylenglykol, Octandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, oder Polyole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Monoether von Diolen, wie Ethylenglycol oder Propylenglycol, mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoholen, wie Isopropoxyethanol.

Es kann auch ein Gemisch von Wasser und mindestens einem vorge-  
10 nannten Alkohol vorliegen. Bevorzugt handelt es sich um ein Ge-  
misch mit einer flüssigen Phase, d.h. das Wasser und der min-  
destens eine Alkohol sind miteinander mischbar.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um Wasser,  
15 um mindestens einen der vorgenannten Alkohole oder um ein Ge-  
misch aus Wasser und mindestens einem der vorgenannten Alko-  
le. Das Verhältnis von Wasser zu Alkohol liegt von 100:0 bis  
0:100, bevorzugt von 100:0 bis 60:40 (in Gew.-%), besonders be-  
vorzugt von 100:0 bis 70:30 (Gew.-%), wobei 100:0 bedeutet,  
20 dass nur Wasser und 0:100 bedeutet, dass nur Alkohol als Lö-  
sungsmittel verwendet wurde.

Bevorzugt ist das Lösungsmittel so gewählt, dass mindestens die  
mindestens eine Zinkverbindung und der mindestens eine Chelat-  
25 komplexbildner darin gelöst vorliegen. Aus einer solchen Lösung  
können dann die Phosphatpartikel ausgefällt werden.

Die Zusammensetzung umfasst mindestens eine Phosphatverbindung.  
Bevorzugt handelt es sich um Phosphorsäure und/oder ein Salz  
30 der Phosphorsäure. Es kann sich dabei um Phosphat, Dihydrogen-  
phosphat und/oder Hydrogenphosphat handeln. Bevorzugt sind  
Phosphorsäure sowie Phosphate, Dihydrogenphosphate und/oder  
Hydrogenphosphate von Alkalimetallen oder Ammoniumionen, bevor-

zugt von Ammonium, Lithium, Natrium und/oder Kalium. Besonders bevorzugt ist als Phosphatverbindung  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  und/oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

5 Der Gehalt an der mindestens einen Phosphatverbindung liegt im Fall einer wässrigen Zusammensetzung bevorzugt bei über 0,5 Gew.-% bezogen auf  $\text{PO}_4^{3-}$ . Dabei wird unter einer wässrigen Zusammensetzung eine Zusammensetzung verstanden, mit einem Anteil von mindestens 70 Gew.-% bezogen auf das Lösungsmittel. Bevor-  
10 zugt liegt der Gehalt an Phosphat bei über 1 Gew.-%, besonders bevorzugt über 2 Gew.-%. Der Gehalt kann davon unabhängig bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis zu 30 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 0,5 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% und 30 Gew.-%. Bei nichtwässrigen Zusam-  
15 mensetzungen kann der Gehalt aufgrund geringerer Löslichkeit niedriger sein.

Unter einem Chelatkomplexbildner wird eine Verbindung verstanden, welche mit den mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen  
20 einen Komplex zu einem Metallion, bevorzugt  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion, aufbauen kann. Bevorzugt sind die mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Karbonsäuregruppen, Karbonsäureanhydridgruppen, Ethergruppen, Estergruppen, Keto-  
gruppen und Hydroxylgruppen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Chelatkomplexbildner eine organische Säure mit einem pKs-Wert <6. Bevorzugt umfasst der Chelatkomplexbildner mindestens eine Karbonsäuregruppe oder vinyloge Karbonsäuregruppe.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die zweite sauerstoffhaltige Gruppe über maximal 10 Bindungen mit der ersten sauerstoffhaltigen Gruppe verbunden. Der mindes-

tens eine Chelatkomplexbildner kann noch weitere sauerstoffhaltige Gruppen oder andere Gruppen enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der mindestens eine Chelatkomplexbildner ausgewählt aus der Gruppe umfassend  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Ascorbinsäure, Mandelsäure, Glyoxalsäure, Malonsäure, Milchsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Gluconsäure, Phthalsäure und Adipinsäure. Er kann als freie Säure oder auch als Anion vorliegen.

Bevorzugt weist der mindestens eine Chelatkomplexbildner eine Molmasse von unter 500 g/mol auf, bevorzugt unter 300 g/mol.

Besonders bevorzugte Chelatkomplexbildner sind Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Ascorbinsäure und Phthalsäure oder Salze davon, welche einzeln oder in Kombination verwendet werden können.

Die Zusammensetzung umfasst außerdem eine Zinkverbindung. Bevorzugt handelt es sich dabei um ein Zinksalz, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinknitrat, Zinknitrit, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkiodid, Zinksulfat, und Zinksalze monomerer oder polymerer organischer Säuren, wie Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinkformiat, Zinklactat, Zinkcitrat, Zinktartrat, Zinkascorbat. Bei der Säure kann es sich auch um den mindestens einen Chelatkomplexbildner handeln. Es können auch Gemische von Zinkverbindungen verwendet werden.

30

Bezogen auf die molaren Verhältnisse liegt das Verhältnis von Chelatkomplexbildner (CS) und Zinkverbindung bevorzugt bei mindestens 0,1/1, bevorzugt bei mindestens 0,5/1. In einer Ausführungsform

rungsform der Erfindung liegt das Verhältnis bei 0,1/1 bis 2,0/1, bevorzugt bei 0,33/1 bis 1,6/1 (Verhältnis CS/Zn in mol bezogen auf  $Zn^{2+}$ ), insbesondere bei 0,5/1 bis 1,5/1. Wenn zusätzlich eine weitere Metallverbindung anwesend ist, so wird der molare Anteil dieser Metallverbindung bei der Berechnung des Verhältnisses zum Anteil der Zinkverbindung addiert. Es wird dann das Verhältnis CS/(Zn + Metallverbindung) berechnet, welches die vorgenannten Bedingungen erfüllen muss.

Die Zusammensetzung kann auch noch mindestens eine weitere Metallverbindung enthalten, falls Zink-Metall-Phosphate hergestellt werden sollen. Diese weitere Metallverbindung ist keine Zinkverbindung. Bevorzugt geschieht dies durch Zugabe entsprechender Salze der weiteren Metallverbindungen. Beispiele für weitere Metallionen sind Mangan, Magnesium, Calcium, Strontium, Eisen, Cer, Aluminium, Nickel oder Kobalt. Diese Metallionen können als Salze, wie beispielsweise als Acetate, Nitrate oder Chloride, zugegeben werden.

Das molare Verhältnis zwischen der mindestens einen Zinkverbindung und der mindestens einen weiteren Metallverbindung liegt bevorzugt bei 1/0 bis 1/3 (bezogen auf die jeweiligen Zink- bzw. Metallionen), bevorzugt von 1/0 bis 1/2, wobei 1/0 bedeutet, dass die Zusammensetzung keine weitere Metallverbindung umfasst.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das molare Verhältnis der Menge der mindestens einen Zinkverbindung bezogen auf Zn-Ionen und der zugegebenen Menge der mindestens einen Phosphatverbindung bezogen auf P (Zn/P in mol) 0,8 bis 1,8, bevorzugt 1 bis 1,7. Wenn zusätzlich eine weitere Metallverbindung anwesend ist, so wird der molare Anteil dieser Metallverbindung bei der Berechnung des Verhältnisses zum Anteil

der Zinkverbindung addiert. Es wird dann das Verhältnis (Zn + Metallverbindung)/P berechnet, welches die vorgenannten Bedingungen erfüllen muss.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der pH-Wert der Zusammensetzung vor Beginn des Verfahrens bei kleiner gleich 3,5, bevorzugt bei kleiner gleich 3. Dies gilt insbesondere für Zusammensetzungen mit einem Anteil an Wasser am Lösungsmittel von mindestens 70 Gew.-%.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Temperatur der Zusammensetzung bei der Bildung der Partikel weniger als 50 °C, bevorzugt weniger als 40 °C, besonders bevorzugt weniger als 30 °C. Die Temperatur kann dabei zwischen 5 °C und 50 °C, bevorzugt zwischen 10 °C und 40 °C betragen, besonders bevorzugt zwischen 15 °C und 30 °C. Durch die niedrige Temperatur wird die Bildung von kristallinen Partikeln begünstigt.

20 Zur Bildung der Partikel kann die Zusammensetzung durchmischt, z. B. gerührt werden.

Die Bildung der Partikel kann durch Dauer des Ausfällprozesses beeinflusst werden. Es kann erforderlich sein die Partikel erst nach mindestens 30 Minuten, bevorzugt mindestens 1 Stunde abzutrennen. Abhängig von den Bedingungen kann die Bildung der Partikel 1 bis 72 Stunden dauern, bevorzugt mindestens 10 Stunden insbesondere mindestens 15 Stunden, besonders bevorzugt mindestens 20 Stunden. Es kann erforderlich sein, die Zusammensetzung dabei zu durchmischen, z. B. zu rühren.

30

Der Gehalt an Zinkverbindung liegt im Fall einer wässrigen Zusammensetzung bevorzugt bei über 0,5 Gew.-% bezogen auf  $Zn^{2+}$ .

Dabei wird unter einer wässrigen Zusammensetzung eine Zusammensetzung verstanden, mit einem Anteil von mindestens 70 Gew.-% bezogen auf das Lösungsmittel. Bevorzugt liegt der Gehalt an Zn bei über 1 Gew.-%, besonders bevorzugt über 2 Gew.-%. Der Gehalt kann davon unabhängig bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 30 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 0,5 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% und 30 Gew.-%.

Das Verfahren kann außerdem noch den Schritt enthalten, dass 10 vor oder während der Bildung der Partikel der Feststoffgehalt der Zusammensetzung auf einen bestimmten Wert eingestellt wird, z. B. 0,5 bis 20 Gew.-%. Dies kann beispielsweise durch Zugabe von Lösungsmittel geschehen. Bevorzugt wird mindestens ein Lösungsmittel zugegeben, besonders bevorzugt Wasser.

15 In einem nächsten Schritt können die erhaltenen Partikel optional gewaschen werden. Dies kann beispielsweise durch einmaliges oder mehrfaches Zentrifugieren, entfernen des Überstands und Zugabe von Wasser geschehen.

20 Unter den angegebenen Bedingungen werden im Rahmen der Synthese sowohl Partikel mit orthorhombischer Kristallstruktur, als auch eine Reihe weiterer Nebenprodukte (u.a. Reste der Zinkverbindung, der Phosphatverbindung, lösliche Zink-Carboxylat-Komplexe etc.) erhalten. Im anschließenden Zentrifugations- und Waschprozess werden die wasserlöslichen Nebenbestandteile von den wasserunlöslichen Partikeln bevorzugt mit orthorhombischer Kristallstruktur abgetrennt. Die Abtrennung der wasserlöslichen Nebenbestandteile gelingt, wie die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, bereits nach dem ersten Zentrifugationsschritt 25 30 praktisch vollständig. Das Aspektverhältnis der anisotropen Partikel ist dabei von dem Chelatkomplexbildner/Zn-Verhältnis abhängig. Der Zentrifugations- und Waschprozess ändert die ein-

mal gebildete anisotrope Partikelform und das Aspektverhältnis der anisotropen Partikel nicht mehr (siehe auch Figur 16).

Die Partikel können danach getrocknet werden, bevorzugt bei  
5 Temperaturen von unter 150 °C, bevorzugt unter 100 °C, ganz besonders bevorzugt unter 50 °C, insbesondere unter 40 °C oder unter 35 °C. Dabei kann auch Vakuum verwendet werden.

Es findet bevorzugt keine Kalzinierung statt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung der Partikel mit günstigen Ausgangsstoffen und unter einfachen Bedingungen.

15

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung frei von Beschleunigern, wie Nitriten, Chloraten, Bromaten. Diese werden insbesondere in Zusammensetzungen zum Erzeugen von Phosphatschichten auf Oberflächen verwendet.

20

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird auf keine Oberfläche aufgetragen. Die Partikel bilden sich in der Zusammensetzung selbst.

25

In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Zusammensetzung aus mindestens zwei Zusammensetzungen erhalten. Dazu werden eine Zusammensetzung umfassend mindestens eine Phosphatverbindung und eine weitere Zusammensetzung umfassend mindestens eine Zinkverbindung und mindestens einen Chelatkomplexbildner mit  
30 mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen hergestellt. Danach wird die Zusammensetzung mit der mindestens einen Phosphatverbindung zu der Zusammensetzung umfassend die mindestens eine

Zinkverbindung und mindestens einen Chelatkomplexbildner gegeben. Dabei bildet sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung.

Die Zugabe kann auf einmal oder tropfenweise erfolgen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung beträgt die Temperatur aller Zusammensetzungen des Verfahrens bei Zugabe unter 50 °C, bevorzugt 10 °C bis 40 °C.

Die Zusammensetzung umfassend mindestens eine Phosphatverbindung ist bevorzugt eine Lösung der mindestens einen Phosphatverbindung. Bevorzugt handelt es sich um Phosphorsäure und/oder ein Alkalisalz der Phosphorsäure. Es kann sich dabei um Phosphat, Dihydrogenphosphat und/oder Hydrogenphosphat handeln. Bevorzugt sind Phosphorsäure sowie Phosphate, Dihydrogenphosphate und/oder Hydrogenphosphate von Lithium, Natrium und/oder Kalium. Besonders bevorzugt ist als Phosphatverbindung  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und/oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Der Gehalt an der mindestens einen Phosphatverbindung in dieser Zusammensetzung bezogen auf  $\text{PO}_4^{3-}$  liegt dabei bevorzugt zwischen 0,5 und 90 Gew.-%. Im Fall einer wässrigen Zusammensetzung liegt der Gehalt bevorzugt zwischen 1 Gew.-% und 90 Gew.-%.

Der Gehalt an der mindestens einen Zinkverbindung bezogen auf  $\text{Zn}^{2+}$  in der anderen Zusammensetzung liegt bevorzugt zwischen 0,5 Gew.-% und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 Gew.-% und 25 Gew.-% oder zwischen 1 Gew.-% und 15 Gew.-%.

Falls noch andere Metallverbindungen hinzugegeben werden, so werden diese in der Zusammensetzung umfassend die mindestens eine Zinkverbindung gelöst. Deren Anteile bezogen auf die jeweiligen Metallionen zählen als Teil der Anteile an der Zinkverbindung.

Die molaren Verhältnisse zwischen Zn und dem Chelatkomplexbildner entsprechen den Verhältnissen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

5

Die hergestellten Zinkphosphat-Partikel und Zink-Metall-Mischphosphat-Partikel eignen sich für alle üblichen Einsatzgebiete für Zinkphosphate oder Zink-Metall-Mischphosphate. Sie können beispielsweise als Korrosionsschutzpigmente eingesetzt werden, beispielsweise in Lacken und Farben.

10

Die erfindungsgemäßen Partikel zeichnen sich dadurch aus, dass sie vollständig redispersierbar sind und daher gerade in Lacken und Farben einsetzbar sind.

15

Anisotrope, bzw. plättchenförmige, Partikel können sich insbesondere in Beschichtungszusammensetzungen parallel zur beschichteten Oberfläche ausrichten. Dadurch können solche Beschichtungen eine hohe Diffusionsbarriere aufweisen. Dies ist bei kugelförmigen Teilchen aus dem Stand der Technik nicht möglich. Die auf der Oberfläche erzeugten Beschichtungen erfordern eine Behandlung der Oberfläche und sind häufig nur für bestimmte Oberflächen geeignet. So müssen sie häufig erhitzt werden, um die Phosphatschicht zu bilden oder enthalten aggressive Inhaltsstoffe (Oxidationsmittel, Säuren, etc.).

20  
25

Die erfindungsgemäßen Partikel können auch in ein Verbundmaterial, welches ein Polymer umfasst, eingebracht werden. Sie können insbesondere zur Herstellung von Polymerkompositen in alle gängigen Polymere eingebracht werden, die durch Polykondensation, Polyaddition, radikalische Polymerisation, ionische Polymerisation und Copolymerisation hergestellt wurden. Beispiele für derartige Polymere sind Polyurethane, Polycarbonat, Poly-

30

amid, Polyacrylate, Polyacrylsäure, Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyester, Polyolefine, Kautschuk, Polysiloxane, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH), Polylactide, Polystyrol, Polyethylenoxid (PEO), Polyphenylenoxid (PPO), Polyacrylnitril (PAN), Polyepoxide, Polyamidimide, Polyimide, Epoxy-Phenol-Harze, Epoxy-Phenoxy-Harze.

Das Einbringen in Polymere kann mittels gängiger Techniken wie bspw. Extrusion, Knetverfahren, Rotor-Stator-Verfahren (Dispermat, Ultra-Turrax, etc.), Mahlverfahren (Kugelmühle etc.) oder Strahldispersierung erfolgen und hängt von der Viskosität der Polymeren ab.

Weitere Einzelheiten und Merkmale ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können die jeweiligen Merkmale für sich alleine oder zu mehreren in Kombination miteinander verwirklicht sein. Die Möglichkeiten, die Aufgabe zu lösen, sind nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt.

20

So umfassen beispielsweise Bereichsangaben stets alle - nicht genannten - Zwischenwerte und alle denkbaren Teilintervalle.

Die Figuren zeigen Ergebnisse und Messungen zu den Ausführungsbeispielen. Alle Verhältnisangaben in den Figurenbeschreibungen sind molare Verhältnisse. Im Einzelnen zeigt:

Fig. 1 a): Diffraktogramm von Vergleichsbeispiel 3: Zn/P = 1,5 ohne Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) CS/Zn 0/1, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 Gew. %), 4x zentrifugiert, Diffraktogramm b): Beispiel 2: Zn/P = 1,5 mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) CS/Zn 1/1, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

30

(85 Gew.-%), 4x zentrifugiert (XRD-Spektrum Hopeit  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ );

- Fig. 2 Abhängigkeit von Zentrifugationsbedingungen, Diffraktogramme a) Beispiel 2:  $\text{Zn}/\text{P} = 1,5$ ;  $\text{CS}/\text{Zn} 1/1$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 Gew.-%), 1x zentrifugiert, Diffraktogramm;
- 5 b) Beispiel 2:  $\text{Zn}/\text{P} = 1,5$   $\text{CS}/\text{Zn} 1/1$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 Gew.-%), 2x zentrifugiert, (XRD-Spektrum Hopeit  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ );
- Fig. 3 a) Diffraktogramm von Beispiel 2a:  $\text{CS}/\text{Zn} 1/1$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (30 Gew.-%), 4x zentrifugiert; Partikelgröße: groß: 2-3  $\mu\text{m}$ ; klein 0,2-0,4  $\mu\text{m}$  (XRD-Spektrum Hopeit  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ); b) Vergleichsdiffraktogramm für Hopeit
- 10 Fig. 4 Diffraktogramm von Beispiel 4:  $\text{Zn}/\text{P} = 1$ ,  $\text{CS}/\text{Zn} = 0/1$ , 4x zentrifugiert;
- 15 Fig. 5 Diffraktogramm von Beispiel 5:  $\text{Zn}/\text{P} = 1$ ,  $\text{CS}/\text{Zn} = 0,1/1$ , 4x zentrifugiert;
- Fig. 6 Diffraktogramm von Beispiel 6:  $\text{Zn}/\text{P} = 1$ ,  $\text{CS}/\text{Zn} = 0,8/1$ , 1x zentrifugiert;
- Fig. 7 Diffraktogramm von Beispiel 6:  $\text{Zn}/\text{P} = 1$ ,  $\text{CS}/\text{Zn} = 0,8/1$ , 2x zentrifugiert;
- 20 Fig. 8 Diffraktogramm von Beispiel 6:  $\text{Zn}/\text{P} = 1$ ,  $\text{CS}/\text{Zn} = 0,8/1$ , 4x zentrifugiert;
- Fig. 9 Schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens;
- 25 Fig. 10 REM-Aufnahmen der erhaltenen Partikel von Beispiel 3, 3a, 2 und 2a; Einfluss ohne Chelatkomplexbildner (unförmige Partikel) und mit Chelatkomplexbildner (plättchenförmige Partikel)
- Fig. 11 REM Aufnahmen der erhaltenen Partikel mit dem Verhältnis  $\text{Zn}/\text{P} 1,5$  sowie  $\text{CS}/\text{Zn} 0,66/1$  und  $1/1$  in verschiedenen Auflösungen mit jeweils unterschiedlich konzentrierter Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (oben: 85 Gew.-% Beispiele 1b, 2; unten: 30 Gew.-% Beispiel 2a);
- 30

- Fig. 12 REM Aufnahmen verschiedener Verhältnisse von CS/Zn und Zn/P bei Veränderung der Konzentration der Phosphorsäure (Zn-Verbindung Zn-Acetat mit Zitronensäure als CS);
- 5 Fig. 13 REM Aufnahmen der erhaltenen Partikel mit CS/Zn 0/1 und CS/Zn 1/1 bei Zn/P 1,5,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 Gew.-%) bei tropfenweiser Zugabe der Phosphatlösung in die Zinkacetat/CS-Lösung (CS: Zitronensäure);
- 10 Fig. 14 REM Aufnahmen der erhaltenen Partikel mit CS/Zn 0/1 und CS/Zn 1/1 bei Zn/P 1,5  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 Gew.-%) bei einmaliger Zugabe der Phosphatlösung in die Zinkacetat/CS-Lösung (Zitronensäure); Vergleich zu Fig. 13, Partikelform unabhängig von Zugabeweise;
- 15 Fig. 15 REM Aufnahmen der erhaltenen Partikel von Beispiel 4, 5 und 6 mit Zn-Nitrat und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  als Ausgangsverbindungen; Zn/P 1,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (10 Gew.-%), 4x zentrifugiert, zunehmendes CS/Zn-Verhältnis;
- 20 Fig. 16 REM Aufnahmen von Beispiel 6: Zn/P 1, CS/Zn 0,8/1,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (10 Gew.-%), die Partikel wurden unterschiedlich oft zentrifugiert;
- Fig. 17 REM Aufnahmen zu Versuchen zum Einfluss verschiedener Typen von Chelatkomplexbildnern; Zn/P 1, CS/Zn 0,8/1,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (10 Gew.-%): Morphologie in Abhängigkeit vom Typ Komplexbildner, Äpfelsäure entspricht Beispiel 17;
- 25 Fig. 18 REM Aufnahmen von Beispiel 7, 8 und 9; Zn/P 1, CS/Zn 0,5/1,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (10 Gew.-%), DEG/ $\text{H}_2\text{O}$  0,25 bis 16,9 (in Gew.-%), Zugabe der Phosphatlösung in Zinknitrat/CS-Lösung;
- Fig. 19 REM-Aufnahmen von Zusammensetzungen Zn/P 1,5 mit CS/Zn 30 0,5/1,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (1 Gew.-%), in DEG/ $\text{H}_2\text{O}$  1/0, einmalige Zugabe der Phosphatlösung in Zinknitrat/CS-Lösung;
- Fig. 20 Manganphosphat-Partikel aus Manganacetat-tetra-hydrat und 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Mn/P = 1,5) ohne Chelatkomplex-

bildner (CS), CS/Mn = 0/1, (Beispiel 18: Vergleichsbeispiel ohne Chelatkomplexbildner);

Fig. 21 Manganphosphat-Partikel aus Manganacetat-tetra-hydrat und 85 %-iger  $H_3PO_4$  (Mn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Mn = 1/1, (Beispiel 20);

Fig. 22 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kompositen aus Epoxidharzmatrix mit 2 Gew.-% Zinkphosphat-Partikeln aus Beispiel 2 (Aufsicht) beschichtet auf Glas, a) thermisch härtendes Epoxidharz-Zinkphosphat-Komposit (Beispiel 21), b) UV-härtendes Epoxidharz-Zinkphosphat-Komposit (Beispiel 22);

Fig. 23 Einfluss der Partikel aus Beispiel 2 auf das Korrosionsverhalten einer Normalstahloberfläche, Korrosionsstrom  $I_{corr}$  aus Potentialmessungen und Durchtrittswiderstand aus elektrochemischen Impedanzmessungen, Stahl: ST1203, Medium: 3,5 % NaCl in Wasser, T = 23 °C, 0,75 Gew.-% erfindungsgemäße Partikel aus Beispiel 2 dispergiert im Medium; Die Säulen bedeuten: 1. Säule kein  $ZnPO_4$ , 2. Säule mit  $ZnPO_4$ , CS/Zn 0,1/1 (Beispiel 5); 3. Säule mit  $ZnPO_4$  CS/Zn 0,8/1 (Beispiel 6));

Fig. 24 Schematische Darstellung der Dimensionen eines plättchenförmigen Partikels.

Tabelle 1 zeigt die Elementaranalyse (CHNS) von Beispiel 2 (Zn-Acetat und  $H_3PO_4$  als Ausgangsverbindungen; Zn/P 1,5, CS/Zn 1/1,  $H_3PO_4$  (85 Gew.-%)).

Tabelle 2 zeigt die Elementaranalyse (CHNS) von Beispiel 6 (Zn-Nitrat und  $Na_2HPO_4$  als Ausgangsverbindungen; Zn/P 1, CS/Zn 0,8/1,  $Na_2HPO_4$  (10 Gew.-%)).

Tabelle 3 zeigt Dimensionen und Aspektverhältnisse (AR) für erfindungsgemäße Zinkphosphat-Partikel hergestellt in Gegenwart unterschiedlicher Chelatkomplexbildner (CS). Die Dimensionen der Partikel wurden mittels REM ermittelt. Zur Bilderzeugung wurde das Signal der Sekundärelektronen herangezogen (Beschleunigungsspannung 10 kV, Druck 100 Pa). Die gezeigten Aufnahmen stellen einen Reliefkontrast dar. Zur Ermittlung der Aspektverhältnisse von Einzelpartikeln wurde jeweils die Länge der längeren Längsachse (L) ins Verhältnis zur jeweiligen Dicke (D) gesetzt (Figur 24). Die mittleren Aspektverhältnisse und die zugehörigen Standardabweichungen wurden aus 20 Aspektverhältnissen von Einzelpartikeln ermittelt. Das angegebene maximale Aspektverhältnis ist das größte der im Rahmen der Bestimmung des Aspektverhältnisses eines Einzelpartikels ermittelten Aspektverhältnisse.

Die Figuren zeigen einige besondere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In Figur 9 ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Zuerst wird eine Zusammensetzung umfassend mindestens eine Zinkverbindung und mindestens einen Chelatkomplexbildner hergestellt (100). Außerdem wird eine Zusammensetzung umfassend mindestens eine Phosphatverbindung (105) gezeigt. In einem nächsten Schritt (110) wird die Zusammensetzung (105) zu der Zusammensetzung (100) gegeben. Dabei bilden sich die ersten Nuclei für die erfindungsgemäßen Partikel. Optional kann es erforderlich sein, zur Kristallisation die Zusammensetzung 1 Stunde bis 72 Stunden zu rühren und/oder ruhen zu lassen (120), bevorzugt mindestens 20 Stunden. Danach werden die Partikel abgetrennt, optional isoliert (130) Dies kann durch Sedimentation und/oder Zentrifugation, welche auch mehrfach, z. B.

1- bis 5-fach durchgeführt wird, erfolgen. Die erhaltenen Partikel können auch getrocknet werden.

In Figur 10 ist der Einfluss des Chelatkomplexbildners deutlich zu erkennen. Die Plättchen bilden sich nur bei Anwesenheit des Chelatkomplexbildners.

Die Figuren 11, 12, 13 und 14 zeigen ebenfalls den Einfluss des Chelatkomplexbildners.

10

Figur 15 zeigt, wie sich das Aspektverhältnis der Partikel steuern lässt. Mit zunehmendem Anteil an Chelatkomplexbildner nimmt das Aspektverhältnis zu.

15 Figur 17 zeigt, dass auch mit anderen Chelatkomplexbildnern plättchenförmige Partikel hergestellt werden können.

Es ist auch möglich, die Partikel aus nicht-wässrigen Lösungen zu erhalten, wie es in Figur 19 gezeigt wird.

20

Mit Mangan (Beispiele 18 bis 20) werden keine plättchenförmigen Partikel erhalten. Es bilden sich auch keine orthorhombischen Strukturen. Die erhaltenen Partikel sind entweder rund (Figur 20) oder nadelförmig (Figur 21).

25

XRD-Messungen wurden mittels Pulver-Diffraktometer D8-Advance (Bruker-AXS) durchgeführt (40 kV; 30 mA;  $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ , Divergenzblende:  $0,1^\circ$ , Detektor: Lynxeye, Detektorspalt 3 mm, Meßbereich :  $2,8^\circ$ - $150^\circ$  ( $2\theta$ ), Schrittgröße:  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ), Meßzeit/Schritt: 1 s).

30

Figur 23 zeigt die Verbesserung des Korrosionsschutzes durch die erfindungsgemäßen Partikel.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1:

5 **Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 85 %-iger  $H_3PO_4$  (Zn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) CS/Zn = 0,166/1**

3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-  
10 ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 0,480 g (2,5 mmol) Zitronensäure, gelöst in 1,44 g de-ionisiertem Wasser (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde die Mischung für 1 h weiter gerührt. Nachfolgend wurde 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %) bei 23 °C unter Rühren (ca. 750 U/min) kontinuierlich  
15 tropfenweise zugegeben und die erhaltene Mischung für 24 h bei 600 U/min weiter gerührt. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum ge-  
20 trocknet.

### Beispiel 1a:

**Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 85 %-iger  $H_3PO_4$  (Zn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) CS/Zn = 0,33/1**

25

3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-  
ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 0,95 g (4,95 mmol) Zitronensäure, gelöst in 2,85 g de-ionisiertem Wasser (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde  
30 für 1 h weiter gerührt. Nachfolgend wurde 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %) bei 23 °C unter Rühren (ca. 750 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Erst nach 24 h bildete sich das Zinkphosphat-

Präzipitat, welches noch weitere 24 h bei 600 U/min gerührt wurde. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 1b:**

**Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 85 %-iger  $H_3PO_4$  (Zn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) CS/Zn = 0,66/1**

3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 1,90 g (9,9 mmol) Zitronensäure, gelöst in 5,71 g de-ionisiertem Wasser (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde für 1 h weiter gerührt. Nachfolgend wurde 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %) bei Raumtemperatur unter Rühren (ca. 750 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Erst nach 24 h bildete sich das Zinkphosphat-Präzipitat, welches noch weitere 24 h bei 600 U/min gerührt wurde. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 2:**

**Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 85 %-iger  $H_3PO_4$  (Zn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 1/1**

3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 2,88 g (15 mmol) Zitronensäure, gelöst in 8,64 g de-ionisiertem Wasser (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde für

1 h weiter gerührt. Nachfolgend wurde 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %) bei 23 °C unter Rühren (ca. 750 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Erst nach 24 h bildete sich das Zinkphosphat-Präzipitat, welches noch weitere 24 h bei 600 U/min gerührt wurde. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

10 **Beispiel 2a:**

**Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 30 %-iger  $H_3PO_4$  (Zn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 1/1**

15 3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 2,88 g (15 mmol) Zitronensäure, gelöst in 8,64 g de-ionisiertem Wasser (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde für 1 h weiter gerührt. Nachfolgend wurde 3,27 g  $H_3PO_4$  (30 %) unter  
20 Rühren (ca. 750 U/min) bei 23 °C kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Erst nach 24 h bildete sich das Zinkphosphat-Präzipitat, welches noch weitere 24 h bei 600 U/min gerührt wurde. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils  
25 erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel ohne Chelatkomplexbildner):**

**Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 85 %-iger  $H_3PO_4$  (Zn/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0/1**

3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %)

unter Rühren (ca. 750 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben (23 °C). Es bildete sich das Zinkphosphat-Präzipitat und die erhaltene Mischung wurde für 24 h bei 600 U/min weiter gerührt. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils  
5 erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 3a (Vergleichsbeispiel ohne Chelatkomplexbildner):**

10 **Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 30 %-iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Zn/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0/1**

3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 3,27 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (30 %) unter Rühren (ca. 750 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben (Raumtemperatur). Es bildet sich das Zinkphosphat Präzipitat und die Mischung wurde für 24 h bei 600 U/min weiter gerührt. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils  
15 erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.  
20

**Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel ohne Chelatkomplexbildner):**

25 **Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Zn/P = 1) ohne Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0/1**

2,97 g Zinknitrat-hexahydrat (0,01 mol) wurden in 8,91 g de-ionisiertem Wasser gelöst und für 1 h gerührt. Parallel wurden 1,42 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,01 mol) in 12,8 g de-ionisiertem Wasser gelöst und in die Zinknitrat-hexahydrat Lösung eingetropft und für 24 h weitergerührt. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischen-  
30

durch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 5:**

- 5 **Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Zn/P = 1) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0,1/1**

2,97 g Zinknitrat-hexahydrat (0,01 mol) und 0,19 g Zitronensäure (0,001 mol) wurden in 9,48 g de-ionisiertem Wasser gelöst  
10 und für 1 h gerührt. Parallel wurden 1,42 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,01 mol) in 12,8 g de-ionisiertem Wasser gelöst und in die Zinknitrat-hexahydrat Lösung eingetropft. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen,  
15 zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 6:**

- 20 **Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Zn/P = 1) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0,8/1**

2,97 g Zinknitrat-hexahydrat (0,01 mol) und 1,5 g (0,008 mol)  
25 Zitronensäure wurden in 13,5 g de-ionisiertem Wasser gelöst und für 1 h gerührt. Parallel werden 1,42 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,01 mol) in 12,8 g de-ionisiertem Wasser gelöst und in die Zinknitrat-hexahydrat Lösung eingetropft. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen,  
30 zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 7:**

**Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
(Zn/P = 1) in DEG/H<sub>2</sub>O = 3,5 mit Zitronensäure als Chelatkomplex-  
bildner (CS), CS/Zn = 0,5/1**

5

2,97 g Zinknitrat-hexahydrat (0,01 mol) und 0,96 g (0,005 mol) Zitronensäure wurden in 10,6 ml Diethylenglykol (11,9 g) gelöst und für 1 h gerührt. Parallel werden 1,42 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,01 mol) in einer de-ionisiertem Wasser (12,8 g) / Diethylenglykol (DEG, 10 33,5 g)-Mischung gelöst, für 1 h gerührt und auf einmal in die Zinknitrat-hexahydrat Lösung zugegeben. Auf diese Zusammensetzung bezieht sich das Gewichtsverhältnis DEG/H<sub>2</sub>O. Die erhaltene Partikel enthaltende Mischung wurde für 24 h weitergerührt. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de- 15 ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 8:**

20 **Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
(Zn/P = 1) in DEG/H<sub>2</sub>O = 16,9 mit Zitronensäure als Chelatkom-  
plexbildner (CS), CS/Zn = 0,5/1**

2,97 g Zinknitrat-hexahydrat (0,01 mol) und 0,96 g (0,005 mol) 25 Zitronensäure wurden in 10,6 ml Diethylenglykol gelöst und für 1 h gerührt. Parallel werden 1,42 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,01 mol) in einer de-ionisiertem Wasser (3,25 g) / Diethylenglykol (43 g)- Mischung gelöst, für 1 h gerührt und auf einmal in die Zinknitrat-hexahydrat Lösung zugegeben und für 24 h weiterge- 30 rührt. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, drei- mal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (400 U/min, 30 min bei 18 °C) und an- schließlich 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 9:**

**Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
(Zn/P = 1) in DEG/H<sub>2</sub>O = 0,25 mit Zitronensäure als Chelatkom-  
5 plexbildner (CS), CS/Zn = 0,5/1**

2,97 g Zinknitrat-hexahydrat (0,01 mol) und 0,96 g (0,005 mol) Zitronensäure wurden in 10,6 ml Diethylenglykol gelöst und für 1 h gerührt. Parallel werden 1,42 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,01 mol) in de-  
10 ionisiertem Wasser (46,23 g) gelöst, für 1 h gerührt und auf einmal in die Zinknitrat-hexahydrat Lösung zugegeben und für 24 h weitergerührt. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18  
15 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 10:**

**Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
(Zn/P = 1,6) in DEG mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner  
20 (CS), CS/Zn = 0,5/1**

4,56 g Zinknitrat-hexahydrat (0,016 mol) und 1,6 g (0,008 mol) Zitronensäure wurden in 17,6 ml Diethylenglykol gelöst und für 1 h gerührt. Parallel werden 1,42 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,01 mol) in Diethylenglykol (125,8 ml) für 1 h gerührt und auf einmal in die  
25 Zinknitrat-hexahydrat Lösung zugegeben und für 24 h weitergerührt. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und an-  
30 schließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 11:**

**Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn/P = 1,5) mit Äpfelsäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 1/1**

5

3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 2,01 g (15 mmol) Äpfelsäure, gelöst in 6,03 g de-ionisiertem Wasser (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde für 10 1 h weiter gerührt. Nachfolgend wurde 1,15 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %) unter Rühren (ca. 750 U/min) bei 23 °C kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Erst nach ca. 2 min bildete sich das Zinkphosphat-Präzipitat, welches noch weitere 24 h bei 600 U/min gerührt wurde. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, drei- 15 mal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 12:**

20 **Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn/P = 1,5) mit Äpfelsäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 1,5/1**

3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de- 25 ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 3,01 g (22,5 mmol) Äpfelsäure, gelöst in 9,06 g de-ionisiertem Wasser (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde für 1 h weiter gerührt. Nachfolgend wurde 1,15 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %) unter 30 Rühren (ca. 750 U/min) bei 23 °C kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Erst nach ca. 10 min bildete sich das Zinkphosphat-Präzipitat, welches noch weitere 24 h bei 600 U/min gerührt wurde. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, drei- mal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils

erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 13:**

5 **(Zink-Mangan)-Phosphat Partikel aus Zinkacetat-dihydrat und Manganacetat-tetra-hydrat, 85 %-iger  $H_3PO_4$  ( $Zn,Mn$ )/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS), ( $Zn/Mn = 2/1$ ), ( $Zn_2Mn$ )<sub>3</sub>( $PO_4$ )<sub>2</sub>**

2,19 g (10 mmol) Zinkacetat di-hydrat wurde in 6,57 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 1,23 g (5 mmol) Manganacetat tetra-hydrat, gelöst in 3,69 g de-ionisiertem Wasser  
10 (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 300 U/min) zugegeben. Anschließend wurde 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %) bei 23 °C unter Rühren (ca. 1000 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Es bildete sich das Zink-Manganphosphat-Präzipitat und die erhaltene Mischung  
15 wurde für 24 h bei 600 U/min weiter gerührt. Das Zink-Manganphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

20

**Beispiel 14:**

**(Zink-Mangan)-Phosphat Partikel aus Zinkacetat-dihydrat und Manganacetat-tetra-hydrat, 85 %-iger  $H_3PO_4$  ( $Zn,Mn$ )/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS) ( $Zn/Mn = 1/2$ ), ( $ZnMn_2$ )<sub>3</sub>( $PO_4$ )<sub>2</sub>**

25

1,097 g (5 mmol) Zinkacetat di-hydrat wurde in 3,30 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 2,45 g (10 mmol) Manganacetat tetra-hydrat, gelöst in 7,35 g de-ionisiertem Wasser  
(25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 300 U/min) zugegeben. In diese  
30 Mischung wurde 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %) bei 23 °C unter Rühren (ca. 1000 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Es bildete sich das Zink-Manganphosphat-Präzipitat und die erhaltene Mischung wurde für 24 h bei 600 U/min weiter gerührt. Das Zink-

Manganphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

5

**Beispiel 15:**

**(Zink-Mangan)-Phosphat Partikel aus Zinkacetat-dihydrat und Manganacetat-tetra-hydrat, 85 %-iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Zn,Mn)/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) (Zn/Mn = 2/1),**  
10 **CS/(Zn,Mn) = 1/1, (Zn<sub>2</sub>Mn)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

2,19 g (10 mmol) Zinkacetat di-hydrat wurde in 6,57 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 1,23 g (5 mmol) Manganacetat tetra-hydrat, gelöst in 3,69 g de-ionisiertem Wasser  
15 (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 300 U/min) zugegeben. In diese beiden Mischung wurde 2,88 g (15 mmol) Zitronensäure mono-hydrat, gelöst in 8,64 g Wasser (25 Gew.-%) unter Magnet-Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde für 1 h weitergerührt. Nachfolgend wurde 1,15 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %) bei 23 °C unter  
20 Rühren (ca. 750 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Erst nach ca. 20 h bildete sich das Zink-Manganphosphat Präzipitat, welches noch weitere 24 h bei 600 U/min gerührt wurde. Das Zink-Manganphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen und zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und  
25 anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 16:**

**(Zink-Mangan)-Phosphat Partikel aus Zinkacetat-dihydrat und Manganacetat-tetra-hydrat, 85 %-iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Zn,Mn)/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) (Zn/Mn = 1/2),**  
30 **CS/(Zn,Mn) = 1/1, (Zn<sub>2</sub>Mn)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

1,097 g (5 mmol) Zinkacetat di-hydrat wurde in 3,3 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 2,45 g (10 mmol) Manganacetat tetra-hydrat, gelöst in 7,35 g de-ionisiertem Wasser (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 300 U/min) zugegeben. In diese  
5 beiden Mischung wurde 2,88 g (15 mmol) Zitronensäure mono-hydrat, gelöst in 8,64 g Wasser (25 Gew.-%) unter Magnet-Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde für 1 h weitergerührt. Nachfolgend wurde 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %) bei 23 °C unter Rühren (ca. 750 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben.  
10 Erst nach ca. 20 h bildete sich das Zink-Manganphosphat Präzipitat, welches noch weitere 24 h bei 600 U/min gerührt wurde. Das Zink-Manganphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend  
15 schließlich 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 17:**

**Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und  $Na_2HPO_4$  (Zn/P = 1) mit Äpfelsäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0,8/1**  
20

2,97 g Zinknitrat-hexahydrat (0,01 mol) und 1,07 g (0,008 mol) Äpfelsäure wurden in 12,1 g de-ionisiertem Wasser gelöst und für 1 h gerührt. Parallel werden 1,42 g  $Na_2HPO_4$  (0,01 mol) in  
25 12,8 g de-ionisiertem Wasser gelöst und in die Zinknitrat-hexahydrat Lösung unter Rühren (ca. 750 U/min) eingetropft und für 24 h bei 600 U/min weiter gerührt. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen und zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert  
30 (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30°C unter Vakuum getrocknet.

**Beispiel 18: (Vergleichsbeispiel ohne Chelatkomplexbildner)**

**Manganphosphat-Partikel aus Manganacetat-tetra-hydrat und 85 %-iger  $H_3PO_4$  (Mn/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS), CS/Mn = 0/1**

5

3,68 g (15 mmol) Manganacetat-tetra-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %) unter Rühren (ca. 1000 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben (23 °C). Es bildete sich das Manganphosphat-Präzipitat.

10 Die erhaltene Mischung wurde für 24 h bei 600 U/min weiter gerührt. Das Manganphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen und zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

15

**Beispiel 19:**

**Manganphosphat-Partikel aus Manganacetat-tetra-hydrat und 85 %-iger  $H_3PO_4$  (Mn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Mn = 0.166/1**

20

3,68 g (15 mmol) Manganacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 0,480 g (2,5 mmol) Zitronensäure mono-hydrat, gelöst in 1,44 g de-ionisiertem Wasser (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde für 1 h weiter gerührt. Nach 1 h wurde 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %) unter Rühren (ca. 1000 U/min) bei 23 °C kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Es bildete sich das Manganphosphat-Präzipitat. Die erhaltene Mischung wurde für 24 h bei 600 U/min weiter gerührt. Das Manganphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen und zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

30

**Beispiel 20:**

**Manganphosphat-Partikel aus Manganacetat-tetra-hydrat und 85 %-iger  $H_3PO_4$  (Mn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Mn = 1/1**

3,68 g (15 mmol) Manganacetat-tetra-hydrat wurde in 11,04 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 2,88 g (15 mmol) Zitronensäure mono-hydrat, gelöst in 8,64 g de-ionisiertem Wasser (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 500 U/min) zugegeben. Anschließend wurde für 30 min weiter gerührt. Nach 1 h wurde 1,15 g  $H_3PO_4$  (85 %) unter Rühren (ca. 1000 U/min) bei 23 °C kontinuierlich tropfenweise zugegeben. Erst nach ca. 8 h bildete sich das Manganphosphat-Präzipitat, welches noch weitere 24 h bei 600 U/min gerührt wurde. Das Manganphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen und zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

20

**Beispiel 21:**

**Herstellung eines Kompositmaterials aus Zinkphosphat-Partikeln und einem thermisch härtendem Epoxidharz**

3,6 g Bis-Phenol-A-Epoxidharz (Beckopox EP307, Cytec) wurde in 9,6 g Butylacetat gelöst und mit 1,69 g Phenolharzlösung (Phenodur PR722 / 53BG / B, Cytec) versetzt. Anschließend wurden 0,1 g Zinkphosphat-Partikel aus Beispiel 2 unter Rühren zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde für 2 h weitergerührt, durch Tauchbeschichtung auf Glasobjektträger aufgebracht und bei 200°C für 30 min thermisch gehärtet. Es bildete sich eine transluzente Beschichtung.

30

**Beispiel 22:****Herstellung eines Kompositmaterials aus Zinkphosphat-Partikeln und einem UV-härtendem Epoxidharz**

5 2,47 g cyloaliphatisches Epoxidharz (Araldit-CY -179, Huntsman) und 2,47 g Bis-Phenol-A-Epoxyharz (Beckopox EP128, Cytec) wurden mit 1,30 g Trimethylol propane oxetane als Reaktivverdünner gemischt. Anschließend wurden 0,1 g Zinkphosphat-Partikel aus Beispiel 2 unter Rühren zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde  
10 für 2 h weitergerührt, mit 0,13 g UV-6974 (Cyracure Photoinitiator, Dow) versetzt, durch Tauchbeschichtung auf Glasobjektträger aufgebracht und anschließend UV-gehärtet (UV-Härtungsstand Fa. Beltron, 2 Lampen,  $\frac{1}{2}$  Leistung, 2 m/min). Es bildete sich eine transluzente Beschichtung.

Tabelle 1

<b>Probe</b>	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
1x zentrifugiert	$\leq 0,3$	2,13	-
2x zentrifugiert	$\leq 0,2$	1,72	-
4x zentrifugiert	$\leq 0,3$	1,70	-

Tabelle 2

<b>Probe</b>	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
1x zentrifugiert	$\leq 0,8$	1,81	$\leq 0,4$
2x zentrifugiert	$\leq 0,2$	1,77	$\leq 0,1$
4x zentrifugiert	$\leq 0,2$	1,73	$\leq 0,1$

5

Tabelle 3:  $\underline{L}$ : mittlere Längenverteilung der langen Längsachse der Plättchen,  $\underline{D}$ : mittlere Dickenverteilung der Plättchen, AV= mittleres Aspektverhältnis aus 20 Bestimmungen von Aspektverhältnissen von Einzelpartikeln ermittelt aus REM,  $AV_{\max}$ = maximales Aspektverhältnis aus Einzelpartikel-Bestimmung.

<b>CS</b>	$\underline{L}$ / $\mu\text{m}$	$\underline{D}$ / $\mu\text{m}$	<b>AV</b>	<b>AV<sub>max</sub></b>
Maleinsäure	11,81 ± 4,07	1,46 ± 0,50	8,39 ± 2,07	9,98
Äpfelsäure	11,36 ± 4,77	0,76 ± 0,24	16,32 ± 7,67	28,29
Zitronensäure	14,18 ± 5,09	0,91 ± 0,32	17,80 ± 10,58	34,33
Ascorbinsäure	9,09 ± 4,17	1,36 ± 0,32	6,77 ± 2,73	9,97

10

## zitierte Literatur

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

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

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

DE2842150

DE3046697 A1

US 4153479

EP 0896641 B1

DE 69706161 T2

US 5137567

US 5030285

DE1815112

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von anisotropen Zink-Phosphat-Partikeln oder Zink-Metall-Mischphosphat-Partikeln umfassend folgende Schritte:

- a) Herstellen einer Zusammensetzung umfassend mindestens eine Phosphatverbindung; mindestens eine Zinkverbindung und mindestens einen Chelatkomplexbildner mit mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen und mindestens ein Lösungsmittel,
- b) Bildung von anisotropen Zink-Phosphat-Partikeln oder Zink-Metall-Mischphosphat-Partikeln;
- c) Abtrennung der erhaltenen Partikel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt b) bei einer Temperatur von unter 50 °C erfolgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Zn im Falle einer wässrigen Zusammensetzung bei über 0,5 Gew.-% bezogen auf  $Zn^{2+}$  liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** plättchenförmige Partikel erhalten werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Plättchen mit orthorhombischer Kristallstruktur erhalten werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen pH-Wert von unter 3,5 aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass**

die mindestens eine Phosphorverbindung Phosphorsäure und/oder ein Alkalisalz der Phosphorsäure ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass**

die mindestens eine Zinkverbindung ein Zinksalz ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass**

der mindestens eine Chelatkomplexbildner eine organische Säure mit einem pKs-Wert  $< 6$  ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass**

die mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Karbonsäuregruppen, Karbonsäureanhydridgruppen, Ethergruppen, Estergruppen, Ketogruppen und Hydroxylgruppen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass**

der mindestens eine Chelatkomplexbildner ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Ascorbinsäure, Mandelsäure, Glyoxalsäure, Malonsäure, Milchsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Gluconsäure, Phthalsäure und Adipinsäure.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass**

die Zusammensetzung umfassend mindestens eine Zinkverbindung zusätzlich mindestens eine weitere Metallverbindung umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass**

die mindestens eine weitere Metallverbindung ausgewählt ist aus Verbindungen von Mangan, Magnesium, Calcium, Strontium, Eisen, Cer, Aluminium, Nickel oder Kobalt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass**

das molare Verhältnis von dem mindestens einen Chelatkomplexbildner (CS) und der mindestens einen Zinkverbindung und optional der weiteren Metallverbindung bei 0,1/1 bis 2,0/1 liegt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass**

das molare Verhältnis der mindestens einen Zinkverbindung bezogen auf Zn-Ionen und der optional vorhandene Metallverbindung zu der zugegebenen Menge der mindestens einen Phosphatverbindung bezogen auf P (Zn/P) im Bereich von 0,8 bis 1,8 liegt.

16. Zinkphosphat und Zink-Metall-Mischphosphat-Partikel erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

17. Verwendung von Partikeln nach Anspruch 16 als Korrosionsschutzpigment oder als Additiv für Zahnzemente oder Lacke.

18. Verbundmaterial umfassend ein Polymer und Partikel nach Anspruch 16.

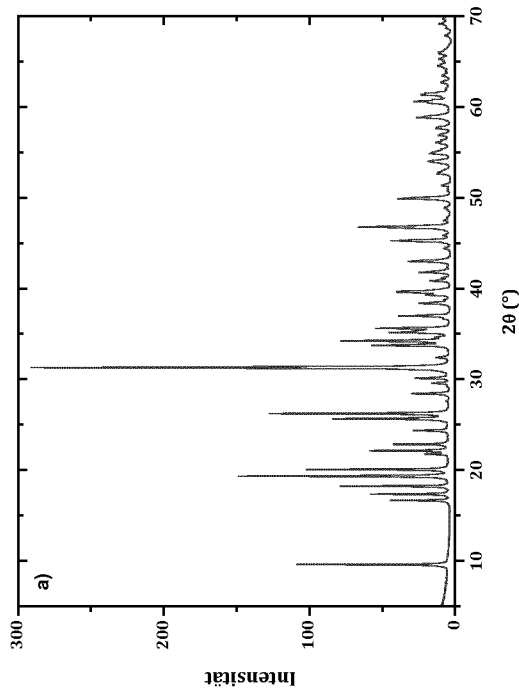
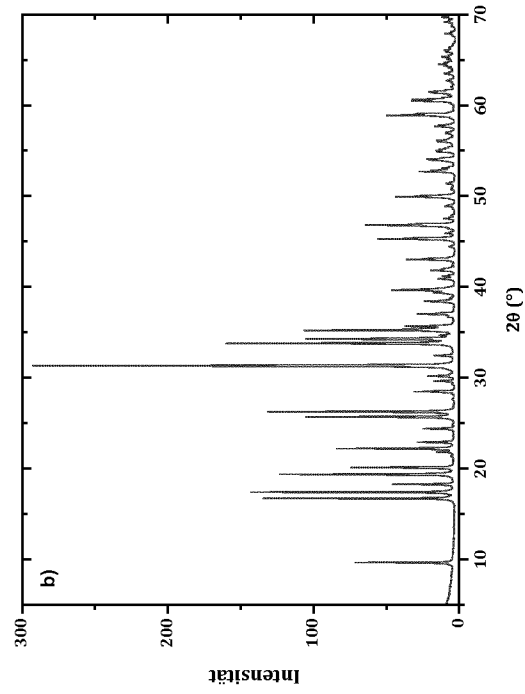


Fig. 1

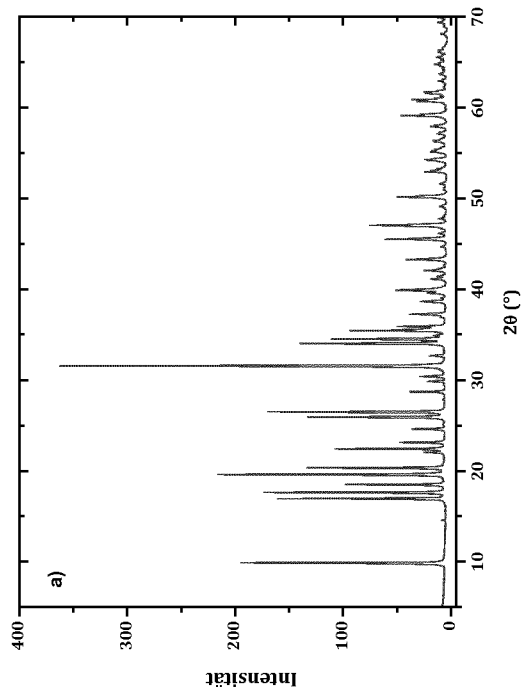
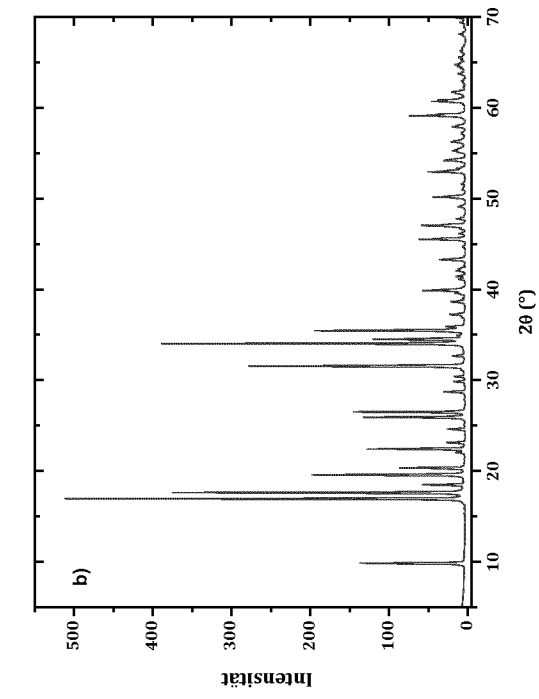


Fig. 2

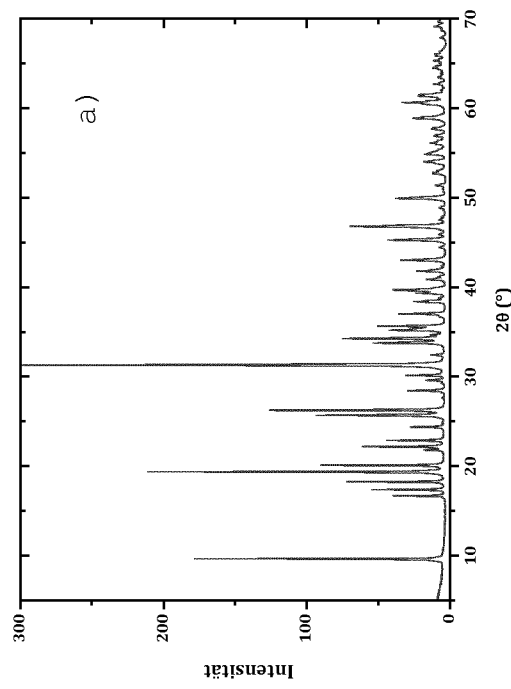
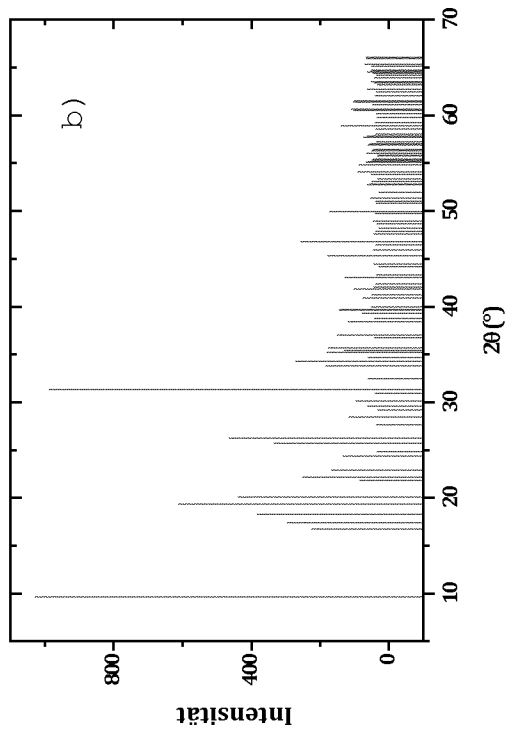


Fig. 3

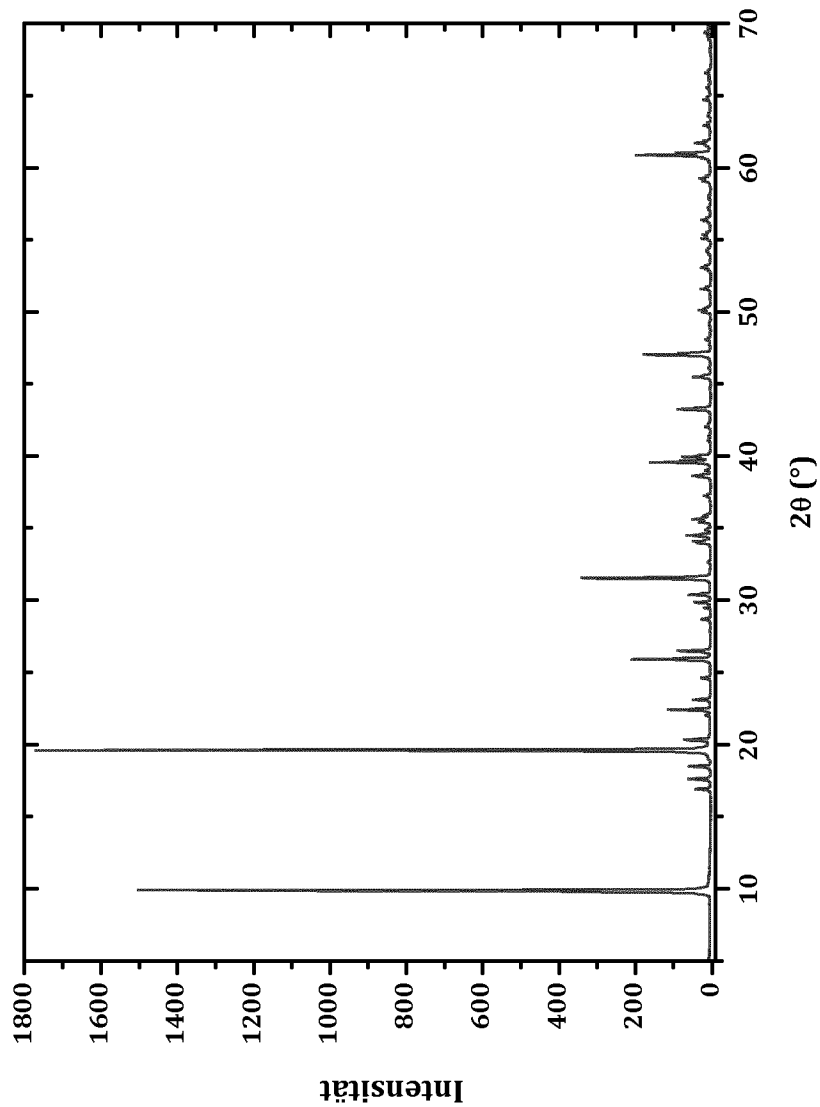


Fig. 4

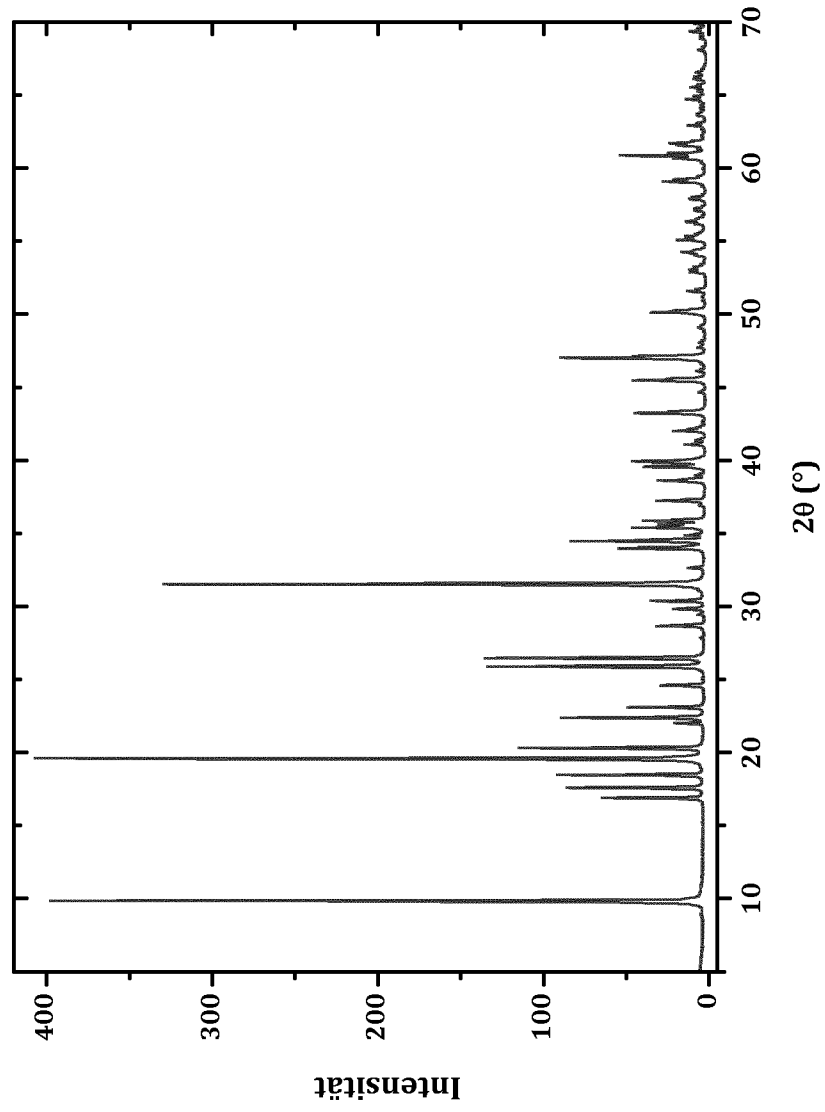


Fig. 5

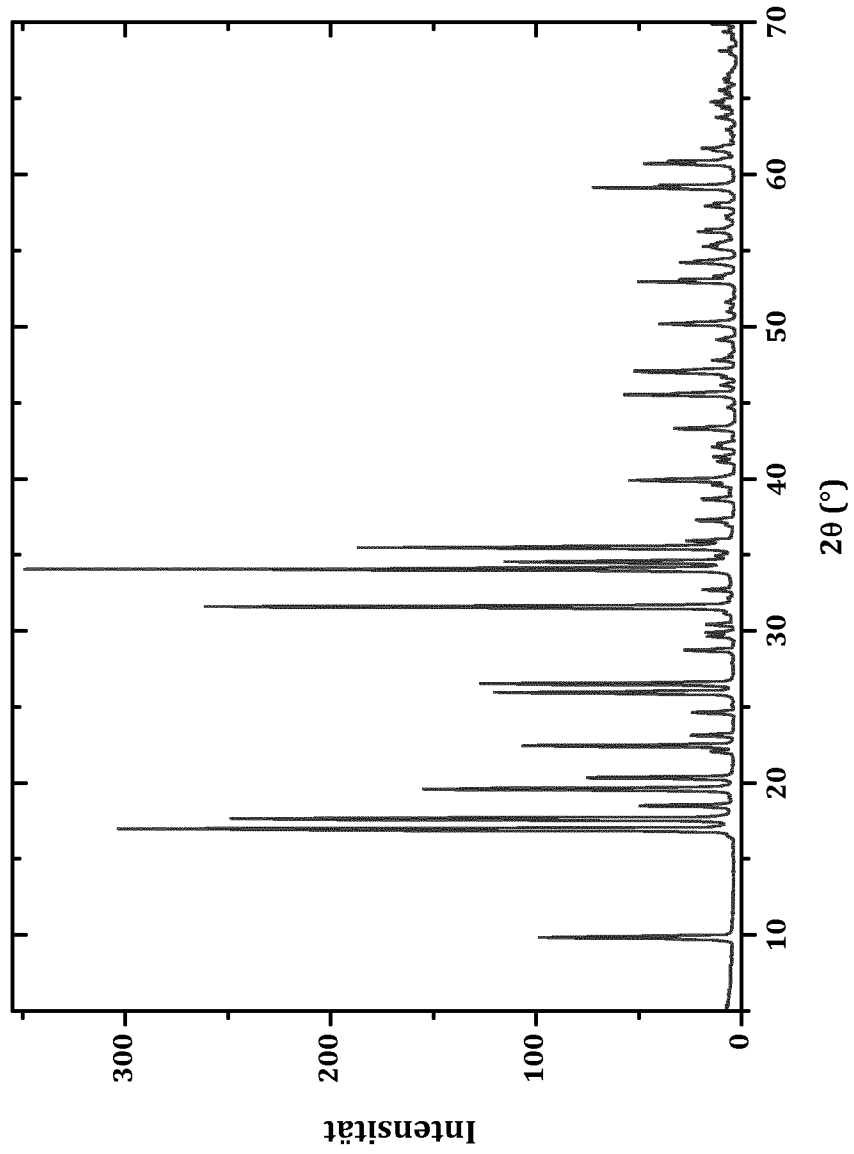


Fig. 6

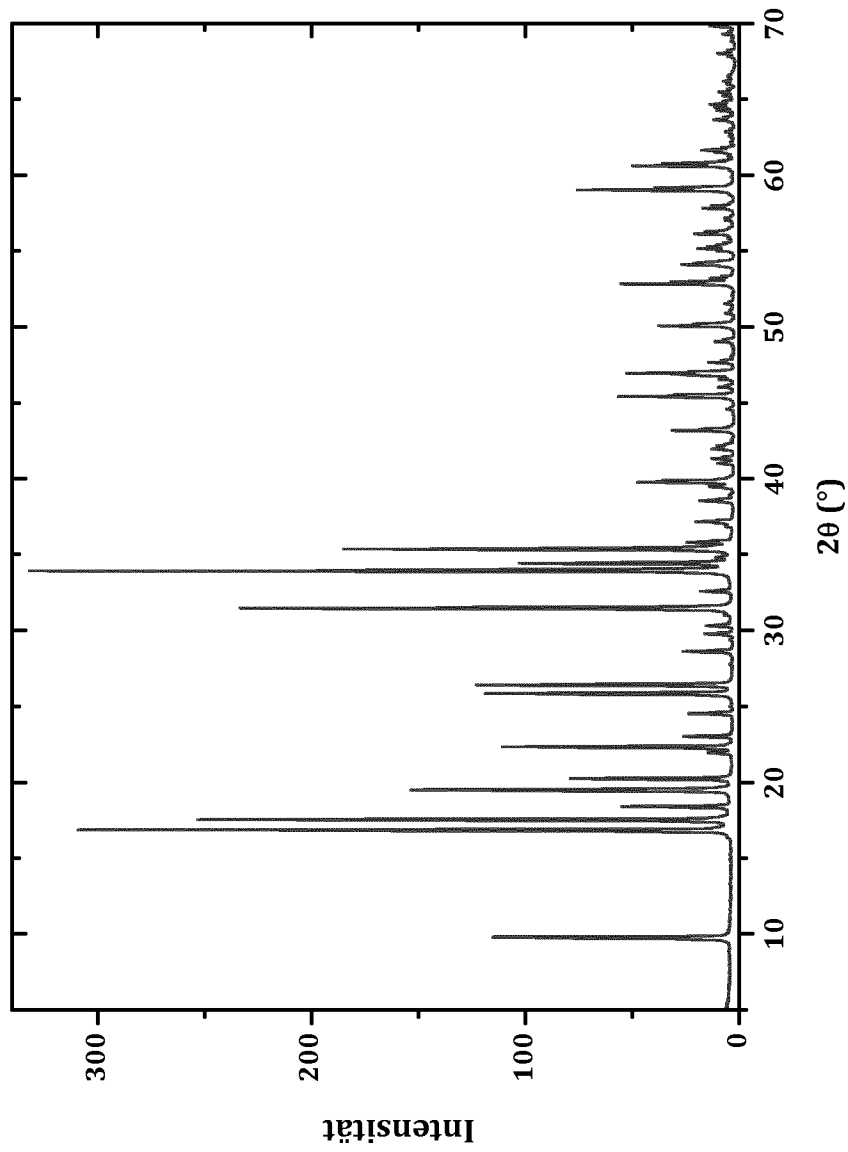


Fig. 7

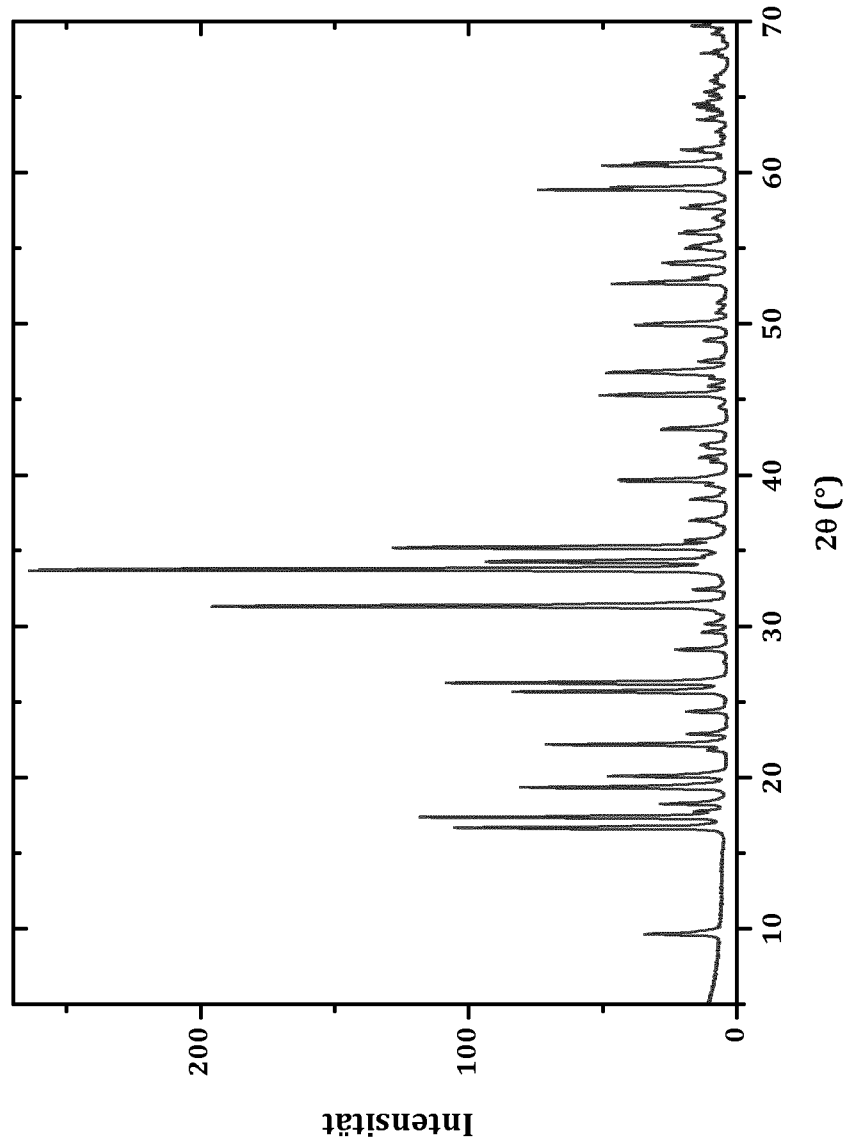


Fig. 8

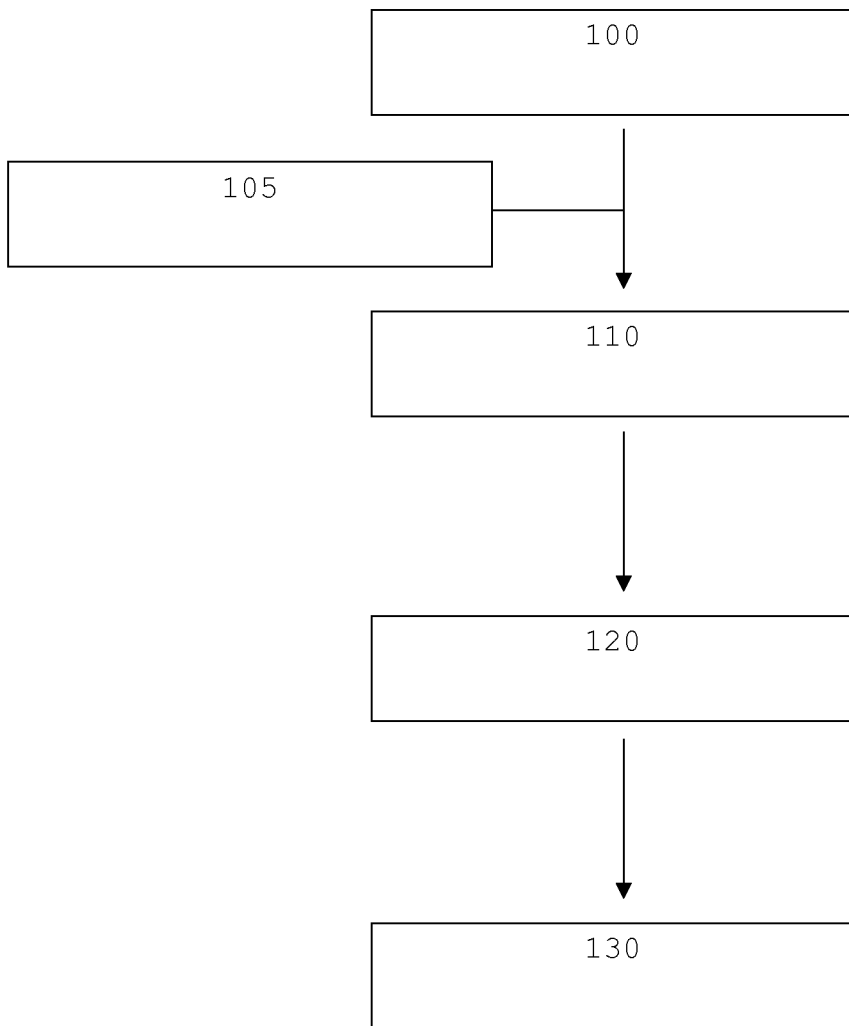
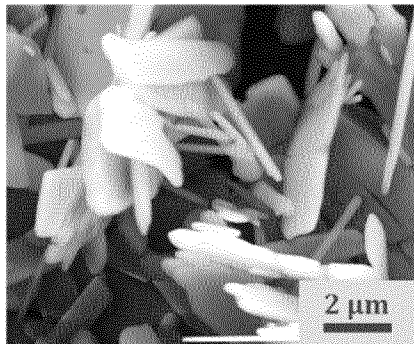
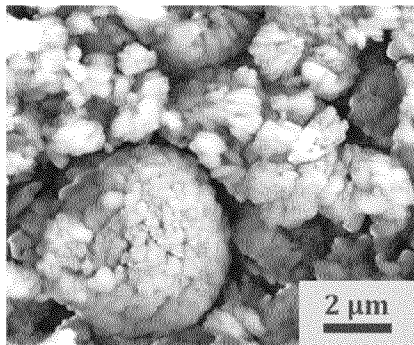
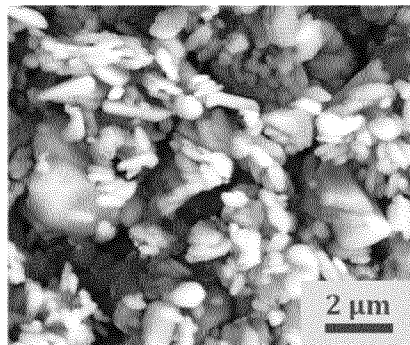


Fig. 9

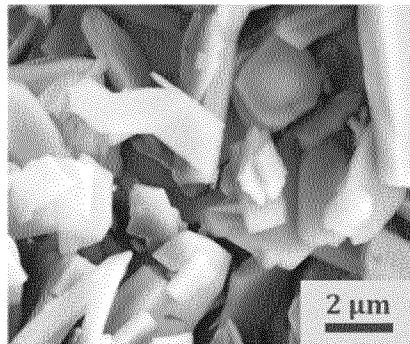
(Beispiel 3)



(Beispiel 3a)



CS/Zn 0/1



CS/Zn 1/1

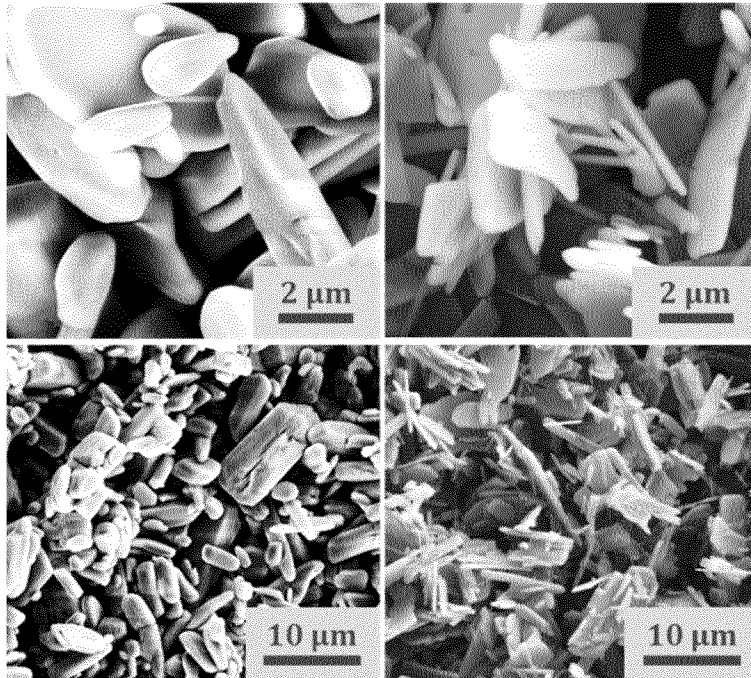
(Beispiel 2)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 Gew.-%)  
Zn/P 1,5, 23 °C

(Beispiel 2a)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (30 Gew.-%)

Fig. 10



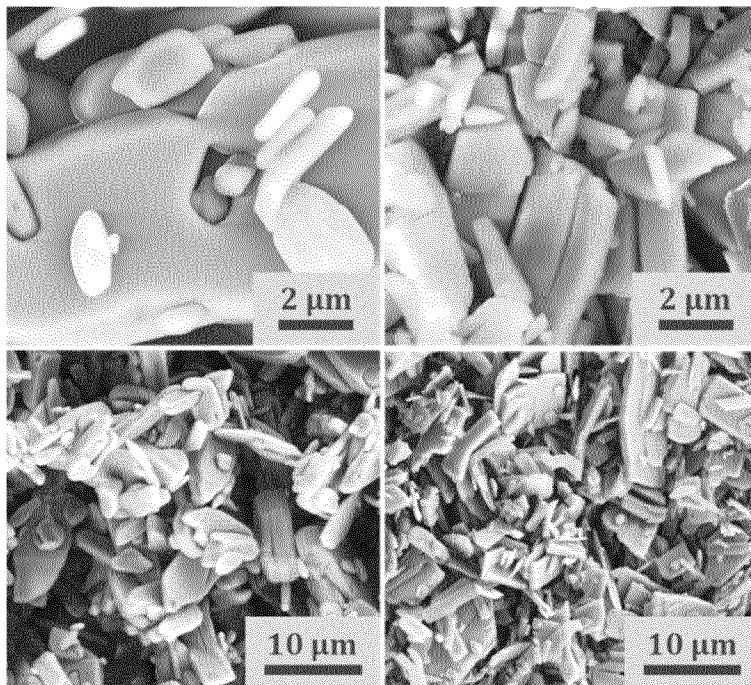
(Beispiel 1b)

(Beispiel 2)

CS/Zn 0,66/1

CS/Zn 1/1

Zn/P 1,5, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 Gew.-%)



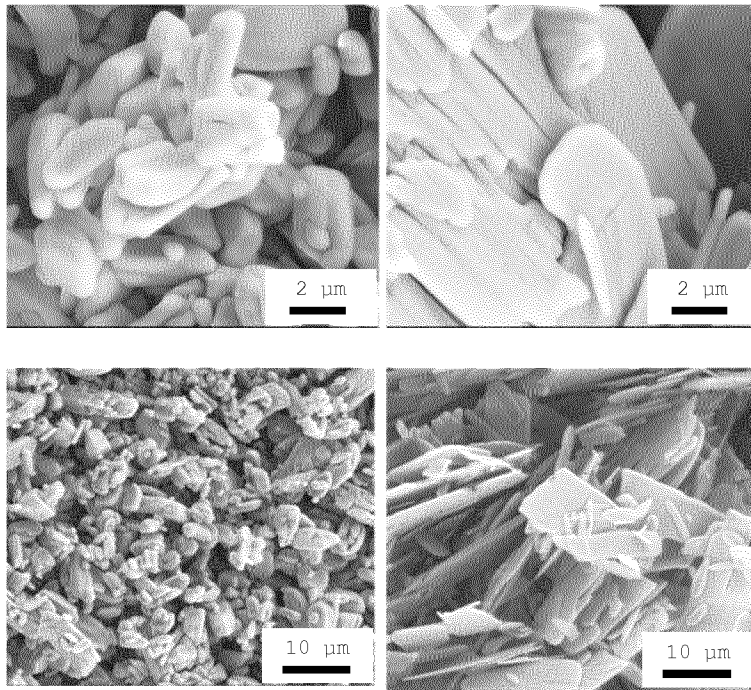
(Beispiel 2a)

CS/Zn 0,66/1

CS/Zn 1/1

Zn/P 1,5, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (30 Gew.-%)

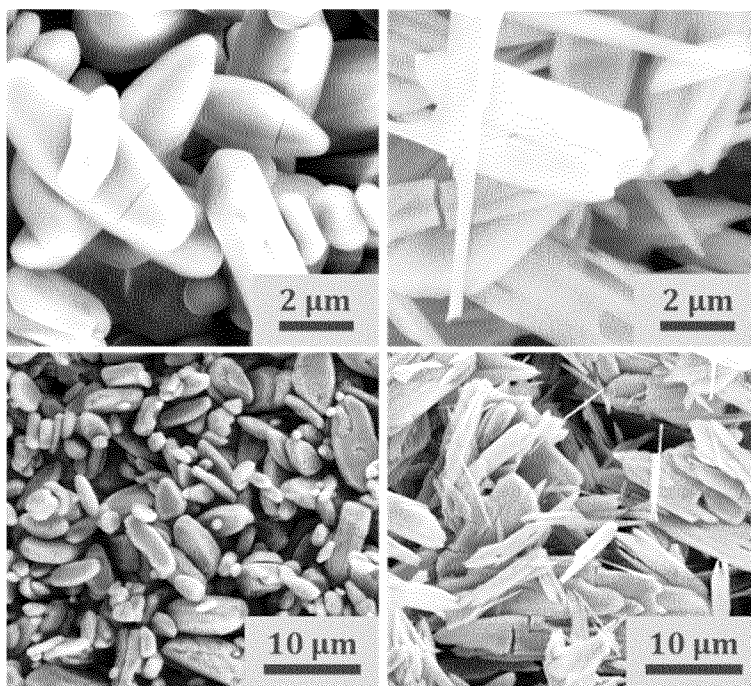
Fig. 11



CS/Zn 0,5/1

CS/Zn 1/1

Zn/P 1, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 Gew.-%)

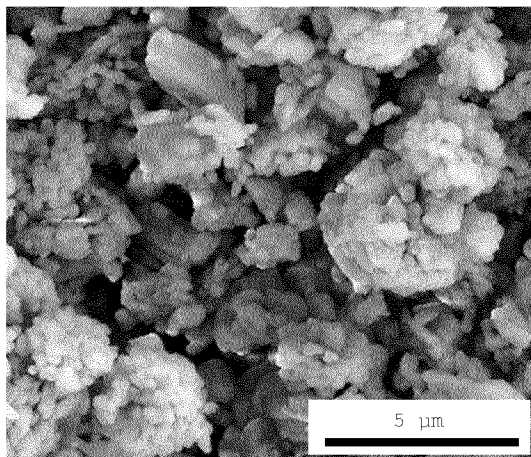


CS/Zn 0,5/1

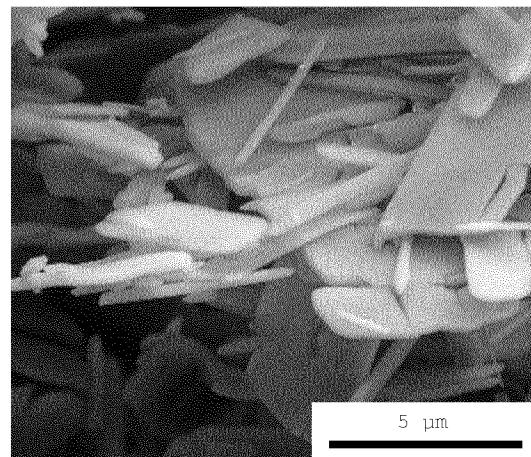
CS/Zn 1/1

Zn/P 1, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (30 Gew.-%)

Fig. 12

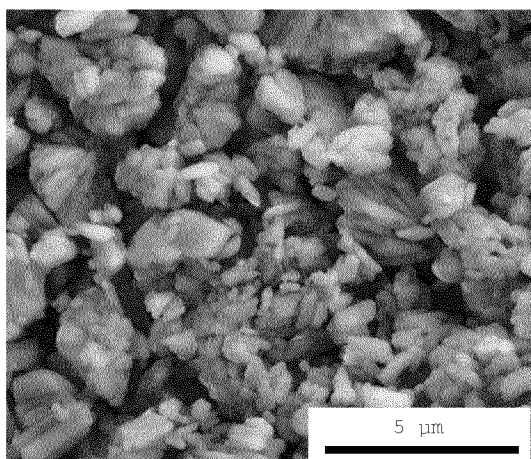


CS/Zn 0/1

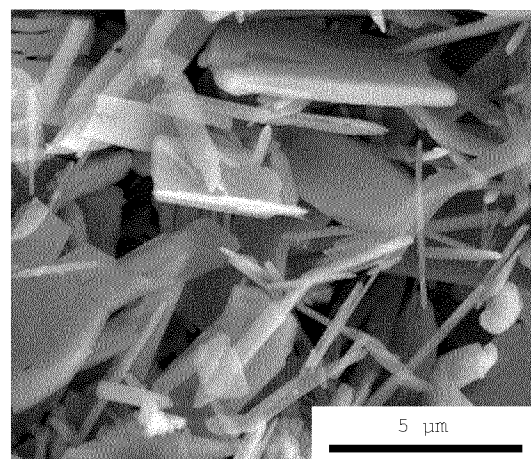


CS/Zn 1/1

Fig. 13

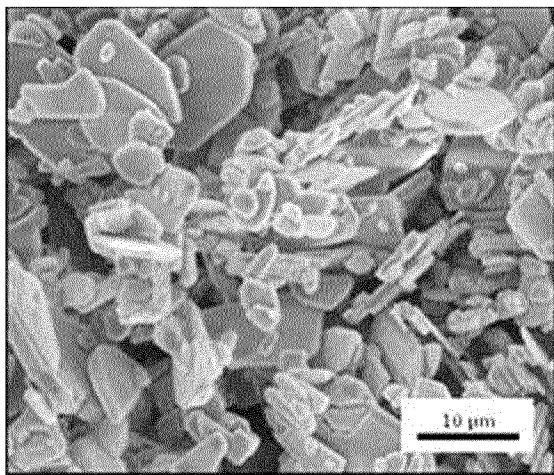


CS/Zn 0/1

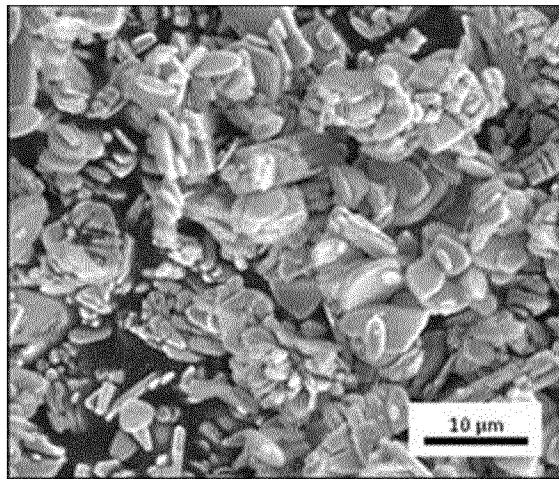


CS/Zn 1/1

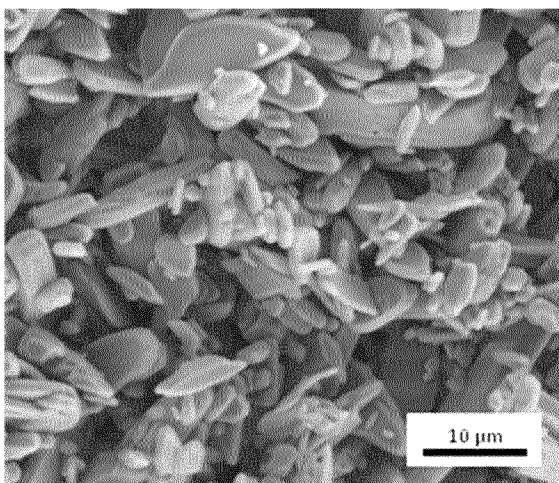
Fig. 14



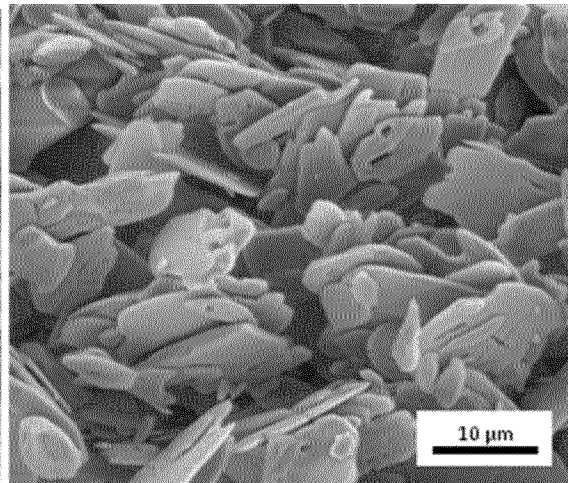
(Beispiel 4)  
CS/Zn 0/1



(Beispiel 5)  
CS/Zn 0,1/1

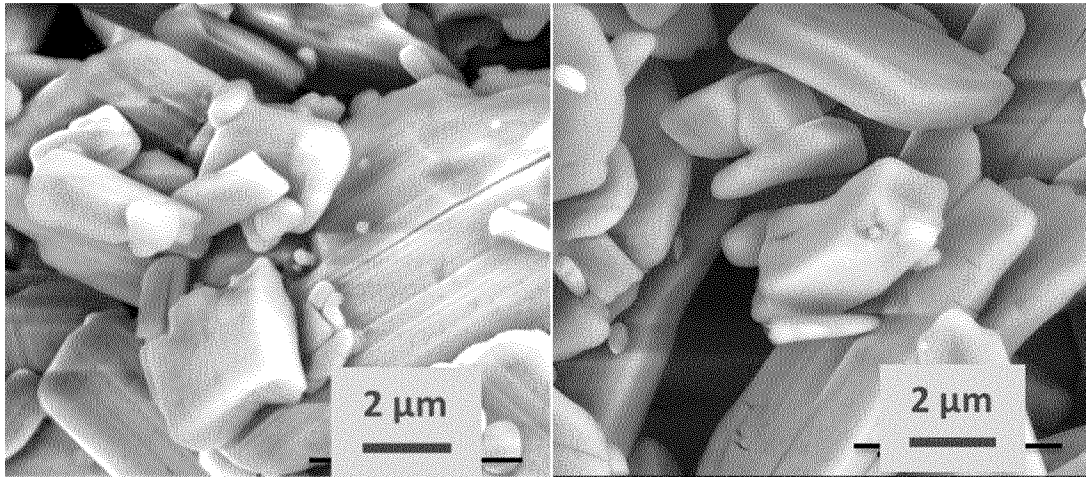


CS/Zn 0,5/1



(Beispiel 6)  
CS/Zn 0,8/1

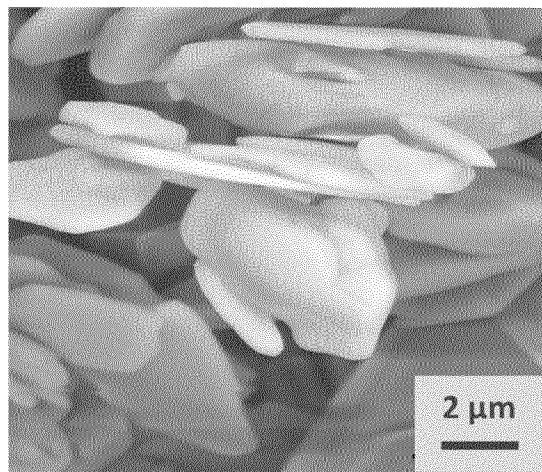
Fig. 15



1x zentrifugiert

2x zentrifugiert

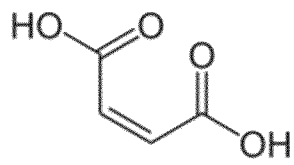
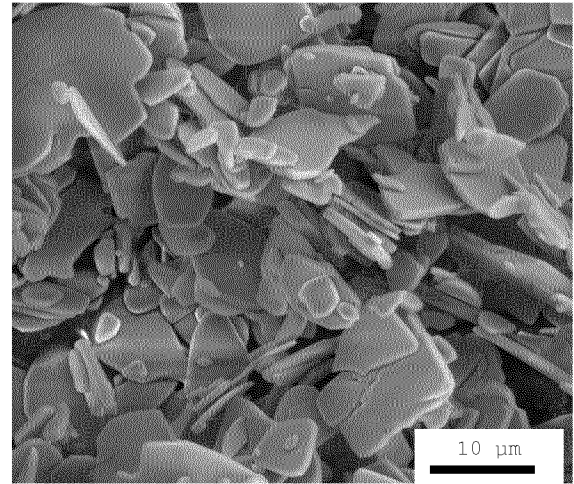
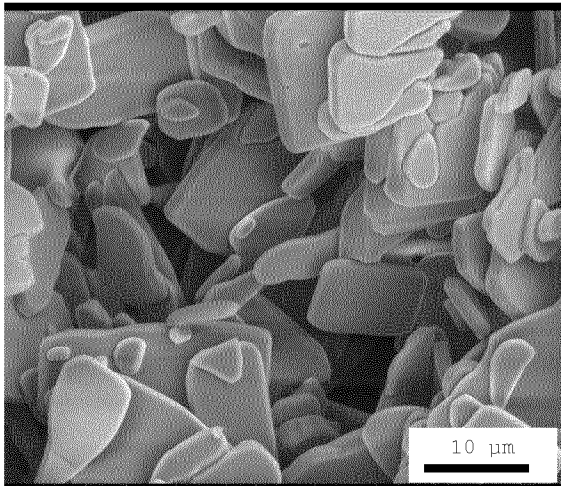
Beispiel 6: Zn/P 1, CS/Zn 0,8/1,



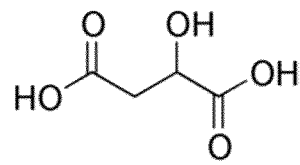
4x zentrifugiert

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (10 Gew.-%)

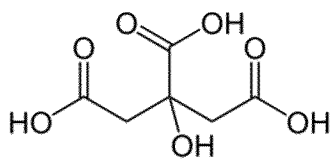
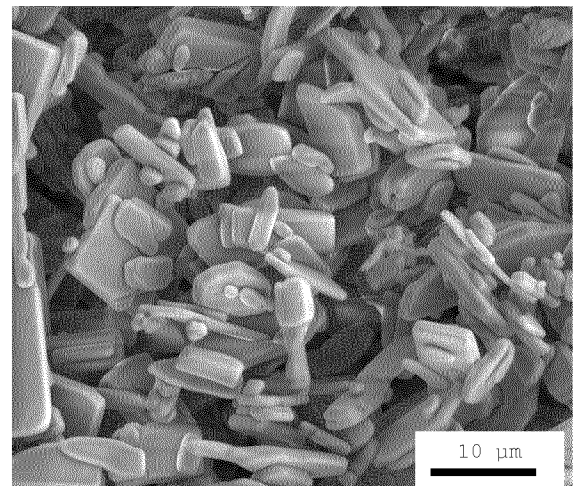
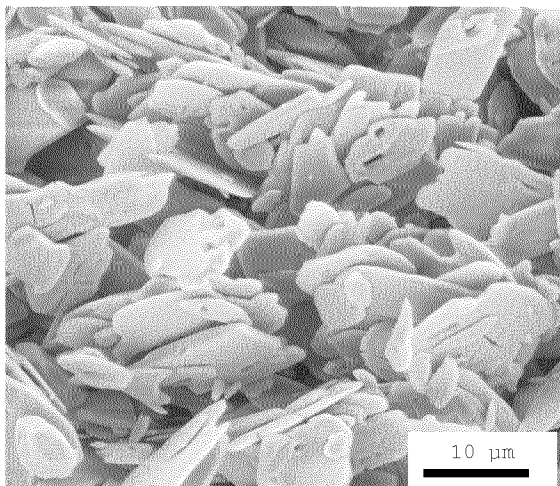
Fig. 16



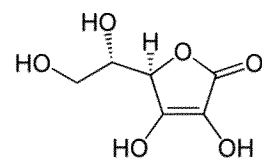
Maleinsäure



Äpfelsäure

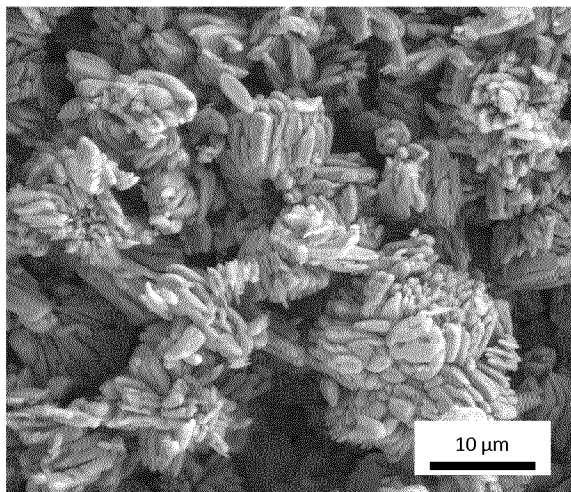


Zitronensäure

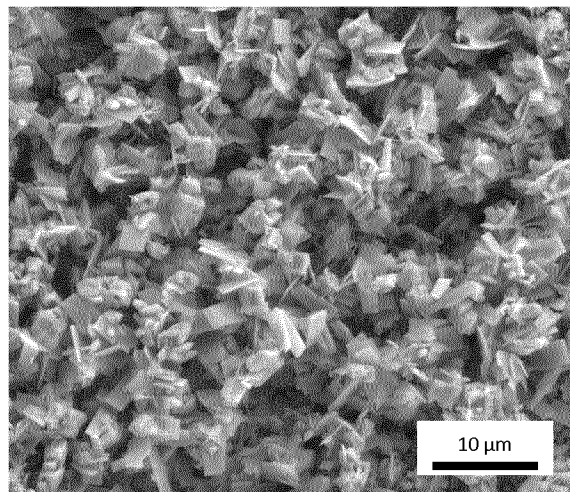


Ascorbinsäure

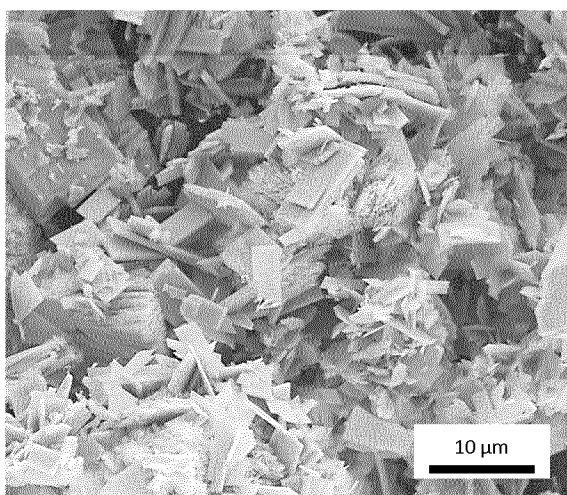
Fig. 17



Zn/P 1, CS/Zn 0,5/1  
DEG/H<sub>2</sub>O 0,25 (Beispiel 9)

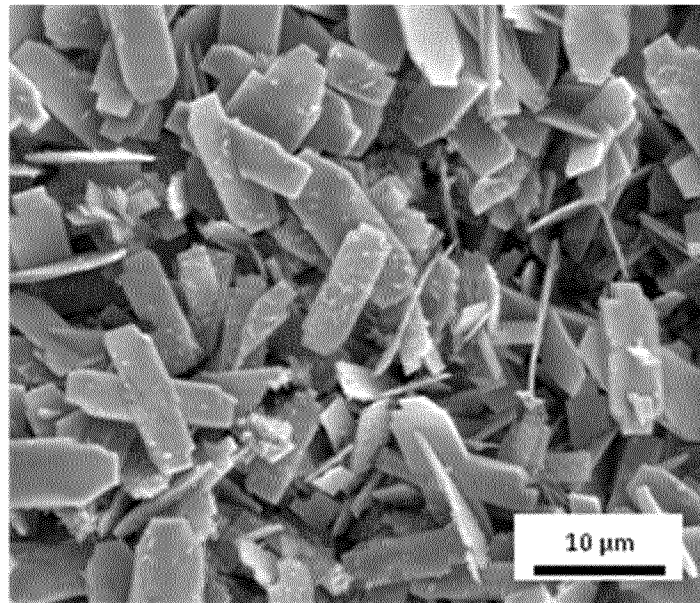


Zn/P 1, CS/Zn 0,5/1  
DEG/H<sub>2</sub>O 3,5 (Beispiel 7)



Zn/P 1, CS/Zn 0,5/1  
DEG/H<sub>2</sub>O 16,9 (Beispiel 8)

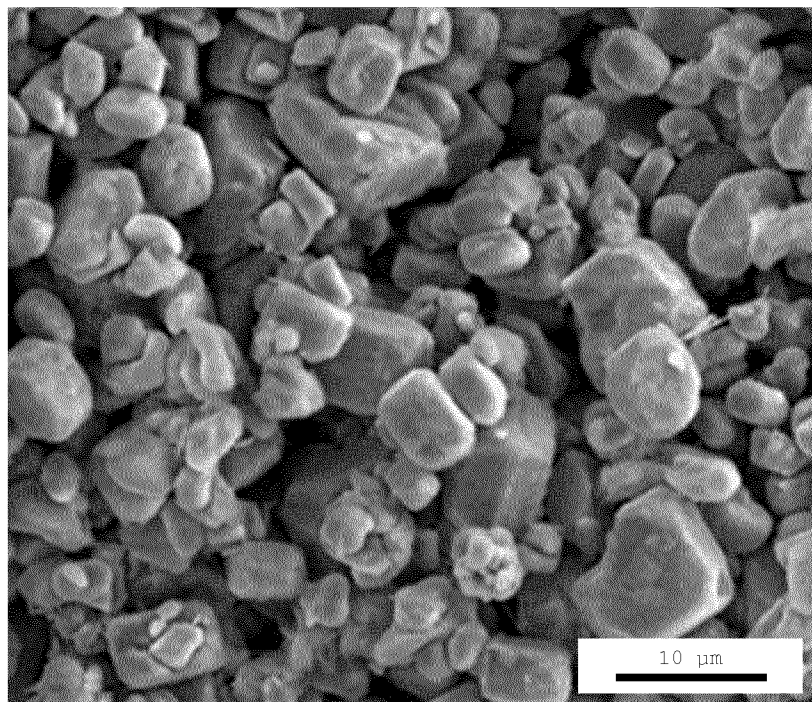
Fig. 18



Zn/P 1,5

CS/Zn 0,5/1 in DEG

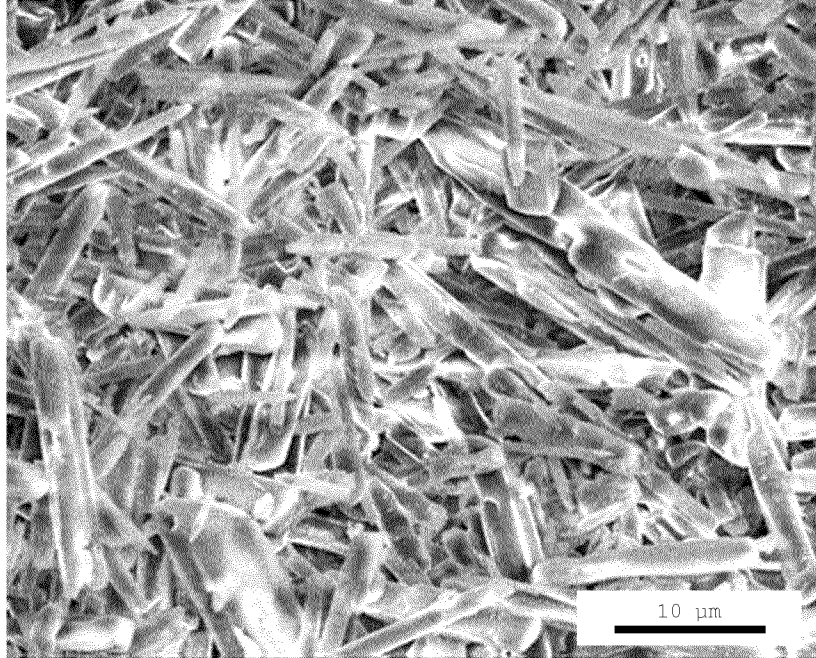
Fig. 19



(Mn/P = 1,5)

CS/Mn = 0/1 (Beispiel 18)

Fig. 20



(Mn/P = 1,5)

CS/Mn = 1/1 (Beispiel 20)

Fig. 21

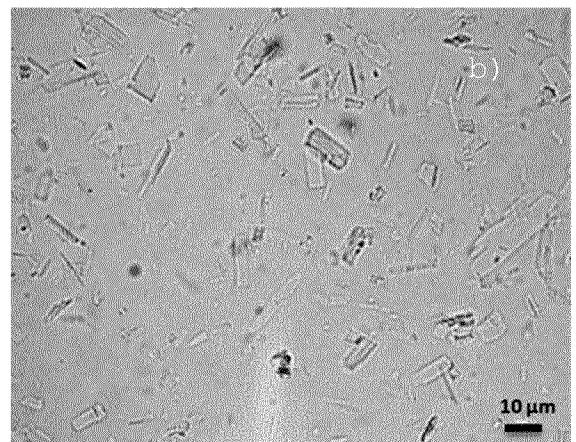
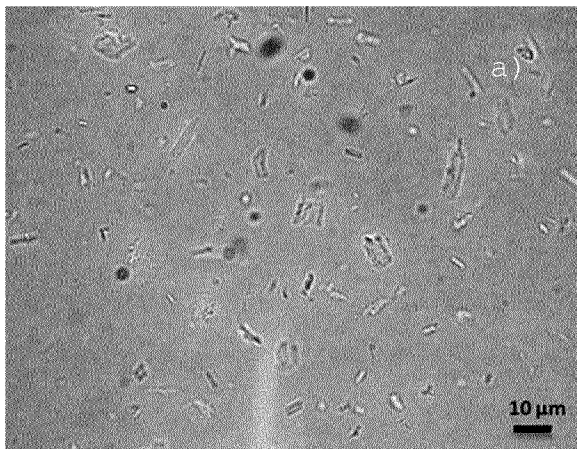


Fig. 22

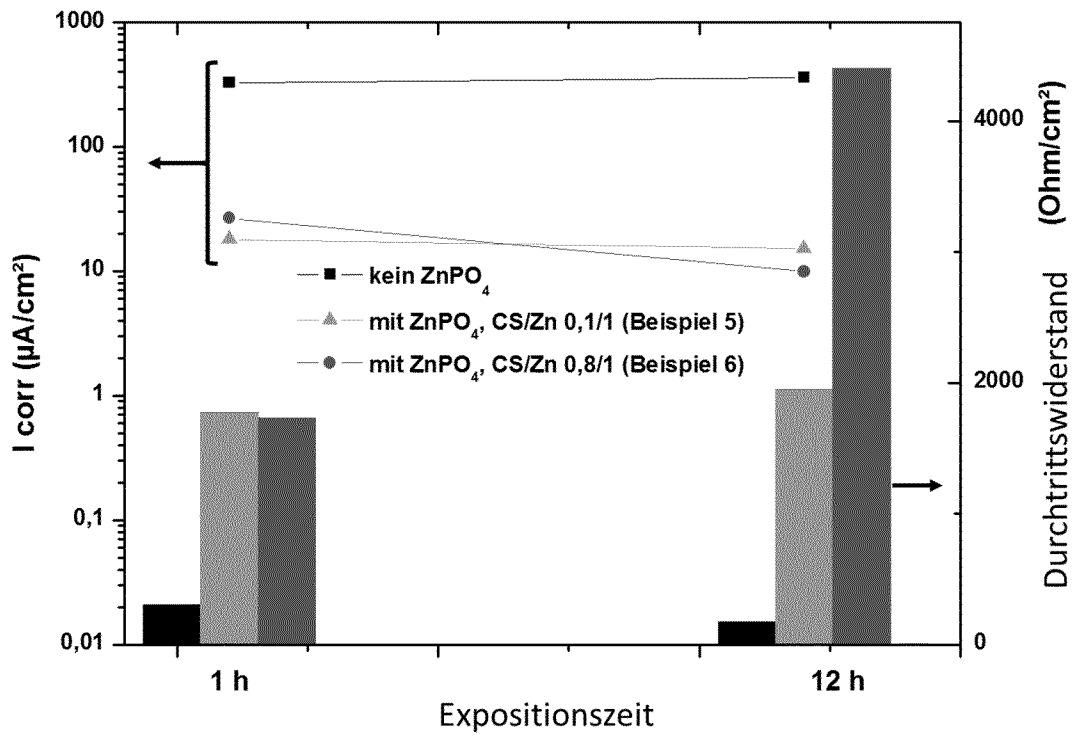


Fig. 23

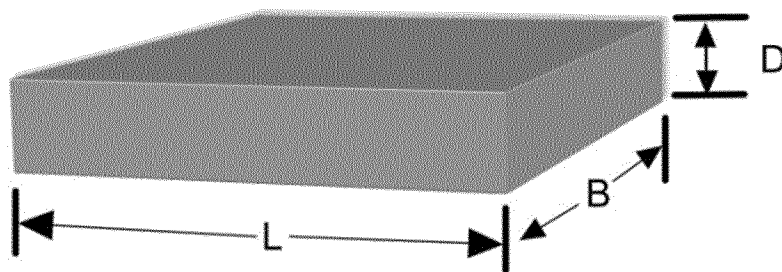


Fig. 24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2015/079960

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
- 2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**See additional sheet**

- 1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
**1-16**

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/079960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C23C22/36 C01B25/37 C09C1/04  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C23C C01B C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/113005 A1 (ANDO KATSUTOSHI [JP] ET AL) 1 June 2006 (2006-06-01) claim 1 the whole document	1-16
X	----- DATABASE WPI Week 200041 Thomson Scientific, London, GB; AN 2000-468133 XP002755080, -& JP 2000 154010 A (FUJI KAGAKU KOGYO KK) 6 June 2000 (2000-06-06) abstract citations refer to the English machine translation; paragraphs [0009] - [0012] the whole document ----- -/--	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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 when the document is taken alone

"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

Date of the actual completion of the international search  4 March 2016	Date of mailing of the international search report  09/06/2016
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Straub, Thomas
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/079960

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 988 189 A1 (SUMITOMO METAL IND [JP]) 5 November 2008 (2008-11-05)	16
A	claims 1,2 the whole document	1-15
X	----- US 2011/008645 A1 (SCHNEIDER MARK ANDRE [DE] ET AL) 13 January 2011 (2011-01-13) paragraph [0031]; claim 23 the whole document	1-16
X	----- DATABASE WPI Week 199342 Thomson Scientific, London, GB; AN 1993-331591 XP002755081, -& JP H05 239376 A (NIPPON CHEM IND CO LTD) 17 September 1993 (1993-09-17) abstract citations refer to the English machine translation; paragraphs [0013], [0014]; claim 1 the whole document	1-16
	-----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/079960
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006113005	A1	01-06-2006	CA 2528275 A1 30-05-2006
			CN 1978704 A 13-06-2007
			GB 2420565 A 31-05-2006
			US 2006113005 A1 01-06-2006
-----			
JP 2000154010	A	06-06-2000	NONE
-----			
EP 1988189	A1	05-11-2008	EP 1988189 A1 05-11-2008
			KR 20080094039 A 22-10-2008
			WO 2007097139 A1 30-08-2007
-----			
US 2011008645	A1	13-01-2011	AU 2009224757 A1 17-09-2009
			CA 2718242 A1 17-09-2009
			CN 102027157 A 20-04-2011
			DE 102008000600 A1 17-09-2009
			EP 2255025 A1 01-12-2010
			ES 2547119 T3 01-10-2015
			JP 5562261 B2 30-07-2014
			JP 2011517727 A 16-06-2011
			US 2011008645 A1 13-01-2011
			WO 2009112480 A1 17-09-2009
-----			
JP H05239376	A	17-09-1993	JP 3131492 B2 31-01-2001
			JP H05239376 A 17-09-1993
-----			

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-16

Method for producing anisotropic zinc-phosphate particles or zinc-metal-mixed phosphate particles, comprising the following steps:

- a) producing a composition comprising at least one phosphate compound; at least one zinc compound; at least one chelate complexing agent with at least two oxygen-containing groups; and at least one solvent;
- b) forming anisotropic zinc-phosphate particles or zinc-metal-mixed phosphate particles;
- c) separating the obtained particles.

Zinc phosphate and zinc-metal-mixed phosphate particles obtained by a method according to one of claims 1 to 12.

---

2. Claim 17

Use of particles according to claim 16 as an anticorrosion pigment or as an additive for dental cements or paints.

---

3. Claim 18

Composite material comprising a polymer and particles according to claim 16.

---

**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2.  Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
  
3.  Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

**Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)**

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1.  Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2.  Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
  
3.  Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4.  Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:  
1-16

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C23C22/36 C01B25/37 C09C1/04  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C23C C01B C09C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/113005 A1 (ANDO KATSUTOSHI [JP] ET AL) 1. Juni 2006 (2006-06-01) Anspruch 1 das ganze Dokument	1-16
X	DATABASE WPI Week 200041 Thomson Scientific, London, GB; AN 2000-468133 XP002755080, -& JP 2000 154010 A (FUJI KAGAKU KOGYO KK) 6. Juni 2000 (2000-06-06) Zusammenfassung citations refer to the English machine translation; Absätze [0009] - [0012] das ganze Dokument	1-16
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. März 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/06/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Straub, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 988 189 A1 (SUMITOMO METAL IND [JP]) 5. November 2008 (2008-11-05)	16
A	Ansprüche 1,2 das ganze Dokument	1-15
	-----	
X	US 2011/008645 A1 (SCHNEIDER MARK ANDRE [DE] ET AL) 13. Januar 2011 (2011-01-13) Absatz [0031]; Anspruch 23 das ganze Dokument	1-16
	-----	
X	DATABASE WPI Week 199342 Thomson Scientific, London, GB; AN 1993-331591 XP002755081, -& JP H05 239376 A (NIPPON CHEM IND CO LTD) 17. September 1993 (1993-09-17) Zusammenfassung citations refer to the English machine translation; Absätze [0013], [0014]; Anspruch 1 das ganze Dokument	1-16
	-----	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/079960

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006113005 A1	01-06-2006	CA 2528275 A1	30-05-2006
		CN 1978704 A	13-06-2007
		GB 2420565 A	31-05-2006
		US 2006113005 A1	01-06-2006
-----			
JP 2000154010 A	06-06-2000	KEINE	
-----			
EP 1988189 A1	05-11-2008	EP 1988189 A1	05-11-2008
		KR 20080094039 A	22-10-2008
		WO 2007097139 A1	30-08-2007
-----			
US 2011008645 A1	13-01-2011	AU 2009224757 A1	17-09-2009
		CA 2718242 A1	17-09-2009
		CN 102027157 A	20-04-2011
		DE 102008000600 A1	17-09-2009
		EP 2255025 A1	01-12-2010
		ES 2547119 T3	01-10-2015
		JP 5562261 B2	30-07-2014
		JP 2011517727 A	16-06-2011
		US 2011008645 A1	13-01-2011
		WO 2009112480 A1	17-09-2009
-----			
JP H05239376 A	17-09-1993	JP 3131492 B2	31-01-2001
		JP H05239376 A	17-09-1993
-----			

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-16

Verfahren zur Herstellung von anisotropen Zink-Phosphat-Partikeln oder Zink-Metall-Mischphosphat-Partikeln umfassend folgende Schritte:

- a) Herstellen einer Zusammensetzung umfassend mindestens eine Phosphatverbindung; mindestens eine Zinkverbindung und mindestens einen Chelatkomplexbildner mit mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen und mindestens ein Lösungsmittel,
  - b) Bildung von anisotropen Zink-Phosphat-Partikeln oder Zink-Metall-Mischphosphat-Partikeln;
  - c) Abtrennung der erhaltenen Partikel.
- Zinkphosphat und Zink-Metall-Mischphosphat-Partikel erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

---

2. Anspruch: 17

Verwendung von Partikeln nach Anspruch 16 als Korrosionsschutzpigment oder als Additiv für Zahnzemente oder Lacke.

---

3. Anspruch: 18

Verbundmaterial umfassend ein Polymer und Partikel nach Anspruch 16.

---