



(10) **DE 10 2014 119 472 A1** 2016.06.23

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2014 119 472.1**

(22) Anmeldetag: **22.12.2014**

(43) Offenlegungstag: **23.06.2016**

(51) Int Cl.: **C01B 25/26 (2006.01)**  
**C01G 9/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Leibniz-Institut für Neue Materialien  
gemeinnützige GmbH, 66123 Saarbrücken, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Gierlich & Pischitzis Partnerschaft  
mbB, 60594 Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:

**Albayrak, Sener, Dr., 66123 Saarbrücken,  
DE; Becker-Willinger, Carsten, Dr., 66130  
Saarbrücken, DE; Bentz, Dirk, Dr., 76829 Landau,  
DE; Perre, Emilie Marie, Dr., Woustwiller, FR**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

**DE 21 54 490 A**

**JP 2000-154010 A (Maschinenübersetzung),  
AIPN [online] JPO [abgerufen am 29.09.2015]**

**JP H04-310511 A (Abstract)**

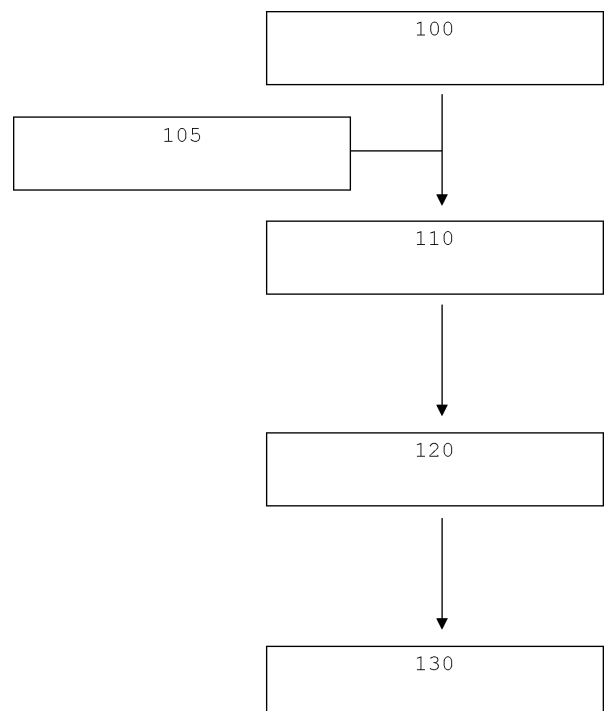
**JP H10-036107 A (Maschinenübersetzung),  
AIPN [online] JPO [abgerufen am 29.09.2015]**

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von anisotropen Zinkphosphat-Partikeln und Zink-Metall-Mischphosphatpartikeln und ihre Verwendung**

(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.



**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von anisotropen Zinkphosphat-Partikeln und Zink-Metall-Mischphosphatpartikeln und ihre Verwendung.

**[0002]** Zinkphosphate in disperser Phase finden breite Anwendung im Bereich des Korrosionsschutzes, insbesondere für niedrig legierte Stähle. Zink-Metall-Mischphosphate werden zum einen in mikroskaliger Form als pigmentförmige Additive in Lacken verwendet. Sie besitzen zumeist eine breite Partikelgrößenverteilung und sind uneinheitlich bezüglich ihrer Partikelform sowie ihres Agglomerationszustandes. Aufgrund der Dimensionen der vorhandenen Agglomerate im Mikrometerbereich lassen sie sich beispielsweise nicht unter Erhalt der optischen Transparenz in Klarlacken dispergieren. Zusätzlich wird die Dispergierung in organischen Lacken durch die Hydrophilie der Zink-Phosphat-Oberfläche erschwert, 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.

**[0003]** DE1815112 [Hoechst] beschreibt einen Phosphathärter in pigmenthaltigen, alkali-silikat-basierten Anstrichfarben enthaltend Zink-, Eisen-, Blei-, Magnesiumphosphate und Mischungen derselben beinhaltend einem nachgeschalteten Temperprozess bei 550–900 °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 redispersierbar sind. Sie sind damit für optische Anwendungen nicht geeignet.

**[0004]** 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.

**[0005]** 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 Partikelsorten 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.

**[0006]** US 5030285 [Colores Hispania] beschreibt sphärische Zinkphosphat- / Eisenphosphat-Partikel als korrosions-inhibierendes Pigment hergestellt über eine Sulfatrouten 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.

**[0007]** 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-gepufferter Phosphorsäure.

**[0008]** 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.

**[0009]** US 4153479 [Oxy Metal Industries] beschreibt eine wässrige saure, Oxidationsmittel- und Alkalimetallfreie Zinkphosphat-Lösung ausgehend von Phosphorsäure und Zinkoxid, -hydroxid oder -carbonat, enthaltend Weinsäure oder Zitronensäure sowie deren Salze und gegebenenfalls Nickel. Alle notwendigen Komponenten 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.

**[0010]** 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 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.

**[0011]** 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 Kristallstruktur. Sie besitzen laut Elektronenmikroskopie eine blockförmige, granulare Morphologie bei einer mittleren Partikelgröße von 10 µm.

**[0012]** McCurdy et al. beschreiben die Metathese Synthese von α-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 α-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.

**[0013]** 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

**[0014]** 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.

**[0015]** 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 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.

**[0016]** Im Folgenden werden einzelne Verfahrensschritte näher beschrieben. Die Schritte müssen nicht notwendigerweise in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt werden, und das zu schildernde Verfahren kann auch weitere, nicht genannte Schritte aufweisen.

**[0017]** Durch die Herstellung einer Zusammensetzung aus der mindestens einen Zinkverbindung und mindestens einem Chelatkomplexbildner mit mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen werden die  $\text{Zn}^{2+}$ -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, die in Abhängigkeit von der Konzentration des Komplexbildners zeitlich verzögert und anisotrop weiterwachsen. Die Kombination von mangelkonzentrationsgesteuerter Zinkphosphat-Fällungskinetik und gleichzeitiger Komplexierung von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen mittels eines Chelatkomplexbildners mit mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen führt überraschenderweise zu dünnen, kristallinen Partikeln bevorzugt mit orthorhombischer Kristallstruktur ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) und plättchenförmiger Morphologie sowie hohem Aspektverhältnis.

**[0018]** Die Abtrennung der Partikel kann beispielsweise eine Isolation 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.

**[0019]** 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.

**[0020]** 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, **Fig. 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.

**[0021]** 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.

**[0022]** 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  $1 \mu\text{m}$ . Bevorzugt werden die Dimensionen der Partikel dadurch ermittelt, dass durch REM-Aufnahmen eines zufälligen Ausschnitts die Ausmaße von 20 Einzelpartikeln erfasst werden.

**[0023]** Die maximale Ausdehnung der Partikel liegt bevorzugt bei  $100 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt bei  $50 \mu\text{m}$ . Bevorzugt werden die Dimensionen der Partikel dadurch ermittelt, dass durch REM-Aufnahmen eines zufälligen Ausschnitts die Ausmaße von 20 Einzelpartikeln erfasst werden.

**[0024]** 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 Ausführungsformen der Erfindung in Bezug auf Aspektverhältnis und/oder Ausdehnung.

**[0025]** 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.

**[0026]** 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.

**[0027]** Bevorzugte aliphatische Alkohole mit mindestens einer Hydroxylgruppe sind  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -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 Ethylenglykol oder Propylenglykol, mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoholen, wie Isopropoxyethanol.

**[0028]** Es kann auch ein Gemisch von Wasser und mindestens einem vorgenannten Alkohol vorliegen. Bevorzugt handelt es sich um ein Gemisch mit einer flüssigen Phase, d.h. das Wasser und der mindestens eine Alkohol sind miteinander mischbar.

**[0029]** In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um Wasser, um mindestens einen der vorgenannten Alkohole oder um ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem der vorgenannten Alkohole. Das Verhältnis von Wasser zu Alkohol liegt von 100:0 bis 0:100, bevorzugt von 100:0 bis 60:40 (in Gew.-%), be-

sonders bevorzugt von 100:0 bis 70:30 (Gew.-%), wobei 100:0 bedeutet, dass nur Wasser und 0:100 bedeutet, dass nur Alkohol als Lösungsmittel verwendet wurde.

**[0030]** Bevorzugt ist das Lösungsmittel so gewählt, dass mindestens die mindestens eine Zinkverbindung und der mindestens eine Chelatkomplexbildner darin gelöst vorliegen. Aus einer solchen Lösung können dann die Phosphatpartikel ausgefällt werden.

**[0031]** Die Zusammensetzung umfasst mindestens eine Phosphatverbindung. Bevorzugt handelt es sich um Phosphorsäure und/oder ein Salz der Phosphorsäure. Es kann sich dabei um Phosphat, Dihydrogenphosphat und/oder Hydrogenphosphat handeln. Bevorzugt sind Phosphorsäure sowie Phosphate, Dihydrogenphosphate und/oder Hydrogenphosphate von Alkalimetallen oder Ammoniumionen, bevorzugt 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**[0032]** 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. Bevorzugt 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 Zusammensetzungen kann der Gehalt aufgrund geringerer Löslichkeit niedriger sein.

**[0033]** Unter einem Chelatkomplexbildner wird eine Verbindung verstanden, welche mit den mindestens zwei sauerstoffhaltigen Gruppen 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, Ketogruppen und Hydroxylgruppen.

**[0034]** 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.

**[0035]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die zweite sauerstoffhaltige Gruppe über maximal 10 Bindungen mit der ersten sauerstoffhaltigen Gruppe verbunden. Der mindestens eine Chelatkomplexbildner kann noch weitere sauerstoffhaltige Gruppen oder andere Gruppen enthalten.

**[0036]** 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.

**[0037]** Bevorzugt weist der mindestens eine Chelatkomplexbildner eine Molmasse von unter 500 g/mol auf, bevorzugt unter 300 g/mol.

**[0038]** Besonders bevorzugte Chelatkomplexbildner sind Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Ascorbinsäure und Phthalsäure oder Salze davon, welche einzeln oder in Kombination verwendet werden können.

**[0039]** 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.

**[0040]** 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 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  $\text{Zn}^{2+}$ ), 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  $CS/(Zn + \text{Metallverbindung})$  berechnet, welches die vorgenannten Bedingungen erfüllen muss.

**[0041]** 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.

**[0042]** 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.

**[0043]** 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  $(Zn + \text{Metallverbindung})/P$  berechnet, welches die vorgenannten Bedingungen erfüllen muss.

**[0044]** 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.-%.

**[0045]** 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.

**[0046]** Zur Bildung der Partikel kann die Zusammensetzung durchmischt, z. B. gerührt werden.

**[0047]** 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.

**[0048]** Der Gehalt an Zinkverbindung liegt im Fall einer wässrigen Zusammensetzung bevorzugt bei über 0,5 Gew.-% bezogen auf  $Zn^{2+}$ .

**[0049]** 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 30 Gew.-% betragen. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 0,5 Gew.-% und 40 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% und 30 Gew.-%.

**[0050]** Das Verfahren kann außerdem noch den Schritt enthalten, dass 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.

**[0051]** 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.

**[0052]** 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 be-

vorzugt mit orthorhombischer Kristallstruktur abgetrennt. Die Abtrennung der wasserlöslichen Nebenbestandteile gelingt, wie die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, bereits nach dem ersten Zentrifugationsschritt praktisch vollständig. Das Aspektverhältnis der anisotropen Partikel ist dabei von dem Chelatkomplexbildner/Zn-Verhältnis abhängig. Der Zentrifugations- und Waschprozess ändert die einmal gebildete anisotrope Partikelform und das Aspektverhältnis der anisotropen Partikel nicht mehr (siehe auch **Fig. 16**).

**[0053]** Die Partikel können danach getrocknet werden, bevorzugt bei 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.

**[0054]** Es findet bevorzugt keine Kalzinierung statt. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung der Partikel mit günstigen Ausgangsstoffen und unter einfachen Bedingungen.

**[0055]** 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.

**[0056]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird auf keine Oberfläche aufgetragen. Die Partikel bilden sich in der Zusammensetzung selbst.

**[0057]** 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 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.

**[0058]** 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.

**[0059]** 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**[0060]** 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.-%.

**[0061]** 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.-%.

**[0062]** 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.

**[0063]** Die molaren Verhältnisse zwischen Zn und dem Chelatkomplexbildner entsprechen den Verhältnissen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

**[0064]** 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.

**[0065]** Die erfindungsgemäßen Partikel zeichnen sich dadurch aus, dass sie vollständig redispergierbar sind und daher gerade in Lacken und Farben einsetzbar sind.

**[0066]** 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.).

**[0067]** 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, Polyamid, 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.

**[0068]** 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.

**[0069]** 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.

**[0070]** So umfassen beispielsweise Bereichsangaben stets alle – nicht genannten – Zwischenwerte und alle denkbaren Teilintervalle.

**[0071]** Die Figuren zeigen Ergebnisse und Messungen zu den Ausführungsbeispielen. Alle Verhältnisangaben in den Figurenbeschreibungen sind molare Verhältnisse. Im Einzelnen zeigt:

**[0072]** Fig. 1a): 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. %), 4× 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> (85 Gew.-%), 4× zentrifugiert (XRD-Spektrum Hopeit Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O);

**[0073]** Fig. 2 Abhängigkeit von Zentrifugationsbedingungen, Diffraktogramme a) Beispiel 2: Zn/P = 1,5; CS/Zn 1/1, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 Gew.-%), 1× zentrifugiert, Diffraktogramm; b) Beispiel 2: Zn/P = 1,5 CS/Zn 1/1, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 Gew.-%), 2× zentrifugiert, (XRD-Spektrum Hopeit Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O);

**[0074]** Fig. 3a) Diffraktogramm von Beispiel 2a: CS/Zn 1/1, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (30 Gew.-%), 4× zentrifugiert; Partikelgröße: groß: 2–3 µm; klein 0,2–0,4 µm (XRD-Spektrum Hopeit Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O); b) Vergleichsdiffraktogramm für Hopeit

**[0075]** Fig. 4 Diffraktogramm von Beispiel 4: Zn/P = 1, CS/Zn = 0/1, 4× zentrifugiert;

**[0076]** Fig. 5 Diffraktogramm von Beispiel 5: Zn/P = 1, CS/Zn = 0,1/1, 4× zentrifugiert;

**[0077]** Fig. 6 Diffraktogramm von Beispiel 6: Zn/P = 1, CS/Zn = 0,8/1, 1× zentrifugiert;

**[0078]** Fig. 7 Diffraktogramm von Beispiel 6: Zn/P = 1, CS/Zn = 0,8/1, 2× zentrifugiert;

**[0079]** Fig. 8 Diffraktogramm von Beispiel 6: Zn/P = 1, CS/Zn = 0,8/1, 4× zentrifugiert;

**[0080]** Fig. 9 Schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

**[0081]** Fig. 10 REM-Aufnahmen der erhaltenen Partikel von Beispiel 3, 3a, 2 und 2a; Einfluss ohne Chelatkomplexbildner (unförmige Partikel) und mit Chelatkomplexbildner (plättchenförmige Partikel)



**[0082]** Fig. 11 REM Aufnahmen der erhaltenen Partikel mit dem Verhältnis Zn/P 1,5 sowie CS/Zn 0,66/1 und 1/1 in verschiedenen Auflösungen mit jeweils unterschiedlich konzentrierter Phosphorsäure  $H_3PO_4$  (oben: 85 Gew.-% Beispiele 1b, 2; unten: 30 Gew.-% Beispiel 2a);

**[0083]** 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);

**[0084]** Fig. 13 REM Aufnahmen der erhaltenen Partikel mit CS/Zn 0/1 und CS/Zn 1/1 bei Zn/P 1,5,  $H_3PO_4$  (85 Gew.-%) bei tropfenweiser Zugabe der Phosphatlösung in die Zinkacetat/CS-Lösung (CS: Zitronensäure);

**[0085]** Fig. 14 REM Aufnahmen der erhaltenen Partikel mit CS/Zn 0/1 und CS/Zn 1/1 bei Zn/P 1,5  $H_3PO_4$  (85 Gew.-%) bei einmaliger Zugabe der Phosphatlösung in die Zinkacetat/CS-Lösung (Zitronensäure); Vergleich zu Fig. 13, Partikelform unabhängig von Zugabeweise;

**[0086]** Fig. 15 REM Aufnahmen der erhaltenen Partikel von Beispiel 4, 5 und 6 mit Zn-Nitrat und  $Na_2HPO_4$  als Ausgangsverbindungen; Zn/P 1,  $Na_2HPO_4$  (10 Gew.-%), 4x zentrifugiert, zunehmendes CS/Zn-Verhältnis;

**[0087]** Fig. 16 REM Aufnahmen von Beispiel 6: Zn/P 1, CS/Zn 0,8/1,  $Na_2HPO_4$  (10 Gew.-%), die Partikel wurden unterschiedlich oft zentrifugiert;

**[0088]** Fig. 17 REM Aufnahmen zu Versuchen zum Einfluss verschiedener Typen von Chelatkomplexbildnern; Zn/P 1, CS/Zn 0,8/1,  $Na_2HPO_4$  (10 Gew.-%): Morphologie in Abhängigkeit vom Typ Komplexbildner, Äpfelsäure entspricht Beispiel 17;

**[0089]** Fig. 18 REM Aufnahmen von Beispiel 7, 8 und 9; Zn/P 1, CS/Zn 0,5/1,  $Na_2HPO_4$  (10 Gew.-%), DEG/ $H_2O$  0,25 bis 16,9 (in Gew.-%), Zugabe der Phosphatlösung in Zinknitrat/CS-Lösung;

**[0090]** Fig. 19 REM-Aufnahmen von Zusammensetzungen Zn/P 1,5 mit CS/Zn 0,5/1,  $Na_2HPO_4$  (1 Gew.-%), in DEG/ $H_2O$  1/0, einmalige Zugabe der Phosphatlösung in Zinknitrat/CS-Lösung;

**[0091]** Fig. 20 Manganphosphat-Partikel aus Manganacetat-tetra-hydrat und 85 %-iger  $H_3PO_4$  (Mn/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS), CS/Mn = 0/1, (Beispiel 18: Vergleichsbeispiel ohne Chelatkomplexbildner);

**[0092]** 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);

**[0093]** 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);

**[0094]** Fig. 23 Einfluss der Partikel aus Beispiel 2 auf das Korrosionsverhalten einer Normalstahlfläche, 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));

**[0095]** Fig. 24 Schematische Darstellung der Dimensionen eines plättchenförmigen Partikels.

**[0096]** 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.-%).

**[0097]** 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.-%).

**[0098]** 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 (Fig. 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.

**[0099]** Die Figuren zeigen einige besondere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens.

**[0100]** In Fig. 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.

**[0101]** In Fig. 10 ist der Einfluss des Chelatkomplexbildners deutlich zu erkennen. Die Plättchen bilden sich nur bei Anwesenheit des Chelatkomplexbildners.

**[0102]** Die Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13 und Fig. 14 zeigen ebenfalls den Einfluss des Chelatkomplexbildners.

**[0103]** Fig. 15 zeigt, wie sich das Aspektverhältnis der Partikel steuern lässt. Mit zunehmendem Anteil an Chelatkomplexbildner nimmt das Aspektverhältnis zu.

**[0104]** Fig. 17 zeigt, dass auch mit anderen Chelatkomplexbildnern plättchenförmige Partikel hergestellt werden können.

**[0105]** Es ist auch möglich, die Partikel aus nicht-wässrigen Lösungen zu erhalten, wie es in Fig. 19 gezeigt wird.

**[0106]** Mit Mangan (Beispiele 18 bis 20) werden keine plättchenförmigen Partikel erhalten. Es bilden sich auch keine orthorhombischen Strukturen. Die erhaltenen Partikel sind entweder rund (Fig. 20) oder nadelförmig (Fig. 21).

**[0107]** 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).

**[0108]** Fig. 23 zeigt die Verbesserung des Korrosionsschutzes durch die erfindungsgemäßen Partikel.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1:

Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) CS/Zn = 0,166/1

**[0109]** 3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %) bei  $23^\circ\text{C}$  unter Rühren (ca. 750 U/min) kontinuierlich 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  $18^\circ\text{C}$ ) und anschließend 24 h bei  $30^\circ\text{C}$  unter Vakuum getrocknet.

## Beispiel 1a:

Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) CS/Zn = 0,33/1

**[0110]** 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 für 1 h weiter gerührt. Nachfolgend wurde 1,15 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) CS/Zn = 0,66/1

**[0111]** 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 1/1

**[0112]** 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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 2a:

Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 30 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 1/1

**[0113]** 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (30 %) unter 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 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0/1

**[0114]** 3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 1,15 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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 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):

Zinkphosphat-Partikel aus Zinkacetat-di-hydrat und 30 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0/1

**[0115]** 3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 3,27 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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 erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel ohne Chelatkomplexbildner):

Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Zn/P = 1) ohne Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0/1

**[0116]** 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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (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, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

Beispiel 5:

Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Zn/P = 1) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0,1/1

**[0117]** 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 und für 1 h gerührt. Parallel wurden 1,42 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (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, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

Beispiel 6:

Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Zn/P = 1) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0,8/1

**[0118]** 2,97 g Zinknitrat-hexahydrat (0,01 mol) und 1,5 g (0,008 mol) Zitronensäure wurden in 13,5 g de-ionisiertem Wasser gelöst und für 1 h gerührt. Parallel werden 1,42 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (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, 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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Zn/P = 1) in DEG/ $\text{H}_2\text{O}$  = 3,5 mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0,5/1

**[0119]** 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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,01 mol) in einer de-ionisiertem Wasser (12,8 g) / Diethylenglykol(DEG, 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/ $\text{H}_2\text{O}$ . Die erhaltene Partikel enthaltende Mischung wurde 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 anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

## Beispiel 8:

Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Zn/P = 1) in DEG/  
 $\text{H}_2\text{O} = 16,9$  mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0,5/1

**[0120]** 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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (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 weitergerührt. Das Zinkphosphat-Präzipitat wurde abzentrifugiert, dreimal mit de-ionisiertem Wasser gewaschen, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (400 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

## Beispiel 9:

Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Zn/P = 1) in DEG/  
 $\text{H}_2\text{O} = 0,25$  mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0,5/1

**[0121]** 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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,01 mol) in de-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 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

## Beispiel 10:

Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Zn/P = 1,  
 6) in DEG mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0,5/1

**[0122]** 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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,01 mol) in Diethylenglykol (125,8 ml) 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 °C) und anschließend 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

**[0123]** 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 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, 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 12:

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

**[0124]** 3,29 g (15 mmol) Zinkacetat-di-hydrat wurde in 9,87 g de-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

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, 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 13:

(Zink-Mangan)-Phosphat Partikel aus Zinkacetat-dihydrat und Manganacetat-tetra-hydrat, 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn, Mn)/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS), (Zn/Mn = 2/1),  $(\text{Zn}_2\text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2$

**[0125]** 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 (25 Gew.-%), unter Rühren (ca. 300 U/min) zugegeben. Anschließend wurde 1,15 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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.

## Beispiel 14:

(Zink-Mangan)-Phosphat Partikel aus Zinkacetat-dihydrat und Manganacetat-tetra-hydrat, 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn, Mn)/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS) (Zn/Mn = 1/2),  $(\text{ZnMn}_2)_3(\text{PO}_4)_2$

**[0126]** 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 Mischung wurde 1,15 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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.

## Beispiel 15:

(Zink-Mangan)-Phosphat Partikel aus Zinkacetat-dihydrat und Manganacetat-tetra-hydrat, 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn, Mn)/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) (Zn/Mn = 2/1), CS/(Zn, Mn) = 1/1,  $(\text{Zn}_2\text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2$

**[0127]** 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 (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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %) bei 23 °C unter 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 anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

## Beispiel 16:

(Zink-Mangan)-Phosphat Partikel aus Zinkacetat-dihydrat und Manganacetat-tetra-hydrat, 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Zn, Mn)/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS) (Zn/Mn = 1/2), CS/(Zn, Mn) = 1/1,  $(\text{Zn}_2\text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2$

**[0128]** 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 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %) bei 23 °C unter 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, zwischendurch jeweils erneut zentrifugiert (4000 U/min, 30 min bei 18 °C) und anschließend 24 h bei 30 °C unter Vakuum getrocknet.

Beispiel 17:

Zinkphosphat-Partikel aus Zinknitrat-hexahydrat und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Zn/P = 1) mit Äpfelsäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Zn = 0,8/1

**[0129]** 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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,01 mol) in 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 (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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Mn/P = 1,5) ohne Chelatkomplexbildner (CS), CS/Mn = 0/1

**[0130]** 3,68 g (15 mmol) Manganacetat-tetra-hydrat wurde in 9,87 g de-ionisiertem Wasser gelöst (25 Gew.-%) und 1,15 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %) unter Rühren (ca. 1000 U/min) kontinuierlich tropfenweise zugegeben (23 °C). 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.

Beispiel 19:

Manganphosphat-Partikel aus Manganacetat-tetra-hydrat und 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Mn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Mn = 0.166/1

**[0131]** 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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.

Beispiel 20:

Manganphosphat-Partikel aus Manganacetat-tetra-hydrat und 85 %-iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Mn/P = 1,5) mit Zitronensäure als Chelatkomplexbildner (CS), CS/Mn = 1/1

**[0132]** 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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.

## Beispiel 21:

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

**[0133]** 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.

## Beispiel 22:

Herstellung eines Kompositmaterials aus Zinkphosphat-Partikeln und einem UV-härtendem Epoxidharz

**[0134]** 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 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, ½ Leistung, 2 m/min). Es bildete sich eine transluzente Beschichtung.

Tabelle 1

Probe	C / %	H / %	N / %
1× zentrifugiert	≤ 0,3	2,13	-
2× zentrifugiert	≤ 0,2	1,72	-
4× zentrifugiert	≤ 0,3	1,70	-

Tabelle 2

Probe	C / %	H / %	N / %
1× zentrifugiert	≤ 0,8	1,81	≤ 0,4
2× zentrifugiert	≤ 0,2	1,77	≤ 0,1
4× zentrifugiert	≤ 0,2	1,73	≤ 0,1

**[0135]** 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.

CS	$\underline{L}$ / $\mu\text{m}$	$\underline{D}$ / $\mu\text{m}$	AV	$AV_{\max}$
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

## 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

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

### Zitierte Patentliteratur

- DE 1815112 [0003]
- DE 2842150 [0004]
- DE 3046697 A1 [0005]
- DE 3605526 A1 [0005]
- DE 3731737 A1 [0005]
- US 5030285 [0006]
- US 5137567 [0007]
- EP 0896641 B1 [0008]
- DE 69706161 T2 [0008]
- US 4153479 [0009]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Lubkowski et al. [0010]
- Yuan et al [0011]
- McCurdy et al. [0012]

**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<sup>2+</sup> 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.

Es folgen 20 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

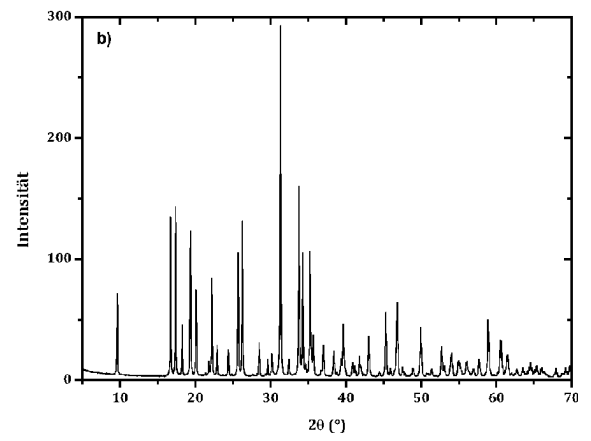
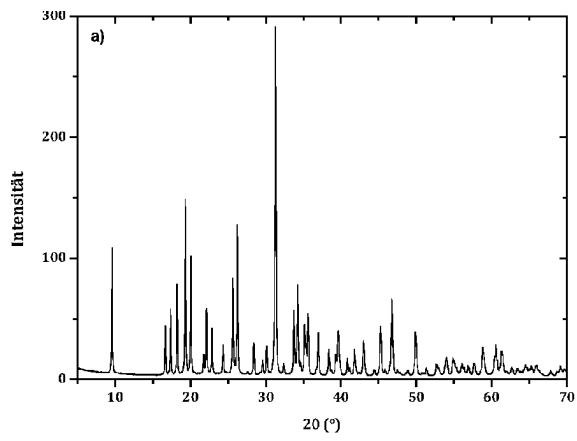


Fig. 1

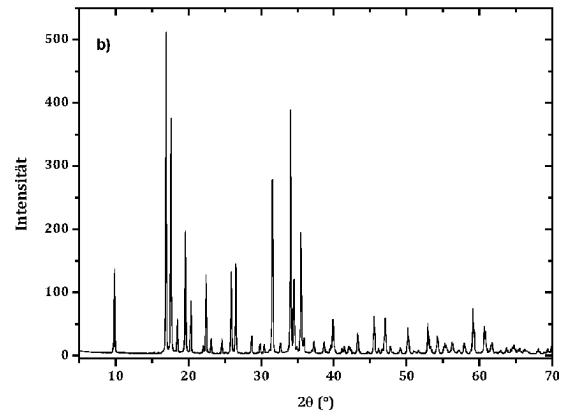
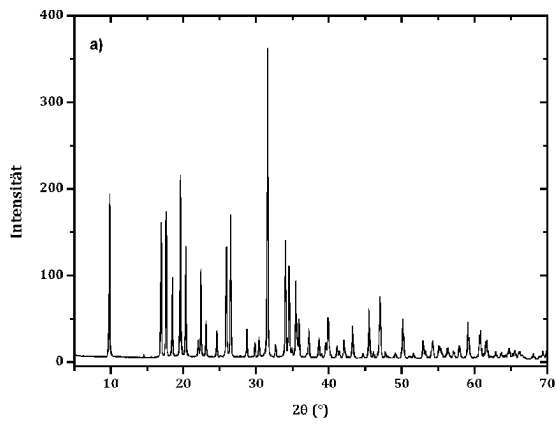


Fig. 2

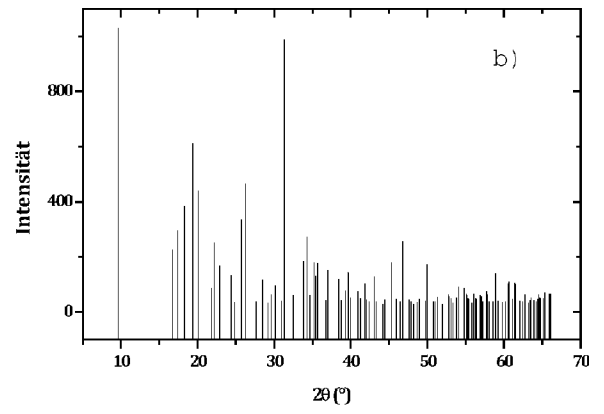
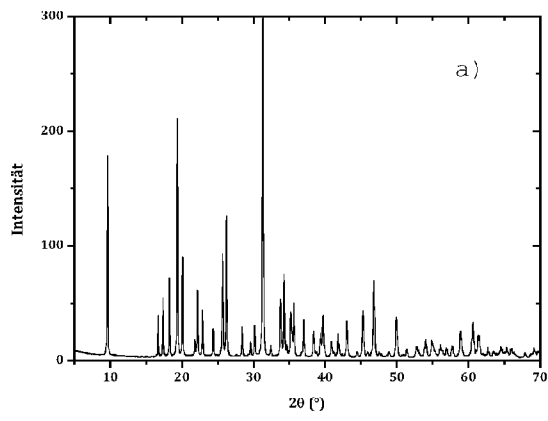


Fig. 3

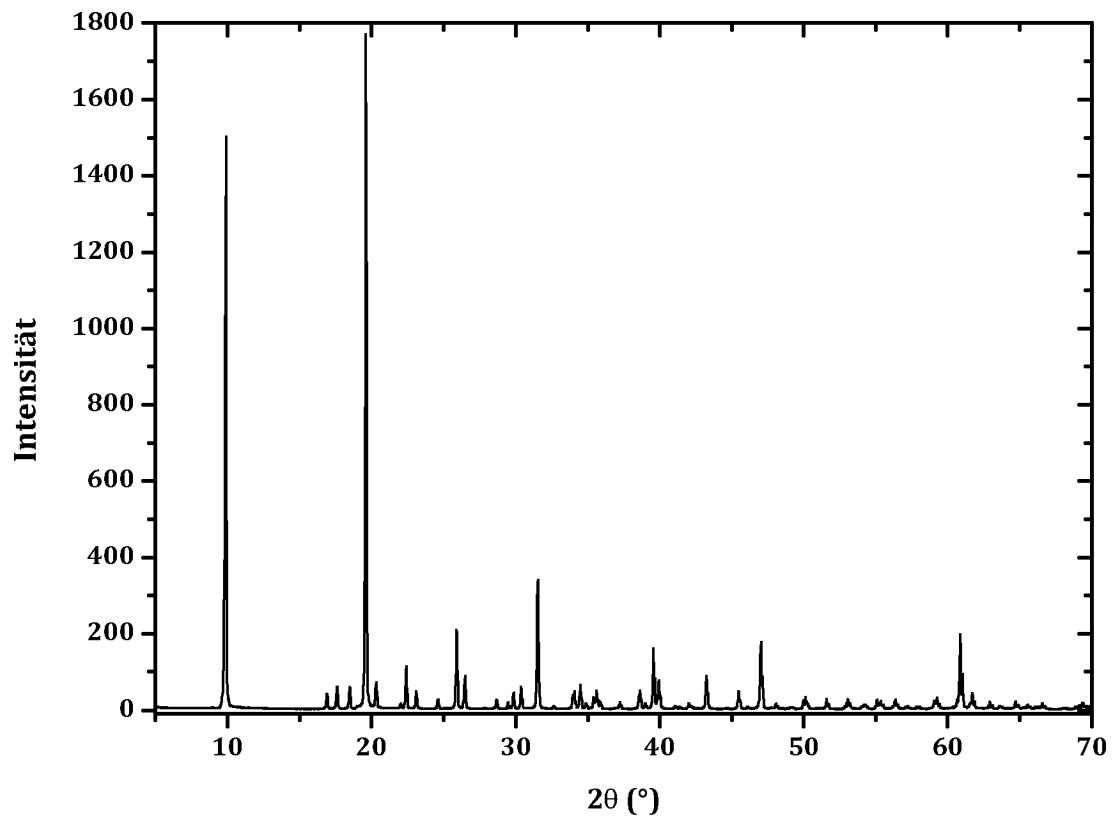


Fig. 4



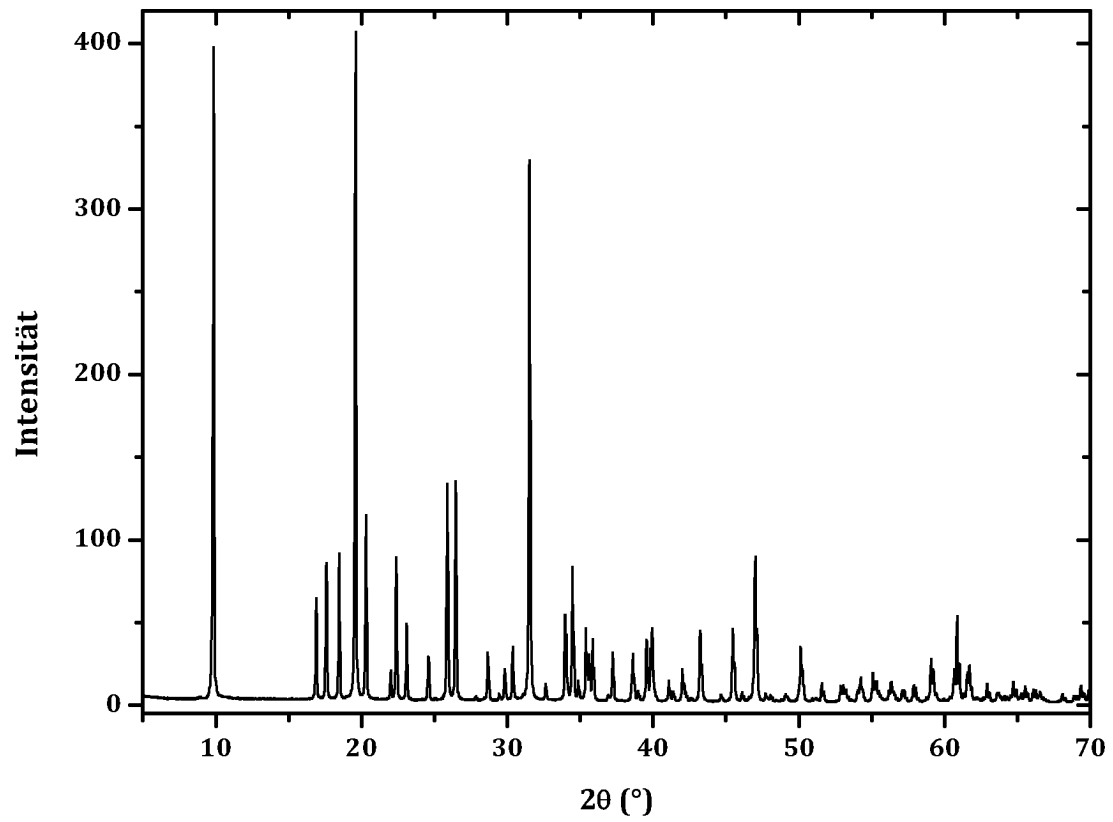


Fig. 5

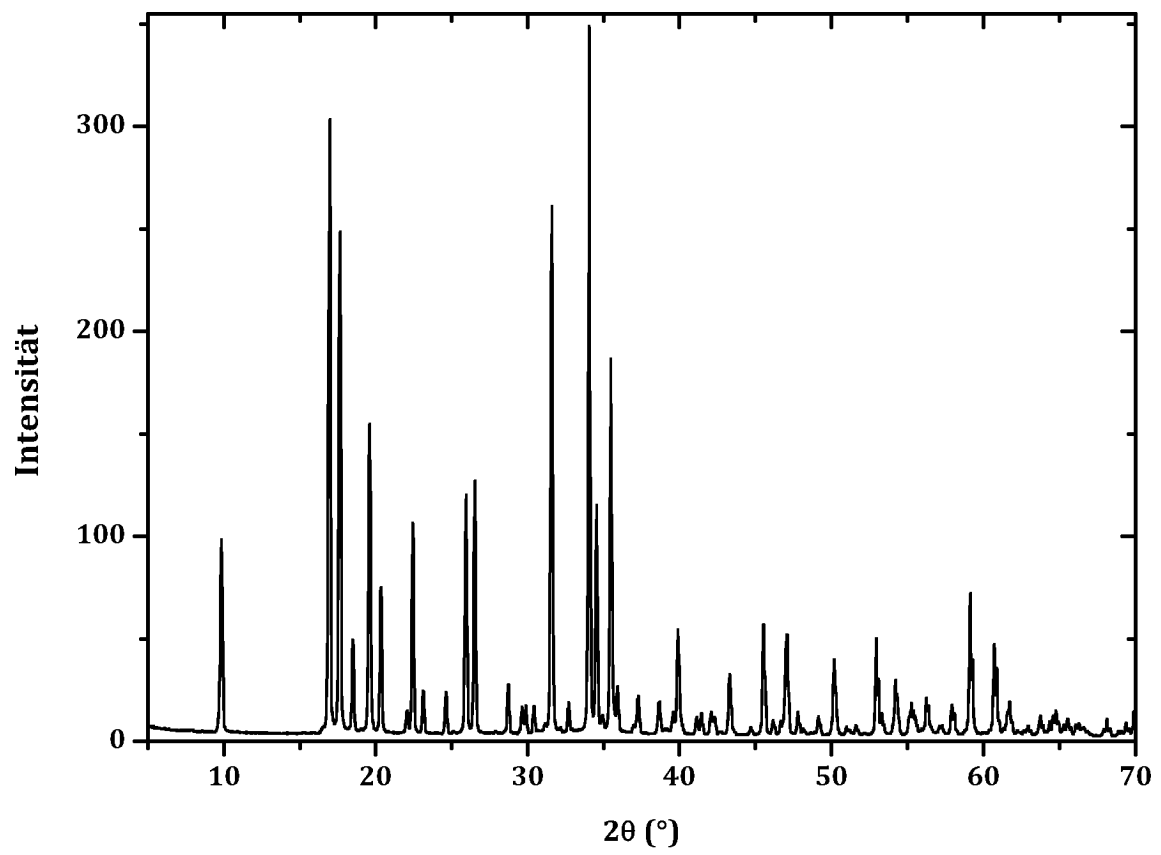


Fig. 6

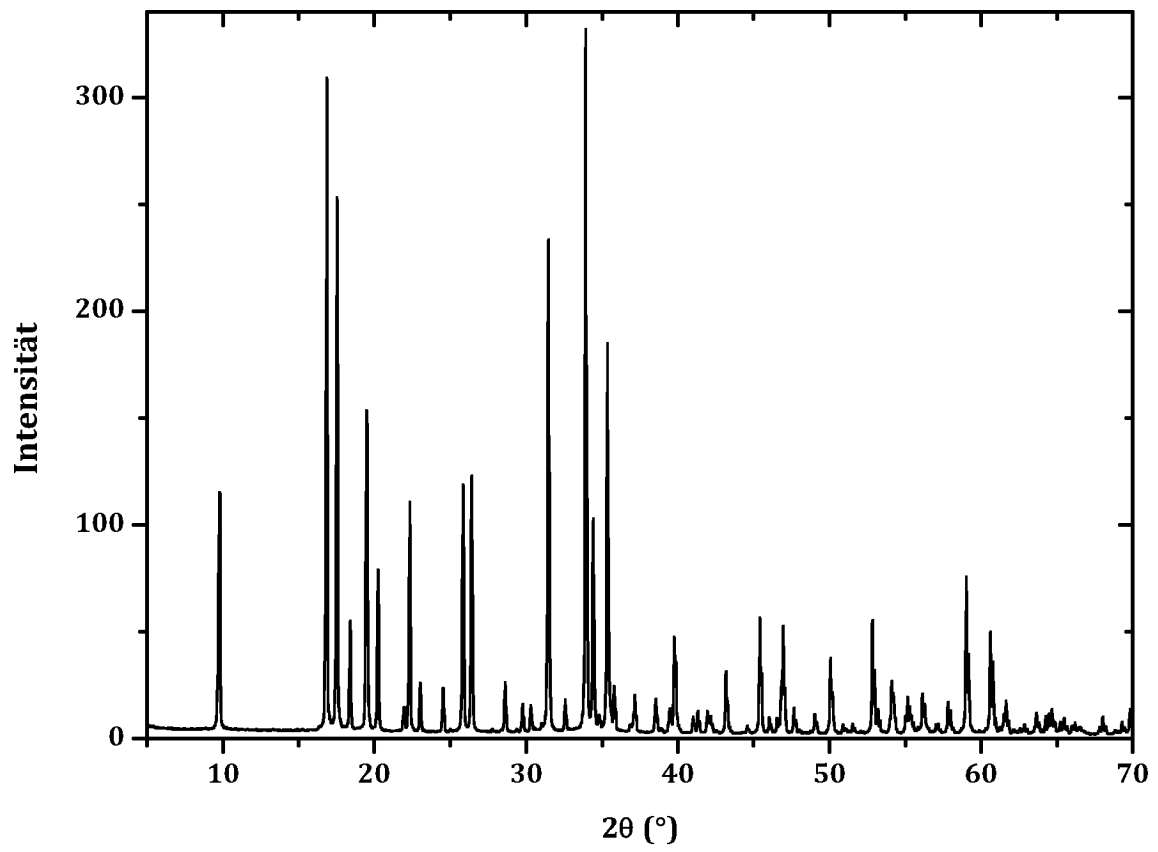


Fig. 7

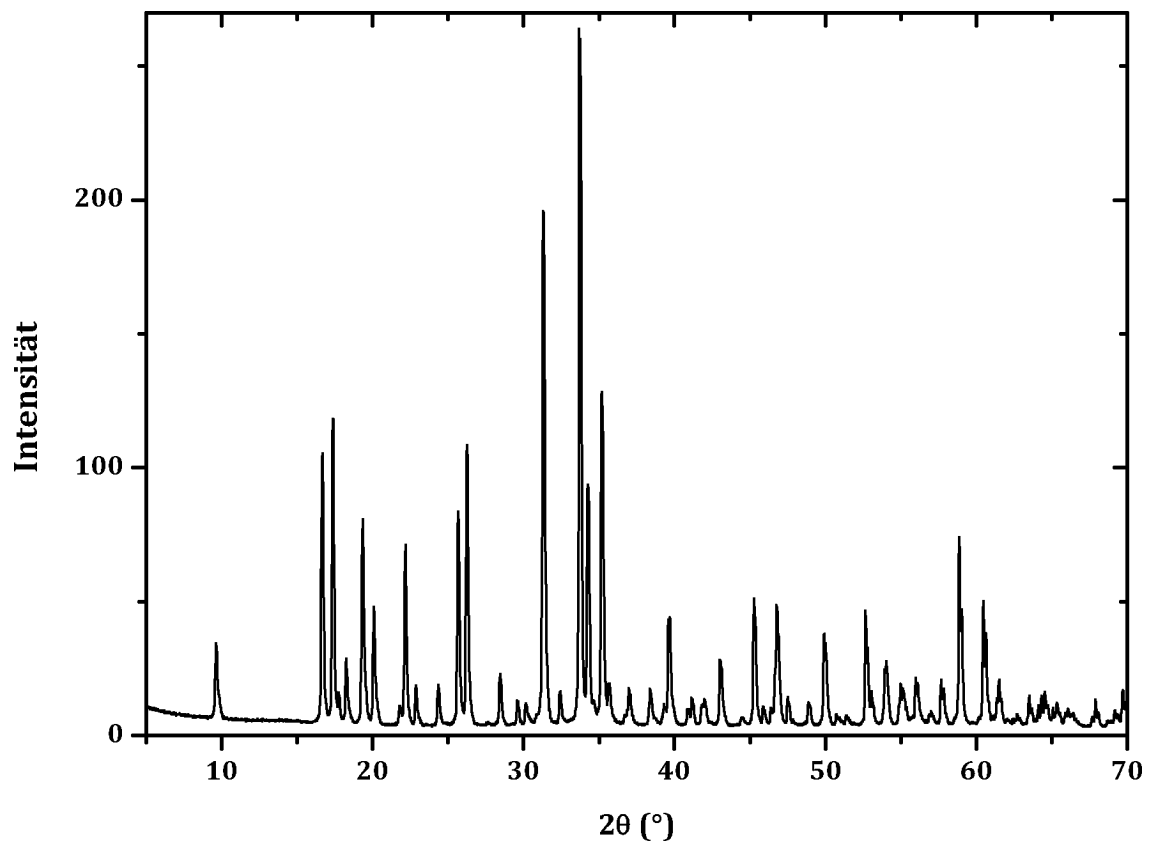


Fig. 8

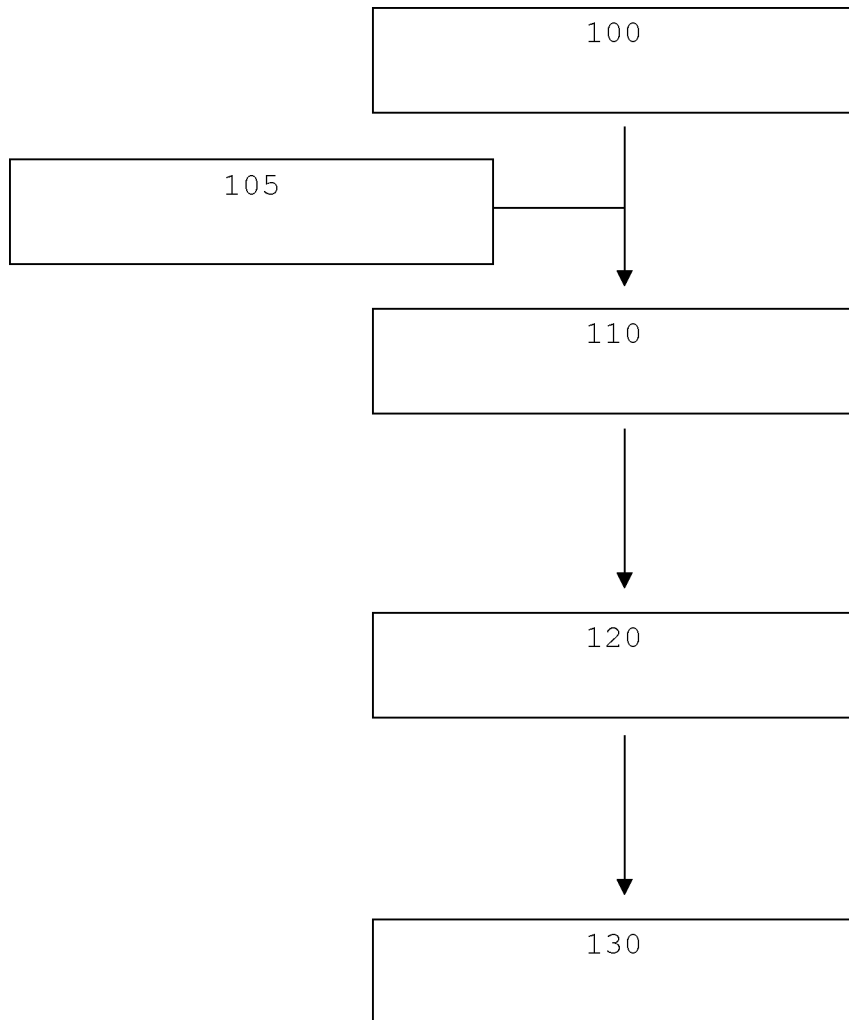
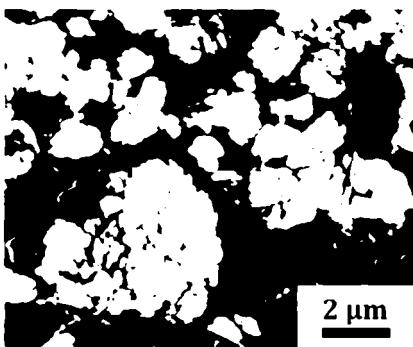
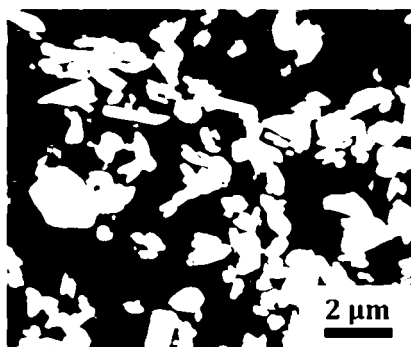


Fig. 9

(Beispiel 3)



(Beispiel 3a)



CS/Zn 0/1



CS/Zn 1/1

(Beispiel 2)

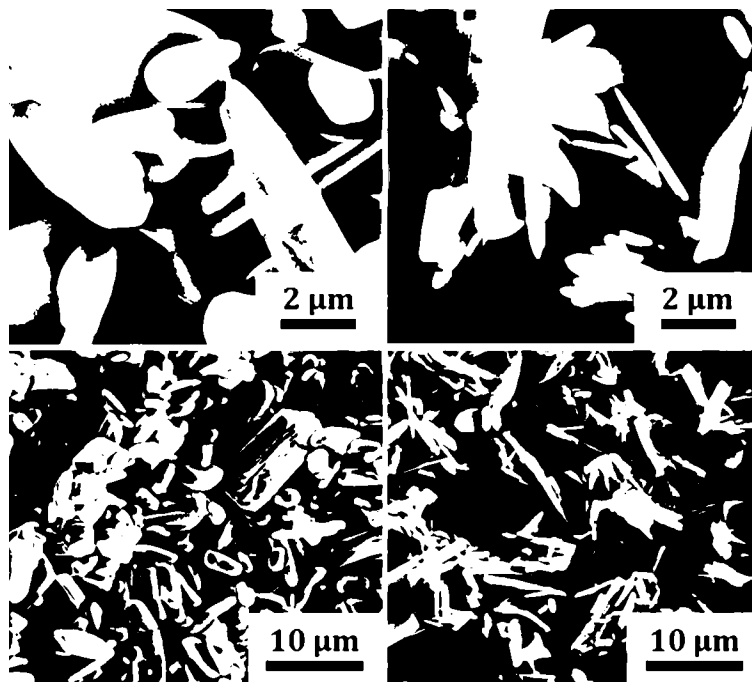
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 Gew.-%)

Zn/P 1,5, 23 °C

(Beispiel 2a)

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

Fig. 10



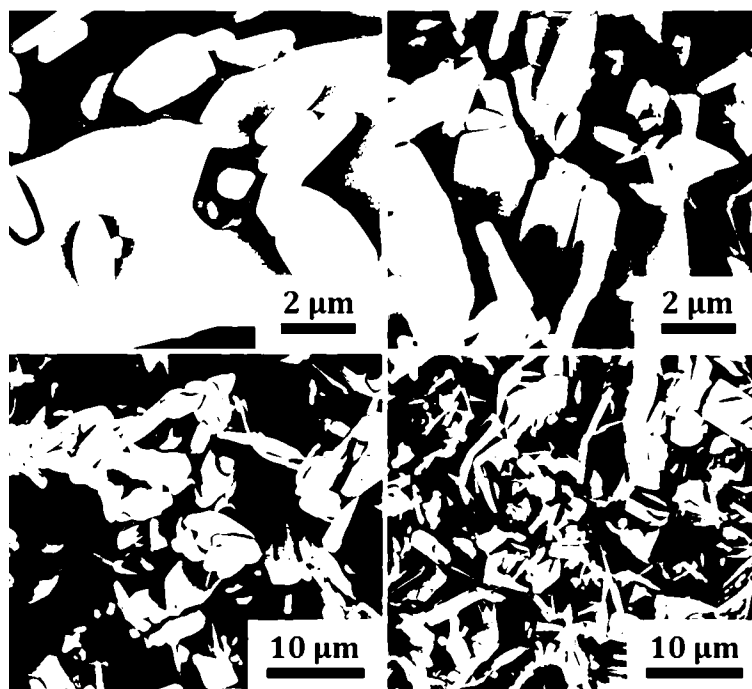
(Beispiel 1b)

(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.-%)



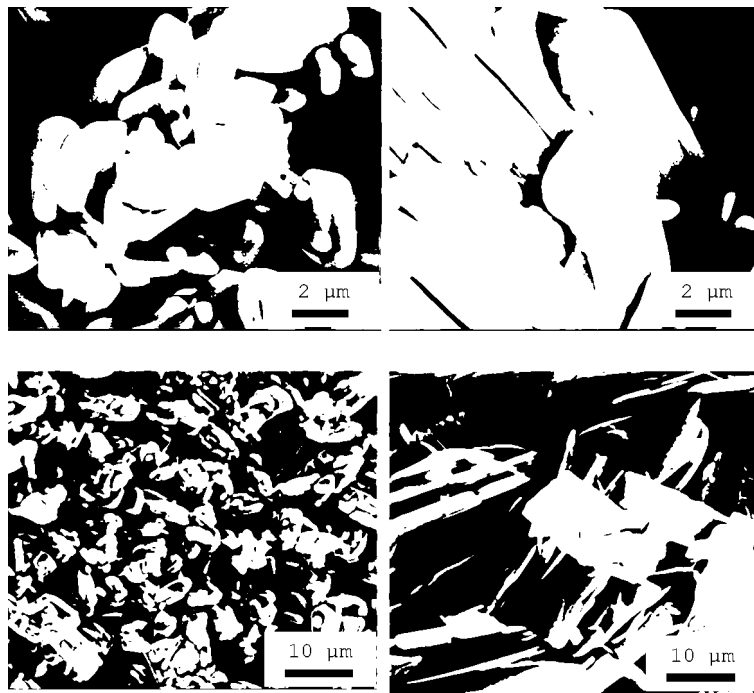
(Beispiel 2a)

CS/Zn 0,66/1

CS/Zn 1/1

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

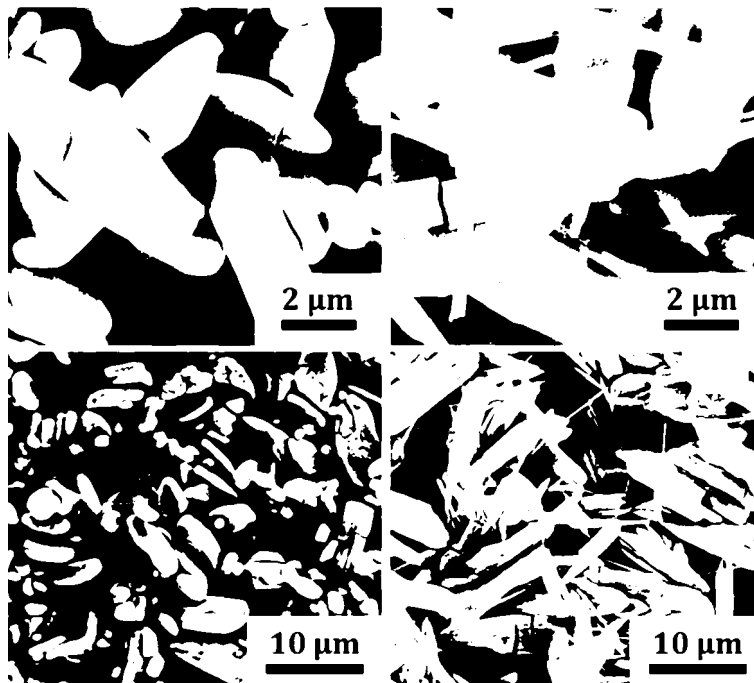
Fig. 11



CS/Zn 0,5/1

CS/Zn 1/1

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



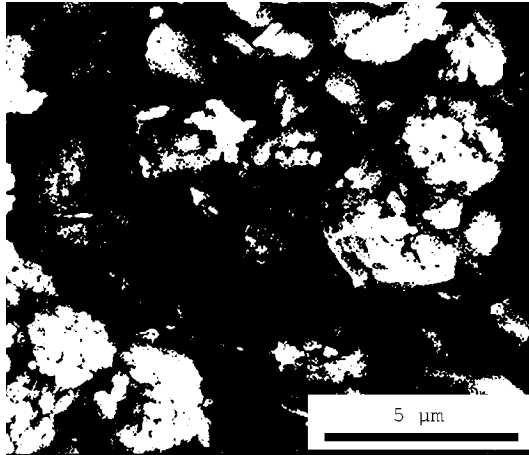
CS/Zn 0,5/1

CS/Zn 1/1

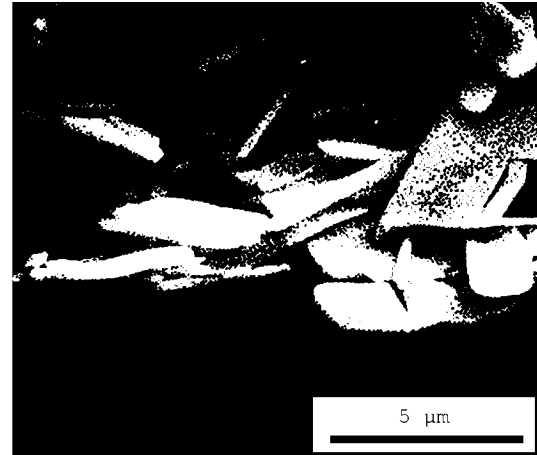
Zn/P 1, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (30 Gew.-%)

Fig. 12



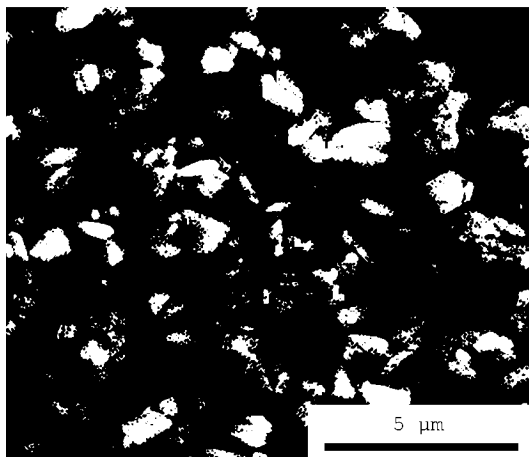


CS/Zn 0/1

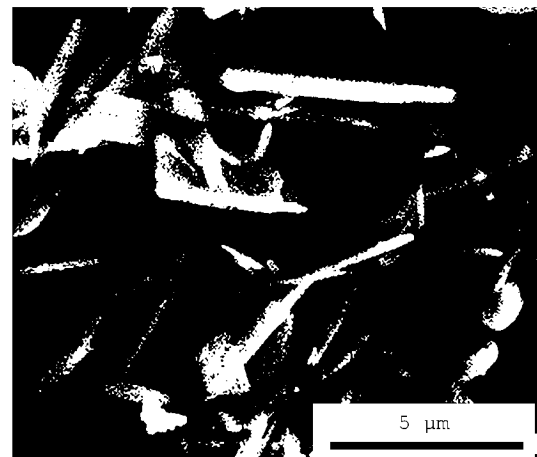


CS/Zn 1/1

Fig. 13



CS/Zn 0/1

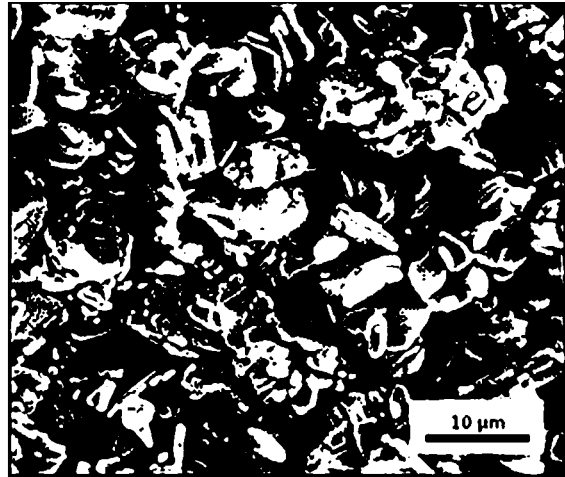


CS/Zn 1/1

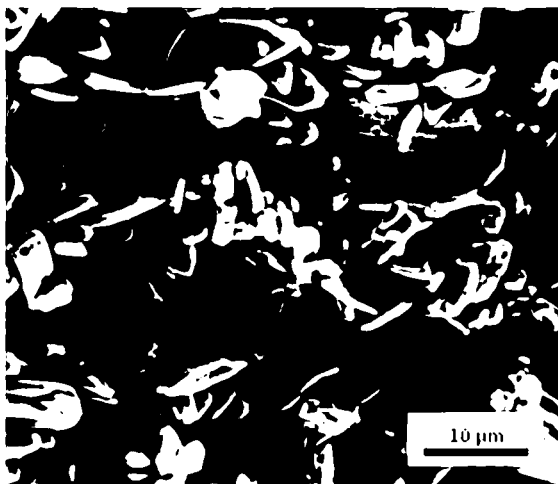
Fig. 14



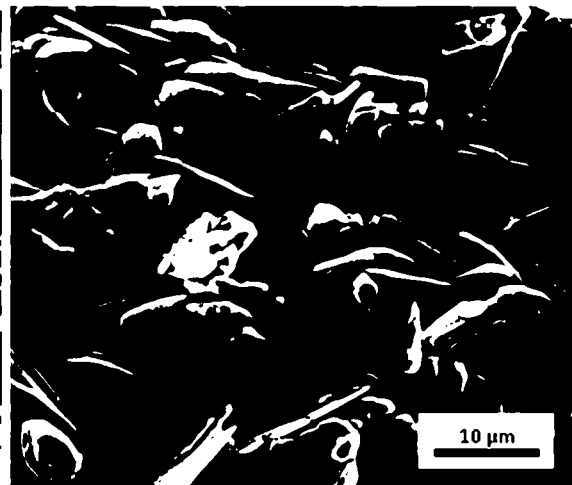
(Beispiel 4)  
CS/Zn 0/1



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

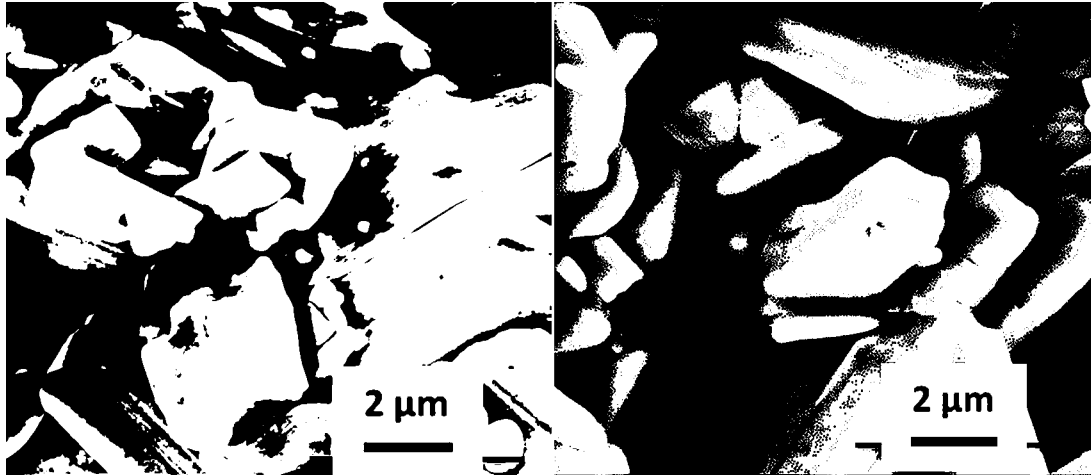


CS/Zn 0,5/1



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

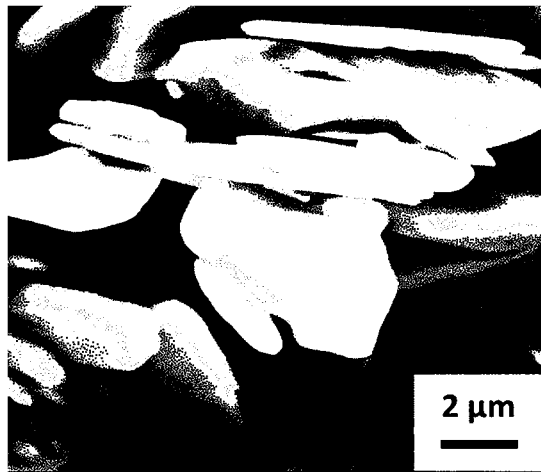
Fig. 15



1x zentrifugiert

2x zentrifugiert

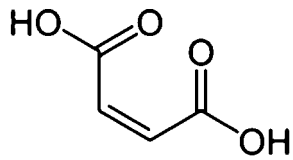
Beispiel 6: Zn/P 1, CS/Zn 0,8/1,



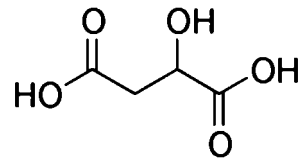
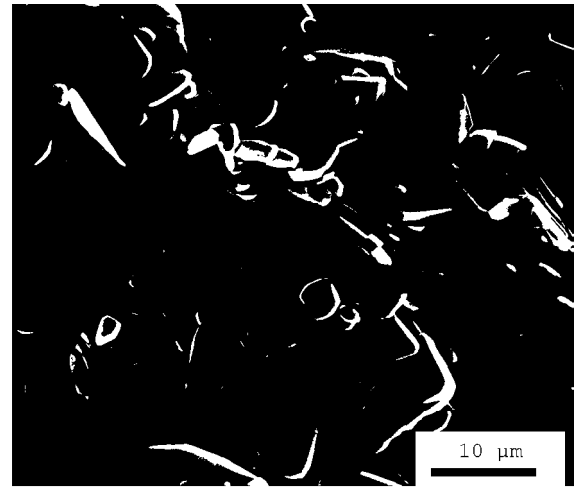
4x zentrifugiert

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (10 Gew.-%)

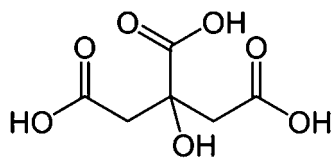
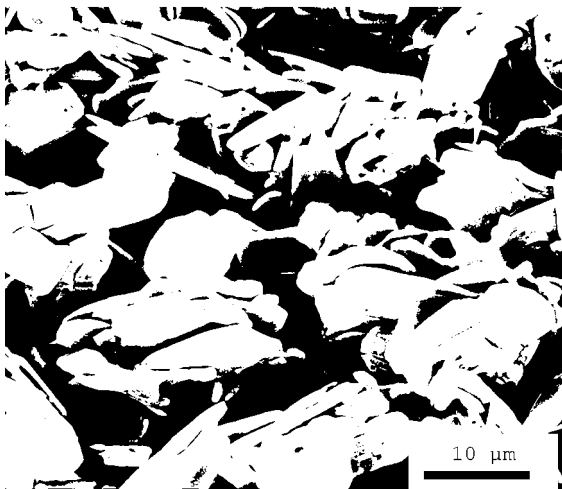
Fig. 16



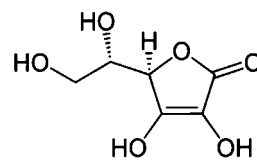
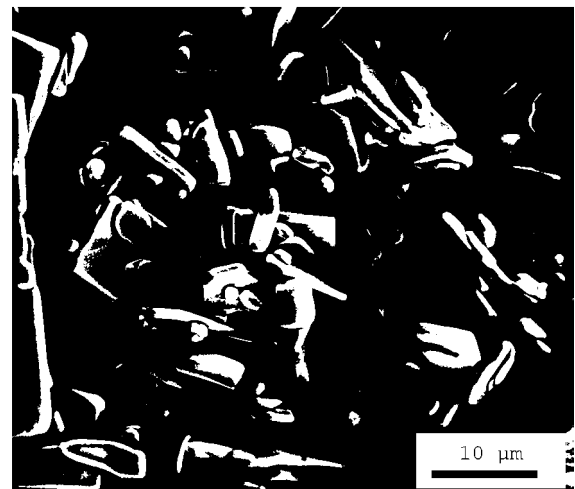
Maleinsäure



Äpfelsäure

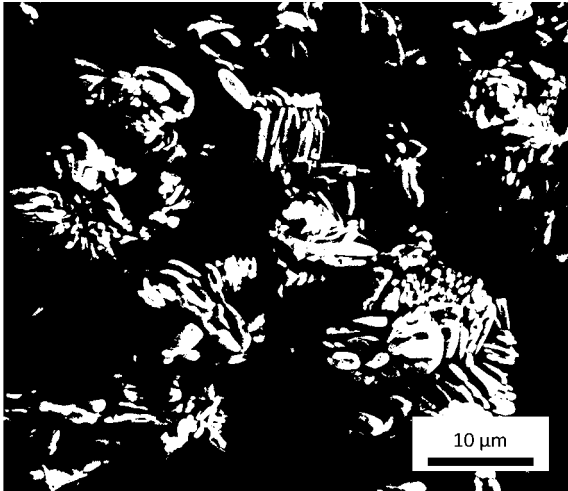


Zitronensäure

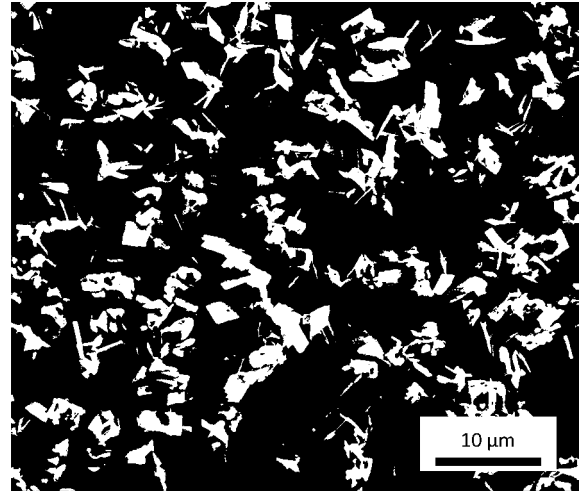


Ascorbinsäure

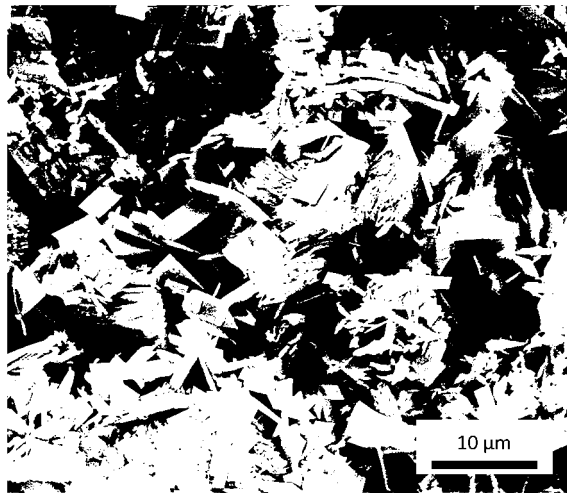
Fig. 17



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

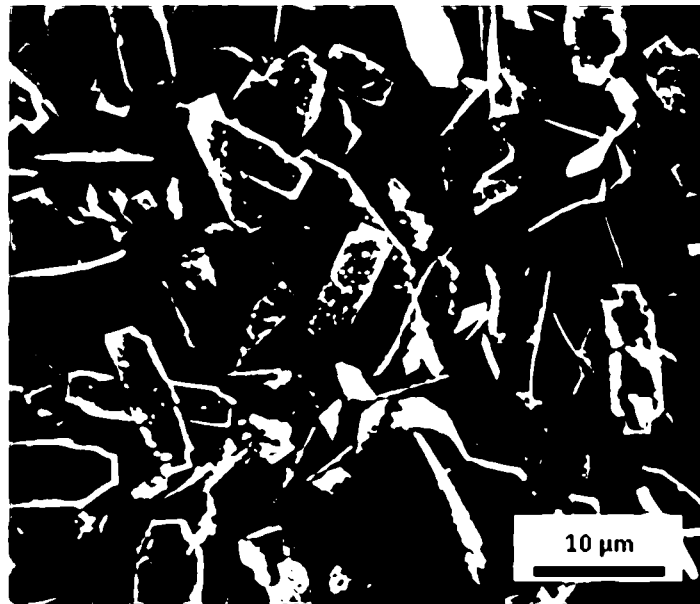


Zn/P 1, CS/Zn 0,5/1  
DEG/H<sub>2</sub>O 3,5 (Beispiel 7)



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

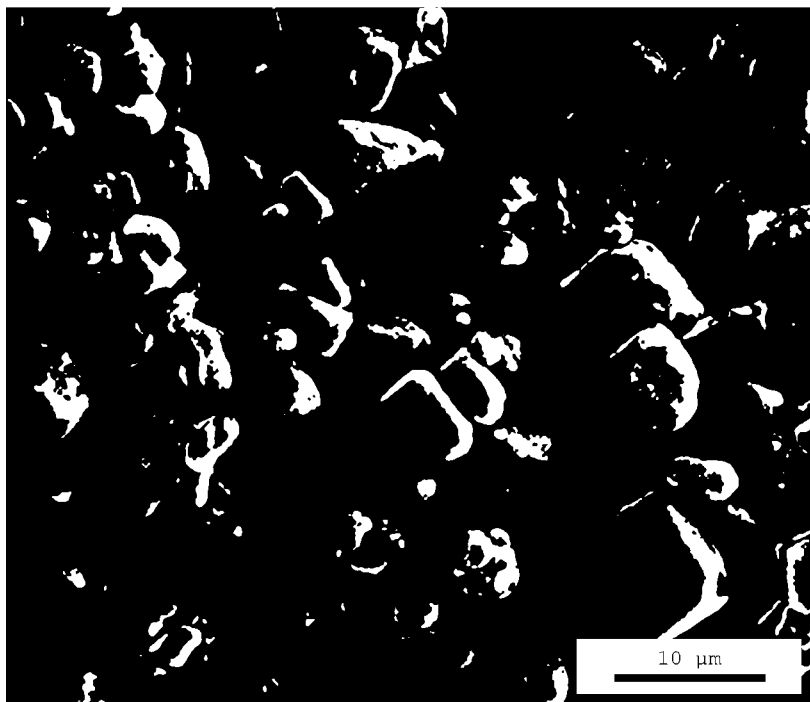
Fig. 18



Zn/P 1,5

CS/Zn 0,5/1 in DEG

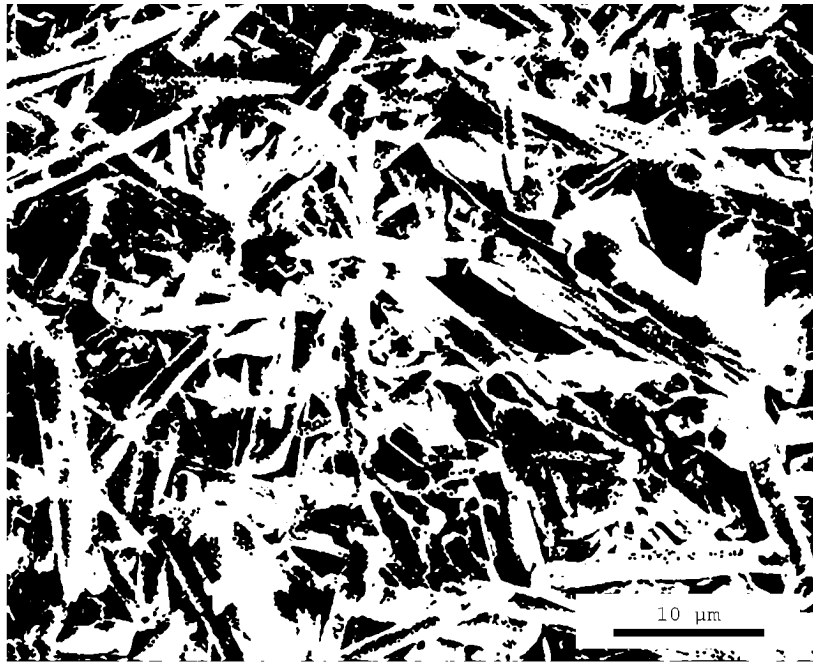
Fig. 19



(Mn/P = 1,5)

CS/Mn = 0/1 (Beispiel 18)

Fig. 20



(Mn/P = 1,5)

CS/Mn = 1/1 (Beispiel 20)

Fig. 21

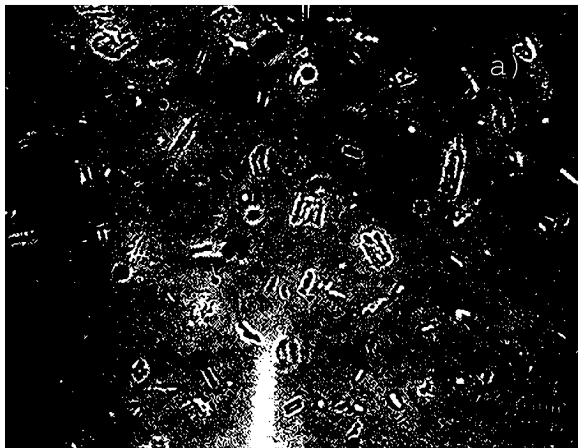


Fig. 22

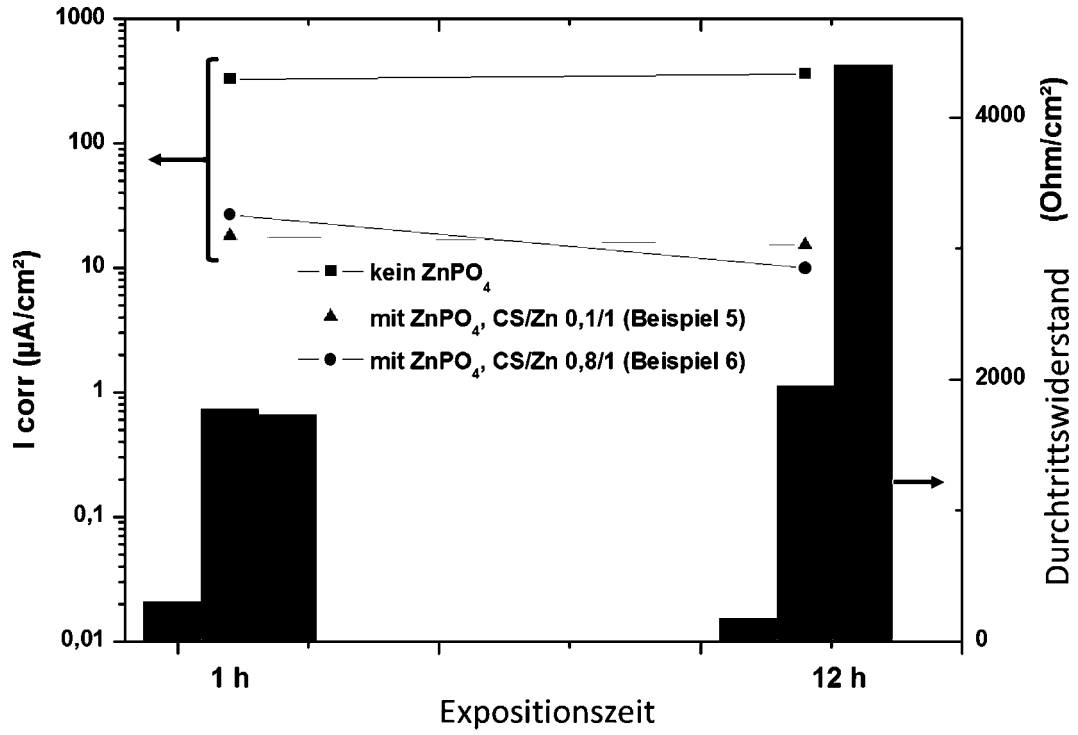


Fig. 23

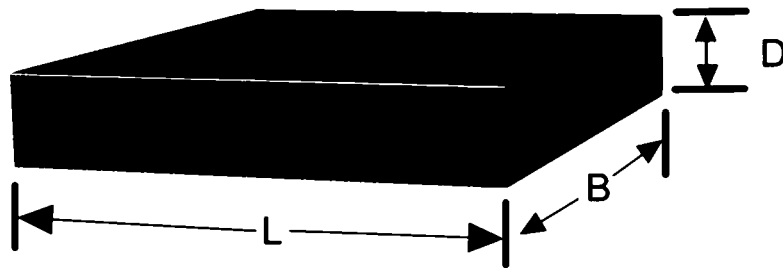


Fig. 24