(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 340 530 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **24.06.92 Patentblatt 92/26**

(51) Int. Cl.^{5} : **C23C 22/78**

(21) Anmeldenummer : **89106998.1**

(22) Anmeldetag : **19.04.89**

(54) **Titanfreie Aktivierungsmittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Aktivierung von Metalloberflächen voreiner Zinkphosphatierung.**

(30) Priorität : **28.04.88 DE 3814363**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **08.11.89 Patentblatt 89/45**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **24.06.92 Patentblatt 92/26**

(84) Benannte Vertragsstaaten : **BE DE ES FR GB IT**

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 031 103
EP-A- 0 180 523
DE-A- 1 942 556

(73) Patentinhaber : **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf 1 (DE)

(72) Erfinder : **Brands, Karl-Dieter**
Gänsestrasse 1
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder : **Endres, Helmut, Dr.**
Benrodestrasse 82
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder : **Christophliemk, Peter, Dr.**
Rudolf-Breitscheid-Strasse 61
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder : **Roland, Wolf-Achim, Dr.**
Spreestrasse 60
W-5650 Solingen (DE)

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 340 530 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft titanfreie Mittel für die Aktivierung von Metalloberflächen aus Eisen oder Stahl, Zink oder verzinktem Stahl sowie Aluminium oder aluminiertem Stahl vor einer Phosphatierung der genannten Oberflächen mit Zinkionen enthaltenden Phosphatierbädern, insbesondere vor einer sogenannten Niedrigzink-Phosphatierung, bei der das Verhältnis von Zink- zu Phosphationen in der Behandlungslösung kleiner als 1 : 12 ist. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der titanfreien Aktivierungsmittel und ihre Verwendung.

Verfahren zur Erzeugung von Phosphatschichten auf Eisen- oder Stahloberflächen mit Hilfe phosphorsaurer Lösungen, die verschiedene mehrwertige Metallkationen sowie beschleunigend wirkende Zusätze (z.B. Oxidationsmittel) enthalten, sind seit langem bewährter Stand der Technik. Solche Verfahren werden insbesondere in der Automobilindustrie eingesetzt, um einen verbesserten Korrosionsschutz der Automobilkarossen zu erzielen. Die phosphatierten Oberflächen werden anschließend lackiert, bevorzugt durch kathodische Elektrotauchlackierung.

Phosphatiert werden die üblichen für den Karosseriebau verwendeten Werkstoffe, herkömmlicherweise Eisen- oder Stahlbleche, in jüngerer Zeit auch zunehmend elektrolytisch verzinkter oder feuerverzinkter Stahl oder Werkstoffe mit einer Oberfläche aus Zinklegierungen, welche als Legierungspartner beispielsweise Eisen, Nickel, Kobalt oder Aluminium enthalten. Eine korrosionsinhibierende Phosphatierung solcher Oberflächen ist nicht nur im Automobilbau, sondern auch bei der Herstellung von Haushaltsgeräten wie Waschmaschinen oder Kühlschränken üblich.

Vor der oben genannten Behandlung werden die Werkstücke gereinigt, gespült und aktiviert, um bei der Phosphatierung eine dünne und gleichmäßige Phosphatschicht zu erzielen, die bekannterweise eine Voraussetzung für einen guten Korrosionsschutz bildet. In den Lange Zeit üblichen "Hochzink-Phosphatierverfahren" war es möglich, die Metalloberfläche in einem Verfahrensschritt von anhaftenden Ölen, Fetten sowie anderen, auch aus der mechanischen Bearbeitung herrührenden Verunreinigungen zu befreien und gleichzeitig für den folgenden Schritt der Zinkphosphatierung zu aktivieren. Entsprechende Behandlungsbäder sind beispielweise im Rahmen von Verfahren zur Vorbehandlung von Metalloberflächen vor dem Phosphatieren in der DE-A-2 951 600 und der DE-A-3 213 649 beschrieben.

In jüngster Zeit werden jedoch zunehmend sogenannte "Niedrigzink-Phosphatierverfahren" eingesetzt, wie sie beispielsweise in der DE-C-2 232 067 angegeben sind. Diese führen in Verbindung mit der üblicherweise nachfolgenden Elektrotauchlackierung zu einem deutlich verbesserten Korrosionsschutz. Allerdings reagieren diese Verfahren viel empfindlicher auf Änderungen der Verfahrensparameter und auf Verunreinigungen, die mit den zu beschichtenden Blechen in das Phosphatierbad eingetragen werden. Damit kommt dem Schritt der Aktivierung der Metalloberfläche eine viel größere Bedeutung als bislang zu. Besonders hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Aktivierung in einem getrennten Verfahrensschritt dem Reinigungs- und Entfettungsschritt nachzuschalten. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn die Phosphatierung nach dem Niedrigzink-Verfahren in einem Tauchvorgang erfolgt, ist aber auch gleichermaßen für die Zinkphosphatierung nach einem Spritz- oder kombinierten Spritztauchverfahren sowie Tauchspritzverfahren bedeutsam.

Die Aktivierung der Metalloberfläche haf folgende Ziele:

Erhöhung der Keimbildungsgeschwindigkeit und damit der Zahl der Kristallkeime in der Startphase der Zinkphosphatierung, was zu einer Schichtverfeinerung führt; durch die Bildung möglichst dicht nebeneinanderliegender Kristalle wird die Porosität der angestrebten Zinkphosphatschicht verringert. Hieraus resultiert eine gleichmäßige und geschlossene Zinkphosphatschicht über die gesamte Metalloberfläche bei geringem Flächengewicht (angegeben in Gramm Metallphosphat pro m^2 Metalloberfläche), wobei sich als Haftgrund für Lacke geringe Flächengewichte als güngstig erwiesen haben.

Reduzierung der Mindestphosphatierzeit, d.h. der Zeit bis zur vollständigen Bedeckung der Metalloberfläche mit einer geschlossenen Zinkphosphatierschicht.

Diese Wirkungen des Aktivierungsmittels führen letztlich dazu, daß über die feinteiligen und dichten, gut auf dem Metallgrund haftenden Zinkphosphatschichten eine gute Verankerung der aufzubringenden Lackschichten und somit guter Korrosionsschutz als Hauptziel der Zinkphosphatierung erreicht werden.

In der Praxis haben sich als wirksame Aktirviermittel mit den geforderten Eigenschaften ausschließlicht polymeres Titan(IV)-phosphat enthaltende Produkte bewährt, wie sie bereits von Jernstedt, beispielsweise in den US-A-2 456 947 und 2 310 239, beschrieben wurden. Diese Aktivierungsmittel werden heutzutage bevorzugt in einem gesonderten Spülbad direkt vor der Zinkphosphatierung eingesetzt, können aber auch vorab einem - allenfalls mid alkalischen - Reinigerbad zugegeben werden. Der wesentliche Herstellungsschritt umfaßt die Umsetzung (in der Literatur teilweise "Alterung" genannt) geeigneter Titanverbindungen (beispielsweise Titanylsulfat, Kaliumhexafluorotitanat, Titandisulfat, Titandioxid, Kaliumtitanoxidoxalat) mit einem hohen Überschuß von Phosphatkomponenten (vorzugsweise Dinatriumhydrogenphosphat) bei einer Temperatur oberhalb

70 °C einem pH-Wert zwischen 6 und 9.

Da die technische Herstellung solcher Aktiviermittel mit gleichbleibender und hoher Qualität schwierig ist, hat es nicht an Versuchen gefehlt, Aktivierungsmittel auf anderer Basis als Titanphosphat zu entwickeln.

So beschreibt Jernstedt Aktivierungsmittel auf Basis von Zirkonphosphat oder von Umsetzungsprodukten wasserlöslicher Zinn- und Bleiverbindungen mit Dinatriumhydrogenphosphat in den US-A-2 456 947 und 2 462 196. In der DE-C-29 31 712 werden hydrolysestabile organische Titanverbindungen als Aktiviermittel für Zink-, Zink-Mangan- oder Mangenoberflächen beschrieben. Man erhält sie durch Umsetzung eines beta-Di-ketontitanylcetylacetonates mit Gluconsäure oder Gluconaten in Gegenwart eines Halogenwasserstoffsalzes eines aliphatischen Aminoalkohols.

Eine weitere Möglickeit zur Erhöhung der Keimbildungsgeschwindigkeit auf Stahl besteht in der Behandlung der Oberfläche mit verdünnten wäßrigen Kupfersulfat- oder Kupfernitritlösungen sowie mit Oxalsäure. Letztere darf dabei jedoch nur eine schwache Ätzung der Eisenoberfläche hervorrufen; wird eine zusammenhängende Eisenoxalatschicht gebildet, verschwindet der Aktivierungseffekt (US-A-2 164 024, DE-A-17 71 924).

In der EP-B-0 056 675 werden wäßrige Lösungen zur Behandlung von eisenhaltigen Metalloberflächen beschrieben, die eine Titanverbindung, ein Phosphat und/oder saures Phosphat, Pyrophosphat sowie Carbonat und/oder saures Carbonat enthalten und einen pH-Wert von 8,5 bis 9,5 aufweisen. Anstelle von Carbonat können auch Carbonsäuren oder Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze von Carbonsäuren eingesetzt werden. Derartige Lösungen dienen zur Behandlung der Metalloberflächen vor einer nachfolgenden Zinkphosphatierung.

In der Praxis hat sich bisher keine dieser Alternativen gegenüber der Aktivierung mit titanphosphathaltigen Mitteln bewährt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, titanfreie Aktivierungsmittel zur Verfügung zu stellen. Insbesondere bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, klarwasserlösliche Aktivierungsmittel zur Verfügung zu stellen, die einen hohen Anteil für die Aktivierung wirksamer Substanzmengen enthalten.

Die Erfindung betrifft somit titanfreie Mittel für die Aktivierung von Metalloberflächen aus Eisen oder Stahl, Zink oder verzinktem Stahl sowie Aluminium oder aluminiertem Stahl vor der Phosphatierung mit Zinkionen enthaltenden Phosphatierbädern, auf Basis von Komplexbildnern und Alkalimetallphosphaten, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie erhältlich sind durch Umsetzung von

– Poly(aldehydocarbonsäuren) und/oder 1,1-Diphosphonsäuren als Komplexbildner und
– Alkalimetallphosphaten

bei einer Temperatur oberhalb 70 °C in Gegenwart von Wasser, wobei das Verhältnis von Komplexbildner zu Alkalimetallphosphat im Bereich von 0,1 : 10 bis 1 : 10 liegt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen titanfreien Mittel dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Komplexbildner zu Alkalimetallphosphat im Bereich von 0,2 : 10 bis 0,5 : 10 liegt.

Die mit den Komplexbildnern unter den Bedingungen einer gegebenenfalls hydrothermalen Umsetzung bei einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 12 umzusetzenden Alkalimetallphosphat werden in der DE-A-37 31 049 genannt und entsprechen den allgemeinen Formeln (I) bis (III),

$$M_mH_{3-m}PO_4 \qquad (I)$$

$$M_pH_{n+2-p}P_nO_{3n+1} \qquad (II)$$

$$(M_qH_{1-q}PO_3)_r \qquad (III)$$

in denen

M für ein Alkalimetall steht und
m 0, 1, 2 oder 3,
n 2, 3 oder 4,
p 0, 1, 2 ..., n+2,
q 0 oder 1 und
r eine ganze Zahl von 2 bis 20 bedeuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Orthophosphate der allgemeinen Formel (I) eingesetzt

$$M_mH_{3-m}PO_4 \qquad (I)$$

in der

m für 0, 1, 2 oder 3 und
M für ein Alkalimetall stehen.

Es kommen somit Orthophosphate der allgemeinen Formel (I) aus der Gruppe Orthophosphorsäure, Monoalkalimetalldihydrogenphosnhat, Dialkalimetallmonohydrogenphosphat und Trialkalimetallorthophosphat zur Verwendung. Bevorzugtes Alkalimetall in den Orthophosphaten der allgemeinen Formel (I) ist das Natrium.

Die oben genannten Salze der Orthophosphorsäure sind also in bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens Natriumsalze.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfirdung verwendet man als Phosphatkomponente Polyphosphate der allgemeinen Formel (II)

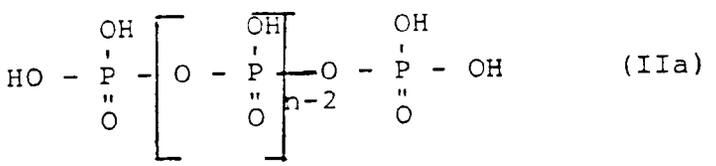
$$M_pH_{n+2-p}P_nO_{3n+1} \qquad (II)$$

in der

n für 2, 3 oder 4,
p für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis (n+2) und
M für ein Alkalimetall

stehen.

Aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) kommen also (p = 0) die sogenannten Polyphosphorsäuren in Frage, die dadurch entstehen, daß sich zwei oder mehrere Moleküle Orthonphosphorsäure unter Wasserabspaltung zu kettenförmigen Molekülen in aus dem Stand der Technik bekannter Art zusammenlagern und dadurch kettenförmige Moleküle der allgemeinen Formel (IIa) entstehen,



(IIa)

in der n für 2, 3 oder 4 steht.

Neben den so entstehenden Diphosphorsäuren (n = 2), Triphosphorsären (n = 3) und Tetraphosphrosäuren (n = 4) kommen jedoch auch deren Alkalimetallsalze in Frage, in denen - verglichen mit den oben genannten Polyphosphorsäuren - ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkalimetallatome ersetzt sind. Bevorzugt werden die jeweiligen Natriumsalze verwendet. In der oben genannten allgemeinen Formel (II) können also einzelne (p = 1, 2, ...) oder alle (p = n + 2) Wasserstoffatome durch Alkalimetallatome, bevorzugt Natriumatome, ersetzt sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Phosphate Metaphosphate der allgemeinen Formel (III) verwendet,

$$(M_qH_{1-q}PO_3)_r \qquad (III)$$

in der

M für ein Alkalimetall,
r für eine ganze Zahl von 2 bis 20 und
q für 0 oder 1

stehen.

Aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind also sowohl die freien Metaphosphorsäuren geeignet (q = 0), die die im wesentlichen aus dem Stand der Technik bekannte ringförmige Struktur aufweisen und üblicherweise durch Kondensationsreaktion aus den oben genannten Polyphosphorsäuren entstehen. Eines oder mehrere der in derartigen Polyphosphorsäuren an ein Sauerstoffatom gebundenen Wasserstoffatome können in derartigen ringförmigen Metaphosphaten durch ein oder mehrere Alkalimetallatom(e) ersetzt sein. Bevorzugtes Alkalimetallatom ist wiederum Natrium.

Aus den genannten Gruppen der Polyphosphate der allgemeinen Formel (II) und der Metaphosphate der allgemeinen Formel (III) sind mit besonderem Vorteil diejenigen Verbindungen der genannten allgemeinen Formeln verwendbar, in denen M für Natrium, n für eine ganze Zahl von 2 bis 4 und r für eine ganze Zahl von 2 bis 6 stehen.

Die Umsetzung kann vor allem bei hohem Feststoffgehalt im Reaktionsgemisch vorteilhaft in einem Kneter gescheben. Dabei ist eine Reaktionstemperatur von 80 °C ausreichend, kann aber auch ohne Produktschädigung überschritten werden. Insbesondere bei weniger hoch konzentrierten Reaktionsgemischen kann die Herstellung vorteilhaft in einem Rührkessel bei Siedetemperatur unter Normaldruck mit nachfolgender Sprühtrocknung erfolgen.

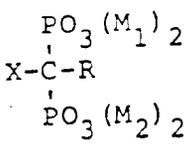
Als Komplexbildner werden erfindungsgemäß eingesetzt: Poly(aldehydocarbonsäuren) oder deren Alkalimetallsalze, erhältlich durch die Umsetzung von Wasserstoffperoxid, Acrolein und Acrylsäure mit

- einer Viskositätszahl im Bereich von 5 bis 50 ml/g,
- einer Säurezahl im Bereich von 450 bis 670,
- einem Säureäquivalentgewicht im Bereich von 125 bis 70,
- einem Stockpunkt von weniger als 0 °C und

– einem Gehalt an Carboxylgruppen im Bereich von 55 bis 90 Mol-% und
– einem Molekulargewicht im Bereich von 1 000 bis 20 000

und/oder

1,1-Diphosphonsäuren der allgemeinen Formel (IV)



(IV)

wobei

R für einen unsubstituierten oder einen in Parastellung mit Halogen-, Amino-, Hydroxy- oder C_{1-4}-Alkylgruppen, vorzugsweise mit Cl oder NH_2, substituierten Phenylrest, einen geradkettigen oder verzweigtkettigen oder cyclischen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

X für Wasserstoff, Hydroxy, Halogen oder Amino und

M_1 und M_2 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff und/oder das Äquivalent eines Alkalimetallions stehen.

Insbesondere bevorzugt werden als Komplexbildner in der vorliegenden Erfindung 1,1-Diphosphonsäuren der allgemeinen Formel (IV) eingesetzt, wobei R für einen unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht.

Vorzugsweise werden in den Poly(aldehydocarbonsäuren) und den 1,1-Diphosphonsäuren als Alkalimetallsalze jeweils die Natriumsalze eingesetzt, so daß in der allgemeinen Formel (IV) M für Natrium steht.

Die Umsetzung von Komplexbildnern mit Alkalimetallphosphat kann üblicherweise in einem Kneter bis zur Trockene oder in einem Rührkessel bei anschließender Sprühtrocknung durchgeführt werden. Demgemäß besteht eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß man die Umsetzung von Alkalimetallphosphat mit Komplexbildnern bei Temperaturen im Bereich von 75 °C bis 120 °C in einem Kneter bis zur Trockene oder in einem Rührkessel bei anschließender Sprühtrocknung durchfürht.

Inbesondere bevorzugt ist das Verfahren, wenn man die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von 80 °C bis 100 °C durchführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine große Variation des Feststoffgehaltes der Umsetzung. Demgemäß besteht eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß der Feststoffgehalt bei der Umsetzung im Bereich von 30 bis 85 % liegt. Eine insbesondere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß der Feststoffgehalt der Umsetzung in einem Kneter im Bereich von 75 bis 85 % liegt. Bei der Umsetzung in einem Rührkessel wird insbesondere bevorzugt, daß der Feststoffgehalt im Bereich von 30 bis 40 % liegt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man bis zu 30 Gew.-% der Gesamtmenge an Komplexbildner vor oder während der Umsetzung der Komplexbildner mit Alkalimetallphosphat zugibt und die restliche Menge nach einem ersten Antrocknen auf eine Restfeuchte von 10 bis 20 % in die Reaktionsmischung einarbeitet.

Derartige Aktivierungsmittel werden üblicherweise durch Einstellen von Feststoffgehalten im Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen titanfreien Aktivierungsmittel mit Wasser unmittelbar zur Aktivierung von Metalloberflächen vor einer Zinkphosphatierung eingesetzt.

Demgemäß besteht ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung in der Verwendung der erfindungsgemäßen titanfreien Aktivierungsmittel vor der Phosphatierung von Metalloberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, verzinktem Eisen oder verzinktem Stahl, Aluminium und/oder aluminiertem Stahl mit Zinkionen enthaltenden Phosphatierbädern.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in der Verwendung von titanfreien Aktivierungsmitteln gemäß der vorliegenden Erfindung in Form von wäßrigen Dispersionen als Aktivierungsmittel vor der Niedrigzinkphosphatierung.

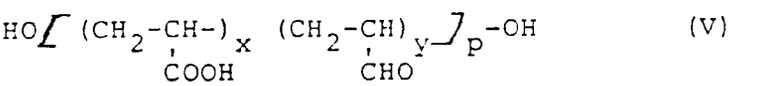
Die erfindungsgemäß eingesetzten Poly(aldehydocarbonsäuren) sind im Handel erhältlich und werden von der Firma Degussa AG, Frankfurt, beispielsweise unter den Bezeichnungen POC OS 20, POC HS 0010, POC HS 2020, POC HS 5060, POC HS 65 120 sowie POC AS 0010, POC AS 2020, POC AS 5060 oder POC AS 65 120 vertrieben. Hierbei betrifft die Kennzeichnung HS die Säureform und die Kennzeichnung AS die Natriumsalz-Form der Poly(aldehydocarbonsäuren). Sie können nach einem speziellen, bei der Firma Degussa entwickelten Verfahren, der "oxidativen Polymerisation" von Acrolein hergestellt werden. Dabei wird Acrolein allein oder im Gemisch mit Acrylsäure in wäßriger Lösung mit Wasserstoffperoxid behandelt. Das H_2O_2 wirkt hierbei als Initiator der Polymerisation und als Molekulargewichtsregler. Gleichzeitig wird durch Wasserstoff-

peroxid ein Teil der Aldehydgruppen des Acroleins zu Carboxylgruppen oxidiert. So entstehen Polymere mit seitenständigen Aldehyd- und Carboxylgruppen, nämlich die Poly(aldehydocarbonsäuren).

Angaben über die vorstehend beschriebene Herstellung der Poly(aldehydocarbonsäuren) sowie über deren Verwendungsmöglichkeiten finden sich in der Firmenschrift der Degussa AG mit dem Titel "POC-Umweltfreundliche Polycarbonsäuren mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten" (Druckvermerk: CH 215-3-3-582 Vol). Hiernach lassen sich die Poly(aldehydocarbonsäuren) beispielsweise als Härtestabilisatoren bezüglich der Inhibierung der Kristallisation von Calcium- und anderen Erdalkalimetallsalzen, als Belagverhinderer bei der Meerwasserentsalzung, als Dispergiermittel für feststoffreiche wäßrige Pigmentdispersionen sowie als Gerüststoff (Builder) für Wasch- und Reinigungsmittel verwenden. In dieser Firmenschrift finden sich ferner Angaben über diesbezüglich relevante Patentliteratur, beispielsweise DE-B-10 71 339 (Herstellung), DE-A-19 04 940 (Komplexbildner), DE-A-19 04 941 (Polyoxycarbonsäuren), DE-B-19 42 556 (Komplexbildner) DE-A-21 54 737 (Rostschutzbehandlung), DE-A-23 30 260 sowie DE-A-23 57 036 (Herstellung).

Die freien Poly(aldehydocarbonsäuren) können mit Laugen zu den entsprechenden Salzen neutralisiert werden, z.B. mit NaOH zu Natrium-poly(aldehydocarboxylaten).

Durch Wahl der Reaktionsbedingungen können Carboxyl- und Carbonylgehalt sowie das mittlere Molekulargewicht der verschiedenen Poly(aldehydocarbonsäure)-Qualitäten variiert werden. Die allgemeine Formel (V) gibt den grundlegencen Aufbau der erfindungsgemäß zu verwendenden Poly(aldehydocarbonsäuren) wieder.



(V)

Die Poly(aldehydocarbonsäuren) sind überwiegend linear über Kohlenstoff-Kohlenstofibindungen verknüpfte Poly(aldehydocarbonsäuren) mit vielen Carboxyl- und wenigen Carbonyl-Seitengruppen sowie Hydroxyl-Endgruppen. Ihre chemische Konstitution wird insbesondere durch die allgemeine Formel (V) charakterisiert.

Die mittleren Polymerisationsgrade werden durch die Viskositätszahlen gekennzeichnet. Diese liegen üblicherweise zwischen 5 bis 50 ml/g, bezogen auf 100 %igen Fetstoff, gemessen als 2 %ige Lösung in 0,1 N NaBr bei 25 °C und pH 10 in einem Ubbelohde Viskosimeter, Kapillare Oa. Die räumliche Verknüpfung der Monomerbausteine kann als ataktisch, die Reihenfolge der Verknüpfung als statistisch angenommen werden.

Der Gehalt an Carboxylgruppen, ausgedrückt in Mol-% COOH, kann aus der Säurezahl (DIN 53402) der getrockneten Polymeren berechnet werden. Die Säurezahl wäßriger Poly(aldehydocarbonsäuren) ist zur Berechnung der Molprozente COOH ungeeignet, da die technischen Qualitäten geringe Mengen Ameisensäure, Essigsäure und β-Hydroxypropionsäure als Nebenprodukte enthalten.

Die Natrium-poly(aldehydocarboxylate) müssen vor der Säurezahlbestimmung durch Ionenaustausch in die H-Form überführt werden.

Überraschend wurde nun gefunden, daß man den titanphosphathaltigen Mitteln wenigstens gleichwertige Mittel erhält, wenn man geeignete Komplexbildner mit einem hohen Überschuß einer Phosphatkomponente in wäßrigem Medium bei erhöhter Temperatur umsetzt. Als Komplexbildner kann besonders bevorzugt 1-Hydrocxyethan-1,1-diphosphsäure (HEDP) eingesetzt werden. Als Alkalimetallphosphat kommen monomere oder oligomere Orthophosphate als Alkalisalze zur Anwendung; der pH-Wert der wäßrigen Reaktionsmischung wird gegebenenfalls auf den Bereich zwischen 7,5 und 9 eingestellt. Bei der besonders bevorzugten Verwendung von Dinatriumhydrogenphosphat kann auf eine Einstellung des pH-Wertes verzichtet werden.

Die neue Aktiviermittel kommen, wie die herkömmlichen titanphosphathaltigen Mittel, in etwa 0,2 gew.-%iger wäßriger Zubereitung zur Anwendung. Sie bilden dann klare Lösungen. Hierin liegt ein anwendungstechnischer Vorteil gegenüber den herkömmlichen Mitteln auf der Basis von Titanphosphat, die wegen ihrer weitgehenden Unlöslichkeit nur als milchig-trübe Suspensionen eingesetzt werden können. Diese enthalten üblicherweise einen beträchtlichen Anteil grober und für die Aktivierung unwirksamer Partikel.

Ein entscheidender Schritt bei der Herstellung der neuen titanfreien Aktivierungsmittel ist die Umsetzung des Komplexbildners mit Alkalimetallphosphat bei einer Temperatur oberhalb 70 °C, bevorzugt zwischen 80 °C und 100 °C in Gegenwart von Wasser. Ein einfaches Zumischen des Komplexbildners zu einer wäßrigen Phosphatlösung führt nicht zu dem erwünschten Ergebnis.

Die Umsetzung kann bei hohen Feststoffgehalten des Reaktionsgemisches vorteilhaft in einem Kneter geschehen. Hierzu verknetet man ein Gemenge aus 20 bis 25 Gewichtsteilen vollentsalztem Wasser mit 70 bis 79 Gewichtsteilen Phosphat, vorzugsweise Dinatriumhydrogenphosphat, und 1 bis 4 Gewichtsteilen, vorzugsweise 1 bis 2 Gewichtsteilen, Komplexbildner unter den angegebenen Temperaturbedingungen bis zur Trokkene des Reaktionsgemisches, d.h. bis auf eine Restfeuchte von etwa 2 %. Dabei kann es besonders

vorteilhaft sein, nur etwa ein Viertel der vorgesehenen Komplexbildnermenge zu Beginn der Umsetzung, den Rest nach einem ersten Antrocknen des Reaktionsgemisches auf eine Restfeuchte zwischen 10 und 20 % zuzugeben.

Beispiele

Um die aktivierende Wirkung der erfindungsgemäß hergestellten Mittel und zum Vergleich herangezogener Produkte zu bestimmen, wurden die Oberflächen von Stahlcoupons (Werkstoff St 1405, Abmessungen 10 cm x 20 cm, ca. 1 mm Dicke) mittels standardisierter Phosphatierverfahren gemäß Tabellen 1 (Tauchphosphatierung, Normalzinkverfahren) und 3 (Spritzphosphatierung, manganmodifiziertes Niedrigzinkverfahren) phosphatiert.

Unter "Flächengewicht" wird die flächenbezogene Masse der Metallphosphatschicht in Gramm pro Quadratmeter verstanden, die gemäß DIN 50 492 ermittelt wird. Zur Bestimmung der Badkapazität wurden jeweils zwei Liter einer 0,2 gew.-%igen wäßrigen Zubereitung des Aktiviermittels mit Prüfblechen belastet, die anschließend phosphatiert wurden. Anfänglich und dann nach jedem zehnten Probeblech wurde das mittlere Flächengewicht von vier aufeinanderfolgenden Probeblechen bestimmt. Die hieraus berechneten Durchschnittswerte sind in Tabelle 2 angegeben. Die Bäder galten als erschöpft, wenn zehn Bleche hintereinander bei der Zinkphosphatierung Fehlstellen oder grobkristalline Bereiche aufwiesen. Die Badkapazität wird in m^2 aktivierbare Fläche pro 2 l Aktivierbad angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Als Vergleichsprodukt wurde ein handelsgängiges titanphosphathaltiges Aktivierungsmittel der Firma Collardin, Köln (Fixodine^{R}6) eingesetzt. Die damit erzielten Aktivierungsergebnisse sind in Tabelle 2 den erfindungsgemäßen Aktivierungsmitteln (Beispiele 1 bis 7) gegenübergestellt.

Beispiele 1 bis 7

Zur Herstellung der Aktiviermittel wurden die Ausgangsverbindungen in den in Tabelle 2 angegebenen Mengenverhältnissen umgesetzt. Typischerweise wurde dabei so verfahren, wie hier für Beispiel 1 näher beschrieben wird. Die 1-Hydroxyethan1,1-diphosnhönsäure (HEDP) wurde dabei als 60 gew.-%ige wäßrige Lösung (Turpinal^R SL, Henkel KGaA, Düsseldorf) eingesetzt, die folgenden Mengenangaben beziehen sich auf Wirksubstanz:

In einem Taborkneter mit Sigma-Schaufeln wurden 171,4 g vollentsalztes (VE)- Wasser bei 80 °C vorgelegt und mit 366 g (= 2/3 der Gesamtmenge) Na_2HPO_4 vermischt. Danach wurden 2,9 g HEDP zugegeben und 15 Minuten verknetet.

Anschließend wurde die Restmenge (183,3 g) Na_2HPO_4 zugefügt und das Produkt bis zum Antrocknen verknetet. Nun wurden weitere 11,5 g HEDP zugefügt und die Reaktionsmischung bis zur Trockene geknetet.

Tabelle 2 enthält die Aktivierungsergebnisse für Tauchphosphatierung im Normalzinkverfahren. Das Beispiel 3 in Tabelle 2 zeigt den deutlichen Rückgang der Aktivierungsleistung, wenn das Mengenverhältnis Komplexbildner zu Phosphat den vorgezogenen Wert von 5 zu 100 überschreitet.

Vergleichsbeispiel 2

Zum Vergleich mit dem erfindungsgemäßen Produkt aus Beispiel 1 wurden 3,9 g Na_2HPO_4 und 0,1 g HEDP in 2 l Wasser gelöst, um ein Bad mit ähnlichen Stoffmengen zu erhalten wie in Beispiel 1. Die nach Aktivierung mit dieser Lösung phosphatierten Bleche zeigten Passivierungserscheinungen, Flecken und grobe Kristalle und damit eine völlig unzureichende Aktivierung an. Dieser Befund unterstreicht die Bedeutung der erfindungsgemäßen Herstellung der Aktivierungsmittel.

Beispiel 8

Tabelle 3 zeigt die Durchführung der Prüfung im Spritzverfahren. Als Vergleichsprodukt wurde das handelsübliche Aktivierungsmittel Fixodine^{R}6 der Firma Collardin, Köln eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäße Produkt aus Beispiel 1 (Tabelle 2) keine Leistungseinbuße gegenüber dem Standardprodukt aufweist: Während bei dem handelsüblichen Produkt ein Flächengewicht von 3,07 g/m^2 erzielt wurde, ergab das erfindungsgemäße Produkt ein Flächengewicht von 3,01 g/m^2.

Tabelle 1

Behandlungsschritte im Rahmen des Standardphosphatierverfahrens

Stufe	Behandlungs-schritt	Behandlung mit	Konzentration (Gew.-%)	Temperatur (°C)	Behandlungs-zeit (min)
1	mechanisches Reinigen und Entfetten	saugfähigem Papier	-	20	5
2	chemisches Reinigen und Entfetten	Ridoline® C 1051 [1)]	5	80-90	5
3	Spülen	Leitungs-wasser [2)]	-	20	1
4	Beizen	Chemapix® ACM [3)]	30	20	1
5	Spülen	Leitungs-wasser [2)]	-	20	1

Fortsetzung

Fortsetzung Tabelle 1

Stufe	Behandlungs-schritt	Behandlung mit	Konzentration (Gew.-%)	Temperatur (°C)	Behandlungs-zeit (min)
6	Aktivieren	Aktivierungs mittel gemäß Tabelle 2	0,2	20	2
7	Phosphatieren	Granodine^{R} 4)	3,0	60-70	5
8	Spülen	VE-Wasser 5)	-	20	1
9	Trocknen	Druckluft	-	20	bis zur Trockene

1) handelsgängiger stark alkalischer, phosphathaltiger Tauchreiniger der Fa. Collardin, Köln

2) unbehandeltes Stadtwasser mit 18 °d

3) handelsgängiges salzsäure- und inhibitorhaltiges Entrostungs- und Entzunderungsmittel der Fa. Collardin, Köln

4) handelsgängiges nitrat/nitrit-beschleunigtes Phosphatierungsmittel der Fa. Collardin, Köln

5) vollentsalztes (demineralisiertes) Wasser

Tabelle 2

Ansatzverhältnisse für Aktivierungsmittel und Leistungsparameter

Bsp.	Komplexbildnersubstanz Typ	Menge (%)[1]	Na_2HPO_4 (%)	Flächengewicht[3]	Kapazität[4]
Vgl.1	- kein Zusatz (Fixodine^{R}6)			2,2	1,7
1	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	0,38 + 1,59	74,8[2]	2,5	3,2
2	dto	0,38 + 2.62	74,0	2,7	-
3	dto	0,38 + 7,06	70,6	4,2	-
4	dto (Ansatz im Rührkolben)	0,38 + 0,48	33,2	2,5	-
5	1-Hydroxyhexan-1,1-diphosphonsäure	0,38 + 2.12	74,4	3,0	-

Fortsetzung

Fortsetzung Tabelle 2

Bsp.	Komplexbildnersubstanz Typ	Menge (%)[1]	Na_2HPO_4 (%)	Flächengewicht[3]	Kapazität[4]
6	Hydroxy(phenylmethan)-diphosphonsäure	0,38 + 1,59	74,8	3,0	-
7	Poly(aldehydocarbonsäure) POC HS 5060	0,38 + 1,59	74,8	3,2	2,2

1) Erste Zahl: zu Beginn der Umsetzung zugegebene Menge (Gew.-%);
Zweite Zahl: zugegebene Menge nach dem Antrocknen des Reaktionsproduktes.

2) Ansatzverhältnis der Hauptkomponenten vor ihrer Reaktion. Die Differenz der genannten Mengen (Gew.-%) zu 100 % ist vollentsalztes Wasser.

3) Durchschnittliches Flächengewicht (in g/m²), bestimmt laut Angaben im Text.

4) Aktivierbare Fläche (in m²) pro 2 l Aktivierbad, enthaltend 0,2 Gew.-% des Aktiviermittels. Bei fehlender Angabe wurde die Kapazität nicht bestimmt. Das durchschnittliche Flächengewicht stellt dann den Mittelwert dreier Prüfbleche dar.

Tabelle 3

Prozeßablauf zur Abprüfung der Aktivierung in Verbindung mit einem "Niedrigzink"-Phosphatierverfahren GRANODINE® SP 2500/Spritzapplikation

Stufe	Prozeß	Produkt	Konz. (Gew.-%)	Temp. (°C)	Behandlungszeit (min)
1	Vorreinigen	RIDOLINE® C 1250[1)]	0,5	60	0,5
2	Reinigen	RIDOLINE® C 1250[1)]	0,5	55	2,0
3	Spülen	Leitungswasser[2)]	-	30	0,5
4	Aktivieren	siehe Beispiel 8	0,1	25	1,0
5	Phosphatieren	GRANODINE® SP 2500[3)]	4,2	52	1,5
6	Spülen	Leitungswasser[2)]	-	35	0,5
7	Spülen	vollentsalztes Wasser	-	20	0,5
8	Trocknen	Warmluft	-	75	10

1) mittelalkalischer phosphat/borathaltiger Spritz/Tauchreiniger der Fa. Collardin, Köln

2) Stadtwasser mit 28 °d

3) chlorat/nitritbeschleunigtes "Niedrigzink"-Phosphatierungsmittel der Fa. Collardin, Köln

Patentansprüche

1. Titanfreie Mittel für die Aktivierung von Metalloberflächen aus Eisen oder Stahl, Zink oder verzinktem Stahl sowie Aluminium oder aluminiertem Stahl vor der Phosphatierung mit Zinkionen enthaltenden Phosphatierbädern, auf Basis von Komplexbildnern und Alkalimetallphosphaten, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Umsetzung von

– Poly(aldehydocarbonsäuren) und/oder 1,1-Diphosphonsäuren als Komplexbildner und
– Alkalimetallphosphaten

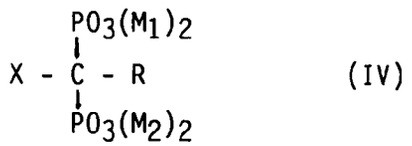
bei einer Temperatur oberhalb 70 °C in Gegenwart von Wasser, wobei das Verhältnis von Komplexbildner zu Alkalimetallphosphat im Bereich von 0,1 zu 10 bis 1 : 10 liegt.

2. Titanfreie Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Komplexbildner zu Alkalimetallphosphat im Bereich von 0,2 : 10 bis 0,5 : 10 liegt.

3. Titanfreie Mittel nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner Poly(aldehydocarbonsäuren) oder deren Alkalimetallsalze, erhältlich durch die Umsetzung von Wasserstoffperoxid, Acrolein und Acrylsäure mit

– einer Viskositätszahl im Bereich von 5 bis 50 ml/g,
– einer Säurezahl im Bereich von 450 bis 670,
– einem Säureäquivalentgewicht im Bereich von 125 bis 70,
– einem Stockpunkt von weniger als 0 °C und
– einem Gehalt an Carboxylgruppen im Bereich von 55 bis 90 Mol-% und
– einem Molekulargewicht im Bereich von 1 000 bis 20 000 und/oder

1,1-Diphosphonsäuren der allgemeinen Formel (IV)



(IV)

wobei

R für einen unsubstituierten oder einen in Parastellung mit Halogen-, Amino-, Hydroxy- oder C_{1-4}-Alkylgruppen, vorzugsweise mit Cl oder NH_2, substituierten Phenylrest, einen geradkettigen oder verzweigtkettigen oder cyclischen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

X für Wasserstoff, Hydroxy, Halogen oder Amino und

M_1 und M_2 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff und/oder das Äquivalent eines Alkalimetallions stehen, eingesetzt werden.

4. Titanfreie Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner 1,1-Diphosphonsäuren der allgemeinen Formel (IV) eingesetzt werden, wobei R für einen unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht.

5. Titanfreie Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalimetallsalz der Poly(aldehydocarbonsäuren) und/oder 1,1-Diphosphonsäuren jeweils Natriumsalze eingesetzt werden.

6. Titanfreie Mittel nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetallphosphate den allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) und/oder (III) entsprechen

$$M_mH_{3-m}PO_4 \qquad (I)$$

$$M_pH_{n+2-p}P_nO_{3n+1} \qquad (II)$$

$$(M_qH_{1-q}PO_3)_r \qquad (III)$$

in denen

M für ein Alkalimetall steht und
m 0, 1, 2 oder 3,
n 2, 3 oder 4,
p 0, 1, 2, ... n+2,
q 0 oder 1 und
r eine ganze Zahl von 2 bis 20 bedeuten.

7. Titanfreie Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) M für Natrium steht.

8. Verfahren zur Herstellung von titanfreien Aktivierungsmitteln nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von Alkalimetallphosphaten und Komplexbildnern bei Temperaturen im Bereich von 75 °C bis 120 °C in einem Kneter bis zur Trockene oder in einem Rührkessel bei anschließender Sprühtrocknung durchführt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von 80 °C bis 100 °C durchführt.

10. Verfahren nach Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt bei der Umsetzung im Bereich von 30 % bis 85 % liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt der Umsetzung in einem Kneter im Bereich von 75 % bis 85 % liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt bei der Umsetzung in einem Rührkessel im Bereich von 30 % bis 40 % liegt.

13. Verfahren nach Ansprüchen 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man bis zu 30 Gew.-% der Gesamtmenge an Komplexbildner vor oder während der Umsetzung mit Alkalimetallphosphaten zugibt und die restliche Menge nach einem ersten Antrocknen auf eine Restfeuchte von 10 bis 20 % in die Reaktionsmischung einarbeitet.

14. Verwendung von titanfreien Aktivierungsmitteln nach Ansprüchen 1 bis 7 in Form von wäßrigen Dispersionen vor der Phosphatierung von Metalloberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, verzinktem Eisen oder verzinktem Stahl, Aluminium und/oder aluminiertem Stahl mit Zinkionen enthaltenden Phosphatierbädern.

15. Verwendung nach Anspruch 14 vor der Niedrigzinkphosphatierung.

Claims

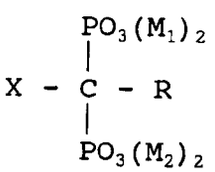
1. Titanium-free preparations based on complexing agents and alkali metal phosphates for the activation of metal surfaces of iron or steel, zinc or galvanized steel and aluminium or aluminized steel before phosphating with phosphating baths containing zinc ions, characterized in that they are obtainable by reaction of
- poly(aldehydocarboxylic acids) and/or 1,1-diphosphonic acids as complexing agents and
- alkali metal phosphates

at a temperature of above 70°C in the presence of water, the ratio of complexing agent to alkali metal phosphate being in the range from 0.1:10 to 1:10.

2. Titanium-free preparations as claimed in claim 1, characterized in that the ratio of complexing agent to alkali metal phosphate is in the range from 0.2:10 to 0.5:10.

3. Titanium-free preparations as claimed in claims 1 and 2, characterized in that the complexing agents are poly(aldehydocarboxylic acids) or alkali metal salts thereof obtainable by the reaction of hydrogen peroxide, acrolein and acrylic acid with
- a viscosity number of 5 to 50 ml/g,
- an acid value of 450 to 670,
- an acid equivalent weight of 125 to 70,
- a pour point below 0°C and
- a content of carboxyl groups of 55 to 90 mol-% and
- a molecular weight in the range from 1,000 to 20,000 and/or

1,1-diphosphonic acids corresponding to general formula (IV)



(IV)

in which

R is an unsubstituted phenyl group or a phenyl group substituted in the para position by halogen, amino, hydroxy or C_{1-4} alkyl groups, preferably by Cl or NH_2, a linear or branched or cyclic, saturated or mono- or polyunsaturated alkyl radical containing 1 to 10 carbon atoms,

X is hydrogen, hydroxy, halogen or amino and

M_1 and M_2 independently of one another represent hydrogen and/or the equivalent of an alkali metal ion.

4. Titanium-free preparations as claimed in claim 3, characterized in that 1,1-diphosphonic acids corresponding to general formula (IV), in which R is an unbranched alkyl radical containing 1 to 6 carbon atoms, are used as the complexing agents.

5. Titanium-free preparations as claimed in claim 3; characterized in that sodium salts are used as the alkali metal salt of the poly(aldehydocarboxylic acids) and/or 1,1-diphosphonic acids.

6. Titanium-free preparations as claimed in claims 1 to 5, characterized in that the alkali metal phosphates correspond to general formulae (I) and/or (II) and/or (III)

$$M_mH_{3-m}PO_4 \qquad (I)$$

$$M_pH_{n+2-p}P_nO_{3n+1} \qquad (II)$$

$$(M_qH_{1-q}PO_3)_r \qquad (III)$$

in which

M is an alkali metal,
m is 0, 1, 2 or 3,
n is 2, 3 or 4,
p is 0, 1, 2, ... n+2,
q is 0 or 1 and
r is an integer of 2 to 20.

7. Titanium-free preparations as claimed in claim 6, characterized in that, in general formulae (I), (II) and (III), M is sodium.

8. A process for the production of the titanium-free activating preparations claimed in claims 1 to 7, characterized in that the reaction of alkali metal phosphates and complexing agents is carried out to dryness at temperatures of 75 to 120°C in a kneader or in a stirred tank in the event of subsequent spray drying.

9. A process as claimed in claim 8, characterized in that the reaction is carried out at temperatures of 80 to 100°C.

10. A process as claimed in claims 8 and 9, characterized in that the solids content during the reaction is in the range from 30% to 85%.

11. A process as claimed in claim 10, characterized in that the solids content during the reaction in a kneader is in the range from 75% to 85%.

12. A process as claimed in claim 10, characterized in that the solids content during the reaction in a stirred tank is in the range from 30% to 40%.

13. A process as claimed in claims 8 to 12, characterized in that up to 30% by weight of the total quantity of complexing agent is added before or during the reaction with alkali metal phosphates and the remaining quantity is incorporated in the reaction mixture after drying to a residual moisture content of 10 to 20%.

14. The use of the titanium-free activating preparations claimed in claims 1 to 7 in the form of aqueous dispersions before the phosphating of metal surfaces of iron, steel, zinc, galvanized iron or galvanized steel, aluminium and/or aluminized steel with phosphating baths containing zinc ions.

15. The use claimed in claim 14 before low-zinc phosphating.

Revendications

1. Agents exempts de titane pour l'activation de surfaces métalliques en fer ou acier, zinc ou acier galvanisé ainsi qu'aluminium ou acier aluminé avant la phosphatation avec des bains de phosphatation contenant des ions zinc, à base d'agent complexants et de phosphates de métaux alcalins, caractérisé en ce qu'on peut les obtenir par la réaction :

– de poly(acides aldéhydocarboxyliques) et/ou d'acides 1,1-diphosphoniques comme agents complexants et
– de phosphates de métaux alcalins

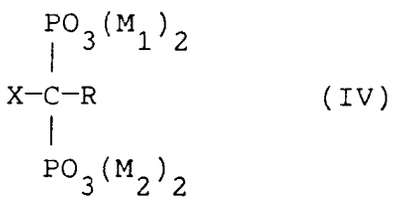
à une température supérieure à 70°C en présence d'eau, le rapport de l'agent complexant au phosphate de métal alcalin étant situé dans la gamme de 0,1 : 10 et 1 : 10.

2. Agents sans titane selon la revendication 1, caractérisés en ce que le rapport de l'agent complexant au phosphate de métal alcalin se situe dans la gamme 0,2 : 10 à 0,5: 10.

3. Agents sans titane selon les revendications 1 et 2, caractérisés en ce que comme agent complexant on utilise des poly(acides aldéhydocarboxyliques) ou leurs sels de métaux alcalines, obtenus par la réaction de peroxyde d'hydrogène, d'acroléine et d'acide acrylique avec

– un indice de viscosité dans la gamme de 5 à 50 ml/g,
– un indice d'acidité dans la gamme de 450 à 670,
– un poids équivalent d'acide dans la gamme de 125 à 70,

– un point de congélation inférieur à 0°C et
– une teneur en groupes carbonyle dans la zone de 55 à 90 % molaire et
– un poids moléculaire dans la zone de 1 000 à 20 000. et/ou
des acides 1,1-diphosphoniques de formule générale (IV)



(IV)

dans laquelle
R représente un radical phényle non substitué ou un radical phényle substitué en position para avec des groupes halogène, amino, hydroxyde ou alkyl C_1-C_4, de préférence avec Cl ou NH_2, un radical alkyl avec 1 à 10 atomes de C, à chaîne droite ou à chaîne ramifiée ou cyclique, saturé ou non saturé simplement une ou plusieurs fois,
X représente hydrogène, hydroxyde, halogène ou amino et
M_1 et M_2 représentent respectivement indépendamment l'un de l'autre de l'hydrogène et/ou l'équivalent d'un ion de métal alcalin.

4. Agents exempts de titane selon la revendication 3, caractérisé en ce que des acides 1,1-diphosphoniques de la formule générale (IV) sont utilisés comme complexants, formule dans laquelle R représente un radical alkyl ou ramifié avec 1 à 6 atomes de carbone.

5. Agents exempts de titane selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on utilise comme sel de métal alcalin des poly(acides aldéhydocarboxyliques) et/ou des acides 1,1-diphosphoniques respectivement des sels de sodium.

6. Agents exempts de titane selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les phosphates de métaux alcalins correspondent à la formule générale (I) et/ou (II) et/ou (III) :

$$M_mH_{3-m}PO_4 \qquad (I)$$

$$M_pH_{n+2-p}P_nO_{3n+1} \qquad (II)$$

$$(M_qH_{1-q}PO_3)_r \qquad (III)$$

dans lesquelles
M représente un métal alcalin et
m 0, 1, 2 ou 3,
n 2, 3 ou 4,
p 0, 1, 2 ..., n+2,
q 0 ou 1 et
r un nombre entier entre 2 et 20.

7. Agents exempts de titane selon la revendication 6, caractérisés en ce que dans les formules générales (I), (II) et (III), M représente le sodium.

8. Procédé pour produire des agents d'activation exempts de titane selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on réalise la réaction des phosphates de métaux alcalins et d'agents complexants à des températures comprises entre 75°C et 120°C dans un malaxeur jusqu'à siccité ou dans une chaudière à agitateur pendant le séchage par pulvérisation suivant.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on réalise la réaction à des températures entre 80°C et 100°C.

10. Procédé selon les revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la teneur en matière solide dans la réaction se situe dans l'intervalle de 30 % à 85 %.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la teneur en matière solide de la réaction dans un malaxeur se situe entre 75 % et 85 %.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la teneur en matière solide lors de la réaction dans une chaudière à agitateur se situe entre 30 % et 40 %.

13. Procédé selon les revendications 8 à 12, caractérisé en ce qu'on ajoute jusqu'à 30 % de la quantité totale d'agent complexant avant ou pendant la réaction avec des phosphates de métaux alcalins et on introduit la quantité restante après un premier début de séchage à une humidité résiduelle de 10 à 20 % dans le mélange réactionnel.

14. Utilisation d'agents d'activation exempts de titane selon les revendications 1 à 7 sous forme de dis-

persions aqueuses avant la phosphatation des surfaces métalliques en fer, acier, zinc, fer galvanisé ou acier galvanisé, aluminium et/ou acier aluminé avec des bains de phosphate contenants des ions zinc.

15. Utilisation selon la revendication 14 avant la phosphatation à basse teneur de zinc.