

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 759 097 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
19.08.1998 Patentblatt 1998/34

(51) Int Cl.⁶: **C23C 22/78**, C23C 22/80,
C23G 1/08

(21) Anmeldenummer: **95919995.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/01654

(22) Anmeldetag: **02.05.1995**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/31588 (23.11.1995 Gazette 1995/50)

(54) **HERSTELLUNG PHOSPHATHALTIGER AKTIVIERMITTEL FÜR DIE PHOSPHATIERUNG UNTER EINSATZ VON MIKROWELLEN**

PRODUCTION OF PHOSPHATE-CONTAINING ACTIVATING AGENTS FOR PHOSPHATIZATION
WITH THE AID OF MICROWAVES

FABRICATION D'ACTIVATEURS A BASE DE PHOSPHATES POUR LA PHOSPHATATION
ASSISTEE PAR MICRO-ONDES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR

(30) Priorität: **11.05.1994 DE 4416619**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.02.1997 Patentblatt 1997/09

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **BRANDS, Karl, Dieter**
D-40593 Düsseldorf (DE)
- **MAYER, Bernd**
D-40597 Düsseldorf (DE)
- **WITT, Sandra**
D-40764 Langenfeld (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 201 841 **EP-A- 0 340 530**
EP-A- 0 454 211 **EP-A- 0 454 212**
DD-A- 111 938

EP 0 759 097 B1

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).

Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Phosphatierung von Metalloberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder deren Legierungen. Dabei können die Metallsubstrate ganz aus diesen Metallen bzw. Legierungen bestehen, sie können jedoch auch mehrschichtig sein und eine Beschichtung aus einem metallischen Material aufweisen, das sich vom Grundmetall unterscheidet. Beispiele hierfür sind Stähle, die mit Zink, Aluminium oder mit Legierungen beschichtet sind, deren Hauptkomponente Zink oder Aluminium darstellt. Beispiele hierfür sind Beschichtungen aus Zink-Aluminium-Legierungen, Zink-Eisen-Legierungen, Zink-Nickel-Legierungen auf einem Stahlsubstrat. Ein weiteres Beispiel ist verzinktes Aluminium. Die Erfindung betrifft ein neues Herstellverfahren für phosphathaltige Aktiviermittel, die vor der eigentlichen Phosphatierung der genannten Metalloberflächen in Form einer verdünnten wäßrigen Lösung bzw. Suspension mit den genannten Metalloberflächen in Kontakt gebracht werden. Das neue Herstellverfahren ist dadurch ausgezeichnet, daß es unter Einsatz von Mikrowellen erfolgt. Das Verfahren kann für Aktiviermittel auf der Basis polymerer Titanphosphate, aber auch auf titanfreier Basis angewendet werden.

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, zunehmend auch 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. Für letzteres Anwendungsgebiet, aber auch zunehmend für Anwendungen im Hochbau und im Automobilbau, setzt man mit steigender Tendenz Material ein, das bereits als Bandmaterial im Stahlwerk phosphatiert und gegebenenfalls auch organisch beschichtet wurde.

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-Phosphatierv Verfahren" 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.

Derzeit werden jedoch verbreitet sogenannte "Niedrigzink-Phosphatierv Verfahren" eingesetzt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Zink- zu Phosphationen in der Behandlungslösung kleiner als 1 : 12 ist. Bei diesen Phosphatierv Verfahren enthalten die Behandlungsbäder in der Regel ein oder zwei zusätzliche Kationen zweiwertiger Metalle, wie beispielsweise Nickel, Mangan, Calcium, Magnesium oder Barium. Ein "Triktion-Phosphatierv Verfahren", bei dem außer Zinkionen Mangan- und Nickelionen zum Einsatz kommen, ist beispielsweise in der DE-A-39 18 136 beschrieben. Ein Verfahren, das außer Zink Mangan und Magnesium einsetzt, ist in der WO90/15889 veröffentlicht worden. Eine Zink-Barium-Phosphatierung wurde aus der DE-A-39 06 898 bekannt. Die DE-A-40 13 483 beschreibt ein Phosphatierv Verfahren, bei dem neben den für eine Niedrigzink-Phosphatierung üblichen Konzentrationen von Zink und Mangan Kupferionen im ppm-Bereich zum Einsatz kommen. Die genannten Verfahren 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 hat 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 m² Metalloberfläche), wobei sich als Haftgrund für Lacke geringe Flächengewichte als günstig 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 Aktivierungsmittel mit den geforderten Eigenschaften ausschließlich polymeres Titan(IV)phosphat enthaltende Produkte bewährt, wie sie bereits von Jernstedt, beispielsweise in den US-PSen 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 mild alkalischen - Reinigerbad zugegeben werden.

Titan(IV)phosphate bilden sich zwar generell bei der Umsetzung von wäßrigen Ti(IV)-Salzlösungen mit löslichen Phosphaten oder Phosphorsäure. Produkte mit aktivierenden Eigenschaften werden jedoch nur unter besonderen Herstellungsbedingungen erhalten, die unter anderem in den oben angeführten Schriften von Jernstedt genauer beschrieben sind. Wesentliche Herstellungsparameter dabei sind:

Umsetzung geeigneter Titankomponenten mit Phosphatkomponenten, insbesondere Alkalimetallphosphate, bei hohem Phosphatüberschuß unter Was. serzusatz bei einer Temperatur oberhalb 70 °C,

Verwendung von Titanylsulfat, Kaliumhexafluorotitanat, Titan-tetrachlorid, Titandioxid, Kaliumtitanoxidoxalat oder Titan-disulfat als Titankomponenten,

Verwendung von Mono-, Di- oder Trinatriumphosphat, Pentanatriumtriphosphat oder Tetranatriumdiphosphat oder deren Gemische als Phosphatkomponenten,

erforderlichenfalls Einstellung des pH-Wertes (7 bis 8) mit Natriumcarbonat, Natriumhydroxid oder Schwefelsäure.

Um den hohen Anforderungen der Anwender, insbesondere aus der Automobilindustrie, gerecht zu werden, dürfen als Aktivierungsmittel nur solche Titanphosphate zur Anwendung kommen, die mit gleichbleibender Qualität hergestellt werden können und somit eine zuverlässige Aktivierleistung bei hoher Badkapazität (ausgedrückt als aktivierbare Fläche pro Volumeneinheit des gebrauchsfertigen Aktivierbades) aufweisen.

Die dem Stand der Technik entsprechenden Herstellungsverfahren für aktivierende Titanphosphate führen zu Produkten schwankender Qualität, die insbesondere nur kurze Standzeiten der Aktivierbäder ermöglichen. Eine Verbesserung wird in der EP-A 0 180 523 dadurch angestrebt, daß durch Zusatz von Phosphonsäuren beim Ansetzen des Aktivierbades auf das üblicherweise erforderliche vollentsalztes Wasser verzichtet und auf billigeres Leitungswasser zurückgegriffen werden kann. Dabei soll die Konzentration der Phosphonsäure im gebrauchsfertigen Aktivierbad mindestens 10 ppm, vorzugsweise mindestens 50 ppm, betragen.

Im neueren Stand der Technik werden einige Lösungsansätze beschrieben, um qualitativ verbesserte und anwenderfreundlich konfektionierte Aktivierungsmittel zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise beschreibt die EP-A-307 839 ein Verfahren zur Herstellung polymere Titanphosphate enthaltender Aktivierungsmittel, bei dem die Umsetzung der Titankomponenten mit der Phosphatkomponenten in wäßrigem Milieu unter hydrothermalen Bedingungen, hier bei Temperaturen zwischen 100 und 160 °C unter dem jeweils sich einstellenden Druck durchgeführt wird. Die EP-B-339 452 lehrt, daß man titanphosphathaltige Aktivierungsmittel mit verlängerter Badstandzeit herstellen kann, wenn bei der Umsetzung der Titan- mit der Phosphatkomponenten in wäßrigem Milieu bei einer Temperatur zwischen 75 und 120 °C ein Komplexbildner in bezüglich Titan unterstöchiometrischer Menge zugegen ist. Laut EP-A-201 841 wird die Qualität titanphosphathaltiger Aktivierbäder verbessert, wenn diese weiterhin Pyrophosphat sowie wasserlösliche, anionische Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren mit Acrylsäureester, Acrylsäureamid, Acrylsäurenitril, Isobutylene, und/oder Styrol bzw. wasserlösliche, anionische Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd enthalten. Die US-A-3,864,139 beschreibt Aktivierungsmittel bzw. Aktivierbäder, die außer polymeren Titanphosphaten zusätzliche "stabilisierende Agenzien" enthalten. Als solche stabilisierende Agenzien werden beispielsweise genannt: Alkalimetallcitrate und -aminopolycarboxylate. Weiterhin sind phosphathaltige Aktivierungsmittel bekannt, bei denen auf die Verwendung von Titanverbindungen verzichtet wird. Beispielsweise lehrt die EP-A-340 530, daß aktivierend wirkende Phosphate erhalten werden, wenn man eine Phosphatkomponente mit Komplexbildnern ausgewählt aus der Gruppe der 1,1-Diphosphonsäuren und Poly(aldehydocarbonsäuren) in geeigneten Mengenverhältnissen umsetzt.

Phosphathaltige Aktivierungsmittel werden bisher in der Regel in Form von Pulver in den Handel gebracht, die am Ort der Anwendung, gegebenenfalls nach einer Vordispersierung, in das wäßrige Aktivierbad eingetragen werden. Dies ist für den Anwendung nachteilig, da beim Einsatz der Pulver Staubprobleme auftreten können und da sich die Zugabe der Pulver zu den wäßrigen Aktivierbädern schlecht automatisieren läßt. Daher gab es bereits Versuche, die Aktivierungsmittel als lagerstabile, pumpbare, konzentrierte wäßrige Suspensionen bzw. Lösungen zur Verfügung zu stellen, die zur Anwendung mit der entsprechenden Wassermenge verdünnt werden müssen. Ein solches "Flüssigaktivierungsmittel" wird beispielsweise in der EP-A-554 179 beschrieben, wobei zunächst auf konventionelle Weise ein pulverförmiges

titanphosphathaltiges Aktivierungsmittel hergestellt wird. Das Pulver wird zur Bildung einer zwei bis zwanzig gewichtsprozentigen Suspension in Wasser eingetragen, deren Viskosität zur Verhinderung des Absetzens der Suspension während der Lagerung mit einem Verdickungsmittel auf Basis eines Polysaccharids geeignet eingestellt wird.

Die EP-A-454 211 lehrt ein titanphosphathaltiges Aktivierungsmittel, das weiterhin Kupfer in einem Gewichtsverhältnis von Ti : Cu = 1 : 100 bis 60 : 1 enthält. Dieses Aktivierungsmittel kann in Pulverform, jedoch auch in Form eines durch Verdicken stabilisierten wäßrigen Konzentrats mit einem Wassergehalt von 50 bis 90 % vertrieben werden.

Den vorstehend beschriebenen wäßrigen Aktivierungsmittel-Konzentraten ist gemeinsam, daß die aktivierende Komponente in wäßriger Aufschlämmung hergestellt, anschließend zu einem Pulver getrocknet und danach in verdicktem Wasser suspendiert wird. Durch die bisher notwendige Zwischentrocknung des aktivierenden Produkts ist ein solches Vorgehen energieaufwendig.

Es ist prinzipiell bekannt, chemische Reaktionen in flüssigem Milieu unter Einwirkung von Mikrowellen durchzuführen. Eine hierfür geeignete Anordnung und deren Einsatz für unterschiedliche organische Synthesen sind beispielsweise in der W090/03840 beschrieben. Weiterhin ist es bekannt, beispielsweise aus der EP-A-358 827, anorganische Festkörper bestimmter Strukturen, hier beispielsweise Zeolithe, aus wäßrigem Milieu unter Einfluß von Mikrowellen zu kristallisieren. Gemäß der W092/00806 können anorganische Festkörper, die an ihrer Oberfläche Hydroxylgruppen tragen, unter Einfluß von Mikrowellen organisch modifiziert werden. Die Verwendung von Mikrowellen zur Herstellung phosphathaltiger Aktivierungsmittel für die Phosphatierung ist jedoch bisher nicht bekannt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein neues Verfahren zur Herstellung titanhaltiger oder titanfreier Aktivierungsmittel auf Phosphatbasis zur Verfügung zu stellen, das bei kurzen Reaktionszeiten Aktivierungsprodukte liefert, die konventionell zu Pulver verarbeitet, vorteilhafterweise jedoch ohne eine Zwischentrocknung direkt in Form eines stabilisierten wäßrigen Konzentrats zum Einsatz kommen können.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung phosphathaltiger Aktivierungsmittel für die Aktivierung von Metalloberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder deren Legierungen vor einer Phosphatierung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung bzw. Aufschlämmung eines oder mehrerer Alkalimetallphosphate, -oligophosphate und/oder -polyphosphate zusammen mit einer zweiten Reaktionskomponenten ausgewählt aus Titanverbindungen, Komplexbildnern oder Kombinationen hiervon einer Bestrahlung mit Mikrowellen unterwirft.

Für die Herstellung phosphathaltiger Aktivierungsmittel für die Phosphatierung geeignete Phosphatkomponenten sind im Stand der Technik, beispielsweise durch die EP-B-339 452, bekannt. Sie lassen sich unter den allgemeinen Formeln (I) bis (III) zusammenfassen, wobei in der Regel Gemische unterschiedlicher Phosphatkomponenten eingesetzt werden, beispielsweise Natriumdihydrogenphosphat zusammen mit Dinatriumhydrogenphosphat oder Gemische von Orthophosphaten der allgemeinen Formel (I) mit Metaphosphaten der allgemeinen Formel (III):



und



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 und

q 0 oder 1 und

r eine ganze Zahl von 2 bis 20 bedeuten.

Die Behandlung der wäßrigen Aufschlämmung der Reaktionskomponenten mit Mikrowellen führt nur dann in einer technisch attraktiven Zeit, beispielsweise unterhalb von 30 Minuten, zu einem Reaktionsgemisch mit aktivierenden Eigenschaften, wenn der Feststoffgehalt der wäßrigen Reaktionsmischung zwischen 40 und 80 Gew.-% liegt. Besonders kurze Reaktionszeiten von unter 5 bis etwa 15 Minuten sind erforderlich, wenn die wäßrige Reaktionsmischung einen Feststoffgehalt zwischen 55 und 75 Gew.-% aufweist. Der pH-Wert des Reaktionsgemischs beträgt dabei wie

bei der Herstellung phosphathaltiger Aktiviermittel üblich 6 bis 12 und liegt vorzugsweise im Bereich 7 bis 11. Dies kann beispielsweise durch eine entsprechende Abmischung primärer und sekundärer Alkalimetallphosphate erreicht werden. Wünscht man jedoch vornehmlich saure Phosphate einzusetzen, so kann der pH-Wert beispielsweise durch Zugabe von Natronlauge auf den erforderlichen Bereich eingestellt werden. Analog ist es möglich, stark alkalische Phosphate einzusetzen und den pH-Wert der Reaktionsmischung durch Zugabe einer Säure, vorzugsweise Phosphorsäure, auf den erforderlichen Wert einzustellen.

Besonders gut aktivierende Produkte werden dann erhalten, wenn man die Mikrowellenbestrahlung chargenweise durchführt. Je nach Leistung des Mikrowellensenders ist dabei die Bestrahlungsdauer so zu wählen, daß der Gesamtenergieeintrag durch die Mikrowellen vorzugsweise mindestens 10 kJ pro Kilogramm Reaktionsmischung beträgt. Je nach verwendetem Mikrowellengenerator kann der Energieeintrag dadurch variiert werden, daß man bei konstanter Pulsfolge die Energie des Einzelpulses oder daß man bei konstanter Pulsenergie die zeitliche Pulsfolge variiert.

Obwohl durch die Mikrowellenbestrahlung an sich die Reaktionsmischung aufgeheizt wird, ist es empfehlenswert, die Reaktionsmischung vor der Mikrowellenbestrahlung vorzuheizen. Während der Mikrowellenbestrahlung soll die Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 80 und 150 °C liegen, beispielsweise zwischen 95 und 140 °C. Temperaturen oberhalb des Siedepunkts der Reaktionsmischung setzen selbstverständlich voraus, daß die Umsetzung in einem geeigneten, für Mikrowellen durchlässigen Autoklaven erfolgt. Hierfür sind beispielsweise Teflon-Autoklaven geeignet. Arbeitet man bei einer Temperatur, die um 1 bis 10 ° unterhalb der Siedetemperatur der Reaktionsmischung liegt, kann die Umsetzung drucklos erfolgen. Dies ist aus verfahrenstechnischer Sicht bevorzugt, da hierbei offene Reaktionsgefäße eingesetzt werden können. Dabei kann es erforderlich sein, den während der Mikrowellenbestrahlung eintretenden Wasserverlust durch Wasserzugabe auszugleichen.

Erwünschtenfalls kann die Reaktionsmischung nach Ende der Mikrowellenbestrahlung auf herkömmliche Weise zu einem Pulverprodukt getrocknet werden. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man durch Erhitzen und/oder Anlegen von Vakuum aus der Reaktionsmischung so viel Wasser verdampft, daß ein fester, mahlbarer Festkörper zurückbleibt, der zu einem freifließenden Pulver aufgemahlen werden kann. Dieses Vorgehen führt zu einem herkömmlichen, pulverförmigen Aktiviermittel, wobei jedoch durch die Mikrowellenbestrahlung die erforderliche Reaktionszeit deutlich verkürzt wird.

Es ist jedoch bevorzugt, die Reaktionsmischung nach der Mikrowellenbestrahlung nicht zu einem pulverförmigen Festprodukt zu trocknen, sondern direkt zu einem wäßrigen, lagerstabilen Aktiviermittelkonzentrat weiter zu verarbeiten, das einen Feststoffgehalt von 5 bis 30 Gew.-% aufweist. Dabei sind Feststoffgehalte unter 5 Gew.-% unökonomisch, wenn das Produkt zum Anwender transportiert werden soll. Stellt man das Aktiviermittel nach dem erfindungsgemäßen Verfahren jedoch direkt am Ort der Anwendung her, kann das Reaktionsgemisch nach der Mikrowellenbestrahlung auch direkt auf die Einsatzkonzentration von 0,01 bis 2 Gew.-% verdünnt werden. Bei Feststoffgehalten oberhalb von 30 Gew.-% ist entweder die Lagerstabilität nicht mehr gewährleistet oder die Suspension muß soweit eingedickt werden, daß sie nicht mehr pumpfähig ist und dadurch ihren anwendungstechnischen Vorteil verliert. Vorzugsweise verdünnt man die Reaktionsmischung mit Wasser auf einen Feststoffgehalt zwischen 10 und 25 Gew.-% und stellt zur Steigerung der Lagerstabilität die Viskosität der Suspension bzw. der Lösung so ein, daß sie im Bereich zwischen 15 und 25, vorzugsweise von 18 bis 21 DIN-Sekunden liegt. Die Viskosität wird hierbei nach DIN 53211-4 als Auslaufzeit aus einem Auslaufbecher bei einer Temperatur von 20 °C gemessen. Dabei kann das Verdickungsmittel bereits dem zum Verdünnen des Reaktionsansatzes verwendeten Wasser beigemischt oder erst nach erfolgter Verdünnung zugegeben werden.

Geeignete Verdickungsmittel sind aus dem Stand der Technik über phosphathaltige Aktiviermittel bekannt. Die EP-A-454 211 führt beispielsweise an: Polymere natürlichen Ursprungs, beispielsweise Polypeptide wie Gelatine oder Polysaccharide wie Stärke, Xanthan oder Dextrine. Nach der Lehre der EP-A-554 179 können ebenfalls Polysaccharide eingesetzt werden. Diese Verdickungsmittel sind auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet. Gute Lagerstabilität der Suspension ohne negativen Einfluß auf die aktivierende Wirkung wurde beim Einsatz von Polysacchariden als Verdickungsmittel erhalten. Bei vorgesehener längerer Lagerdauer kann zur Vermeidung von Schimmelbildung ein Zusatz eines Fungizids erforderlich sein.

Zur Herstellung von phosphathaltigen Aktiviermitteln können mit den vorstehend aufgeführten Phosphatkomponenten titanhaltige oder titanfreie Reaktionspartner umgesetzt werden. Die Verwendung titanhaltiger Reaktionspartner ist bevorzugt. Geeignete Titanverbindungen als Reaktionskomponente sind im vorstehend genannten Stand der Technik, beispielsweise in der EP-B-339 452, aufgeführt. Beispielhaft genannt seien: Verschiedene Modifikationen von Titandioxid oder deren Aufschlußprodukte mit Lauge, insbesondere mit einer Schmelze oder einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid, Titanetrahalogenide wie insbesondere Titanetrachlorid, Alkalimetall-Hexafluorotitanate wie insbesondere Dikaliumhexafluorotitanat, Titanacetylacetonat und/oder Titanylsulfat. Anstelle dieser Verbindungen können auch deren Hydrolyseprodukte mit Wasser oder mit wäßrigen Laugen eingesetzt werden. Es ist bekannt, daß titanphosphathaltige Aktiviermittel nur dann gebildet werden, wenn die Titankomponente mit einem großen molaren Überschuß der Phosphatkomponenten umgesetzt wird. Daher ist es auch für die vorliegende Erfindung bevorzugt, daß bei der Umsetzung unter Mikrowellenbestrahlung das Molverhältnis Titan zu Phosphor vorzugsweise im Bereich

1 : 20 bis 1 : 60, insbesondere im Bereich 1 : 25 bis 1 : 40 liegt.

Auf die vorliegende Erfindung kann die Lehre der EP-B-339 452 analog übertragen werden. Aus diesem Dokument ist bekannt, daß die Zugabe spezieller Komplexbildner in geringer Menge während der zu polymerem Titanphosphat führenden Reaktion - wobei das Stoffmengenverhältnis Komplexbildner zu Titan unter 1,0 liegen soll - zu aktivierenden Produkten mit deutlich verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften führt.

Die gesteigerte Wirksamkeit der erfindungsgemäß hergestellten Aktivierungsmittel zeigt sich besonders in einer im Vergleich zu Standardprodukten deutlich gesteigerten Badkapazität, die eine verlängerte Standzeit der Aktivierbäder erlaubt.

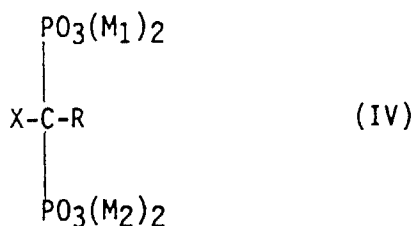
Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner

(a) 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

(b) 1,1-Diphosphonsäuren der allgemeinen Formel (IV)



wobei

R für einen unsubstituierten oder einen in Parastellung mit Halogen-, Amino-, Hydroxy- oder C₁₋₄-Alkylgruppen, vorzugsweise mit Cl oder NH₂, substituierten Phenylrest, einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen oder cyclischen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

X für Wasserstoff, Hydroxy, Halogen oder Amino und

M₁ und M₂ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff und/oder das Äquivalent eines Alkalimetallions stehen,

einsetzt.

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

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

Während allgemein eine unterstöchiometrische Menge von Komplexbildner, bezogen auf die Menge an Titan, eingesetzt wird, besteht eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß man den Komplexbildner in einer Menge von 0,05 bis 0,7 Mol pro Mol Titan einsetzt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird der Komplexbildner in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Mol pro Mol Titan eingesetzt.

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 65120 sowie POC AS 0010, POC AS 2020, POC AS 5060 oder POC AS 65120 vertrieben. Hierbei betrifft die Kennzeichnung HS die Säureform und die Kennzeichnung AS die Natrium Salz-Form der Poly(alde-

hydocarbonsäuren). 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 Wasserstoffperoxid ein Teil der Aldehydgruppen des Acroleins zu Carboxylgruppen oxidiert. So entstehen Polymere mit seitenständigen Aldehyd- und Carboxylgruppen, nämlich die Poly(aldehyd-
 5 hydocarbonsäuren), deren Herstellung in der DE-C-23 57 036 beschrieben ist.

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).

10 Als Komplexbildner können weiterhin diejenigen eingesetzt werden, die gemäß der EP-A-201 841 die Wirksamkeit titanhaltiger Phosphatiermittel verbessern. Genannt sind hier wasserlösliche anionische Copolymere ungesättigter Carbonsäuren mit Acrylsäureester, -amiden, -nitrilen, Isobutylen und/oder Styrol sowie wasserlösliche anionische Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd.

15 Weitere geeignete Komplexbildner können aus der Gruppe der Phosphonocarbonsäuren und der Hydroxycarbonsäuren sowie der Aminopolycarbonsäuren ausgewählt werden. Beispielsweise ist aus der US-A-3,864,139 der stabilisierende Einfluß von Citrat oder Aminopolycarboxylat auf die aktivierenden Titanphosphat-Kolloide bekannt.

Je nach molarem Verhältnis von Komplexbildner zu Titan und nach Zugabezeitpunkt zur Reaktionsmischung wirken sich die Komplexbildner unterschiedlich auf die Eigenschaften der erhaltenen Produkte aus. Bei einem Einsatz in einem unterstöchiometrischen Verhältnis, also in einem Molverhältnis Komplexbildner (bei Polymeren bezüglich der Monomereinheit) zu Titan von kleiner als 1 und bei Zugabe vor Beginn, spätestens jedoch vor Ende der Mikrowellenbestrahlung wirken sich die Komplexbildner auf die Teilchengröße der gebildeten Titanphosphat-Kolloide aus. Der
 20 Lehre der EP-B-339 452 ist zu entnehmen, daß hierdurch Aktiviermittel mit besonders günstigen aktivierenden Eigenschaften erhalten werden.

Setzt man die Komplexbildner jedoch nach Ende der Umsetzung, im Sinne der vorliegenden Erfindung also nach Ende der Mikrowellenbestrahlung zu und verwendet vorzugsweise einen molaren Überschuß, so stabilisieren die Komplexbildner die aus den Aktiviermittel-Konzentrationen bereiteten anwendungsfertigen Aktivierbäder gegen einen vorzeitigen Wirkungsverlust unter dem Einfluß der Wasserhärte. Dies ist die Lehre der US-A-3,864,139 und der EP-A-180 523. Wie in dem letztgenannten Dokument wird auch im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure als Komplexbildner eingesetzt.

30 Es liegt demnach im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß man der Reaktionsmischung bei der Umsetzung von Titanverbindungen mit Phosphaten vor oder nach Beendigung der Mikrowellenbestrahlung Komplexbildner der vorstehend genannten Gruppen zusetzt, wobei das Molverhältnis zwischen Komplexbildner (bei Polymeren bezogen auf die Molmasse der Monomereinheiten) und Titanverbindung zwischen 0,05 und 3 liegt. Wie vorstehend erläutert ist es dabei günstig, bei gewählten Molverhältnissen zwischen 0,05 und 1 den Komplexbildner vor Ende der Mikrowellenbestrahlung der Reaktionsmischung zuzusetzen, während bei Molverhältnissen zwischen 1 und 3 zumindest der
 35 das Molverhältnis 1 übersteigende Anteil des Komplexbildners auch nach Ende der Mikrowellenbestrahlung zugegeben werden kann. Setzt man die gesamte Komplexbildnermenge vor Beginn der Mikrowellenbestrahlung zu, wirkt sich dies günstig auf die Viskosität des Reaktionsansatzes aus.

Die aktivierende Wirkung kolloider Titanphosphaten läßt sich durch Zugabe von Ionen von Metallen, die edler sind als die zu aktivierenden Substrate, weiter verbessern. Besonders günstig ist, wie in der EP-A-454 211 beschrieben, die Anwesenheit von Kupferionen. Im Sinne dieser Lehre soll das Gewichtsverhältnis Cu : Ti zwischen 100 : 1 und 1 : 60 betragen.

Wird für die Umsetzung mit der Phosphatkomponenten eine fluoridhaltige Titankomponente eingesetzt, ist es für die Bildung der aktivierenden Titanphosphate empfehlenswert, die Fluoridionen durch Zusatz von Calciumionen zu binden. Demnach ist es empfehlenswert, daß die Reaktionsmischung zusätzlich Calciumionen in einem Molverhältnis
 45 Ca : Ti zwischen 2 : 1 und 5 : 1 enthält.

Aus der EP-A-340 530 ist die Herstellung titanfreier phosphathaltiger Aktiviermittel für die Phosphatierung bekannt, wobei man geeignete Komplexbildner mit einer Phosphatkomponenten umsetzt. Auch dieses Verfahren kann im Sinne der vorliegenden Erfindung unter Einsatz von Mikrowellen durchgeführt werden. Dabei können als Phosphatkomponenten die gleichen Komponenten bzw. Gemische eingesetzt werden, die vorstehend für die Umsetzung mit Titanverbindungen angeführt wurden und die sich durch die allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) beschreiben lassen. Als Komplexbildner eignen sich die vorstehend beschriebenen Poly(aldehydocarbonsäuren) oder deren Alkalimetallsalze und/oder 1,1-Diphosphonsäuren der allgemeinen Formel (IV). Das Gewichtsverhältnis Komplexbildner zu Alkalimetallphosphat liegt im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1, vorzugsweise im Bereich 0,02 : 1 bis 0,05 : 1.

55 Die unter Einwirkung von Mikrowellen hergestellten titanhaltigen oder titanfreien, phosphathaltigen Aktiviermittel finden Verwendung für die Aktivierung von Metalloberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder deren Legierungen vor einer Phosphatierung, vorzugsweise einer Zinkphosphatierung und insbesondere einer Niedrigzinkphosphatierung, wobei die Aktiviermittel in Form wäßriger Dispersionen oder Lösungen zum Einsatz kommen, deren Feststoffgehalt

an Aktiviermittel 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% beträgt.

Der pH-Wert der anwendungsfertigen Aktivierlösung bzw. Aktiviersuspension liegt im technisch üblichen Bereich, wie er beispielsweise in der EP-A-454 211 angegeben ist: 7 bis 11, vorzugsweise 7,5 bis 10. Dabei kann das anwendungsfertige Aktivierbad weitere Hilfsstoffe enthalten, die im Stand der Technik bekannt sind (EP-A-454 211), beispielsweise kondensierte Phosphate in Mengen bis zu 1,2 g/l (berechnet als P_2O_5), Silicate in Mengen bis 0,5 g/l (berechnet als SiO_2), Komplexbildner in Mengen bis 1 g/l, wasserlösliches organisches Polymer in Mengen bis 0,1 g/l, Verdickungsmittel in Mengen bis 0,1 g/l sowie Tenside in Mengen bis 0,3 g/l.

Ausführungsbeispiele

Gemäß Tabelle 1 wurden verschiedene Ansatzmischungen hergestellt. Dabei wurden in der Reihenfolge der Tabelle 1 die Rohstoffe Wasser bis Natronlauge in der angegebenen Reihenfolge miteinander vermengt, auf 50 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 15 Minuten gerührt. Bei dieser Temperatur wurden die weiteren Rohstoffe der Tabelle 1 zugegeben. Die warme Reaktionsmischung wurde in einem offenen Glasgefäß in einen Mikrowellenofen überführt und mit 700 Watt Leistung für 10 Minuten bestrahlt. Dabei stieg die Temperatur der Reaktionsmischung auf den Siedepunkt an. Verdampfendes Wasser wurde in Abständen von 2 Minuten bei Unterbrechung der Mikrowellenbestrahlung ersetzt. Nach Ende der Bestrahlung wurden die Reaktionsmischungen durch Wasserzugabe auf einen Gesamtfeststoffgehalt von 13 Gew.-% eingestellt und mit Hilfe des Verdickungsmittels Kelzan™ K5C151 (Polysaccharid vom Xanthan-Typ, Fa. Kelco Corp.) auf eine Viskosität zwischen 18 und 21 DIN-Sekunden, bestimmt als Auslaufzeit aus einem Auslaufbecher nach DIN 53211-4, eingedickt. Im Falle der Beispiele 2 und 3 wurden weiterhin 3 g Natriumorthosilicat und 75 g Kaliumpyrophosphat zugegeben. In allen Fällen wurden lagerstabile Suspensionen erhalten, bei denen auch nach dreimonatiger Lagerzeit keine Auftrennung beobachtet wurde.

Im Falle des Beispiels 9 wurde in einem Teflon-Autoklaven bestrahlt, wobei aufgrund des geschlossenen Reaktionsgefäßes kein Wasser verdampfen konnte.

Tabelle 1: Ansatzparameter

	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3	Beisp.4	Beisp.5	Beisp.6	Beisp.7	Beisp.8
Wasser	120 g	200 g	120 g	90 g	120 g	120 g	100 g	100 g
K ₂ TiF ₆	15,6 g	15,6 g	15,6 g	15,6 g	15,6 g	15,6 g	-	-
HEDP1}	-	-	59,7 g	59,7 g	13 g	-	10 g	-
(60 %-ig)								
POC OS 202}	-	-	-	-	-	5,5 g	-	10 g
Natronlauge	25 g	25 g	53 g	53 g	31 g	25 g	30 g	25 g
(50 %-ig)								
Na ₂ HPO ₄	210 g	210 g	210 g	210 g	210 g	210 g	210 g	210 g
NaH ₂ PO ₄	23 g	23 g	23 g	23 g	23 g	23 g	23 g	23 g
(NaPO ₃) _n	2,3 g	2,3 g	2,3 g	2,3 g	2,3 g	2,3 g	2,3 g	2,3 g
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	52,7 g	52,7 g	52,7 g	52,7 g	52,7 g	52,7 g	-	-
Summe	448,6 g	528,6 g	536,3 g	506,3 g	467,6 g	454,1 g	375,3 g	370 g
Gesamt-Feststoff (Gew.-%)	66,9	56,8	65,2	69,1	66,5	67,3 g	68	69,6

1) 1-Hydroxyethan-1,1-disphosphonsäure (TurpinalR SL, Henkel KGaA, Düsseldorf)

2) Poly(aldehydocarbonsäure), Na-Salz, Degussa AG, Frankfurt

Beispiel 9

Eine Reaktionsmischung gemäß Beispiel 3 wurde in einem mit einem Manometer versehenen Teflon-Autoklaven mit Mikrowellen (700 W) für 10 Minuten bestrahlt. Dabei stieg der Druck im Autoklaven auf 3,5 bar entsprechend einer Wassertemperatur von angenähert 140 °C.

Anwendungsprüfungen

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Aktiviermittel wurden in Verbindung mit Phosphatierv Verfahren an Stahlblechen (St 1405) und an beidseitig elektrolytisch verzinkten Stahlblechen (ZE), wie sie im Automobilbau Verwendung finden, überprüft. Dabei wurde folgender in der Karosseriefertigung gebräuchlicher Verfahrensgang (Spritzverfahren) ausgeführt:

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (Ridoline[®] C1206, Henkel KGaA), Ansatz 0,5 % in Stadtwasser, 55 °C, 2 Minuten.

2. Spülen mit Stadtwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.

3. Aktivieren mit einem Aktiviermittel gemäß Tabelle 2, Ansatz 0,1 % (bezogen auf Feststoffgehalt); Neuansatz in vollentsalztem Wasser, wenn nicht anders vermerkt; Raumtemperatur, 1 Minute.

4. Phosphatieren mit Phosphatierbädern (Spritzen) mit den Badparametern:

Zn(II) (g/l)	0,7
Mn(II) (g/l)	0,9
Ni(II) (g/l)	0,7
PO ₄ ³⁻ (g/l)	12
Gesamt-F ⁻ (g/l)	0,2
Freie Säure (Punkte)	1,0
Gesamtsäure (Punkte)	18
Nitrit (mg/l)	125
Nitrat (g/l)	2

Unter der Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.

5. Spülen mit Stadtwasser (Spritzen), Raumtemperatur, 1 Minute.

6. Trockenblasen mit Preßluft.

Die flächenbezogene Masse ("Schichtgewicht") wurde durch Ablösen in 5 %-iger Chromsäurelösung bestimmt gemäß DIN 50942. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse. In allen Fällen wurden optisch einwandfreie Schichtbilder erhalten.

Tabelle 2:

Schichtgewichte			
Aktivierung: Produkt aus Beispiel	Bemerkung	Schichtgewicht g/m ²	
		St 1405	ZE
1		2,1	2,4
2		2,4	2,8
3		2,0	2,1
4		2,0	2,2
4	Konzentrat 3 Monate gelagert	2,2	2,3

Tabelle 2: (fortgesetzt)

Schichtgewichte			
Aktivierung: Produkt aus Beispiel	Bemerkung	Schichtgewicht g/m ²	
		St 1405	ZE
4	Konzentrat 3 Monate gelagert, Aktivierbad 7 Tage gestanden	2,3	2,4
4	Ansatz Aktivierbad in Stadtwasser, Härte 18 °d	2,1	2,5
5		2,1	2,3
5	Aktivierbad 2 Wochen gealtert ohne Blechdurchsatz	2,3	2,7
5	nach Blechdurchsatz 2,8 m ² /l Aktivierbad	2,4	2,6
6		2,1	2,4
7		2,4	2,6
8		2,3	2,7
9		2,1	2,4

Anhand einer Ansatzmischung gemäß Beispiel 4 wurde der Einfluß der Bestrahlungsdauer bei 700 Watt auf die Aktivierfähigkeit der erhaltenen Produkte überprüft. Dabei wurde gefunden, daß unter den Bedingungen des Beispiels 4 keine ausreichende Aktivierwirkung erzielt wird, wenn die Bestrahlungsdauer unter 4 Minuten liegt. Bei Bestrahlungsdauern zwischen 5 und 15 Minuten wird eine gute Aktivierwirkung beobachtet. Längere Bestrahlungsdauern sind möglich, bringen jedoch keinen Vorteil.

Um bei gegebener Bestrahlungsdauer den Einfluß der Mikrowellenleistung in Watt auf die Aktivierwirkung der erhaltenen Produkte zu überprüfen, wurden Versuche gemäß Tabelle 3 durchgeführt. Dabei wurde mit einer Mikrowellenleistung von 240 Watt mit einem Schichtgewicht der Phosphatschicht von 2,9 g/m² eine gerade noch akzeptable Aktivierwirkung erzielt. Höhere Mikrowellenleistungen ergaben mit Schichtgewichten von 1,2 bis 1,6 g/m² optimale Aktivierungsergebnisse. Mikrowellenleistungen über 800 Watt sind demnach unter den gewählten Bedingungen für Ansatzgröße und Bestrahlungsdauer nicht erforderlich.

Weiterhin wurde untersucht, wie sich der Feststoffgehalt der Reaktionsmischung bei der Mikrowellenbestrahlung auf die Aktivierwirkung der erhaltenen Produkte auswirkt. Dabei wurde festgestellt, daß bei einem Feststoffgehalt der wäßrigen Reaktionsmischung unter 40 Gew.-% oder über 80 Gew.-% bei Bestrahlungszeiten zwischen 5 und 15 Minuten (700 Watt, Ansatzgrößen gemäß Tabelle 1) keine zufriedenstellende Aktivierwirkung erreicht wurde. Die besten Ergebnisse wurden bei Feststoffgehalten zwischen etwa 55 und etwa 75 Gew.-% erzielt.

Tabelle 3:

Variation der Bestrahlungsintensität Ansatz gemäß Beispi 4, Bestrahlungsdauer 12 Minuten	
Mikrowellenleistung (W)	Schichtgew. g/m ² (St 1405)
800	1,2
480	1,6
240	2,9

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung phosphathaltiger Aktiviermittel für die Aktivierung von Metalloberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder deren Legierungen vor einer Phosphatierung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung bzw. Aufschlämmung eines oder mehrerer Alkalimetallphosphate, -oligophosphate und/oder -polyphosphate zusammen mit einer zweiten Reaktionskomponenten ausgewählt aus Titanverbindungen, Komplexbildnern oder Kombinationen hiervon einer Bestrahlung mit Mikrowellen unterwirft.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung einen Feststoffgehalt zwischen 40 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 55 und 75 Gew.-% aufweist.
- Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung unter Mikrowellenbestrahlung chargenweise erfolgt und der Energieeintrag durch die Mikrowellen vorzugsweise minde-

stens 10 kJ pro kg Reaktionsmischung beträgt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionsmischung während der Mikrowellenbestrahlung zwischen 80 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 95 und 140 °C beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsmischung nach der Mikrowellenbestrahlung zu einem Pulver trocknet.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsmischung nach der Mikrowellenbestrahlung auf einen Feststoffgehalt von 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% mit Wasser verdünnt und vorzugsweise die Suspension durch Zusatz eines Verdickungsmittels auf eine Viskosität im Bereich von 15 bis 25, vorzugsweise von 18 bis 21 DIN-Sekunden, gemessen mit einem Auslaufbecher, einstellt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Reaktionskomponente eine Titanverbindung, vorzugsweise ausgewählt aus Titandioxid, mit Lauge aufgeschlossenen Titandioxid, Titanetrahalogeniden, Alkalimetall-Hexafluorotitanaten, Titanacetylacetonat und/oder Titanylsulfat oder jeweils deren Hydrolyseprodukten, darstellt und das Molverhältnis Titan zu Phosphor vorzugsweise im Bereich 1 : 20 bis 1 : 60, insbesondere im Bereich 1 : 25 bis 1 : 40 liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung zusätzlich einen oder mehrere Komplexbildner, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Poly(aldehydocarbonsäuren), der wasserlöslichen anionischen Copolymeren ungesättigter Carbonsäuren mit Acrylsäureester, -amiden, -nitrilen, Isobutylen und/oder Styrol, geminalen Diphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonocarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure, Aminopolycarbonsäuren, enthält, wobei das Molverhältnis zwischen Komplexbildner (bei Polymeren bezogen auf die Molmasse der Monomereinheiten) und Titanverbindung vorzugsweise zwischen 0,05 und 3 liegt.
9. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung zusätzlich Calciumionen in einem Molverhältnis Ca : Ti zwischen 2 : 1 und 5 : 1 und/oder Kupferionen in einem Gewichtsverhältnis Cu : Ti zwischen 100 : 1 und 1 : 60 enthält.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung frei von Titan ist und als zweite Reaktionskomponente Komplexbildner in einem Gewichtsverhältnis Komplexbildner zu Alkalimetallphosphat von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1, vorzugsweise im Bereich 0,02 : 1 bis 0,05 : 1 enthält, wobei die Komplexbildner ausgewählt sind aus 1,1-Diphosphonsäuren und/oder Poly(aldehydocarbonsäuren).

Claims

1. A process for the production of phosphate-containing activators for activating metal surfaces of steel, zinc, aluminum or alloys thereof before phosphating, characterized in that an aqueous solution or suspension of one or more alkali metal phosphates, oligophosphates and/or polyphosphates, together with a second reaction component selected from titanium compounds, complexing agents or combinations thereof, is subjected to microwave radiation.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the reaction mixture has a solids content of 40 to 80 % by weight and preferably 55 to 75 % by weight.
3. A process as claimed in one or both of claims 1 and 2, characterized in that the reaction under microwave radiation is carried out in batches and the input of energy by the microwaves is preferably at least 10 kJ per kg of reaction mixture.
4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that the temperature of the reaction mixture during the microwave treatment is between 80 and 150 °C and preferably between 95 and 140 °C.
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the reaction mixture is dried to form a

powder after the microwave treatment.

6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that, after the microwave treatment, the reaction mixture is diluted with water to a solids content of 5 to 30 % by weight and preferably 10 to 25 % by weight and the suspension is preferably thickened by addition of a thickener to a viscosity of 15 to 25 DIN seconds and preferably 18 to 21 DIN seconds, as measured with a flow cup.
7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized in that the second reaction component is a titanium compound, preferably selected from titanium dioxide, alkali-digested titanium dioxide, titanium tetrahalides, alkali metal hexafluorotitanates, titanium acetyl acetonate and/or titanyl sulfate or hydrolysis products thereof and the molar ratio of titanium to phosphorus is preferably in the range from 1:20 to 1:60 and more preferably in the range from 1:25 to 1:40.
8. A process as claimed in claim 7, characterized in that the reaction mixture additionally contains one or more complexing agents preferably selected from the group of poly(aldehydocarboxylic acids), water-soluble anionic copolymers of unsaturated carboxylic acids with acrylic acid esters, amides, nitriles, isobutylene and/or styrene, geminal diphosphonic acids, more particularly 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, phosphonocarboxylic acids, hydroxycarboxylic acids, more especially citric acid, aminopolycarboxylic acids, the molar ratio of complexing agent (based on the molecular weight of the monomer units in the case of polymers) to titanium compound preferably being between 0.05 and 3.
9. A process as claimed in one or both of claims 7 and 8, characterized in that the reaction mixture additionally contains calcium ions in a molar ratio of Ca to Ti of 2:1 to 5:1 and/or copper ions in a ratio by weight of Cu to Ti of 100:1 to 1:60.
10. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized in that the reaction mixture is free from titanium and contains complexing agents as a second reaction component in a ratio by weight of complexing agent to alkali metal phosphate of 0.01:1 to 0.1:1 and preferably 0.02:1 to 0.05:1, the complexing agents being selected from 1,1-diphosphonic acids and/or poly(aldehydocarboxylic acids).

Revendications

1. Procédé de fabrication d'agents d'activation contenant du phosphate pour l'activation de surfaces métalliques en acier, en zinc, en aluminium ou en leurs alliages avant une phosphatation, caractérisé en ce qu'on soumet une solution ou suspension aqueuse d'un ou plusieurs phosphates, oligo-phosphates et/ou polyphosphates de métaux alcalins avec un second composant réactionnel choisi parmi les composés de titane, les agents de complexation ou leurs combinaisons à une irradiation avec des micro-ondes.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange réactionnel présente une teneur en solides comprise entre 40 et 80 % en poids, de préférence entre 55 et 75 % en poids.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, ou les deux, caractérisé en ce que la réaction sous irradiation par les micro-ondes s'effectue par lots et en ce que l'apport d'énergie dû aux micro-ondes s'élève de préférence à au moins 10 kJ/kg de mélange réactionnel.
4. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la température du mélange réactionnel pendant l'irradiation par les micro-ondes est comprise entre 80 et 150°C, de préférence entre 95 et 140°C.
5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on sèche le mélange réactionnel après irradiation par les micro-ondes pour obtenir une poudre.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'
on dilue le mélange réactionnel après l'irradiation par les micro-ondes à une teneur en solides de 5 à 30, de
préférence de 10 à 25 % en poids avec de l'eau et de préférence en ce qu'on règle la suspension par addition
d'un épaississant à une viscosité comprise entre 15 et 25, de préférence entre 18 et 21 DIN-secondes, mesurée
avec un godet à écoulement.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que

- le second composant de la réaction est un composé de titane, de préférence choisi parmi le dioxyde de titane, le dioxyde de titane éclairci avec de la lessive, les tétrahalogénures de titane, les hexafluorotitanates de métaux alcalins, l'acétylacétonate de titane et/ou le sulfate de titane ou à chaque fois leurs produits d'hydrolyse, et
- le rapport molaire du titane au phosphore se situe de préférence dans un intervalle de 1:20 à 1:60, en particulier dans un intervalle de 1:25 à 1:40.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que

le mélange réactionnel contient en outre un ou plusieurs agents de complexation, de préférence choisis dans le groupe des acides poly(aldéhydocarboxyliques), des copolymères anioniques solubles dans l'eau des acides carboxyliques insaturés avec des esters, amides ou nitriles de l'acide acrylique, de l'isobutylène et/ou du styrène, des acides diphosphoniques géminés, en particulier l'acide 1-hydroxyéthane-1,1-disphosphonique, des acides phosphonocarboxyliques, des acides hydroxycarboxyliques, en particulier l'acide citrique, des acides aminopolycarboxyliques, le rapport molaire entre l'agent de complexation (pour les polymères, par rapport à la masse molaire des unités monomères) et le composé de titane se situant de préférence entre 0,05 et 3.

9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, ou les deux, caractérisé en ce que

le mélange réactionnel contient en outre des ions calcium dans un rapport molaire Ca:Ti compris entre 2:1 et 5:1 et/ou des ions cuivres dans un rapport pondéral Cu:Ti compris entre 100:1 et 1:60.

10. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que

le mélange réactionnel est dépourvu de titane et contient comme second composant de la réaction des agents de complexation dans un rapport pondéral des agents de complexation au phosphate de métal alcalin de 0,01:1 à 0,1:1, de préférence dans un intervalle de 0,02:1 à 0,05:1, les agents de complexation étant choisis parmi les acides 1,1-diphosphoniques et/ou les acides poly(aldéhydocarboxyliques).