

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 83108560.0

⑤① Int. Cl.³: **C 25 D 11/24**

⑱ Anmeldetag: 31.08.83

③① Priorität: 09.09.82 DE 3233411

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.03.84
Patentblatt 84/12

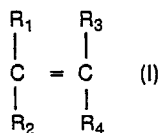
⑦② Erfinder: **Göhausen, Hans Jürgen, Dr.,**
Ludwig-Wolke-Strasse 6, D-4018 Langenfeld (DE)
Erfinder: **Kirchhoff, Winfried, Bilker Strasse 23,**
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)
Erfinder: **Lindener, Jürgen, Mozartstrasse 20,**
D-4019 Monheim (DE)
Erfinder: **Wennemann, Harald,**
Gerhard-Hauptmann-Strasse 36, D-4006 Erkrath 1 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

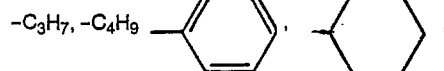
⑤④ **Verfahren zum Verdichten von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verdichten von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Behandlung mit wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert von 4 bis 8 bei Temperaturen zwischen 90°C und der Siedetemperatur, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die 0,0005 bis 0,5 g/l Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von hypophosphoriger Säure mit ungesättigten mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren der allgemeinen Formel I

–C₂H₅, –COOH, –CH₂–COOH, –CH₂–CH₂–COOH, bedeuten und wobei mindestens einer der Reste R₁ bis R₄ eine COOH-Gruppe darstellt oder enthält, im Molverhältnis 1:1 bis 1:8 gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.



in der R₁ Wasserstoff oder einen der Reste –CH₃, –C₂H₅,



–COOH, –CH₂–COOH,
–CH₂–CH₂–COOH, –CH(COOH)–CH₂–COOH

sowie R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff oder einen der Reste –CH₃,

0103234

Henkelstraße 67
4000 Düsseldorf

D 6654 EP

Patentanmeldung

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

7. September 1982

Verfahren zum Verdichten von anodisch
erzeugten Oxidschichten auf Aluminium
oder Aluminiumlegierungen

05

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verdichten von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Behandlung mit wäßrigen Lösungen bei erhöhten Temperaturen, wobei das Auftreten von störenden Aluminiumhydroxidbelägen (Sealingbelägen) auf den Oberflächen verhindert wird.

10

Auf Aluminiumoberflächen werden zum Zwecke des Korrosionsschutzes vielfach anodisch erzeugte Oxidschichten aufgebracht. Diese Oxidschichten schützen die Aluminiumoberflächen vor den Einflüssen der Witterung und anderer korrodierender Medien. Ferner werden die anodischen Oxidschichten auch aufgebracht, um eine härtere Oberfläche zu erhalten und damit eine erhöhte Verschleißfestigkeit des Aluminiums zu erreichen. Durch die Eigenfarbe der Oxidschichten bzw. ihre teilweise leichte Einfärbbarkeit lassen sich besonders dekorative Effekte erzielen.

15

20

Für das Aufbringen von anodischen Oxidschichten auf Aluminium sind eine Reihe von Verfahren bekannt. Beispielsweise erfolgt die Erzeugung der Oxidschichten mit Gleichstrom in Lösungen von Schwefelsäure (Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren).

25

30

Diese Schichten können durch Tauchen in Lösungen eines geeigneten Farbstoffes oder durch eine Wechselstrombehandlung in einem metallsalzhaltigen Elektrolyten nachträglich eingefärbt werden. Häufig werden für das Aufbringen der Oxidschichten jedoch auch Lösungen organischer Säuren, wie insbesondere Sulfophtalsäure

35

0103234

bzw. Sulfanilsäure oder aber diese im Gemisch mit Schwefelsäure, verwendet. Die zuletzt genannten Verfahren sind als Farbanodisationsverfahren bekannt.

05 Diese anodisch aufgetragenen Oxidschichten erfüllen aber nicht alle Anforderungen im Hinblick auf den Korrosionsschutz, da sie eine poröse Struktur aufweisen. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, die Oxidschichten nachzuverdichten. Diese Nachverdichtung wird vielfach mit heißem bzw. siedendem Wasser vorgenommen und als "Sealing" bezeichnet. Hierdurch werden die Poren verschlossen und damit der Korrosionsschutz erheblich erhöht.

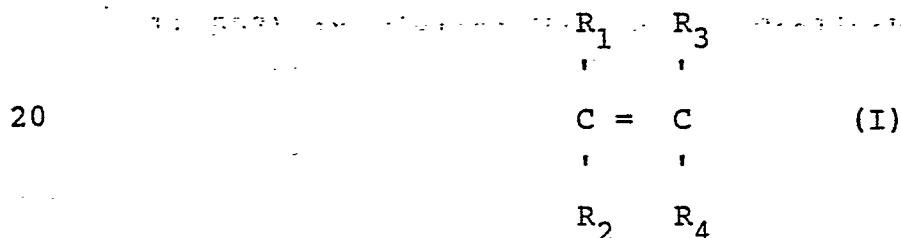
15 Bei der Nachverdichtung anodisch aufgetragener Oxidschichten werden aber nicht nur die Poren verschlossen, sondern es bildet sich auch auf der gesamten Fläche ein mehr oder weniger starker samtartiger Belag, der sogenannte Sealingbelag. Dieser besteht aus hydratisiertem Aluminiumoxid und ist nicht griffest, so daß der dekorative Effekt der Schicht hierdurch beeinträchtigt wird. Ferner vermindert er die Haftfestigkeit bei der Verklebung solcher Aluminiumteile und fördert durch die vergrößerte effektive Oberfläche spätere Verschmutzung und Korrosion. Aus diesen Gründen war es bisher notwendig, den Belag von Hand mechanisch oder auf chemischem Wege zu entfernen.

30 Es ist bereits bekannt, von verdichteten und mit Sealingbelag behafteten Oberflächen durch eine Mineralsäurenachbehandlung diesen Belag wieder abzulösen. Bei diesem Verfahren ist somit ein weiterer Behandlungsschritt notwendig, und es erfordert außerdem eine sehr sorgfältige Nachbehandlung mit der Mineralsäure, um eine Schichtschädigung auszuschließen.

Weiterhin gehört es zum Stand der Technik, zur Verhinderung von Sealingbelägen eine Nachverdichtung mit Lösungen durchzuführen, die Nickelacetat und Ligninsulfonat enthalten. Nachteilig bei dieser Arbeitsweise ist unter anderem das Vergilben der erhaltenen Oxidschichten unter Lichteinfluß. Schließlich sind auch schon Verfahren beschrieben, bei denen zur Verhinderung der Sealingbeläge eine Heißwasserverdichtung unter Zusatz bestimmter Polyacrylate (DE-PS 19 38 039) oder bestimmter Dextrine (DE-PS 19 44 452) erfolgt. Diese Verfahren haben sich gut bewährt. In manchen Fällen, insbesondere bei steigendem Molekulargewicht der verwendeten Wirkstoffe, können jedoch mehr oder weniger sichtbare Polymerfilme auf der Oberfläche entstehen. Diese sind unerwünscht. Auch hat man bereits beschrieben, Oxycarbonsäuren wie Citronensäure (DE-PS 21 62 674) sowie verschiedene Phosphonsäuren (DE-PS 22 11 553) in kleinen Mengen als Sealingbelagverhinderer zu verwenden. Bei Einsatz dieser Substanzen hat sich jedoch gezeigt, daß insbesondere in großen, schlecht umgewälzten Bädern Schwierigkeiten mit der Überdosierung des Wirkstoffs entstehen können. Es ist nämlich nicht immer problemlos, den Konzentrationsbereich einzuhalten, bei dem einerseits der Sealingbelag absolut sicher verhindert wird, ohne daß andererseits das Ergebnis der Kurzzeitprüfungen negativ beeinflusst wird. Obwohl die Gefahr der Überdosierung durch die bereits bekannte Verwendung von bestimmten cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren (DE-OS 26 50 989) weiter reduziert werden konnte, waren in der Praxis gelegentlich immer noch unbeabsichtigte Abweichungen von dem optimalen Konzentrationsbereich festzustellen.

05 Dementsprechend stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, die bisherigen Arbeitsweisen weiter zu verbessern und noch sicherer zu gestalten, um zu einem verbesserten Verfahren zum Verdichten von anodischen Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen zu gelangen.

10 Die Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zum Verdichten von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Behandlung mit wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert von 4 bis 8 bei Temperaturen zwischen 90°C und der Siedetemperatur, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die 0,0005 bis 0,5 g/l
15 Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von hypophosphoriger Säure mit ungesättigten mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren der allgemeinen Formel I



in der

25 R_1 Wasserstoff oder einen der Reste $-CH_3$, $-C_2H_5$,



$-COOH$, $-CH_2-COOH$, $-CH_2-CH_2-COOH$, $-CH(COOH)-CH_2-COOH$
sowie

30 R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff oder einen der Reste $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-COOH$, $-CH_2-COOH$, $-CH_2-CH_2-COOH$, bedeuten und wobei mindestens einer der Reste R_1 bis R_4 eine $COOH$ -Gruppe darstellt oder enthält,
35 im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 8 gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Phosphinocarbonsäuren können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise sei auf das allgemein bekannte Lehrbuch Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" 4. Aufl., Bd. XII/1, Stuttgart 1963, S. 228 bis 229 verwiesen.

Demgemäß finden Umsetzungsprodukte von hypophosphoriger Säure Verwendung, wie sie bei der Umsetzung mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Glutarconsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, 2-Buten-2-carbonsäure, Dimethylmaleinsäure, 2-Methylenglutarsäure, Butenpolycarbonsäuren, Ethylentetracarbonsäure, Pentenpolycarbonsäuren und Zimtsäure entstehen. Erfindungsgemäß können auch von höheren ungesättigten Carbonsäuren abgeleitete Umsetzungsprodukte mit hypophosphoriger Säure verwendet werden. Mit steigendem Molekulargewicht wird deren Anwendung hinsichtlich einer optimalen Badführung jedoch zunehmend aufwendiger. Für die Durchführung des Verfahrens können außer den Säuren auch ihre wasserlöslichen Salze angewandt werden, bei denen alle oder ein Teil der sauren Protonen beispielsweise durch Alkali-, Ammonium-, Erdalkali-, Alkylammonium- oder Alkanolammoniumionen ersetzt wurden. Hierbei werden die Salze in einer Menge eingesetzt, die 0,0005 bis 0,5 g/l der freien Säuren entspricht.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß man die Verdichtung in Lösungen durchführt, welche die bei der Anlagerung von 2 - 8 Molekülen Acrylsäure an die beiden P-H-Funktionen der hypophosphorigen Säure entstandenen Umsetzungsprodukte oder deren wasserlösliche Salze in einer Menge von 0,0005 bis 0,5 g/l enthalten.

05 Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß die Verdichtung in Lösungen durchgeführt wird, die die bei der Umsetzung von Maleinsäure mit hypophosphoriger Säure erhaltenden Umsetzungsprodukte oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

10 Als vorteilhaft hat es sich ebenfalls erwiesen, die Verdichtung in Lösungen durchzuführen, welche die bei der Umsetzung von hypophosphoriger Säure mit Itaconsäure erhaltenen Umsetzungsprodukte oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

15 Eine ebenso günstige Ausführungsform des Verfahrens ist gegeben durch die Verwendung von Anlagerungsprodukten der 1-Buten-2,3,4-tricarbonsäure an hypophosphorige Säure oder deren wasserlösliche Salze.

20 Die Lösungen der erfindungsgemäßen Säuren bzw. Salze werden auf einen pH-Wert von 4 bis 8, vorzugsweise 5 bis 6, eingestellt. Diese Einstellung kann mit Ammoniak bzw. Essigsäure erfolgen. Für den Ansatz der Lösungen ist es vorteilhaft, wenn vollentsalztes bzw. destilliertes oder Kondenswasser verwendet wird.

25 Die Verdichtung mit den erfindungsmäßen Lösungen wird bei Temperaturen zwischen 90°C und der Siedetemperatur durchgeführt. Im allgemeinen wird eine Temperatur von 95 bis 100°C eingehalten. Die Verdichtungszeit hält sich hierbei in dem üblichen Rahmen und beträgt etwa
30 1,5 bis 3,5 min/ μ m Schichtdicke der anodischen Oxidschicht. Den Verdichtungslösungen können weiterhin auch noch für diese Zwecke an sich bekannte Zusätze wie Nickel- oder Kobaltacetat in kleinen Mengen zwischen 0,0001 und 0,5 g/l zugesetzt werden. Durch das
35 neue Verfahren ist es möglich, die Ausbildung von Sealingbelägen zu verhindern, ohne daß die anodische Oxid-

05 schicht beeinträchtigt oder die Qualität der Verdich-
tung herabgesetzt wird. Durch die besonderen Eigenschaf-
ten der verwendeten Wirkstoffe ist die Gefahr einer
unbeabsichtigten schädlichen Überdosierung stark redu-
ziert. Eine Nachspülung nach der Verdichtung oder ein
Absprühen, um irgendwelche Rückstände von der Ober-
fläche zu entfernen, sind nicht erforderlich. Das Aus-
sehen der Oberfläche wird durch das erfindungsgemäße
Verfahren nicht beeinflusst; es bleiben die Effekte
10 erhalten, wie sie durch Vorbehandlung und Anodisation
erzielt wurden.

15 In den nachfolgenden Beispielen wurde die Bezeichnung
der Aluminiumlegierungen gemäß DIN 1725 vorgenommen.
Die Qualität der Oxidschichten wurde durch den Schein-
leitwert oder γ -Wert nach DIN 50 949 und durch den
Verlustfaktor d nach ISO/TC 79/SC2 (ALL-1) Dok.65 E
bestimmt. Weiterhin wurde die Güte der Verdichtung
mittels des Chromphosphorsäuretests (ISO 3210)
20 geprüft.

Beispiel 1

Ein alkalisch entfettetes und gebeiztes Aluminiumblech
(Al 99,5) wurde nach der anodischen Oxidation im Gleich-
strom-Schwefelsäure-Verfahren (Schichtdicke 20 μm) in
25 einer Lösung verdichtet, die in entionisiertem Wasser
0,01 g/l eines Umsetzungsproduktes von 2 Mol Malein-
säure mit 1 Mol hypophosphoriger Säure enthielt und
mit Ammoniak auf pH 5,8 eingestellt worden war.

30

Das Umsetzungsprodukt von 2 Mol Maleinsäure mit 1 Mol
hypophosphoriger Säure wurde hergestellt, indem zu
100 g Maleinsäure, gelöst in 250 ml Wasser, 45 g Na-
triumhypophosphitmonohydrat gegeben wurde. Das Reak-
tionsgemisch wurde auf 60°C erwärmt und während 4
35 Stunden in kleinen Portionen 8 g Ammoniumpersulfat

gelöst in Wasser zutropfen lassen. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 weitere Stunden auf 60°C gehalten. Die so erhaltene Lösung wurde ohne Isolierung des Umsetzungsproduktes für die Versuche verwendet, wobei
05 sich der Aktivsubstanzgehalt aus den eingesetzten Rohstoffen ergab.

Die Verdichtung des anodisierten Aluminiums wurde während 60 min. bei 98°C durchgeführt. Danach zeigten die
10 Bleche keinen Sealingbelag. Die Schichtdicke betrug unverändert 20 µm. Der dielektrische Verlustfaktor betrug 0,42, und der Scheinleitwert war von über 400 auf 12,5 µS abgefallen. Im Chromphosphorsäuretest wurde
ein Gewichtsverlust von 12,9 mg/dm² gefunden.

15 Praktisch identische Ergebnisse wurden nach entsprechender pH-Einstellung mit Essigsäure erhalten, wenn man von den äquivalenten Mengen der Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Calcium-, Tetramethylammonium-
20 oder Alkanolaminsalzen des Umsetzungsproduktes von 2 Mol Maleinsäure mit 1 Mol hypophosphoriger Säure ausging.

Beispiel 2

25 Alkalisch entfettete und gebeizte Profile aus der Legierung AlMgSi 0,5 wurden nach dem Gleichstrom-Schwefelsäure-Oxalsäure-Verfahren anodisch oxidiert (Schichtdicke 19 µm) und in einem zinnhaltigen Färbелелектроlyten elektrolytisch bronze eingefärbt. Die
30 Profile wurden darauf während einer 3 min./µm Schichtdicke entsprechenden Zeit bei 98°C in einer auf pH 6,0 eingestellten Lösung verdichtet, die in entionisiertem Wasser 0,001 g/l eines Umsetzungsproduktes von hypophosphoriger Säure mit 8 Mol Acrylsäure erhalten worden
35 war.

Das Umsetzungsprodukt von Acrylsäure mit hypophosphoriger Säure wurde wie folgt hergestellt:

Die Suspension von 100 g 50%iger hypophosphoriger Säure, 40 g Acrylsäure, 4 g Benzoylperoxid mit einem
05 Gehalt von 25 % Wasser und 300 ml Wasser wurde unter Rühren vorsichtig auf 95 - 98°C erwärmt. Die einsetzende exotherme Reaktion wurde ohne weitere zusätzliche Erwärmung durch Zugabe von 340 g Acrylsäure während 45 min. in Gang gehalten. Nach vollständiger
10 Zugabe und Nachlassen der exothermen Reaktion wurde die Mischung 3 Stunden bei 95 - 100°C gerührt. Die so erhaltene viskose Lösung, die rechnerisch 430 g Aktivsubstanz enthielt, wurde für die Versuche verwendet.

15 Nach der wie oben beschrieben durchgeführten Verdichtung zeigten die Profile keinen Sealingbelag oder sonstige sichtbare Ablagerungen auf der Oberfläche. Die Schichtdicke betrug nach wie vor 19 µm. Der Scheinleitwert war von über 400 auf 17 µS abgesunken. Der
20 dielektrische Verlustfaktor betrug 0,45. Im Chromphosphorsäure-Test wurde ein Gewichtsverlust von 9,3 mg/dm² gefunden.

Die gleichen Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Umsetzungsprodukt von Acrylsäure mit hypophosphoriger
25 Säure im Molverhältnis 4 : 1 oder äquivalente Mengen seines Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Kalzium-, Tetramethylammonium- oder Alkanolaminsalzes nach entsprechender pH-Einstellung eingesetzt wurden.

30

Beispiel 3

Nach dem üblichen Verfahren entfettete und gebeizte Profile aus der Legierung AlMgSi 0,5 wurden nach dem Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren anodisch oxidiert
35 (Schichtdicke 18 - 21 µm). Diese wurden bei einem pH-

Wert von 5,8 (eingestellt mit Ammoniak bzw. Essigsäure) in Lösungen, welche die in der Tabelle aufgeführten Umsetzungsprodukte von hypophosphoriger Säure mit Itaconsäure, Citraconsäure bzw. 1-Buten-2,3,4-tricarbonsäure - hergestellt nach dem in Beispiel 1 genannten Verfahren - in den angegebenen Mengen enthielten, bei 97 - 100°C 60 min. verdichtet.

In der Tabelle sind die belagsverhindernde Wirkung und der Einfluß der Substanzen auf die Schichtqualität, ausgedrückt nach den Ergebnissen der Scheinleitwertmessung des dielektrischen Verlustfaktors und des Gewichtsverlustes im Chrom-Phosphorsäure-Test, zusammengestellt. Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in entsprechenden Konzentrationen wird der Sealingbelag verhindert und die Schichtqualität nicht beeinträchtigt. In die Tabelle wurden Vergleichsversuche mit Cyclohexanhexacarbonsäure und Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure aufgenommen, die zeigen, daß bei den Vergleichssubstanzen zwar der Sealingbelag verhindert wird, jedoch bereits bei den höheren Konzentrationen eine starke Schichtschädigung eintritt.

25

30

35

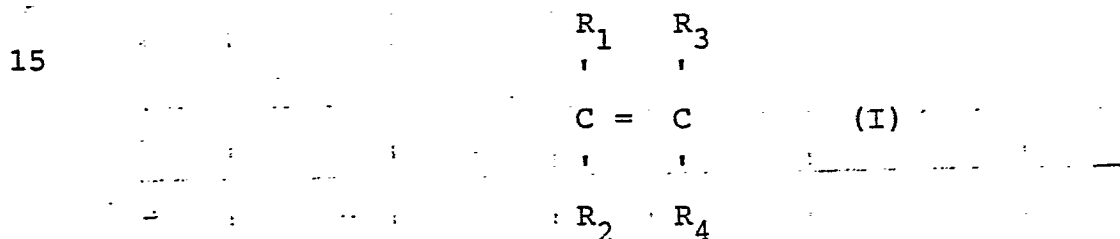
0103234

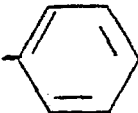
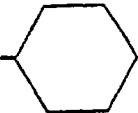
T a b e l l e

Umsetzungsprodukt von H ₃ PO ₂ mit	Molverh.	Konzentra- tion (g/l)	Scheinleit- wert (μS)	Verlust- faktor	Gewichtsverlust im Chromphosphorsäure- test (mg/dm ²)	Belag
Itaconsäure	1:1	0,01	10,5	0,41	7,9	verhindert
	1:1	0,04	10,5	0,42	9,3	verhindert
	1:2	0,05	10,8	0,38	8,0	verhindert
	1:2	0,15	10,7	0,42	10,8	verhindert
Citraconsäure	1:4	0,1	12,1	0,45	10,1	verhindert
	1:1	0,02	11,6	0,45	12,3	verhindert
	1:2	0,3	11,7	0,47	8,9	verhindert
	1:1	0,001	11,0	0,48	8,0	verhindert
1-Buten-2,3,4-tri- carbonsäure	1:2	0,01	11,8	0,46	11,5	verhindert
	1:1	0,2	13,0	0,48	12,5	verhindert
	-	0,3	26,2	0,51	49	verhindert (Schicht- schädigung)
	-	0,2	35,6	0,62	71	verhindert (Schicht- schädigung)

Patentansprüche

05 Verfahren zum Verdichten von anodisch erzeugten Oxid-
schichten auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen
durch Behandlung mit wäßrigen Lösungen mit einem
pH-Wert von 4 bis 8 bei Temperaturen zwischen 90°C und
der Siedetemperatur, das dadurch gekennzeichnet ist,
10 daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die
0,0005 bis 0,5 g/l Phosphinocarbonsäuren, die bei der
Umsetzung von hypophosphoriger Säure mit ungesättigten
mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren der allge-
meinen Formel I



in der
20 R_1 Wasserstoff oder einen der Reste $-CH_3$, $-C_2H_5$,
 $-C_3H_7$, $-C_4H_9$, , ,
 $-COOH$, $-CH_2-COOH$, $-CH_2-CH_2-COOH$, $-CH(COOH)-CH_2-COOH$
25 sowie
 R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff oder einen der Reste $-CH_3$,
 $-C_2H_5$, $-COOH$, $-CH_2-COOH$, $-CH_2-CH_2-COOH$, bedeuten
und wobei mindestens einer der Reste R_1 bis R_4 eine
30 $COOH$ -Gruppe darstellt oder enthält,
im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 8 gebildet werden,
oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die
Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von 1 Mol
hypophosphoriger Säure mit 2 bis 8 Mol Acrylsäure ge-

bildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

05 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von 1 Mol hypophosphoriger Säure mit 1 bis 2 Mol Maleinsäure gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

10 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von 1 Mol hypophosphoriger Säure mit 1 bis 2 Mol Itaconsäure
15 gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von 1 Mol hypophosphoriger Säure mit 1 bis 2 Mol Citraconsäure gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

25 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdichtung mit Lösungen durchführt, die Phosphinocarbonsäuren, die bei der Umsetzung von 1 Mol hypophosphoriger Säure mit 1 bis 2 Mol 1-Buten-2,3,4-
30 tricarbonsäure gebildet werden, oder deren wasserlösliche Salze enthalten.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert bei 5 bis 6 liegt.