

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 363 784**  
**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89118277.6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C23C 2/30

(22) Anmeldetag: 03.10.89

(30) Priorität: 12.10.88 DE 3834733

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
18.04.90 Patentblatt 90/16(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Meyer, Hermann, Dr.  
Philosophenplatz 5  
D-6800 Mannheim 1(DE)  
Erfinder: Goesele, Wilhelm, Dr.  
Mandelring 19  
D-6706 Wachenheim(DE)  
Erfinder: Parthey, Harry, Dr.  
2, Maxfeldweg 5  
D-6737 Boehl-Iggelheim(DE)(54) **Flussmittel für die Feuerverzinkung.**

(57) Ein Flußmittel für die Feuerverzinkung besteht aus

70 bis 90 Gew.-% Zinkchlorid

4,5 bis 20 Gew.-% Kaliumchlorid

0,4 bis 5 Gew.-% Butindiol

0 bis 5 Gew.-% Ammoniumchlorid und

0,1 bis 1,5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids der allgemeinen Formel

 $R_1OY_xH$ 

in der  $R_1$  einen gesättigten Alkylrest mit 8 bis 15 C-Atomen, oder einen Alkylphenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen  
in der Alkylgruppe, Y eine  $(-CH_2-CH_2-O-)$ -Gruppe und x eine ganze Zahl von 5 bis 20 bedeutet, besteht.

Die Flußmittel eignen sich für die Trockenverzinkung mit Zinkbädern mit einem Aluminiumgehalt von 5 bis 20 Gew.-%.

EP 0 363 784 A1

## Flußmittel für die Feuerverzinkung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Flußmittel für die Feuerverzinkung, das insbesondere für die Verzinkung mit Aluminium enthaltenden Zinkbädern geeignet ist.

In neuerer Zeit werden in zunehmendem Maße Zinklegierungen für die Verzinkung eingesetzt, die einen Aluminiumgehalt aufweisen, der erheblich über dem bisher üblichen Wert von maximal 0,15 Gew.-% hinausgeht, wobei Aluminiumgehalte von bis zu 20 Gew.-% empfohlen werden (GB-C-2151259). Die Vorteile der bei der Verzinkung mit diesen aluminiumhaltigen Bädern erhaltenen Überzüge liegen in ihrer erhöhten Korrosionsbeständigkeit und ihrer erhöhten mechanischen Festigkeit. Nachteilig ist aber, daß die bisher für aluminiumarme Bäder angewandten Flußmittel zur Erzielung dichter, fehlerfreier Überzüge bei den stärker aluminiumhaltigen Zinkbädern nicht verwendbar sind, da sie häufig zu Fehlverzinkungen führen. Insbesondere bei alkali- und ammoniumchloridhaltigen Flußmitteln, wie sie beispielsweise in der DE-C-2835857 und der DE-C-3115197 beschrieben sind, reagieren die Chloride mit dem in der Zinkschmelze enthaltenem Aluminium zu Aluminiumchlorid. Die Folge ist eine Verarmung des Zinkbades an Aluminium, was erhebliche Kosten wegen des Ersatzes des Aluminiums verursacht und aufwendige Kontrollen des Al-Gehalts erfordert. Gleichzeitig erhöht sich der auf dem Bad schwimmende Ascheanteil, der sorgfältig entfernt werden muß, um Beläge auf dem verzinkten Gut zu vermeiden.

In der DE-B-2317600 ist eine Zinkchlorid und Aluminiumchlorid und/oder Chlorwasserstoff enthaltende Flußmittellösung beschrieben, die zusätzlich an sich bekannte Korrosionsinhibitoren und gegebenenfalls Alkalichloride enthält. Als Korrosionsinhibitoren werden neben anorganischen Inhibitoren wie Metallchloriden auch organische Verbindungen, insbesondere organische Schwefelverbindungen, aber auch Butindiol in Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-% eingesetzt. Auch diese Flußmittel eignen sich nicht für die Verzinkung mit stark aluminiumhaltigen Zinkbädern.

In der JA-C-60141858 sind Flußmittel für die Verzinkung mit aluminiumhaltigen Zinkbädern, die in Form wäßriger Lösungen eingesetzt werden, beschrieben, die aus 0,3 bis 8 Gew.-%  $\text{SnCl}_2$ , 1 bis 20 Gew.-% organischer Säuren wie Weinsäure, Zitronensäure und Maleinsäure, oder Mischungen von organischen Säuren mit sauren Fluoriden, sowie 1 bis 20 Gew.-% Alkalimetallchloriden und Rest Zinkchlorid, bestehen (vgl. auch GB-C-2151259). Für den Fall, daß diese Flußmittel saure Fluoride enthalten, sind solche Flußmittel aus Gründen des Umweltschutzes nicht einsetzbar, während fluoridfreie Flußmittel ebenfalls keine fehlerfreie Verzinkung gewährleisten.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Flußmittel bereitzustellen, die insbesondere für die Feuerverzinkung mit Aluminium enthaltenden Zink-Bädern eingesetzt werden können, die einerseits zu einwandfreien Verzinkungen führen und andererseits praktisch nicht mit dem in den Bädern enthaltenen Aluminium reagieren.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe mit einem Flußmittel gelöst werden kann, das besteht aus 70 bis 90 Gew.-% Zinkchlorid

4,5 bis 20 Gew.-% Kaliumchlorid

0,4 bis 5 Gew.-% Butindiol

0 bis 5 Gew.-% Ammoniumchlorid und

0,1 bis 1,5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids der allgemeinen Formel

$\text{R}_1\text{OY}_x\text{H}$

in der  $\text{R}_1$  einen gesättigten Alkylrest mit 8 bis 15 C-Atomen, oder einen Alkylphenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe, Y eine  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ -Gruppe und x eine ganze Zahl von 5 bis 20 bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Flußmittel werden in Form ihrer wäßrigen Lösungen in Konzentrationen von 20 bis 50 Gew.-% eingesetzt. Die Konzentration der Flußmittel richtet sich nach dem zu verzinkenden Gut, wobei man höhere Konzentrationen bei dickwandigerem Gut benötigt. Vorzugsweise setzt man Konzentrationen von 30 bis 45 Gew.-% ein.

Bei den in den erfindungsgemäßen Flußmitteln enthaltenen nichtionischen Tensiden der allgemeinen Formel  $\text{R}_1\text{OY}_x\text{H}$  handelt es sich um ethoxylierte Alkylphenole oder Fettalkohole, deren wäßrige Lösung das Verzinkungsgut benetzen soll. In diesen Tensiden kann die Ethoxygruppe auch teilweise durch eine Propoxygruppe

$(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-)$



ersetzt sein. Zweckmäßig sollte der Anteil der Propoxygruppe 30 Mol% nicht übersteigen.

Als Fettalkohole kommen Alkohole mit 8 bis 15 C-Atomen bzw. als Alkylphenole solche mit einem Alkylrest mit 8 bis 15 C-Atomen in Frage. Die Alkylreste können geradkettig oder verzweigt sein. Die genannten Tenside sind in Wasser klar löslich.

Bevorzugt weisen die Flußmittel einen Zinkchloridgehalt von 79 bis 90 Gew.%, einen Kaliumchloridgehalt von 10 bis 17 Gew.%, einen Butindiolgehalt von 1 bis 5 Gew.% und einen Tensidgehalt von 0,2 bis 1,5 Gew.% auf. Durch die Anwesenheit von Ammoniumchlorid im Flußmittel wird dessen Aktivität gesteigert.

Die wesentlichen Vorteile der erfindungsgemäßen Flußmittel liegen darin begründet, daß es gelingt einwandfreie Verzinkungen mit aluminiumhaltigen Zinkbädern mit Aluminiumgehalten von 5 bis 20 Gew.% zu erhalten. Weiterhin ist das Flußmittel raucharm, neigt zu geringerer Aschebildung mit den damit verbundenen Verlusten an Zink und Aluminium und es werden darüber hinaus keine umweltbelastende Stoffe emittiert.

Die in den Beispielen genannten Prozentangaben bedeuten, falls nicht anders vermerkt, Gewichtsprozente.

#### Beispiele

Ein Eisenstück (50x30x6mm) wird wie üblich entfettet und dann mit Salzsäure behandelt. Nach einer Zwischenspülung mit Wasser wird es in wäßrige Flußmittellösungen eingetaucht, und bei 70 °C getrocknet. Anschließend wird es in einem Zinkbad, das 5 % Aluminium enthält bei 480 °C verzinkt.

Die Zusammensetzung der (wasserfreien) Flußmittel und die Konzentrationen der Flußmittellösungen sind in der Tabelle wiedergegeben. In der Tabelle bedeutet in der Spalte Tensid (Art)

1) = Isodecanol-oxethylat  
Oxethylierungsgrad 7

2) = Isodecanol-oxethylat  
Oxethylierungsgrad 11

3) = Oxethylierungs/oxpropylierungsprodukt eines C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Fettalkoholgemisches mit 16 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid/Mol Fettalkohol

4) = Nonylphenol-oxethylat  
Oxethylierungsgrad 14

Unter Oxethylierungsgrad werden Mol Ethylenoxid/Mol Fettalkohol bzw. Alkylphenol verstanden.

Tabelle

Beispiel	Zusammensetzung des festen Flußmittels in %			Tensid		Ammonchlorid	Konzentration der Flußmittellösung %
	Zinkchlorid	Kaliumchlorid	Butindiol	Art	Menge		
1	82,7	16,6	0,47	1-4	0,23	-	42,3
2	82,3	16,8	0,7	1-4	0,2	-	41,7
3	89,1	5,0	0,7	1-4	0,2	5,0	40,4
4	79,6	15,9	3,4	1-4	1,1	-	44,0
5	89,5	8,5	1,5	1-4	0,5	-	40,2

Die verzinkten Proben zeigten in allen Fällen eine gleichmäßige Zinkschicht. Die Schichtdicken lagen je nach Tauchdauer (1 bis 10 Min) bei 10 bis 50 µ.

#### Ansprüche

1. Flußmittel für die Feuerverzinkung, dadurch gekennzeichnet, daß es aus

70 bis 90 Gew.-% Zinkchlorid

4,5 bis 20 Gew.-% Kaliumchlorid

0,4 bis 5 Gew.-% Butindiol

0 bis 5 Gew.-% Ammoniumchlorid und

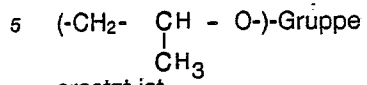
0,1 bis 1,5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids der allgemeinen Formel

R<sub>1</sub>OY<sub>x</sub>H

in der R<sub>1</sub> einen gesättigten Alkylrest mit 8 bis 15 C-Atomen, oder einen Alkylphenylrest mit 8 bis 18 C-

Atomen in der Alkylgruppe, Y eine  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ -Gruppe und x eine ganze Zahl von 5 bis 20 bedeutet, besteht.

2. Flußmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ -Gruppe teilweise durch eine



ersetzt ist.

3. Verwendung der Flußmittel gemäß Ansprüchen 1 und 2 für die Trockenverzinkung mit Zink-Bädern mit einem Aluminiumgehalt von 0,4 bis 20 Gew.-%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 8277

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	GB-A-1 040 958 (WILLIAM BLYTHE AND CO.) * Ansprüche 1,10-22; Seite 2, Zeilen 69-77,116-122 * ---	1	C 23 C 2/30
Y,D	FR-A-2 224 554 (BASF AG) * Anspruch 5 * ---	1	
A	DE-A-2 117 859 (SIEMENS) * Ansprüche 1-3 * ---	1	
A	US-A-3 321 339 (W.A. SCHULZE) * Ansprüche 1-6 * ---	1	
A	GB-A- 257 262 (T. LIBAN) * Anspruch 1; Seite 2, Zeilen 56-63 * -----	3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-11-1989	Prüfer ELSEN D.B.A.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			