



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**29.07.92 Patentblatt 92/31**

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

②① Anmeldenummer : **89118277.6**

②② Anmeldetag : **03.10.89**

⑤④ **Flussmittel für die Feuerverzinkung.**

③⑩ Priorität : **12.10.88 DE 3834733**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**18.04.90 Patentblatt 90/16**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
**29.07.92 Patentblatt 92/31**

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**DE-A- 2 117 859**  
**FR-A- 2 224 554**  
**GB-A- 257 262**  
**GB-A- 1 040 958**  
**US-A- 3 321 339**

⑦③ Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**W-6700 Ludwigshafen (DE)**

⑦② Erfinder : **Meyer, Hermann, Dr.**  
**Philosophenplatz 5**  
**W-6800 Mannheim 1 (DE)**  
Erfinder : **Goesele, Wilhelm, Dr.**  
**Mandelring 19**  
**W-6706 Wachenheim (DE)**  
Erfinder : **Parthey, Harry, Dr.**  
**2, Maxfeldweg 5**  
**W-6737 Boehl-Iggelheim (DE)**

**EP 0 363 784 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

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.

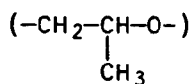
Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe mit einem Flußmittel gelöst werden kann, das besteht aus  
 70 bis 90 Gew.-% Zinkchlorid  
 4,5 bis 20 Gew.-% Kaliumchlorid  
 0,4 bis 5 Gew.-% Butindiol  
 0 bis 5 Gew.-% Ammoniumchlorid und  
 0,1 bis 1,5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids der allgemeinen Formel



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



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.

5 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  
10 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, Gewichtsprozent.

#### Beispiele

15

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  
20 in der Tabelle wiedergegeben. In der Tabelle bedeutet in der Spalte Tensid (Art)

1) = Isodecanol-oxethylat

Oxethylierungsgrad 7

2) = Isodecanol-oxethylat

Oxethylierungsgrad 11

25 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

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

35

40

45

50

55

## BASF Aktiengesellschaft

4

## Tabelle

## Beispiel Zusammensetzung des festen Flußmittels

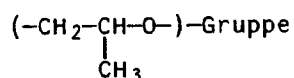
|   | in %        |               |           | Tensid |       | Ammonchlorid | Konzentration der<br>Flußmittellösung<br>% |
|---|-------------|---------------|-----------|--------|-------|--------------|--------------------------------------------|
|   | Zinkchlorid | Kaliumchlorid | Butindiol | Art    | 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  $\mu$ .

**Patentansprüche**

- 5 1. Flußmittel für die Feuerverzinkung, das aus  
 70 bis 90 Gew.-% Zinkchlorid  
 4,5 bis 20 Gew.-% Kaliumchlorid  
 0,4 bis 5 Gew.-% Butindiol  
 0 bis 5 Gew.-% Ammoniumchlorid und  
 10 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.  
 2. Flußmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  $(-CH_2-CH_2-O-)$ -Gruppe teilweise durch  
 15 eine



20

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.-%.

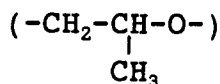
25

**Claims**

1. A flux for hot galvanizing, composed of  
 30 70-90% by weight of zinc chloride  
 4.5-20% by weight of potassium chloride  
 0.4-5% by weight of butynediol  
 0-5% by weight of ammonium chloride and  
 0.1-1.5% by weight of a nonionic surfactant of the formula  

$$R_1OY_xH$$
 where  $R_1$  is saturated alkyl of 8-15 carbons, or alkylphenyl with 8-18 carbons in the alkyl, Y is a  $(-CH_2-CH_2-O-)$   
 group and x is an integer from 5 to 20.  
 2. A flux as claimed in claim 1, wherein the  $(-CH_2-CH_2-O-)$  group is partially replaced by a

35



40

group.

3. The use of the flux as claimed in claims 1 and 2 for dry galvanizing with zinc baths with an aluminum  
 content of 0.4-20% by weight.

45

**Revendications**

50

1. Flux pour la galvanisation à chaud, se composant de  
 70 à 90% en poids de chlorure de zinc,  
 4,5 à 20% en poids de chlorure de potassium,  
 0,4 à 5% en poids de butynediol  
 0 à 5% en poids de chlorure d'ammonium et  
 55 0,1 à 1,5% en poids d'un tenside non ionique de formule générale

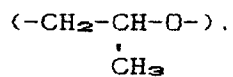


dans laquelle  $R_1$  représente un reste alkyle saturé à 8-15 atomes de carbone ou un reste alkylphényle à 8-18

atomes de carbone dans le groupement alkyle, Y représente un groupement (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) et x représente un nombre entier de 5 à 20.

2. Flux selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupement (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) est remplacé en partie par un groupement

5



10

3. Utilisation des flux selon les revendications 1 et 2 pour la galvanisation à sec avec des bains de zinc ayant une teneur en aluminium de 0,4 à 20% en poids.

15

20

25

30

35

40

45

50

55