

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4938196号
(P4938196)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 9/00 (2006.01)

C O 1 G 9/00 B

B O 5 D 7/14 (2006.01)

B O 5 D 7/14 I O 1 Z

B 2 3 K 35/363 (2006.01)

B 2 3 K 35/363 H

請求項の数 20 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-572414 (P2001-572414)
 (86) (22) 出願日 平成13年3月28日(2001.3.28)
 (65) 公表番号 特表2003-529520 (P2003-529520A)
 (43) 公表日 平成15年10月7日(2003.10.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/003509
 (87) 国際公開番号 W02001/074715
 (87) 国際公開日 平成13年10月11日(2001.10.11)
 審査請求日 平成20年3月21日(2008.3.21)
 (31) 優先権主張番号 100 16 257.6
 (32) 優先日 平成12年4月3日(2000.4.3)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 592165314
 ゴルフアイ フルーオル ゲゼルシャフト
 ミット ベシュレンクテル ハフツング
 Solvay Fluor GmbH
 ドイツ連邦共和国 ハノヴァー ハンスー
 ベックラーアレー 20
 Hans-Boeckler-Allee
 20, D-30173 Hannover,
 Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属水酸化物、酸化亜鉛及びアルカリ金属フッ化物又はフッ化水素から水相でアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造する方法において、

a) 微粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造するために、アルカリ金属水酸化物と酸化亜鉛を混合して懸濁液を作りかつフッ化水素を加える、又は
 b) 中間微粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造するために、フッ化水素と酸化亜鉛を相互に混合しかつアルカリ金属水酸化物を加える、又は
 c) 粗粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造するために、フッ化水素と酸化亜鉛を相互に混合しかつアルカリ金属フッ化物を加える
 ことを特徴とする、アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩の製造方法。

【請求項 2】

アルカリ金属水酸化物を酸化亜鉛と水相で混合して懸濁液とし、かつ該懸濁液をフッ化水素と反応させ、その際微粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を形成する、微粒子状アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造するための請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

H F 2 0 ~ 4 0 質量%の濃度を有するフッ化水素酸としてフッ化水素を使用することを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

アルカリ金属水酸化物として水酸化カリウムから出発し、かつアルカリ金属フルオロ亜

鉛酸塩としてフルオロ亜鉛酸カリウムを製造する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

中間微粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造し、水酸化物との反応を 70 ~ 90 の範囲内の温度で行う請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

水酸化カリウムを水酸化カリウム水溶液として使用する、請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

粗粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造し、25 ~ 40 質量%の範囲内の濃度を有するアルカリ金属フッ化物の水溶液を使用する請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 8】

粗粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造し、アルカリ金属フッ化物を 70 ~ 90 の温度で添加する請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

K : Zn の原子比が $1 : 1 \pm 0.05$ でありかつ (K + Zn) : F の原子比が $1 : 3 \pm 0.05$ の範囲内にある、請求項 4 記載の方法。

【請求項 10】

形成されたアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を分離しかつ乾燥する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

20

アルカリ金属水酸化物及び酸化亜鉛からなる懸濁液の製造を 15 ~ 85 の範囲内の温度で実施しかつ中間生成物とフッ化水素との反応を 90 までの温度で実施する、請求項 2 記載の方法。

【請求項 12】

全ての粒子の 50 % が直径 < 5 μm を有する、レーザー回折により測定された粒子スペクトルを有する、請求項 1 から 4、6 及び 9 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法に基づき得られた、微粒子状アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩。

【請求項 13】

アルカリ金属がカリウムである、請求項 12 記載のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩。

【請求項 14】

30

フルオロ亜鉛酸カリウムであり、全ての粒子の 50 % が直径 < 3.8 μm を有する、レーザー回折により測定された粒子スペクトルを有する、請求項 13 記載のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩。

【請求項 15】

粒子の 50 % が < 1.1 μm の直径を有する、レーザー回折により測定された粒子スペクトルを有する、請求項 1 記載の方法に基づき得られた、中間微粒子状アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩。

【請求項 16】

全ての粒子の 50 % が > 1.1 μm の直径を有する、レーザー回折により測定された粒子スペクトルを有する、請求項 1 記載の方法に基づき得られた、粗粒子状アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩。

40

【請求項 17】

請求項 12 から 16 までのいずれか 1 項記載のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を、ろう金属又はろう金属のための先駆物質と混合して用いる使用。

【請求項 18】

請求項 12 から 16 までのいずれか 1 項記載のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩の、アルミニウムろう付けの際のろう付け融剤として又はろう付け融剤添加物としての使用。

【請求項 19】

静電気塗布（湿式フラクシング）のための、請求項 18 記載の微粒子状又は中間微粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩の使用。

50

【請求項 20】

乾式フラクシングの際の静電気塗布のための、請求項 18 記載の中間微粒子状又は粗粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩の製造方法、得られた生成物及びその使用に関する。

【0002】

アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩、例えばフルオロ亜鉛酸セシウム及び特にフルオロ亜鉛酸カリウムは、アルミニウム構成部材及びアルミニウム合金からなる構成部材のろう付けのための融剤として使用することができる。この際、これらの化合物は融剤としてだけでなく、亜鉛を構成部材の表面に堆積させることにより、表面の改質にも作用する。フルオロ亜鉛酸塩は、アルカリ金属フルオロアルミン酸塩、例えばフルオロアルミン酸カリウム及び/又はフルオロアルミン酸セシウムと一緒に使用することができる。これらの化合物は、同様にアルミニウムろう付けにおいて融剤として作用する。ドイツ国特許出願公開(A1)第19913111号明細書には、このような融剤及びその使用が記載されている。

10

【0003】

あらゆる刊行物に基づくアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩の製造は、アルカリ金属フッ化物及びフッ化亜鉛の熔融、水相でのアルカリ金属フッ化物とフッ化亜鉛との反応、又は酸化亜鉛と、フッ化水素とアルカリ金属フッ化物の付加物との反応により行われる。

20

【0004】

本発明の課題は、規定された粒度分布範囲を有する生成物を達成することができる、アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩の製造方法を提供することである。また、本発明の課題は、特に融剤又は融剤成分として十分に好適であるアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を提供することである。この課題は、本発明による生成物及び相応する製造方法により解決される。

【0005】

本発明は、粒度に関して一定の特性を有するアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩は出発化合物の種類、及び相互に接触させる順序に依存して製造することができるという認識に基づく。

【0006】

水相でアルカリ金属水酸化物、酸化亜鉛及びアルカリ金属フッ化物からなるアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩の本発明による製造方法は、

30

a) 微粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造するために、アルカリ金属水酸化物と酸化亜鉛を混合して懸濁液を作りかつフッ化水素を加える、又は

b) 中間微粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造するために、フッ化水素と酸化亜鉛を相互に混合しかつ水酸化カリウムを加える、又は

c) 粗粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造するためにフッ化水素と酸化亜鉛を相互に混合しかつアルカリ金属フッ化物を加える

ことを特徴とする。

【0007】

酸化亜鉛の代わりに、別の亜鉛化合物、例えば水酸化亜鉛、炭酸亜鉛又は塩化亜鉛を使用することもできる。酸化亜鉛が有利である。

40

【0008】

用語“微粒子状”とは、本発明の範囲内では、粒子の50%が5 µm未満の粒度を有しかつ粒子の90%が9 µm未満の粒度を有することを意味し、その際その他の粒子は記載の値又はその上にある。有利には、全ての粒子の50%が<3.8 µmの直径を有しかつ全ての粒子の90%が<8 µmの直径を有する微粒子状アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造する。粒度測定は、レーザ回折により行う。

【0009】

用語“中間微粒子状”とは、本発明の範囲内では、製造された物質の粒子の50%が11

50

μm 未満の粒度及び90%が $27\mu\text{m}$ 未満の粒度を有することを意味する。その他の粒子は、前記の値又はその上にある。有利には、該用語は、全ての製造された粒子の50%が $10\mu\text{m}$ 未満の粒度を有しかつ全ての粒子の粒度が $26\mu\text{m}$ 未満の粒度を有することを意味する。粒子分析は、再びレーザ回折の原理に基づき決定される。

【0010】

用語“粗粒子状”は、本発明の範囲内では、全ての粒子の50%が $22\mu\text{m}$ 未満の粒度及び90%が $40\mu\text{m}$ 未満の粒度を有することを意味する。有利には、用語“粗粒子状”は、全ての粒子の50%が $21\mu\text{m}$ 未満の粒度を有しかつ90%が $39\mu\text{m}$ 未満の粒度を有することを意味する。その他の粒子は、記載の大きさに相当するか又はその上にある。

【0011】

アルカリ金属水酸化物、フッ化水素及びアルカリ金属フッ化物は、有利には水溶液の形で使用される。有利なアルカリ金属は、カリウムである。

【0012】

本発明による方法の第1の変法では、微粒子状アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造する。その際、微粒子状アルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩は、有利には分離しかつ乾燥する。驚異的にも、得られた生成物は、ドイツ国特許出願公開第19913111号明細書に記載された方法に基づき生成するあらゆる生成物よりも微粒子状である。例えばそうして、全ての粒子の50%が $<5\mu\text{m}$ の直径（レーザ回折により測定）を有する粒子スペクトルを有するアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造することができる。

【0013】

有利には、アルカリ金属水酸化物として水酸化カリウムから出発しかつフルオロ亜鉛酸カリウムを製造する。この場合には、水酸化カリウムは有利には水性アルカリ液の形で使用する。このアルカリ液中の KOH の濃度は、有利には10～50質量%の範囲内にある。特に有利には、 KZnF_3 を製造する。このためには、水酸化カリウム、酸化亜鉛及びフッ化水素を有利には、 $\text{K}:\text{Zn}$ の原子比が $1:1\pm0.05$ の範囲内にありかつ $(\text{K}+\text{Zn}):\text{F}$ の原子比が $1:3\pm0.05$ の範囲内にあるような量で使用する。酸化亜鉛は、先駆物質として、例えば ZnCO_3 又は ZnCl_2 として使用することができる。

【0014】

次いで、懸濁液を形成し、該懸濁液をフッ化水素とさらに反応させて所望のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩にする。有利には、 HF 10～99質量%、特に HF 20～40質量%を有するフッ化水素酸を使用する。

【0015】

アルカリ金属水酸化物及び酸化亜鉛からなる懸濁液の製造は、15～85の範囲内の温度で、特に周囲温度（約20）で実施する。形成された中間生成物とフッ化水素との反応は、有利には約20～90の範囲内の温度で実施する。

【0016】

本発明の第2の変法では、中間微粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造する。フッ化水素及びアルカリ金属水酸化物は、有利には水溶液として使用する。有利な濃度は、第1の変法の濃度に相当する。アルカリ金属は、有利にはカリウムを表す。フッ化水素及び先駆物質として例えば炭酸亜鉛の形で使用することができる酸化亜鉛は、20（周囲温度）～95の温度範囲内で反応させ、引き続いての水酸化物の反応は、有利には70～90の範囲内の温度で行う。

【0017】

粗粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩を製造するための第3の変法は、まずフッ化水素を酸化亜鉛を反応させ、かつ次いでアルカリ金属フッ化物を加える。この場合も、アルカリ金属は有利にはカリウムを表す。フッ化水素を、有利には水溶液中で使用し、有利な濃度は第1の変法と同じである。アルカリ金属フッ化物は同様に有利には水溶液中で使用される。有利な濃度は、25～40質量%、特に28～32質量%の範囲内にある。第1の反応工程の温度は、第1変法及び第2変法と同じ範囲内にある。次いで、アルカリ金属フッ化物の添加は、有利には70～90の温度で行う。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

本発明のもう1つの対象は、さらに粒度に関して前記パラメータを有する本発明による方法の変法に基づき得られた微粒子状、中間微粒子状もしくは粗粒子状のアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩である。有利であるのは、式： $KFZnF_3$ のフルオロ亜鉛酸カリウムである。この場合には、粒子の50%、 d_{x50} に対して、微粒子状生成物の粒度は、3～5 μm の範囲内、中間微粒子状生成物の粒度は6～11 μm の範囲内、及び粗粒子状生成物の粒度は12～25 μm の範囲内にある。実験により、例えばなお微細な粒子スペクトルを有する（例えば、粒子の50%は3.3 μm 未満の直径を有する）フルオロ亜鉛酸カリウムが製造可能であることが判明した。

【 0 0 1 9 】

水酸化カリウムと又は水酸化ルビジウム、-リチウム又は-セシウムの混合物を使用する場合には、アルカリ金属 $_1-x$ アルカリ金属 $_x ZnF_3$ （ $x < 1$ 及びアルカリ金属 10
アルカリ金属）のタイプの相応して混合されたフルオロ亜鉛酸塩を製造することができる。これらの混合されたフルオロ亜鉛酸塩も本発明の対象である。混合されたフルオロ亜鉛酸塩の場合には、フルオロ亜鉛酸カリウムセシウムが有利である（この場合には、カリウム対セシウムの比は任意である）。

【 0 0 2 0 】

本発明によるフルオロ亜鉛酸塩は、特にアルミニウム及びアルミニウム合金のろう付けの際の融剤として使用するために好適である。これらは公知方法で、例えばドイツ国特許出願公開第19913111号明細書に開示されている方法で使用する。微粒子状生成物は、特に湿式フラクシングにより塗布するために、粗粒子状生成物は、乾式フラクシングのために好適である。中間微粒子状生成物は、両者の目的のために好適である。もちろん、所定の特性を有する混合物も製造することができる。

【 0 0 2 1 】

これらは、別の融剤に対するろう付け融剤添加物として、特にフルオロアルミン酸カリウム及びフルオロフルオロアルミン酸セシウムのための融剤添加物として好適である。

【 0 0 2 2 】

本発明によるアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩は、もちろん、懸濁性又は流動化性のような特性に影響を及ぼすために、従来の方法で製造されたアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩と混合することもできる。

【 0 0 2 3 】

例えば、本発明によるアルカリ金属フルオロ亜鉛酸塩は、ろう金属又はろう金属のための先駆物質と混合して、例えばアルカリ金属フルオロケイ酸塩、例えばヘキサフルオロケイ酸カリウム（欧州特許出願公開第810057号明細書及びドイツ国特許出願公開第19636897号明細書参照）、全融剤に対して5～95質量%、又はアルミニウムと共に共融混合物を形成する銅、亜鉛又はゲルマニウム（米国特許第5,190,596号明細書）10～80質量%と混合して使用することができる。

【 0 0 2 4 】

また、アルカリ金属フルオロアルミン酸塩、例えばドイツ国特許出願公開第19913111号明細書に記載に類似して、 $KAlF_4$ 又は K_2AlF_5 と、又はフルオロアルミン酸セシウムと混合して使用することもできる。後者は、大量のMg成分を有するAl合金のために好適である。

【 0 0 2 5 】

例えばドイツ国特許出願公開第19913111号明細書の第3頁に記載記載されているような別の助剤が含有されていてもよい。例えば結合剤又は分散助剤が含有されていてもよい。

【 0 0 2 6 】

該融剤は、公知方法でアルミニウム又はアルミニウム合金からなる構成部材に塗布することができる。静電気スプレー技術を基礎とする乾式塗布は、融剤の良好な液化特性に基づき可能である。選択的に、融剤は水性もしくは有機懸濁液の形で又はペーストとして結合

10

20

30

40

50

すべき工業材料に塗布することができる。水性又は有機懸濁液は、融剤 15 ~ 75 質量% を含有する。有機液体、有利には通常有機溶剤として使用される物質、例えばアルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール又はイソプロパノール並びにポリオール中の融剤の懸濁液を使用することができる。その他の有機液体（キャリア）は、エーテル、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテル、ケトン、例えばアセトン、アルコール、ジオール又はポリオールのエステルである。ペーストとして使用するための結合剤は、例えばエチルセルロースである。被膜形成剤、通常有機溶剤、例えばアセトン中に可溶であるポリマーにより、融剤を場合によりろう又はろう先駆物質と一緒に工作物に塗布しかつ溶剤の蒸発後に固着した被膜を形成することができる。適当なポリマーは、例えば（メタ）アクリレートである。ろう付けの際には、次いで被膜形成が蒸発する。

10

【0027】

使用する際には、必要である限り、ろう金属が融剤中に含有されていてもよく（配合された粉末として）、これは被覆としてろう付けすべき構成部材に既に施されていてもよく又は融剤に加えて塗布することができる。

【0028】

ろう付け温度は、使用されるろう又はろう形成金属又は物質に左右される。定義によれば、450 のろう金属液相線温度未満は軟ろう付け（soldering）、その上では硬ろう付け（brazing）と称される。既に390 から使用することができる低融点のろう、例えば亜鉛・アルミニウムろう又は既に420 からろう付けのために使用することができる純粋な亜鉛ろうが存在する。その他のろうは、より高い温度でろう付けすることができる。

20

【0029】

一般に、600 のろう付け温度で十分である。390 ~ 600、特に420 ~ 590 でろう付けするのが有利である。この場合には、周囲圧が支配する。例えば真空中で、例えば特開平03-099795号公報に記載されているように、融剤の蒸発下にろう付けすることも同様に可能である。火炎又は炉ろう付けは、特に不活性雰囲気（例えばN₂雰囲気）で行うことができる。

【0030】

実施例 1

微粒子状生成物

30

反応： $\text{KOH} + \text{ZnO} + 3\text{HF} \rightarrow \text{KZnF}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

バッチ：

1) KOH 溶液 45 . 2 % w . w . 0 . 5 ml	62 . 3 g
ZnO (Aldrich 99 . 9 cm)	40 . 9 g
完全脱塩した水 (VE 水)	30 . 6 ml
2) HF 溶液 49 . 6 % w . w .	60 . 6 g
VE 水	60 . 6 ml
冷却 VE 水	33 ml

実施

45 . 2 % の KOH w . w . 62 . 3 g を VE 水 30 . 6 ml で希釈し、引き続き ZnO 40 . 9 g を加えかつ攪拌しながら懸濁させた。次いで、滴下漏斗から 90 秒以内に 49 . 6 % の HF 溶液 60 . 6 g 及び VE 水 60 . 6 g からなる HF 溶液を導入した。温度は 24 . 6 から 85 . 9 に上昇した。冷却のために、VE 水 33 ml を加えた。次いで、80 で 1 時間攪拌し、沈殿物を濾別しかつ 180 で 4 時間乾燥させた。

40

【0031】

収率：定量的

$\text{XRD} = \text{KZnF}_3$

粒度（レーザ解析）： $x_{50} = 3 . 28 \mu\text{m}$

$x_{90} = 6 . 98 \mu\text{m}$

実施例 2：

50

中間微粒子状生成物

実施例 1 と同様に製造したが、但しこの場合にはバッチ 1 を H F 溶液と酸化亜鉛との反応により製造し、バッチ 2 は K O H 溶液である。

【 0 0 3 2 】

粒度 : $x_{50} = 9.47 \mu m$

$x_{90} = 25.75 \mu m$

実施例 3 :

粗粒子状生成物

実施例 1 と同様に製造したが、但しこの場合にはバッチ 1 を H F 溶液と酸化亜鉛との反応により製造し、バッチ 2 は水中の K F からなる溶液である。

【 0 0 3 3 】

粒度 : $x_{50} = 20.50 \mu m$

$x_{90} = 38.18 \mu m$

実施例 4 :

ろう付けのための使用

イソプロパノールを用いた実施例 1 からの物質 3 g の摩砕物を、A l S i ろうで被覆した $25 \times 25 mm$ のアルミニウム薄板に塗布しかつアルミニウム山形材を施した。このアンサンプルを実験室炉内で N o c o l o k ^(R) ろう付けプロセス条件に基づき熱処理した。アンサンプルのろう付けは 100 % であった。

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ウルリッヒ ゼーゼケ - コイロ

ドイツ連邦共和国 イゼルンハーゲン アイヒェンドルフシュトラッセ 3 エフ

(72)発明者 アンドレアス ベッカー

ドイツ連邦共和国 ラッヘンドルフ マーティン - オッテンス - リング 7

(72)発明者 ヨアヒム フレーゼ

ドイツ連邦共和国 ハノーファー ブライトハウプトシュトラッセ 2

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 国際公開第 9 9 / 0 4 8 6 4 1 (WO , A 1)

特開昭 6 1 - 2 9 3 6 9 9 (J P , A)

特開昭 6 0 - 1 0 2 2 7 1 (J P , A)

特開昭 6 1 - 1 7 7 3 8 0 (J P , A)

特開昭 6 2 - 0 0 6 7 7 4 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 0 7 4 8 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01G1/00-23/08

B23K35/363

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)