



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 457 320 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91107944.0**

51 Int. Cl.⁵: **C25B 3/04**

22 Anmeldetag: **16.05.91**

30 Priorität: **18.05.90 DE 4016063**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.11.91 Patentblatt 91/47

72 Erfinder: **Dapperheld, Steffen, Dr.**
Im Birkenfeld 28
W-6238 Hofheim am Taunus(DE)
Erfinder: **Rossmeissl, Rudolf**
Marienbader Strasse 5
W-8851 Mertingen(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

54 **Verfahren zur teilweisen elektrolytischen Enthalogenerung von Di- und Trichloressigsäure sowie Elektrolyselösung.**

57 Tri- und Dichloressigsäure wird durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Elektrolysezellen unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden zu Monochloressigsäure enthalogeneriert; die wäßrigen Elektrolyselösungen enthalten noch ein oder mehrere Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) und spezielle Ammonium- und/oder Phosphoniumsalze.

Bei diesem Verfahren tritt eine außerordentlich geringe Wasserstoffentwicklung an der Kathode auch bei sehr niedriger Konzentration der mehrfach chlorierten Essigsäure ein, ohne daß sich bei Dauerbetrieb die hohe Selektivität der Elektrolyse verschlechtert.

EP 0 457 320 A1

Monochloressigsäure und ihre Derivate sind wichtige Zwischenprodukte in der industriellen organischen Synthese. Sie werden zur Herstellung von Klebstoffen, Pflanzenschutzmitteln oder pharmazeutischen Produkten verwendet.

Die Herstellung von Monochloressigsäure durch Chlorieren von Essigsäure ist immer mit der Bildung von Di- und Trichloressigsäure verbunden. Zur Entfernung von Di- und Trichloressigsäure aus dem Produktgemisch steht neben der katalytischen Hydrierung der Di- und Trichloressigsäure zu Monochloressigsäure auch die elektrochemische Enthalogenie rung zur Verfügung (EP-B 0 241 685).

Die letztgenannte Enthalogenie rung wird unter Verwendung von Graphitkathoden in Gegenwart kleiner Mengen an Metallsalzen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) durchgeführt, und zwar bevorzugt in wasserhaltigen, sauren Elektrolyten.

Dieses Verfahren hat eine hohe Selektivität, da an der Kathode bei niedrigen Konzentrationen der teilweise zu enthalogenie renden Di- und Trichloressigsäure die thermodynamisch begünstigte Reduktion von Protonen zu Wasserstoff stattfindet. Auf diese Weise wird zwar eine unerwünschte Enthalogenie rung der Monochloressigsäure vermieden, jedoch werden auch die Di- und die Trichloressigsäure nur noch mit schlechter Stromausbeute enthalogenie rt. Für eine Enthalogenie rung bis zu einem sehr niedrigen Konzentrationsniveau der Di- und Trichloressigsäure ist dieses Verfahren nicht geeignet, da ein immer größerer Anteil der elektrischen Ladung für die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff verbraucht wird. Eine wirtschaftliche Durchführung der Enthalogenie rung zu Monochloressigsäure bei einer niedrigen Konzentration der Di- und Trichloressigsäure ist daher bisher nur unzureichend möglich (Vergleichsbeispiel).

Es bestand somit die Aufgabe, Di- und Trichloressigsäure bei sehr weitgehendem Umsatz selektiv zu Monochloressigsäure - also nicht vollständig - zu enthalogenie ren.

Aus EP-A-0 280 120 ist nun bekannt, daß eine vollständige Entchlorierung von 3,3-Dichlor-2-fluoracrylsäure in Anwesenheit von protoniertem Dimethylanilin eintritt, insbesondere wenn die Entchlorierung diskontinuierlich durchgeführt wird.

Nekrasov et al. Untersuchten die Enthalogenie rung von Trichloressigsäure und Monochloressigsäure in Anwesenheit von Tetramethylammonium- oder Tetraethylammoniumsalz in einem nicht-protischen Elektrolyten (Nekrasov et al., Elektrokhimiya 1988, 24, 560-563). Die von ihnen beobachteten Effekte legen jedoch in keiner Weise nahe, daß in einem wäßrigen Elektrolyten Ammoniumsalze die oben erwähnte unerwünschte Reduktion von Protonen zu Wasserstoff hemmen könnten.

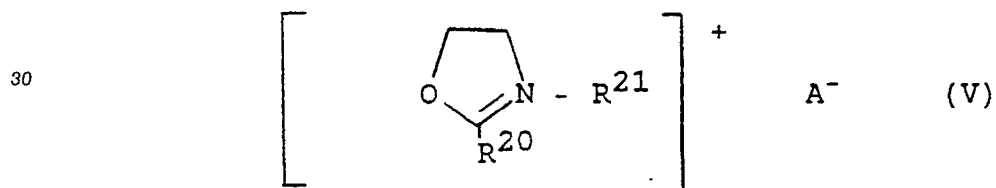
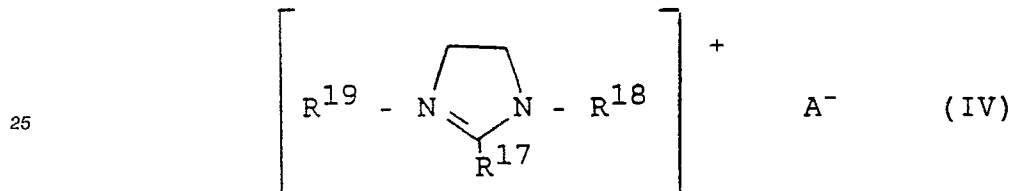
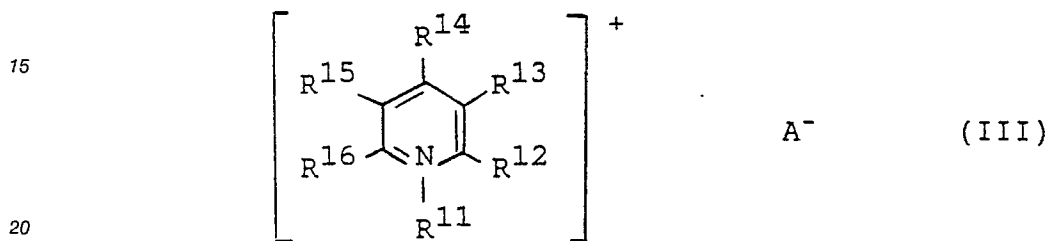
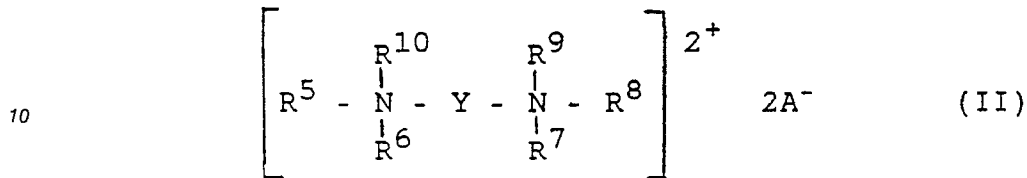
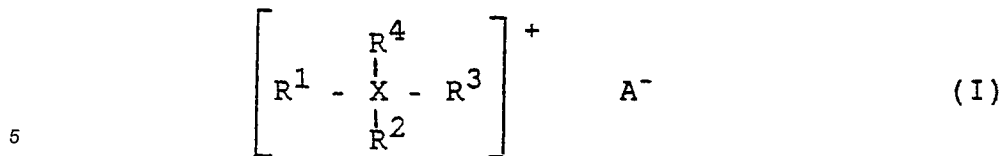
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man Di- und Trichloressigsäure mit sehr weitgehendem Umsatz in geteilten Elektrolysezellen kontinuierlich oder diskontinuierlich zu Monochloressigsäure enthalogenie ren kann, wenn man in wäßrigen Lösungen elektrolysiert, in denen neben Metallsalzen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) noch quartäre Ammonium- und/oder Phosphoniumsalze gelöst sind.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur teilweisen Enthalogenie rung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz von mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formel I bis V,

45

50

55



35 worin bedeuten:

X Stickstoff oder Phosphor,

40 R¹ bis R²¹, gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die Reste R² bis R¹⁶ außerdem noch unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können:

R² eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_n-O)_m-R$, wobei für R dieselben Reste infrage kommen wie für R¹, aber R¹ und R unabhängig voneinander sind, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 12 und ebenso m eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist,

45 R³ und R⁴ zusammen, R⁵ und R⁵ zusammen und/oder R⁷ und R⁸ zusammen unabhängig voneinander eine Kette von 2 bis 8 CH₂-Gruppen oder eine Gruppe der Formel $-CH_2(Z)-CH_2-$ mit Z = Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel,

R¹² und R¹³ zusammen, R¹³ und R¹⁴ zusammen, R¹⁴ und R¹⁵ zusammen und/oder R¹⁵ und R¹⁶ zusammen unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel

50



Y eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_p-$ oder $-CH_2-[O-(CH_2)_p]_q-O-(CH_2)_2-$, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 12 und q eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und

A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻ oder CH₃OSO₃⁻.

Ein weiterer Gegenstand ist eine Elektrolyselösung zur teilweisen Enthalo-genierung von Tri- und/oder Dichloressigsäure, welche mindestens eine dieser beiden Säuren, ein oder mehrere Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) und noch mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formel I bis V enthält.

Bevorzugt sind, Verbindungen der Formel I, bei denen unabhängig voneinander R¹ bis R⁴ = Wasserstoff oder C₁-C₁₆-Alkyl ist,

sowie Verbindungen der Formel III, bei denen

R¹¹ = C₄-C₁₆-Alkyl und

R¹² bis R¹⁶ unabhängig voneinander = H-oder C₄-C₁₆-Alkyl ist.

Ferner sind Verbindungen der Formel II bevorzugt, bei denen unabhängig voneinander

R⁵ bis R¹⁰ = C₄-C₆-Alkyl, Cyclohexyl oder geradkettiges und geradzahliges C₈-C₁₆-Alkyl ist.

Besonders bevorzugt sind

A) Verbindungen der Formel I, bei denen X = Stickstoff oder Phosphor, R¹ = C₁-C₃-Alkyl und unabhängig voneinander R² bis R⁴ = C₁-C₄-Alkyl ist,

B) Verbindungen der Formel III, bei denen R¹¹ = C₈-C₁₆-Alkyl und R¹² bis R¹⁶ = H ist

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens eine Verbindung der Formel I oder II oder III oder IV oder V oder es werden beliebige Gemische von Verbindungen der Formeln I, II, III, IV und V in der Elektrolyse eingesetzt.

Die Verbindungen der Formeln I bis V werden in Konzentrationen von 1 bis 5000 ppm, vorzugsweise 10 bis 1000 ppm insbesondere aber 50 bis 500 ppm verwendet.

Als Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) werden im allgemeinen die löslichen Salze von Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Bi, V, Ta und/oder Ni, vorzugsweise die löslichen Salze von Cu, Zn, Cd, Sn, Hg und Pb eingesetzt. Als Anionen werden vorzugsweise Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ oder CH₃COO⁻ verwendet, wobei das Anion so gewählt wird, daß ein lösliches Metallsalz entsteht (z.B. PbNO₃).

Die Salze können der Elektrolyselösung direkt zugesetzt werden oder auch z.B. durch Zugabe von Oxiden oder Carbonaten - oder durch Zugabe der Metalle selbst, wie bei Zn, Cd, Sn, Pb, Ni - in der Lösung erzeugt werden.

Die Salzkonzentration im Katholyten wird zweckmäßig auf etwa 0,1 bis 5000 ppm, vorzugsweise auf etwa 10 bis 1000 ppm, eingestellt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren tritt im allgemeinen eine außerordentlich geringe Wasserstoffentwicklung an der Kathode auch bei sehr niedrigen Konzentrationen der mehrfach chlorierten Essigsäuren ein, ohne daß sich bei Dauerbetrieb die hohe Selektivität der Elektrolyse verschlechtert. Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher außerordentlich wirtschaftlich, was nach dem Stand der Technik in keiner Weise zu erwarten war. Auch eine kontinuierliche Verfahrensweise bei niedrigen Konzentrationen der Ausgangsverbindungen führt nur in sehr geringem Umfang zu Essigsäure.

Als Ausgangsmaterial für das Verfahren werden Di- und/oder Trichloressigsäure oder deren bei der Essigsäurechlorierung zwangsläufig entstehenden Mischungen mit Monochloressigsäure verwendet.

Im allgemeinen können, insbesondere als Katholyt, wäßrige Lösungen der chlorierten Essigsäuren in allen möglichen Konzentrationen (ca. 1 bis ca. 95 Gew.-%) verwendet werden.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn der Gewichtsanteil der Di- und Trichloressigsäure an der Gesamtmenge der chlorierten Essigsäuren kleiner als 10 Gew.-% ist. Dabei kann dieser Gewichtsanteil ohne weiteres kleiner als 5 Gew.-%, oder sogar kleiner als 2 Gew.-% sein, was besonders überraschend war.

Der Katholyt kann zusätzlich noch Mineralsäuren (z.B. HCl, H₂SO₄ etc.) enthalten.

Der Anolyt ist vorzugsweise eine wäßrige Mineralsäure, insbesondere eine wäßrige Salzsäure oder Schwefelsäure.

Als Kohlenstoffkathoden kommen im Prinzip alle üblichen Kohle-Elektrodenmaterialien in Frage wie z.B. Elektrodengraphite, imprägnierte Graphitwerkstoffe oder auch glasartiger Kohlenstoff.

Als Anodenmaterial kann im allgemeinen das gleiche Material wie für die Kathode verwendet werden. Darüberhinaus ist auch der Einsatz anderer üblicher Elektrodenmaterialien möglich, die jedoch unter den Elektrolysebedingungen inert sein müssen, beispielsweise Titan, beschichtet mit Titandioxid und dotiert mit einem Edelmetalloxid, wie z.B. Rutheniumdioxid.

Zur Teilung der Zellen in Anoden- und Kathodenraum werden im allgemeinen Kationenaustauschermembranen aus perfluorierten Polymeren mit Carboxyl- und /oder Sulfonsäuregruppen benutzt. Auch die Verwendung von im Elektrolyten stabilen Anionenaustauschermembranen, Diaphragmen aus Polymeren oder anorganischen Werkstoffen ist im allgemeinen möglich.

Die Elektrolysetemperatur soll im allgemeinen unter 100 ° C liegen, vorzugsweise zwischen 10 und 90 ° C.

Die Elektrolyse kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt ist ein kontinuierliches Verfahren vor allem bei niedriger Konzentration der Di- und Trichloressigsäure.

Wird als Analyt wäßrige Salzsäure verwendet, dann wird durch die anodische Chlorentwicklung ständig Chlorid verbraucht. Im allgemeinen wird dann der Chloridverbrauch durch kontinuierliches Einleiten von gasförmigem HCl oder von wäßriger Salzsäure ausgeglichen.

Die Aufarbeitung des Elektrolyseproduktes erfolgt auf bekannte Weise, z.B. durch Destillation. Die Metallsalze und die quartären Ammonium- und Phosphoniumverbindungen bleiben dabei im Rückstand und können wieder in den Prozeß zurückgeführt werden.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Nach den Beispielen 1-9 folgt noch ein Vergleichsbeispiel. Aus dem Vergleichsbeispiel geht hervor, daß unter den Elektrolysebedingungen des EP-B 0 241 685 bereits beim Erreichen einer Dichloressigsäure-Konzentrationen von 31 % (bezogen auf die Gesamtmenge der gelösten Essigsäuren) der Hauptanteil der elektrischen Ladung für die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff verbraucht wird.

15

Beispiele 1 bis 8

Elektrolysebedingungen

20

Umlaufzelle mit 0,0015 m² Elektrodenfläche;

Elektrodenabstand 5 mm

Elektroden: imprägnierter Graphit ®Diabon (der Fa. Sigr, Meitingen, Deutschland)

Kationenaustauschermembran: ®Nafion 324 (der Fa. DuPont, Wilmington, Del., USA, 2-Schichtenmembran aus Copolymerisaten aus Perfluorsulfonylethoxyvinylether und Tetrafluorethylen. Auf der Kathodenseite befindet sich eine Schicht mit dem Äquivalentgewicht 1300, auf der Anodenseite eine solche mit dem Äquivalentgewicht 1100)

25

Abstandshalter: Polyethylenetze

Durchfluß: 100 l/h

Temp.: 30 - 42 ° C

30

Anolyt: konzentrierte Salzsäure, kontinuierlich ergänzt durch gasförmiges HCl

Katholyt: 800 g Wasser, 350 g Monochloressigsäure, 7 g Dichloressigsäure (im Beispiel 2 Trichloressigsäure). Die Di- bzw. Trichloressigsäure wird dem Katholyten in gleichbleibenden Mengen, bis zum Erreichen der in der Tabelle angegebenen Menge, im Abstand von ca. 10 Minuten zugeführt. Die Konzentrationen des Metallsalzes und der jeweils eingesetzten Verbindung der Formel I bzw. III sind aus der Tabelle ersichtlich.

35

Beispiel 9

Wie Elektrolysezelle 1, aber mit folgenden Änderungen: Elektrodenfläche: 0,02 m²

Kationenaustauschermembran: ®Nafion 423 (Fa. DuPont,

40

1-Schichtenmembran aus Copolymerisaten aus Perfluorsulfonylethoxyvinylether und Tetrafluorethylen mit einem Äquivalentgewicht von 1200)

Durchfluß: 400 l/h

Katholyt: 2400 g Wasser, 1050 g Monochloressigsäure, 60 g Dichloressigsäure. Die Konzentrationen des Metallsalzes und der Verbindung der Formel I sind aus der Tabelle ersichtlich.

45

Vergleichsbeispiel

Elektrolyse nach EP-B 0 241 685

Elektrolysebedingungen wie bei den Beispielen 1 bis 8 mit Ausnahme von:

50

Katholyt: 2 kg Wasser, 0,27 kg Dichloressigsäure, 532 ppm CdCl₂

Stromdichte: 4000 A/m²

Zellspannung: 4,5 V

Ladungsverbrauch. 145 Ah

Elektrolyseergebnis:

55

Dichloressigsäure: 0,1 kg (= 31,1 Gew.-%)

Monochloressigsäure: 0,221 kg (= 68,9 Gew.-%)

Während der Elektrolyse wurden 36 % der Ladungsmenge für die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff verbraucht. Die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei Gegenüberstel-

lung des Vergleichsbeispiels und Beispiel 6 besonders deutlich. Im Beispiel 6 beträgt der Anteil der elektrischen Ladung, die für die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff verbraucht wird, bei einem Dichloressigsäureanteil von 1 Gew.-% nur 2,1 %.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Beispiele 1-9

Bei- spiel	Metallsalz (ppm)	Verbindungen der Formel I bzw. III (ppm)	Strom- dichte [A/m ²]	Span- nung [V]	Ladungsver- brauch [Ah]
1	Pb(OOCCH ₃) ₂ ·2H ₂ O (217)	Methyl-tri-n-octylammoniumchlorid (434)	2000	6,0	36,7
2	Pb(OOCCH ₃) ₂ ·2H ₂ O (173)	Methyl-tri-n-octylammoniumchlorid (344)	5000	8,2	81,2
3	Pb(OOCCH ₃) ₂ ·2H ₂ O (87)	Tri-n-butylmethylammoniumchlorid (434)	2000	5,4	57,5
4	CuSO ₄ ·H ₂ O (52)	Tetramethylammoniumchlorid (206)	2000	4,8	32,6
5	ZnCl ₂ (87)	Tetra-n-butylmethylphosphoniumbromid (434)	2000	5,0	39,8
6	CdSO ₄ (87)	Tri-n-Butylmethylammoniumchlorid (150)	2000	4,6	32,4
7	SnCl ₂ (87)	n-Hexyl-trimethylammoniumchlorid (173)	2000	5,5	27,4
8	Hg(OOCCH ₃) ₂ (54)	(N)-n-Hexadecylpyridiniumchlorid (434)	2000	5,8	16,0
9	Pb(OOCCH ₃) ₂ ·2H ₂ O (30)	Tri-n-butyl-methylammoniumchlorid (134)	2000	5,0	1326,0

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Fortsetzung der Tabelle
Beispiele 1-9

Bei- spiel	Metallsalz (ppm)	Dichloressigsäure- Zugabe 1) in Portionen von [g/10 Min]	Dichloressigsäure- Gesamt- menge [g]	Anteil des Ladungs- verbrauchs für die H ₂ -Entwicklung bezogen auf den gesamten Ladungsver- brauch [%]	Essigsäure- anteil [Gew.-%]	Monochlor- essigsäure- anteil [Gew.-%]	Dichloressig- säureanteil [Gew.-%]
1	Pb(OOCCCH ₃) ₂ · 2H ₂ O (217)	0,53	38,5	0,6	2,5	96,7	-
2	Pb(OOCCCH ₃) ₂ · 2H ₂ O (173)	1,24	122,5	0,1	1,6	94,3	4,1
3	Pb(OOCCCH ₃) ₂ · 2H ₂ O (87)	0,45	51,0	4,4	3,6	95,4	1,0
4	CuSO ₄ · H ₂ O (52)	0,75	48,8	18,4	0,5	97,8	1,7
5	ZnCl ₂ (87)	0,71	56,7	19,5	2,0	95,2	2,8
6	CdSO ₄ (87)	0,97	63,0	2,1	0,6	98,4	1,0
7	SnCl ₂ (87)	0,70	38,0	24,1	1,6	95,8	2,6
8	Hg(OOCCCH ₃) ₂ (54)	0,75	24,0	26,1	1,6	95,2	3,2
9	Pb(OOCCCH ₃) ₂ · 2H ₂ O (30)	8,40	1677,0	22,4	3,9	94,1	2,0

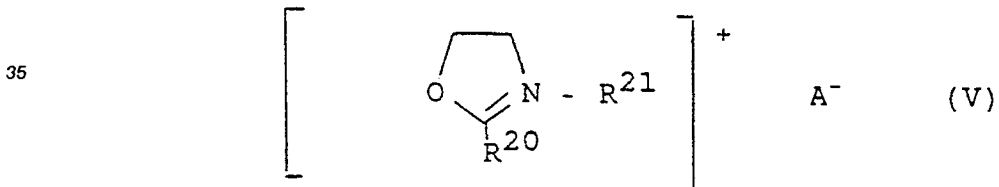
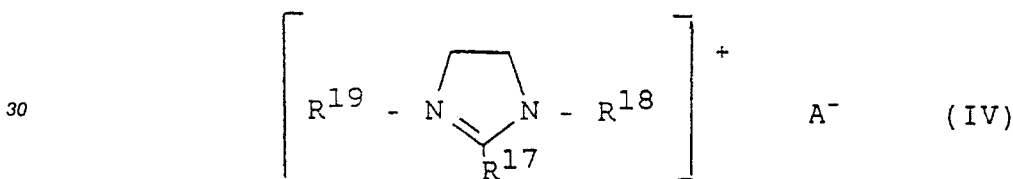
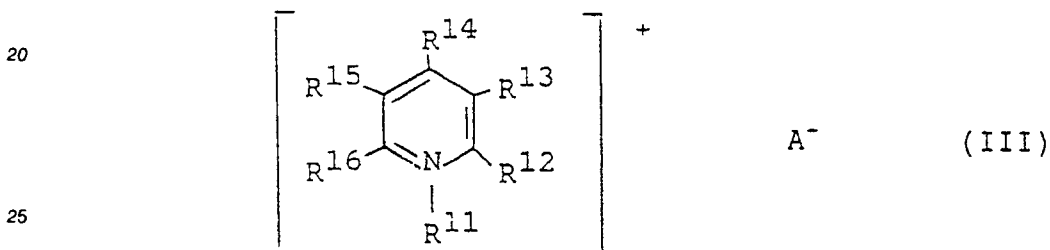
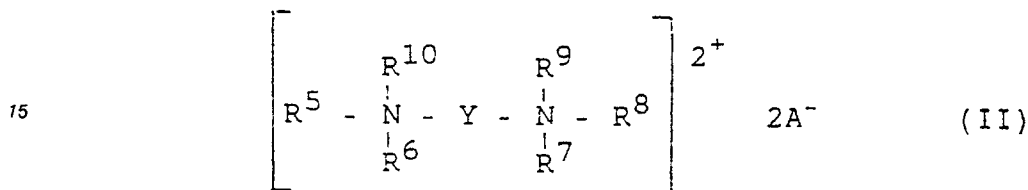
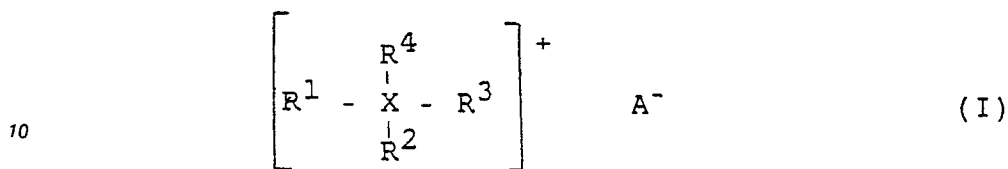
1) In Beispiel 2: Trichloressigsäure

55 Patentansprüche

1. Verfahren zur teilweisen Enthalogenerung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösung dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder

mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) Unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formel I bis V,

5

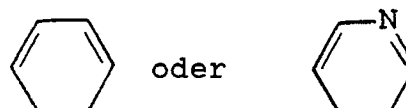


40

worin bedeuten:

- | | |
|--------------------------------------|--|
| X | Stickstoff oder Phosphor, |
| R ¹ bis R ²¹ , | gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C ₁ -C ₁₈ -Alkyl, C ₃ -C ₁₈ -Cycloalkyl oder C ₁ -C ₁₈ -Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die Reste R ² bis R ¹⁶ außerdem noch unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können: |
| R ² | eine Gruppe der Formel -(CH ₂) _n -O _m -R, wobei für R dieselben Reste infrage kommen wie für R ¹ , aber R ¹ und R unabhängig voneinander sind, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 12 und ebenso m eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist, |
| R ³ und R ⁴ | zusammen, R ⁵ und R ⁶ zusammen und/oder R ⁷ und R ⁸ zusammen unabhängig voneinander eine Kette von 2 bis 8 CH ₂ -Gruppen oder eine Gruppe der Formel -CH ₂ (Z)CH ₂ - mit Z = Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel |
| R ¹² und R ¹³ | zusammen, R ¹³ und R ¹⁴ zusammen, R ¹⁴ und R ¹⁵ zusammen und/oder R ¹⁵ und R ¹⁶ zusammen unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel |

55



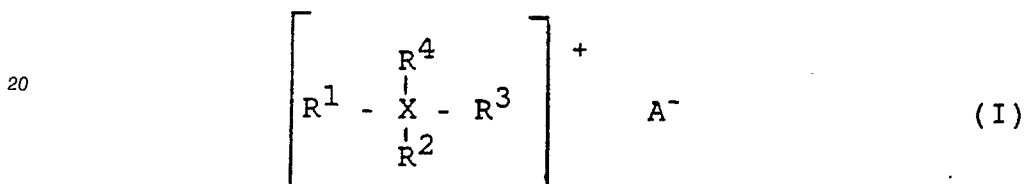
5

- Y eine Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_p-$ oder $-\text{CH}_2-[\text{O}-(\text{CH}_2)_p]_q-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 12 und q eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und
 A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻ oder CH₃OSO₃⁻.

10

2. Verfahren zur teilweisen Enthlogenierung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz von mindestens einer Verbindung der Formel I

15



20

25

worin bedeuten:

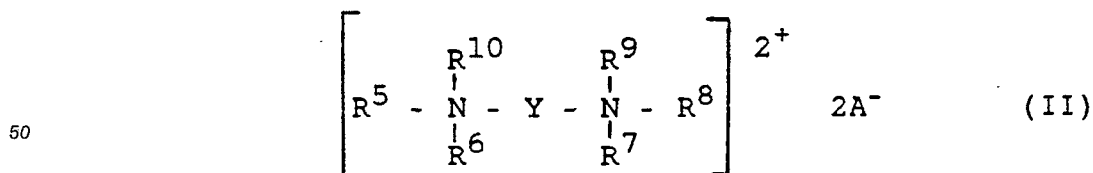
- X Stickstoff oder Phosphor,
 R¹ bis R⁴, gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die Reste R² bis R⁴ außerdem noch unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können:
 R² eine Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}$, wobei für R dieselben Reste infrage kommen wie für R¹, aber R¹ und R unabhängig voneinander sind, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 12 und ebenso m eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist,
 R³ und R⁴ zusammen eine Kette von 2 bis 8 CH₂-Gruppen oder eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2-(\text{Z})\text{CH}_2-$ mit Z = Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und
 A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻, CH₃OSO₃⁻.

30

35

3. Verfahren zur teilweisen Enthlogenierung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz von mindestens einer Verbindung der Formel II

45



50

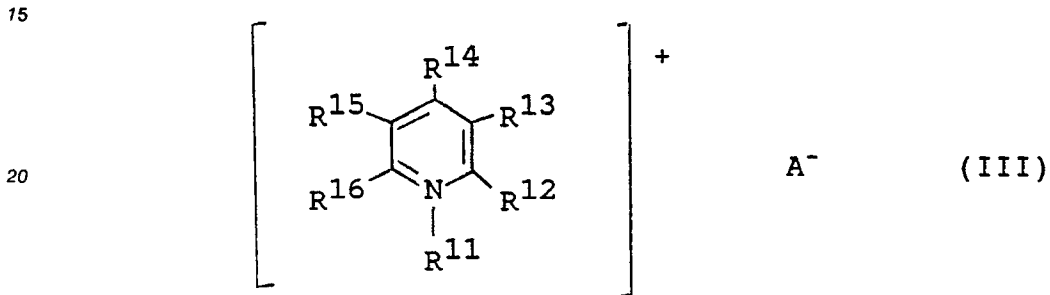
worin bedeuten:

- R⁵ bis R¹⁰, gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die Reste R⁵ bis R⁸ außerdem noch unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können:

55

- R⁵ und R⁶ zusammen und/oder R⁷ und R⁸ zusammen unabhängig voneinander eine Kette von 2 bis 8 CH₂-Gruppen oder eine Gruppe der Formel CH₂(Z)CH₂- mit Z = Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel
- Y eine Gruppe der Formel -(CH₂)_p- oder -CH₂[O-(CH₂)_p]q-O-(CH₂)₂-, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 12 und q eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und
- A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻, CH₃OSO₃⁻.

4. Verfahren zur teilweisen Enthalogenerierung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz von mindestens einer Verbindung der Formel III



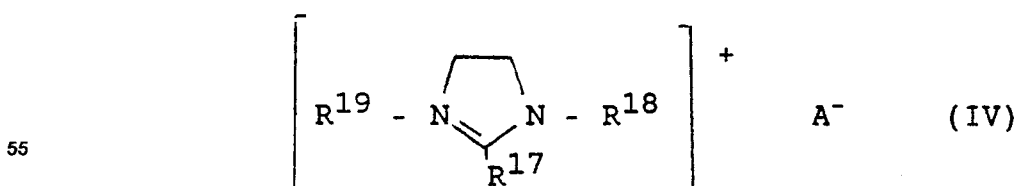
- 25
- worin bedeuten:
- R¹¹ bis R¹⁶, gleich oder verschieden unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die Reste R¹² bis R¹⁶ außerdem noch unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können:

R¹² und R¹³ zusammen, R¹³ und R¹⁴ zusammen, R¹⁴ und R¹⁵ zusammen und/oder R¹⁵ und R¹⁶ zusammen unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel



- und
- A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻, CH₃OSO₃⁻.

- 45
5. Verfahren zur teilweisen Enthalogenerierung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz von mindestens einer Verbindung der Formel IV

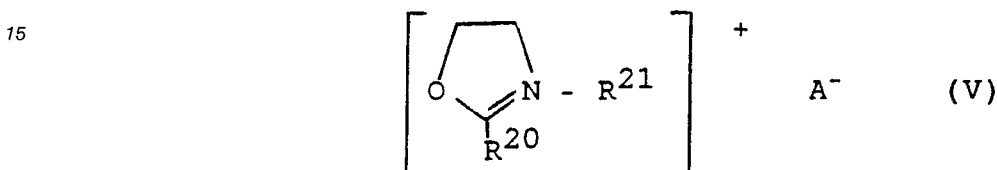


worin bedeuten:

R¹⁷ bis R¹⁹, gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat und

5 A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻, CH₃OSO₃⁻.

6. Verfahren zur teilweisen Enthlogenierung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz von mindestens einer Verbindung der Formel V



worin bedeuten:

R²⁰ und R¹², gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und

25 A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻, CH₃OSO₃⁻.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I unabhängig voneinander R¹ bis R⁴ = Wasserstoff oder C₁-C₁₆-Alkyl ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I X = Stickstoff oder Phosphor, R¹ = C₁-C₃-Alkyl und unabhängig voneinander R² bis R⁴ = C₁-C₄-Alkyl ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel II unabhängig voneinander R⁵ bis R¹⁰ = geradkettiges oder verzweigtes C₄-C₆-Alkyl, Cyclohexyl oder geradkettiges und geradzahliges C₈-C₁₆-Alkyl ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel III R¹¹ = C₄-C₁₆-Alkyl und R¹² bis R¹⁶ unabhängig voneinander = H oder C₄-C₁₆-Alkyl ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel III R¹¹ = C₈-C₁₆-Alkyl und R¹² bis R¹⁶ = H ist.

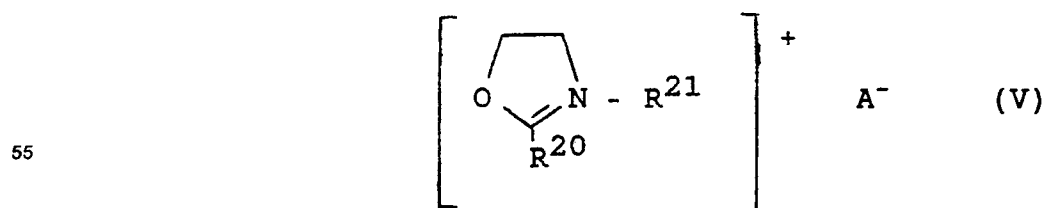
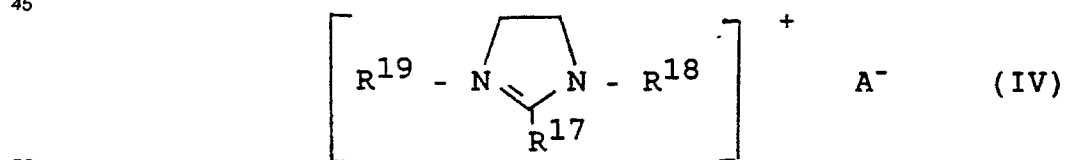
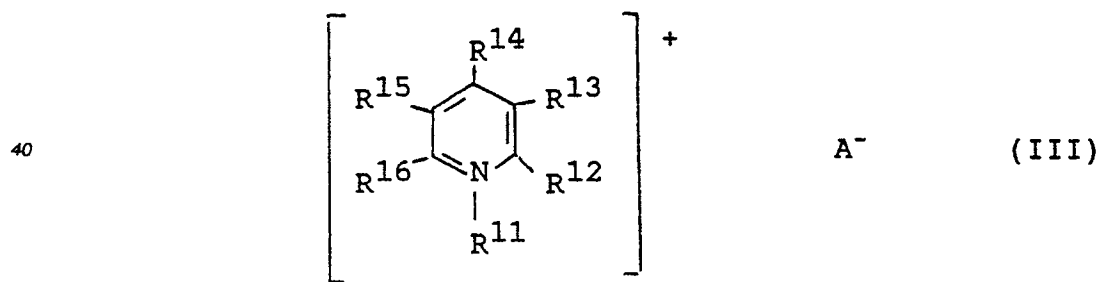
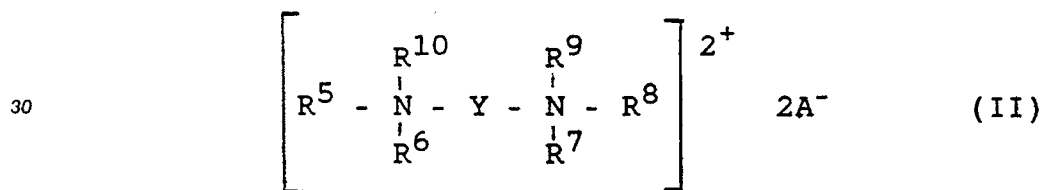
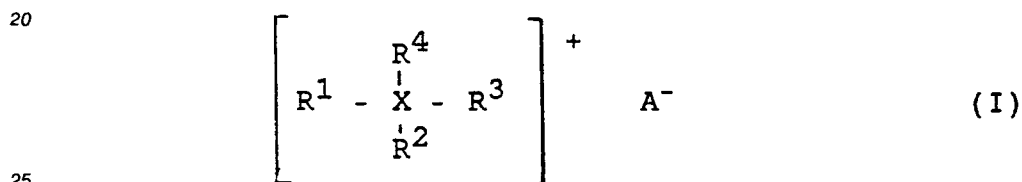
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln I-V in Konzentrationen von 1 bis 5000 ppm eingesetzt werden.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln I-V in Konzentrationen von 10 bis 1000 ppm eingesetzt werden.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln I-V in Konzentrationen von 50 bis 500 ppm eingesetzt werden.

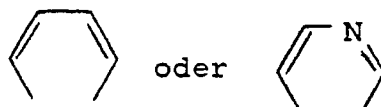
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) die löslichen Salze von Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Bi, V, Ta, und/oder Ni verwendet.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) die löslichen Salze von Cu, Zn, Cd, Sn, Hg und Pb verwendet.
- 5 17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Metallsalze 0,1 bis 5000 ppm beträgt.
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Metallsalze in der Elektrolyselösung 10 bis 1000 ppm beträgt.
- 10 19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse kontinuierlich durchgeführt wird.
- 15 20. Elektrolyselösung zur teilweisen Enthlogenierung von Tri- und/oder Dichloressigsäure, welche mindestens eine der beiden Säuren, ein oder mehrere Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) und noch mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formel I bis V, enthält



worin bedeuten:

- X Stickstoff oder Phosphor,
 R¹ bis R²¹, gleich oder verschieden unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettiges oder
 5 verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkylaryl, wobei der Arylrest
 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die Reste R² bis R¹⁶ außerdem noch unabhängig
 voneinander folgende Bedeutung haben können:
 R² eine Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_n\text{-O})_m\text{-R}$ wobei für R dieselben Reste infrage kommen
 wie für R¹, aber R¹ und R unabhängig voneinander sind, wobei n eine ganze Zahl von
 1 bis 12 und ebenso m eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist,
 10 R³ und R⁴ zusammen, R⁵ und R⁶ zusammen und/oder R⁷ und R⁸ zusammen unabhängig
 voneinander eine Kette von 2 bis 8 CH₂-Gruppen oder eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{-}$
 $(\text{Z})\text{CH}_2\text{-}$ mit Z = Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel
 R¹² und R¹³ zusammen, R¹³ und R¹⁴ zusammen, R¹⁴ und R¹⁵ zusammen und/oder R¹⁵ und R¹⁶
 15 zusammen unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel



20

bedeuten, und

- Y eine Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_p\text{-}$ oder $-\text{CH}_2\text{-}[\text{O}-(\text{CH}_2)_p]_q\text{-O}-(\text{CH}_2)_2\text{-}$, wobei p eine ganze Zahl
 von 1 bis 12 und q eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und
 25 A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻,
 CH₃OSO₃⁻.

30

21. Elektrolyselösung nach Anspruch 20, bei der als Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von
 mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) die löslichen Salze von Cu, Zn,
 Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Bi, V, Ta, und/oder Ni eingesetzt werden.
 22. Elektrolyselösung nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 21, bei der die Verbindungen der
 Formeln I-V in Konzentration von 1 bis 5000 ppm eingesetzt werden.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

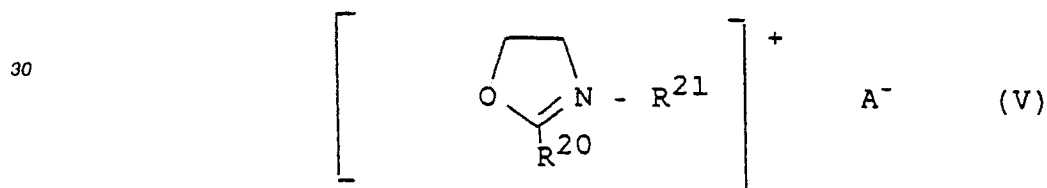
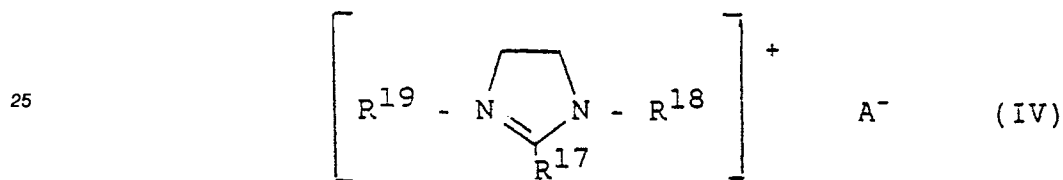
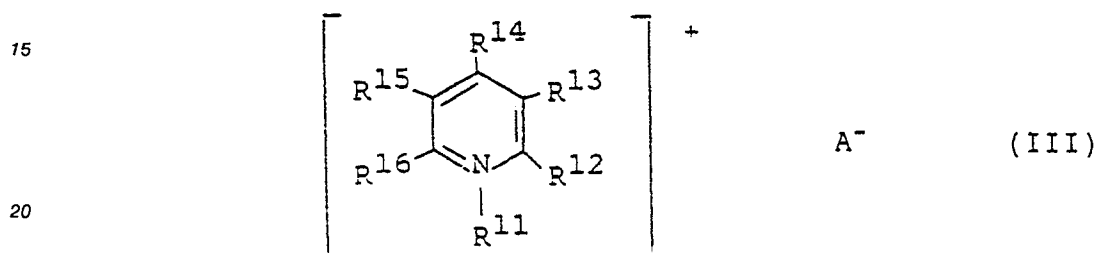
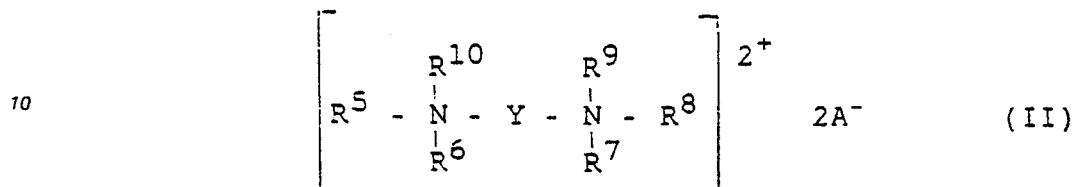
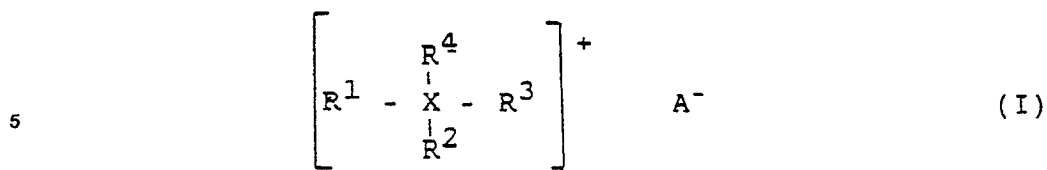
35

1. Verfahren zur teilweisen Enthlogenierung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure
 durch Elektrolyse wäßriger Lösung dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder
 mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte
 von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz
 40 von mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formel I bis V,

45

50

55



35 worin bedeuten:

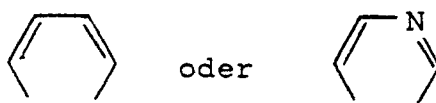
X Stickstoff oder Phosphor,
 R¹ bis R²¹, gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder
 40 verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die Reste R² bis R¹⁶ außerdem noch unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können:

R² eine Gruppe der Formel -(CH₂)_n-O)_m-R, wobei für R dieselben Reste infrage kommen wie für R¹, aber R¹ und R unabhängig voneinander, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 12 und ebenso m eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist,

45 R³ und R⁴ zusammen, R⁵ und R⁶ zusammen und/oder R⁷ und R⁸ zusammen unabhängig voneinander eine Kette von 2 bis 8 CH₂-Gruppen oder eine Gruppe der Formel -CH₂(Z)CH₂- mit Z = Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel

R₁₂ und R₁₃ zusammen, R₁₃ und R₁₄ zusammen, R₁₄ und R₁₅ zusammen und/oder R₁₅ und R₁₆ zusammen unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel

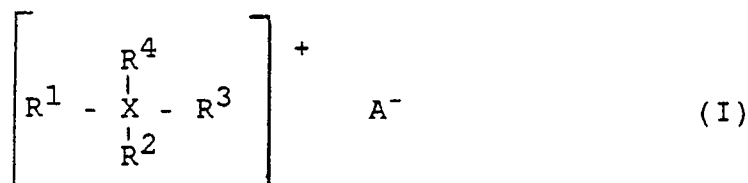
50



Y eine Gruppe der Formel -(CH₂)_p- oder -CH₂-[O-(CH₂)_p]_q-O-(CH₂)₂-, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 12 und q eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und

A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻ oder CH₃OSO₃⁻.

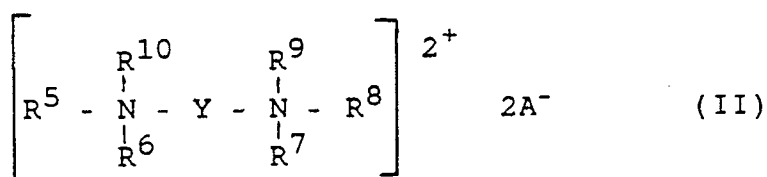
2. Verfahren zur teilweisen Enthalogenerung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz von mindestens einer Verbindung der Formel I



worin bedeuten:

- X Stickstoff oder Phosphor,
 R¹ bis R⁴, gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die Reste R² bis R⁴ außerdem noch unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können:
 R² eine Gruppe der Formel -((CH₂)_n-O)_m-R, wobei für R dieselben Reste infrage kommen wie für R¹, aber R¹ und R unabhängig voneinander sind, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 12 und ebenso m eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist,
 R³ und R⁴ zusammen eine Kette von 2 bis 8 CH₂-Gruppen oder eine Gruppe der Formel -CH₂-(Z)CH₂- mit Z = Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und
 A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻, CH₃OSO₃⁻.

3. Verfahren zur teilweisen Enthalogenerung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz von mindestens einer Verbindung der Formel II



worin bedeuten:

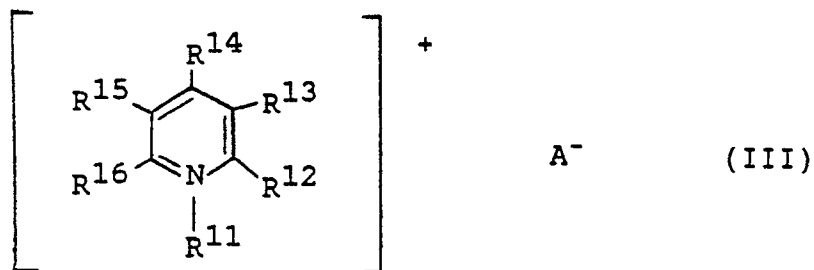
- R⁵ bis R¹⁰, gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die Reste R⁵ bis R⁸ außerdem noch unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können:
 R⁵ und R⁶ zusammen und/oder R⁷ und R⁸ zusammen unabhängig voneinander eine Kette von 2 bis 8 CH₂-Gruppen oder eine Gruppe der Formel CH₂(Z)CH₂- mit Z = Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel
 Y eine Gruppe der Formel (CH₂)_p- oder -CH₂-[O-(CH₂)_p]_q-O-(CH₂)₂-, wobei p eine ganze Zahl von 1 bis 12 und q eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und
 A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻, CH₃OSO₃⁻.

4. Verfahren zur teilweisen Enthalogenerung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz

5

10

15



worin bedeuten:

20

R¹¹ bis R¹⁶, gleich oder verschieden unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und die Reste R¹² bis R¹⁶ außerdem noch unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können:

25

R¹² und R¹³ zusammen, R¹³ und R¹⁴ zusammen, R¹⁴ und R¹⁵ zusammen und/oder R¹⁵ und R¹⁶ zusammen eine Gruppe der Formel

30



35

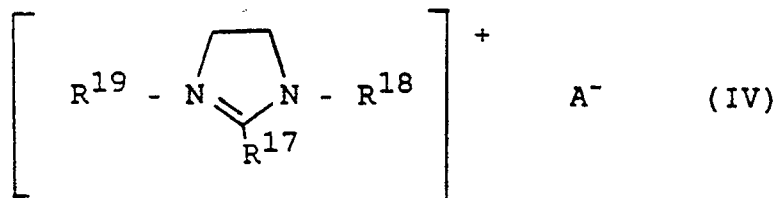
A⁻ und eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻, CH₃OSO₃⁻.

40

5. Verfahren zur teilweisen Enthalogenerung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz

45

50



worin bedeuten:

55

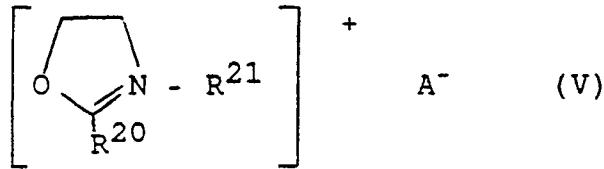
R¹⁷ bis R¹⁹, gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat und A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻, CH₃OSO₃⁻.

6. Verfahren zur teilweisen Enthalogenerung von Tri- und Dichloressigsäure zu Monochloressigsäure

durch Elektrolyse wäßriger Lösungen dieser Säuren in geteilten Zellen in Anwesenheit eines oder mehrerer Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden, gekennzeichnet durch Zusatz von mindestens einer Verbindung der Formel V

5

10



worin bedeuten:

15

R²⁰ und R²¹, gleich oder verschieden unabhängig voneinander, Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Cycloalkyl oder C₁-C₁₈-Alkyl-Aryl, wobei der Arylrest 6 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und
 A⁻ eines der Anionen OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, BF₄⁻, CH₃OSO₃⁻.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I unabhängig voneinander R¹ bis R⁴ = Wasserstoff oder C₁-C₁₆-Alkyl ist.

25

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I X = Stickstoff oder Phosphor, R¹ = C₁-C₃-Alkyl und unabhängig voneinander R² bis R⁴ = C₁-C₄-Alkyl ist.

30

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel II unabhängig voneinander R⁵ bis R¹⁰ = geradkettiges oder verzweigtes C₄-C₆-Alkyl, Cyclohexyl oder geradkettiges und geradzahliges C₈-C₁₆-Alkyl ist.

35

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel III R¹¹ = C₄-C₁₆-Alkyl und R¹² bis R¹⁶ unabhängig voneinander = H oder C₄-C₁₆-Alkyl ist.

40

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel III R¹¹ = C₈-C₁₆-Alkyl und R¹² bis R¹⁶ = H ist.

45

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln I-V in Konzentrationen von 1 bis 5000 ppm eingesetzt werden.

50

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln I-V in Konzentrationen von 10 bis 1000 ppm eingesetzt werden.

55

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formeln I-V in Konzentrationen von 50 bis 500 ppm eingesetzt werden.

60

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) die löslichen Salze von Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Bi, V, Ta, und/oder Ni verwendet.

65

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallsalze mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von mindestens 4000 A/m²) die löslichen Salze von Cu, Zn, Cd, Sn, Hg und Pb verwendet.

70

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Metallsalze 0,1 bis 5000 ppm beträgt.

75

EP 0 457 320 A1

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Metallsalze in der Elektrolyselösung 10 bis 1000 ppm beträgt.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse kontinuierlich durchgeführt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	EP-A-0 241 685 (HOECHST A.G.) * das ganze Dokument * - - -	1	C 25 B 3/04
A	EP-A-0 334 796 (HOECHST A.G.) * Ansprüche 1-17 * - - -	1	
A	EP-A-0 226 275 (TRACER TECHNOLOGIES) - - -		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 3, no. 95 (C-55)11. August 1979 & JP-A-54 76 521 (DAICEL K.K.) 19. Juni 1979 * das ganze Dokument * - - - - -	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 B
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	13 August 91	GROSEILLER PH.A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	