

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 705 920 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.04.1996 Patentblatt 1996/15

(51) Int. Cl.⁶: **C25D 21/11, C25D 3/10**

(21) Anmeldenummer: **95115033.3**

(22) Anmeldetag: **25.09.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **07.10.1994 DE 4435840**

(71) Anmelder: **BAYER AG**
D-51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- **Pohmer, Klaus, Dr.**
D-51373 Leverkusen (DE)
- **Altweier, Hans-Bernd**
D-51371 Leverkusen (DE)
- **Stachulla, Karl-Heinz**
D-51375 Leverkusen (DE)

(54) **Sprühnebelinhibitoren für basische Elektrolysebäder**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz von Sprühnebelinhibitoren in basischen Elektrolyse-Bad-Prozessen.

EP 0 705 920 A1

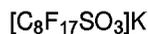
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz von Sprühnebelinhibitoren in basischen Elektrolyse-Bad-Prozessen.

Bei vielen elektrolytischen Bad-Prozessen entstehen Gase. Teilweise werden diese Gase als gewünschte Reaktionsprodukte an den Elektroden gebildet. In anderen Fällen laufen die Elektrolyseprozesse aufgrund von Überspannung nicht mit vollständiger Stromausbeute ab, wodurch es zur Bildung von Gasen als Nebenprodukte kommt. So findet beispielsweise in wäßrigen Prozessen als Konkurrenzreaktion häufig die Elektrolyse von Wasser statt, die als Produkte Sauerstoff und Wasserstoff liefert.

Die entstandenen Gase steigen schnell als Blasen an die Oberfläche des Elektrolyten, wo sie zerplatzen. Dabei kollabieren die Blasenwände und bilden einen Stachel, einen sogenannten "Jet", der aus der Flüssigkeitsoberfläche herausschießt. Dieser "Jet" zerfällt schnell in Einzeltröpfchen, die mit einer Geschwindigkeit von bis zu 10 m/s in die Atmosphäre geschleudert werden. Dieser Vorgang ist die Ursache für die Bildung von Sprühnebeln.

Durch Zugabe eines Tensides wird die Oberflächenspannung im Elektrolyten von ca. 70 mN/m auf weniger als 40 mN/m abgesenkt. Aufgrund ihrer hohen chemischen und thermischen Beständigkeit werden insbesondere Fluortenside eingesetzt. Bei den eingesetzten Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Perfluoralkylsulfonate (H. Niederprüm, Seifen Öle Fette Wachse (1978) 429-432; J. N. Meußdoerffer, H. Niederprüm, Chemikerzeitung **104** (1980) 45-52; H. G. Klein, J. N. Meußdoerffer, H. Niederprüm, M. Wechsberg, Tenside Sufactants Detergents **15** (1978) 2-6), wie z.B.



Die Herabsetzung der Oberflächenspannung bewirkt, daß die aufsteigenden Gasblasen sehr klein werden und langsamer als große Blasen aufsteigen. Je langsamer die Blasen aufsteigen, desto geringer ist ihre kinetische Energie. Die beim Platzen der Blasenwandungen freierwerdende Energie wird mit sinkender Oberflächenspannung ebenfalls sehr viel geringer; die "Jet"-Bildung wird praktisch verhindert. Falls dennoch "Jets" entstehen, sind sie so energiearm, daß die sich daraus bildenden Tröpfchen in der Regel auf die Badoberfläche zurückfallen.

Die Zugabe des Tensides bewirkt, daß die Atmosphäre, insbesondere unmittelbar am Arbeitsplatz, sauber bleibt, die Abgasreinigungsanlagen deutlich entlastet werden, die Absaugleistung reduziert werden kann und vor allem die Ausschleppverluste an Elektrolyt verringert werden.

Die bisher verwendeten Fluortenside (E. Kissa, Fluorinated Sufactants: Synthesis-Properties-Applicati-

ons, Surfactant Science Series 50 (1994) 332) verhindern Sprühnebel nur in sauren Elektrolyse-Bad-Prozessen (z.B. elektrolytische Verchromung). In basischen Elektrolysebädern, wie beispielsweise

- Metallisierungsbädern (z.B. basische Verzinkung)
- Entmetallisierungsbädern (z.B. basische Entchromung)
- Brünierbädern
- Entfettungsbädern

versagen die bekannten Verbindungen.

Aufgabe war es daher, einen Sprühnebelinhibitor für basische Elektrolyse-Bad-Prozesse zur Verfügung zu stellen, der auch unter erhöhten Temperaturbedingungen in stark basischen Medien funktioniert.

Diese Aufgabe konnte durch das Bereitstellen von Perfluoralkylsulfonamiden als Sprühnebelinhibitoren für basische Elektrolysebäder gelöst werden.

Überraschenderweise verhindern die erfindungsgemäß eingesetzten Perfluoralkylsulfonamide die Bildung von Sprühnebeln, ohne daß sie bei höheren Temperaturen im basischen Elektrolyten zersetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind Sprühnebelinhibitoren für basische Elektrolysebäder bestehend aus alkylsubstituierten Perfluoralkylsulfonamiden folgender Formel (I)



wobei

R_F einen Perfluoralkylrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

die in einer Menge von 50 bis 250 mg pro Liter basischer Elektrolyt eingesetzt werden.

Bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (I) um alkylsubstituierte Perfluoralkylsulfonamide, in denen R_F einen Perfluoralkylrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt.

Die Sprühnebelinhibitoren werden vorzugsweise in einer Menge von 100 bis 200 mg pro Liter basischer Elektrolyt eingesetzt.

Die Herstellung der alkylsubstituierten Perfluoralkylsulfonamide ist in der Literatur (E. Kissa, Fluorinated Sufactants: Synthesis-Properties-Applications, Surfactant Science Series **50** (1994) 56) ausführlich beschrieben.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele

Sämtliche Oberflächenspannungen wurden mit einem Ring-Tensiometer der Firma Lauda (Typ TE 1C) gemessen.

Beispiel 1

In einem Becherglas ($V = 1000$ ml) werden 700 ml wäßrige Natriumhydroxidlösung (Gehalt: 20 Gew.-% Natriumhydroxid) mit 70 mg N-Methyl-perfluorocetylsulfonamid versetzt. Die Oberflächenspannung dieser Lösung ($T = 55^{\circ}\text{C}$) beträgt 22 mN/m.

Die Lösung wird elektrolysiert (Kathode: Stahlblech, Anode: Stahlzylinder mit ca. 100 μm dicker Chromschicht, Stromdichte: 15 A/dm², Temperatur $T = 30^{\circ}\text{C}$).

Ca. alle 20 Minuten hält man im Abstand von ca. 5 cm ein mit Phenolphthalein getränktes Filterpapier ca. 2 Minuten über das Elektrolysebad.

Nach 20 Minuten: keine Färbung

Nach 40 Minuten: keine Färbung.

Es treten keine Sprühnebel auf.

Beispiel 2

In einem Becherglas ($V = 1000$ ml) werden 700 ml wäßrige Natriumhydroxidlösung (Gehalt: 20 Gew.-% Natriumhydroxid) mit 70 mg N-Methyl-perfluorocetylsulfonamid versetzt. Die Oberflächenspannung dieser Lösung ($T = 55^{\circ}\text{C}$) beträgt 22 mN/m.

Die Lösung wird elektrolysiert (Kathode: Stahlblech, Anode: Stahlzylinder mit ca. 100 μm dicker Chromschicht, Stromdichte: 15 A/dm², Temperatur $T = 55^{\circ}\text{C}$).

Ca. alle 20 Minuten hält man im Abstand von ca. 5 cm ein mit Phenolphthalein getränktes Filterpapier ca. 2 Minuten über das Elektrolysebad.

Nach 20 Minuten: keine Färbung

Nach 40 Minuten: keine Färbung.

Es treten keine Sprühnebel auf.

Beispiel 3

In einem Becherglas ($V = 1000$ ml) werden 700 ml wäßrige Natriumhydroxidlösung (Gehalt: 20 Gew.-% Natriumhydroxid) mit 70 mg N-Methyl-perfluorocetylsulfonamid versetzt. Die Oberflächenspannung dieser Lösung ($T = 55^{\circ}\text{C}$) beträgt 22 mN/m.

Die Lösung wird elektrolysiert (Kathode: Stahlblech, Anode: Stahlzylinder mit ca. 100 μm dicker Chromschicht, Stromdichte: 15 A/dm², Temperatur $T = 90^{\circ}\text{C}$).

Ca. alle 20 Minuten hält man im Abstand von ca. 5 cm ein mit Phenolphthalein getränktes Filterpapier ca. 2 Minuten über das Elektrolysebad.

Nach 20 Minuten: keine Färbung

Nach 40 Minuten: keine Färbung.

Es treten keine Sprühnebel auf.

Beispiel 4

In einem Becherglas ($V = 1000$ ml) werden 700 ml wäßrige Natriumhydroxidlösung (Gehalt: 20 Gew.-% Natriumhydroxid) mit 140 mg N-Methyl-perfluorbutylsulfonamid versetzt. Die Oberflächenspannung dieser Lösung ($T = 55^{\circ}\text{C}$) beträgt 33 mN/m.

Die Lösung wird elektrolysiert (Kathode: Stahlblech, Anode: Stahlzylinder mit ca. 100 μm dicker Chromschicht, Stromdichte: 15 A/dm², Temperatur $T = 30^{\circ}\text{C}$).

Ca. alle 20 Minuten hält man im Abstand von ca. 5 cm ein mit Phenolphthalein getränktes Filterpapier ca. 2 Minuten über das Elektrolysebad.

15 Nach 20 Minuten: keine Färbung

Nach 40 Minuten: keine Färbung.

Es treten keine Sprühnebel auf.

Beispiel 5

In einem Becherglas ($V = 1000$ ml) werden 700 ml wäßrige Natriumhydroxidlösung (Gehalt: 20 Gew.-% Natriumhydroxid) mit 70 mg N-Methyl-perfluorhexylsulfonamid versetzt. Die Oberflächenspannung dieser Lösung ($T = 55^{\circ}\text{C}$) beträgt 18 mN/m.

Die Lösung wird elektrolysiert (Kathode: Stahlblech, Anode: Stahlzylinder mit ca. 100 μm dicker Chromschicht, Stromdichte: 15 A/dm², Temperatur $T = 55^{\circ}\text{C}$).

Ca. alle 20 Minuten hält man im Abstand von ca. 5 cm ein mit Phenolphthalein getränktes Filterpapier ca. 2 Minuten über das Elektrolysebad.

30 Nach 20 Minuten: keine Färbung

35 Nach 40 Minuten: keine Färbung.

Es treten keine Sprühnebel auf.

Beispiel 6

In einem Becherglas ($V = 1000$ ml) werden 900 ml wäßrige Natriumhydroxidlösung (Gehalt: 15 Gew.-% Natriumhydroxid) mit 100 mg N-Methyl-perfluorocetylsulfonamid versetzt. Die Oberflächenspannung dieser Lösung ($T = 55^{\circ}\text{C}$) beträgt 17 mN/m.

Die Lösung wird elektrolysiert (Kathode: Stahlblech 0,45 dm², Anode: Stahlblech 0,45 dm², Stromdichte: 10 A/dm², Temperatur $T = 55^{\circ}\text{C}$).

Ca. alle 20 Minuten hält man im Abstand von ca. 5 cm ein mit Phenolphthalein getränktes Filterpapier ca. 2 Minuten über das Elektrolysebad.

40 Nach 20 Minuten: keine Färbung

45 Nach 40 Minuten: keine Färbung.

55 Es treten keine Sprühnebel auf.

Vergleichsbeispiel 7

In ein Becherglas ($V = 1000$ ml) werden 700 ml wäßrige Natriumhydroxidlösung (Gehalt: 20 Gew.-% Natriumhydroxid) gefüllt. Die Oberflächenspannung dieser Lösung ($T = 55^\circ\text{C}$) beträgt 55 mN/m.

Die Lösung wird elektolysiert (Kathode: Stahlblech, Anode: Stahlzylinder mit ca. 100 μm dicker Chromschicht, Stromdichte: 15 A/dm², Temperatur $T = 30^\circ\text{C}$).

Ca. alle 20 Minuten hält man im Abstand von ca. 5 cm ein mit Phenolphthalein getränktes Filterpapier ca. 2 Minuten über das Elektrolysebad.

Nach 20 Minuten: Rosa-Färbung

Nach 40 Minuten: Rosa-Färbung.

Es treten starke Sprühnebel auf.

Vergleichsbeispiel 8

In einem Becherglas ($V = 1000$ ml) werden 700 ml wäßrige Natriumhydroxidlösung (Gehalt: 20 Gew.-% Natriumhydroxid) mit 200 g Tetraethylammoniumperfluorooctansulfonat versetzt. Die Oberflächenspannung dieser Lösung ($T = 55^\circ\text{C}$) beträgt 21 mN/m.

Die Lösung wird elektolysiert (Kathode: Stahlblech, Anode: Stahlzylinder mit ca. 100 μm dicker Chromschicht, Stromdichte: 15 A/dm², Temperatur $T = 30^\circ\text{C}$).

Ca. alle 20 Minuten hält man im Abstand von ca. 5 cm ein mit Phenolphthalein getränktes Filterpapier ca. 2 Minuten über das Elektrolysebad.

Nach 20 Minuten: Rosa-Färbung

Nach 40 Minuten: Rosa-Färbung.

Es treten starke Sprühnebel auf.

Vergleichsbeispiel 9

In ein Becherglas ($V = 1000$ ml) werden 900 ml wäßrige Natriumhydroxidlösung (Gehalt: 15 Gew.-% Natriumhydroxid) gefüllt. Die Oberflächenspannung dieser Lösung ($T = 55^\circ\text{C}$) beträgt 59 mN/m.

Die Lösung wird elektolysiert (Kathode: Stahlblech 0,45 dm², Anode: Stahlblech 0,45 dm², Stromdichte: 10 A/dm², Temperatur $T = 55^\circ\text{C}$).

Ca. alle 20 Minuten hält man im Abstand von ca. 5 cm ein mit Phenolphthalein getränktes Filterpapier ca. 2 Minuten über das Elektrolysebad.

Nach 20 Minuten: Rosa-Färbung

Nach 40 Minuten: Rosa-Färbung.

Es treten Sprühnebel auf.

Patentansprüche

1. Sprühnebelinhibitoren für basische Elektrolysebäder bestehend aus alkylsubstituierten Perfluoralkylsulfonamiden folgender Formel (I)



wobei

R_F einen Perfluoralkylrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

die in einer Menge von 50 bis 250 mg pro Liter basischer Elektrolyt eingesetzt werden.

2. Sprühnebelinhibitoren gemäß Anspruch 1, die in einer Menge von 100 bis 200 mg pro Liter basischer Elektrolyt eingesetzt werden.
3. Sprühnebelinhibitoren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei denen der Rest R_F einen Perfluoralkylrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 5033

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	TIJDSCHRIFT VOOR OPPERVLAKTETECHNIEKEN VAN MATERIALEN, Bd.28, Nr.8, August 1984, NL Seiten 214 - 220 'middelen die de vorming van chroombadnevel onderdrukken' ---		C25D21/11 C25D3/10
A	PROTECTION OF METALS, Bd.27, Nr.2, März 1991, US Seiten 266 - 268 PLASKEEV 'using fluorinated surface-active compounds for protecting the environment against harmful emissions in chrome plating' ---		
A	EP-A-0 299 307 (BAYER AG) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		18. Dezember 1995	Nguyen The Nghiep, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P/MC03)