

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 705 920 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.08.1997 Patentblatt 1997/34

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

(21) Anmeldenummer: **95115033.3**

(22) Anmeldetag: **25.09.1995**

(54) **Sprühnebelinhibitoren für basische Elektrolysebäder**

Mistspray inhibitor for alkaline electrolytic baths

Inhibiteur de brouillard pour bains électrolytiques alcalins

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

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.04.1996 Patentblatt 1996/15

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Pohmer, Klaus, Dr.**
D-51373 Leverkusen (DE)
• **Alteweier, Hans-Bernd**
D-51371 Leverkusen (DE)

• **Stachulla, Karl-Heinz**
D-51375 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 299 307

• **TIJDSCHRIFT VOOR**
OPPERVLAKTECHNIEKEN VAN
MATERIALEN, Bd.28, Nr.8, August 1984, NL
Seiten 214 - 220 'middelen die de vorming van
chroombadnevel onderdrukken'
• **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'

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).

EP 0 705 920 B1

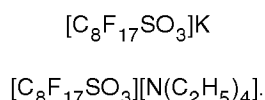
Beschreibung

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 Surfactants 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 Blasenwänden freiwerdende 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 ver-

ringert werden.

Die bisher verwendeten Fluortenside (E. Kissa, Fluorinated Surfactants: Synthesis-Properties-Applications, Surfactant Science Series 50 (1994) 332) verhindern Sprühnebel nur in sauren Elektrolyse-Bad-Prozessen (z.B. elektrolytische Verchromung). In basischen Elektrolysebadern, 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 den Einsatz von Perfluoralkylsulfonamiden als Sprühnebelinhibitoren für basische Elektrolysebadern 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 ist die Verwendung von 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, als Sprühnebelinhibitoren für basische Elektrolysebadern.

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 Surfactants: 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-perfluorooctylsulfonamid 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-perfluorooctylsulfonamid 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-perfluorooctylsulfonamid 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.

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.

Nach 20 Minuten: keine Färbung
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-perfluorooctylsulfonamid 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.

Nach 20 Minuten: keine Färbung
Nach 40 Minuten: keine Färbung.

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 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: 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 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: 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 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

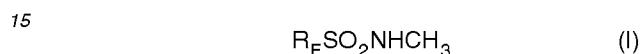
cm ein mit Phenolphthalein getränktes Filterpapier ca. 2 Minuten über das Elektrolysebad.

Nach 20 Minuten: Rosa-Färbung
Nach 40 Minuten: Rosa-Färbung.

Es treten Sprühnebel auf.

10 Patentansprüche

1. Verwendung von alkylsubstituierten Perfluoralkylsulfonamiden folgender Formel (I)



wobei

- 20 R_F einen Perfluoralkylrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

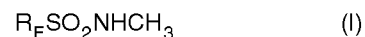
die in einer Menge von 50 bis 250 mg pro Liter basischer Elektrolyt eingesetzt werden, als Sprühnebelinhibitoren für basische Elektrolysebäder.

- 30 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die alkylsubstituierten Perfluoralkylsulfonamide in einer Menge von 100 bis 200 mg pro Liter basischer Elektrolyt eingesetzt werden.

- 35 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Rest R_F einen Perfluoralkylrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt.

Claims

- 40 1. Use of alkyl-substituted perfluoroalkylsulfonamides of the following formula (I)



45 wherein

R_F is a perfluoroalkyl group containing 4 to 10 carbon atoms which are used in a quantity of 50 to 250 mg per liter of basic electrolyte as spray mist inhibitors for basic electrolysis baths.

- 50 2. Use according to Claim 1, wherein the alkyl-substituted perfluoroalkylsulfonamides are used in a quantity of 100 to 200 mg per liter of basic electrolyte.

- 55 3. Use according to Claim 1 or 2, wherein the group R_F is a perfluoroalkyl group containing 6 to 8 carbon

atoms.

Revendications

5

1. Utilisation de perfluoroalkylsulfonamides alkyl-substitués de formule (I) suivante



dans laquelle

R_F représente un reste perfluoroalkyle de 4 à 10 atomes de carbone,

qui sont utilisés en une quantité de 50 à 250 mg/l d'électrolyte basique comme inhibiteurs de brouillards de fines gouttelettes pour bains d'électrolyse basiques. 15

2. Utilisation selon la revendication 1 dans laquelle les perfluoroalkylsulfonamides alkyl-substitués sont utilisés en une quantité de 100 à 200 mg/l d'électrolyte basique. 20

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le reste R_F représente un reste perfluoroalkyle de 6 à 8 atomes de carbone. 25

30

35

40

45

50

55