

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96 11 97 90

※ 申請日期：96. 6. 1

※IPC 分類：C25D3/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

次膦酸及/或膦酸在氧化還原方法中之用途

USE OF PHOSPHINIC ACIDS AND/OR PHOSPHONIC ACIDS IN
REDOX PROCESSES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商馬克專利公司

MERCK PATENT GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 霍斯曼

DR. HORSTMANN

2. 史奇尼

DR. SCHOEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國達斯達特市法蘭克福路250號

FRANKFURTER STR. 250, 64293 DARMSTADT, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 瓦夫崗 海斯
HIERSE, WOLFGANG
2. 尼可賴 伊那特依芙
IGNATYEV, NIKOLAI

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 烏克蘭 UKRAINE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2006年06月02日；102006025847.9

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於次膦酸及/或膦酸及其鹽(較佳作為表面活性化合物)在氧化還原方法中，特定而言在電鍍技術中，尤佳在電鍍浴中之用途，且係關於包含該等化合物之電鍍浴。

六、英文發明摘要：

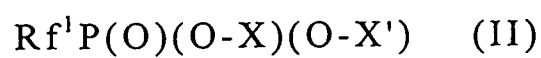
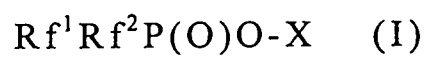
The present invention relates to the use of phosphinic acids and/or phosphonic acids and salts thereof, preferably as surface-active compounds, in redox processes, in particular in electroplating technology, particularly preferably in electroplating baths, and to electroplating baths comprising these compounds.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於次膦酸及/或膦酸及其鹽(較佳作為表面活性化合物)在氧化還原方法中、特定而言在電鍍技術、尤佳在電鍍浴中之用途，且係關於包含該等化合物之電鍍浴。

【先前技術】

習知借助電鍍方法將表面塗層施加於技術物件或一般用途之物件已有一段時間。所施加之表面塗層提供具有特定功能及/或裝飾性表面性質(例如硬度、耐腐蝕性、金屬外觀、光澤等)之物件。藉由電鍍塗佈表面時，欲沈積之金屬係借助直流電自包含至少作為鹽溶解之該金屬的浴沈積於經連接作為陰極之金屬上。欲塗佈物件通常由金屬材料構成。若基礎材料自身並不具有導電性，則可借助(例如)薄金屬化使表面導電。包含鎳或鉻之電鍍浴通常用於製造尤其硬、耐機械層之技術應用中。

尤其技術實用者係(例如)在電鍍方法中施加鉻用於裝飾性應用或作為硬塗層用於技術應用中。在裝飾性應用之情況下，期望明亮及高度反射之鉻層。在技術應用(亦稱為「鍍硬鉻」)之情況下，所施加之鉻層應低磨耗、耐熱、耐腐蝕且磨蝕穩定。此類型之鍍鉻物件為(例如)活塞、氣缸、汽缸套或軸頸軸承。

電鍍鉻通常係在包含鉻(VI)鹽及硫酸之電鍍浴中使用不溶鉛/銻或鉛/錫陽極來實施。此處最長用的鉻(VI)鹽係

CrO_3 。鑒於 Cr(VI) 溶液危及健康及環境之性質，另外已經建議使用包含 Cr(III) 鹽之電鍍浴。然而，已發現自 Cr(III) 溶液獲得之鉻層具有在技術應用中尤其不期望的微結構。出於此原因，藉由鉻(VI)鍍鉻仍舊係尤為重要的技術。

在電鍍方法中、特定而言在借助鉻(VI)溶液鍍鉻中之一個主要問題係發生氣體析出(特定而言氫氣)，且在很小程度上亦發生陽極析氧，此導致形成酸性、腐蝕性且在一些情況下亦具有毒性之噴霧。為了防範此種情況，通常將表面活性物質(例如，表面活性劑)添加於電鍍浴中。

因此，美國專利第4,006,064號建議在鍍鉻中使用四級鉍全氟烷烴磺酸鹽作為表面活性物質。因此，目前與全氟辛烷磺酸(PFOSA)相關的化學品經常用於鍍鉻中。然而，在最近幾年，由於該化合物非係生物可降解的、在組織中累積且具有累積的毒性，故對使用此化合物的限制逐漸增加。

因此，迫切需要在電鍍浴中使用替代表面活性物質，該等表面活性物質更易於降解，對酸具有足夠穩定性及高電化學穩定性且此外能夠減少電鍍期間不期望噴霧之形成。

【發明內容】

因此，本發明之目標係尋找用於電鍍浴中額外符合上述條件之替代表面活性化合物。

【實施方式】

上述目標係藉由在氧化還原方法中、特定而言在電鍍技術、較佳在電鍍浴(特定而言在鍍鉻之電鍍浴)中使用次膈

酸及/或膦酸或其鹽(特定而言作為表面活性物質)來達成。

出於本發明之目的，氧化還原方法係指所有其中藉由電化學方法或藉由化學氧化還原反應將金屬層沈積於載體上或藉由氧化還原反應相應的修飾表面上現有層之方法。該等化學氧化還原反應通常係無電流錶面處理方法，其通常利用化學試劑來實施。此類型之方法已為熟習此項技術者所習知。

出於本發明之目的，電鍍技術在最廣泛意義上係指已為熟悉該項技術者所習知的所有類型的材料的電化學表面處理。在電化學表面處理之情況下，其通常經由電解沈積或金屬或非金屬層之轉換(特定而言出於裝飾之目的)來實施用以腐蝕保護或製造具有經改良性質之複合材料。出於本發明之目的，電鍍技術特定而言係指電鑄、電鍍二者且亦指電化學鈍化。

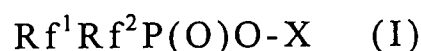
電鑄係藉由電解沈積用於製造或複製物件。為此，首先製造初始模型之石膏、蠟、古塔波膠(gutta-percha)、聚矽氧橡膠、低熔點金屬合金等的印模(陰、中空模型)。使此鑄件表面上具有導電性(藉由金屬的化學沈積或氣體沈積)，且然後作為電鍍液體中之陰極用欲沈積之金屬(例如Cu、Ni、Ag等；陽極)塗佈。電解完成後，可將所形成之金屬層剝離該模型且視情況用填充材料加襯用以增強。

本發明之電鍍技術較佳為電鍍，其係一種借助電流在較不貴重基板(例如由鐵製成)上利用通常極薄、保護性及裝飾性(例如)銀、金、鎳、鉻、銅、鋅、鋁及諸如此類之塗

層塗佈物件之方法。出於本發明之目的，根據(例如)術語鋁陽極氧化方法，術語電鍍技術亦涵蓋電化學鈍化方法，此已為熟悉該項技術者所習知。出於本發明之目的，鋁陽極氧化方法特定而言係指鋁及鋁合金陽極氧化之電解方法，藉由其在工件表面上產生明顯增強之氧化物保護層。借助其產生裝飾性或技術功能氧化物層之相應鋁陽極氧化方法已為熟悉該項技術者所習知。該等層之優點係黏著性強、厚度至多30微米、腐蝕保護、硬且耐磨耗、裝飾作用、機械阻力、電絕緣且毒性可接受。

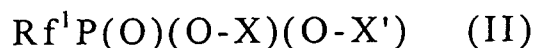
本發明之用途較佳係關於為電鍍浴形式之電鍍。

所用次膦酸或其鹽較佳為彼等具有以下通式(I)者：



其中 Rf^1 與 Rf^2 各自彼此獨立，其係指式 $\text{C}_n\text{F}_{2n-z+1}\text{H}_z$ 之具支鏈或無支鏈烷基鏈，其中 $n = 2-8$ ， $z = 0-3$ 且其中 $\text{X} = \text{H}$ 、鹼金屬、銨或磷。通式(I)之化合物係自 WO 03/082884 得知，其中該等係用於光學系統。

膦酸或其鹽係彼等具有通式(II)者：

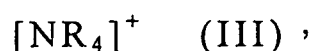


其中 Rf^1 係指式 $\text{C}_n\text{F}_{2n-z+1}\text{H}_z$ 之具支鏈或無支鏈烷基鏈，其中 $n = 2-8$ ， $z = 0-3$ 且其中 X 與 X' 彼此獨立，係指 H 、鹼金屬或銨或磷。

根據本發明， X 與 $\text{X}' =$ 鹼金屬，特定而言鋰、鈉或鉀，較佳為鉀或鈉。

在 $\text{X} =$ 銨之情況下，銨陽離子可選自彼等具有以下通式

(III)者：



其中

R 在各種情況下彼此獨立，係指

H、

具有 1-20 個 C 原子之直鏈或具支鏈烷基、

具有 3-7 個 C 原子之飽和環烷基、芳基或烷基-芳基，其可經具有 1-6 個 C 原子之烷基取代，其中一或多個 R 可部分地或完全經鹵素(特定而言-F)取代。

在 X=磷之情況下，磷陽離子可選自彼等具有以下通式 (IV) 者：



其中

R 在各種情況下彼此獨立，係指

H(其中限制條件為並非所有 R 皆同時為 H)、

具有 1-20 個 C 原子之直鏈或具支鏈烷基、

具有 3-7 個 C 原子之飽和環烷基、芳基或烷基-芳基，其可經具有 1-6 個 C 原子之烷基取代，其中一或多個 R 可部分地或完全經鹵素(特定而言-F)取代。

就該等次膦酸或其鹽而言， Rf^1 與 Rf^2 可相同或不同； Rf^1 與 Rf^2 較佳相同。就該等膦酸而言，X 與 X' 可相同或不同；X 與 X' 較佳相同。

烷基鏈 Rf^1 與 Rf^2 較佳無支鏈。尤佳之式 (I) 次膦酸或式 (II) 膦酸係彼等其中 $n = 2, 3, 4$ 或 6 、 $z = 0$ 且 $X = \text{H}$ 或鹼金

屬、銨或磷，特定而言其中X=H或鹼金屬者。因此，以下次膦酸係尤佳者： $(C_2F_5)_2P(O)OH$ 、 $(C_3F_7)_2P(O)OH$ 、 $(C_4F_9)_2P(O)OH$ 及 $(C_6F_{13})_2P(O)OH$ 及相應鹼金屬、銨及磷鹽。因此， $(C_2F_5)P(O)(OH)_2$ 、 $(C_3F_7)P(O)(OH)_2$ 、 $(C_4F_9)P(O)(OH)_2$ 及 $(C_6F_{13})P(O)(OH)_2$ 及相應鹼金屬、銨或磷鹽係較佳膦酸。

在本發明其他實施例中，該等次膦酸及/或膦酸可與其他表面活性物質結合使用。適用於此目的者基本上係熟悉該項技術者習知的所有類型的表面活性物質；該等表面活性物質較佳選自全氟烷基磺酸鹽之群，特定而言全氟辛基磺酸(PFOSA)或其鹽。然而，次膦酸及/或膦酸之使用通常使欲添加表面活性物質之比例降低。

經證明，該等次膦酸及膦酸及其鹽在基於電流及無電流氧化還原方法之浴液中普遍採用的條件下尤其穩定。因此，該等次膦酸及膦酸亦耐強酸性及強氧化性介質(例如，熱鉻酸)，具有高度電化學穩定性且在氧化還原方法中獲得具有低表面張力之浴液。表面張力之降低在應用中可具有以下重要益處：

1. 改良欲處理工件之潤濕，此減少表面處理中之不規則性。
2. 使分散固體粒子(例如在某些無電流鍍方法變體中之含氟聚合物粒子)之潤濕變得簡單。
3. 當自該浴取出工件時，浴液之流出及滴落變得簡單。此減少來自浴之材料的損失且增加浴液之使用壽命，此代

表了直接經濟利益。

4. 減少浴表面上形成之泡沫，及/或減少氣泡破裂期間釋放的能量。此使得可能有毒噴霧減少且因此改良職業安全、特定而言改良伴隨氣體析出基於電流之方法。

此外，該等次膦酸及膦酸可在鹼性介質中水解，其中形成能夠在大氣中光氧化且具有零臭氧破壞可能之非環境有害烴 R_FH 。與使用全氟烷基磺酸及其鹽相比此尤為有利，此乃因廢電鍍浴現在可藉由破壞表面活性物質而更容易地進行化學處理。根據本發明所主張，在基於電流或無電流氧化還原方法之溶液中完全或部分代替全氟烷基磺酸及其鹽可減少持續、有毒且生物累積全氟烷基磺酸(例如，全氟辛基磺酸鹽)至環境之釋放。

此外，該等化合物具有當其用於電鍍浴時不能降解化學廢棄物長期環境污染之風險降低的優點。該等次膦酸及/或膦酸及其鹽原則上適用於熟悉該項技術者習知的所有電鍍浴、特定而言用於鍍鉻之電鍍浴。鍍鉻之電鍍浴特定而言具有高毒性潛力，且因此特定而言可減少鍍鉻期間之噴霧。鑒於在電鍍浴中所溶解 $Cr(VI)$ 鹽之高氧化電位，故在該等浴之情況下尤其高度需要化學及電化學穩定的表面活性物質，該等需要係由該等次膦酸及膦酸及其鹽來滿足。

因此，本發明同樣係關於電鍍浴(特定而言用於鍍鉻)，其包含次膦酸及/或膦酸及其鹽、特定而言彼等具有通式(I)與(II)者。較佳者係包含以下之電鍍浴：
 $(C_2F_5)_2P(O)OH$ 、 $(C_3F_7)_2P(O)OH$ 、 $(C_4F_9)_2P(O)OH$ 、

$(\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_3\text{F}_7)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 及 / 或 $(\text{C}_6\text{F}_{13})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 或相應的鹼金屬鹽。

本發明之電鍍浴原則上適用於任何類型之電鍍方法、特定而言用於鍍鋅或鍍鉻，二者皆用於裝飾應用且在技術應用中之物件的情況下亦用於硬化塗層。

在鋅之情況下，根據本發明熟悉該項技術者習知的所有電鍍鋅方法皆適用。該等通常係藉由在電解質水溶液中借助直流電施加鋅塗層來實施。主要使用酸性電解質，但亦可使用鹼性無氰化物或氰化電解質。所施加鋅層之厚度為2.5至25微米。

該等電鍍浴較佳係用於鍍鉻、用於鋁陽極氧化方法之浴或用於鍍鋅之電鍍浴。

本發明用於鍍鉻之電鍍浴尤佳包含數量相當於200至400克/公升、特定而言220至270克/公升且極佳250克/公升的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 離子。供應 $\text{Cr}(\text{VI})$ 離子之化合物較佳選自鉻酸酐(CrO_3)及/或鹼金屬重鉻酸鹽(例如 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)。在鹼金屬重鉻酸鹽中，較佳者係 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。在尤佳之實施例中，供應 $\text{Cr}(\text{VI})$ 離子之化合物係鉻酸酐。在另一實施例中，供應 $\text{Cr}(\text{VI})$ 離子之一部分化合物係一或多種鹼金屬重鉻酸鹽、特定而言重鉻酸鉀。在此實施例中，較佳小於30重量%且尤佳小於15重量%的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 離子係由鹼金屬重鉻酸鹽供應。

此外，用於鍍鉻之電鍍浴較佳包含為硫酸及/或硫酸的

可溶形式的硫酸根離子。可使用之硫酸的可溶鹽較佳選自硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鋰、硫酸銨、硫酸鎂、硫酸鋇、硫酸鋁及硫酸鋁鉀。在該電鍍浴中Cr(VI)離子與硫酸根離子之莫耳濃度比通常為80:1至125:1、較佳95:1至105:1且極佳100:1。

此外，本發明之電鍍浴可進一步包含額外的添加劑及輔助劑，例如，導電鹽、潤濕劑及泡沫抑制添加劑。該等輔助劑在電鍍浴中之用途已為熟悉該項技術者成份習知。此外，該等電鍍浴可包含額外的表面活性化合物、特定而言彼等選自全氟烷基磺酸鹽之群者。

本發明用於鍍鉻之電鍍浴可用於熟悉該項技術者習知的所有電鍍廠中且具有本文所述標準工作程序且此處用於在通常所提供的基礎材料上普通塗佈目的。該等基礎材料可為(例如)由導電材料(例如金屬，特定而言鋼)製得之物件、及自(例如)塑膠製得之金屬化不導電物件。此處，該等物件可具有任何合意形狀。塑膠之塗佈通常亦稱為塑膠電鍍。塑膠電鍍(亦稱為塑膠金屬化)在本文中係指利用金屬層電塗佈塑膠。

塑膠作為基礎材料之優點係多種多樣的。重量輕、對腐蝕不敏感、藉由注射成型製造毛坯便宜且省略機械表面處理係將塑膠作為基礎材料感興趣的主要原因。然而，舉例而言，在汽車工業中電鍍外部部件(門把手、文字、裝飾性飾物、散熱器格柵等)所用之基礎材料不使用金屬(鋼、黃銅、鋅壓鑄件)，目前其已經實質上完全由電鍍塑膠代

替。此用途係多種多樣的且用於整個所有工業部門，其不僅用於裝飾目的，而且用於技術目的(例如，行動電話之屏蔽)。

塑膠通常係不導電的，因此表面首先必須用強黏著、導電層覆蓋用於隨後電解塗佈。各種方法原則上皆適用於此目的：

- PVD (物理氣體沈積)
- PECVD (物理增強的化學氣體沈積)
- 熱噴塗
- 借助鈹活化之化學塗佈
- 化學蝕刻方法(化學結合力)
- 電漿預處理(物理結合力)
- 機械粗糙化(機械結合力)

端視該方法而定，可塗佈各種塑膠並達成各種黏合強度。個別方法可概述如下：

PVD:

在高真空中，用粒子撞擊「靶」(塗佈材料)。至多3-5微米的層厚度通常係藉由塗佈材料脫離並加速至基板上來沈積。特定而言可塗佈塑膠必須適用於抽真空。此主要受塑膠之脫氣性質及吸水性影響。

PECVD:

純粹[CVD](化學氣體沈積)方法有利於在 $>500^{\circ}\text{C}$ 下藉由化學反應沈積材料。塑膠通常不能經受該等溫度。為降低製程溫度，可使用組合PVD及CVD方法(PECVD)。

熱噴塗：

由於加熱塗佈材料、粒子脫離並加速及撞擊基板材料，該等粒子在該表面上凝固。層厚度通常大約>50微米。

化學蝕刻法：

不是每一種塑膠皆適用於借助化學蝕刻方法來電塗佈。在工業中，ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)及ABS-PC塑膠之電鍍係最廣泛的。其他塑膠(例如 PA 6.6、PEI、LCP(摻雜鈹)同樣可使用該等方法金屬化。

在ABS塑膠電鍍中第一步係使表面粗糙化。在鉻酸/硫酸浸酸浴中，該ABS之成份丁二烯溶出表面，並在微觀範圍內形成空穴。將被錫皮環繞之鈹核納入該等空穴。在下一步驟中，將確保核黏著於空穴中之錫皮去除至暴露核之程度。在隨後步驟(即，化學(外部無電流)鍍鎳)中，鈹的高標準電位可確保引發反應。此處，一自身經氧化之還原劑釋放沈積鎳所需的電子。此導致形成第一薄導電鎳層，該層由於填充該等空穴而與該塑膠強烈機械鳩尾接合並因此良好黏附。

然後可在該層上構建常用系統且可如裝飾性電鍍技術中廣泛應用的一樣施加(例如)銅/鎳/鉻系統。

電漿塗佈：

電漿係在真空爐中產生。藉由塑膠表面電漿之物理反應，該表面上可發生改良金屬性之修飾。

機械粗糙化：

尤其諸如研磨、噴砂、拋光等粗糙化方法能夠以機械方

式修飾塑膠表面以產生機械附著。

該等方法之組合係(例如)META-COAT方法。

本發明進一步係關於本發明電鍍浴用於施加金屬層、特定而言鉻層之用途。同樣，本發明係關於施加金屬層之方法，其中使用本發明之電鍍浴。本發明方法較佳用於施加鉻層。

本發明方法具有就職業安全而言使其實施更簡單且相應處理後獲得較少環境危險殘餘物之優點。

本發明電鍍浴係在30與70°C之間之溫度下有利於的用於本發明方法。對於裝飾應用而言，使用特定而言30至50°C且尤其約43°C之溫度。在技術應用中，溫度通常為40至65°C且特定而言50至60°C。

施加鉻層所用電流密度通常為7.0至65 A/dm²。對於裝飾應用而言，特定而言使用7.5至17.5 A/dm²之電流密度，對於技術應用而言，特定而言使用30至65 A/dm²之電流密度。

即使不進一步說明，亦認為熟悉該項技術者應能夠在最寬範圍內利用以上說明。因此，較佳實施例及實例僅應理解為闡述性揭示，其決不以任何方式限制本發明。

實例：

A)表面張力降低之量測：

將(C₄F₉)₂P(O)OH以各種濃度溶於蒸餾水中。使用環方法量測所得溶液之表面張力。為此，在各種情況下將約80毫升欲量測之溶液轉移至量測盤中並放置於表面張力量測

儀(K12型，製造商Krüss，Hamburg)中。大約15分鐘後開始實際量測以便使溫度平衡至 20°C ($\pm 0.2^{\circ}\text{C}$)。將試樣容器手動提升至緊靠該環後，開始自動量測實驗。該儀器測定靜態表面張力時計及了該環及該試樣盤之幾何數據，同時量測將該環移出溶液而不使液體薄膜破裂所需的力。該量測系統係經設定以便最終值(10次單獨量測的平均) ± 0.05 mN/m的標準差係可接受的。達到此目標值後所打印出之量測方案包含所有相關量測數據。

該等結果重現於下表1中且展示添加次膦酸使溶液之表面張力明顯降低。

表1：表面張力之量測

溶液	濃度[g/l]	表面張力[mN/m]
水	0	72
水/PFOS	1	32
水/ $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	0.5866	49.36
水/ $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	1.1732	44.80
水/ $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	1.7598	44.51

B)在鉻酸中之穩定性

將600毫克 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 與10毫升含Cr(VI)離子的溶液(300克/公升的 CrO_3 及3克/公升的 H_2SO_4)混合。將混合物在 65°C 下加熱48小時。加熱後借助 ^{19}F -及 ^{31}P -NMR分析測定呈化學未經修飾形式之次膦酸。因此， $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 使熱鉻酸穩定。

C)電化學穩定性

在乙腈中以0.5 M之濃度且在室溫下量測1-乙基-3-甲基咪唑鎘雙(五氟乙基)亞膦酸鹽之循環伏安圖(CV)。一玻璃

濕磨電極(gc)係用作工作電極，Pt電極作為對電極且Ag/AgNO₃(CH₃CN)電極作為參考電極。電位值係標準化成二茂鐵之E°。

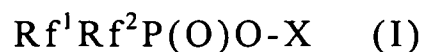
經測定氧化電位E(ox)為3.6 V且還原電位E(red)為-2.6V。該等量測證明：包含(C₂F₅)₂P(O)O陰離子之化合物能夠電化學氧化且適用於鍍鉻之電鍍浴中。

D)降解性

將4.5毫升20% NaOH添加於450毫升(C₄F₉)₂P(O)OH。形成沉澱(C₄F₉)₂P(O)ONa。該沉澱在3天內溶解同時形成(C₄F₉)P(O)(ONa)₂及C₄F₉H。

十、申請專利範圍：

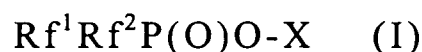
1. 一種使用表面活性劑進行電鍍之氧化還原法之方法，其包含藉由使用該表面活性劑進行電鍍之氧化還原法，將金屬層塗佈於表面上，其中該表面活性劑為式(I)之次膦酸及/或次膦酸鹽：



其中 Rf^1 與 Rf^2 各自彼此獨立地表示式 $\text{C}_n\text{F}_{2n-z+1}\text{H}_z$ 之支鏈或無支鏈烷基鏈，其中 $n=2-8$ ， $z=0-3$ 且其中 $\text{X}=\text{H}$ 、鹼金屬、銨或鎂。

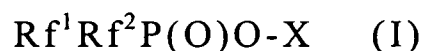
2. 如請求項1之方法，其係在電鍍浴中使用該表面活性劑。
3. 如請求項1之方法，其中該表面活性劑係選自 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 、 $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 及 $(\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 及其相應鹼金屬鹽。
4. 如請求項1之方法，其中該電鍍之氧化還原法係為在電鍍浴中電鍍鉻。
5. 如請求項1之方法，其中該電鍍之氧化還原法係為在電鍍浴中電鍍鋅。
6. 如請求項1之方法，其中該次膦酸及/或次膦酸鹽係與其他表面活性物質組合使用。
7. 如請求項6之方法，其中該其他表面活性物質為全氟烷基磺酸鹽。
8. 如請求項1之方法，其中該表面活性劑為式(I)之次膦酸及/或次膦酸鹽，其中 z 為0。

9. 一種次膦酸及/或次膦酸鹽在電鍍之氧化還原法中之用途，其中該次膦酸及/或次膦酸鹽具有通式(I)：



其中 Rf^1 與 Rf^2 各自彼此獨立地表示式 $\text{C}_n\text{F}_{2n-z+1}\text{H}_z$ 之支鏈或無支鏈烷基鏈，其中 $n=2-8$ ， $z=0-3$ 且其中 $\text{X}=\text{H}$ 、鹼金屬、銨或鎘。

10. 如請求項9之用途，其係涉及電鍍浴。
11. 如請求項9或10之用途，其中該次膦酸及/或次膦酸鹽係選自 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 、 $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 及 $(\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 及其相應鹼金屬鹽。
12. 如請求項9或10之用途，其係涉及用於鍍鉻之電鍍浴。
13. 如請求項9或10之用途，其係涉及用於鍍鋅之電鍍浴。
14. 如請求項9或10之用途，其中該次膦酸及/或次膦酸鹽係與其他表面活性物質組合使用。
15. 如請求項14之用途，其中該其他表面活性物質為全氟烷基磺酸鹽。
16. 如請求項9或10之用途，其中在式(I)中， z 為0。
17. 一種電鍍浴，其包含式(I)之次膦酸及/或次膦酸鹽：



其中 Rf^1 與 Rf^2 各自彼此獨立地表示式 $\text{C}_n\text{F}_{2n-z+1}\text{H}_z$ 之支鏈或無支鏈烷基鏈，其中 $n=2-8$ ， $z=0-3$ 且其中 $\text{X}=\text{H}$ 、鹼金屬、銨或鎘。

18. 如請求項17之電鍍浴，其包含 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 、 $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 及/或 $(\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 或

相應的鹼金屬、銨或鎘鹽。

19. 如請求項17或18之電鍍浴，其包含Cr(VI)離子及呈硫酸及/或硫酸的可溶鹽形式之硫酸根離子。
20. 如請求項17或18之電鍍浴，其中在該電鍍浴中，Cr(VI)離子與硫酸根離子之莫耳濃度比為80:1至125:1。
21. 如請求項17或18之電鍍浴，其包含其他表面活性物質。
22. 如請求項21之電鍍浴，其中該其他表面活性物質係為全氟烷基磺酸鹽。
23. 一種如請求項17至22中任一項之電鍍浴用於施加金屬層之用途。
24. 如請求項23之用途，其中該金屬層係鉻層。