

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
22. November 2012 (22.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/156102 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/002151
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2012 (21.05.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 102 052.0 19. Mai 2011 (19.05.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ANKE GMBH & CO. KG** [DE/DE];
Rellinghauser Strasse 314, 45136 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MENDUS, Carsten**
[DE/DE]; Portendieckstrasse 59, 45309 Essen (DE).
- (74) Anwalt: **GROSSE SCHUMACHER KNAUER VON
HIRSCHHAUSEN**; Frühlingstr. 43A, 45133 Essen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindenerklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: WETTING AGENT FOR ELECTROLYTIC APPLICATIONS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : NETZMITTEL FÜR ELEKTROLYTISCHE ANWENDUNGEN UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a wetting agent and to its use. The wetting agent of the invention for electroplating applications comprises a biodegradable surfactant which is present in a solution in water, in a concentration from 1:1 to 1:10, and allows foam to be formed during the electroplating application, the stability of the foam formed allowing retarded release of the hydrogen that is formed during the galvanic application. This wetting agent is stable to degradation and has no effect at all on the electroplating application, so that the workpieces processed with the galvanic application are unaffected by the use of the wetting agent of the invention. Moreover, the wetting agent of the invention exhibits good biodegradability, removing any need for separate disposal of the wetting agent after the application. Moreover, the level of consumption of the wetting agent is comparable with that when using PFOS-containing wetting agents. All in all, the wetting agent of the invention provides a simple, eco-friendly and at the same time cost-effective alternative to the known PFOS-free wetting agents, with the wetting agent of the invention exerting no effect on the outcome of the electroplating application, by virtue of reduced wetting agent consumption and by virtue of the chemically inert properties of said wetting agent.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Netzmittel sowie dessen Verwendung, wobei dieses umfasst. Das erfindungsgemäße Netzmittel für galvanische Anwendungen umfasst ein biologisch abbaubares Tensid, welches in einer Konzentration von 1:1 bis 1:10 in Wasser gelöst vorliegt und eine Schaumbildung während der galvanischen Anwendung ermöglicht, wobei der gebildete Schaum eine Stabilität aufweist, die eine verlangsamte Freisetzung des während der galvanischen Anwendung gebildeten Wasserstoffs ermöglicht. Das Netzmittel ist dabei abbaustabil und hat keinerlei Einfluss auf die galvanische Anwendung, sodass die mit der galvanischen Anwendung bearbeiteten Werkstücke durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Netzmittels nicht beeinträchtigt werden. Zudem zeigt das erfindungsgemäße Netzmittel eine gute biologische Abbaubarkeit, sodass eine gesonderte Entsorgung des Netzmittels nach der Anwendung entfällt. Weiterhin liegt der Verbrauch des Netzmittels in vergleichbarem Ausmaß, wie bei der Verwendung PFOS-haltiger Netzmittel. Im Ergebnis wird mit dem erfindungsgemäßen Netzmittel eine einfache, umweltverträgliche und zugleich kostengünstige Alternative zu den bekannten PFOS-freien Netzmitteln bereitgestellt, wobei das erfindungsgemäße Netzmittel sich durch einen verringerten Verbrauch und durch seine chemische inerten Eigenschaften keinen Einfluss auf das Ergebnis der galvanischen Anwendung ausübt.



WO 2012/156102 A2

Netzmittel für elektrolytische Anwendungen und dessen Verwendung

GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft ein Netzmittel für galvanische Anwendungen sowie dessen Verwendung.

5

TECHNOLOGISCHER HINTERGRUND

Galvanische Prozesse zur Oberflächenbeschichtungen auf Gegenstände sind lange bekannt. Durch galvanische Prozesse können Gegenständen spezielle funktionelle und/oder dekorative Oberflächeneigenschaften verliehen werden, wie z.B. Härte, Korrosionsbeständigkeit, metallisches Aussehen, Glanz etc.

10

Dabei wird aus einem galvanischen Bad, welches zumindest das abzuscheidende Metall als Salz in Lösung enthält, das Metall mittels Gleichstrom auf dem als Kathode geschalteten Gegenstand abgeschieden. Dabei besteht der zu beschichtende Gegenstand meist aus einem metallischen Material. Sofern das Grundmaterial

15

BESTÄTIGUNGSKOPIE

nicht elektrisch leitend ist, ist eine Metallisierung der Oberfläche erforderlich. Galvanische Bäder, welche beispielsweise Nickel oder Chrom enthalten, dienen bei technischen Anwendungen zumeist zur Erzeugung besonders harter mechanisch widerstandsfähiger Schichten.

5

Die Aufbringung von Chrom auf Gegenständen ist hierbei von besonderer technischer Relevanz, wobei diese entweder für dekorative Anwendungen oder als härtende Beschichtung der Gegenstände in technischen Anwendungen erfolgt. Bei dekorativen Anwendungen wird insbesondere eine helle und hoch reflektierende Chromschicht gewünscht. Im Falle der technischen Anwendungen sollen die auf-

10 gebrachten Chromschichten verschleißarm, abrasionstabil, hitzebeständig und korrosionsbeständig sein. Solche verchromten Gegenstände sind beispielsweise Kolben, Zylinder, Laufbuchsen oder Achslager.

15

Die galvanische Verchromung erfolgt üblicherweise in galvanischen Bädern, welche Chrom(VI)-Salze und Schwefelsäure unter Verwendung unlöslicher Blei/Antimon- oder Blei/Zinn-Anoden enthalten. Als Chrom(VI)-Salz ist hierbei insbesondere CrO_3 bekannt.

20

Ein wesentliches Problem bei galvanischen Anwendungen, wie etwa der Verchromung mittels Chrom(VI)-Lösungen, ist eine aufgrund des geringen Wirkungsgrades von 15% — 25% auftretende Gasentwicklung, insbesondere von Wasserstoff, und in geringem Maße auch durch die anodische Sauerstoffentwicklung, die zur Bildung saurer, korrodierender und zum Teil auch toxischer Sprühnebel führt. Durch diese

25 Gasentwicklung wird beispielsweise ein Chromsäurenebel mitgerissen, der stark gesundheitsschädigend ist und eine intensive Absaugung der Oberfläche des galvanischen Bades erforderlich macht.

30

Um diesen auftretenden Chromsäurenebel einzuschränken, werden oberflächenaktive Substanzen in Verchromungsbäder eingesetzt, die die Oberflächenspannung unter Bildung einer Schaumdecke herabsetzt, eingesetzt. Solche oberflächenaktiven Substanzen werden auch als Netzmittel bezeichnet.

Weiterhin besteht die Gefahr einer Knallgasreaktion bei übermäßigem Austritt von Wasserstoff. Um eine entsprechende Prozesssicherheit zu gewährleisten erfolgt eine Absaugung des austretenden Wasserstoffs über der Badoberfläche. Um eine hohe Konzentration des Wasserstoffs über der Badoberfläche zu verhindern, ist ein verlangsamte Freisetzung des Wasserstoffs wünschenswert.

So wurde in der US 4,006,064 vorgeschlagen, quarternäre Ammoniumperfluoralkansulfonate als oberflächenaktive Substanz bei der Verchromung einzusetzen. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das chemisch verwandte PFOS (Perfluorooctansulfonsäure), welches insbesondere bei der Verchromung eingesetzt wurde. Daher enthielten bisherige Netzmittel zumeist PFOS (Perfluorooctansulfonat), welches das Anion des Salzes der Perfluorooctansulfonsäure ist und zu den perfluorierten Tensiden gehört. Dieses wird üblicherweise als Natrium- oder Kalium-Perfluorooctansulfonat im Handel angeboten. Dieses perfluorierten Tensid wurde jedoch zwischenzeitlich auf Grund seiner karzinogenen Eigenschaften verboten.

Neuere Netzmittel für Verchromungsprozesse sind jetzt zwar meist PFOS-frei und sollten gemäß Gesetzgeber unschädlich und biologisch abbaubar sein, bilden aber bei längerem Gebrauch eine störende Ölschicht oder Klumpenbildung in den Verchromungsbädern. Zudem wurde auch von ungewollten Beizangriffen durch die Abbauprodukte dieser Stoffe berichtet. Ein Beispiel hierfür dürfte die Verwendung von Fettaminethern darstellen, deren Abbauprodukte jedoch nicht die gewünschte biologische Abbaubarkeit zeigen.

Zudem wird von einem erhöhten Verbrauch dieser neuen Netzmittel berichtet, der in der Regel um ein vielfaches höher gegenüber den PFOS haltigen Netzmitteln ist. Aus der DE 10 2006 025847 A1 wiederum ist die Verwendung von Phosphinsäuren als grenzflächenaktive Substanz in galvanischen Bädern bekannt.

Mit der WO 2008/028932 A1 werden langkettige Alkylmonosulfonsäuren, langkettige Alkyldisulfonsäuren, langkettige Alkylpolysulfonsäuren, Salze der langkettigen

Alkylmonosulfonsäuren, Salze der langkettigen Alkyldisulfonsäuren und Salze der langkettigen Alkylpolydisulfonsäuren als Bestandteile von fluortensidfreien, langzeitstabilen und biologisch abbaubaren Additiven für Chromsäurelösungen offenbart, die auf die Oberflächenspannung erniedrigend wirken und somit den Chromabscheidungsprozess verbessern.

Es wäre daher in hohem Maße wünschenswert ein Netzmittel einzusetzen, welches gegenüber den PFOS-haltigen Netzmitteln einen vergleichbaren Verbrauch gewährleistet, biologisch abbaubar ist und keine Beeinträchtigung des galvanischen Prozesses sowie der beschichteten Oberfläche gewährleistet.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin ein Netzmittel anzugeben, welches die aufgezeigten Nachteile der bekannten Netzmittel überwindet.

Die Aufgabe wird durch ein Netzmittel gemäß dem Hauptanspruch gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Erfindungsgemäß umfasst das Netzmittel als oberflächenaktive Substanz ein biologisch abbaubares Tensid, wobei das Tensid in einer Konzentration von 1:1 bis 1:10 in Wasser gelöst vorliegt.

Unter einem Tensid wird im Sinne der Erfindung eine Substanz verstanden, die die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen herabsetzen und die Bildung von Dispersionen ermöglichen oder unterstützen bzw. als Lösungsvermittler wirken. Tenside bestehen allgemein aus einem hydrophoben („wasserabweisenden“) Kohlenwasserstoffrest und einem hydrophilen („wasserliebenden“) Molekülteil. Die Bildung von Schaum ist auf die Eigenschaften von Tensiden zurückzuführen. Die Tensidmoleküle bilden einen aus zwei Schichten bestehenden Film, bei dem die hydrophoben Enden der Tenside die beiden Oberflächen bilden. Die hydrophilen Enden weisen in den Film hinein.

Unter Netzmitteln werden im Sinne der Erfindung Stoffe oder Stoffgemische verstanden, die die Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen einer festen Oberfläche und einer Flüssigkeit bewirken.

5

In einer vorteilhaften Ausgestaltung beträgt die Konzentration 1:2 bis 1:6, vorzugsweise 1:2 bis 1:4.

Gemäß einem Aspekt der Erfindung ist das Tensid ein nichtionisches Tensid.

10

Unter nichtionische Tenside werden im Sinne der Erfindung Tenside verstanden, die keine dissoziierbaren funktionellen Gruppen enthalten und sich daher im Wasser nicht in Ionen auftrennen.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist das nichtionische Tensid ein Zuckertensid.

15

Unter Zuckertensiden werden im Sinne der Erfindung nicht nichtionische Tenside verstanden, bei denen Kohlenhydrate den hydrophilen Anteil des Tensidmoleküls bilden. Als hydrophobe Komponente fungieren Fettalkohole oder Fettsäuren, die je nach gewünschter Eigenschaft der Tenside mit den Kohlenhydraten chemisch unterschiedlich verknüpft sind.

20

Zuckertenside bestehen aus einer polaren wasserlöslichen Kopfgruppe und einem unpolaren fettlöslichen Schwanz. Sie können anhand der chemischen Bindung zwischen dem Zucker und der Alkylgruppe in Ether, Ester, Amine und Amide eingeteilt werden. Die HLB-Werte von Zuckertensiden hängen von dem Polymerisationsgrad des Zuckers als polare Gruppe und der Anzahl und Länge der Alkylketten ab. Moleküle mit mehreren Alkylketten sind sehr hydrophob. Ist die Kopfgruppe ein Disaccharid, ist das Tensid hydrophiler.

25

30

Der HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance) gibt das Masse-Verhältnis zwischen dem polaren und dem unpolaren Teil an. Tenside mit einem niedrigen HLB-Wert

haben gute fettlösende Eigenschaften, ein hoher HLB-Wert bewirkt eine gute Benetzung hydrophiler Oberflächen. Aufgrund unterschiedlicher HLB-Werte lassen sich stabile Emulsionen - O/W bis W/O Systeme aufbauen.

- 5 Der Einsatz von Zuckertensiden im erfindungsgemäßen Netzmittel ist vorteilhaft, da Zuckertenside eine sehr gute biologische Abbaubarkeit zeigen.

10 In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist das Zuckertensid ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Alkylglycosiden, Alkylpolyglycosiden, Sorbitanfettsäureester und Polysorbaten.

Die erfindungsgemäß verwendeten Alkylglycoside sind an sich bekannte Verbindungen, deren Herstellung in zahlreichen Druckschriften, wie in den US-Patentschriften US 3547828 A, US3772269 A, US 3839318 A und den europäischen Patentanmeldungen EP 0 301 298 A, EP 0 357 969 A, EP 0 362 671 A sowie der deutschen Offenlegungsschrift DE 39 27 919 A beschrieben wird. Dabei können die als Alkylglycoside bezeichneten Reaktionsprodukte aus Glycosen und Alkoholen entweder durch direkte Umsetzung mit einem Überschuß des Alkohols und einer Säure als Katalysator oder durch Umacetalisierung unter Mitverwendung eines niederen Alkohols als Lösungsmittel und Reaktionspartner hergestellt werden. Bei den erfindungsgemäß verwendeten Alkylglykosiden handelt es sich um Reaktionsprodukte aus den Glycosen Glucose, Fructose, Mannose, Galactose, Talose, Gulose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose und Ribose und Alkoholen mit 8 bis 14 C-Atomen, wobei die Glycosen miteinander glycosidisch verknüpft sein können.

Alkylpolyglycoside (APG's) bestehen vollständig aus den nachwachsenden Rohstoffen Zucker und Fettalkoholen. Sie sind biologisch abbaubar und haben eine geringe Toxizität. Alkylpolyglycoside sind hydrolysebeständig und besitzen aufgrund ihres HLB-Wertes von >10 ein gutes Schmutzlöse- und Schmutztragevermögen. Sie sind stark schäumend und besitzen keine hautreizenden Inhaltsstoffe.

Bekannte technisch wichtige Alkylpolyglucoside haben eine Kettenlänge von C₁₂-C₁₆ mit einem durchschnittlichen Oligomerisationsgrad von 1,4. Diese bestehen überwiegend aus Monoglucosiden, mit einem zusätzlichen, aber abnehmenden Gehalt an Diglucosiden, Triglucosiden und Polyglucosiden.

5

Schon sehr geringe Mengen von APG's beeinflussen sowohl die Oberflächenspannung, als auch die Grenzflächenspannung nachhaltig.

10

Im Netzvermögen zeigen sich charakteristische Unterschiede zwischen den APG's aufgrund ihrer Kettenlänge. Die längerkettigen APG's benötigen hierbei deutlich weniger Zeit zum vollständigen Benetzen. Das Netzvermögen ist zudem pH-Wert abhängig. Das Schaumvermögen der APG's ist auch Kettenlängenabhängig, wobei APG's mit einer Kettenlänge von C₁₂-C₁₆ sich im Vergleich zu z.B. Fettalkoholethoxylaten durch besonders hohe Intensität, vor allem in weichem Wasser auszeichnen.

15

Vorteilhafterweise kann somit über die Kettenlänge des Alkohols und den Oligomerisierungsgrad die Funktion und Eigenschaft des APG's entsprechend den Bedürfnissen angepasst werden.

20

APG's zeigen zudem synergistische Effekte bei der Verwendung mit anderen Tensiden, wie etwa anionischen Tensiden. Dadurch kann ein gezielter Grad der Schaumbildung eingestellt werden.

25

Unter dem Begriff der Sorbitanfettsäureester wird eine Gruppe von vier Monofettsäure-Estern und einem Trifettsäureester des Sorbits bzw. des 1,4-Sorbitanhydrid (kurz Sorbitan) verstanden, wobei Sorbitan aus Sorbit durch Wasserentzug gebildet werden kann.

30

Die Sorbitanfettsäureester kommen sowohl als cyclische Furanose- (Fünfring), als auch als cyclische Pyranose-Form (Sechsring) vor. Da im Sorbit- bzw. Sorbitanmo-

lekül mehrere OH-Gruppen vorhanden sind, können bei der Darstellung verschiedene Isomere entstehen.

Bekannte Vertreter der Sorbitanfettsäuren sind Sorbitanmonostearat, Sorbitantristearat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonooleat und Sorbitanmonopalmitat.

Unter Polysorbaten werden chemische Verbindungen verstanden, die durch Veretherung von Sorbitanfettsäureestern mit Polyethylenglycol entstehen. Sie sind grenzflächenaktiv und werden als Netzmittel verwendet.

- Die verschiedenen Polysorbat-Typen unterscheiden sich in der Fettsäure, der mittleren Zahl der Polyoxyethyleinheiten im Molekül und dem Grad der Veresterung. Bekannt sind folgende Polysorbate:

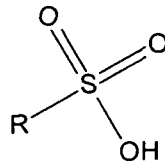
Polysorbat 20 (Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonolaurat) (Handelsname Tween® 20), Polysorbat 21 (Polyoxyethylen-(4)-sorbitanmonolaurat), Polysorbat 40 (Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonopalmitat), Polysorbat 60 (Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonostearat), Polysorbat 61 (Polyoxyethylen-(4)-sorbitanmonostearat), Polysorbat 65 (Polyoxyethylen-(20)-sorbitantristearat), Polysorbat 80 (Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonooleat), Polysorbat 81 (Polyoxyethylen-(5)-sorbitanmonooleat), Polysorbat 85 (Polyoxyethylen-(20)-sorbitantrioleat), Polysorbat 120 (Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonoisostearat).

Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung ist das Tensid ein anionisches Tensid.

- Als anionische Tenside bezeichnet man Tenside, die eine negativ geladene funktionelle Gruppe besitzen. , wobei als unpolarer Teil ein Alkylrest dient und die polare, funktionelle Gruppe -COO^- (Carboxylat), -SO_3^- (Sulfonat) oder -SO_4^{2-} (Sulfat) ist. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das anionische Tensid ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Alkylsulfaten, sekundären Alkylsulfonaten und sekundären Alkylbenzolsulfonaten.

Sulfonsäuren sind organische Schwefelverbindungen mit der allgemeinen Struktur $R-SO_2-OH$, wobei R ein organischer Rest ist. Ihre Salze und Ester mit der allgemeinen Formel I heißen Sulfonate, dabei kann X ein organischer Rest oder ein Kation sein.

5



Formel I

Sulfonsäuren, bei denen die Restgruppe R der allgemeinen Formel I aliphatisch ist, bezeichnet man als Alkansulfonsäuren und deren Salze und Ester als Alkylsulfonate oder auch als Alkansulfonate.

10

Alkylbenzolsulfonate (ABS) sind eine Gruppe chemischer Verbindungen mit der chemischen Formel $C_nH_{2n+1}-C_6H_4-SO_3^-$. Bekannteste Vertreter sind hierbei lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS), wobei es jedoch weniger um lineare, sondern eher um sekundäre Alkylbenzolsulfonate handelt.

15

Einige Vertreter der linearen Alkylbenzolsulfosäuren und -sulfonate sind:

Benzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure bzw. Natriumdodecylbenzolsulfonat (Natriumsalz), Benzolsulfonsäure, C_{10-13} -Alkylderivate, n-Alkyl-benzolsulfonate, Dodecylbenzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Benzolsulfonsäuredodecylester.

20

Fettalkoholsulfate (FAS), häufig auch Alkylsulfate genannt, sind Sulfate von Fettalkoholen mit der allgemeinen Formel $R-O-SO_3X$. Die Fettalkohole werden durch Reduktion aus Fettsäuren, häufig Kokosöl, gewonnen. Die Alkohole werden mit Schwefeltrioxid oder konzentrierter Schwefelsäure zu den Fettalkoholsulfaten umgesetzt. Sie sind von Sulfonaten zu unterscheiden, die hingegen über eine R-S-Bindung verfügen.

25

30

Fettalkoholsulfate sind gut wasserlöslich, wenig empfindlich gegenüber Wasserhärte und sehr gut biologisch abbaubar (auch unter anaeroben Bedingungen). Aufgrund ihrer guten (auch anaeroben) Abbaubarkeit, der nachwachsenden Rohstoffbasis und einer energieärmeren Produktion stellen Fettalkoholsulfate eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar. Zudem sind Fettalkoholsulfate gute Schaumbildner.

Ein bekannter Vertreter der FAS ist Natriumdodecylpoly(oxyethylen)sulfat (Natriumlaurylethersulfat, engl. Sodium Laureth Sulfate, SLES), welches ein Ethersulfat ist und die ethoxylierte Form von Natriumlaurylsulfat darstellt.

Durch seine zusätzlich schäumende Eigenschaft wird SLES in vielen Körperhygieneprodukten, aber auch zur Herstellung von Schaumbeton, als Schaumbildner verwendet. SLES wird in Zahnpasten, Shampoos, Kosmetika, Duschgels, Flüssigseifen etc. eingesetzt.

Neben den aufgezählten anionischen und nichtionischen Tensiden ist auch der Einsatz amphoterer oder kationischer Tenside denkbar, wobei diese erfindungsgemäß Schaumbildner sein und zudem eine gute biologische Abbaubarkeit zeigen müssen.

Unter amphoteren Tensiden, welche auch als zwitterionische Tenside bezeichnet werden, versteht man Tenside, die sowohl eine negativ als auch eine positiv geladene funktionelle Gruppe besitzen. Wie jedes Tensid sind auch die amphoteren Tenside aus einem polaren und einem unpolaren Teil aufgebaut. Als unpolarer Teil dient eine Alkylgruppe, als polarer Teil meist eine Carboxylat-Gruppe ($R-COO^-$) zusammen mit einer quartären Ammonium-Gruppe (R_4N^+).

Als kationische Tenside bezeichnet man Tenside, die eine positiv geladene funktionelle Gruppe besitzen. Wie jedes Tensid sind auch die kationischen Tenside aus einem polaren und einem unpolaren Teil aufgebaut. Als unpolarer Teil dienen ver-

schiedene Alkylgruppen. Die polare Gruppe ist meistens eine quartäre Ammonium-Einheit.

5 Des Weiteren ist für den Fachmann verständlich, dass in Abhängigkeit vom gewünschten Grad der Schaumbildung auch eine Kombination mehrerer Tenside, auch aus verschiedenen Kategorien im erfindungsgemäßen Netzmittel denkbar ist.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst das Netzmittel weiterhin ein Biozid, wobei dieses als Topf-Konservierungsmittel ausgeführt ist. Unter einem Topf-Konservierungsmittel versteht man hierbei nach dem Chemikalienrecht der EU und der Schweiz Produkte zum Schutz von Fertigerzeugnissen (außer Lebens- und Futtermitteln) in Behältern gegen mikrobielle Schädigung zwecks Verlängerung ihrer Haltbarkeit. Durch Zugabe eines Topf-Konservierungsmittels wird somit die Haltbarkeit des erfindungsgemäßen Netzmittels gegen mikrobielle Zersetzung gesi-
15 chert.

In einer Ausgestaltung der vorbeschriebenen Ausführungsform ist das Topf-Konservierungsmittel ein Isothiazolinon.

20 Diese Isothiazolinone sind heterocyclische organische Verbindungen, die innerhalb der Biozide eine wichtige Position einnehmen. Die Grundsubstanz der Stoffgruppe, Isothiazolinon, ist eine Verbindung, die in einem Cyclopenten-Fünfring ein Schwefel- sowie ein Stickstoff-Atom und eine Ketogruppe enthält (Thiaazocyclopentenon). Fünf Isothiazolinonderivate werden in bedeutendem Umfang eingesetzt:

25 Methylisothiazolinon (MIT, MI), Chlormethylisothiazolinon (CMIT, CMI), Benzisothiazolinon (BIT), Octylisothiazolinon (OIT, OI), Dichlorooctylisothiazolinon (DCOIT, DCOI).

30 Vorzugsweise wird erfindungsgemäß Methylisothiazolinon verwendet. Jedoch ist auch der Einsatz anderer Biozide denkbar.

Erfindungsgemäß wird das Netzmittel in galvanischen Anwendungen verwendet.

Unter galvanischen Anwendungen werden im Sinne der Erfindung Galvanotechniken verstanden, wobei die Galvanoplastik (auch *Galvanoformung* genannt), die elektrolytische Herstellung von metallischen Gegenständen, und die Galvanostegie (engl. *electroplating*), die Herstellung metallischer Überzüge, bekannt sind.

Generell wird zwischen dekorativer und funktionaler Galvanotechnik unterschieden. Erstere dient vorwiegend der Verschönerung von Gegenständen und muss für diesen Zweck gewisse technische Mindesteigenschaften besitzen. Beispiele für die dekorative Galvanotechnik sind die Kunststoffgalvanisierung, die Verchromung von Stahlrohrmöbeln und Motorrädern und die Vergoldung von Schmuck und Essbesteck.

Die funktionelle Galvanotechnik dient dem Korrosionsschutz, dem Verschleißschutz, der Katalyse oder der Verbesserung elektrischer Leitfähigkeit und der Reduzierung von Friktionskräften. Beispiele hierfür sind die Verzinkung von Schrauben, die Beschichtung von Maschinenteilen mit Hartchrom, die Herstellung von metallischen, meist nickel- oder platinhaltigen Katalysatoren für die chemische Industrie oder Brennstoffzellen sowie die Vergoldung und Versilberung von elektrischen Kontakten und das Glätten von z.B. medizinischen Materialien und Werkstoffen. Elektrische Kontakte – sogenannte Pins – aus unterschiedlichen Kupferwerkstoffen werden zumeist galvanisch verzinkt. Um zu verhindern, dass Stoffe des Grundmaterials durch die Zinnschicht hindurch diffundieren, wird vor der Verzinnung in der Regel eine Nickel- oder Kupfer-Sperrschicht aufgetragen.

Das erfindungsgemäße Netzmittel kann in den nachfolgenden beispielhaften galvanischen Anwendungen verwendet werden:

Anodische Oxidation (bei Aluminium auch Eloxieren), Bandgalvanisieren, Beizen, Brennen, Brünieren, Chromatieren, Elektrolytisches Galvanisieren, Färben von Metall, Gepulste Elektrodeposition, Gestellgalvanisieren, Kunststoffgalvanisierung,

Leiterplattenherstellung, Phosphatieren, Tampongalvanisieren, Trommelgalvanisierung, Veralisieren, Verchromen und Verstählen.

In einer bevorzugten Ausführungsform findet das Netzmittel Anwendung in galvanischen Bädern mit den nachfolgenden Elektrolyten:

Aluminiumelektrolyte, Antimonelektrolyte, Bleielektrolyte, Bronzeelektrolyte, Cadmiumelektrolyte, Cobaltelektrolyte, Chromelektrolyte, Eisenelektrolyte, Goldelektrolyte, Indiumelektrolyte, Kupferelektrolyt, Manganelektrolyte, Messingelektrolyte, Nickel-
elektrolyte, Nickel-Eisen-Elektrolyte, Palladiumelektrolyte, Platinelektrolyte, Rheniumelektrolyte, Rhodiumelektrolyte, Rutheniumelektrolyte, Silberelektrolyte, Wismutelektrolyte, Wolframelektrolyte, Zinkelektrolyte und Zinnelektrolyte.

Das erfindungsgemäße Netzmittel umfasst somit zumindest ein biologisch abbaubares Tensid, welches eine Schaumbildung während der galvanischen Anwendung ermöglicht, wobei der gebildete Schaum eine Stabilität aufweist, die eine verlangsamte Freisetzung des während der galvanischen Anwendung gebildeten Wasserstoffs ermöglicht. Das Netzmittel ist dabei abbaustabil und hat keinerlei Einfluss auf die galvanische Anwendung, sodass die mit der galvanischen Anwendung bearbeiteten Werkstücke durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Netzmittels nicht beeinträchtigt werden. Zudem zeigt das erfindungsgemäße Netzmittel eine gute biologische Abbaubarkeit, sodass eine gesonderte Entsorgung des Netzmittels nach der Anwendung entfällt. Weiterhin liegt der Verbrauch des Netzmittels in vergleichbarem Ausmaß, wie bei der Verwendung PFOS-haltiger Netzmittel. Im Ergebnis wird mit dem erfindungsgemäßen Netzmittel eine einfache, umweltverträgliche und zugleich kostengünstige Alternative zu den bekannten PFOS-freien Netzmitteln bereitgestellt, wobei das erfindungsgemäße Netzmittel sich durch einen verringerten Verbrauch und durch seine chemische inerten Eigenschaften keinen Einfluss auf das Ergebnis der galvanischen Anwendung ausübt.

Die vorgenannten sowie die beanspruchten und in den Ausführungsbeispielen beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Materialien unterliegen in ihrer

Materialauswahl und technischen Konzeption keinen besonderen Ausnahmebedingungen, so dass die in dem Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können

- 5 Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, sowie aus der nachfolgenden Beschreibung, in der - beispielhaft - Ausführungsbeispiele dargestellt sind. Auch einzelne Merkmale der Ansprüche oder der Ausführungsformen können mit anderen Merkmalen anderer Ansprüche und Ausführungsformen kombiniert werden.

10

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSBEISPIELEN

In einem ersten Ausführungsbeispiel umfasst das Netzmittel Natriumdodecylpoly(oxyethylen)sulfat, welches in einer Konzentration von 1:4 in
15 einer wässrigen Lösung vorliegt und Methylisothiazolinon in einer für Topfkonservierungsmittel üblichen Konzentration bis zu 0,01 Gew.%.

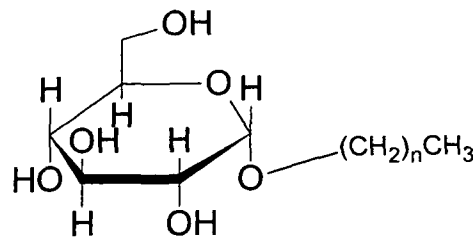
Beim Einsatz des Netzmittels in einem Verchromungsbad beträgt die Konzentration des Netzmittels beim Neuansatz 2g/l in einer herkömmlichen Elektrolytbadlösung
20 zur Verchromung von Werkstücken.

Während der galvanischen Abscheidung ist eine Oberflächenspannung von <30 mN/m erwünscht, welche mittels eines Tensiometers bestimmt wird. Sofern diese während des Prozesses nicht mehr gegeben ist, ist die weitere Zuführung des erfindungsgemäßen Netzmittels notwendig. Dafür wird das Netzmittel verdünnt in ei-
25 ner 1:1 wässrigen Lösung mittels eines Dosiergerätes zugeführt. Vorteilhafterweise kann dies mittels Dosiergetätes, wie etwa eines Dosimeters erfolgen, welches über einen Regelkreis mit dem Tensiometer verbunden ist und so eine Zugabe in Abhängigkeit zur bestimmten Oberflächenspannung gewährleistet.

30

In einem weiteren Ausführungsbeispiel umfasst das Netzmittel ein Alkylpolyglukosid der allgemeinen Formel II mit einer Kettenlänge von C₁₂-C₁₆ und einem Oligomeri-

sierungsgrad von 1,4. Beispielhaft ist ein Alkylglukosid auf Glukosebasis, welches einen Bestandteil der Alkylpolyglukosids ist, in der Formel II dargestellt, wobei $n = 12$ bis 16 ist. Auch in diesem Ausführungsbeispiel ist zudem der Einsatz von Methylisothiazolinon denkbar, wobei dies in einer Konzentration von bis zu $0,01$ Gew.% zugegeben werden kann.



Formel II

Zum Ansatz der Elektrolytlösung zur Verchromung werden $3,5$ g/l des Netzmittels angesetzt. danach erfolgt die Bestimmung der Oberflächenflächenspannung mittels Tensiometer. Die gewünschte Oberflächenspannung sollte <30 mN/m betragen. Zur Einstellung der gewünschten Oberflächenspannung wird eine 1:1 verdünnte wässrige Lösung des Netzmittels über ein Dosiergerät der Elektrolytlösung zugeführt bis die gewünschte Oberflächenspannung erzielt ist. Durch die nachträgliche Einstellung der gewünschten Oberflächenspannung wird eine übermäßige Schaumbildung vor Beginn der galvanischen Anwendung vermindert.

Während der galvanischen Anwendung erfolgt weiterhin eine Kontrolle der Oberflächenspannung mittels Tensiometer, wobei über einen Regelkreislauf Netzmittel in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung zugeführt wird.

In einer alternativen Ausgestaltung des oben beschriebenen Ausführungsbeispiels umfasst das Netzmittel ein Alkylpolyglukosid der allgemeinen Formel II mit einer Kettenlänge von $n=8$ bis 12 und einem Oligomerisierungsgrad von 1,2. Zum Elektrolytansatz werden hierbei $4,5$ g/l zugegeben und die Oberflächenspannung nachfolgend wie oben angegeben eingestellt.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel ist das Netzmittel ein Polyoxyethylen(20)-sorbitan-monolaurat (Polysorbat 20). Zum Elektrolytansatz werden hierbei 1 ml/l

zugegeben und die Oberflächenspannung nachfolgend wie oben angegeben eingestellt. Vorteilhafterweise kann das Netzmittel auch Methylisothiazolinon enthalten, wobei dies in einer Konzentration von bis zu 0,01 Gew.% zugegeben werden kann.

ANSPRÜCHE

1. Netzmittel für galvanische Anwendungen umfassend ein biologisch abbaubares Tensid, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus nichtionischen Tensiden und anionischen Tensiden aus der Gruppe bestehend aus Alkylsulfaten, sekundären Alkylsulfonaten, sekundären Alkylbenzolsulfonaten und Alkylcarboxylaten besteht, wobei das Tensid in einer Konzentration von 1:1 bis 1:10 in Wasser gelöst vorliegt.
5
2. Netzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentration 1:2 bis 1:6, vorzugsweise 1:2 bis 1:4 beträgt.
10
3. Netzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das nichtionische Tensid ein Zuckertensid ist.
15
4. Netzmittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Zuckertensid ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus Alkylglycosiden, Alkylpolyglykosiden, Sorbitanfettsäureester und Polysorbaten.
20
5. Netzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiterhin umfassend ein Biozid.
25
6. Netzmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Biozid ein Isothiazolinon ist.
30
7. Verwendung eines Netzmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in galvanischen Anwendungen.
8. Verwendung eines Netzmittels nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Netzmittel in galvanischen Bädern verwendet wird.