

Substitution von PFOS in der galvanischen Hart- und Glanzverchromung durch ionische Flüssigkeiten



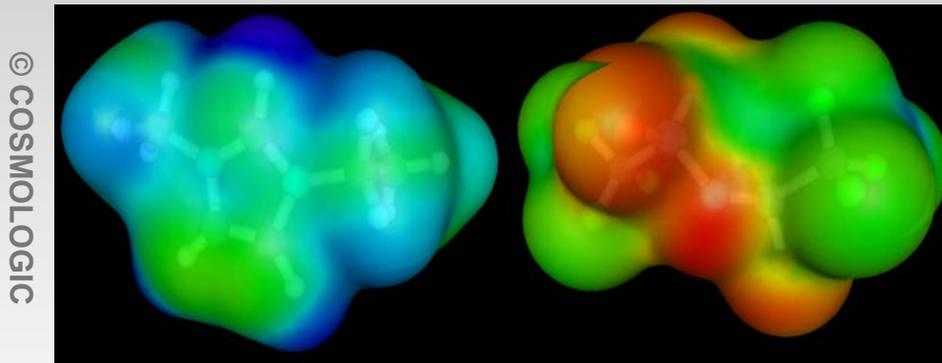
Dr. Thomas Schubert
Geschäftsführer
IOLITEC GmbH & Co. KG,
Denzlingen/Germany

- **Diplom-Ingenieur Berthold Seßler, Würzburg**
 - Berater im Bereich Galvano- und Oberflächentechnik
 - Markteinschätzungen, Technologietransfer

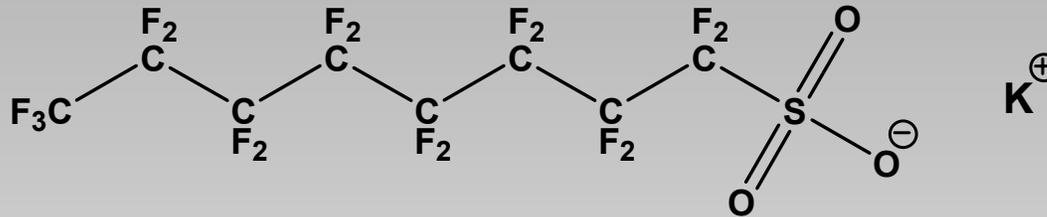
- **Institut für Umweltforschung und Umwelttechnologie, Bremen**
 - Einschätzung der (öko-)Toxizität

- **IOLITEC GmbH & Co. KG, Denzlingen**
 - Entwicklung geeigneter ionischer Flüssigkeiten

1. PFOS in der Galvanik



1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid



PFOS: Perfluoroctylsulfonat

- chemisch stabile Verbindung, interessante technische Eigenschaften
- schwer abbaubar (Persistenz)
- nachgewiesen wurde Anreicherung in der Leber
(Gewichtszunahme und Hypertrophie der Versuchstiere)

§ 8a. (1) Das Inverkehrsetzen und die Verwendung von Perfluorooctansulfonaten (PFOS) $C_8F_{17}SO_2X$ [$X=OH$, Metallsalze ($O-M^+$), Halogenide, Amide und andere Derivate einschließlich Polymere] als Stoffe oder Bestandteile von Zubereitungen in einer Konzentration von 0,005 Masseprozent oder mehr sind verboten.

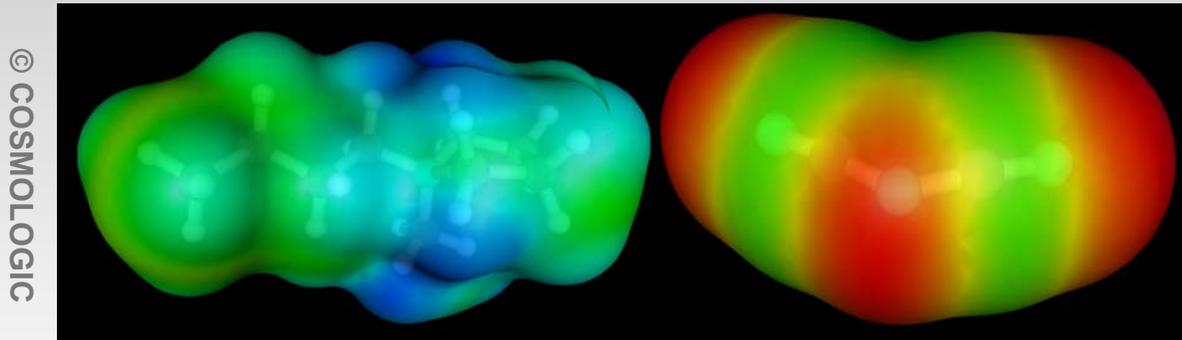
1. **Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithografische Prozesse,**
2. **fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten,**
3. **Antischleiermittel für nicht-dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) und Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme,**
bei denen die Menge der PFOS-Emissionen in die Umwelt durch vollständigen Einsatz der **einschlägigen besten verfügbaren Technologien**, die im Rahmen der Richtlinie 96/61/EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, ABl. Nr. L 257 vom 10.10.1996, S. 26 in der Fassung der Verordnung (EG) Nr. 166/2006, ABl. L 33 vom 04.02.2006, S. 1, entwickelt worden sind, **auf ein Mindestmaß reduziert** wird,
4. **Hydraulikflüssigkeiten für die Luft- und Raumfahrt.**

- **bei der Abscheidung von Chrom aus wässrigen Medien entsteht prozessbedingt Wasserstoff**
- **die aufsteigenden Wasserstoffbläschen erzeugen beim Austritt aus dem Bad Sprühnebel, die Chrom enthalten und somit ein Arbeitsrisiko darstellen**
- **der Einsatz von PFOS als Netzmittel reduziert die Sprühnebelbildung um 98%**
- **PFOS ist unter den stark sauren und stark oxidierenden Bedingungen stabil**
- **PFOS beeinflusst die Eigenschaften der zu beschichtenden Werkstücke nicht**

	WW [kg]	EU [kg]	D [kg]
Kunststoffmetallisierung	500	150	60
Al-Anodisieren	1.000	300	120
Zn alkalisch	1.000	300	120
PTFE Dispersionsabscheidung	250	75	30
Andere Anwendungen	1000	300	120
Summe Galvanotechnik ohne Verchromen	3.750	1.125	450
Verchromen	17.000	6.000	3.000
Gesamtsumme	20.750	7.125	3.450

Quelle: ZVO.

2. Ersatz von PFOS durch ionische Flüssigkeiten



N-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium dicyanamid

- **effektive Verhinderung der Sprühnebelbildung**
- **Stabilität unter den sauren und stark oxidierenden Prozessbedingungen**
- **Gewährleistung der biologischen Abbaubarkeit**
- **wenn möglich fluorfreie Substanzen**
- **nicht nachweisbare Toxizität**
- **kein Einfluss auf die zu beschichtenden Werkstücke**
- **moderater Preis**

- **thermische Stabilität**
z.B. 1-Butyl-3-methyl-imidazolium triflat $\approx 250^{\circ}\text{C}$
- **elektrochemische Stabilität**
z.B. *N*-Butyl-*N*-methyl-pyrrolidinium
bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ECW 5.5 V (GC)
- **Kombination von Polarität und
Oberflächenspannung** 24 - 61 mJ/m²
- **nicht-Toxizität prinzipiell möglich**
- **biologische Abbaubarkeit einstellbar**

How to Predict the Physical Properties of Ionic Liquids: A Volume-Based Approach

J. M. Slattery,* C. Daguenet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5480.

Es sind nicht einzelne Eigenschaften der jeweiligen IL, die deren Alleinstellungsmerkmale als Materialien markieren, sondern vielmehr einzigartige, charakteristische Eigenschaftsprofile.

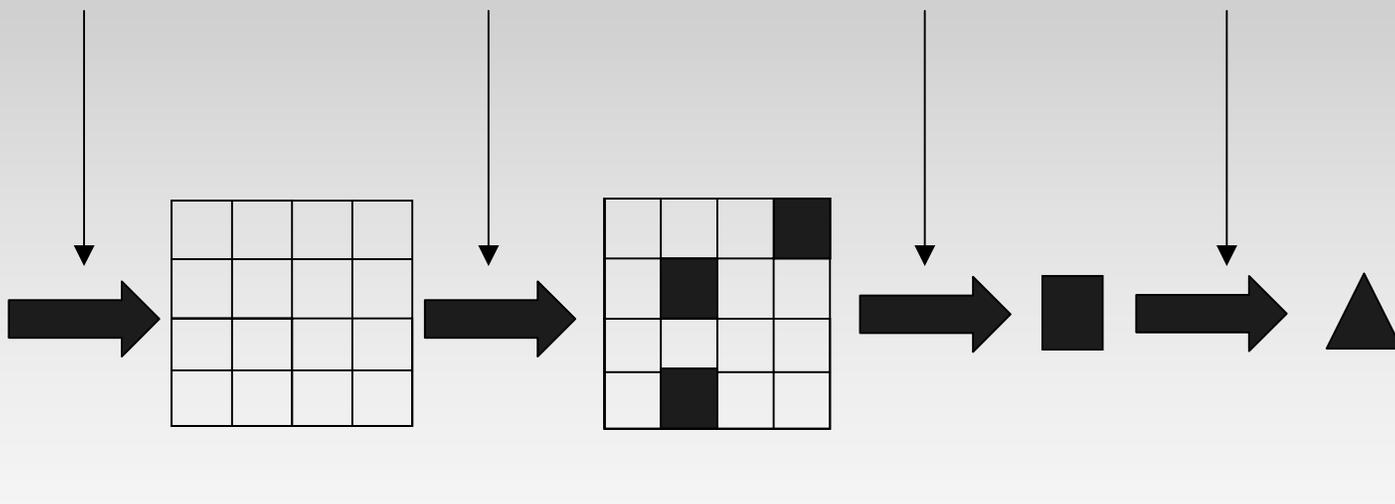
Vorauswahl
der IL durch
Evaluierung
von & Know-How

Identifizierung
von Leitstrukturen
anhand geeigneter
Screening-Verfahren

Untersuchung
von Leitstrukturen
spezielleren
Tests und Methoden

Modifizierung
der Strukturen
durch rationales
Design

Datenbank
bekannter
Materialien aus
Literatur (>1500)
und eigener
F&E (>500)



IL-pool

IL-Matrix



Potentiostat/Galvanostat



Messzellen



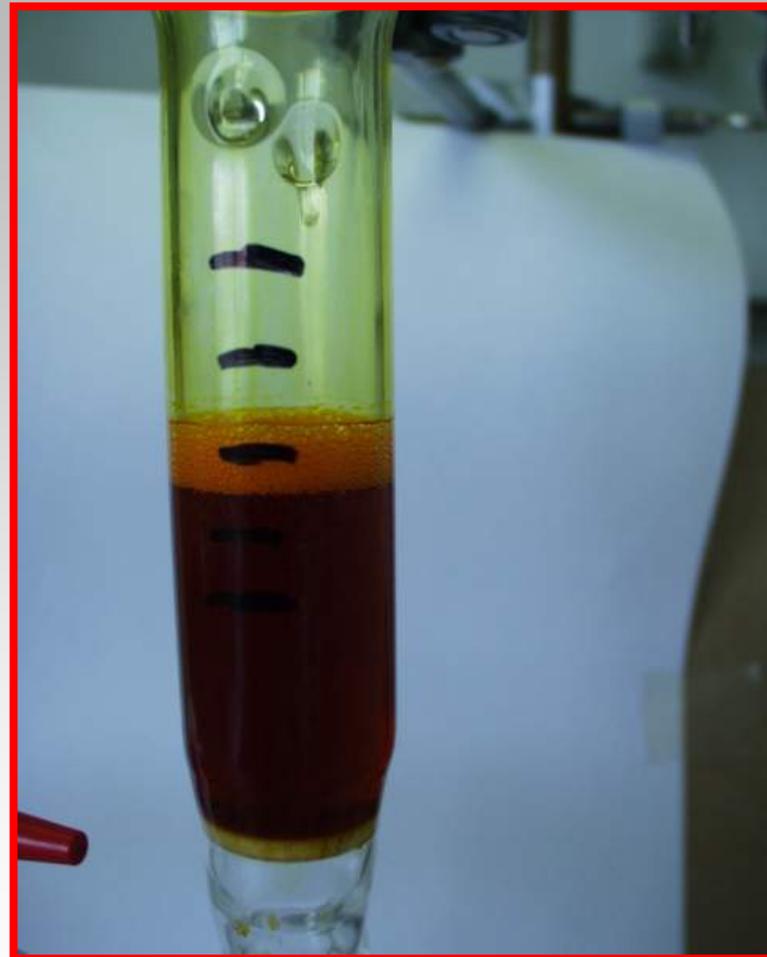
Konduktometer



Ionenchromatographie



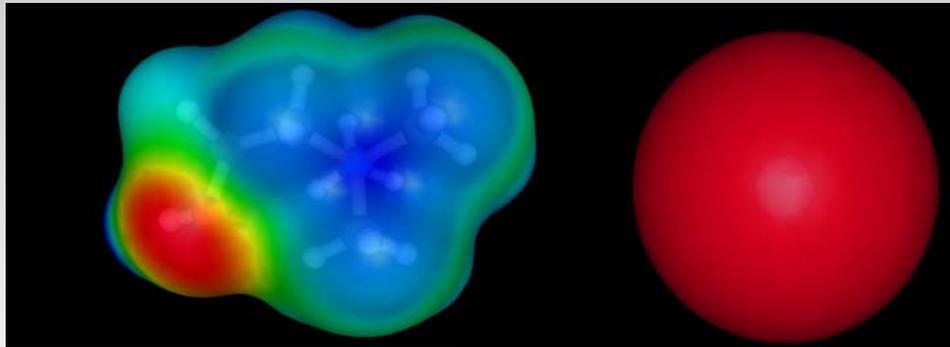
Chromelektrolyt mit PFOS



Chromelektrolyt mit IL

3. Ausblick: ILs in der Galvanik

© COSMOLOGIC



Cholin Chlorid

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ce															

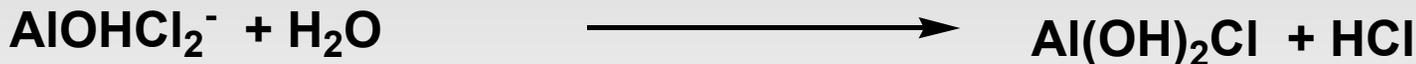


Abscheidung der reinen Metalle aus IL



Abscheidung von Legierungen dieses Metalles aus IL

Beispiel: gebrauchte IL aus der Al-Abscheidung



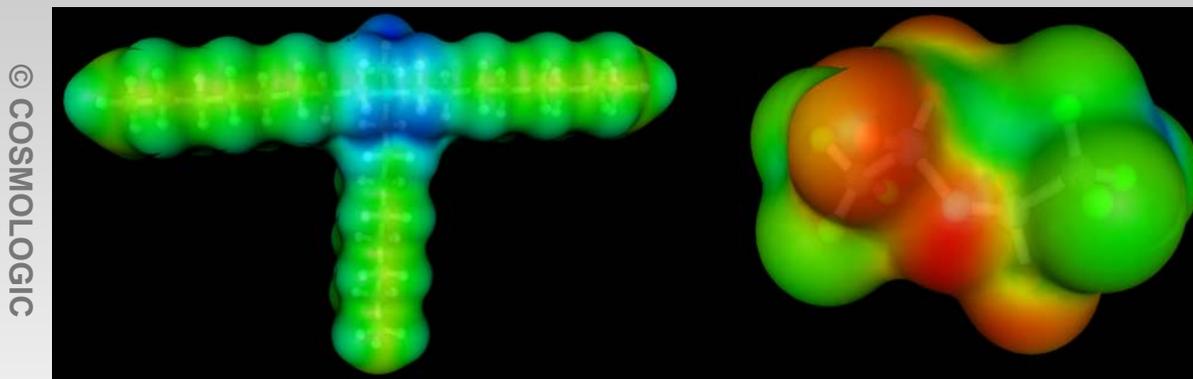


IL mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällung

/

nach Regeneration

4. Ionic_Liquids@IOLITEC



Trioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

- ≈ 500 Kunden weltweit, 180 neue Kunden in 2007
- Newsletter „Ionic Liquids Today“ mit mehr als 3.500 Abonnenten
- Produktion und Vertrieb von 200 Ionic Liquids der Marken IOLILyt[®], IOLITherm[®] und IOLITive[®]
- Produktionskapazität:
Batch: **20-50 kg pro Woche**
Mikroreaktor: **50-100 kg pro Woche (8 Stunden)**
- 6 Patente, 2 Lizenzen





RSC Publishing

Publishing

Chemical Technology

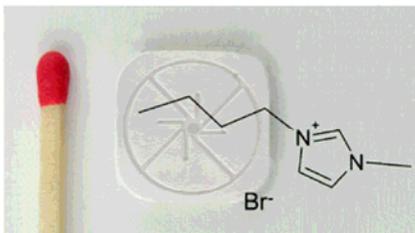
A magazine highlighting the latest applications and technological aspects of research across the chemical sciences.



Ionic liquids on tap

05 July 2007

Researchers in Germany have developed an intensive process for preparing ionic liquids using a continuously operating micro-reactor system. Previously their manufacture on a large scale has been limited by the use of batch procedures.



Daniel Waterkamp and colleagues at the Centre for Environmental Research and Technology UFT, University of Bremen prepared 1-butyl-3-methylimidazolium bromide that was more than 99% pure at a rate of nine kilograms per day. They achieved a space-time yield 24 times that achieved using a conventional batch reactor.

'In the field of ionic liquid production ineffective procedures still dominate. Many researchers, including members of our working group, have already demonstrated the advantages of unit operations at the micro scale,' said Waterkamp.

'The next logical step was to combine our experience in chemistry and engineering and prove the applicability of micro reaction technology for ionic liquid synthesis at the production scale,' he said.

Another advantage of the process is that the addition of solvent to control the reaction is unnecessary, as the high specific surface area of the reaction system carries away any heat generated during the process.

A theoretical model of the reaction showed that further optimisation of the process could potentially lead to space-time yields a hundred times those of a batch reactor.

Joanna Stevens

[Link to journal article](#)

Synthesis of ionic liquids in micro-reactors—a process intensification study

Daniel A. Waterkamp, Michael Heiland, Michael Schlüter, Janelle C. Sauvageau, Tom Beyersdorff and Jorg Thöming, *Green Chem.*, 2007

DOI: 10.1039/b616882e

"They achieved a yield 24 times that using a conventional batch reactor."

15-25 kg/Tag pro Linie



NEMESIS wird gefördert vom BMBF (16SV1964).

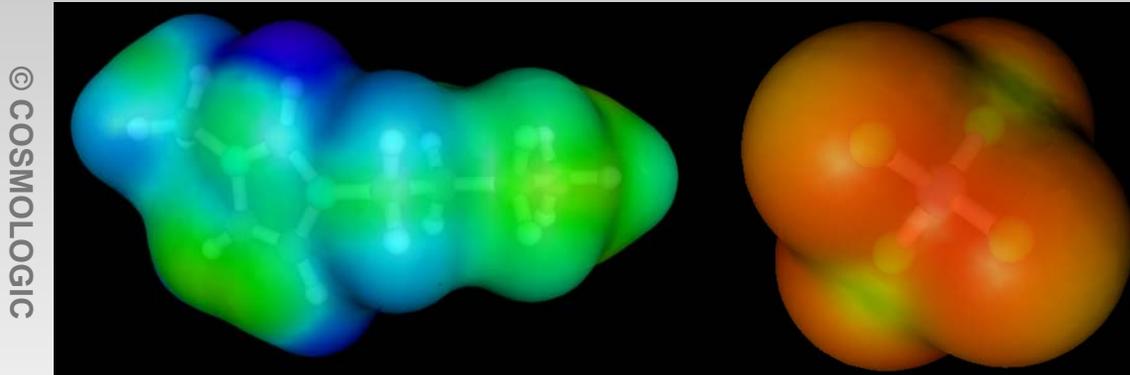
- **IOLITEC beabsichtigt, sich als unabhängiger Anbieter eines breiten Portfolios von IL weiter zu etablieren**
 - IOLITEC bietet schon heute das breiteste Portfolio von IL an (z.B. Produkte von Cytec)

- **Erhöhung der Verfügbarkeit und Senkung der Preise**
 - Produktion ausgewählter Produkte bis 2012 im Bereich 10-50 Tonnen pro Jahr
 - Registrierungsverfahren von 3-5 Produkten bis 2010
 - Senkung der Preise auf ein industriekompatibles Niveau

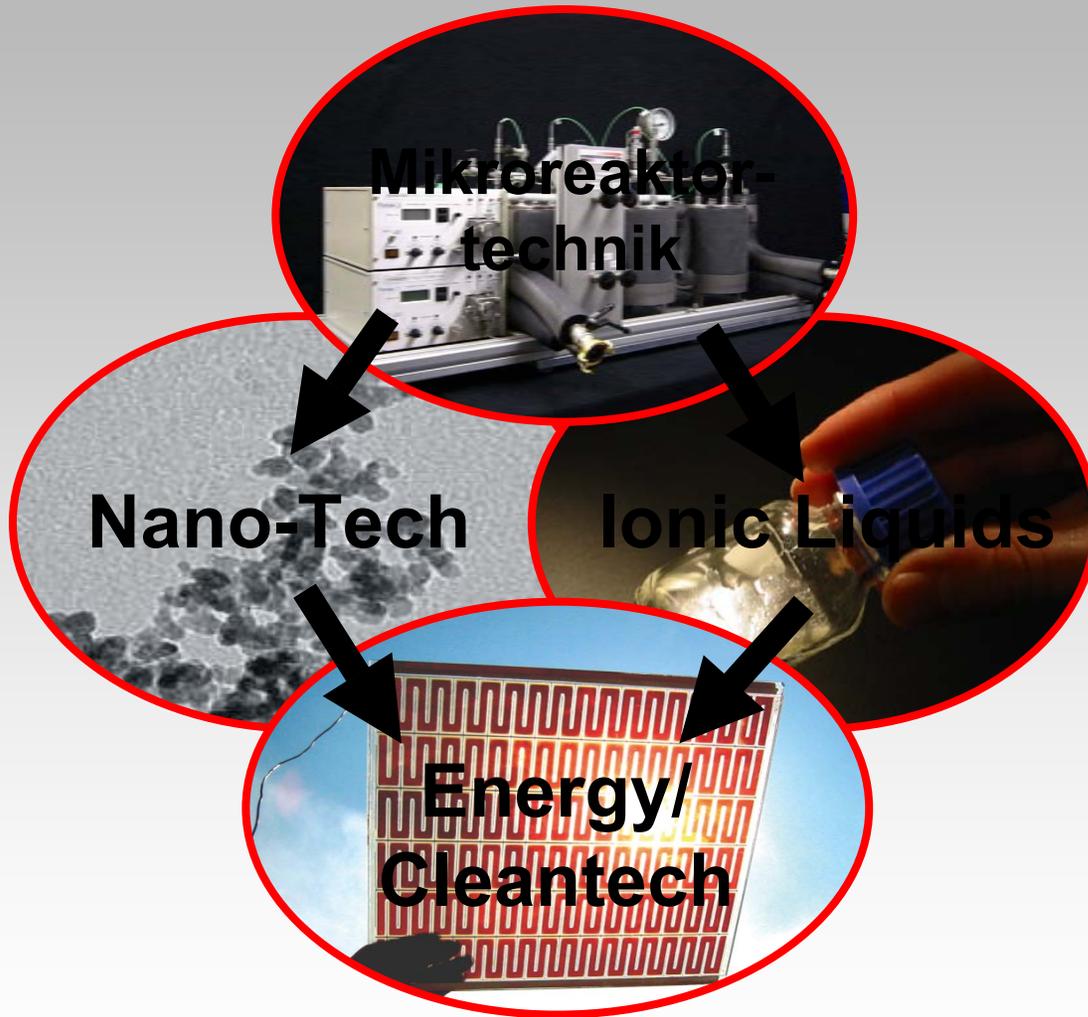
- **2009 Umzug auf einen integrierten Chemie-Standort**

- **In Kürze: Gründung einer Niederlassung/Produktionsstätte in den USA**
 - USA nach Europa derzeit wichtigster Markt
 - kein IL-Start-Up

5. Das Unternehmen IOLITEC



1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborat



**State-of-the-Art
Produktions-
technologie und
Qualitätssicherung**

**High-Chem-Produkte
mit großem
Synergiepotenzial
IL/Nano-Tech**

**Innovative
Materialien für
Cleantech-
Anwendungen**

Gründung: Mai 2003

Branche: Chemie/Cleantech

Räumlichkeiten: 400 m²

Produktionskapazität: ca. > 5-10 Tonnen pro Jahr
schnelle Skalierung möglich

Mitarbeiter 2008: 10 (4 Diplom-Chemiker)

Produkte: ~ 200 ionische Flüssigkeiten
davon 25 im 10 kg-Maßstab
~ 80 Nano-Materialien
Materialien für Cleantech-
Anwendungen

www.iolitec.com



- IOLITEC ist unabhängig, 100% in Privatbesitz
- IOLITEC arbeitet seit Gründung mit Gewinn (2008: Umsatz +25%, Gewinn: +41%)
- IOLITEC ist offen für jede Art von Kooperation auf den Gebieten
 - Ionische Flüssigkeiten
 - Nano-Technologie
 - Energie/Cleantech-Anwendungen

Kontakt:

IOLITEC GmbH & Co. KG

Ferdinand-Porsche-Str. 5/1

D-79211 Denzlingen/Germany

info@iolitec.de



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

**Marktanteil
IOLITEC**



**Marktanteil der
Marktbegleiter**

