

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer: **0 172 541 B1**

②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
24.05.89

⑤

Int. Cl.: **C 25 D 13/24, C 25 D 13/06,
B 01 D 13/00**

⑥

Anmeldenummer: **85110298.8**

⑦

Anmeldetag: **17.08.85**

⑤

Verfahren zur Steuerung des Elektrolytgehaltes wässriger Harzdispersionen.

③

Priorität: **25.08.84 DE 3431276**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.02.86 Patentblatt 86/9

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.05.89 Patentblatt 89/21

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

⑥

Entgegenhaltungen:
**DE-B-1 266 098
DE-B-2 156 180**

**Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4.
Auflage (1978), S. 515, 516, 528-531**

⑦

Patentinhaber: **Gerhard Collardin GmbH, Widdersdorfer
Strasse 215 Postfach 30 04 09, D-5000 Köln (DE)**

⑦

Erfinder: **Schellenberg, Lutz,
Christian-Hunseler-Strasse 23, D-5000 Köln 40 (DE)**
Erfinder: **Hamacher, Matthias, Hermülheimer Strasse 21,
D-5030 Hürth-Gleul (DE)**
Erfinder: **Ahmed, Bashir Muhammed, 705 Pen-Ambler
Road, Ambler Pennsylvania (US)**

⑦

Vertreter: **Härie, Horst, Dr. et al, c/o Henkel KGaA
TFP/Patentabteilung Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf (DE)**

EP 0 172 541 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung des Elektrolytgehaltes wässriger Harzdispersionen.

Unter dem Markenzeichen «Autophoretic® Chemical Coating» ist ein Verfahren zum Vorbehandeln und Beschichten metallischer Oberflächen, insbesondere von Stahl- oder Eisenoberflächen, bekannt, in dem die saure Dispersion eines organischen Harzes mit Pigmenten und Hilfsstoffen in Wasser mit metallischen Oberflächen in Berührung gebracht und dabei unter bestimmten Umständen ein organischer Überzug durch eine chemische Reaktion des Substrats mit dem Beschichtungsmaterial auf den metallischen Oberflächen erzeugt wird. Dieses Verfahren wird wegen seiner zahlreichen Vorteile in steigendem Masse in der metallverarbeitenden Industrie zum Erzielen eines guten Korrosionsschutzes besonders an schwer zugänglichen Metallteilen eingesetzt. Das «Autophoretic® Chemical Coating» (ACC)-Verfahren beruht im wesentlichen darauf [vgl. R. Morlock, Jahrbuch Oberflächentechnik 36, 327 (1980)], dass eine Harz-Netzmittel-Mizellen enthaltende saure wässrige Dispersion mit metallischen Oberflächen, z. B. Stahl- oder Eisenoberflächen, in Berührung gebracht wird. Durch den Beizangriff der Säure auf die Eisenoberfläche gehen Eisen(II)-Ionen in Lösung, die mit den negativ geladenen Harz-Netzmittel-Mizellen in Wechselwirkung treten und dadurch die Dispersion stabilisierende negative Ladung zumindest teilweise abbauen. In der Grenzschicht Dispersion/Metalloberfläche koagulierte die Dispersion, und es wird ein auf der Oberfläche haftender Film gebildet.

Durch die Beizreaktion wird jedoch meist mehr Eisen gelöst als für die gewünschte Beschichtungsreaktion notwendig ist. Die überschüssigen Eisenionen reichern sich im Beschichtungsbad an und führen zu einer Destabilisierung der Dispersion. Bei Überschreiten bestimmter Grenzen koagulierte der Badinhalt, und die gewünschte Beschichtungsreaktion kann nicht mehr stattfinden.

Es sind mehrere Versuche bekannt geworden, die Anreicherung von für die Stabilität der Dispersion schädlichen Ionen im Beschichtungsbad zu verhindern. So wird in «Plaste und Kautschuk 27, 349 (1980)» vorgeschlagen, dem Beschichtungsbad Fällungsmittel, besonders Ca(OH)_2 , zuzusetzen, um das mittels Luftsauerstoff oder Oxidationsmitteln zu Fe(III) oxidierte Eisen als Hydroxid auszufällen. Nachteile des Zusatzes von Calciumhydroxid zum Beschichtungsbad sind jedoch darin zu sehen, dass weitere Fremdionen in die Dispersionen eingebracht werden und ausserdem die Acidität der Beschichtungsbäder in unerwünschter Weise in Richtung auf den alkalischen Bereich verschoben wird.

Die US-PS 3791 431 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung metallischer Oberflächen mit ACC-Dispersionen, indem überschüssige Eisen(III)-Ionen mit Phosphorsäure oder Alkalifluoriden als Phosphat bzw. komplexe Fluoride gefällt oder

durch Zusätze von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder organischen Mono- oder Oligocarbonsäuren (Citronensäure, Gluconsäure, Weinsäure oder Milchsäure) komplexiert und dadurch aus der Lösung entfernt oder in eine Form überführt werden, die nicht mehr zu einer Destabilisierung der Dispersionen in den Beschichtungsbädern führt. Nachteil der in der genannten US-PS beschriebenen Zusätze sind darin zu sehen, dass für eine effiziente Fällung bzw. Chelatisierung bestimmte pH-Wert-Bereiche einzuhalten sind, die nicht unbedingt mit dem pH-Wert des Verfahrens übereinstimmen. Die Niederschläge bzw. Komplexe verbleiben zudem noch im Bad und lösen sich bei Einstellen des pH-Wertes durch Zugabe von Fluorwasserstoffsäure zum Teil wieder. Die in der Bad-Lösung verbleibenden anorganischen Ionen tragen damit weiter zu einer Destabilisierung der Dispersion bei. Diese Nachteile lassen sich auch nur zum Teil durch aufwendige Filtrierverfahren kompensieren.

In der US-PS 3839097 wird ein Verfahren zur Stabilisierung von ACC-Bädern beschrieben, das darin besteht, dass man die Bäder nach Zusatz oberflächenaktiver Substanzen über Ionenaustauscher leitet, die überschüssige und die Stabilität der Dispersionen beeinträchtigende Mengen an Metallionen aus den Bädern zu entfernen vermögen. Auch dieses Verfahren ist mit grossem apparativem Aufwand verbunden, und eine Beeinträchtigung der wässrigen Dispersionen durch Umpumpen über die Austauschersäulen ist unvermeidbar, so dass eine Verschlechterung der Badqualität in Kauf genommen werden muss.

Auch ein Zusatz von Dispersionsmitteln sowie einer über die zur Bildung geschlossener Harzschichten auf der Metalloberfläche notwendigen Konzentration hinausgehenden Harzmenge zur Dispersion, wie sie in der US-PS 3936546 beschrieben wird, konnte die oben genannten Nachteile nicht in befriedigender Weise beseitigen.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem aus sauren, wässrigen, organische Beschichtungsmittel enthaltenden Bädern, insbesondere aus für das ACC-Verfahren geeigneten Bädern, Metallionen entfernt werden können, die die Stabilität der Dispersion stören und damit die beschichtende Wirkung der Bäder nachhaltig beeinflussen können. Es stellte sich zusätzlich die Aufgabe, die Entfernung der störenden Metallionen aus den Bädern in apparativ einfacher Weise und ohne zusätzliche Vorgänge des Umpumpens oder Filtrierens durchzuführen, da die auf die Badlösungen wirkenden Scherkräfte ebenfalls zu einer Destabilisierung der Dispersion führen.

Es bestand weiterhin die Aufgabe, die Entfernung überschüssiger Metallionen aus den wässrigen Beschichtungsbädern einer kontinuierlichen Kontrolle der Elektrolyt-Konzentration dieser Bäder anzupassen, d. h. die Abtrennung überschüssiger Metallionen erst dann zu beginnen, wenn ihre Konzentration in den Beschichtungsbädern einen Wert überschreitet, der die Gefahr

einer Destabilisierung der Dispersionen mit sich bringt. Damit sollte einer Anpassung an die jeweiligen Gegebenheiten optimal Sorge getragen und die nur in Gegenwart von Metallionen mögliche Abscheidung der Harzschichten auf den Metalloberflächen nicht gestört werden.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die gewünschte Kontrolle des Elektrolythaushaltes wässriger saurer, organische Beschichtungsmaterialien enthaltender Bäder in einfacher Weise dadurch möglich ist, dass man zur Membranfiltration, beispielsweise zur Ultrafiltration oder «Crossflow-Mikrofiltration», geeignete Filtrationsmodule zur selektiven Abtrennung unerwünschter Beschichtungsbad-Bestandteile verwendet. Dabei musste der Erkenntnis Rechnung getragen werden, dass es zwar grundsätzlich möglich ist, die störenden Fremdionen durch Ultrafiltration aus dem Beschichtungsbad zu entfernen, die unmittelbare Anwendung der üblichen Ultrafiltrationsverfahren jedoch mit erheblichen Problemen behaftet ist, da bei diesem Verfahren

a) durch turbulente Strömungen in den verwendeten Pumpen sowie Rohr- oder Plattenmembranen Scherkräfte entstehen, die zum Koagulieren der Dispersionen führen und

b) hohe Druckdifferenzen und Strömungsgeschwindigkeiten auftreten, welche ebenfalls eine destabilisierende Wirkung auf die Dispersion haben.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Steuerung des Elektrolytgehaltes wässriger Harzdispersionen mittels Membranfiltration, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man gegebenenfalls kontinuierlich und unter Einbezug an sich bekannter Mess-, Regel- und/oder Dosierinstrumente semipermeable Filtermodule mit durchschnittlichen Porenweiten, die geringer sind, als die durchschnittliche Mizellengrösse der organischen Komponenten der wässrigen Harzdispersionen, Innendurchmessern von 0,05 bis 1,0 cm und Längen der Filtermodule von 0,1 bis 10 m pro 10 l Badvolumen mit den wässrigen Harzdispersionen in Kontakt bringt, die Filtermodule mit Wasser durchströmt, wobei man das Wasser in einem separaten geschlossenen Kreislauf führt und durch Saugen oder Pumpen des Wassers einen hydrostatischen Druck auf die äussere, der Harzdispersion zugewandte Membranfläche von 40 bis 500 mbar erzeugt, den wässrigen Harzdispersionen Wasser einschliesslich abzutrennender Fremdionen bis zu einem gewünschten Wert entzieht und in der wässrigen Umlaufphase anreichert und den Verlust an Wasser und erwünschten Elektrolyten in den wässrigen Harzdispersionen durch Zugabe der jeweiligen Komponenten ausgleicht.

Im Gegensatz zu den üblicherweise angewendeten Trennverfahren, z.B. der Ultrafiltration, wird also nicht die wässrige Harzdispersion durch das Filtermodul gepumpt, sondern Wasser, wobei bevorzugt vollentsalztes Wasser verwendet wird. Die durch die Strömung in den verwendeten Pumpen sowie durch die für die Ultrafiltration

notwendigen hohen Drücke entstehenden Scherkräfte, die zu einer Destabilisierung der Dispersion führen können, treten also nicht auf.

Als Filtermodule werden hochporöse semipermeable Mikrofiltrationsmembranen bevorzugt in Rohrform verwendet, die von innen mit Wasser durchströmt werden. Das Membranmaterial besteht aus einem gegen Laugen und Säuren im gesamten pH-Bereich sowie gegen eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteln beständigen Polyolefin, z.B. aus Polypropylen. Bevorzugt werden Accurel®-Membranen verwendet, die als Rohre hergestellt und zu Filtrationsmodulen mit semipermeablen Rohrwänden verarbeitet werden. Die Membranen sind selbsttragend und widerstehen ohne Stützmaterialien allen mechanischen Belastungen während der Filtration. Das erfindungsgemässe Verfahren ist jedoch nicht auf Membranen in Rohrform beschränkt; vielmehr können durch aus den genannten Materialien hergestellt Membranen mit anderer Geometrie, beispielsweise Membranen in Quader- oder Zylinderform oder Filterkerzen, verwendet werden.

Die rohrförmigen Membranen für die Filtermodule weisen durchschnittliche Porenweiten auf, die geringer sind als die durchschnittliche Mizellengrösse der organischen Komponenten der wässrigen Harzdispersionen. Dies ist deswegen notwendig, damit nicht organische Komponenten der wässrigen Harzdispersionen die Membranfläche durchdringen können. Die durchschnittliche Porengrösse liegt bevorzugt bei 0,17 µm, besonders bevorzugt bei 0,1 µm. Filtermodule, deren Membranen diese durchschnittliche Porengrösse aufweisen, können nicht durch organische Bestandteile der wässrigen Harzdispersionen verstopft werden. Badbestandteile, die sich auf der äusseren Modul-Fläche absetzen, lassen sich mit an sich bekannten Rückspültechniken bequem entfernen oder nach Verwendung der Filtermodule leicht abspülen. Im Gegensatz dazu wurde bei Ultrafiltrationsverfahren aus dem Stand der Technik gefunden, dass durch die Scherkräfte des Filtrationsvorgangs die Dispersionen gebrochen waren und sich auf der Druckseite der Filtermodule ein hartes Koagulat abgesetzt hatte, das nicht wieder zu entfernen war.

Die Länge der semipermeablen rohrförmigen Filtermodule, die bevorzugt verwendet werden, kann in Abhängigkeit vom Volumen des wässrigen Dispersions-Bades variiert werden, um eine effiziente Steuerung des Elektrolyt-Gehaltes zu erzielen. Erfindungsgemäss werden Filtermodule mit einer Länge verwendet, die zwischen 0,1 und 10 m pro 10 l Badvolumen liegt. Dabei weisen die Module einen Innendurchmesser von 0,05 bis 1,0 cm auf.

Die beschriebenen Rohrmodule aus Polypropylen, z.B. Accurel®-Membranen, werden in die wässrigen Harz-Dispersionen eingetaucht und ihre Enden mit einem oder mehreren getrennten Behältern verbunden, die bevorzugt vollentsalztes Wasser enthalten. Eine oder mehrere Pumpen werden dann so an das Filtermodul ange-

geschlossen, dass ein separater geschlossener Kreislauf zwischen dem Vorratswasser und dem Filtermodul zustande kommt. Diese Pumpen können entweder Saug- oder Druckpumpen sein, so dass das vollentsalzte Wasser entweder von der Modul-Austrittsseite angesaugt oder von der Modul-Eintrittsseite in das Modul eingepumpt wird. Ein Druckpumpen durch die Module von der Eintrittsseite her muss unter Fließgeschwindigkeiten erfolgen, die gewährleisten, dass der resultierende Staudruck geringer ist als der auf der Aussenfläche der Module lastende statische Druck. Dieser ist u.a. von der Eintauchtiefe der Module in das Bad abhängig. Ein höherer Staudruck würde zu einem Durchtritt von Wasser aus dem geschlossenen Kreislauf in die Harzdispersion führen.

Sind höhere Filtrationsleistungen erforderlich, die eine höhere Strömungsgeschwindigkeit des Umlaufwassers bedingen, wird das Kreislaufwasser vorteilhaft durch das Filtermodul gesaugt, so dass ein für eine effiziente Abtrennung der Metallionen ausreichendes Druckgefälle aufgebaut wird.

Durch die Strömung in dem rohrförmigen Filtermodul nimmt der hydrostatische Druck innerhalb des Moduls ab. Je nach Leistung der Pumpen steigt der Druck auf die äussere, der wässrigen Harzdispersion zugewandte Membranfläche auf Werte von 40 bis 500 mbar an. Beispielsweise liegt die Druckdifferenz bei einem rohrförmigen Filtermodul von 290 cm Länge und einem Innendurchmesser von 0,55 cm bei einem Durchflussvolumen von $20 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 47,4 mbar, bei $60 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 200 mbar und bei $100 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 410 mbar.

Im Bestreben, diesen Druckunterschied auszugleichen, treten niedermolekulare Bestandteile, für die die Membran der Filtermodule durchlässig ist, aus der sauren wässrigen Harzdispersion in das Innere der Module ein und werden mit dem Wasserstrom fortgespült. Niedermolekulare Dispersions-Bestandteile, die die Membran durchtreten können, sind in erster Linie Wasser sowie Fremdionen, wie Fe^{3+} , H^+ , F^- , PO_4^{3-} und SO_4^{2-} . Höhermolekulare Bestandteile der wässrigen Harzdispersionen, wie z.B. Harz-Netzmittel-Mizellen, durchtreten die Membran nicht, da – wie oben erwähnt – die durchschnittliche Porengrösse der verwendeten Membranen einen Wert hat, der kleiner ist als die durchschnittliche Mizellengrösse der zu behandelnden Harzdispersion.

Auf diesem Wege werden der wässrigen Harzdispersion Wasser sowie in der wässrigen Phase gelöste Ionen entzogen und in der wässrigen Umlaufphase angereichert. Der Abtrennvorgang kann solange fortgeführt werden, bis vor allem der Wert an Fremdionen in der wässrigen Harzdispersion den gewünschten Wert erreicht. Beispielsweise kann aus wässrigen Harzdispersionen, die für die ACC-Beschichtung verwendet werden sollten, der Gehalt an Eisen(III)-Ionen auf einen Wert gesenkt werden, der eine destabilisierende Wirkung der Metallionen auf die Harzdispersion unmöglich macht. Dieser Wert liegt z.B. bei 1,5 bis 4,5 g Fe(III) pro Liter Badlösung. Die

Kontrolle des Elektrolytgehaltes kann entweder dadurch erfolgen, dass der Wert an Elektrolyten in der wässrigen Harzdispersion oder der Wert an Elektrolyten in der wässrigen Umlaufphase bestimmt wird. Dabei ist zu beachten, dass der Verlust an Wasser und erwünschten Elektrolyten in der wässrigen Harzdispersion durch Zugabe der jeweiligen Komponenten, z.B. Wasser und/oder Mineralsäure, wie beispielsweise Fluorwasserstoffsäure etc., wieder dem gewünschten Wert angepasst wird.

Das beschriebene Verfahren zur Steuerung des Elektrolytgehaltes wässriger Harzdispersionen mittels Membranfiltration wird gegebenenfalls kontinuierlich und unter Einbezug an sich bekannter Mess-, Regel- und/oder Dosierinstrumente durchgeführt. Das bedeutet, dass der Gehalt an nicht erwünschten Fremdionen, z.B. Eisen(III)-Ionen, in der wässrigen Harzdispersion kontinuierlich bestimmt und anhand des Ergebnisses die Durchflussmenge an vollentsalztem Wasser durch die rohrförmigen Filtermodule gesteuert wird. Der Verlust an Wasser und in den wässrigen Harzdispersionen erwünschten Elektrolyten wird durch automatische Zudosierung der notwendigen Komponenten, wie vollentsalztem Wasser, Säure etc., ausgeglichen.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Steuerung des Elektrolytgehaltes wässriger Harzdispersionen wird bevorzugt auf Dispersionen angewendet, die in der Technik des ACC-Verfahrens verwendet werden und deren Gehalt an Metall-Ionen unterhalb eines gewissen Schwellenwertes gehalten werden muss, damit die Dispersionen nicht dadurch instabil werden, dass Metallionen die Wirkung oberflächenaktiver Substanzen, wie anionischer und nichtionischer Netzmittel, kompensieren. Die Kontrolle des Gehaltes an derartigen Badbestandteilen erfolgt vorteilhafterweise ohne Zugabe weiterer Fremdionen, die zwangsläufig den pH-Wert oder andere Badparameter nachteilig beeinflussen, was die erwünschte Ausbildung homogener Schutzschichten auf Metalloberflächen erschwert oder sogar verhindert. Dadurch, dass nicht die Harzdispersion des Beschichtungsbades, sondern die Reinigungsflüssigkeit durch die Filtermodule geführt wird, wird ausserdem auf einfache und überraschend effiziente Weise verhindert, dass mechanische Kräfte eine destabilisierende Wirkung auf die wässrigen Harzdispersionen ausüben.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Ein Bad enthielt 30 l eines autophoretischen Beschichtungssystems folgender Zusammensetzung:

5,4 kg einer anionischen stabilisierten Harzdispersion mit 33% Bindemittel

1,5 kg einer sauren wässrigen Eisen(III)-fluoridlösung

23,1 kg vollentsalztes Wasser

Dieses Bad enthielt 5,9% Bindemittel, 1698 ppm

Eisen und 0,2% freies Fluorid. Der pH-Wert des Bades betrug 2,9 und die Leitfähigkeit 2620 μS . Die durchschnittliche Mizellengrösse der verwendeten Dispersion betrug 0,15 μm .

In dieses Bad wurde ein Rohrmodul aus Polypropylen mit einer oberen Grenze der Porengrösse von 0,17 μm (Accurel®-Membran) und 0,05 m^2 Filterfläche eingetaucht.

In einem getrennten Behälter wurden 2080 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Eine Pumpe mit 6,2 $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$ Pumpenleistung wurde so an das Modul angeschlossen, dass ein Kreislauf zwischen dem Behälter für vollentsalztes Wasser und dem Modul hergestellt wurde. Die Pumpe saugte das vollentsalzte Wasser durch das Modul. Nach einer Behandlungszeit von 6,5 Std. wurde eine Gewichtszunahme des vorgelegten vollentsalzten Wassers um 2021 g festgestellt. Die Leitfähigkeit stieg von 6 μS auf 1411 μS , und der pH-Wert fiel von 6,8 auf 3,3. In dem vorgelegten vollentsalzten Wasser wurde ein Eisengehalt von 983 ppm festgestellt. In dem Beschichtungsbad war der Eisengehalt nach dem Ergänzen des Flüssigkeitsverlustes mit vollentsalztem Wasser von 1698 ppm auf 1508 ppm gesunken.

Beispiel 2

Ein in Beispiel 1 beschriebenes Beschichtungsbad wurde in der gleichen Anordnung mit einer Pumpenleistung von 55,3 $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$ betrieben. Nach 4,5 Std. betrug die Gewichtszunahme des vorgelegten vollentsalzten Wassers 1714 g. In dem Wasser des Vorlagebehälters wurden 849 ppm Eisen sowie ein Leitfähigkeitsanstieg von 5,3 μS auf 1237 μS gemessen.

Beispiel 3

Ein Bad mit 3 l Beschichtungsmittel gleicher Zusammensetzung, aber einem Eisengehalt von 3000 ppm, wurde gemäss Beispiel 1 mit einer Pumpenleistung von 64 $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$ betrieben.

Nach 4 Std. Behandlungszeit betrug die Gewichtszunahme des vorgelegten vollentsalzten Wassers 1300 g. In dem Beschichtungsbad war der Eisengehalt nach dem Ergänzen des Flüssigkeitsverlustes durch vollentsalztes Wasser von 3000 ppm auf 1743 gesunken.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Steuerung des Elektrolytgehaltes wässriger Harzdispersionen mittels Membranfiltration, dadurch gekennzeichnet, dass man gegebenenfalls kontinuierlich und unter Einbezug an sich bekannter Mess-, Regel- und/oder Dosierinstrumente,

a) semipermeable Filtermodule mit durchschnittlichen Porenweiten, die geringer sind als die durchschnittliche Mizellengrösse der organischen Komponenten der wässrigen Harzdispersionen, Innendurchmessern von 0,05 bis 1,0 cm und Längen der Filtermodule von 0,1 bis 10 m pro 10 l Badvolumen mit den wässrigen Harzdispersionen in Kontakt bringt,

b) die Filtermodule mit Wasser durchströmt, wo-

bei man das Wasser in einem separaten geschlossenen Kreislauf führt und durch Saugen oder Pumpen des Wassers einen hydrostatischen Druck auf die äussere, der Harzdispersion zugewandte Membranfläche von 40 bis 500 mbar erzeugt,

c) den wässrigen Harzdispersionen Wasser einschliesslich abzutrennender Fremdionen bis zu einem gewünschten Wert entzieht und in der wässrigen Umlaufphase anreichert und

d) den Verlust an Wasser und erwünschten Elektrolyten in den wässrigen Harzdispersionen durch Zugabe der jeweiligen Komponenten ausgleicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Filtermodule mit einer durchschnittlichen Porenweite von 0,17 μm , bevorzugt von 0,1 μm , verwendet.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man rohrförmige Filtermodule mit Längen von 0,1 m pro 10 l Badvolumen verwendet.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Filtermodule mit vollentsalztem Wasser unter Einstellung eines Druckgefälles zwischen Innen- und Aussenbereich des Moduls von 300 mbar durchströmt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Filtermodule und Vorratsbehälter für vollentsalztes Wasser mit einer Saugpumpe zu einem geschlossenen Kreislauf verbindet.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den Gehalt an Metallionen in wässrigen Harzdispersionen steuert, die für die Beschichtung von Metalloberflächen nach dem ACC-Verfahren («Autophoretic® Chemical Coating») geeignet sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Gehalt an Eisen(III)-Ionen steuert und auf eine Menge von 1,5 bis 4,5 g Fe^{3+} pro Liter Badlösung einstellt.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Verlust an Wasser und Säure in den wässrigen Harzdispersionen durch Zugabe von vollentsalztem Wasser und Mineralsäure ausgleicht.

Claims

1. A process for controlling the electrolyte content of aqueous resin dispersion by membrane filtration, characterized in that

a) semipermeable filter modules having average pore diameters which are smaller than the average micelle size of the organic components of the aqueous resin dispersions, internal diameters of from 0.05 to 1.0 cm and lengths of the filter modules of from 0.1 to 10 m per 10 l of bath volume are brought into contact with the aqueous resin dispersions,

b) water flows through the filter modules, the water flowing in a separate closed circuit and a hydrostatic pressure of from 40 to 500 mbar being applied to the outer membrane surface facing the

resin dispersion by suction or pumping of the water,

c) water - together with foreign ions to be separated - is removed from the aqueous resin dispersions to a certain level and enriched in the aqueous recirculation phase and

d) the loss of water and desired electrolyte from the aqueous resin dispersions is made up by addition of the respective components, steps a), b), c) and d) optionally being carried out continuously using measuring, regulating and/or metering instruments known per se.

2. A process as claimed in Claim 1, characterized in that filter modules having an average pore diameter of 0.17 μm and preferably of 0.1 μm are used.

3. A process as claimed in Claims 1 and 2, characterized in that tubular filter modules having lengths of 0.1 m per 10 l of bath volume are used.

4. A process as claimed in Claims 1 to 3, characterized in that fully deionized water flows through the filter modules with a pressure gradient of 300 mbar being adjusted between the inside and outside of the module.

5. A process as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the filter modules and storage vessel for fully deionized water are connected by a suction pump to a closed circuit.

6. A process as claimed in Claims 1 to 5, characterized in that the content of metal ions in aqueous resin dispersions suitable for coating metal surfaces by the ACC («Autophoretic® Chemical Coating») process is controlled.

7. A process as claimed in Claim 6, characterized in that the content of iron(III) ions is controlled and adjusted to a value of from 1.5 to 4.5 g of Fe^{3+} per liter of bath solution.

8. A process as claimed in Claims 1 to 7, characterized in that the loss of water and acid in the aqueous resin dispersions is made up by the addition of fully deionized water and mineral acid.

Revendications

1. Procédé pour la régulation de la teneur en électrolytes de dispersions aqueuses de résine au moyen de filtration sur membrane, caractérisé en ce que, éventuellement en continu et avec introduction d'instruments de mesure, de régulation et/ou d'appareils doseurs, connus en soi, a) on met en contact avec les dispersions aqueuses de résine, des éléments filtrants semi-perméables ayant des largeurs moyennes de

pores qui sont plus faibles que la taille moyenne des micelles des composants organiques des dispersions aqueuses de résine, de diamètres internes allant de 0,05 à 1,0 μm et des longueurs des éléments filtrants allant de 0,1 à 10 m par 10 litres de volume de bain,

b) on fait passer de l'eau dans les éléments filtrants, en envoyant l'eau dans un circuit fermé séparé, et en engendrant, par aspiration ou par pompage de l'eau, une pression hydrostatique de 40 à 500 mbars sur la face externe de la membrane faisant face à la dispersion de résine,

c) on extrait hors des dispersions aqueuses de résine, jusqu'à une valeur désirée, de l'eau contenant des ions étrangers à séparer, et on les concentre dans la phase aqueuse en circulation, et

d) on compense la perte en eau et en électrolytes désirés dans les dispersions aqueuses de résine, par addition des composants respectifs.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des éléments filtrants ayant une largeur moyenne de pores de 0,17 μm , de préférence de 0,1 μm .

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on utilise des éléments filtrants tubulaires ayant des longueurs de 0,1 m pour 10 litres de volume de bain.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on fait passer de l'eau désionisée dans les éléments filtrants, avec établissement d'une chute de pression entre la zone interne et la zone externe de l'élément égale à 300 mbars.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on relie les éléments filtrants et le réservoir d'eau désionisée, en un circuit fermé, au moyen d'une pompe aspirante.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on règle la teneur en ions métalliques de dispersions aqueuses de résine qui sont appropriées au revêtement de surfaces métalliques selon le procédé ACC («Autophoretic® Chemical Coating»).

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on règle la teneur en ions ferriques et l'ajuste, à une quantité de 1,5 à 4,5 g de Fe^{3+} par litre de solution de bain.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on compense la perte en eau et en acide dans les dispersions aqueuses de résine, par addition d'eau désionisée et d'acide minéral.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

6