



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 871 802 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(21) Anmeldenummer: **96930151.4**

(22) Anmeldetag: **02.09.1996**

(51) Int Cl.7: **C25D 13/24**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP96/03845

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/11211 (27.03.1997 Gazette 1997/14)

(54) **VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG DER BEI DER KATHODISCHEN
ELEKTROTAUHLACKIERUNG FREIGESETZTEN SÄURE**

METHOD OF REMOVING ACID FORMED DURING CATHODIC ELECTRODIP COATING

PROCEDE PERMETTANT D'ELIMINER L'ACIDE DEGAGE PENDANT LE TREMPAGE
ELECTROPHORETIQUE CATHODIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **18.09.1995 DE 19534534**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.1998 Patentblatt 1998/43

(73) Patentinhaber: **BASF Coatings AG**
48165 Münster (DE)

(72) Erfinder:
• **ARLT, Klaus**
D-48308 Senden (DE)

• **HEIL, Udo**
D-59199 Bönen (DE)
• **GROSSE-BRINKHAUS, Karl-Heinz**
D-48301 Nottuln (DE)

(74) Vertreter: **Fitzner, Uwe, Dr. et al**
Dres. Fitzner & Münch
Rechts- und Patentanwälte
Lintorfer Strasse 10
40878 Ratingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 3 682 814 **US-A- 4 879 013**

EP 0 871 802 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung der bei der kathodischen Elektrotacklackierung während der Abscheidung des Lackfilms freigesetzten Säure aus dem Elektrotackbad.

[0002] Bei der kathodischen Elektrotacklackierung wird das zu lackierende Substrat in ein wäßriges Elektrotackbad getaucht und als Kathode geschaltet. Nach Anlegen der Spannung scheidet sich auf dem Substrat Lackfilm ab. Bei den eingesetzten Lacken handelt es sich um Polymere, die durch Protonierung in eine wasserdispergierbare Form überführt worden sind. Die Protonierung wird überwiegend durch Zugabe von schwachen organischen Säuren erreicht. Diese Säuren reichern sich im Bereich der Anode an, wenn während der Lackabscheidung das kationische Lackbindemittel neutralisiert wird und der verbrauchte Lack nach und nach durch neuen, protonierten Lack ersetzt wird. Zur Steuerung des pH-Wertes des Elektrotackbades muß daher die Säure aus dem Bad entfernt werden. Dies erfolgt üblicherweise über den sogenannten Anolytkreislauf. Der Anolytkreislauf setzt zunächst voraus, daß die Anode durch ein Diaphragma oder eine Membran vom übrigen Elektrotackbad getrennt ist. Diese Membran ist in der Regel eine Anionentauschermembran, die nur einen Fluß von Anionen, d.h. im vorliegenden Fall Säureresten, in Richtung auf die Anode durchläßt. Lackbindemittel und Pigmente werden dagegen zurückgehalten. Durch den Anolytkreislauf wird mit Säure angereicherter Elektrolyt dem Anodenkompartiment entnommen, im allgemeinen als Abwasser verworfen, und durch Wasser ersetzt. Neben dem Anolytkreislauf enthalten Elektrotackbäder in der Regel einen Ultrafiltrationskreislauf. Dieser entnimmt direkt Badflüssigkeit und führt diese einer Ultrafiltration zu, um sich im Bad anreichernde Lösemittel und andere niedermolekulare Komponenten des Lackes abzutrennen. Lackbindemittel und Pigmente werden dagegen zurückgehalten und dem Bad wieder zugeführt. Für weitere Einzelheiten zum Stand der Technik sei auf die Literatur verwiesen (z.B. "farbe + lack", 2/1981, S. 94ff).

[0003] Bezüglich der Entfernung der sich im Bad anreichernden Säure wird in der US-A 3,682,814 vorgeschlagen, wenigstens einen Teil hiervon durch Oxidation an der Anode abzubauen. Dabei kommen zur effektiven Durchführung der Oxidation unterstützende Maßnahmen in Betracht wie eine Erwärmung der Anodenzone oder der Zusatz einer Katalysatorlösung. Zusätzlich sollen mit Platin, Platinoxid und anderen Edelmetallen, Chromaten, Manganaten, Vanadaten, Molybdaten, Kobalt, Nickel, Chrom und Oxiden dieser Metalle und anderen Schwermetallen beschichtete Anoden eingesetzt werden. Die bei dem Vorgehen gemäß der US-A 3,682,814 besonders bevorzugte Säure ist Ameisensäure. Dies hat seinen Grund darin, daß bei der oxidativen Zersetzung der Ameisensäure zu Kohlendioxid und Wasser zwei Ladungseinheiten pro zersetztem Molekül verbraucht werden. Die im Bad vorhandene Säure kann daher auf elektrochemischem Wege mit einem theoretischen Maximum von 50 % zersetzt werden. Andere in Elektrotacklackbädern gebräuchliche Säuren benötigen für die anodische Oxidation zu Kohlendioxid und Wasser mehr Ladungseinheiten pro Molekül und haben daher entsprechend geringere theoretische Maximalwerte. Mit dem in der US-A 3,682,814 angegebenen Verfahren kann gemäß des dortigen Beispiels 1 etwa 40 % - von theoretisch maximal möglichen 50 % - der an der Anode neutralisierten Ameisensäure zersetzt werden. Nachteilig bei dem genannten Verfahren ist die mangelnde Stabilität der verwendeten Anoden. Außerdem werden Anode und Kathode durch eine Membran getrennt, da für eine besonders effiziente Umsetzung im Anodenraum andere Temperaturen und pH-Bedingungen herrschen als im Kathodenraum.

[0004] Die DE-44 09 270 schlägt ebenfalls die anodische Oxidation der eingesetzten Säure vor. Wie bereits in der US-A 3,682,814 bevorzugt, wird auch hier als Säure im wesentlichen, d.h. zu über 90 %, Ameisensäure eingesetzt. Als theoretisch mögliche Anodenmaterialien werden Platin bzw. platinisierte Edelstahl-Elektroden, platinisierte Titan-Elektroden, platinisierte Graphit-Elektroden, Ruthenium-dotierte Edelstahl-Elektroden oder Mischoxid-dotierte Elektroden aus Edelstahl, Titan oder Graphit genannt. Im Gegensatz zur US-A 3,682,814 werden jedoch keine Meßergebnisse und keine Zahlenwerte für die erreichten Abbauraten genannt.

[0005] Hinsichtlich der in elektrochemischen Prozessen einsetzbaren Elektroden sind aus der deutschen Patentschrift 15 71 721 Elektroden bekannt, die u.a. als Anode zur Durchführung der Chloralkali-Elektrolyse eingesetzt werden. Zur Vermeidung von Verlusten und der Verbesserung der Widerstandsfähigkeit der Elektroden werden Oxide des Platins, Iridiums, Rhodiums, Palladiums, Rutheniums, Mangans, Bleis, Chroms, Kobalts, Eisens, Titans, Tantals, Zirkons oder des Siliziums eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete der genannten Elektroden sind die Elektrodialyse und die Elektrotacklackierung.

[0006] Aus der deutschen Patentschrift 16 71 422 ist ferner die Verwendung einer Anode aus einem Titankern und einer mindestens einen Teil der Kernoberfläche bedeckenden Mischbeschichtung aus einem gegen den Elektrolyten und die Elektrolyseprodukte widerstandsfähigen Material aus Rutheniumoxid und Titanoxid zur Alkalichlorid-Elektrolyse bekannt. Diese Anoden zeigen eine wesentlich niedrigere Überspannung und sind gleichzeitig dimensionsstabil. Aufgrund dieser Eigenschaften konnten Zellkonstruktionen, z.B. Membranzellen entwickelt und so die Leistungsfähigkeit der bis dahin bekannten Quecksilber- und Diaphragmazellen gesteigert werden.

[0007] In der deutschen Offenlegungsschrift 34 23 605 werden Verbundelektroden aus elektrisch leitendem Kunststoff und teilweise darin eingepreßten katalytischen Teilchen (Trägerteilchen mit aufgebrachtem Katalysator) und Verfahren zu deren Herstellung beschrieben. Sie können als Sauerstoffanode zum Beispiel bei der elektrolytischen Ge-

winnung von Metallen aus wäßrigen Lösungen eingesetzt werden. Als weitere Einsatzgebiete werden die Elektrodialyse und die Elektrotauchlackierung genannt.

[0008] In der europäischen Patentschrift 0 296167 (*äquivalent zu US-A 4 879 013*) wird ebenfalls der Einsatz von vergleichbaren Elektroden (sog. "Dimensionsstabile Anoden DSA") in der kathodischen Elektrotauchlackierung beschrieben. Diese werden während des elektrophoretischen Beschichtungsvorgangs weder aufgelöst noch zerstört unter den dort vorausgesetzten Bedingungen des Elektrotauchvorganges, d.h. in bezug auf Lackformulierung, Stromdichte, pH-Wert und dem zersetzenden Einfluß von Chlor. *Bezüglich der Entfernung von sich anreichernden Komponenten, insbesondere von Säure, im Elektrotauchlackbad wird die Verwendung eines Anolytkreislaufes bevorzugt, welcher periodisch gespült wird.*

[0009] Auch im Bereich der Abwasserbehandlung wurden verschiedene Elektroden für den oxidativen Stoffabbau getestet und eingesetzt. Dabei wurde insbesondere gefunden, daß Elektroden mit einer Beschichtung aus Zinnoxid (SnO_2) eine hohe Effizienz beim elektrochemischen Abbau organischer Stoffe haben. Diese Elektroden wurden insbesondere auch im Vergleich zu konventionellen Elektroden getestet, z.B. den oben genannten DSA-Elektroden (Stukki, Kötzt, Carcer, Suter: "Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes, Part II: Anode performance and applications", Journal of Applied Electrochemistry 21 (1991), 99-104; Comninellis: "Traitement des eaux résiduaires par voie électrochimique", gwa 11/92, 792-797; Comninellis: "Electrochemical treatment of waste water containing phenol", Electrochemical Engineering and the Environment 92, Symposium Series No. 127, 189-201).

[0010] Die vorliegende Erfindung hat sich nunmehr die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Entfernung der bei der kathodischen Elektrotauchlackierung während der Abscheidung des Lackfilms freigesetzten Säure zur Verfügung zu stellen, das die Zahl der notwendigen Spülvorgänge über den Anolytkreislauf zur Entfernung von Säure und möglichen Abbauprodukten der Säure reduziert bzw. das ganz ohne den Anolytkreislauf auskommt.

[0011] Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, daß freigesetzte Säure *in Form von Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und/oder Dimethylolpropionsäure*, vorzugsweise Ameisensäure, durch Oxidation an Anoden entfernt wird, die mit einer Schicht aus Ruthenium-, Iridium oder Zinnoxid oder einer Mischung dieser Oxide beschichtet sind. Mit dem erfindungsgemäßen Vorgehen konnten über 49 % der im Bad vorhandenen Säure oxidativ zersetzt werden. Dies entspricht fast dem theoretischen Maximalwert von 50 % und verbessert erheblich die in der US-A 3,682,814 genannten Werte von ca. 40 %. Durch diese gesteigerte Effizienz kann die Zahl der notwendigen Spülvorgänge zur Entfernung der Säure über den Anolytkreislauf verringert werden. Ferner weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Elektroden gegenüber dem Medium eine höhere chemische Stabilität auf.

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, andere Säuren als die Ameisensäure, *nämlich Essigsäure, Milchsäure und/oder Dimethylolpropionsäure*, einzusetzen. Diese sind jedoch aufgrund ihres geringeren theoretischen Maximalwertes für die elektrochemische Abbaubarkeit im allgemeinen ungünstiger. So kann z.B. Milchsäure nur zu ca. 35 % elektrochemisch abgebaut werden.

[0012] Überraschenderweise kann sogar auf den Anolytkreislauf vollständig verzichtet werden, d.h. die erfindungsgemäßen Elektroden können direkt in das Elektrotauchbad eingesetzt werden und Anoden- und Kathodenraum müssen nicht mehr durch eine Membrane voneinander getrennt werden. In diesem Falle werden erfindungsgemäß zusätzliche Verfahren zum Abbau des Säuregehaltes eingesetzt. Dabei handelt es sich vorzugsweise um an sich bekannte Membranverfahren. Diese setzen vorzugsweise am Ultrafiltrat an, denn hierin sind die höhermolekularen Lackbestandteile bereits nicht mehr vorhanden. Als Membranverfahren geeignet sind z.B. Verfahren mittels Dialyse, Osmose, Umkehrosmose, Elektrodialyse oder eine weitere nachgeschaltete Ultrafiltration. Derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in der DE-4409270, EP-262 419, US-4,971,672 oder US-5,091,071.

Wie das unten angegebene Beispiel 2 zeigt, können unter diesen Voraussetzungen, d.h. ohne Anolytkreislauf, ca. 65-70 % der Säure aus dem Bad entfernt werden. Die verbleibenden 30-35 % Säure können über ein Membranverfahren, z.B. Elektrodialyse, ausgetragen werden. Selbstverständlich ist ein Einsatz derartiger weiterer Maßnahmen auch in Bädern mit einem Anolytkreislauf möglich.

[0013] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Elektrotauchlackbäder eingesetzt, die als Bindemittel kationische Gruppen aufweisende Kunstharze enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um protonierte Umsetzungsprodukte aus epoxidgruppenhaltigen Kunstharzen und Aminen. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und Dimethylolpropionsäure. Ganz bevorzugt wird der Einsatz von Ameisensäure. Die genannten Säuren werden an der Anode zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert.

[0014] Das Substrat der erfindungsgemäßen Elektroden kann aus Metall oder leitfähigem Kunststoff bestehen. Vorzugsweise handelt es sich bei den Metallen um Titan, Tantal, Niob oder einer Legierung dieser Metalle. In Betracht kommt z.B. eine Legierung aus Titan und 1 bis 15 Gew.% Molybdän. Als Substrat besonders bevorzugt wird Titan.

[0015] Die auf den erfindungsgemäß eingesetzten Anoden aufgebraute Schicht aus Ruthenium-, Iridium- oder Zinnoxid bzw. einer Mischung dieser Oxide weist vorzugsweise eine Schichtdicke von 0,01 bis 10 µm auf. Ein besonders bevorzugter Bereich ist 0,1 - 7 µm.

[0016] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer mit einer Schicht aus Zinnoxid beschichteten Anode zur Entfernung der bei der kathodischen Elektrotauchlackierung während der Abscheidung des Lackfilms freigesetzten

Säure mittels Oxidation. Vorzugsweise handelt es sich bei der Säure um Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und/oder Dimethylolpropionsäure. Angesichts des Standes der Technik war es überraschend, daß mit einer Elektrode, deren Beschichtung Zinnoxid enthält, der beobachtete hohe Säureabbau eintritt.

[0017] Im folgenden werden Versuchsbeispiele mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben, die insbesondere die Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik belegen.

Beispiel 1

Effizienz des anodischen Abbaus von Ameisensäure in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial.

[0018] In einem rechteckigen Gefäß ($L \times B \times H = 20 \times 10 \times 20$ cm), bestückt mit einer Edelstahl-Kathode, wurden 2,5 l einer wäßrigen Ameisensäure-Lösung (ca. 0,2 mol/l) an verschiedenen Anodenmaterialien oxidiert. Die Stromdichte betrug 5 mA/cm², bei einer Elektrolyttemperatur von 25-30°C. Nach jeweils 0,2 F/mol (bezogen auf Ameisensäure) wurde der Säuregehalt potentiometrisch bestimmt. Nach 1 F/mol wurde der Versuch abgebrochen und der Säureabbau und die Stromausbeute bzw. Wirkungsgrad der anodische Säureoxidation bestimmt.

$$\text{Säureabbau} = (c_0 - c_t) / c_0$$

c_0 = Säurekonzentration vor Versuchsbeginn

c_t = Säurekonzentration zum Zeitpunkt t der Probennahme bzw. nach Versuchsende

[0019] Bei der Bestimmung der Stromausbeute (Wirkungsgrad) wird der theoretisch notwendige Ladungsverbrauch von 2 F/mol Säure für die Umwandlung der Ameisensäure in CO₂ berücksichtigt:

$$\text{Wirkungsgrad} = (c_0 - c_t) / c_0 * Q_0 / Q_t$$

Q_0 = Theoretischer Ladungsverbrauch, d.h. 2 F/mol

Q_t = tatsächlicher Ladungsverbrauch

[0020] Als Anoden (jeweils 10 x 10 cm) wurden eingesetzt:

- a. Edelstahl (1.4401)
- b. RuO₂-beschichtetes Titanblech
- c. IrO₂-beschichtetes Titanblech
- d. SnO₂-beschichtetes Titanblech

[0021] Die nachfolgende Tabelle gibt die Meßergebnisse wieder. Hieraus ist ersichtlich, daß mit den erfindungsgemäßen Anoden ein Wirkungsgrad von 93,7 bis 98,8% erzielt wird im Vergleich zu 86,9% mit herkömmlichen Edelstahl-elektroden.

Das theoretische Maximum von 50% elektrochemisch abgebauter Säure wird mit 48,2 bis 49,2% fast erreicht.

Ladungs- verbrauch [F/mol]	Elektrodentyp											
	Edelstahl (1,4401)			RuO ₂			IrO ₂			SnO ₂		
	Säure- gehalt (mol/l)	Säure- abbau %	Wir- kungs- grad %	Säure- gehalt (mol/l)	Säure- abbau %	Wir- kungs- grad %	Säure- gehalt (mol/l)	Säure- abbau %	Wir- kungs- grad %	Säure- gehalt (mol/l)	Säure- abbau %	Wir- kungs- grad %
0,0	0,198			0,199			0,199			0,198		
0,2	0,181	8,6	85,9	0,178	10,6	105,5	0,181	9,0	90,5	0,181	8,6	85,9
0,4	0,165	16,7	83,3	0,16	19,6	98,0	0,16	19,6	98,0	0,161	18,7	93,4
0,6	0,146	26,3	87,5	0,141	29,1	97,2	0,139	30,2	100,5	0,14	29,3	97,6
0,8	0,127	35,9	89,6	0,122	38,7	96,7	0,118	40,7	101,8	0,123	37,9	94,7
1,0	0,111	43,9	87,9	0,103	48,2	96,5	0,101	49,2	98,5	0,102	48,5	97,0
Mittlerer Wirkungsgrad	86,9			98,8			97,8			93,7		

Tabelle zu Beispiel 1

Beispiel 2

Versuch zum Säureabbau in einer halbautomatischen Elektrottauchlackier-Anlage (Plate-coater)

[0022] Elektrottauchlackiermaterial:

A. Bindemitteldispersion (vgl. EP 074 634, Beispiel C, aber mit Ameisensäure neutralisiert)

Das folgende Beispiel zeigt die Herstellung eines kationischen Harzes, welches durch Ameisensäure neutralisiert ist. Bisphenol A, Bisphenol A Diglycidylether und ein Bisphenol A-Ethylenoxid Addukt werden zusammen erhitzt und bilden ein modifiziertes Polyepoxidharz. Hierzu wird ein blockiertes Isocyanat als Vernetzer gegeben. Anschließend erfolgt eine Umsetzung mit einem Gemisch aus sekundären Aminen. Das Harz wird teilweise mit Ameisensäure neutralisiert und in Wasser dispergiert.

Edukte	Gewichtsanteile
Epikote 828 ¹	682,44
Bisphenol A	198,36
Dianol 265 ²	252,70
Methylisobutylketon	59,66
Benzyltrimethylamin	3,67
Blockiertes Isocyanat ³	1011,28
Diketimin ⁴	65,41
Methylethanolamin	59,65
1-Phenoxy-2-Propanol	64,77
Ameisensäure 85%	32,92
Emulgatormischung ⁵	15,217
Entmineralisiertes Wasser	3026,63

¹ Flüssiges Epoxidharz hergestellt durch Reaktion von Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxidequivalentgewicht von 188. (Hersteller: Shell Chemicals)

² Ethoxiliertes Bisphenol A mit einer OH-Zahl von 222. (Hersteller: Akzo)

³ Polyurethan Vernetzer hergestellt aus Diphenylmethandiisocyanat, bei dem von 6 Molen Isocyanat zunächst 4,3 mit Butyldiglykol umgesetzt werden, und die verbleibenden 1,7 Mol mit Trimethylolpropan. Der Vernetzer liegt in einer 80%-igen Lösung aus Methylisobutylketon und Isobutanol (Gewichtsverhältnis 9:1) vor.

⁴ Diketimin aus der Umsetzung von Diethylenetriamin und Methylisobutylketon, 75%-ig in Methylisobutylketon

⁵ Mischung aus 1 Teil Butylglykol und 1 Teil eines tertiären Acetylenglykols (Surfynol 104, Hersteller: Air Products)

Das Epikote 828, Bisphenol A und Dianol 265 werden in einem Reaktor unter Stickstoffüberschleierung auf 130°C erhitzt. Dann werden 1,6 Teile des Benzyltrimethylamins (Katalysator) zugegeben, die Reaktionsmischung auf 150°C aufgeheizt und für ca. eine halbe Stunde zwischen 150 und 190°C gehalten und dann heruntergekühlt auf 140°C. Anschließend wird die restliche Menge Benzyltrimethylamin zugegeben und die Temperatur bei 140°C gehalten, bis sich nach ca 2,5 h ein Epoxid Equivalent Gewicht von 1120 einstellt. Direkt danach wird der Polyurethanvernetzer zugegeben und die Temperatur auf 100°C erniedrigt. Anschließend wird die Mischung der sekundären Amine zugegeben und die Reaktion für ca 1 h bei 115°C gehalten, bis eine Viskosität von ca. 6 dPas erreicht ist (50%-ige Anlösung in Methoxypropanol, ICI Kegel-Platte Viskosimeter). Nach Zugabe des Phenoxypropanols wird das Harz in dem Wasser, worin die Ameisensäure und die Emulgatormischung gelöst sind, dispergiert. Der Festkörper beträgt nach diesem Schritt 35%, er erhöht sich nach dem Abstreifen der niedersiedenden Lösungsmittel auf 37%. Die Dispersion ist durch eine Teilchengröße von ca 150 nm gekennzeichnet.

B. Reibharz (vgl. EP 505 445, Beispiel: Reibharz A 3)

In einem mit Rührwerk, Innenthermometer, Stickstoffeinlaß und Wasserabscheider mit Rückflußkühler ausgestatteten Reaktor werden 30,29 Teile eines Epoxidharzes auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht (EEW) von 188, ferner 9,18 Teile Bisphenol A, 7,04 Teile Dodecylphenol und 2,37 Teile Butylglykol vorgelegt. Man heizt auf 110°C auf, fügt 1,7 Teile Xylol zu und destilliert dieses unter schwachem Vakuum zusammen mit möglichen Wasserspuren wieder ab. Sodann gibt man 0,07 Teile Triphenylphosphin zu und heizt auf 130°C auf. Nach exothermer Wärmetönung auf 150°C läßt man bei 130°C noch 1 h nachreagieren. Das EEW der Reaktionsmischung liegt dann bei 860. Man kühlt und gibt währenddessen 9,91 Teile Butylglykol und 17,88 Teile eines Propylenglykoldiglycidylethers mit EEW 333 (DER 732, Dow Chemical) zu. Bei 90°C werden 4,23 Teile

2-2'-Anlinoethoxyethanol und 10 min. später 1,37 Teile N,N-Dimethylaminopropylamin zugefügt. Die Reaktionsmischung wird nach kurzzeitiger Exothermie noch für 2 h bei 90°C gehalten, bis die Viskosität konstant bleibt, und anschließend wird mit 17,66 Teilen Butylglykol verdünnt. Das Harz hat einen Festkörper von 69,8 % (gemessen 1 h bei 130°C) und eine Viskosität von 5,5 dPas (40 %-ig in Solvenon PM; Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C). Der Basengehalt liegt bei 0,88 meq/g Festharz (meq = milli equivalent = mmol Säure oder Base).

C. Pigmentpaste (vgl. EP 505 445, Beispiel: Pigmentpaste B 3, aber mit Ameisensäure neutralisiert)

Zur Herstellung der Pigmentpaste wurden zunächst 34,34 Teile entionisiertes Wasser, 0,38 Teile Ameisensäure (85-%ig) und 18,5 Teile Reibharz vorgemischt. Dann fügt man 0,5 Teile Ruß, 6,75 Teile Extender (ASP 200), 37,28 Teile Titandioxid (R 900) und 2,25 Teile Vernetzungskatalysator (DBTO) zu und mischt 30 min lang unter einem schnellaufendem Dissolverührwerk. Anschließend wird die Mischung in einer Labor-Rührwerkskugelmühle während 1 bis 1,5 h bis zu einer Hegman-Feinheit von kleiner 12 dispergiert und mit weiterem Wasser ggf. auf die gewünschte Verarbeitungviskosität eingestellt.

D. Elektrottauchlack

Für den kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlack werden 36,81 Teile der Bindemitteldispersion A mit 52,5 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt und in diese Mischung unter Rühren 10,69 Teile Pigmentpaste C eingetragen. Der Lack hat einen Festkörpergehalt von ca. 20% mit einem Aschegehalt von 25 %.

[0023] In der Plate-coater Anlage, ausgestattet mit Pumpenumwälzung, Temperiereinheit, einer angeschlossenen Ultrafiltrationsanlage, aber ohne separaten Anolytkreislauf, werden 81 des oben beschriebenen Elektrottauchlackmaterials eingefüllt.

[0024] Als Anode dient eine mit Iridiumoxid beschichtete Titanelektrode (Abmessungen 10 x 10 cm), die direkt in das Elektrottauchlackmaterial eintaucht.

[0025] In der Anlage werden Stahlbleche (Abmessungen ca. 10 x 20 cm) automatisch bei 28°C mit 280 V für 2 min beschichtet. Die Schichtdicke beträgt ca. 20 µm. Die Bleche werden nach der Beschichtung im Ultrafiltrat getaucht, um anhaftendes Lackmaterial abzuspuhlen und somit dem Tauchbecken zurückzuführen.

[0026] Nach jeweils 50 beschichteten Blechen wird das KTL-Material analysiert und mit Bindemittel und Pigmentpaste kompensiert.

[0027] Die meq-Säure Analysen zeigen die Entwicklung des Säuregehaltes in Abhängigkeit von der Kompensationsrate.

[0028] Figur 1 zeigt die Auftragung des meq-Säure-Gehaltes gegen den "Turnover" des KTL-Bades (ein Turnover-Wert von 1 bedeutet eine vollständige Kompensation des Bades). Zusätzlich ist die Entwicklung des Säuregehaltes bei 0 bzw 100 % Säureaustrag angedeutet.

Säureaustrag 0 % = Verdopplung des meq Säure Wertes nach 1 Turnover

Säureaustrag 100 = konstanter meq Säure Wert

[0029] Figur 2 zeigt den Säureaustrag, basierend auf dem meq-Säure Wert nach 0,3 Turnover (Die Basis 0,3 Turnover wurde gewählt, da zu diesem Zeitpunkt die Gleichgewichtseinstellung zwischen Bad und Ultrafiltrat nahezu erreicht ist.).

$$\text{Säureaustrag} = (\text{dTurnover} \times \text{meqSo} + \text{meqSo} - \text{meqSt}) / \text{dTurnover} \times \text{meqSo}$$

Hierin bedeutet:

dTurnover = aktueller Turnover-Wert = 0,3

meqSo = meq-Säure-Gehalt nach 0,3 Turnover (Basiswert, s.o.)

meqSt = aktueller meq-Säure-Gehalt

[0030] Fazit: Die Abbaurate bzw. Austragsrate stellt sich nach anfänglich höheren Werten (Gleichgewichtseinstellung) auf einen über die Versuchsdauer konstanten Wert von 65-70 % ein. Die Differenz zu 100 % Säureaustrag muß mit einer zusätzlichen Maßnahme wie z.B. der Elektrodialyse vorgenommen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung der bei der kathodischen Tauchlacklackierung während der Abscheidung des Lackfilms freigesetzten Säure,
wobei die Säure durch Oxidation an einer Anode abgebaut wird, die mit einer Schicht aus Ruthenium-, Iridium- oder Zinnoxid oder einer Mischung dieser Oxide beschichtet ist,
dadurch gekennzeichnet, daß
an der Anode Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und/oder Dimethylolpropionsäure oxidiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Oxidation in einem Anolytkreislauf stattfindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
in dem Elektrotauchbad Anode und Kathode nicht durch eine Membran voneinander getrennt sind, und daß neben der anodischen Oxidation eine weitere Säureabtrennung mit Hilfe eines Membranverfahrens stattfindet.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, daß
im Elektrotauchlackbad ein Ultrafiltrationskreislauf vorhanden ist und das Membranverfahren mit dem Ultrafiltrat durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Membranverfahren eine Dialyse, Elektrodialyse, Osmose, Umkehrosmose oder eine zweite Ultrafiltration ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Anoden in Elektrotauchlackbädern eingesetzt werden, die als Bindemittel kationische Gruppen aufweisende Kunstharze enthalten.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Kunstharze protonierte Umsetzungsprodukte aus epoxidgruppenhaltigen Kunstharzen und Aminen sind.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
Anoden eingesetzt werden, die als Substrat Metall oder leitfähigen Kunststoff enthalten, wobei als Metall vorzugsweise Titan, Tantal, Niob oder eine Legierung dieser Metalle wie z.B. Titan mit 1-15 Gew.-% Molybdän verwendet wird.
9. Verwendung einer mit einer Schicht aus Zinnoxid beschichteten Anode zur Entfernung der bei der kathodischen Elektrotauchlackierung während der Abscheidung des Lackfilms freigesetzten Säure mittels Oxidation.
10. Verwendung der Anode nach Anspruch 9 zur Oxidation von Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und/oder Dimethylolpropionsäure.

Claims

1. Method of removing the acid liberated in cathodic electrodeposition coating in the course of the deposition of the coating film, the acid being broken down by oxidation at an anode which is coated with a layer of ruthenium oxide, iridium oxide or tin oxide or with a mixture of these oxides, characterized in that formic acid, acetic acid, lactic acid and/or dimethylolpropionic acid are oxidized at the anode.
2. Method according to Claim 1, characterized in that the said oxidation takes place in an anolyte circuit.

3. Method according to Claim 1, characterized in that anode and cathode are not separated from one another by a membrane in the electrodeposition bath and in that in addition to the anodic oxidation a further separation of acid takes place with the aid of a membrane method.
- 5 4. Method according to Claim 3, characterized in that an ultrafiltration circuit is present in the electrodeposition coating bath and the membrane method is carried out with the ultrafiltrate.
5. Method according to either of Claims 3 and 4, characterized in that the membrane method is a dialysis, electrodi-
10 alysis, osmosis, reverse osmosis or a second ultrafiltration.
6. Method according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the anodes are employed in electrodeposition coating baths whose binders comprise synthetic resins that have cationic groups.
7. Method according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the synthetic resins are protonated reaction products
15 of epoxide-functional synthetic resins and amines.
8. Method according to one of Claims 1 to 7, characterized in that anodes are employed whose substrate comprises metal or conductive plastic, the metal used preferably being titanium, tantalum, niobium or an alloy of these metals such as titanium with 1-15% by weight molybdenum, for example.
- 20 9. Use of an anode coated with a layer of tin oxide to remove, by means of oxidation, the acid liberated in cathodic electrodeposition coating in the course of the deposition of the coating film.
10. Use of the anode according to Claim 9 to oxidize formic acid, acetic acid, lactic acid and/or dimethylolpropionic acid.
- 25

Revendications

1. Procédé d'élimination de l'acide libéré pendant le dépôt de la pellicule de peinture lors du trempage phorétique
30 cathodique,
l'acide étant décomposé par oxydation sur une anode, qui est revêtue d'une couche d'oxyde de ruthénium, d'oxyde d'iridium ou d'oxyde d'étain ou d'un mélange de ces oxydes,
caractérisé en ce que de l'acide formique, de l'acide acétique, de l'acide lactique et/ou de l'acide diméthylolpro-
35 pionique sont oxydés sur l'anode.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxydation a lieu dans un circuit d'anolyte.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'anode et la cathode ne sont pas séparées l'une de
40 l'autre par une membrane dans le bain d'immersion électrique, et qu'outre l'oxydation anodique, une séparation supplémentaire d'acide a lieu à l'aide d'un procédé par membrane.
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'un circuit d'ultrafiltration est présent dans le bain de trempage électrique et le procédé par membrane est réalisé avec l'ultrafiltrat.
- 45 5. Procédé suivant l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que le procédé par membrane est une dialyse, une électrodialyse, une osmose, une osmose inverse ou une deuxième ultrafiltration.
6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les anodes sont utilisées dans des bains de trempage électrique, qui contiennent comme liant des résines synthétiques présentant des groupements ca-
50 tioniques.
7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les résines synthétiques sont des produits de transformation protonés à partir de résines synthétiques contenant des groupements époxydes et d'amines.
- 55 8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on utilise des anodes qui contiennent comme substrat un métal ou une matière plastique conductrice, le titane, le tantale, le niobium ou un alliage de ces métaux comme par exemple du titane avec 1-15% en poids de molybdène étant de préférence utilisés.

EP 0 871 802 B1

9. Utilisation d'une anode revêtue d'une couche d'oxyde d'étain pour l'élimination de l'acide libéré pendant le dépôt de la pellicule de peinture lors du trempage phorétique cathodique électrique au moyen d'une oxydation.
10. Utilisation de l'anode suivant la revendication 9, pour l'oxydation de l'acide formique, de l'acide acétique, de l'acide lactique et/ou de l'acide diméthylolpropionique.

5

10

15

20

25

30

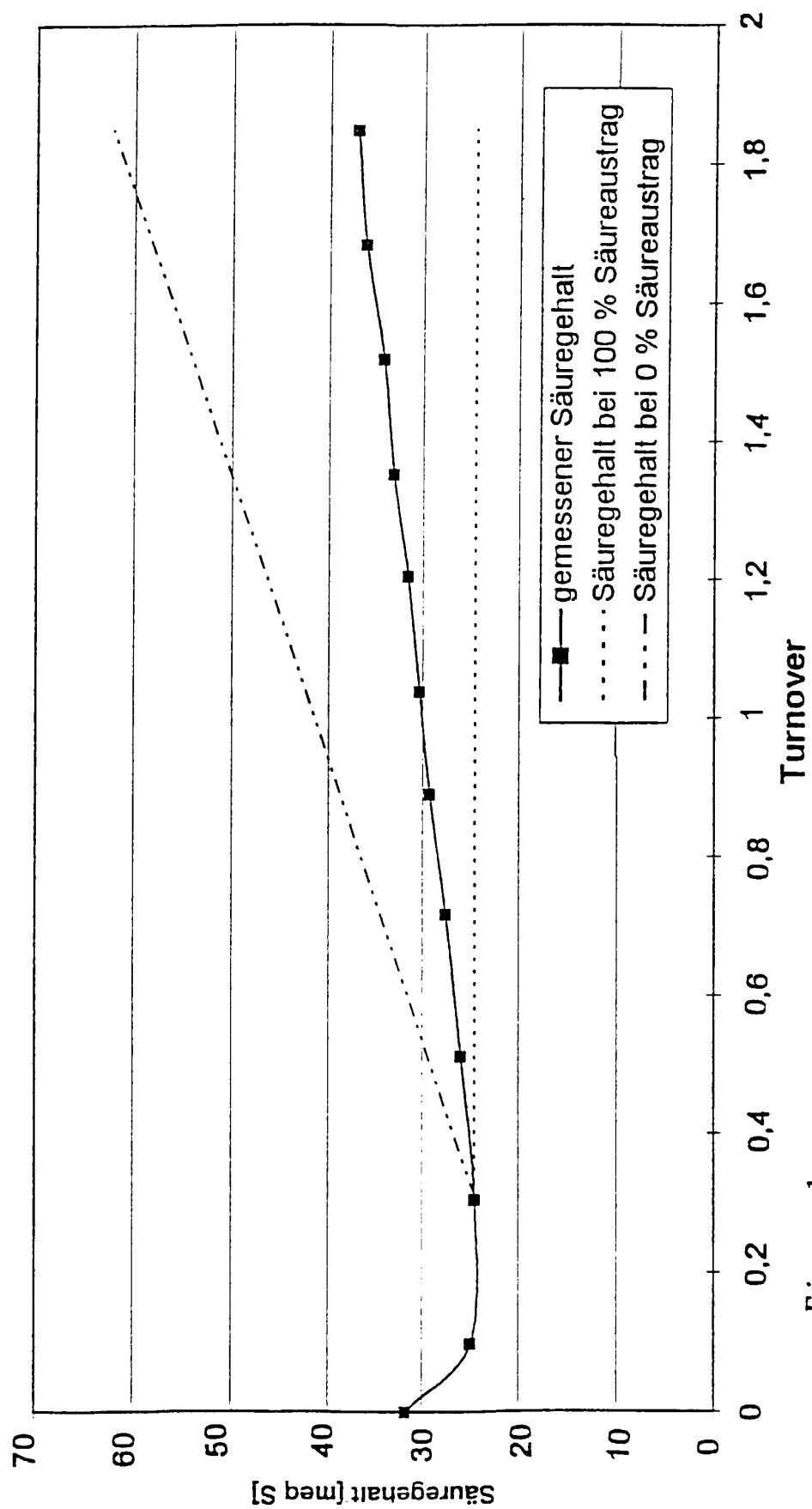
35

40

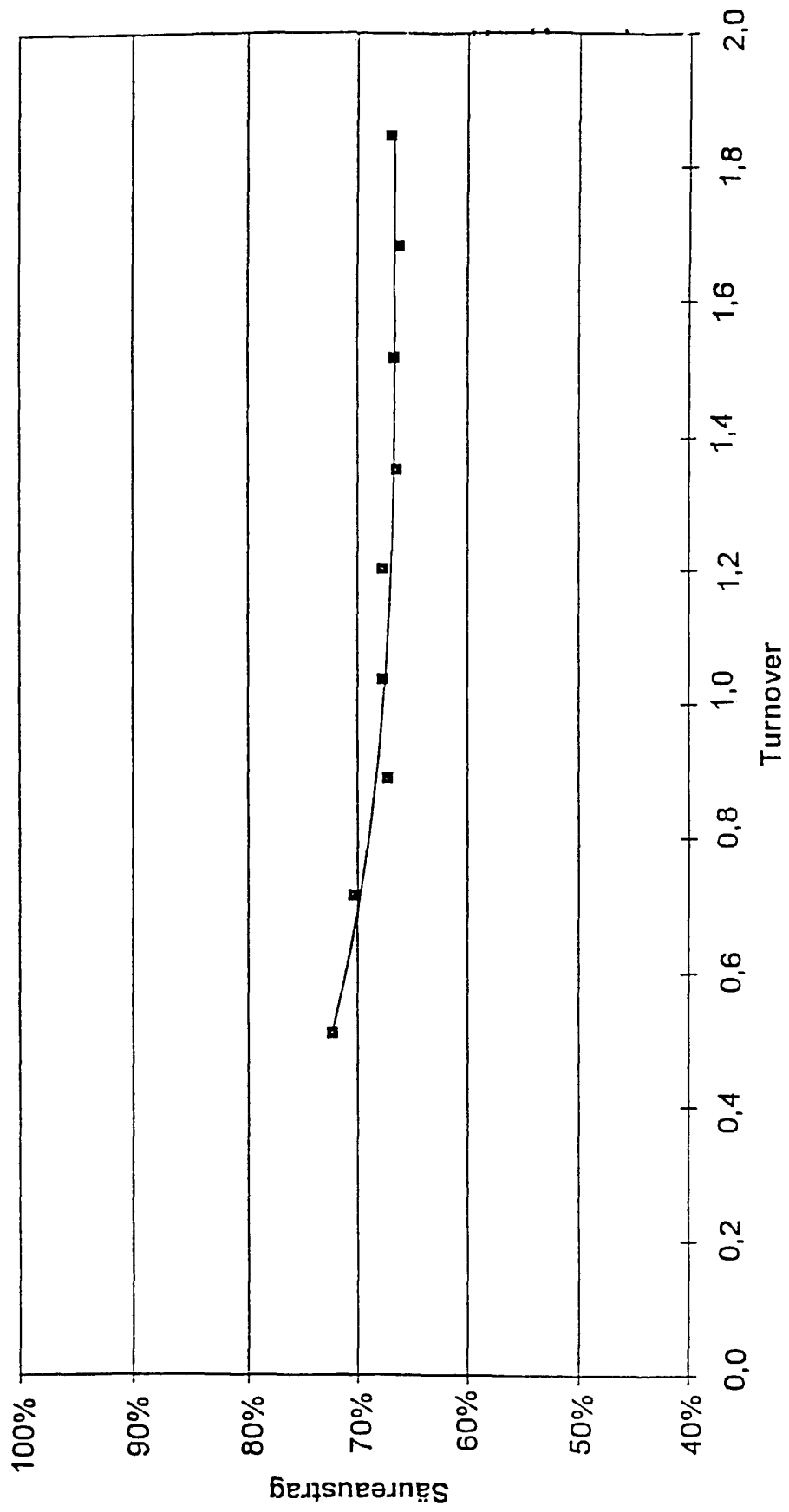
45

50

55



Figur 1

Figur 2