



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 282 494 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
09.08.89

(51) Int. Cl.⁴ : **C 25 D 13/06, C 25 D 13/24,
C 09 D 5/44**

(21) Anmeldenummer : **87901259.9**

(22) Anmeldetag : **29.10.86**

(86) Internationale Anmeldenummer :
PCT/EP 86/00624

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer :
WO/8703016 (21.05.87 Gazette 87/11)

(54) **VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON OBERFLÄCHENSTÖRUNGEN VERURSACHENDEN VERUNREINIGUNGEN
AUS ELEKTROTAUHLACKBÄDERN.**

(30) Priorität : **15.11.85 DE 3540575**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
21.09.88 Patentblatt 88/38

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **09.08.89 Patentblatt 89/32**

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

(56) Entgegenhaltungen :
JP-A-56 069 395
**Patent Abstracts of Japan, Band 5, Nr. 136 (CD-
69)(808), 28. August 1981**

(73) Patentinhaber : **BASF Lacke + Farben Aktiengesell-
schaft**
Max-Winkelmann-Strasse 80
D-4400 Münster (DE)

(72) Erfinder : **ARLT, Klaus**
Merschwiesen 41
D-4403 Senden (DE)
Erfinder : **DIRKING, Theodora**
Augustastrasse 37
D-4400 Münster (DE)
Erfinder : **JOSTEN, Karl-Heinz**
Wolbecker Strasse 302
D-4400 Münster (DE)
Erfinder : **STREITBERGER, Hans-Joachim**
Linckenstrasse 21
D-4400 Münster (DE)

EP 0 282 494 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 Entfernung von Oberflächenstörungen verursachenden Verunreinigungen aus Elektrotauchlackbädern.

Bei der Elektrotauchlackierung, die sich als Verfahren zur automatischen Beschichtung von Massengütern durchgesetzt hat, werden wasser- verdünnbare Tauchlacke unter Verwendung elektrischer Energie abgeschieden. Es stehen anodisch und kathodisch abscheidbare Systeme zur Verfügung. Das Werkstück muß bei der Abscheidung des Lacks dementsprechend als Anode oder als Kathode geschaltet werden.

Die vorliegende Erfindung ist bevorzugt auf kathodisch abscheidbare Lacke anwendbar. Sie kann aber auch in anodisch abscheidbaren Systemen eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich ganz besonders zur Entfernung von Oberflächenstörungen verursachenden Verunreinigungen aus Elektrotauchlacken, die kationische aminmodifizierte Epoxidharze als Bindemittel enthalten. Lacksysteme dieser Art sind zum Beispiel in folgenden Patentdokumenten offenbart: US-PS 3,799,854, US-PS 3,984,299, US-PS 4,031,050, US-PS 4,252,703, US-PS 4,332,711 und DE-PS 31 08 073.

Es ist bekannt, daß die Anwesenheit von hydrophoben Substanzen, deren Oberflächenspannung ≤ 35 mN/m (zum Beispiel Tiefziehfette (werden bei der Formung von Karosserieteilen eingesetzt), Kohlenwasserstofföle (zum Beispiel Transportkettenöl), Silikonverbindungen, perfluorierte Verbindungen...) beträgt, in Elektrotauchlackbädern schon in sehr geringen Mengen (ab ≥ 1 ppm bzw. bei Silikon- und perfluorierten Verbindungen schon ab ≥ 1 ppb) Oberflächenstörungen in den abgeschiedenen und/oder überlackierten Lackschichten verursachen (die Angaben ppm bzw. ppb sind auf Gewichtsteile bezogen).

Es gehört zum Stand der Technik, Elektrotauchlacke unter Überdruck über Filter mit Polypropyleneinsätzen zu filtrieren. Diese Filtration dient dazu, verunreinigende Feststoffpartikel mechanisch zu entfernen. Die Porenweite beträgt üblicherweise 75 μ m. In Einzelfällen können über kürzere Zeiträume Filter mit Porenweiten bis 10 μ m eingesetzt werden. Dabei muß dann aber die Badzusammensetzung ständig überwacht werden. (vgl. Technisches Merkblatt « Fahrzeuglacke » der BASF F + F von 7/1983).

In der Praxis kommt es dennoch oft vor, daß trotz der oben beschriebenen Filtration über mit Polypropyleneinsätzen versehene Filter in den abgeschiedenen und/oder überlackierten Lackschichten ein hohes Maß an Oberflächenstörungen auftritt.

In solchen Fällen war man bisher gezwungen, qualitativ minderwertige Beschichtungen in Kauf zu nehmen oder das kontaminierte Tauchbad vollständig zu erneuern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zu entwickeln, nach dem mit Oberflä-

chenstörungen verursachenden Substanzen kontaminierte Elektrotauchbäder so weit dekontaminiert werden können, daß qualitativ befriedigende Beschichtungen erhalten werden.

5 Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Elektrotauchlack zusätzlich zu den bereits üblichen Reinigungsoperationen drucklos über ein als Flocken oder in anderer fein verteilter Form vorliegendes Adsorptionsmittel, bestehend aus Homo- oder Copolymeren aus Ethylen, Propylen, Buten-1 oder Buten-2, die gegebenenfalls noch weitere unpolare Comonomere enthalten, filtriert wird.

10 Es können auch Gemische von Adsorptionsmitteln verwendet werden.

Die Adsorptionsmittel sollten bei den angewandten Verfahrensbedingungen als feste Substanzen mit einer großen Adsorptionsfläche (zum Beispiel als Flocken oder in anderer fein verteilter Form) vorliegen.

Ganz besonders bevorzugt wird ein aus faserigem Polypropylen bestehendes Flockenmaterial als Adsorptionsmittel eingesetzt. Dieses Material wird von der Firma 3M unter der Bezeichnung « 3M oil sorbent » (Stand 1985) vertrieben.

Den Produktinformationen der 3M ist zu entnehmen, daß das « 3M oil sorbent » auf dem Umweltschutz- und Arbeitsschutzgebiet angewendet werden kann. Es wird dort in Form von Rollen, Schleiern, Kissen, Schläuchen und Tüchern eingesetzt und dient zur Aufnahme von dünnen Ölfilmen und Öllachen auf Gewässern, Pflügen und Wasserlachen sowie zur Beseitigung von gefährlichen flüssigen Arbeitsstoffen, die zum Beispiel beim Lagern, Abfüllen oder Befördern verschüttet werden.

Den technischen Merkblättern ist kein Hinweis auf eine erfindungsgemäße Anwendung des « 3M oil sorbent » Materials zu entnehmen.

40 In allen Fällen, in denen in den Firmenschriften die Anwendung des « 3M oil sorbent » Materials zur Dekontamination von wäßrigen Systemen beschrieben wird, liegen stets Systeme vor, die aus getrennten wäßrigen und hydrophoben Phasen bestehen. Demgegenüber sind die zu entfernenden hydrophoben Oberflächenstörungen verursachenden Substanzen in den Elektrotauchlacken in sehr geringer Konzentration (ppb bzw. ppm-Bereich) homogen verteilt.

50 Überraschenderweise können die in sehr geringen Konzentrationen vorliegenden Oberflächenstörungen verursachenden Verunreinigungen mit Hilfe einer drucklosen Filtration über die erfindungsgemäßen Adsorptionsmittel so weitgehend aus den Elektrotauchlacken entfernt werden, daß sie mit den derzeit zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht mehr nachweisbar sind.

60 Weiterhin ist es überraschend, daß das aus einer Vielzahl von Komponenten bestehende, kompliziert zusammengesetzte Elektrotauchlackmaterial durch eine drucklose Filtration über ein

wirksames, eine große Adsorptionsfläche aufweisendes Adsorbens ohne unvorteilhafte Änderung in der Lackzusammensetzung selektiv von Oberflächenstörungen hervorruhenden Verunreinigungen gereinigt werden kann.

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren keinerlei Einfluß auf die Applikationsdaten der behandelten Elektrottauchlacksysteme hat. Weiter konnte experimentell nachgewiesen werden, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine hydrophoben Lackbestandteile zurückgehalten werden.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden mit Absorbens gefüllte Filterbeutel so in den Lackkreislauf der Elektrottauchlackanlage eingebaut, daß die Zusatzfiltration je nach Bedarf problemlos zu bzw. abgeschaltet werden kann.

Die Filtrationsgeschwindigkeit kann durch Variation von Volumen und Anzahl der eingesetzten Filterbeutel an sich ändernde Verfahrensbedingungen angepaßt werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen noch näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich anderes festgestellt wird.

Beispiel 1

Ein mit einem Triglyzerid aus Glycerin, Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure und einem anionenaktiven Emulgator kontaminiertes Elektrottauchbad (Inhalt: 360 m³ Elektrottauchlack auf Basis eines kationischen aminmodifizierten Epoxidharzbindemittels) wurde über 12 mit einem aus faserigem Polypropylen bestehenden Flockenmaterial gefüllten Filterbeutel (6 große parallel angebrachte Beutel mit einem Volumen von 15 bis 20 Liter und 6 kleinen parallel angebrachten Beuteln mit einem Volumen von 7 bis 10 Litern, die mit 750 bis 1 000 bzw. 350 bis 500 Gramm Flockenmaterial gefüllt waren; kleine und große Beutel hintereinander angebracht) filtriert. Die Filtrationsgeschwindigkeit betrug 3,6 m³ pro Stunde und die Filter wurden alle 8 Stunden gewechselt.

Bereits nach 32 Stunden Filtrationszeit konnte ein Rückgang der Krater pro Flächeneinheit um 50 % erreicht werden.

Beispiel 2

5 Liter eines Elektrottauchlackbades auf Basis eines kationischen aminmodifizierten Epoxidharzbindemittels wurden mit 30 ppm eines Tetrafluorethylen-Tetrafluorpropylencopolymers (Ontropeen ETG-W2 der Reiner Chemische Fabrik GmbH + Co.) kontaminiert. Nachdem sich die fluoridierte Verbindung im Elektrottauchlack vollständig homogen verteilt hatte, wurde ein waagerechte Flächen enthaltender Probekörper (L-Blech, Bo 132) beschichtet. Ein anschließend auf die Elektrottauchlackschicht aufgebracht Füller auf Basis eines Polyester/Aminoharzsystems zeigte auf den waagerechten Flächen über 150 Krater

pro dm².

Anschließend wurde der Versuch nochmals durchgeführt mit dem Unterschied, daß der Elektrottauchlack vor der Abscheidung über 10 g eines aus faserigem Polypropylen bestehendem Flockenmaterial drucklos filtriert wurde. Bei diesem Versuch wies die aufgetragene Füllerschicht lediglich 2 Krater pro dm² auf.

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Oberflächenstörungen verursachenden Verunreinigungen aus Elektrottauchlackbädern durch Filtrierung, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrottauchlack zusätzlich zu den bereits üblichen Reinigungsoperationen drucklos über ein als Flocken oder in anderer fein verteilter Form vorliegendes Adsorptionsmittel, bestehend aus Homo- oder Copolymeren aus Ethylen, Propylen, Buten-1 oder Buten-2, die gegebenenfalls noch weitere unpolare Comonomere enthalten, filtriert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus faserigem Polypropylen bestehendes Flockenmaterial als Adsorptionsmittel eingesetzt wird.

Claims

1. A process for removing from electrocoating baths, by filtration, impurities which cause surface defects, characterized in that the electrocoating paint, in addition to the purification operations which are already conventional, is filtered without pressure through an adsorbent which is present as loose fibres or in another finely divided form, comprising homopolymers or copolymers of ethylene, propylene, but-1-ene or but-2-ene, which, if appropriate, contain further nonpolar comonomers.

2. The process according to Claim 1, characterized in that adsorbent employed is a loose-fibre material comprising fibrous polypropylene.

Revendications

1. Procédé pour éliminer par filtration, dans les bains de laquage par électrodéposition, des impuretés donnant naissance à des défauts de surface de laques d'électrodéposition, caractérisé par le fait qu'additionnellement aux opérations de purification déjà habituelles, on filtre la laque d'électrodéposition, à la pression atmosphérique, sur un adsorbant se présentant sous la forme de flocons ou sous une autre forme finement divisée, consistant en homopolymères ou copolymères de l'éthylène, du propylène, du butène-1 ou du butène-2, qui renferment, le cas échéant, encore d'autres comonomères non-polaires.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise, comme adsorbant, une matière floconneuse consistant en polypropylène fibreux.