



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 85110298.8

 Int. Cl.⁴: **C 25 D 13/24**

C 25 D 17/06, B 01 D 13/00

 Anmeldetag: 17.08.85

 Priorität: 25.08.84 DE 3431276

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 26.02.86 Patentblatt 86/9

 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE DE FR GB IT NL SE

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

 Erfinder: **Schellenberg, Lutz**
Christian-Hunseler-Strasse 23
D-5000 Köln 40(DE)

 Erfinder: **Hamacher, Matthias**
Hermülheimer Strasse 21
D-5030 Hürth-Gleuel(DE)

 Erfinder: **Ahmed, Bashir Muhammed**
705 Pen-Ambler Road
Ambler Pennsylvania(US)

 Verfahren zur Steuerung des Elektrolytgehaltes wässriger Harzdispersionen.

 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung des Elektrolytgehaltes wässriger Harzdispersionen mittels Membranfiltration, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Filtermodule mit durchschnittlichen Porenweiten, die geringer sind als die durchschnittliche Mizellengröße der organischen Komponenten der wässrigen Harzdispersionen, mit den wässrigen Dispersionen 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 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.

D7076

GERHARD COLLARDIN GMBH

Dr. Zt/KK
24. Aug. 1984

Verfahren zur Steuerung des Elektrolytgehaltes
wässriger Harzdispersionen

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

Unter dem Markenzeichen "Autophoretic^R 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^R 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 die Dispersion stabilisierende negative Ladung zumindest teilweise abbauen. In der Grenzschicht Dispersion/Metalloberfläche koaguliert 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 koaguliert 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 Disper-

sionen eingebracht werden und außerdem die Acidität der Beschichtungsbäder in unerwünschter Weise in Richtung auf den alkalischen Bereich verschoben wird.

05 Die US-PS 3 791 431 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung metallischer Oberflächen mit ACC-Dispersionen, in dem 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 Dis-
10 persionen 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 Verfah-
15 rens 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 Nach-
20 teile lassen sich auch nur zum Teil durch aufwendige Filtrierverfahren kompensieren.

30 In der US-PS 3 839 097 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 entfer-

nen 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 3 936 546 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 Beschichtungs-
bädern einen Wert überschreitet, der die Gefahr
einer Destabilisierung der Dispersionen mit sich
bringt. Damit sollte einer Anpassung an die jeweiligen
05 Gegebenheiten optimal Sorge getragen und die nur in
Gegenwart von Metallionen mögliche Abscheidung der
Harzschichten auf den Metalloberflächen nicht gestört
werden.

10 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
15 oder "Crossflow-Mikrofiltration", geeignete Filtra-
tionsmodule zur selektiven Abtrennung unerwünschter
Beschichtungsbad-Bestandteile verwendet. Dabei mußte
der Erkenntnis Rechnung getragen werden, daß es zwar
grundsätzlich möglich ist, die störenden Fremdionen
20 durch Ultrafiltration aus dem Beschichtungsbad zu ent-
fernen, die unmittelbare Anwendung der üblichen Ultra-
filtrationsverfahren jedoch mit erheblichen Problemen
behaftet ist, da bei diesem Verfahren

- 25 a) durch turbulente Strömungen in den verwendeten
Pumpen sowie Rohr- oder Plattenmembranen Scher-
kräfte entstehen, die zum Koagulieren der Disper-
sionen führen und
- b) hohe Druckdifferenzen und Strömungsgeschwindigkei-
ten auftreten, welche ebenfalls eine destabilisie-
30 rende Wirkung auf die Dispersion haben.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Steue-
rung 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
05 Accurel^R-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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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.

05

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.

15

Die beschriebenen Rohrmodule aus Polypropylen, z.B. Accurel^R-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 angeschlossen, 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.

35

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.

D7076

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 sollen, 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 Zudo-

sierung der notwendigen Komponenten, wie vollentsalztem Wasser, Säure etc., ausgeglichen.

05 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
10 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 Fremd-
15 ionen, 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
20 geführt wird, wird außerdem auf einfache und überraschend effiziente Weise verhindert, daß mechanische Kräfte eine destabilisierende Wirkung auf die wässrigen Harzdispersionen ausüben.

25

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

30 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)-fluorid-Lösung

35

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 .

05

In dieses Bad wurde ein Rohrmodul aus Polypropylen mit einer oberen Grenze der Porengröße von 0,17 μm (Accurel^R-Membran) und 0,05 m² Filterfläche eingetaucht.

10

In einem getrennten Behälter wurden 2080 g vollentsalztes Wasser vorgelegt. Eine Pumpe mit 6,2 l $\cdot$ 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 vollentsalztem 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.

15

20

25

Beispiel 2

Ein in Beispiel 1 beschriebenes Beschichtungsbad wurde in der gleichen Anordnung mit einer Pumpenleistung von 55,3 l $\cdot$ 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.

30

35

Beispiel 3

Ein Bad mit 3 l Beschichtungsmittel gleicher Zusammen-
setzung, aber einem Eisengehalt von 3000 ppm, wurde
gemäß Beispiel 1 mit einer Pumpenleistung von
05 64 l . 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
10 des Flüssigkeitsverlustes durch vollentsalztes Wasser
von 3000 ppm auf 1743 gesunken.

15

20

25

30

35

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 05 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,
- 10 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,
- 15 b) 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
- 20 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
- 25 d) den Verlust an Wasser und erwünschten Elektrolyten in den wässrigen Harzdispersionen durch Zugabe der jeweiligen Komponenten ausgleicht.
- 30 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.

05 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.

10 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.

15 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gehalt an Metall-Ionen in wässrigen Harzdispersionen steuert, die für die Beschichtung von Metalloberflächen nach dem ACC-Verfahren geeignet sind.

20 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.

25 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.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0172541

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85110298.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE - B - 1 266 098 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche; Spalte 3, Zeilen 16-59 *	1,3-5	C 25 D 13/24 C 25 D 12/06 B 01 D 13/00
A	DE - B - 2 156 180 (PPG INDUSTRIES, INC.) * Gesamt *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 D B 01 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abchlußdatum der Recherche 18-11-1985	Prüfer PAMMINGER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			