(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 271 015 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.04.93**

(51) Int. Cl.5: **C25D 13/24**

(21) Anmeldenummer: **87117948.7**

(22) Anmeldetag: **04.12.87**

(54) **Verfahren zum Entfernen von Säure aus kathodischen Elektrotauchlackier-Bädern mittels Elektrodialyse.**

(30) Priorität: **10.12.86 DE 3642164**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.88 Patentblatt 88/24

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.04.93 Patentblatt 93/16

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 156 341
US-A- 3 663 406

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 4, Nr. 30 (C-2)[512], 15. März 1980; & JP-A-55 6452 (HARIMA KASEI KOUGIYOU K.K.) 17-01-1980

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Voss, Hartwig, Dr.**
Mozartstrasse 57
W-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Bruecken, Thomas, Dr.**
Oespeler Dorfstrasse 57
W-4600 Dortmund 76(DE)

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).

EP 0 271 015 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Entfernen von Säure aus kathodischen Elektrotauchlackier-Bädern, in denen elektrisch leitende Substrate mit kationischen, in Form von wäßrigen Dispersionen vorliegenden Harzen beschichtet werden, durch Trennung der Dispersion mittels Ultrafiltration in die Harzdispersion und das Ultrafiltrat und Weiterbehandlung des Ultrafiltrates.

Die kathodische Elektrotauchlackierung ist bekannt und wird z.B. ausführlich beschrieben in F. Loop, "Cathodic electrodeposition for automotive coatings" World Surface Coatings Abstracts (1978), Abs. 3929.

Bei diesem Verfahren werden elektrisch leitende Substrate mit in Form von wäßrigen Dispersionen vorliegenden kationischen Harzen beschichtet. Kathodisch abscheidbare Harze enthalten üblicherweise Aminogruppen. Um sie in eine stabile wäßrige Dispersion zu überführen, werden sie mit üblichen Säuren (in einigen Veröffentlichungen auch als Solubilisierungsmittel bezeichnet) wie Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure oder Phosphorsäure protoniert. Während einer Elektrotauchlackbeschichtung wird die Protonierung in unmittelbarer Nähe des zu beschichtenden metallischen Gegenstandes durch Neutralisation mit den durch elektrolytische Wasserzersetzung entstehenden Hydroxylionen wieder rückgängig gemacht, so daß das Bindemittel auf dem Substrat ausfällt ("koaguliert"). Die Säure wird nicht mit ausgefällt, so daß es mit zunehmender Lackierdauer zu einer Anreicherung der Säure im Bad kommt. Dadurch fällt der pH-Wert, was zu einer Destabilisierung des Elektrotauchlackes führt. Deshalb muß die überschüssige Säure neutralisiert oder aus dem Bad entfernt werden.

In der US-A-3 663 405 wird die Ultrafiltration von Elektrotauchlacken beschrieben. Bei der Ultrafiltration wird der Elektrotauchlack unter einem gewissen Druck entlang einer Membran geführt, die die höhermolekularen Bestandteile des Lacks zurückhält, aber die niedermolekularen Bestandteile wie organische Verunreinigungen, Zersetzungsprodukte, Harzsolubilisierungsmittel (Säuren) und Lösungsmittel passieren läßt. Zur Entfernung dieser niedermolekularen Bestandteile wird ein Teil des Ultrafiltrates verworfen und somit aus dem System entfernt. Ein anderer Teil des Ultrafiltrates wird in die Spülzone der Lackierstraße geführt und wird dort zum Abspülen der noch an den lackierten Gegenständen anhaftenden Lackdispersionen ("drag-out") verwendet. Ultrafiltrat und abgespülte Lackdispersionen werden zwecks Rückgewinnung des Austrags wieder dem Elektrotauchlackbecken zugeführt. Da das Solubilisierungsmittel in großen Mengen verwendet wird, ist es nicht möglich, es durch Verwerfen von Ultrafiltrat in ausreichender Menge aus dem Bad zu entfernen.

In der US-A 3 663 406 ist die parallele Anwendung von Ultrafiltration und Elektrodialyse zur Aufarbeitung und zur Steuerung des Solubilisierungsmittel-Haushalts von Elektrotauchlacken beschrieben. Die Elektrodialyse wird im Elektrotauchlackbecken so installiert, daß die Gegenelektrode zum beschichteten Gegenstand durch eine Ionenaustauschermembran und einen Elektrolyt, der das Solubilisierungsmittel enthält, von der Lackdispersion getrennt ist. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wandern die zu den ionischen Harzgruppen entgegengesetzt geladenen Ionen durch die Ionenaustauschermembran in den Elektrolyten und können von dort über einen separaten Kreislauf ausgeschleust werden. Diese im Elektrotauchlackbecken installierten Elektrodialyseeinheiten benötigen viel Platz und sind sehr wartungsintensiv. Die Membranen können sich mit Lackpartikeln zusetzen oder können durch die zu lackierenden Gegenstände mechanisch beschädigt werden, so daß ein Austausch der Membranen erforderlich wird. Dies ist zeit- und kostenintensiv und kann den Lackierprozess für eine gewisse Zeit außer Betrieb setzen. Die Ultrafiltration wird nur benötigt, um Spülwasser für die Lackierstraße zu erzeugen.

Aus diesem Grund gibt es Verfahren, die es ermöglichen, die Elektrodialyse aus dem Elektrotauchlackbecken in die Anlagenperipherie zu verlegen. In der DE-A-32 43 770 und der EP-A-01 56 341 werden derartige Verfahren beschrieben, bei denen der Teil des Ultrafiltrates, der in die Spülzone und dann in das Elektrotauchbecken zurückgeführt wird, vor dem Eintritt in die Spülzone einer Behandlung im Kathodenraum einer mit einer Anionenaustauschermembran geteilten Elektrolysezelle unterzogen wird. Dadurch lassen sich die im Ultrafiltrat angereicherten Solubilisierungsmittel (Säuren) aus dem Lackierprozess entfernen. Der große Nachteil dieser "Elektrodialyseverfahren" besteht darin, daß an der Kathode aus dem Ultrafiltrat neben anderen Kationen auch Blei abgeschieden wird, das aus einem Korrosionsschutzpigment stammt, das üblicherweise bei der kathodischen Elektrotauchlackierung verwendet wird. Deshalb wurde die Kathode beweglich und damit regenerierbar ausgelegt, was sehr aufwendig ist.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, überschüssige Säure aus dem Ultrafiltrat von kathodischen Elektrotauchlackierbädern unter Vermeidung der zuvor beschriebenen Nachteile, zu entfernen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Entfernen von Säure aus kathodischen Elektrotauchlackier-Bädern gefunden, in denen elektrisch leitende Substrate mit kationischen, in Form von wäßrigen Dispersionen vorliegenden Harzen beschichtet werden, durch Trennung der Dispersion mittels Ultrafiltration in die Harzdispersion und das Ultrafiltrat und Weiterbehandlung des Ultrafiltrates, dadurch gekennzeichnet, daß

man

A) das Ultrafiltrat durch die Kammern K_1 einer Elektrodialysezelle Z_A mit der charakteristischen Sequenz

$$-(K_2\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_1)_n- ,$$

in der M_1 die Anionenaustauschermembranen und n einen Wert von 1 bis etwa 500 bedeuten, leitet, und daß man durch die Kammern K_2 eine wäßrige Base, oder daß man

B) das Ultrafiltrat durch die Kammern K_1 einer Elektrodialysezelle Z_B mit der charakteristischen Sequenz

$$-(K_2\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_2)_n- ,$$

in der M_1 die Anionenaustauschermembranen und M_2 bipolare Membranen bedeuten, wobei die Anionenaustauscherseite von M_2 dem Ultrafiltrat und der Anode zugewandt ist, leitet, und daß man durch die Kammern K_2 Wasser oder einen Elektrolyten, bevorzugt die abzutrennende Säure, ein Salz dieser Säure sowie ein Gemisch aus beiden, leitet, oder daß man

C) das Ultrafiltrat durch die Kammern K_1 einer Elektrodialysezelle Z_C mit der charakteristischen Sequenz

$$-(K_3\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_1\text{-}K_2\text{-}M_2)n- ,$$

in der M_1 die Anionenaustauschmembranen und M_2 die Kationenaustauschermembranen bedeuten, leitet, und daß man durch die Kammern K_2 eine wäßrige Base sowie durch die Kammern K_3 Wasser oder einen Elektrolyten, bevorzugt die abzutrennende Säure, ein Salz dieser Säure sowie ein Gemisch aus beiden, leitet und

die Elektrodialyse mit Stromdichten bis 100 mA/cm^2 vornimmt, wobei das hierfür benötigte elektrische Feld mittels zweier Elektroden an den Enden der Elektrodialyse Z_A, Z_B oder Z_C angelegt wird.

Für die kathodische Elektrotauchlackierung können eine große Anzahl von Lacken verwendet werden. Die Lacke erhalten ihren ionischen Charakter durch kationische Harze, die üblicherweise Aminogruppen enthalten, die mit üblichen Säuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure oder Phosphorsäure neutralisiert werden, wobei kationische Salzgruppen gebildet werden. Derartige kationisch abscheidbare Zusammensetzungen sind beispielsweise in US-A-4 031 050, US-A-4 190 567, DE-A-27 52 555 und EP-A-12 463 beschrieben.

Diese kationischen Harzdispersionen werden üblicherweise mit Pigmenten, löslichen Farbstoffen, Lösungsmitteln, Verlaufsverbesserern, Stabilisatoren, Antischaummitteln, Vernetzern, Härtungskatalysatoren, Blei- und anderen Metallsalzen sowie sonstigen Hilfs- und Zusatzstoffen zu den Elektrotauchlacken kombiniert.

Zur kathodischen Elektrotauchlackierung wird im allgemeinen durch Verdünnen mit entionisiertem Wasser ein Feststoffgehalt des Elektrotauchbades von 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.% eingestellt. Die Abscheidung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 15 bis 40 °C während einer Zeit von 1 bis 3 Minuten und bei pH-Werten von 5,0 bis 8,5, vorzugsweise pH 6,0 bis 7,5, bei Abscheidespannungen zwischen 50 und 500 Volt. Nach dem Abspülen des auf dem elektrisch leitenden Körper abgeschiedenen Films wird dieser bei etwa 140 °C bis 200 °C in 10 bis 30 Minuten, vorzugsweise bei 150 bis 180 °C in ca. 20 Minuten gehärtet.

Elektrotauchlackierbäder werden in aller Regel kontinuierlich betrieben, d.h. die zu beschichtenden Gegenstände werden ständig in das Bad eingeführt, beschichtet und dann wieder entfernt. Deshalb ist es auch erforderlich, das Bad ständig mit Lack zu beschicken.

Nach kurzer Betriebszeit reichern sich unerwünschte Verunreinigungen und Solubilisierungsmittel im Bad an. Beispiele für derartige Verunreinigungen sind Öle, Phosphate und Chromate, die in das Bad von den zu beschichteten Substraten eingebracht werden, Carbonate, überschüssige Solubilisierungsmittel, Lösungsmittel, Oligomere die sich im Bad anreichern, weil sie nicht mit dem Harz abgeschieden werden. Derartige unerwünschte Bestandteile beeinflussen das Beschichtungsverfahren negativ, so daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften des abgelagerten Filmes unbefriedigend werden.

Um diese Verunreinigungen zu entfernen und die Zusammensetzung des Elektrotauchlackierbades relativ gleichmäßig zu halten, wird ein Teil des Bades abgezogen und einer Ultrafiltration zugeführt.

Die zu ultrafiltrierenden Lösungen, werden unter Druck, beispielsweise entweder durch komprimiertes Gas oder eine Flüssigkeitspumpe in einer Zelle in Berührung mit einer Filtrationsmembrane gebracht, die auf einem porösen Träger angeordnet ist. Jede Membrane oder jedes Filter, das mit dem System chemisch verträglich ist und die gewünschten Trenneigenschaften aufweist, kann verwendet werden. Es entsteht kontinuierlich ein Ultrafiltrat, das gesammelt wird, bis die in der Zelle zurückgehaltene Lösung die

gewünschte Konzentration erreicht hat oder der gewünschte Anteil an Lösungsmittel und darin gelösten niedermolekularen Stoffen entfernt ist. Geeignete Vorrichtungen zur Ultrafiltration sind z.B. in der US-A-3 495 465 beschrieben.

Obwohl die Ultrafiltration zum Entfernen von zahlreichen Verunreinigungen aus dem Tauchbad einsetzbar ist, ist damit eine zufriedenstellende Entfernung von Solubilisierungsmitteln aus dem Bad nicht möglich. Einer der Gründe dafür ist, daß bei der industriellen Verwendung das Ultrafiltrat zum Waschen und Spülen von frisch beschichteten Gegenständen verwendet wird, um lose haftende Lackteilchen abzuspülen. Diese Waschlösung wird in das Tauchbad zurückgeführt. Obwohl ein Teil des Ultrafiltrates üblicherweise verworfen wird, reicht dies in der Regel nicht aus, um den Überschuß an Säure zu entfernen. Deshalb ist es erforderlich, mindestens einen Teil des Ultrafiltrates einer Elektrodialyse zuzuführen.

Die Elektrodialyse wird mit den Elektrodialysezellen Z_A, Z_B oder Z_C durchgeführt, die sich durch die oben beschriebenen charakteristischen Sequenzen von Kammern und Membranen unterscheiden.

Gut geeignet sind als Elektrodialysezellen z.B. mit Austauschermembranstapeln ausgerüstete Apparate, die bis zu 800 parallel zueinander angeordnete Kammern enthalten.

Das elektrische Feld wird bei den drei Elektrodialysezell-Typen über Elektroden am jeweiligen Ende des Membranstapels angelegt, wobei die Elektrodenspülung über einen separaten Elektrolyt-Kreislauf oder im Kreislauf der Kammern K_2 oder K_3 der Elektrodialysezellen Z_A, Z_B oder Z_C integriert ist. Während die Anordnung von Anode und Kathode in der Elektrodialysezelle Z_A frei wählbar ist, befindet sich die Anode in den Elektrodialysezellen Z_B und Z_C jeweils am linken Ende und die Kathode jeweils am rechten Ende der aufgeführten charakteristischen Sequenz von Kammern und Membranen. Die Anordnung der bipolaren Membranen in der Elektrodialysezelle Z_B erfolgt mit den Anionenaustauscherseiten zur Anode und Kationenaustauscherseiten zur Kathode.

Es wird mit Gleichstrom und Stromdichten j bis 100 (mA/cm^2). bevorzugt 1 bis 30 (mA/cm^2) gearbeitet. Die dafür notwendige Gleichspannung ist von den Leitfähigkeiten der Lösungen und Membranen sowie von den Membranabständen abhängig.

In der Elektrodialysezelle Z_A wird durch die Kammern K_1 das Ultrafiltrat und durch die Kammern K_2 die wäßrige Base geleitet.

In der Elektrodialysezelle Z_B wird durch die Kammern K_1 das Ultrafiltrat und durch die Kammern K_2 Wasser oder eine Elektrolytlösung, bevorzugt die abzutrennende Säure, ein Salz dieser Säure sowie ein Gemisch aus beiden, geleitet.

In der Elektrodialysezelle Z_C wird durch die Kammern K_1 das Ultrafiltrat, durch die Kammern K_2 die wäßrige Base und durch die Kammern K_3 Wasser oder eine Elektrolytlösung, bevorzugt die abzutrennende Säure, ein Salz dieser Säure sowie ein Gemisch aus beiden, geleitet.

Als wäßrige Basen werden anorganische oder organische Basen verwendet. Geeignete anorganische Basen sind Hydroxide oder Carbonate der Alkali oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums. Bevorzugt sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Als organische Basen werden Amine wie die Trialkylamine, Trimethylamin und Triethylamin oder Hilfsbasen, wie Diazabicyclooctan und Dicyclohexylethylamin oder Polyamine wie Polyethylenimine und Polyvinylamine oder quaternäre Ammoniumverbindungen verwendet.

Die wäßrigen Basen haben einen pH-Wert bis 14. Bevorzugt ist ein pH-Wert zwischen 11 und 13, der über die Konzentration der Base eingestellt werden kann.

In den wäßrigen Basen oder dem Wasser kann mindestens ein Salz, vorzugsweise bestehend aus einem Kation der obengenannten Basen und einem Anion der oben genannten üblichen Säuren, in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Äquivalenten pro Liter, vorzugsweise 0,001 bis 1 Äquivalent pro Liter mitverwendet werden. Bevorzugt sind Natrium- und Kaliumacetat sowie Natrium- und Kaliumlactat.

Man kann das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführen. Beim kontinuierlichen Verfahren erfolgt ein einmaliger und beim diskontinuierlichen Betrieb ein mehrfacher Durchlauf der Lösungen durch die Elektrodialysezelle. Das letztgenannte Verfahren (Batch) läßt sich in ein quasi-kontinuierliches Verfahren umwandeln, indem man den entsprechenden Lösungen durch pH-Wert-Steuerung frisches Ultrafiltrat sowie frische Base zudosiert und gleichzeitig entsäuertes Ultrafiltrat und teilneutralisierte Base abführt (Feed und Bleed). Die Lösungen können dabei im Parallel-, Kreuz- oder Gegenstrom durch die Elektrodialysekammern geleitet werden.

Weitere Elektrodialysezellen können in Form einer mehrstufigen Kaskade angeordnet sein, insbesondere beim kontinuierlichen Betrieb.

Als Ionenaustauschermembranen kommen an sich bekannte Membranen in Betracht, die z.B. eine Dicke von 0,1 bis 1 mm und einen Porendurchmesser von 1 bis 30 µm bzw. eine gelartige Struktur aufweisen.

Die Anionenaustauschermembranen sind nach einem allgemein bekannten Prinzip aus einem Matrixpolymer aufgebaut, das chemisch gebundene kationische Gruppen enthält. Bei den Kationenaustauschermembranen enthält das Matrixpolymer anionische Gruppen und die bipolaren Membranen weisen auf der einen Oberflächenseite kationische und auf der anderen Oberflächenseite anionische Gruppen auf.

Beispiele für Matrixpolymere sind Polystyrol, das mit z.B. Divinylbenzol oder Butadien vernetzt wurde, hoch- oder niedrigdichtes Polyethylen, Polysulfon, aromatische Polyethersulfone, aromatische Polyetherketone und fluorierte Polymere.

Die kationischen Gruppen werden durch Copolymerisation, Substitution, Pfropfung oder Kondensationsreaktion in die Matrixpolymere eingeführt. Beispiele für derartige Monomere sind Vinylbenzylammonium-, Vinylpyridinium- oder Vinylimidazolidinium-Salze. Über Amid- oder Sulfonamid-Kondensationsreaktionen werden Amine, die noch quaternäre Ammoniumgruppen aufweisen, in das Matrixpolymere eingeführt.

Die anionischen Gruppen, in der Regel Sulfonat-, Carboxylat- oder Phosphonatgruppen, werden durch Copolymerisation, Kondensation, Pfropfung oder Substitution, z.B. im Falle von Sulfonsäuregruppen durch Sulfonierung oder Chlorsulfonierung, eingeführt.

Membranen auf Polystyrolbasis sind z.B. unter den Bezeichnungen Selemion® (Fa. Asahi Glas), Neosepta® (Fa. Tokoyama Soda), Ionac® (Ionac Chemical Company) oder Aciplex® (FA. Asahi Chem.) im Handel.

Membranen auf Basis mit quaterniertem Vinylbenzylamin gepfropftem Polyethylen sind unter der Bezeichnung Raipore® R-5035 (Fa. RAI Research Corp.), mit gepfropftem Polytetrafluorethylen unter der Bezeichnung Raipore R-1035, mit Styrolsulfonsäure gepfropftem Polyethylen unter der Bezeichnung R-5010 und mit Styrolsulfonsäure gepfropftem Polytetrafluorethylen unter der Bezeichnung R-1010, erhältlich.

In der EP-A-166 015 sind Anionenaustauschermembranen auf Basis Polytetrafluorethylen mit einer über eine Sulfonamidgruppe gebundenen quaternären Ammoniumgruppe beschrieben. Kationenaustauschermembranen auf Basis von fluorierten Polymeren sind z.B. unter der Bezeichnung Nafion® (Fa. DuPont) erhältlich.

Die bipolaren Membranen können hergestellt werden durch Zusammenlegen von Kationen- und Anionenaustauschermembranen, durch Verkleben von Kationen- und Anionenaustauschermembranen nach z.B. der DE-A- 35 08 206 oder der US--A-4 253 900 oder als "single film"-Membranen. So beschreibt die DE--A-33 30 004 die Herstellung einer bipolaren Membran durch Ausfällung einer Vorstufe einer Anionenaustauschermembran, die anschließend mit anionischen Resten versehen wird, auf einer Kationenaustauschermembran.

Die US-PS 4 057 481 und die US-PS 4 335 116 beschreiben Verfahren zur Herstellung von bipolaren Membranen, bei denen auf die eine Seite einer Membran Kationenaustauschergruppen und auf die andere Seite Anionenaustauschergruppen eingeführt werden. Zur weiteren Patentliteratur, die die Herstellung von bipolaren Membranen beschreibt, gehören z.B. US-A-4 140 815, EP-A-143 582 und JP-A-80/99927.

Obwohl sich das Verfahren durch hohe Kapazitäten, die über den Strom den Erfordernissen angepaßt werden können, auszeichnet, kann es je nach Verfahrensbedingungen und den verwendeten Elektrotauchlackierbadzusammensetzungen nach einiger Betriebszeit zu einer Ablagerung von organischen Material auf den Membranen kommen. In diesen Fällen kann eine Zwischenspülung der Membranen mit verdünnten Säuren vorgenommen werden.

Die durch die Elektrodialysezellen geführten Lösungen haben eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,001 m/s bis 2,0 m/s, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 m/s.

Die Elektrodialyse wird bei Temperaturen von 0 bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 50 °C und bei Drücken von 1 bis 10 bar, vorzugsweise bei Atmosphärendruck durchgeführt. Der Druckabfall über die eingesetzten Membranen beträgt bis zu 5 bar, in der Regel bis zu 0,2 bar.

Mit dem Verfahren der kathodischen Elektrotauchlackierung werden elektrisch leitende Flächen beschichtet, z.B. Automobilkarosserien, Metallteile, Bleche aus Messing, Kupfer, Aluminium, metallisierten Kunststoffen oder mit leitendem Kohlenstoff überzogenen Materialien, sowie Eisen und Stahl, die gegebenenfalls chemisch vorbehandelt, z.B. phosphatiert, sind.

Das Verfahren der Entfernung von Säure aus dem Elektrotauchlackierbad mittels Elektrodialyse zeichnet sich durch hohe Kapazitäten aus, die über eine Variation der elektrischen Stromdichte den Erfordernissen angepaßt werden können. Neben der Säure werden nur unwesentliche Mengen der anderen organischen und anorganischen Bestandteile des Ultrafiltrates entfernt.

Beispiel 1

Verfahrensvariante A) mit folgendem Aufbau der Elektrodialysezelle Z_A: Anode-K_2-M_1-K_1-M_1-K_2-Kathode

Durch die mittlere Kammer (K_1) einer runden Dreikammer-Elektrodialysezelle wurde bei 25 °C 150 g Ultrafiltrat mit einem pH-Wert von 5,74 über ein Vorratsgefäß und durch die beiden äußeren Kammern (K_2) 150 g einer Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 12,2 über ein zweites Vorratsgefäß im Kreis gepumpt. Die verwendeten Anionenaustauschermembranen (M_1) zwischen den Kammern K_1 und K_2 waren vom Typ Selemion® DMV (Fa. Asahi Glass). Die Dicke der Kammern betrug 1 cm und die freie Membranfläche 3,14 cm^2. Über zwei Elektroden, die in den beiden äußeren Kammern (K_2) integriert waren, wurde während eines Versuches ein konstanter elektrischer Gleichstrom solange aufrecht erhalten, bis das Ultrafiltrat einen pH-Wert von 6,5 aufwies. Eine Gewichtsänderung der Lösungen war nach Versuchsende nicht feststellbar. Die Änderungen der Zusammensetzung des Ultrafiltrats sowie die verwendeten elektrischen Stromdichten und die daraus resultierenden Kapazitäten sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Die elektrische Spannung zur Aufrechterhaltung eines konstanten Stromes variierte während eines Versuches nur wenig. Die Abnahme des pH-Wertes der Natriumhydroxidlösung war kleiner als 2 %.

Beispiel 2

Verfahrensvariante B) mit folgendem Aufbau der Elektrodialysezelle Z_B: Anode-K_2-M_1-K_1-M_2-K_2-Kathode

Durch die mittlere Kammer (K_1) einer runden Dreikammer-Elektrodialysezelle wurde bei 25 °C 150 g Ultrafiltrat mit einem pH-Wert von 5,74 über ein Vorratsgefäß und durch die beiden äußeren Kammern (K_2) 150 g einer Natriumacetat-Essigsäurelösung (Zusammensetzung: 0,067 mol Natriumacetat/kg, mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 6,5 angesäuert) über ein zweites Vorratsgefäß im Kreis gepumpt. Die verwendete Anionenaustauschermembran (M_1) zwischen der Kammer K_1 und der anodenseitigen Kammer K_2 waren vom Typ Selemion® DMV und die bipolare Membran (M_2) zwischen der Kammer K_1 und der kathodenseitigen Kammer K_2 bestand aus zwei zusammengelegten Membranen vom Typ Selemion® CMV (Kationenaustauschermembran) und AMV (Anionenaustauschermembran; alle Membranen Fa. Asahi Glass). Angeordnet war die bipolare Membran mit ihrer Anionenaustauscherseite zur Anode und ihrer Kationenaustauscherseite zur Kathode. Die Dicke der Kammern betrug 1 cm und die freie Membranfläche 3,14 cm^2. Über zwei Elektroden, die in den beiden äußeren Kammern (K_2) integriert waren, wurde während eines Versuches ein konstanter elektrischer Gleichstrom solange aufrecht erhalten, bis das Ultrafiltrat einen pH-Wert von 6,5 aufwies. Eine Gewichtsänderung der Lösungen war nach Versuchsende nicht feststellbar. Die Änderungen der Zusammensetzung des Ultrafiltrats sowie die verwendeten elektrischen Stromdichten und die daraus resultierenden Kapazitäten sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Die elektrische Spannung zur Aufrechterhaltung eines konstanten Stromes variierte während eines Versuches nur wenig.

Beispiel 3

Verfahrensvariante A) mit folgendem Aufbau der Elektrodialysezelle Z_A: Anode-K_2-M_1-K_1-M_1-K_2-Kathode

Durch die mittlere Kammer (K_1) einer runden Dreikammer-Elektrodialysezelle wurde bei 25 °C 150 g Ultrafiltrat mit einem pH-Wert von 5,73 über ein Vorratsgefäß und durch die beiden äußeren Kammern (K_2) 150 g einer Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 12,0 über ein zweites Vorratsgefäß im Kreis gepumpt. Die verwendeten Anionenaustauschermembranen (M_1) zwischen den Kammern K_1 und K_2 waren vom Typ Ionac® MA-3475 (Fa. Ionac Chemical Company). Die Dicke der Kammern betrug 1 cm und die freie Membranfläche 3,14 cm^2. Über zwei Elektroden, die in den beiden äußeren Kammern (K_2) integriert waren, wurde während eines Versuches ein konstanter elektrischer Gleichstrom solange aufrecht erhalten, bis das Ultrafiltrat einen pH-Wert von 6,5 aufwies. Eine Gewichtsänderung der Lösungen war nach Versuchsende nicht feststellbar. Die Änderungen der Zusammensetzung des Ultrafiltrats sowie die verwendeten elektrischen Stromdichten und die daraus resultierenden Kapazitäten sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Die elektrische Spannung zur Aufrechterhaltung eines konstanten Stromes variierte während eines Versuches nur wenig. Die Abnahme des pH-Wertes der Natriumhydroxidlösung war kleiner als 2 %.

Beispiel 4

Verfahrensvariante A) mit folgendem Aufbau der Elektrodialysezelle Z_A: Anode-K_2-M_1-K_1-M_1-K_2-Kathode

Durch die mittlere Kammer (K_1) einer runden Dreikammer-Elektrodialysezelle wurde bei 25 °C 150 g Ultrafiltrat mit einem pH-Wert von 5,73 über ein Vorratsgefäß und durch die beiden äußeren Kammern (K_2) 150 g einer Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 12,0 über ein zweites Vorratsgefäß im Kreis gepumpt. Die verwendeten Anionenaustauschermembranen (M_1) zwischen den Kammern K_1 und K_2 waren vom Typ Aciplex® A-201 (Fa. Asahi Chemical). Die Dicke der Kammern betrug 1 cm und die freie Membranfläche 3,14 cm^2. Über zwei Elektroden, die in den beiden äußeren Kammern (K_2) integriert waren, wurde während eines Versuches ein konstanter elektrischer Gleichstrom solange aufrecht erhalten, bis das Ultrafiltrat einen pH-Wert von 6,5 aufwies. Eine Gewichtsänderung der Lösungen war nach Versuchsende nicht feststellbar. Die Änderungen der Zusammensetzung des Ultrafiltrats sowie die verwendeten elektrischen Stromdichten und die daraus resultierenden Kapazitäten sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Die elektrische Spannung zur Aufrechterhaltung eines konstanten Stromes variierte während eines Versuches nur wenig. Die Abnahme des pH-Wertes der Natriumhydroxidlösung war kleiner als 2 %.

Beispiel 5

Verfahrensvariante C) mit folgendem Aufbau der Elektrodialysezelle Z_C: Anode-K_2-M_2-K_3-M_1-K_1-M_1-K_2-Kathode

Durch die Kammer (K_1) einer runden Vierkammer-Elektrodialysezelle wurde bei 25 °C 150 g Ultrafiltrat mit einem pH-Wert von 5,73 über ein Vorratsgefäß, durch die Kammer K_3 150 g einer 0,14 gew.%igen Natriumacetatlösung über ein zweites Vorratsgefäß und durch die beiden äußeren Kammern K_2 150 g einer Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 12,0 über ein drittes Vorratsgefäß im Kreis gepumpt. Die verwendeten Anionenaustauschermembranen (M_1) zwischen den Kammern K_1 und K_2 sowie K_1 und K_3 waren vom Typ Aciplex® A-201 (Fa. Asahi Chemical) und die Kationenaustauschermembran (M_2) zwischen der Kammer K_2 und K_3 war vom Typ Selemion® CMV (Fa. Asahi Glass). Die Dicke der Kammern betrug 1 cm und die freie Membranfläche 3,14 cm^2. Über zwei Elektroden, die in den beiden äußeren Kammern (K_2) integriert waren, wurde während eines Versuches ein konstanter elektrischer Gleichstrom solange aufrecht erhalten, bis das Ultrafiltrat einen pH-Wert von 6,5 aufwies. Eine Gewichtsänderung der Lösungen war nach Versuchsende nicht feststellbar. Die Änderungen der Zusammensetzung des Ultrafiltrats sowie die verwendeten elektrischen Stromdichten und die daraus resultierenden Kapazitäten sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Die elektrische Spannung zur Aufrechterhaltung eines konstanten Stromes variierte während eines Versuches nur wenig. Die Abnahme des pH-Wertes der Natriumhydroxidlösung war kleiner als 2 %.

Beispiel 6

Verfahrensvariante A) mit folgendem Aufbau der Elektrodialysezelle Z_A: Anode-K_2-M_1-K_1-M_1-K_2-Kathode

Durch die mittlere Kammer (K_1) einer runden Dreikammer-Elektrodialysezelle wurde bei 25 °C 150 g Ultrafiltrat mit einem pH-Wert von 5,73 über ein Vorratsgefäß und durch die beiden äußeren Kammern (K_2) 150 g einer Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 12,0 über ein zweites Vorratsgefäß im Kreis gepumpt. Die verwendeten Anionenaustauschermembranen (M_1) zwischen den Kammern K_1 und K_2 waren vom Typ Ionac® MA-3475 (Fa. Ionac Chemical Company). Die Dicke der Kammern betrug 1 cm und die freie Membranfläche 3,14 cm^2. Über zwei Elektroden, die in den beiden äußeren Kammern (K_2) integriert waren, wurde während eines Versuches eine konstante elektrische Gleichspannung angelegt und der sich einstellende elektrische Strom solange aufrecht erhalten, bis das Ultrafiltrat einen pH-Wert von 6,5 aufwies. Der pH-Wert der Natriumhydroxidlösung betrug dann 11,8.

Nach Versuchsende wurden die Lösungen abgelassen, ohne Zwischenspülung durch neue ersetzt und der Versuch unter gleichen Bedingungen erneut durchgeführt. In der Tabelle 3 sind für 11 aufeinander folgende Versuche der Zeitbedarf, die pH-Wertänderung des Ultrafiltrats, die elektrische Stromdichte zum Versuchsbeginn und Ende sowie die daraus resultierende Kapazität zusammengefaßt.

Eine Abnahme der Kapazität war nicht feststellbar.

Tabelle 1: Ultrafiltratzusammensetzung vor und nach der Elektrodialyse, elektrische Stromdichten und Kapazitäten für Beispiel 1 und 2

	pH	FK [%]	Pb^{++} [ppm]	Na^{+} [ppm]	Cl^{-} [ppm]	Ac^{-} [%]	PM [%]	BG [%]	j [mA/cm²]	Kapazität [kg UF/m²·h]
Ultrafiltrat-Einsatz für Beispiel 1 und 2	5,74	0,51	685	10		0,1	0,09	0,61	-	-
Austräge Beispiel 1	6,5	0,39	675	9,5		0,1	0,11	0,55	2,0	274
	6,5								4,0	474
Austräge Beispiel 2	6,5	0,38	671	13		0,1	0,12	0,59	2,0	144
	6,5								4,0	246
	6,5								10,0	757
	6,5								22,6	1462

FK = Festkörper
Ac^{-} = Acetat
PM = Methoxipropanol
BG = Butylglykol
Kapazität = Menge an Ultrafiltrat, die pro Stunde und m² Gesamtmembranfläche auf einen pH-Wert von 6,5 gebracht wird

Tabelle 2: Ultrafiltratzusammensetzung vor und nach der Elektrodialyse, elektrische Stromdichten und Kapazitäten für die Beispiel 3, 4 und 5

	pH	FK [%]	Pb^{++} [ppm]	Na^{+} [ppm]	Cl^{-} [ppm]	Ac^{-} [%]	PP [%]	BG [%]	j [mA/cm²]	Kapazität [kg UF/m²·h]
Ultrafiltrat-Einsatz für Beispiel 3, 4 und 5	5,73	0,30	556	17	14	0,1	0,23	0,50	-	-
Austräge Beispiel 3	6,5	0,29	541	12	12	<0,1	0,20	0,49	11,3	1031
	6,5	0,30	522	11	14	<0,1	0,25	0,51	11,8	916
	6,5	0,30	546	13	13	<0,1	0,23	0,49	12,4	1077
Austrag Beispiel 4	6,5	0,29	539	12	15	<0,1	0,21	0,45	11,6	1124
Austräge Beispiel 5	6,5	0,28	541	24	21	<0,1	0,20	0,48	7,0	427
	6,5	0,28	535	21	18	<0,1	0,21	0,47	14,0	808

FK = Festkörper
Ac^{-} = Acetat
PP = Phenoxipropanol
BG = Butylglykol
Kapazität = Menge an Ultrafiltrat, die pro Stunde und m² Gesamtmembranfläche auf einen pH-Wert von 6,5 gebracht wird

Tabelle 3

Meßdaten Beispiel 6				
Versuch Nr.	Zeit [min]	pH UF	j [mA/cm^2]	Kapazität [kg UF/m^2•h]
1	0 16,0	5,73 6,50	12,2 11,3	895
2	0 16,6	5,73 6,50	11,1 9,0	863
3	0 15,5	5,73 6,50	11,5 10,2	924
4	0 14,2	5,73 6,50	11,6 10,3	1009
5	0 15,9	5,73 6,50	11,4 10,1	901
6	0 15,3	5,73 6,50	11,5 10,2	936
7	0 14,3	5,73 6,50	11,5 10,2	1002
8	0 15,0	5,73 6,50	11,5 10,2	955
9	0 12,8	5,73 6,50	12,3 11,0	1119
10	0 13,3	5,73 6,50	12,1 10,8	1077
11	0 14,3	5,73 6,50	11,9 10,7	1002

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Säure aus kathodischen Elektrotauchlackier-Bädern, in denen elektrisch leitende Substrate mit kationischen, in Form von wäßrigen Dispersionen vorliegenden Harzen beschichtet werden, durch Trennung der Dispersion mittels Ultrafiltration in die Harzdispersion und das Ultrafiltrat und Weiterbehandlung des Ultrafiltrates, dadurch gekennzeichnet, daß man

A) das Ultrafiltrat durch die Kammern K_1 einer Elektrodialysezelle Z_A mit der charakteristischen Sequenz

$$-(K_2\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_1)_n- ,$$

in der M_1 die Anionenaustauschermembranen und n einen Wert von 1 bis etwa 500 bedeuten, leitet, und daß man durch die Kammern K_2 eine wäßrige Base leitet, oder daß man

B) das Ultrafiltrat durch die Kammern K_1 einer Elektrodialysezelle Z_B mit der charakteristischen Sequenz

$$-(K_2\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_2)_n- ,$$

in der M_1 die Anionenaustauschermembranen und M_2 bipolare Membranen bedeuten, wobei die Anionenaustauscherseite von M_2 dem Ultrafiltrat und der Anode zugewandt ist, leitet, und daß man durch die Kammern K_2 Wasser oder einen Elektrolyten, bevorzugt die abzutrennende Säure, ein Salz dieser Säure sowie ein Gemisch aus beiden, leitet, oder daß man

C) das Ultrafiltrat durch die Kammern K_1 einer Elektrodialysezelle Z_C mit der charakteristischen Sequenz

$$-(K_3\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_1\text{-}K_2\text{-}M_2)_n-\ ,$$

in der M_1 die Anionenaustauschermembranen und M_2 die Kationenaustauschermembranen bedeuten, leitet, und daß man durch die Kammern K_2 eine wäßrige Base sowie durch die Kammern K_3 Wasser oder einen Elektrolyten, bevorzugt die abzutrennende Säure, ein Salz dieser Säure sowie ein Gemisch aus beiden, leitet und

die Elektrodialyse mit Stromdichten bis 100 mA/cm^2 vornimmt, wobei das hierfür benötigte elektrische Feld mittels zweier Elektroden an den Enden der Elektrodialysezellen Z_A, Z_B oder Z_C angelegt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten in den Elektrodialysezellen 0,001 bis 2 m/s beträgt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrodialyse bei 0 bis 100 °C vornimmt.

4. Verfahren nach den Anspruchsformen A und C von Anspruch 1 sowie nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Base verwendet, die einen pH-Wert bis 14 hat.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Basen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Amine sowie quaternäre Ammoniumhydroxide verwendet.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten wäßrigen Basen noch Salze enthalten.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden in den Kammern K_2, K_3 oder in einem separaten Spülkreis integriert sind, der einen Elektrolyten, bevorzugt Natriumsulfat, Nariumhydroxid, Essigsäure oder Schwefelsäure enthält.

Claims

1. A process for removing acid from a cathodic electrocoating bath in which an electroconductive substrate is coated with a cationic resin present in the form of an aqueous dispersion, by separation of the dispersion by ultrafiltration into a resin dispersion and an ultrafiltrate and further treatment of the ultrafiltrate, which comprises

A) passing the ultrafiltrate through the chambers K_1 of an electrodialysis cell Z_A comprising the characteristic sequence

$$-(K_2\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_1)_n-,$$

where M_1 is an anion exchanger membrane and n is from 1 to about 500, and passing an aqueous base through the chambers K_2, or

B) passing the ultrafiltrate through the chambers K_1 of an electrodialysis cell Z_B comprising the characteristic sequence

$$-(K_2\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_2)_n-,$$

where M_1 is an anion exchanger membrane and M_2 is a bipolar membrane whose anion exchanger side is facing the ultrafiltrate and the anode, and passing water or an electrolyte, preferably the acid to be separated off, a salt of this acid or a mixture thereof, through the chambers K_2, or

C) passing the ultrafiltrate through the chambers K_1 of an electrodialysis cell Z_C comprising the characteristic sequence

$$-(K_3\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_1\text{-}K_2\text{-}M_2)_n-,$$

where M_1 is an anion exchanger membrane and M_2 is a cation exchanger membrane, and passing an aqueous base through the chambers K_2 and water or an electrolyte, preferably the acid to be separated off, a salt of this acid or a mixture thereof, through the chambers K_3, and performing the electrodialysis using current densities of up to 100 mA/cm^2, the electric field required for this purpose being applied by means of two electrodes at the ends of the electrodialysis cell Z_A, Z_B or Z_C.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the flow velocity of the liquids in the electrodialysis cells ranges from 0.001 to 2 m/s.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the electrodialysis is carried out at from 0 to 100 °C.

4. A process as claimed in sections A and C of claim 1 and as claimed in either of claims 2 and 3, wherein an aqueous base having a pH of up to 14 is used.

5. A process as claimed in claim 4, wherein the base used is sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate, calcium hydroxide, barium hydroxide, ammonia, ammonium carbonate, an amine or a quaternary ammonium hydroxide.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the aqueous base used additionally contains a salt.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the electrodes are integrated in chambers K_2, K_3 or in a separate rinse cycle which contains an electrolyte, preferably sodium sulfate, sodium hydroxide, acetic acid or sulfuric acid.

Revendications

1. Procédé d'élimination d'acide de bains de laquage par trempage électrophorétique cathodique ou électrodéposition cathodique, conformément auquel des subjectiles conducteurs de l'électricité sont revêtus de résines cationiques, qui se présentent sous forme de dispersions aqueuses, par séparation de la dispersion par ultrafiltration en la dispersion de résine et l'ultrafiltrat et traitement ultérieur de l'ultrafiltrat, caractérisé en ce que

A) on fait passer l'ultrafiltrat à travers les chambres K_1 d'une cellule d'électrodialyse Z_A avec la suite caractéristique

$$-(K_2\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_1)_n-\ ,$$

dans laquelle M_1 représente les membranes échangeuses d'anions et n possède une valeur qui varie de 1 à environ 500 et en ce que l'on fait passer une base aqueuse à travers les chambres K_2, ou en ce que

B) on fait passer l'ultrafiltrat à travers les chambres K_1 d'une cellule d'électrodialyse Z_B avec la suite caractéristique

$$-(K_2\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_2)_n-\ ,$$

dans laquelle M_1 représente les membranes échangeuses d'anions et M_2 des membranes dipolaires, où le côté échangeur d'anions de M_2 fait face à l'ultrafiltrat et à l'anode et en ce que l'on fait passer à travers les chambres K_2 de l'eau ou un électrolyte, de préférence l'acide à séparer, un sel de cet acide, comme aussi un mélange de ces deux substances, ou en ce que

C) on fait passer l'ultrafiltrat à travers les chambres K_1 d'une cellule d'électrodialyse Z_C avec la suite caractéristique

$$-(K_3\text{-}M_1\text{-}K_1\text{-}M_1\text{-}K_2\text{-}M_2)_n-\ ,$$

dans laquelle M_1 représente les membranes échangeuses d'anions et M_2 les membranes échangeuses de cations et en ce que l'on fait passer à travers les chambres K_2 une base aqueuse, comme aussi à travers les chambres K_3 de l'eau ou un électrolyte, de préférence l'acide à séparer, un sel

de cet acide, comme aussi un mélange de ses deux substances et
on entreprend l'électrodialyse avec des densités de courant de 100 mA/cm^2, où le champ électrique nécessaire à cette fin est imposé à l'aide de deux électrodes aux extrémités des cellules d'électrodialyse Z_A, Z_B ou Z_C.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le débit des liquides dans les cellules d'électrodialyse varie de 0,001 à 2 m/seconde.

3. Procédé suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on entreprend l'électrodialyse à une température de 0 à 100 ° C.

4. Procédé suivant les paragraphes A et C de la revendication 1, comme aussi selon les revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'on utilise une base aqueuse qui possède une valeur de pH allant jusqu'à 14.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de bases, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de baryum, l'ammoniac, le carbonate d'ammonium, des amines, comme aussi des hydroxydes d'ammonium quaternaire.

6. Procédé suivant les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les bases aqueuses utilisées contiennent encore des sels.

7. Procédé suivant les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les électrodes sont intégrées aux chambres K_2, K_3, ou à un circuit de rinçage séparé, qui contient un électrolyte, de préférence le sulfate de sodium, l'hydroxyde de sodium, l'acide acétique ou l'acide sulfurique.