



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 540 996 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92118393.5**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C25D 13/22, C25D 13/12**

22 Anmeldetag: **28.10.92**

30 Priorität: **02.11.91 DE 4136237**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.05.93 Patentblatt 93/19**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

71 Anmelder: **BASF Lacke + Farben AG**  
**Glasuritstrasse 1**  
**W- 4400 Münster(DE)**

72 Erfinder: **Brücken, Thomas, Dr.**  
**Grüner Weg 7B**

**W- 4400 Münster(DE)**  
Erfinder: **Jansen, Hans- Jürgen**  
**Hülsebrockstrasse 37**  
**W- 4400 Münster(DE)**  
Erfinder: **Fobbe, Helmut, Dr.**  
**Hölderlinweg 53**  
**W- 4400 Münster(DE)**

74 Vertreter: **Münch, Volker, Dr. et al**  
**BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung,**  
**Postfach 61 23**  
**W- 4400 Münster (DE)**

54 **Verfahren zur Lackierung von Heizkörpern.**

57 Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft ein Verfahren zur Lackierung von Heizkörpern, bei dem  
A-1 die Heizkörper in ein erstes wäßriges Elektrotauchlackbad, das ein kationisches aminmodifiziertes Epoxidharz und ein aliphatisches oder cycloaliphatisches blockiertes Polyisocyanat, das Teil des aminmodifizierten Epoxidharzes ist und/oder als separate Komponente vorliegt, enthält und eine Temperatur von 22 bis 35 °C, einen Leitwert von mindestens 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  sowie einen pH-Wert von höchstens 7,0 aufweist, eingetaucht werden,  
A-2 die Heizkörper als Kathode geschaltet werden,  
A-3 eine Spannung von 20 bis 450 V angelegt wird,  
A-4 innerhalb von 5 bis 120 Sekunden mittels Gleichstrom ein Lackfilm auf den Heizkörpern abgeschieden wird,  
A-5 die Heizkörper aus dem ersten Elektrotauchlackbad entfernt werden,  
B der nicht elektrochemisch abgeschiedene Elektrotauchlack abgespült wird  
C der abgeschiedene Lackfilm so lange getrocknet wird, bis er einen elektrischen Widerstand von mindestens  $5 \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$  aufweist  
D-1 die Heizkörper erneut in ein wie unter A-1

beschriebenes wäßriges Elektrotauchlackbad eingetaucht werden,  
D-2 die Heizkörper als Kathode geschaltet werden, wobei die Anode so ausgewählt wird, daß der Quotient aus der Fläche der Anode und der noch zu lackierenden Fläche der Heizkörper größer als 0,05 ist,  
D-3 eine Spannung von 50 bis 500 V angelegt wird,  
D-4 innerhalb von 60 bis 240 Sekunden mittels Gleichstrom ein Lackfilm auf den Heizkörpern abgeschieden wird,  
D-5 die Heizkörper aus dem Elektrotauchlackbad entfernt werden,  
E der nicht elektrochemisch abgeschiedene Elektrotauchlack abgespült wird und  
F die so aufgetragenen Elektrotauchlackfilme eingebrannt werden.

EP 0 540 996 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lackierung von Heizkörpern sowie Heizkörper, die nach diesem Verfahren lackiert worden sind.

Heizkörper dienen der Wärmeübertragung im Wohn- und Arbeitsbereich. Es sind beispielsweise Rippenheizkörper und Plattenheizkörper mit und ohne Konvektorbleche bekannt.

Zur Lackierung von Heizkörpern werden häufig Elektrotauchlackierverfahren eingesetzt. Dabei werden die Heizkörper durch ein wäßriges Elektrotauchbad geführt, als Anode oder Kathode geschaltet, und mit Hilfe von Gleichstrom wird dann elektrochemisch ein Lackfilm abgeschieden, der anschließend zusammen mit einer z.B. durch Spritzen oder konventionelles Tauchen aufgebracht weiteren Lackschicht oder ohne eine solche weitere Lackschicht eingebrannt wird.

Die bekannten Verfahren zur Lackierung von Heizkörpern sind in vielerlei Hinsicht verbesserungsbedürftig. So sollten die nach den bekannten Verfahren lackierten Heizkörper hinsichtlich Vergilbungsbeständigkeit, Oberflächengüte, Korrosionsfestigkeit und Schwitzwasserbeständigkeit sowie Alkali- und Chemikalienbeständigkeit weiter verbessert werden. Außerdem sollte die für die Lackierung von Heizkörpern benötigte Lackmenge weiter reduziert werden und die aufwendige Verwendung von Hilfselektroden so weit wie möglich eingeschränkt werden.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Lackierung von Heizkörpern, mit dem die Nachteile des Standes der Technik überwunden bzw. vermindert werden können.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren zur Lackierung von Heizkörpern gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

A-1 die Heizkörper in ein erstes wäßriges Elektrotauchlackbad, das mindestens ein aktive Wasserstoffatome aufweisendes, kationisches aminmodifiziertes Epoxidharz und mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches blockiertes Polyisocyanat, das Teil des aminmodifizierten Epoxidharzes ist und/oder als separate Komponente vorliegt, enthält und eine Temperatur von 22 bis 35 °C, einen Leitwert von mindestens 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (gemessen bei 20 °C) sowie einen pH-Wert von höchstens 7,0 aufweist, eingetaucht werden,

A-2 die Heizkörper als Kathode geschaltet werden,

A-3 eine Spannung von 20 bis 450 V angelegt wird,

A-4 innerhalb von 5 bis 120 Sekunden mittels Gleichstrom ein Lackfilm auf den Heizkörpern abgeschieden wird,

A-5 die Heizkörper aus dem ersten Elektrotauchlackbad entfernt werden,

B der nicht elektrochemisch abgeschiedene Elektrotauchlack abgespült wird

C der abgeschiedene Lackfilm so lange getrocknet wird, bis er einen spezifischen elektrischen Widerstand von mindestens  $5 \cdot 10^{10} \Omega \text{cm}$  aufweist,

D-1 die Heizkörper erneut in das in Stufe A-1 eingesetzte Elektrotauchlackbad oder in ein zweites wäßriges Elektrotauchlackbad, das mindestens ein aktive Wasserstoffatome aufweisendes, kationisches aminmodifiziertes Epoxidharz und mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches blockiertes Polyisocyanat, das Teil des aminmodifizierten Epoxidharzes ist und/oder als separate Komponente vorliegt, enthält und eine Temperatur von 22 bis 35 °C, einen Leitwert von mindestens 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (gemessen bei 20 °C) sowie einen pH-Wert von höchstens 7,0 aufweist, eingetaucht werden, D-2 die Heizkörper als Kathode geschaltet werden, wobei die Anode so ausgewählt wird, daß der Quotient aus der aktiven Fläche der Anode und der noch zu lackierenden Fläche der Heizkörper größer als 0,05 ist,

D-3 eine Spannung von 50 bis 500 V angelegt wird,

D-4 innerhalb von 60 bis 240 Sekunden mittels Gleichstrom ein Lackfilm auf den Heizkörpern abgeschieden wird,

D-5 die Heizkörper aus dem Elektrotauchlackbad entfernt werden,

E der nicht elektrochemisch abgeschiedene Elektrotauchlack abgespült wird und

F die so aufgetragenen Elektrotauchlackfilme eingebrannt werden, wobei die elektrotauchlackierten Heizkörper vor oder nach dem Einbrennen der Elektrotauchlackfilme gegebenenfalls noch mit einer weiteren Lackschicht überlackiert werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lackierten Heizkörper weisen von Oberflächenstörungen (z.B. Läufer) freie Oberflächen mit einem hohen Maß an Vergilbungsbeständigkeit, Korrosionsfestigkeit, Schwitzwasserbeständigkeit sowie Alkali- und Chemikalienbeständigkeit auf. Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen darin, daß zur Erzielung der guten Oberflächeneigenschaften nur geringe Mengen an Elektrotauchlack benötigt werden und daß auf die aufwendige Verwendung von Hilfselektroden weitgehend verzichtet werden kann.

In der GB-A-970 506 werden Elektrotauchlackierverfahren zur Lackierung von Substraten, die sowohl "elektrophoretisch leicht zugängliche" Oberflächen als auch "elektrophoretisch weniger leicht zugängliche Oberflächen" aufweisen, be-

schrieben. Bei einem der dort offenbarten Verfahren wird das Substrat in einer ersten Stufe einem Elektrotauchlackierprozeß unterworfen und nach dem Einbrennen des abgeschiedenen Elektrotauchlackfilms in einer zweiten Stufe einem weiteren Elektrotauchlackierprozeß unterworfen. Als Beispiele für geeignete Substrate werden Automobilkarosserieteile, wie z.B. Türen genannt. Hinweise auf die Lackierung von Heizkörpern fehlen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die in der Regel vorbehandelten Heizkörper in der Stufe A-1 in ein erstes wäßriges Elektrotauchlackbad getaucht. Die Vorbehandlung der Heizkörper besteht in der Regel in einer alkalischen Entfettung und nachfolgender Eisen- oder Zinkphosphatierung.

Dieses erste wäßrige Elektrotauchlackbad enthält mindestens ein aktive Wasserstoffatome aufweisendes, kationisches aminmodifiziertes Epoxidharz und mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches blockiertes Polyisocyanat, das Teil des aminmodifizierten Epoxidharzes ist und/oder als separate Komponente vorliegt.

Aktive Wasserstoffatome aufweisende, kationische aminmodifizierte Epoxidharze sind dem Fachmann als kathodisch abscheidbare Kunstharze bekannt (vgl. z.B. DE-PS-27 01 002, EP-B-4090, DE-OS-35 18 770 und DE-OS-35 18 732). Sie sind herstellbar, indem gegebenenfalls modifizierte Polyepoxide (Komponente (a)) mit primären und/oder sekundären Aminen bzw. deren Salzen und/oder Salzen von tertiären Aminen (Komponente (b)) umgesetzt werden.

Unter Polyepoxiden werden Verbindungen verstanden, die zwei oder mehr Epoxidgruppen im Molekül enthalten.

Zur Herstellung der aktiven Wasserstoffatome aufweisenden kationischen aminmodifizierten Epoxidharze sind als Komponente (a) alle Verbindungen geeignet, die zwei oder mehr Epoxidgruppen im Molekül enthalten und ein relativ niedriges Molekulargewicht von höchstens 750, bevorzugt 400 bis 500, haben.

Besonders bevorzugte (a)-Komponenten sind Verbindungen, die herstellbar sind durch Umsetzung von

( $\alpha$ ) einer Diepoxidverbindung oder eines Gemisches von Diepoxidverbindungen mit einem Epoxidäquivalentgewicht unter 2000 mit

( $\beta$ ) einer unter den gegebenen Reaktionsbedingungen gegenüber Epoxidgruppen monofunktionell reagierenden, eine Phenol- oder Thiolgruppe enthaltenden Verbindung oder eines Gemisches solcher Verbindungen,

wobei die Komponenten ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) in einem Molverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 4 : 1 bis 1,5 : 1, eingesetzt werden und die Umsetzung der

Komponente ( $\alpha$ ) mit der Komponente ( $\beta$ ) bei 100 bis 190 °C gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt wird (vgl. DE-OS-35 18 770).

Weitere besonders bevorzugte (a)-Komponenten sind Verbindungen, die herstellbar sind durch eine bei 100 bis 195 °C, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführte, durch einen monofunktionell reagierenden Starter, der entweder eine alkoholische OH-Gruppe, eine phenolische OH-Gruppe oder eine SH-Gruppe trägt, initiierte Polyaddition einer Diepoxidverbindung und/oder eines Gemisches von Diepoxidverbindungen, gegebenenfalls zusammen mit mindestens einer Monoepoxidverbindung, zu einem Epoxidharz, in dem Diepoxidverbindung und Starter in einem Molverhältnis von größer 2 : 1 bis 10 : 1 eingebaut sind (vgl. DE-OS-35 18 732).

Polyepoxide, die zur Herstellung der besonders bevorzugten (a)-Komponenten und auch selbst aus (a)-Komponenten einsetzbar sind, sind aus Polyphenolen und Epihalohydrinen hergestellte Polyglycidylether von Polyphenolen. Als Polyphenole können z.B. ganz besonders bevorzugt Bisphenol A und Bisphenol F eingesetzt werden. Außerdem sind auch 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis-(4-hydroxy-tertiär-butylphenyl)-2,2-propan, Bis-(2-hydroxynaphthyl)-methan, 1,5-Dihydroxynaphthalin und phenolische Novolakharze geeignet.

Weitere geeignete Polyepoxide sind Polyglycidylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Propylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin und Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-2,2-propan.

Es können auch Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, wie z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, dimerisierte Linolsäure als Komponente (a) eingesetzt werden. Typische Beispiele sind Glycidyladipat und Glycidylphthalat.

Ferner sind als Komponente (a) auch Hydantoinepoxide, epoxidiertes Polybutadien und Epoxidverbindungen geeignet, die man durch Epoxidierung einer olefinisch ungesättigten aliphatischen Verbindung erhält.

Unter modifizierten Polyepoxiden werden Polyepoxide verstanden, in denen ein Teil der reaktionsfähigen Gruppen mit einer modifizierenden Verbindung umgesetzt worden ist.

Als Beispiele für modifizierende Verbindungen werden genannt:

a) Carboxylgruppenhaltige Verbindungen, wie gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäuren (z.B. Benzoesäure, Leinölfettsäure, 2-Ethyl-

hexansäure, Versaticsäure), aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren verschiedener Kettenlänge (z.B. Adipinsäure, 2,2-Dimethylmalonsäure, Sebacinsäure, Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure oder dimerere Fettsäuren), Hydroxialkylcarbonsäuren (z.B. Milchsäure, Dimethylpropionsäure) sowie carboxylgruppenhaltige Polyester oder

b) aminogruppenhaltige Verbindungen, wie Diethylamin oder Ethylhexylamin oder Diamine mit sekundären Aminogruppen, z.B. N,N'-Dialkylalkylendiamine, wie Dimethylethylendiamin, N,N'-Dialkylpolyoxialkylendiamine, wie N,N'-Dimethylpolyoxipropylendiamin, cyanalkylierte Alkylendiamine, wie Bis-N,N'-Cyanethyl-ethylendiamin, cyanalkylierte Polyoxialkylendiamine, wie Bis-N,N'-Cyanethylpolyoxipropylendiamin, Polyaminoamide, wie z.B. Versamide, insbesondere endständige Aminogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte aus Diaminen (z.B. Hexamethylendiamin), Polycarbonsäuren, insbesondere Dimerfettsäuren und Monocarbonsäuren, insbesondere Fettsäuren oder das Umsetzungsprodukt von einem Mol Diaminohexan mit zwei Molen Monoglycidylether oder Monoglycidylester, speziell Glycidylester  $\alpha$ -verzweigter Fettsäuren, wie der Versaticsäure, oder

c) hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, wie Neopentylglykol, Bis-ethoxiliertes Neopentylglykol, Hydroxipivalinsäureneopentylglykolester, Dimethylhydantoin - N,N'-diethanol, Hexandiol - 1,6, Hexandiol - 2,5, 1,4-Bis-(hydroximethyl)-cyclohexan, 1,1-Isopropyliden-bis-(p-phenoxi)-2-propanol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Aminoalkohole, wie Triethanolamin, Methyl-diethanolamin oder hydroxylgruppenhaltige Alkylketimine, wie Aminomethylpropandiol - 1,3-methylisobutylketimin oder Tris-(hydroximethyl)-aminomethan-cyclohexanonketimin sowie auch Polyglykolether, Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polycaprolactonpolyole, Polycaprolactampolyole verschiedener Funktionalität und Molekulargewichte oder

d) gesättigte oder ungesättigte Fettsäuremethylester, die in Gegenwart von Natriummethylat mit Hydroxylgruppen der Epoxidharze umgesetzt werden.

Als Komponente (b) können primäre und/oder sekundäre Amine bzw. deren Salze und/oder Salze von tertiären Aminen verwendet werden, wobei die sekundären Amine besonders bevorzugte (b)-Komponenten sind.

Bevorzugt sollte das Amin eine in Wasser lösliche Verbindung sein. Beispiele solcher Amine sind Mono- und Dialkylamine, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Dimethylamin,

Diethylamin, Dipropylamin, Methylbutylamin u. dgl. Geeignet sind ebenfalls Alkanolamine, wie z.B. Methylethanolamin, Diethanolamin u. dgl. Ferner sind Dialkylaminoalkylamine, wie z.B. Dimethylaminoethylamin, Diethylaminopropylamin, Dimethylaminopropylamin u.dgl. geeignet. In den meisten Fällen werden niedermolekulare Amine verwendet, doch ist es auch möglich, höhermolekulare Monoamine anzuwenden.

Polyamine mit primären und sekundären Aminogruppen können in Form ihrer Ketimine mit den Epoxidgruppen umgesetzt werden. Die Ketimine werden aus den Polyaminen und Ketonen in bekannter Weise hergestellt.

Die Amine können auch noch andere Gruppen enthalten, doch sollen diese die Umsetzung des Amins mit der Epoxidgruppe nicht stören und auch nicht zu einer Gelierung der Reaktionsmischung führen.

Die für die Wasserverdünnbarkeit und elektrische Abscheidung erforderlichen negativen Ladungen können durch Protonisierung mit wasserlöslichen Säuren (z.B. Borsäure, Ameisensäure, Milchsäure, bevorzugt Essigsäure) oder auch durch Umsetzung der Oxirangruppen mit Salzen eines Amins erzeugt werden.

Als Salz eines Amins kann das Salz eines tertiären Amins verwendet werden.

Der Aminanteil des Amin-Säuresalzes ist ein Amin, das unsubstituiert oder substituiert wie im Falle des Hydroxylamins sein kann, wobei diese Substituenten die Umsetzung des Amin-Säuresalzes mit dem Polyepoxid nicht stören sollen und die Reaktionsmischung nicht gelieren soll. Bevorzugte Amine sind tertiäre Amine, wie Dimethylethanolamin, Triethylamin, Trimethylamin, Triisopropylamin u. dgl. Beispiele von anderen geeigneten Aminen sind in der US-PS 38 39 252 in Spalte 5, Zeile 3 bis Spalte 7, Zeile 42 angegeben.

Das in Stufe A-1 eingesetzte Elektrotacklackbad enthält neben dem aktive Wasserstoffatome aufweisenden, kationischen aminmodifizierten Epoxidharz noch mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches blockiertes Polyisocyanat, das Teil des aminmodifizierten Epoxidharzes ist und/oder als separate Komponente vorliegt. Wenn das blockierte Polyisocyanat Teil des aminmodifizierten Epoxidharzes ist, dann liegt ein selbstvernetzendes Harz vor. Wenn das blockierte Polyisocyanat als separate Komponente vorliegt, dann liegt ein fremdvernetzendes Harz vor. Es ist bevorzugt, in Stufe A-1 ein Elektrotacklackbad einzusetzen, in dem das blockierte Polyisocyanat als separate Komponente vorliegt.

Als blockierte aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate werden aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate eingesetzt, deren Isocyanatgruppen durch Umsetzung

mit einem Blockierungsmittel so blockiert worden sind, daß sie bei tieferen Temperaturen gegenüber Hydroxyl- und Aminogruppen nicht reaktiv sind, bei erhöhten Temperaturen jedoch deblockieren und mit den Hydroxyl- und/oder Aminogruppen des aminmodifizierten Epoxidharzes reagieren.

Als Beispiele für einsetzbare aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanat werden genannt: Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat und Dicyclohexylmethan-2,4' und 4,4'diisocyanat. Es können auch Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen und/oder Urethangruppen und/oder Harnstoffgruppen aufweisende aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Urethangruppen aufweisende aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate können beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan, Glycerin, Polyesterpolyolen und Polyetherpolyolen erhalten werden. Als bevorzugtes Polyisocyanat wird trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat eingesetzt. Es können auch Mischungen aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten eingesetzt werden.

Für die Blockierung der Polyisocyanate können alle Blockierungsmittel eingesetzt werden, die einerseits verhindern, daß die Isocyanatgruppen vor Beginn des Einbrennvorgangs mit anderen Lackbestandteilen chemische Reaktionen eingehen und die andererseits die Isocyanatgruppen während des Einbrennvorgangs so schnell und vollständig freigeben, daß möglichst alle blockierten Isocyanatgruppen mit NCO-reaktiven Gruppen des aminmodifizierten Epoxidharzes reagieren können. Als Beispiele für geeignete Blockierungsmittel werden genannt: Aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol; cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclopentanol und Cyclohexanol; aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol; Hydroxylamine, wie Ethanolamin; Oxime, wie Methylketoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim und Amine, wie Dibutylamin und Diisopropylamin. Als bevorzugte Blockierungsmittel werden Amine, wie Dibutylamin und Diisopropylamin eingesetzt.

Selbstvernetzende aminmodifizierte Epoxidharze, bei denen das blockierte Polyisocyanat Teil des aminmodifizierten Epoxidharzes ist, können beispielsweise hergestellt werden, indem ein teilblockiertes Polyisocyanat, das im Mittel eine freie Isocyanatgruppe pro Molekül besitzt, mit dem aminmodifizierten Epoxidharz umgesetzt wird.

Das in Stufe A-1 eingesetzte erste wäßrige Elektrotauchlackbad enthält neben dem aminmo-

difizierten Epoxidharz und dem blockierten Polyisocyanat vorzugsweise noch mindestens ein weißes Pigment, insbesondere Titandioxid und gegebenenfalls Streckmittel, wie z.B. Bariumsulfat, Zinkoxid, basisches Bleicarbonat, basisches Bleisulfat, Aluminiumsilikat, Kaolin, Siliciumdioxid, Magnesiumsilikat usw. Der Pigmentgehalt des in Stufe A-1 eingesetzten ersten wäßrigen Elektrotauchlackbades sollte vorzugsweise zwischen 20 bis 40 Gew.-% liegen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Lackierungen mit hohem Weißgrad erhalten.

Die Temperatur des in Stufe A-1 des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte ersten Elektrotauchlackbades muß 22 bis 35°C, vorzugsweise 24 bis 28°C betragen.

Der Leitwert des in Stufe A-1 des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten ersten Elektrotauchlackbades muß mindestens 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  betragen. Er sollte vorzugsweise mindestens 1300  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , besonders bevorzugt mindestens 1500  $\mu\text{S cm}^{-1}$  betragen. Die Leitwerte sind jeweils bei 20°C zu messen.

Der pH-Wert des in Stufe A-1 des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Elektrotauchlackbades muß unter 7,0 liegen. Er sollte vorzugsweise unter 6,5, besonders bevorzugt unter 6,0 liegen.

In Stufe A-2 des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Heizkörper als Kathode geschaltet und in Stufe A-3 wird dann eine Spannung von 20 bis 450 V angelegt. Dann wird in Stufe A-4 innerhalb von 5 bis 120 Sekunden mittels Gleichstrom ein Lackfilm auf den Heizkörpern abgeschieden. Der in diesem Stadium des erfindungsgemäßen Verfahrens abgeschiedene Lackfilm sollte nach dem Einbrennen eine Trockenfilmdicke von 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 12  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Nach dem Abscheiden des Lackfilms in Stufe A-4 werden die Heizkörper in Stufe A-5 aus dem ersten Elektrotauchlackbad entfernt und in Stufe B wird der nicht elektrochemisch abgeschiedene Elektrotauchlack abgespült. Für die Qualität der Lackierung ist es von großer Bedeutung, daß der nicht elektrochemisch abgeschiedene Elektrotauchlack möglichst vollständig abgespült wird. Zum Abspülen wird vorzugsweise deionisiertes Wasser verwendet. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es zweckmäßig, in Stufe B mit Ultrafiltrat zu spülen und die abgespülten, nicht elektrochemisch abgeschiedenen Lackreste dem Elektrotauchlackbad wieder zuzuführen. Um eine möglichst gründliche Spülung der Heizkörper sicherzustellen, ist es bevorzugt, sowohl eine Spritzspülung als auch eine Tauchspülung durchzuführen.

In der auf die Stufe B folgenden Trocknungsstufe C wird der abgeschiedene, von nicht elektrochemisch abgeschiedenem Elektrotauchlack

gereinigte Elektrotauchlackfilm so lange getrocknet, bis er einen spezifischen elektrischen Widerstand von mindestens  $5 \cdot 10^{10} \Omega \text{cm}$  aufweist. Die Trocknung des Lackfilms kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Aus Zeitersparnisgründen wird sie jedoch vorteilhafterweise bei höheren Temperaturen, vorzugsweise bei 100 bis  $180^\circ \text{C}$  durchgeführt. Vor dem Eintauchen in das zweite Elektrotauchlackbad sollten die Heizkörper auf eine Temperatur von höchstens  $40^\circ \text{C}$  abgekühlt werden.

Nach der Trocknungsstufe C werden die Heizkörper in Stufe D-1 des erfindungsgemäßen Verfahrens erneut in das in Stufe A-1 eingesetzte Elektrotauchlackbad oder in ein zweites wäßriges Elektrotauchlackbad, das mindestens ein aktive Wasserstoffatome aufweisendes, kationisches aminmodifiziertes Epoxidharz und mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches blockiertes Polyisocyanat, das Teil des aminmodifizierten Epoxidharzes ist und/oder als separate Komponente vorliegt, enthält, getaucht.

Wenn ein zweites Elektrotauchlackbad eingesetzt wird, dann werden im zweiten Elektrotauchlackbad die oben für das erste Elektrotauchlackbad beschriebenen kationischen aminmodifizierten Epoxidharze und die oben für das erste Elektrotauchlackbad beschriebenen aliphatischen oder cycloaliphatischen blockierten Polyisocyanate eingesetzt. Die im ersten und zweiten Elektrotauchlackbad eingesetzten kationischen aminmodifizierten Epoxidharze und aliphatischen oder cycloaliphatischen blockierten Polyisocyanate können die gleiche chemische Struktur haben; sie können aber auch von unterschiedlicher chemischer Struktur sein.

Wenn in Stufe D-1 ein zweites Elektrotauchlackbad eingesetzt wird, dann enthält das zweite wäßrige Elektrotauchlackbad neben dem aminmodifizierten Epoxidharz und dem blockierten Polyisocyanat vorzugsweise noch mindestens ein weißes Pigment, insbesondere Titandioxid und gegebenenfalls Streckmittel, wie z.B. Bariumsulfat, Zinkoxid, basisches Bleicarbonat, basisches Bleisulfat, Aluminiumsilikat, Kaolin, Siliciumdioxid, Magnesiumsilikat usw. Der Pigmentgehalt des in Stufe D-1 eingesetzten Elektrotauchlackbades sollte vorzugsweise zwischen 20 bis 40 Gew.-% liegen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Lackierungen mit hohem Weißgrad erhalten.

Die Temperatur des in Stufe D-1 des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Elektrotauchlackbades muß 22 bis  $35^\circ \text{C}$ , vorzugsweise 28 bis  $32^\circ \text{C}$  betragen.

Der Leitwert des in Stufe D-1 des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Elektrotauchlackbades muß mindestens  $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$

betragen. Er sollte vorzugsweise mindestens  $1300 \mu\text{S cm}^{-1}$ , besonders bevorzugt mindestens  $1500 \mu\text{S cm}^{-1}$  betragen. Die Leitwerte sind jeweils bei  $20^\circ \text{C}$  zu messen.

Der pH-Wert des in Stufe D-1 des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Elektrotauchlackbades muß unter 7,0 liegen. Er sollte vorzugsweise unter 6,5, besonders bevorzugt unter 6,0 liegen.

In Stufe D-2 des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Heizkörper als Kathode geschaltet, wobei die Anode so ausgewählt wird, daß der Quotient aus der aktiven Fläche der Anode und der noch zu lackierenden Fläche der Heizkörper größer als 0,05, vorzugsweise größer als 0,1, besonders bevorzugt größer als 0,25 ist.

In Stufe D-3 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Spannung von 50 bis 500 V angelegt. Dann wird in Stufe D-4 innerhalb von 60 bis 240 Sekunden mittels Gleichstrom auf den Heizkörpern ein weiterer Lackfilm abgeschieden. Dieser Lackfilm wird insbesondere bzw. ausschließlich auf den noch nicht lackierten Flächen der Heizkörper abgeschieden. Der in diesem Stadium des erfindungsgemäßen Verfahrens abgeschiedene Lackfilm sollte nach dem Einbrennen eine Trockenfilmdicke von 1 bis  $20 \mu\text{m}$ , vorzugsweise 5 bis  $12 \mu\text{m}$  aufweisen.

Nach dem Abscheiden des Lackfilms in Stufe D-4 werden die Heizkörper in Stufe D-5 aus dem Elektrotauchlackbad entfernt und in Stufe E wird der nicht elektrochemisch abgeschiedene Elektrotauchlack abgespült. Für die Qualität der Lackierung ist es von großer Bedeutung, daß der nicht elektrochemisch abgeschiedene Elektrotauchlack möglichst vollständig abgespült wird. Zum Abspülen wird vorzugsweise deionisiertes Wasser verwendet. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es zweckmäßig, in Stufe E mit Ultrafiltrat zu spülen und die abgespülten, nicht elektrochemisch abgeschiedenen Lackreste dem Elektrotauchlackbad wieder zuzuführen.

Um eine möglichst gründliche Spülung der Heizkörper sicherzustellen, ist es bevorzugt, sowohl eine Spritzspülung als auch eine Tauchspülung durchzuführen.

In Stufe F des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die in den vorgenannten Schritten aufbrachten Elektrotauchlackfilme eingebrannt. Es ist auch möglich, die noch nicht eingebrannten Elektrotauchlackfilme mit einer nicht durch elektrochemische Abscheidung aufgetragenen zweiten Lackschicht überzulackieren und dann die überlackierte Lackschicht zusammen mit den aufgetragenen Elektrotauchlackfilmen einzubrennen. Die zweite Lackschicht kann unter Verwendung eines Pulverlackes, eines wäßrigen Lackes oder eines Lackes auf Basis organischer Lösemittel, z.B. durch Sprit-

zen, Streichen, Fluten oder Tauchen aufgebracht werden. Es ist auch möglich, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgebrauchten Elektrotauchlackfilme einzubrennen und erst danach die zweite Lackschicht aufzubringen und in einem separaten Schritt einzubrennen. Auf die zweite Lackschicht kann auch verzichtet werden.

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

#### 1. Herstellung eines aktiven Wasserstoffatome aufweisenden, aminmodifizierten Epoxidharzes

In einem Reaktionsgefäß werden 1780 g Epikote 1001<sup>1)</sup>, 280 g Dodecylphenol und 105 g Xylol vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre bei 120 °C aufgeschmolzen. Anschließend werden unter leichtem Vakuum Wasserspuren durch Auskreisen entfernt. Dann gibt man 3 g N,N-Dimethylbenzylamin zu, erwärmt die Reaktionsmischung auf 180 °C und hält diese Temperatur für ca. 3 h, bis das Epoxidäquivalentgewicht (EEW) auf 1162 angestiegen ist. So dann kühlt man und gibt in rascher Abfolge 131 g Hexylglykol, 131 g Diethanolamin und 241 g Xylol zu. Dabei steigt die Temperatur leicht an. Danach läßt man das Reaktionsgemisch auf 90 °C abkühlen und gibt zur weiteren Verdünnung 183 g Butylglykol und 293 g Isobutanol zu. Wenn die Temperatur auf

1) Epoxidharz der Fa. Shell mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 500.

70 °C gefallen ist, gibt man 41 g N,N-Dimethylaminopropylamin zu, hält diese Temperatur für 3 h und trägt aus.

Das Harz hat einen Festgehalt von 70,2 % und einen Basengehalt von 0,97 Milliäquivalenten/Gramm.

#### 2. Herstellung eines blockierten aliphatischen Polyisocyanats

In einem Reaktionsgefäß werden unter Stickstoffatmosphäre 488 g über Isocyanuratbildung trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat <sup>1)</sup> und 170 g Methylisobutylketon vorgelegt und auf 50 °C erwärmt.

Sodann läßt man 312 g Di-n-butylamin so zutropfen, daß die Innentemperatur bei 60 bis 70 °C gehalten wird. Nach Ende der Zugabe wird noch 1 h bei 75 °C gerührt und anschließend mit 30 g n-Butanol verdünnt und abgekühlt. Das Reaktionsprodukt hat einen Feststoffgehalt von 79,6 % (1 h bei 130 °C) und eine Aminzahl von kleiner als 5 mg KOH/g.

1) Handelsprodukt der BASF AG mit einem Isocyanatäquivalentgewicht von 193.

#### 3. Herstellung einer wäßrigen Dispersion, die ein aktive Wasserstoffatome aufweisendes, kationisches aminmodifiziertes Epoxidharz und ein blockiertes aliphatisches Polyisocyanat als separate Komponente enthält

1120 g der gemäß Punkt 1. hergestellten Harzlösung werden mit 420 g der gemäß Punkt 2. hergestellten Lösung des blockierten Polyisocyanats bei Raumtemperatur unter Rühren gemischt. Sobald die Mischung homogen ist (nach etwa 15 Minuten) werden 2,2 g einer 50 gewichtsprozentigen Lösung eines handelsüblichen Entschäumungsmittels (Surfynol; Handelsprodukt der Air Chemicals) in Ethylenglykolmonobutylether und 18 g Eisessig eingerührt. Danach werden 678 g entionisiertes Wasser über 4 Portionen verteilt zugegeben. Anschließend wird mit weiteren 1154 g entionisiertem Wasser in kleinen Portionen verdünnt.

Die resultierende wäßrige Dispersion wird in einer Vakuumdestillation von niedrigsiedenden Lösemitteln befreit und anschließend mit entionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 33 Gew.-% verdünnt.

#### 4. Herstellung eines Reibharzes gemäß DE-OS-34 22 457

640 Teile eines Diglycidylethers auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 485 und 160 Teile eines solchen mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht von 189 werden bei 100 °C gemischt. In einem weiteren Gefäß werden 452 Teile Hexamethylendiamin vorgelegt, auf 100 °C erhitzt und 720 Teile der obigen heißen Epoxidharzmischung innerhalb einer Stunde zugegeben, wobei leicht gekühlt werden muß, um die Temperatur bei 100 °C zu halten. Nach weiteren 30 Min. wird unter Temperaturerhöhung und vermindertem Druck das überschüssige Hexamethylendiamin abgezogen, wobei zum Schluß eine Temperatur von 205 °C und ein Druck von 30 mbar erreicht wird. Anschließend werden 57,6 Teile Stearinsäure, 172,7 Teile Dimerfettsäure und 115 Teile Xylol zugesetzt. Dann wird innerhalb von 90 min bei 175 bis 180 °C das gebildete Wasser azeotrop abdestilliert. Anschließend werden 58 Teile Butylglykol und 322 Teile Isobutanol zugefügt. Das Produkt hat einen Feststoffgehalt von 70 Gew.-% und eine Viskosität, gemessen bei 75 °C mit einem Platten-Kegel-Viskosimeter, von 2240 mPas.

### 5. Herstellung einer Pigmentpaste

586 Teile des gemäß Punkt 4 hergestellten Reibharzes werden mit 990 Teilen entionisiertem Wasser und 22 Teilen Eisessig intensiv vermischt. Anschließend wird mit 1129 Teilen  $\text{TiO}_2$  und 146 Teilen eines Extenders auf Basis Aluminiumsilikat vermengt. Diese Mischung wird in einem Mahlagregat auf eine Hegman-Feinheit von kleiner 12  $\mu\text{m}$  zerkleinert. Danach wird entionisiertes Wasser zugegeben, bis ein Feststoffgehalt von 48 bis 52 Gew.-% (1/2 h, 180 °C) erreicht worden ist.

### 6. Herstellung eines erfindungsgemäß eingesetzten Elektrotauchlackbades

2200 Gewichtsteile der gemäß Punkt 3. hergestellten Dispersion werden mit 810 Gewichtsteilen der gemäß Punkt 5. hergestellten Pigmentpaste versetzt und mit entionisiertem Wasser auf 5000 Gewichtsteile aufgefüllt.

### 7. Erfindungsgemäße Lackierung eines zweilagigen Heizkörpers, bestehend aus zwei Platten und zwei Konvektorblechen (Bauhöhe: 900 mm, Baulänge 1000 mm)

Der Heizkörper wird entfettet und einer üblichen Phosphatierung unterworfen. Der so vorbehandelte Heizkörper wird dann in ein Elektrotauchlackbad getaucht, das den gemäß Punkt 6. hergestellten Elektrotauchlack enthält, eine Temperatur von 26 °C, einen Leitwert von 1300  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (gemessen bei 20 °C) und einen pH-Wert von 6,0 aufweist. Der Heizkörper wird als Kathode geschaltet. Dann wird eine Gleichspannung von 200 V angelegt und 30 Sekunden lang aufrechterhalten. Der Heizkörper wird aus dem Elektrotauchlackbad entfernt und mit deionisiertem Wasser gründlich abgespült. Danach wird der Heizkörper 30 Minuten lang bei einer Objekttemperatur von 110 °C getrocknet. Der abgeschiedene Lackfilm weist einen spezifischen elektrischen Widerstand auf, der größer als  $10^{12}\Omega \text{ cm}$  ist. Danach wird der Heizkörper nach Abkühlung auf eine Objekttemperatur von 35 °C in ein zweites Elektrotauchlackbad getaucht, das den gemäß Punkt 6. hergestellten Elektrotauchlack enthält, eine Temperatur von 30 °C, einen Leitwert von 1300  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (gemessen bei 20 °C) und einen pH-Wert von 6,0 aufweist. Der Heizkörper wird als Kathode geschaltet. Der Quotient aus der aktiven Fläche der eingesetzten Anodenbleche und der noch zu lackierenden Fläche beträgt 0,17. Dann wird eine Gleichspannung von 380 V angelegt und 180 Sekunden lang aufrechterhalten. Der Heizkörper wird aus dem Elektrotauchlackbad entfernt und mit deionisiertem Wasser gründlich abgespült. Danach

werden die abgeschiedenen Lackfilme bei einer Objekttemperatur von 170 °C 20 Minuten lang eingebraunt.

Der auf die oben beschriebene Art und Weise auf dem Heizkörper gebildete Lackfilm ist frei von Oberflächenstörungen, ist gegen Säuren und Laugen beständig, weist einen Weißgrad nach Berger von 75 %, eine Beständigkeit im Salzsprühstest nach DIN 50021 von 480 Stunden und eine Beständigkeit im Schwitzwassertest nach DIN 50017 von 1000 Stunden auf. Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lackierte Heizkörper zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß die Mindestlackfilmdicke auf der gesamten Heizkörperfläche 5  $\mu\text{m}$  beträgt.

### Patentansprüche

- Verfahren zur Lackierung von Heizkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß
  - die Heizkörper in ein erstes wäßriges Elektrotauchlackbad, das mindestens ein aktive Wasserstoffatome aufweisendes, kationisches aminmodifiziertes Epoxidharz und mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches blockiertes Polyisocyanat, das Teil des aminmodifizierten Epoxidharzes ist und/oder als separate Komponente vorliegt, enthält und eine Temperatur von 22 bis 35 °C, einen Leitwert von mindestens 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (gemessen bei 20 °C) sowie einen pH-Wert von höchstens 7,0 aufweist, eingetaucht werden,
  - die Heizkörper als Kathode geschaltet werden,
  - eine Spannung von 20 bis 450 V angelegt wird,
  - innerhalb von 5 bis 120 Sekunden mittels Gleichstrom ein Lackfilm auf den Heizkörpern abgeschieden wird,
  - die Heizkörper aus dem ersten Elektrotauchlackbad entfernt werden,
  - der nicht elektrochemisch abgeschiedene Elektrotauchlack abgespült wird
  - der abgeschiedene Lackfilm so lange getrocknet wird, bis er einen spezifischen elektrischen Widerstand von mindestens  $5 \cdot 10^{10}\Omega \text{ cm}$  aufweist
  - die Heizkörper erneut in das in Stufe A-1 eingesetzte Elektrotauchlackbad oder in ein zweites wäßriges Elektrotauchlackbad, das mindestens ein aktive Wasserstoffatome aufweisendes, kationisches aminmodifiziertes Epoxidharz und mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches blockiertes Polyisocyanat, das Teil des aminmodifizierten Epoxidharzes ist und/oder als separate Komponente vorliegt, enthält

- und eine Temperatur von 22 bis 35 ° C, einen Leitwert von mindestens 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (gemessen bei 20 ° C) sowie einen pH-Wert von höchstens 7,0 aufweist, eingetaucht werden,  
 D-2 die Heizkörper als Kathode geschaltet werden, wobei die Anode so ausgewählt wird, daß der Quotient aus der aktiven Fläche der Anode und der noch zu lackierenden Fläche der Heizkörper größer als 0,05 ist,  
 D-3 eine Spannung von 50 bis 500 V angelegt wird,  
 D-4 innerhalb von 60 bis 240 Sekunden mittels Gleichstrom ein Lackfilm auf den Heizkörpern abgeschieden wird,  
 D-5 die Heizkörper aus dem Elektrotauchlackbad entfernt werden,  
 E der nicht elektrochemisch abgeschiedene Elektrotauchlack abgespült wird und  
 F die so aufgebrachtten Elektrotauchlackfilme eingebrannt werden, wobei die elektrotauchlackierten Heizkörper vor oder nach dem Einbrennen der Elektrotauchlackfilme gegebenenfalls noch mit einer weiteren Lackschicht überlackiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe A-1 und das in Stufe D-1 eingesetzte Elektrotauchlackbad ein weißes Pigment und gegebenenfalls anorganische Füllstoffe enthalten und einen Pigmentgehalt von 20 bis 40 Gew.-% aufweisen. 30
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe A-1 eingesetzte Elektrotauchlackbad eine Temperatur von 24 bis 28 ° C aufweist. 35
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe D-1 eingesetzte Elektrotauchlackbad eine Temperatur von 28 bis 32 ° C aufweist. 40
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe A-1 eingesetzte Elektrotauchlackbad einen Leitwert von mindestens 1300  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (gemessen bei 20 ° C), vorzugsweise von mindestens 1500  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (gemessen bei 20 ° C) aufweist. 45 50
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe D-1 eingesetzte Elektrotauchlackbad einen Leitwert von mindestens 1300  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (gemessen bei 20 ° C), vorzugsweise von mindestens 1500  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (gemessen bei 20 ° C) aufweist. 55
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe A-1 eingesetzte Elektrotauchlackbad einen pH-Wert von höchstens 6,5, vorzugsweise von höchstens 6,0 aufweist. 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das in Stufe D-1 eingesetzte Elektrotauchlackbad einen pH-Wert von höchstens 6,5, vorzugsweise von höchstens 6,0 aufweist. 10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe D-2 die Anode so ausgewählt wird, daß der Quotient aus der aktiven Fläche der Anode und der noch zu lackierenden Fläche der Heizkörper größer als 0,1, vorzugsweise größer als 0,25 ist. 15 20
10. Heizkörper, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach einem Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 9 lackiert worden sind. 25



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	DE-A-1 621 930 (GEA LUFTKÜHLERGESELLSCHAFT HAPPEL GMBH & CO KG) 9. Juni 1971 * Seite 32; Anspruch 1 * ---	
A	FR-A-2 318 948 (STANDARD T CHEMICAL COMPANY INC) 18. Februar 1977 * Seite 1, Zeile 5 - Zeile 6 * * Seite 8, Zeile 32 - Zeile 34 * * Seite 15, Zeile 7 - Zeile 14 * * Seite 15, Zeile 35 - Zeile 38 * -----	
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
		C25D13/22 C25D13/12
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
		C25D F28F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchemort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 17 FEBRUAR 1993	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP N.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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		