

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **84106430.6**

⑸ Int. Cl.³: **B 05 D 7/14, B 05 D 3/10**

⑱ Anmeldetag: **05.06.84**

⑳ Priorität: **08.06.83 JP 100770/83**

⑦① Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.,
15-1, 1-Chome, Nihonbashi, Chuo-ku Tokyo 103 (JP)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **19.12.84**
Patentblatt 84/51

⑦② Erfinder: **Nakagawa, Hiroyoshi, 2-2-16, Taishido, Yao-shi
Osaka-Fu (JP)**
Erfinder: **Nakamura, Yasuhiro, 9-46, Otowaotsude-Cho,
Yamashina-ku Kyoto-Shi Kyoto-Fu (JP)**
Erfinder: **Yoshida, Atsunori, 1-13-12, Kamikedai,
Ohta-Ku Tokyo-To (JP)**

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

⑦④ Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr., c/o Metallgesellschaft AG
Reuterweg 14, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)**

⑤④ **Verfahren zur Behandlung von Wärmeaustauscherflächen.**

⑤⑦ Bei einem Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauscheroberflächen aus Aluminium, die mit einem korrosionsschützenden Überzug versehen sind, wird zur Aufbringung eines festhaftenden hydrophilen Überzuges der korrosionsschützende Überzug mit einer Dispersion, die Tonerde-Feinpartikel, vorzugsweise mit einer Teilchengröße von 1 bis 100 Nanometer, enthält, nachbehandelt.

Die Dispersion kann zusätzlich Tensid, Feinpartikel aus Kieselsäure oder Silikat und/oder wasserlösliches Kunstharz enthalten. Das Gewicht der durch die Nachbehandlung erzeugten Schicht sollte 0,01 bis 5 g/m², vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/m² (in trockenem Zustand), betragen.

EP 0 128 514 A2

0428514

Prov. Nr. 9142 M

Verfahren zur Behandlung von Wärmeaustauscherflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauscheroberflächen aus Aluminium, die mit einem korrosionsschützenden Überzug versehen sind.

Um Korrosion auf Aluminium-Wärmeaustauschern zu verhindern, ist es bekannt, diese einer Oberflächenbehandlung zu unterwerfen und Schutzschichten, z.B. durch anodische Oxydation (Eloxierung), Böhmit-Schicht-Bildung, Harz-Schicht-Bildung, zu erzeugen. Die derartig behandelten Oberflächen sind jedoch wenig hydrophil, eher hydrophob. Auch Chromatschichten sind nur in der Anfangszeit mehr oder minder hydrophil. Insbesondere infolge Trocknung neigen sie dazu, sich von einer hydrophilen zu einer hydrophoben Oberfläche zu verändern.

Andererseits sind die meisten Wärmeaustauscher zum Zwecke der Steigerung der Wärmeabgabe oder des Kühleffektes derart ausgelegt, daß die wärmeabgebenden oder kühlenden Flächen möglichst groß sind. Der Abstand zwischen den einzelnen Lamellen wird äußerst klein gewählt. Wird der Wärmeaustauscher zu Kühlzwecken verwendet, kondensiert Luftfeuchtigkeit auf der Oberfläche des Wärmeaustauschers, insbesondere in den Lamellenspalten. Je hydrophober die Lamellenoberflächen sind, desto leichter bildet das Kondenswasser Wassertropfen, die die Lamellenspalten verstopfen, den Durchtrittswiderstand für Luft erhöhen und damit die Wärmeaustauschrate senken. Ein weiterer Nachteil ist, daß die in den Lamellenspalten haftenden Wassertropfen vom Ventilator des Wärmeaustauschers in die Luft ge-

blasen und leicht aus dem im Gerät unten angebrachten Wasser-
auffangbehälter herausgedrückt werden. Gegebenenfalls kann da-
durch die Umgebung des Wärmeaustauschers naßgespritzt werden.

Auch bei Verwendung für Heizzwecke setzt sich im Winter an im
Freien stehenden Geräten Reif-, Tau- und Nebelfeuchtigkeit an,
welche die Heizwirkung verschlechtert. Von Zeit zu Zeit wird
daher der Betrieb des Wärmeaustauschers umgekehrt, das im
Freien stehende Gerät beheizt und die Feuchtigkeit beseitigt.
Eine solche kurzzeitige und wirksame Beseitigung der Feuchtig-
keit ist für die Funktion von kühlenden und heizenden Klima-
anlagen unabdingbar.

Um die Feuchtigkeit rasch zu entfernen, ist es deshalb wir-
kungsvoll, die Lamellenoberflächen der kühlenden Teile des
Wärmeaustauschers hydrophil zu gestalten. Gleichzeitig wird
dadurch das Sickervermögen des Wassers gesteigert. Eine
alleinige Behandlung zur Steigerung des Sickervermögens reicht
jedoch im Hinblick auf den erforderlichen Korrosionsschutz
nicht aus. Insbesondere bei Wärmeaustauscherflächen aus Alumi-
nium ist eine Korrosionsschutzbehandlung erforderlich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren
bereitzustellen, das den Aluminiumoberflächen von Wärmeaus-
tauschern gute hydrophile Eigenschaft vermittelt, ohne daß der
Korrosionsschutz verschlechtert wird und die Nachteile der
bekannten Verfahren in Kauf genommen werden.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs
genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet
wird, daß man den korrosionsschützenden Überzug mit einer Dis-
persion, die Tonerde-Feinpartikel enthält, nachbehandelt. Der
auf der Aluminiumoberfläche befindliche korrosionsschützende
Überzug kann eine Eloxal- oder Böhmit-Schicht, ein Chromat-
Überzug oder dergl. sein. Durch die zunächst auf den Wärmeaus-
tauscheroberflächen gebildete Grundschicht wird Korrosionsbe-

ständigkeit erzielt, die durch das Bilden einer Schicht von Tonerde-Feinpartikeln durch Auftrag einer wäßrigen, Tonerde-Feinpartikel enthaltenden Dispersion hydrophile Eigenschaften erhält.

Für die innerhalb der Erfindung aufgebrachtten korrosionsschützenden Grundschichten können die bekannten Verfahren angewendet werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Tonerde-Feinpartikel sollten vorzugsweise eine Teilchengröße von 1 bis 100 Nanometer (10^{-9} m) aufweisen.

Aufgrund ihrer in wäßriger Phase positiven elektrischen Ladung haften die Tonerde-Feinpartikel auf der überzugsbehandelten Oberfläche und gehen eine derartige Bindung ein, daß einmal aufgebrauchte Tonerde-Feinpartikel praktisch nicht mehr redispersierbar und damit ablösbar sind. Die hydrophile Eigenschaft verändert sich mit Zeitablauf kaum, so daß eine dauerhaft hydrophile Oberfläche erhalten bleibt.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, mit einer Dispersion nachzubehandeln, die zusätzlich Tensid enthält. Besonders geeignet sind anionische, nichtionische, ggf. auch zwitterionische Tenside. Durch ihre Gegenwart wird einerseits die Dispersion stabilisiert und andererseits die Benetzbarkeit des korrosionsschützenden Überzuges verbessert.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, mit einer Dispersion nachzubehandeln, die zusätzlich Feinpartikel aus Kieselsäure oder Silikat enthält. Die Partikelgröße sollte in der gleichen Größenordnung wie die für die Tonerde liegen. Durch den zusätzlichen Gehalt an den genannten Komponenten wird auf der überzogenen Oberfläche eine Schicht mit einer dem Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) nahen Struktur geschaffen. Diese ist von der überzogenen Oberfläche besonders

schwer ablösbar, verändert sich mit Zeitablauf kaum und bewirkt eine dauerhafte hydrophile Oberfläche.

Gemäß einer anderen zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung kann man mit einer wäßrigen Dispersion nachbehandeln, die Tannin enthält. Hierdurch wird die hydrophile Eigenschaft der überzogenen Oberfläche nochmals verbessert. Ein gleichartiger Erfolg wird erzielt, wenn man eine wäßrige Dispersion einsetzt, die Tonerde-Feinpartikel, Kieselerde-Feinpartikel und Tannin gemeinsam enthält.

Schließlich läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch derart ausgestalten, daß man mit einer Dispersion nachbehandelt, die wasserlösliches Kunstharz enthält.

Das Beimischen wasserlöslicher Kunstharze gestattet in eleganter Weise die Viskositätssteuerung der wäßrigen Dispersion und erleichtert damit das Regulieren der Auftragsmenge. Allerdings sollte der Kunstharzgehalt vergleichsweise klein sein.

Das innerhalb der Erfindung ggf. mitverwendete Tannin bedeutet Tannin oder Tanninsäure, wobei auch hydrolysierbares Tannin oder kondensierbares Tannin oder diese Formen teilweise gelöst enthaltende Vorstoffe eingesetzt werden können, z.B. Depsid, Gallotannin, chinesisches Tannin, türkisches Tannin, Hamamelitannin, Tanninsäure des Karako-Ahorns, Chebulinsäure, Sumachtannin, Tannin des japanischen Gallapfels, Ellagsäuretannin, Catechin, Catechintanninsäure sowie Tanninsäure der Quebrana [Quebrachogerbsäure].

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Schichtgewicht sollte etwa $0,01$ bis 5 g/m^2 (in getrocknetem Zustand) betragen. Bei weniger als $0,01 \text{ g/m}^2$ ist eine ausreichend hydrophile Oberfläche kaum zu erzielen. Mehr als 5 g/m^2 gelangen an die Grenze der Wirtschaftlichkeit. Bei einer Auftragsmenge von $0,1$ bis 1 g/m^2 erhält man einen

Randwinkel bei Benetzung mit Wasser von unter 30° , was auf eine effektiv hydrophile Eigenschaft deutet.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiele

Zunächst wurden zwei Partien von Aluminiumblechen mit korrosionsschützenden Überzügen (Grundsichten) versehen.

Die erste Partie wurde erhalten, indem die entfetteten und gespülten Bleche in eine wäßrige Harzlösung, die durch Reaktion von 220 g Ethylen-Acrylsäure-Copolymerharz, 43 g 28%igen Ammoniakwassers und 73,7 g deionisierten Wassers in einem Druckgefäß bei einer Temperatur von 130°C unter ca. 1-stündigem Rühren, anschließendem Kühlen und Verdünnen mit 28%igem Ammoniakwasser auf einen Feststoffgehalt von 22 % unter gleichzeitiger pH-Wert-Einstellung auf $9,5 \pm 0,5$ und erneutem Verdünnen mit deionisiertem Wasser auf 10 Gew.-% Feststoffgehalt hergestellt worden war, für 10 Sekunden bei 20°C getaucht wurden. Danach wurde mit einer Gummiwalze abgequetscht, unter 2-minütigem Trocknen in einem Trockenofen bei 130°C die Feuchtigkeit entfernt und eine korrosionsbeständige Oberflächenschicht von $1,2 \text{ g/m}^2$ gebildet.

Die zweite Partie wurde erhalten, indem ebenfalls entfettete und reinigte Aluminiumtafeln 1 Minute in eine saure Chromatierlösung bei 50°C getaucht wurde. Dabei bildete sich ein Chromatüberzug mit einem Schichtgewicht von ca. 80 mg/m^2 (berechnet als Chrom). Die so behandelten Bleche wurden abschließend gespült und getrocknet.

Zur Nachbehandlung der vorgenannten Bleche wurden Dispersionen angesetzt.

Nachbehandlungsmittel 1:

10 Gew.-% Teile einer handelsüblichen 10 Gew.-%igen Tonerde-Dispersion, deren Tonerde einen durchschnittlichen Korndurchmesser von 10 Nanometer aufwies, wurden mit 0,5 Gew.-% Teilen eines oberflächenaktiven Mittels des Nonylphenol-Typs versetzt und mit 88,5 Gew.-% Teilen deionisierten Wassers verdünnt.

Nachbehandlungsmittel 2:

70 Gew.-% Teile der genannten 10 Gew.-%igen Tonerde-Dispersion, der 0,5 Gew.-% Teile oberflächenaktives Mittel des Nonylphenol-Typs zugesetzt waren, wurden mit 29,5 Gew.-% deionisierten Wassers homogen vermischt.

Nachbehandlungsmittel 3:

10 Gew.-% Teile der genannten handelsüblichen 10 Gew.-%igen Tonerde-Dispersion und 10 Gew.-% Teile einer Dispersion von Kieselerde-Partikeln eines Korndurchmessers von 10 bis 20 Nanometer einer Konzentration von 20 Gew.-% (berechnet als SiO_2) wurden mit 80 Gew.-% Teilen deionisierten Wassers ver-rührt.

Nachbehandlungsmittel 4:

10 Gew.-% Teile der genannten handelsüblichen Tonerde-Dispersion, 5 Gew.-% Teile thermoplastischen Polyethylenoxyd-Kunstharzes und 0,5 Gew.-% Teile eines oberflächenaktiven Mittels des Nonylphenol-Typs wurden mit 84,5 Gew.-% Teilen deionisierten Wassers zu einer homogenen Dispersion vermischt.

Nachbehandlungsmittel 5:

10 Gew.-% Teile der genannten handelsüblichen Tonerde-Dispersion sowie 5 Gew.-% Teile thermoplastischen Polyethylenoxyd-Kunstharzes und 1 Gew.-% Teil Gerbsäure wurden mit 84 Gew.-% Teilen deionisierten Wassers zu einer wäßrigen Dispersion vermischt.

Nachbehandlungsmittel 6:

10 Gew.-Teile der genannten handelsüblichen Tonerde-Dispersion, 10 Gew.-Teile der genannten Dispersion von Kieselerde-Partikeln (gemäß Nachbehandlungsmittel 3), 2 Gew.-Teile des genannten thermoplastischen Polyethylenoxyd-Kunstharzes sowie 1 Gew.-Teil Tanninsäure wurden zu einer homogenen Dispersion verrührt.

Jeweils mehrere Bleche der durch Aufbringung eines Harzüberzuges bzw. einer Chromatschicht vorbehandelten Aluminiumbleche wurden mit den Nachbehandlungsmitteln 1 bis 6 nachbehandelt. Hierzu wurden die vorbehandelten Bleche mit dem Nachbehandlungsmittel bestrichen und durch Abquetschen mit Gummiwalzen von überschüssiger Dispersion befreit. Anschließend wurde im Trockenofen bei 130 °C getrocknet und so ein weiterer Überzug gebildet.

Die Testbleche wurden dann zur Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit einem Salzwasser-Sprühtest (gemäß JIS-Z-2371) unterzogen. Die hydrophilen Eigenschaften wurden durch Messung des Randwinkels bewertet. Hierzu wurde ein auf der Oberfläche stehender kleiner Wassertropfen von 1 bis 2 mm Durchmesser mit Hilfe eines goniometrischen Randwinkelmessers G-I für Normaltemperaturen (Fabr. Elema Optics Co., Ltd.) gemessen. Es wurden jeweils die Werte nach der unmittelbaren Oberflächenbehandlung (anfangs) und nach einwöchigem Eintauchen in fließendes Wasser gemessen (nach 1 Woche).

Die Bewertung erfolgte gemäß

Note I	Randwinkel unter 20°	↑ zunehmend gute Hydrophilie
" II	" 20 - 30°	
" III	" 30 - 40°	
" IV	" 40 - 50°	
" V	über 50°	

In einem Vergleichsversuch wurden die lediglich vorbehandelten Aluminiumbleche auf Hydrophilie und Korrosionsbeständigkeit untersucht (Beispiele 13 und 14).

Die Ergebnisse sämtlicher Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Korrosionsbeständigkeit betrug übereinstimmend für alle Versuche mindestens 240 Stunden.

Tabelle

Versuch	Grund- schicht	Nachbehand- lung	Schicht- gewicht Tonerde	Hydrophilie anfangs	nach 1 Woche	
1	Harz	Mittel	1	0,1 g/m ²	II	II
"	2			0,8 "	II	II
3	"	"	3	0,7 "	I	I
4	"	"	4	0,5 "	II	II
5	"	"	5	0,5 "	I	I
6	"	"	6	0,8 "	I	I
7	Chromat	Mittel	1	0,1 "	II	II
8	"	"	2	0,8 "	II	II
9	"	"	3	0,7 "	I	I
10	"	"	4	0,5 "	II	II
11	"	"	5	0,5 "	I	I
12	"	"	6	0,8 "	I	I
13	Harz	--		0	V	V
14	Chromat	--		0	V	V

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauscher-
oberflächen aus Aluminium, die mit einem korrosions-
schützenden Überzug versehen sind, dadurch gekennzeichnet,
daß man den korrosionsschützenden Überzug mit einer Dis-
persion, die Tonerde-Feinpartikel enthält, nachbehandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
mit einer Dispersion, die Tonerde mit einer Teilchengröße
von 1 bis 100 Nanometer enthält, nachbehandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß man mit einer Dispersion, die zusätzlich Tensid ent-
hält, nachbehandelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeich-
net, daß man mit einer Dispersion, die zusätzlich Feinpar-
tikel aus Kieselsäure oder Silikat enthält, nachbehandelt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man mit einer Dispersion, die zusätzlich
Tannin enthält, nachbehandelt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,.
dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Dispersion, die
zusätzlich wasserlösliches Kunstharz enthält, nachbehand-
elt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß man derart mit einer Disper-
sion nachbehandelt, daß ein Schichtgewicht von 0,01 bis
5 g/m², vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/m² (in trockenem
Zustand), resultiert.