

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 128 515
A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **84106432.2**

㉑ Int. Cl.³: **B 05 D 3/10, B 05 D 5/00,
B 05 D 7/14**

㉒ Anmeldetag: **05.06.84**

㉓ Priorität: **09.06.83 JP 101645/83**

㉔ Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.,
15-1, 1-Chome, Nihonbashi, Chuo-ku Tokyo 103 (JP)**

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **19.12.84
Patentblatt 84/51**

㉖ Erfinder: **Kaneko, Hideaki, 2-20-1, Rokugatsu, Adachi-Ku
Tokyo-To (JP)**
Erfinder: **Yoshida, Atsunori, 1-13-12, Kamiikedai,
Ohta-Ku Tokyo (JP)**

㉗ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR IT LI NL SE**

㉘ Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr., c/o Metallgesellschaft AG
Reuterweg 14, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)**

㉙ **Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauscherflächen.**

㉚ Bei einem Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauscherflächen, die mit einem Kunstharz-Überzug versehen sind, wird zur Aufbringung eines festhaftenden hydrophilen Überzuges mit einer Dispersion nachbehandelt, die hydrophile Feinpartikel enthält und deren Dispergiermittel den Kunstharz-Überzug erweicht oder auflöst.

Der Kunstharz-Überzug sollte eine Schichtdicke im Bereich von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 2 µm, aufweisen. Als hydrophile Feinpartikel sind Kieselsäure, Silikate, Tonerde und/oder Kalziumkarbonat mit einer Korngröße von bis zu 10 µm, vorzugsweise von bis zu 2 µm, besonders geeignet. Ihre Auftragsmenge sollte 50 bis 2000 mg/m² betragen.

EP 0 128 515 A2

NIHON PARKERIZING CO., LTD.
Tokyo 103, Japan

04. Juni 1984
DROZ/LWÜ/1710P

461930 28515

Prov. Nr. 9144 M

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauscherflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauscherflächen, die mit einem Kunstharz-Überzug versehen sind.

Üblicherweise werden Wärmeaustauscher so ausgelegt, daß zur Steigerung der wärmeabgebenden oder kühlenden Wirkung die Flächen der wärmeabgebenden und kühlenden Teile möglichst groß sind, weswegen sie mit äußerst geringem Lamellenabstand konstruiert werden. 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, verstopft die Lamellenspalten, erhöht den Durchtrittswiderstand von Luft und senkt die Wärmeaustauschrate. Außerdem tritt der Nachteil auf, daß die in den Lamellenspalten haftenden Wassertropfen vom Ventilator des Wärmeaustauschers in die Luft geblasen und aus dem im Gerät unten angebrachten Wasserauffangbehälter herausgedrückt werden. Gegebenenfalls kann dadurch 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 des Feuchtig-

keitsniederschlag ist für die Funktion von kühlenden und heizenden Klimaanlage unabdingbar.

Um die Feuchtigkeit rasch zu entfernen, ist es vorteilhaft, die Wärmeaustauscherflächen hydrophil zu gestalten, um eine Verstopfung in den Lamellenspalten der kühlenden Teile des Wärmeaustauschers durch zurückbleibende Wassertropfen zu vermeiden. Durch die hydrophile Ausgestaltung der Metalloberfläche wird gleichzeitig 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 Aluminium ist eine Korrosionsschutzbehandlung erforderlich.

Als Verfahren, diesen Wärmeaustauscherflächen eine hydrophile Oberfläche zugeben, ist es u.a. bekannt:

1. einen Polymerharz-Überzug zu bilden, der Kieselerde-Partikel, Calciumcarbonat oder ein grenzflächenaktives Mittel enthält;
2. auf eine eloxierte Schicht, einen Böhmit-Überzug, einen Kunstharz-Überzug, eine Chromat-Schicht Wasserglas, Lithiumsilikat oder Kieselerde-Kolloid aufzutragen;
3. unmittelbar auf die Metalloberfläche Wasserglas, Lithiumsilikat oder Kieselerde-Kolloid aufzutragen.

Bei Mischüberzügen nach dem Verfahren gemäß (1) wird die Oberfläche der an sich hydrophile Eigenschaften aufweisenden festen Partikel vom Kunstharz eingehüllt, so daß damit praktisch keine hydrophile Oberfläche zu erzielen ist. Bei Kunstharz-Überzügen mit Zusatz eines oberflächenaktiven Mittels wird dieses durch das Wasser leicht abgespült, so daß das

Problem in der mangelnden Dauerhaftigkeit der hydrophilen Eigenschaft liegt. Die Verfahren gemäß (2) und (3), die Wasserglas, Lithiumsilikat oder Kieselserde-Feinpartikel auftragen, verleihen eine hydrophile Oberfläche, haben jedoch den Nachteil, daß die Beschichtung schlecht haftet und sich leicht ablöst. Insbesondere lösen sich die überschüssigen Teile leicht und bilden ein Pulver, das leicht aufgewirbelt werden kann. Wasserglas, Lithiumsilikat etc. wird von dem an Teilen des Wärmeaustauschers kondensierten Wasser teilweise gelöst und staut sich in den unteren Partien der Lamellen. Beim Stillstand des Klimagerätes trocknen sie an und bilden Verbackungen bzw. führen bei Wiedereingangssetzen zu aufgewirbeltem Pulver. Hinzu kommt, daß das Behandeln der Oberfläche zum Erzielen hydrophiler Eigenschaft insofern schwierig ist, als durch Stauen der Behandlungslösung ein zu dicker Überzug entsteht, so daß mit möglichst geringen Überzugsmengen behandelt wird. Dies wiederum hat den Nachteil, daß keine genügend hydrophile Eigenschaft erreicht wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das den Flächen von Wärmeaustauschern gute hydrophile Eigenschaften vermittelt, ohne die Nachteile der bekannten, insbesondere der vorgenannten Verfahren in Kauf nehmen zu müssen.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man den Kunstharz-Überzug mit einer Dispersion nachbehandelt, die hydrophile Feinpartikel enthält und deren Dispergiermittel den Kunstharz-Überzug erweicht oder anlöst.

In der ersten Stufe des Verfahrens kommen Kunstharze zum Einsatz, die allgemein hohe Korrosionsbeständigkeit vermitteln. Es können insbesondere Vinylharze und deren Copolymere, wie Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid usw., sowie Acrylatharze und deren Copolymere, wie Polyacrylsäure,

Polymethacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polymethacrylsäureester, Polyhydroxyacrylsäure, Polyhydroxymethacrylsäure und Alkydharze, Epoxidharze, fluoriierte Polymere, Polyester, Polystyrole, Polyolefine, sowie jeweils deren Copolymere, synthetischer Gummi, wie Butadien, sowie natürliche Polymere verwendet werden.

Als Molgewicht der organischen Kunstharze empfiehlt sich mindestens 1000. Bei Verwendung von Kunstharzen mit einem Molgewicht von weniger als 1000 muß man solche Harze wählen, die bei Überzugsbildung durch Oxidationspolymerisation oder Brückenbildung einen wasserunlöslichen Überzug bilden.

Die Schichtdicke des innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildeten Kunstharz-Überzuges sollte im Bereich von 0,05 bis 20 μm , insbesondere im Bereich von 0,3 bis 2 μm , liegen. Es ergibt sich eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit, wenn der Überzug zu dünn ist, und ein verschlechterter Wärmewirkungsgrad, wenn er zu dick ist.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, mit einer Dispersion nachzubehandeln, die als hydrophile feste Feinpartikel insbesondere Kieselerde-Feinpartikel, Tonerde-Feinpartikel, Calciumcarbonat-Feinpartikel und dergl. enthält. Die Feinpartikel sollten einen Korndurchmesser von bis zu 10 μm besitzen. Besonders bevorzugt sind solche mit einem Korndurchmesser von bis zu 2 μm .

Für die Menge der aufgetragenen hydrophilen Feinpartikel empfehlen sich 50 bis 2000 mg/m^2 .

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren, die Kunstharz-Überzüge erweichenden oder anlösenden Dispergiermittel sind Weichmacher, wie Epoxy-Weichmacher, chlorhaltige Weichmacher, Polyester-Weichmacher; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Testbenzin, Dekalin, Tetralin; aromatische Kohlen-

wasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Trichlorethylen, Perchlorethylen, Trichloräthan; Alkohole, wie Amylalkohol, Ethylalkohol, Isopropylalkohol, 2-Ethylbutylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Cyclohexanol, Methylalkohol, Methylamylalkohol, Benzylalkohol, Butylalkohol; Ketone, wie Aceton, Diisobutylketon, Diethylketon, Dipropylketon, Methylamylketon, Methylbutylketon, Methylcyclohexanol, Methylcyclohexylketon, Methylorthohexylketon, Methylisopropylketon; Ester, z.B. der Essigsäure oder der Propionsäure, oder Butyllaktat, Isopropyllaktat, Ethyllaktat, Ethyloxypropionat, Ethylmaleinat; Ketonester, wie Ethylacetacetat; Äther, wie Isopropyläther, Ethyläther, Diethylcarbitol, Diethylcellosolve; Ketonalkohole; Ätheralkohole, wie Isopropylcellosolve, Carbitol, Glycidol, Cellosolve, Glycoläther, Benzylcellosolve, Butylcarbitol, Butylcellosolve, Methylcarbitol, Methylcellosolve, Triethylenglycol, Monoethyläther, Ketonäther, wie Acetaethyläther, Acetonylmethanoläther, Methylcyclohexyläther, Esteräther, wie Butylcarbitolacetat, Butylcellosolveacetat, Carbitolacetat, Cellosolveacetat, 3-Methoxybutylacetat, Methylcarbitolacetat, Methylcellosolveacetat sowie Phthalsäureester, aromatische Carbonsäureester, aliphatische zweibasische, ggf. saure Ester, aliphatische Esterderivate, Phosphorsäureester etc.

Die die Kunstharzüberzüge erweichenden oder auflösenden Stoffe können allein oder als Lösungsgemische von zwei und mehr Stoffen verwendet werden. Weiterhin können diese Stoffe und die hydrophilen Feinpartikel in Wasser oder in einer den Kunstharz-Überzug nicht erweichenden oder auflösenden Lösung gelöst oder dispergiert verwendet werden. Außerdem können viele Kunstharz erweichende alkalische Stoffe, insbesondere Wasserglas oder Silikate, wie Lithiumsilikat, gleichzeitig mit den Feinpartikeln, wie Calciumcarbonat und Tonerde, verwendet werden. Da diese wasserlöslichen alkalischen Bestandteile leicht gewaschen werden, können sie allein nicht verwendet werden; durch Hitzebehandlung oder Säuren muß Unlöslichkeit herbeigeführt werden.

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

Der in den Beispielen genannte Randwinkel ist das Ergebnis der Messung eines auf der festen Oberfläche stehenden kleinen Wassertropfens von 1 bis 2 mm Durchmesser mit Hilfe eines goniometrischen Randwinkelmessers G-I für Normaltemperaturen (Fabr. Elema Optics Co., Ltd.). Die Bewertung erfolgt gemäß

Randwinkel unter 20° ,	gute Hydrophilie
" 20 - 30°	
" 30 - 40°	
" 40 - 50°	
" über 50° ,	schlechte Hydrophilie.

Beispiel 1

Entfettete und gereinigte Wärmeaustauscherflächen von Klimageräten für Automobile wurden nach Tauchlackieren in einer wäßrigen Lösung von Ethylen-Acrylsäure-Copolymer 30 min in einem Umluftofen bei 130°C getrocknet. Alsdann wurden die lackierten Wärmeaustauscherflächen in eine handelsübliche Methanoldispersion von Kieselsäureanhydrid-Feinpartikeln, die zuvor mit Methanol auf 30 g/l verdünnt worden war, getaucht. Die Menge aufgebrachter Behandlungslösung betrug etwa 25 g/m^2 . Dann wurde ca. 20 min in einem Umluftofen bei 130°C getrocknet.

An den so behandelten Wärmeaustauscherflächen von Klimageräten wurden Schlagstoßversuche vorgenommen und auf Ablösungen überschüssiger Teile Kieselsäureanhydrid untersucht. Es zeigte sich, daß fast keinerlei weißes Pulver abfiel. Der Randwinkel des Wassers lag unter 10° . Die Sickerfähigkeit des Wassers war gut.

Beispiel 2

Auf die Oberfläche entfetteten und gereinigten Aluminiummaterials wurde Epoxydharz-Klarlack als hitzehärtbare Lösung aufgetragen und 10 min im Umluftofen bei 200 °C getrocknet. Dabei wurde ein Überzug von etwa 2 μ m Schichtdicke gebildet. Danach wurde in einer wässrigen, unter Verwendung einer kolloidalen Aluminiumoxid-Dispersion hergestellten Lösung mit 2 Gew.-% Aluminiumoxid und 2 Gew.-% Ethylcellosolve tauchlackiert, 10 min in einem Umluftofen bei 130 °C getrocknet und so der Harzüberzug mit Aluminiumoxid beschichtet.

Das aufgetragene Aluminiumoxid war auch bei Abwischen mit Gaze schwer ablösbar und zeigte eine gute Haftung. Der Randwinkel des Wassers auf dem gebildeten Überzug lag bei 20°. Es zeigte sich eine gute Sickerfähigkeit des Wassers.

Beispiel 3

Entfettete und gereinigte Wärmeaustauscherflächen von Klimageräten für Automobile (Evaporator) wurden in eine Lösung, angesetzt mit 200 Gew.-Teilen hitzehärtbarem Urethanharz, 6 Gew.-Teilen Härtungskatalysator, 1 Gew.-Teil Phthalocyanin-Pigment und mit 793 Gew.-Teilen entionisiertem Wasser verdünnt, getaucht und dabei etwa 25 g/m² Lösung aufgetragen. Dann wurde im Umluftofen bei 160 °C 30 min eingebrannt und ein hitzehärtbarer Urethanüberzug von etwa 1 g/m² gebildet.

Schließlich wurde eine Dispersion, hergestellt unter Verwendung einer handelsüblichen Methanoldispersion von Kiesel-erde-Feinpartikeln, mit 30 Gew.-Teilen Kieselsäureanhydrid-Feinpartikeln, 960 Gew.-Teilen Methanol und 10 Gew.-Teilen Methylisobutylketon, als Kunstharz-Überzug erweichendes Mittel durch Tauchen in einer Menge von etwa 20 g/m² aufgetragen und ca. 50 min in einem Umluftofen bei 100 °C getrocknet.

An den so behandelten Wärmeaustauscherflächen wurden Schlagstoßversuche vorgenommen und auf Ablösung überschüssiger Teile Kieselsäureanhydrid-Feinpartikel untersucht. Im Ergebnis zeigte sich, daß fast keinerlei weißes Pulver abfiel. Der Randwinkel des Wassers lag unter 10° . Es zeigte sich eine gute Sickerfähigkeit des Wassers.

Vergleichsbeispiel

Nach demselben Verfahren wie in Beispiel 3 wurden auf Wärmeaustauscherflächen ein hitzehärtbarer Urethanüberzug von etwa 1 g/m^2 Schichtdicke gebildet. Die Teile wurden in eine Dispersion, hergestellt aus 100 Gew.-Teilen kolloider wäßriger Suspension von Kieselsäureanhydrid-Feinpartikeln und 900 Gew.-Teilen Wasser, getaucht und Behandlungslösung in einer Menge von 25 g/m^2 aufgetragen. Anschließend wurde 50 min im Umluftofen bei 100°C getrocknet.

An den so behandelten Wärmeaustauscherflächen wurden nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 3 Schlagstoßversuche vorgenommen und auf Ablösung überschüssiger Teile von Kieselsäureanhydrid-Partikeln untersucht. Es zeigte sich, daß weißes Pulver abfiel. Jedoch lag der Randwinkel des Wassers unter 10° . Außerdem ergab sich eine gute Sickerfähigkeit des Wassers.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauscherflächen, die mit einem Kunstharz-Überzug versehen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kunstharz-Überzug mit einer Dispersion nachbehandelt, die hydrophile Feinpartikel enthält und deren Dispergiermittel den Kunstharz-Überzug erweicht oder anlöst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Kunstharze mit einem Molgewicht von mindestens 1000 einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kunstharz-Überzug mit einer Schichtdicke im Bereich von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 2 μm , aufbringt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Dispersion nachbehandelt, die als hydrophile Feinpartikel Kieselsäure, Silikate, Tonerde und/oder Kalziumkarbonat enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Dispersion nachbehandelt, die die Feinpartikel mit einer Korngröße von bis zu 10 μm , vorzugsweise von bis zu 2 μm , enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Feinpartikel in einer Menge von 50 bis 2000 mg/m^2 aufbringt.