

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 276 476
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87119189.6

(51)

Int. Cl.⁴: **B05D 5/04**, **B05D 7/14**,
C09D 3/00, **C08L 33/26**,
C23C 22/83

(22)

Anmeldetag: 24.12.87

(30)

Priorität: 29.12.86 JP 315816/86

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.88 Patentblatt 88/31

(84)

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

(71)

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

(72)

Erfinder: **Ogino, Takao**
Nihon Parkerizing Co, Ltd. 15-1 Nihonbashi
1-Chome
Chuo-ku Tokyo 103(JP)
Erfinder: **Sako, Ryosuke**
Nihon Parkerizing Co, Ltd. 15-1 Nihonbashi
1-Chome
Chuo-ku Tokyo 103(JP)
Erfinder: **Kanazawa, Motoki**
Nihon Parkerizing Co, Ltd. 15-1 Nihonbashi
1-Chome
Chuo-ku Tokyo 103(JP)
Erfinder: **Nishihara, Akira**
Nihon Parkerizing Co, Ltd. 15-1 Nihonbashi
1-Chome
Chuo-ku Tokyo 103(JP)
Erfinder: **Okita, Hiroshi**
Nihon Parkerizing Co, Ltd. 15-1 Nihonbashi
1-Chome
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

(74)

Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt a.M.(DE)

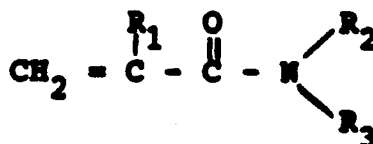
EP 0 276 476 A1

(54)

Verfahren zur Erzeugung von Überzügen auf Aluminiumoberflächen.

(57)

Bei einem Verfahren zur Erzeugung von hydrophilen Überzügen auf Aluminiumoberflächen bringt man auf die Oberflächen eine wässrige Lösung oder Dispersion auf, die ein aus einem Monomer der allgemeinen Formel



- Wobei $R_1 = H$ oder CH_3

R_2 und $R_3 = H$,

eine Alkylgruppe mit C_1 bis C_4 , eine Benzyl-oder Alkanolgruppe mit C_2 - C_3

bedeuten,

gebildetes wasserlösliches Polymer oder Copolymer A und ein wasserlösliches Vernetzungsmittel B enthält, trocknet diese auf und vernetzt dann das Polymer.

Bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens sehen vor, vor der Erzeugung des Polymerüberzuges eine Böhmitschicht oder einen chemischen Konversionsüberzug, wie einen Chromatüberzug, aufzubringen und/oder auf den Polymerüberzug eine Wasserglaslösung aufzubringen und aufzutrocknen.

Verfahren zur Erzeugung von Überzügen auf Aluminiumoberflächen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von hydrophilen Überzügen auf Aluminiumoberflächen unter Verwendung wässriger Polymerlösungen oder -dispersionen.

In der bisherigen Technologie für die Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauschern aus Aluminium oder Aluminiumlegierung (nachstehend als Aluminium bezeichnet), deren Ziel es war, die Entwicklung von Weißrost auf den Rippenoberflächen etc. zu verhindern, wurden anodische Oxidationsschichten, Böhmit-Schichten, Harzbehandlungen etc. angewandt. Diese Methoden ergeben jedoch Schichten, deren Oberflächen fast keine Wasserbenetzbarkeit aufweisen, ja sogar eher wasserabstoßend sind. Zur Verhütung von Weißrostbildung werden in der Praxis auch Chromatkonversionsschichten angewandt, die zwar eine geringe Wasserbenetzbarkeit verleihen, jedoch nur für kurze Zeit nach der Schichtbildung. Eine Chromatierung allein führt daher nicht zu dem gewünschten Grad an hydrophilen Eigenschaften. Außerdem neigt die Chromatkonversionsschicht im Laufe der Zeit dazu, ihre hydrophile Eigenschaft in eine hydrophobe zu verwandeln, und zwar besonders beim Erhitzen/Trocknen. Folglich ist es problematisch, Chromatschichten für die Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauscherrippen zu verwenden.

Andererseits sollte vom strukturellen Aspekt eines Wärmeaustauschers die Wirksamkeit der Wärmestrahlung/Kühlung so hoch wie möglich sein. Daher werden die Strahlungs- und Kühlkomponenten in den meisten Fällen mit möglichst großer Oberfläche konzipiert und der Abstand dazwischen äußerst gering gehalten. Wenn ein Wärmeaustauscher zum Kühlen verwendet wird, führt dies zur Kondensierung von Luftfeuchtigkeit auf der Wärmeaustauscherfläche, besonders in den Zwischenräumen. Solchermaßen kondensiertes Wasser bildet Tröpfchen, und zwar umso mehr, je hydrophober die Rippenoberfläche ist. Die Wassertröpfchen sammeln sich in den Zwischenräumen an und verhindern in verstärktem Maße den Luftdurchtritt, was schließlich zu einer reduzierten Wärmeaustauscherleistung führt.

Außerdem bewirken Wärmetauschergebläse ein Umherspritzen der Tröpfchen in den Rippenzwischenräumen, so daß die unter den Wärmeaustauschern angebrachten Tropfenfänger nicht verhindern können, daß die Tröpfchen auf angrenzende Bereiche herunterfallen und sie verschmutzen.

Um das Verbleiben von Wassertröpfchen in den Rippenzwischenräumen, wo sie den Luftdurchtritt behindern, zu vermeiden, wurde der Vorschlag gemacht, der Aluminiumoberfläche hydrophile Eigenschaften zu verleihen, um die Benetzbarkeit zu verbessern. Eine Behandlung der Rippenoberfläche mit Silikat, wie z.B. Wasserglas, ermöglicht eine wirksame Erhöhung der Wasserbenetzbarkeit und Wärmebeständigkeit zu niedrigen Kosten, so daß eine Reihe diesbezüglicher Methoden vorgeschlagen wurden.

Die bisher angewandten Verfahren zur Schichtbildung können, wenn man einerseits vom Einsatz anorganischer Verbindungen wie Silikat oder organischer Verbindungen und andererseits von der Aufbringungsmethode ausgeht, in die nachstehenden vier Kategorien unterteilt werden:

a Phosphatierte Aluminiumoberflächen werden direkt mit wässrigem Silikat beschichtet und dann getrocknet. Dieses Verfahren ist Gegenstand des offengelegten japanischen Patents Sho 50-38645 (1975).

b Die offengelegte japanische Patentpublikation Sho 60-221582 (1985) behandelt und betrifft ein Rippenmaterial, bei dem eine hydrophile anorganische Schicht bestehend aus Silikat, Böhmit etc. auf Aluminiumblech produziert wird, auf die dann ein hydrophiles organisches Polymer mit einem Polymerisationsverhältnis von mehr als 50 aufgebracht wird.

c Dieser Vorschlag bezieht sich auf ein Verfahren, bei dem eine zunächst mit einer organischen Polymerschicht versehene Aluminiumoberfläche anschließend mit Silikatlösung oder -dispersion beschichtet und getrocknet wird; (offengelegte japanische Patentpublikation Sho 59-205596) (1984)).

d Dieser Vorschlag befaßt sich mit einer Methode zur Beschichtung von Aluminiumoberflächen mit einer Mischung aus organischem Polymer und anorganischem Silikat. Er wird in den folgenden Patenten behandelt.

Die offengelegte japanische Patentpublikation Sho 61-8593 (1986) behandelt ein Rippenmaterial, das mit einer Mischung aus Styrol/Maleinsäurekopolymer, Polyacrylamid, Butylen/Maleinsäurekopolymer, Polyacrylsäure oder deren Salzen und Silikaten, dargestellt durch $xM_2O \cdot ySiO_2$ ($M = Li, Na$ oder $K, y/x \geq 2$) beschichtet wird. Das offengelegte japanische Patent Sho 60-101156 (1985) betrifft eine Chemikalie zur Bildung einer hydrophilen Schicht auf Aluminium, die Alkalisilikat und Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ester, Amide etc.) enthält.

Im Zusammenhang mit der herkömmlichen Technologie, die organische Verbindungen für die hydrophile Behandlung von Aluminium einsetzt, beschreibt das offengelegte japanische Patent Sho 59-205596 eine Methode, bei der organische Verbindungen unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels aufgetragen werden. Bei den organischen Verbindungen handelt es sich insbesondere um Acrylharze,

Harze auf Epoxy-bzw. Urethanbasis, Vinylharze, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylazetat, Polyäthylen, Polypropylen, Harze auf Styrolbasis, Phenolharze, Fluorharze, Silikonharze, Diarylphthalatharze, Polykarbonatharze, Polyamidharze, Alkydharze, Polyesterharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Polyacetalharze und Zelluloseharze. Andererseits gibt das offengelegte Patent Sho 60-101156 an, daß niedrigmolekulare organische Verbindungen mit Carbonylgruppen (z.B. Glyoxal) und wasserlöslichen organischen Polymeren (z.B. Copolymer von Acrylamid und Acrylsäure), enthalten in einer hydrophilen Behandlungsschemikalie für Aluminium, mit Wasser verdünnt, auf Aluminium aufgetragen und anschließend erhitzt und getrocknet werden.

Aus den offengelegten japanischen Patenten Sho-60-101156 und Sho 61-8598 ist der Einsatz von Polyacrylamid als Chemikalie für die hydrophile Behandlung bekannt. Diese Verbindung läßt sich gleichmäßig mit Wasser vermischen, solange der Polyacrylamidgehalt niedrig ist. Mit steigender Konzentration, die durch den Trocknungsprozeß etc. hervorgerufen wird, spalten sich das Alkalisilikat und Polymer jedoch in zwei Phasen, was häufig zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Gemäß dem offengelegten japanischen Patent Sho 60-221582 wird Polyacrylamid zur Erzeugung einer hydrophilen organischen Schicht auf den hydrophilen anorganischen Film aufgetragen. Der Grad der Polymerisierung des Polyacrylamids wird so eingestellt, daß eine Entfernung des für die Verarbeitung verwendeten Schmieröls mittels Lösungsmittel problemlos möglich ist und daß die nach dem Entfetten auf der hydrophilen anorganischen Schicht verbleibende organische Polymerschicht eventuelle Stippen in besagter anorganischer Schicht auffüllt. Außerdem kann ein Vernetzungsmittel aus Zr-, Ti-Verbindungen etc. eine Vernetzung zwischen dem Polyacrylamid und der hydrophilen Gruppe bewirken, jedoch so, daß nicht eine totale Vernetzung besagter Gruppe stattfindet. Im Falle des erfindungsgemäßen Rippenmaterials stellt die nach der Lösungsmittelreinigung der Wärmeaustauscherrippen verbleibende letzte Schicht eine anorganische hydrophile Schicht dar, die durch Aufbringung einer Silikat-oder Böhmit-Schicht als Grundschicht erzielt wird.

Die vorgenannten bekannten Verfahren zur Bildung hydrophiler Überzüge besitzen folgende Nachteile.

a: Mit Phosphat behandeltes Aluminium wird direkt mit einer wässrigen Silikatlösung beschichtet, wodurch der Schicht hydrophile Eigenschaften, aber keine Korrosionsbeständigkeit verliehen werden. Daher kann eine solche Schichtbildung die Korrosionsbeständigkeit geradezu verschlechtern und hat den Nachteil, daß eine Neigung zu Weißrostbildung besteht.

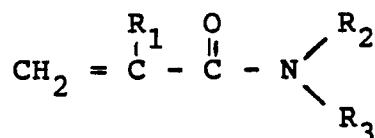
b: Organische Polymerbeschichtung einer zuvor aufgetragenen anorganischen Schicht, wobei die hydrophilen Eigenschaften im wesentlichen von den anorganischen Komponenten wie Böhmit und Silikat herrühren. Hauptzweck der organischen Beschichtung ist die Bewahrung der anorganischen Schicht vor einer Verschmutzung durch Schmieröl, wodurch sie wasserabstoßend würde; sobald diese Funktion erfüllt ist, wird die organische Schicht zusammen mit dem Schmieröl in der darauffolgenden Entfettungsstufe entfernt. Das Ergebnis ist, daß weder die Korrosionsbeständigkeit, noch die Hydrophilität zufriedenstellend sind.

c: Die Bildung einer Silikatschicht auf der organischen Polymerschicht ist in der Anfangszeit hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und hydrophiler Eigenschaften zufriedenstellend; der Nachteil besteht jedoch darin, daß das Silikat der Deckschicht leicht mit Kondenswasser abgewaschen wird, d.h. die Stabilität der hydrophilen Eigenschaften ist unzureichend.

d: Beschichtung mit einer Mischung aus organischem Polymer und Silikat; da das Silikat in der auf dem Aluminium gebildeten Schicht hydrophile Eigenschaften hat, tendiert die so behandelte Aluminiumrippe zu einer beschleunigten Weißrostbildung. Außerdem kann die Trocknung der mit besagter Mischung auf dem Aluminium gebildeten Schicht zur Spaltung des Silikats und des organischen Polymers in verschiedene Phasen führen, so daß die Ergebnisse stark in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen schwanken und die so behandelten Rippen in vielen Fällen unzureichend hydrophil sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von hydrophilen Überzügen auf Aluminiumoberflächen bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten, insbesondere vorgenannten Verfahren nicht aufweist, zu Überzügen hoher Hydrophilität führt, die - auch über einen langen Zeitraum gesehen - haftfest und korrosionsschützend sind. Darüberhinaus sollen die Überzüge in verfahrensmäßig einfacher Weise mit Beschichtungsmitteln, die insbesondere frei von organischen Lösungsmitteln sind, herstellbar sein und irgendwelchen Folgebehandlungen (Kräfte- und Wärmeeinwirkung) standhalten.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man auf die Oberflächen eine wässrige Lösung oder Dispersion aufbringt, die ein aus einem Monomer der allgemeinen Formel



- Wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3

R_2 und $\text{R}_3 = \text{H}$,

eine Alkylgruppe mit C_1 bis C_4 , eine Benzyl-oder Alkanolgruppe mit C_2 - C_3

bedeuten,

gebildetes wasserlösliches Polymer oder Copolymer A und ein wasserlösliches Vernetzungsmittel B enthält, diese aufzutrocknen und das Polymer vernetzt.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, anschließend auf den Polymerüberzug eine Wasserglaslösung aufzubringen und aufzutrocknen.

Das wasserlösliche Vernetzungsmittel B kann anorganischer, organischer oder auch kobiniert anorganisch/organischer Art sein. Als anorganisches Vernetzungsmittel kommen insbesondere Metallverbindungen in Frage, die mit dem wasserlöslichen Polymer oder Copolymer eine komplexe Verbindung eingehen können. Derartige Verbindungen, von denen diejenigen mit einer Koordinationszahl von mehr als 4 besonders wirksam sind, finden sich in Tabelle 1. Unter den Cr-, Ti-, Al-und Zr-Verbindungen sind diejenigen mit einer sehr hohen Wasserlöslichkeit besonders wirksam, z.B. Chromsäure, Bichromsäure und deren Salze, Di-Isopropoxy-Titanium-bis-Acetylazeton, das Reaktionsprodukt von Milchsäure und Alkoxy-Titanverbindung, Zirkonylnitrat, Zirkonylazetat, Zirkonylammoniumkarbonat, Fluorzirkonsäure und deren Salze, Aluminiumsulfat etc.

Tabelle 1

Koordinations-
zahl

Metallion

2	Cu (I)	Ag (I)	Hg (I)	Hg (II)	
4	Li (I)	Be (II)	B (III)	Zn (II)	Cd (II)
	Hg (II)	Al (III)	Co (II)	Ni (II)	Cu (II)
	Ag (II)	Au (III)	Pd (II)	Pt (II)	
6	Ca (II)	Sr (II)	Ba (II)	Ti (IV)	V (III)
	V (IV)	Cr (III)	Mn (II)	Mn (III)	Fe (II)
	Fe (III)	Co (II)	Co (III)	Ni (II)	Pd (IV)
	Pt (IV)	Cd (II)	Al (III)	Sc (III)	Y (III)
	Si (IV)	Sn (II)	Sn (IV)	Pb (II)	Pb (IV)
	Ru (III)	Rh (III)	Os (III)	Ir (III)	
					Lanthaniden
8	Zr (IV)	Hf (IV)	Mo (IV)	W (IV)	
	U (IV)	Actiniden			

Als wasserlösliches organisches Vernetzungsmittel kommen wasserlösliches, neutralisiertes Polyisocyanat und/oder wasserlösliche Polymethylol-, Polyglycidyl-, Polyaziridyl-Verbindung in Frage, beispielsweise Polyisocyanat neutralisiert mit NaHSO_3 (z.B. ELASTRON: Produkt von DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU Co., Ltd.), Methylolmelamin, Methylolharnstoff, Methylolpolyacrylamid, Diglycidyläther von Polyäthylenoxid, Diaziridylpolyäthylenoxid etc.

Als kombinierte anorganisch/organische Vernetzungsmittel sind zum Beispiel Verbindungen von Cr, Ti, Al und Zr als anorganische wasserlösliche Verbindungen und neutralisierte Polyisocyanate, Polymethylol/Polyglycidyl/Polyaziridylverbindungen als organische wasserlösliche Verbindungen geeignet.

Die zum Einsatz gelangende Menge des Vernetzungsmittels (B) hängt von dessen Art ab. Außerdem spielt eine Rolle, ob die (Co) Polymerschicht (A) als Grundsicht und hauptsächlich dem Korrosionsschutz dient oder als Einzelschicht vorgesehen ist. Im allgemeinen wird die pro 100 Gewichtsteile Polymer oder Copolymer verwendete Menge 1 - 400 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 - 200 Gewichtsteile, betragen.

Das Trocknen erfolgt im allgemeinen bei 90 - 300 °C, vorzugsweise bei 100 - 250 °C.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sollte das verwendete Polymer ein Molekulargewicht von mehr als 5.000 haben. Wenn das Gewicht unter 5.000 liegt und besonders, wenn das Polymer eine hohe Hydrophilität hat, ist zum Zwecke der Wasserunlöslichkeit ein erhöhtes Vernetzungsmittelverhältnis erforderlich.

Als (Co) Polymer (A) sind folgende Produkte geeignet:

(i) Ein Polymer oder Copolymer von Acrylamid, Metacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Dimethylacrylamid (I').

(ii) Entweder ein nicht ionisches Polymer, d.h. ein Copolymer von (I') und ein ungesättigtes nicht ionisches Monomer (II), das mit (I') copolymerisiert werden kann, oder ein kationisches Polymer, d.h. ein Copolymer von (I') und (II) und/oder ein ungesättigtes Monomer (III) mit einer Aminogruppe.

(iii) Ein Polymer, das man als Reaktionsprodukt der oben mit (i) und (ii) bezeichneten Polymere oder Copolymere durch eine Hofmann oder Mannichreaktion erhält, oder ein Polymer, bei dem das vorgenannte Reaktionsprodukt bis zu einer quaternären Aminoverbindung alkyliert wird.

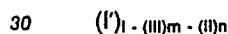
(iv) Ein Reaktionsprodukt aus Alkylendipolyamin sowie dem Copolymer von (I') und Acrylsäureester.

(v) Ein anionisches Polymer, d.h. ein Copolymer aus (I') und (IV) (s. unten), das mit (I') polymerisiert werden kann, und ein anionisches Polymer, das ein Copolymer von (I'), (IV) und (II) darstellt.

(vi) Ein Copolymer von (I') mit Maleinanhydrid oder Itakonsäure.

(vii) Ein anionisches Polymer, das ein Hydrolyseprodukt von (i), (v) und (vi) o.ä. darstellt.

Als konkrete Beispiele für (ii) seien nicht ionische oder kationische Polymere mit folgender allgemeiner Formel genannt:



dabei bedeutet

$$l + m + n = 100$$

$$l > 40$$

$$m = 0 \text{ bis } 60$$

$$n = 0 \text{ bis } 60$$

(II) ist ein nicht ionisches Monomer, das copolymerisiert werden kann; konkrete Beispiele sind:

2-Hydroxy (Metha) Acrylat

Diazettonacrylamid

Methylolacrylamid

Acryloylmorpholin

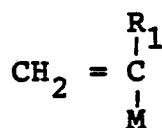
Acrylnitril

(Metha) Acrylester

Styrol

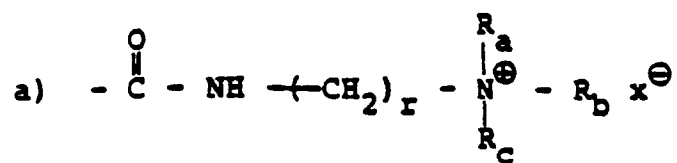
Vinylazetat

In obiger Formel ist (III) dargestellt durch die allgemeine Formel

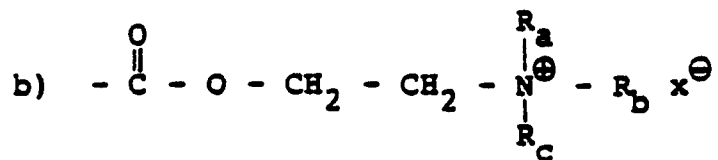


wobei M für eine der nachfolgenden Formeln a) bis e) steht.

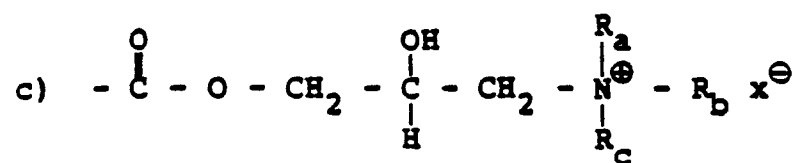
5



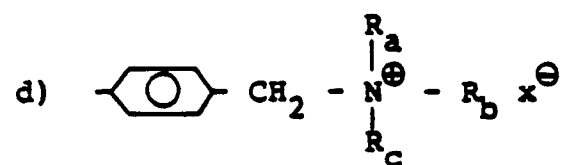
10



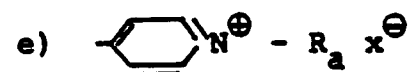
15



20



25



30 $\text{R}_a, \text{R}_b, \text{R}_c = \text{H, Alkyl, Hydroxyalkyl, Phenyl, Benzyl}$

$r = 1 \text{ bis } 3$

35 $\text{x} = \text{Säuregruppe einer anorganischen oder organischen Säure}$

Als Beispiele für die Mannich- und Hofmannreaktion können für (iii) genannt werden:

40

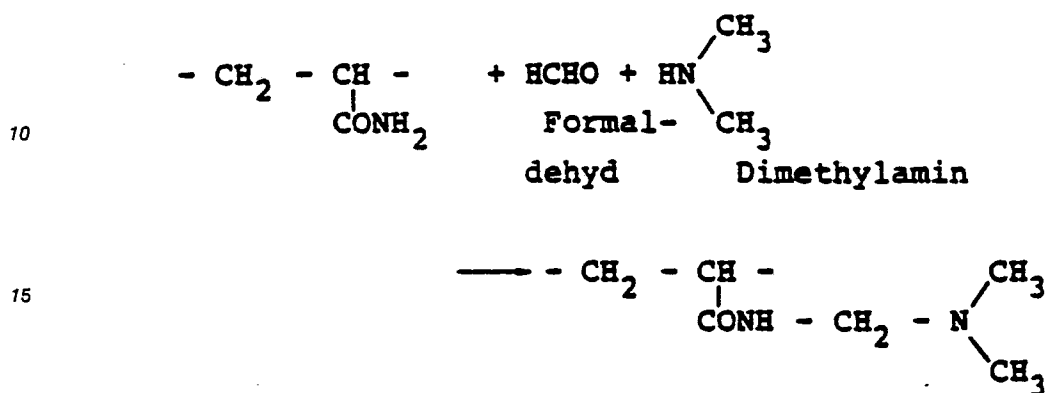
45

50

55

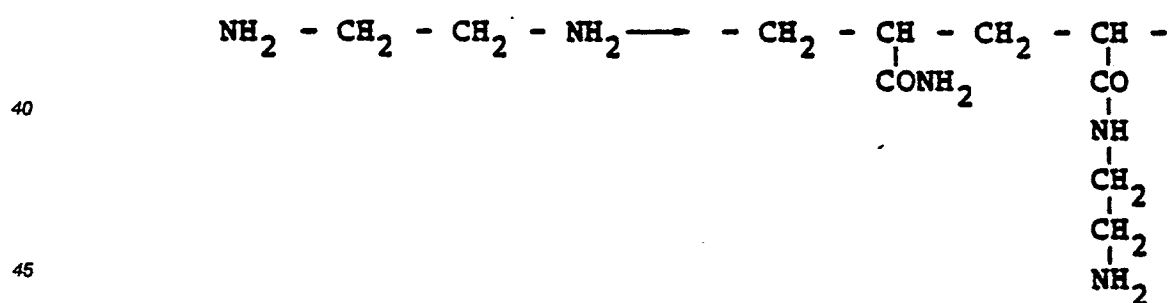
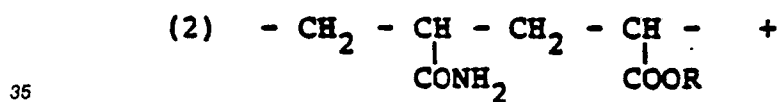
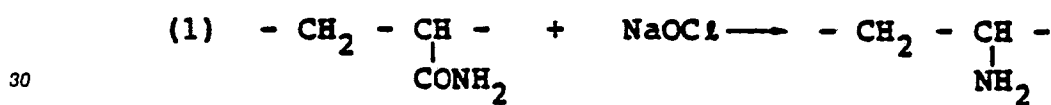
Mannich-Reaktion

5



20

Hofmann-Reaktion



Als konkretes Beispiel für (v) sei ein anionisches Polymer mit folgender allgemeiner Formel genannt:

50 (I')l - (IV)o - ((II)p

dabei bedeutet

$$l + o + p = 100$$

55 $l > 40$

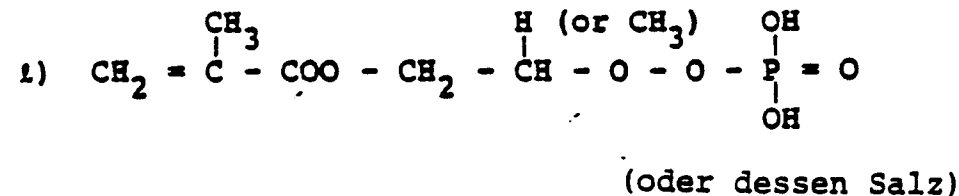
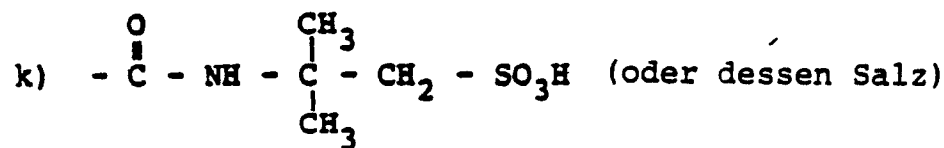
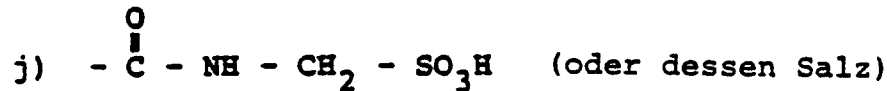
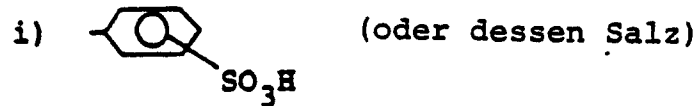
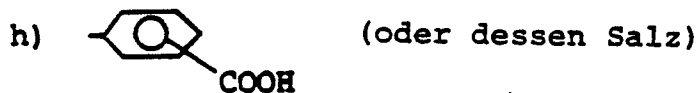
0 = 1 bis 60

p = 0 bis 59

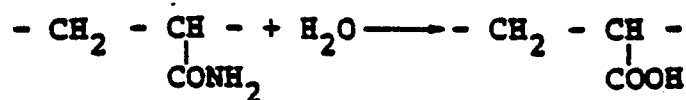
(IV) ist dargestellt durch die allgemeine Formel:



dabei steht N für die nachstehende Formel f) bis l)



Die Hydrolysereaktion von (vii) wird wie folgt ausgedrückt:



Was die Beschichtungsmethode anbelangt, so kann der Auftrag durch Tauchen, Spritzen, Bürsten, im Walz- oder Fließverfahren erfolgen, wobei das Molekulargewicht auf weniger als 2.000.000, vorzugsweise 1.000.000 eingestellt werden sollte, um zu vermeiden, daß das Überzugsmittel Fäden zieht. Hinsichtlich der Wahl von Konzentration und Viskosität sind geeignete Werte entsprechend der angewandten Beschichtungsmethode und gewünschten Schichtdicke festzulegen. Im Falle von Wärmeaustauschern, besonders wenn deren Wärmeleistung verbessert und ein Beitrag zur Korrosionsbeständigkeit erbracht werden soll, ist eine Schichtdicke von 0,1 bis 10 μ , vorzugsweise von 0,2 bis 2 μ angeraten.

Sofern vorentfettete Aluminiumoberflächen mit einem Überzug versehen werden sollen, sieht eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung vor, zuvor eine Böhmitschicht oder einen chemischen Konversionsüberzug, wie einen Chromatüberzug, aufzubringen. Im Falle einer direkten Beschichtung ist der Zusatz von Chromsäure, Bichromsäure oder deren Salzen zur Polymerlösung besonders wirksam. Dabei hat das vorgenannte (Co) Polymer (A), das mit einem wasserlöslichen Vernetzungsmittel (B) vernetzt ist, eine ausreichende Vermischungsstabilität, so daß zwei Prozesse, durch welche die Aluminiumoberfläche mit Hilfe von Chromat korrosionsbeständig gemacht und eine (Co) Polymerschicht gebildet wird - in einem

Arbeitsgang durchgeführt werden können. Überdies haben diese Formen der Behandlung möglicherweise eine synergistische Wirkung, indem sie eine besonders hervorragende Oberflächenqualität bewirken.

Eine Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Rippe kann ferner erreicht werden, wenn eine solche organische Polymerschicht auf einen Silikatfilm aufgebracht wird. Falls erforderlich, kann eine organische Schicht hoher Hydrophilität auch auf eine Doppelschicht, bestehend aus einer Grundschicht mit hoher Korrosionsbeständigkeit sowie einer genügend hydrophilen, gleichmäßigen Deckschicht aufgetragen werden. Auf diese Weise wird vermieden, daß die Bildner von hydrophilen Schichten wie Silikagel und Wasserglas exponiert werden, so daß damit zusammenhängende Probleme des Werkzeugverschleißes bei der nachfolgenden Bearbeitung entfallen.

Sonstige Zusätze, wie z.B. Korrosionsinhibitoren, Füllstoffe, Pigmente, oberflächenaktive Substanzen, Schaumhemmer, Verlaufsmittel, Antibakterien-/ Antipilzmittel etc., können zugesetzt werden, solange sie nicht die mit dieser Erfindung beabsichtigten Ergebnisse beeinträchtigen.

Um den Trocknungsvorgang zu beschleunigen und die Filmeschaffenheit zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, wasserlösliches Lösungsmittel, wie z.B. Alkohol, Keton, Cellosolve in geringen Mengen zuzusetzen.

Die Stabilität der Überzugslösung schwankt je nach Zusammensetzung. Ganz allgemein empfiehlt es sich, die Lösung oder Dispersion so zu konzipieren, daß bei Verwendung eines kationischen Polymers dieses im neutralen bis sauren Bereich und bei Verwendung eines anionischen Polymers dieses im neutralen bis alkalischen Bereich eingesetzt wird.

Die Vernetzungsmittel werden unter den Bedingungen, z.B. hinsichtlich pH-Wert angewendet, die für sie üblich sind.

In der Ausgestaltung der Erfindung mit anschließender Applikation von Wasserglas gelangt im allgemeinen Wasserglas mit einem $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Verhältnis (M steht für Na, K oder Li) von 2:5 zum Einsatz, obgleich hier keine speziellen Grenzen gesetzt sind. Die Konzentration der wässrigen Silikatlösung kann beliebig festgelegt werden, solange eine wirksame hydrophile Oberfläche, d.h. eine einfache Beschichtung gewährleistet ist.

Im Zusammenhang mit der Menge der aufzutragenden wässrigen Silikatlösung ist es wünschenswert, das Verfahren so auszulegen, daß nach dem Erhitzen/Trocknen eine 0,1 - 5 μ Silikatschicht erhalten wird. Eine Dicke von weniger als 0,1 μ ergibt keine genügend dauerhafte Hydrophilität, während mehr als 5 μ oft zu einer unzureichenden Härtung (Wasserunlöslichkeit) oder Rissebildung auf der Schicht führen, wodurch die Leistung der Wärmeaustauscher beeinträchtigt wird.

Der Zusatz von Polymer, d.h. einem wasserlöslichen Acrylat, zu Wasserglas verhindert auf wirksame Weise die Rissebildung.

Die Erhitzungs-/Trocknungsbedingungen für Silikat sollten im Bereich von 100 - 250 °C und 20 s - 10 min liegen, wobei kürzere Zeiten für höhere Temperaturen und längere Zeiten für niedrigere Temperaturen zu wählen sind.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, mit wasserlöslichem Vernetzungsmittel vernetztes Polymer zum Beschichten von Aluminium zu verwenden, weil der dabei gebildete Film wasserunlöslich wird. Außerdem wird neben der mit dem Polymer verliehenen Hydrophilität eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit erreicht. Ein Überzug mit den vorgenannten ausgezeichneten Eigenschaften eignet sich insbesondere für die Behandlung von Wärmeaustauscheroberflächen, die aus Aluminium gefertigt sind.

Nachstehend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher und beispielsweise erläutert.

Beispiele

Folgende Testmethode gelangte bei den Beispielen zur Anwendung:

Kontaktwinkel

Wassertröpfchen von 1-2 mm Durchmesser wurden auf eine beschichtete Oberfläche gegeben und der Kontaktwinkel mit Hilfe eines Gerätes zur Messung des Flächenkontaktwinkels, Modell CA-P, Erzeugnis von Kyowa Kaimenkagaku Co., Ltd. bestimmt. Getestet wurden sowohl frische Schichten kurze Zeit nach der Aufbringung als auch solche, die eine Woche in Meerwasser getaucht worden waren.

Korrosionsbeständigkeit

Salzprühtest gemäß JIS Z-2371 bis zur Weißrostbildung auf 5% der Oberfläche.

5

Beständigkeit gegenüber Fließwasser

Der Prüfkörper wurde 8 h bei Raumtemperatur in fließendes Wasser getaucht und dann 16 h bei 80 °C getrocknet. Nach fünfmaliger Wiederholung dieses Zyklusses wurde der Wasserkontaktwinkel gemessen.

10

Beispiel 1

Eine wässrige Mischung aus 40 g/l Polyacrylamid mit einem Molekulargewicht von 800.000, 10 g/l wasserlösliches Polyurethan (ELASTRON A-42, ein Produkt von Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) als Trockensubstanz und 30 g/l Phosphorsäure wurde auf Aluminiumblech (A1100) aufgebracht, das vorher gereinigt und mit einem Chromphosphatüberzug versehen worden war (Cr-Gehalt in der Schicht : 70 mg/cm²).

Die so erhaltene Schicht wurde in einem Elektroofen 3 min bei 180 °C getrocknet. Die Filmdicke betrug durchschnittlich 0,5 µ. Darauf wurde eine wässrige Lösung aus Natriumsilikat Nr. 3 aufgetragen, um im Trockenzustand eine durchschnittliche Dicke von 0,5 µ zu erreichen, und anschließend getrocknet.

Beispiel 2 bis 10

25

Entsprechend den Verfahrensbedingungen von Beispiel 1, aber mit Vorbehandlungen und Überzugsmitteln gemäß Tabelle 2 wurden weitere Überzüge aufgebracht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2 Beispiele

Beispiel Nr.	Konversionsbehandlung	Polymer	Anorganisches Vernetzungsmittel	Organisches Vernetzungsmittel	Weitere Bestandteile	Deckschicht
1	Chromphosphat	Polyacrylamid (PAM) 40 g/l, MW= 800,000	—	ELASTRON A-42 10 g/l	Phosphorsäure 30 g/l	Wasserglas (Nr. 3)
2	ohne	ebenso	wasserfreie Chromsäure 2 g/l Ammoniumfluorozirconat 10 g/l	—	—	ebenso
3	Chromchromat	Polyacrylamid 40 g/l MW= 100,000	Ammoniumsulfat 10 g/l	ELASTRON W-11 10 g/l	—	Natriumstyrolsulfonat (20 %) ELASTRON 2-hydroxyethylacrylat (20 %) A-42 Acrylamid (60 %) 10 g/l 20 g/l
4	ohne	Dimethylaminomethacrylamid (40 %) - acrylamid (60 %) - gemischtes Copolymer, 40 g/l	wasserfreie Chromsäure 3 g/l	—	—	Wasserglas (Nr. 3)
5	Chromphosphat	2-hydroxyethylacrylat (10 %) - gemischtes Copolymer Acrylamid (90 %) 30 g/l	—	Trimethylolmelamin 10 g/l	Diammoniumphosphat 20 g/l	ebenso

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Beispiel Nr.	Konversions- behandlung	Polymer	Anorganisches Ver- netzungsmittel	Organisches Ver- netzungsmittel	Weitere Bestandteile	Deckschicht
6	Chrom- chromat	Chloro- methyl- styrol + trimethyl- ammonium- adukt (10 %) 2- Hydroxyethyl- acrylat (20 %) Acrylamid (70 %)		ELASTRON H-38 10 g/l		
7	ebenso	2-Hydroxy- 3-methacryloxy- propyl trimethyl- ammonium chlorid (20 %) 2-hydroxy- ethyl- methacrylat (20 %) Acrylamid (60 %)		Triethylen- glycol diglycidyl- ether 10 g/l	Diammoniumphosphat 20 g/l	
8	ohne	Dimethylamino- propyl acrylamid (20 %) Acrylamid (80 %)	Wasserfreie Chromsäure 4 g/l Ammonium fluoro- zirconat 20 g/l			Wasserglas (Nr.3)

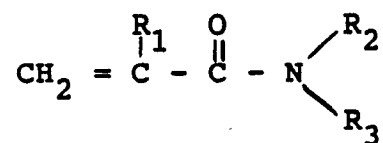
Beispiel Nr.	Konversions- behandlung	Polymer	Anorganische Ver- netzungsmittel	Organische Ver- netzungsmittel	Weitere Bestandteile	Deckschicht
9	Chromphosphat	Reaktionsprodukt der Mannichreaktion von (20 %) Polyacrylamid mit Dimethylamin und Formaldehyd 40 g/l	Fluorozirkonsäure 5 g/l	ELASTRON A-42 10 g/l	_____	ebenso
10	Chrom- chromat	Natrium- acrylat (30 %) Acrylamid (70 %) } gemischtes Copolymer 40 g/l	Ammoniumzirkonyl- carbonat 10 g/l als ZrO ₂	_____	_____	ebenso
11	ohne	Natrium- styrol- sulfonat (30 %) Acrylamid (70 %) } gemischtes Copolymer 40 g/l	wasserfreie Chromsäure 4 g/l	_____	_____	_____
12	Chrom- phosphat	Methacryloxy- ethyl phosphat (20 %) Acrylamid (80 %) } gemisch- tes Copoly- mer 40 g/l	_____	ELASTRON A-42 10 g/l	_____	Wasserglas (Nr. 3)

5 **Tabelle 3**

Beispiel Nr.	Kontaktwinkel (Grad)	Korrosionsbe- ständigkeit (h)	
	FrISChe Schicht	Nach dem Fließ- wassertest	
1	< 5°	25 - 30°	> 240
2	< 5°	20 - 25°	192
3	20 - 25°	20 - 30°	> 240
4	< 5°	25 - 35°	168
5	< 5°	20 - 25°	> 240
6	25 - 30°	25 - 35°	> 240
7	25 - 30°	30 - 40°	> 240
8	< 5°	20 - 35°	216
9	< 5°	20 - 35°	> 240
10	< 5°	30 - 40°	> 240
11	20 - 25°	25 - 35°	192
12	< 5°	30 - 40°	> 240

Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von hydrophilen Überzügen auf Aluminiumoberflächen unter Verwendung wässriger Polymerlösungen oder -dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Oberflächen eine wässrige Lösung oder Dispersion aufbringt, die ein aus einem Monomer der allgemeinen Formel



- Wobei $R_1 = H$ oder CH_3
 R_2 und $R_3 = H$,

eine Alkylgruppe mit C₁ bis C₄, eine Benzyl-oder Alkanolgruppe mit C₂ -C₃

bedeuten,

gebildetes wasserlösliches Polymer oder Copolymer A und ein wasserlösliches Vernetzungsmittel B
5 enthält, diese aufrocknet und das Polymer vernetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend auf den Polymerüberzug eine Wasserglaslösung aufbringt und aufrocknet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Oberflächen eine wässrige Lösung oder Dispersion aufbringt, deren Polymer A ein Molgewicht von mehr als 5000 aufweist.

10 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Erzeugung des Polymerüberzuges eine Böhmitschicht oder einen chemischen Konversionsüberzug, wie einen Chromatüberzug, aufbringt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 9189

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 11, Nr. 124 (C-416)[2571], 17. April 1987; & JP-A-61 264 040 (KOBE STEEL LTD) 21-11-1986 * Zusammenfassung *	1	B 05 D 5/04 B 05 D 7/14 C 09 D 3/00 C 08 L 33/26 C 23 C 22/83
A	EP-A-0 200 546 (NIPPONDENSO CO. LTD) * Ansprüche 1-4,9,13 *	1,2,4	
A	US-A-4 335 829 (R.M. CHRISTENSON et al.) * Zusammenfassung; Spalte 5, Zeilen 1-14; Ansprüche 1,12 *	1	
A	US-A-4 421 789 (KANEKO et al.) * Insgesamt *	1,4	
D,A	US-A-4 588 025 (IMAI et al.) * Ansprüche 1,2; Spalte 4, Zeilen 40-52 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B 05 D C 23 C F 28 F C 09 D C 08 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-03-1988	
		Prüfer MCCONNELL C.H.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	