

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4769112号  
(P4769112)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B 3 2 B</b> 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 G
<b>B 0 5 D</b> 7/14 (2006.01)	B 0 5 D 7/14 I O 1 A
<b>F 2 8 F</b> 21/08 (2006.01)	F 2 8 F 21/08 A
<b>F 2 8 F</b> 13/18 (2006.01)	F 2 8 F 13/18 B
<b>F 2 8 F</b> 19/04 (2006.01)	F 2 8 F 19/04 Z

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-97632 (P2006-97632)	(73) 特許権者	000107538 古河スカイ株式会社 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
(22) 出願日	平成18年3月31日(2006.3.31)	(74) 代理人	100076222 弁理士 大橋 邦彦
(65) 公開番号	特開2007-268860 (P2007-268860A)	(72) 発明者	小林美智男 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 古河スカイ株式会社内
(43) 公開日	平成19年10月18日(2007.10.18)	(72) 発明者	佐藤隆宏 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 古河スカイ株式会社内
審査請求日	平成21年1月20日(2009.1.20)	(72) 発明者	倉田正裕 東京都千代田区外神田4丁目14番1号 古河スカイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム塗装材及びこれを用いた熱交換器用アルミニウムフィン材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム又はアルミニウム合金の基材と、

当該基材の少なくとも一方の面に形成した耐食性塗膜であって、ビスフェノールA型又はビスフェノールF型のエポキシ樹脂にエステル結合によってカルボキシル基を結合したエステル型エポキシ樹脂を主成分とする耐食性塗膜と、

当該耐食性塗膜上に形成した親水性塗膜であって、両末端と中間部の一部との少なくともいずれかにエポキシ基を2個以上含有するエポキシ化ポリエチレングリコールによって架橋され、かつ、一部が疎水化された親水性アクリル樹脂と；緑茶から抽出されたカテキン類と；平均分子量10000以上の完全ケン化型ポリビニルアルコールと；を含む親水性塗膜と、

当該親水性塗膜上に形成した潤滑性塗膜であって、平均分子量20000以上のポリエチレングリコールを含む潤滑性塗膜とを備え、

耐食性塗膜が前記エステル型エポキシ樹脂とジルコニウム化合物とを含み、当該ジルコニウム化合物がジルコニウム水和酸化物を主成分として耐食性塗膜中に含有されており、耐食性塗膜におけるエステル型エポキシ樹脂量が0.1~3g/m<sup>2</sup>であって基材側の面から親水性塗膜側の面に向けて連続的に増加しており、かつ、耐食性塗膜中における前記ジルコニウム水和酸化物量がZr換算量で1.8~30mg/m<sup>2</sup>であって基材側の面から親水性塗膜側の面に向けて連続的に減少していることを特徴とするアルミニウム塗装材。

## 【請求項 2】

親水性塗膜中に含有される架橋剤としてのエポキシ化ポリエチレングリコール量が 0.05 ~ 0.25 g / m<sup>2</sup> であり、

親水性塗膜と潤滑性塗膜を形成するための塗料組成物中において、エポキシ化ポリエチレングリコール：ポリビニルアルコールの重量比が 3 : 2.5 ~ 3 : 15 の範囲にあるときに、エポキシ化ポリエチレングリコール：潤滑性塗膜のポリエチレングリコールの重量比が 3 : 1.6 ~ 3 : 10.9 である、請求項 1 に記載のアルミニウム塗装材。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウム塗装材を用いた熱交換器用アルミニウムフィン材。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金の基材の表面に親水性、耐食性、耐汚染性、臭気抑制性及び成形性に優れたアルミニウム塗装材、ならびに、このアルミニウム塗装材を用いた熱交換器用アルミニウムフィン材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

金属材料の表面は親水性に乏しいため、熱交換器のフィンや印刷の平板印刷版材には、表面に親水性被膜を被覆して使用されている。以下、空調機を例に挙げてその熱交換器のフィン材の場合について述べる。

20

## 【0003】

最近の空調機用熱交換器は、軽量化のために熱効率の向上とコンパクト化が要求され、フィン間隔をでき得る限り狭くする設計が取り入れられている。空調機用熱交換器では、冷房運転中に空気中の水分がアルミニウムフィン材の表面に凝縮水となって付着する。金属材料の表面は、一般に親水性に乏しいため、この凝縮水はフィン材表面に半円形又はフィン材間にブリッジ状になって存在することになる。このような凝縮水によってフィン材間の空気の流れが妨げられることにより、通風抵抗を増大し熱交換効率が著しく低下する。したがって、熱交換器の熱効率を向上させるには、フィン材表面の凝縮水を迅速に排除することが必要である。

30

## 【0004】

フィン材表面の凝縮水を迅速に排除するための方法として、(1)アルミニウムフィン材表面に高親水性被膜を形成し、凝縮水を薄い水膜として流下せしめる方法、(2)アルミニウムフィン材表面に撥水性被膜を形成し、凝縮水を表面に付着させないようにする方法、が考えられるが、(2)の方法は、凝縮水が形成されないために除湿運転ができないことやフィン材間を通過する空気が冷却され微小な液滴を生じるために霧が発生し、この霧が吹き出し口のプラスチック部品に付着して水滴となって流下する水飛びといった現象を生じ易いために不適當である。一方、(1)の方法では、親水性を得るためには表面に塗膜を被覆するが、親水性組成物は、材料表面に結露水滴が形成されることを防止したり、材料表面の水膜を保持するために使用される。

40

## 【0005】

従来から、親水性被膜の形成方法が種々提案され、実用化されている。例えば、アルミニウム材表面にアルカリ珪酸塩の潤滑性被膜を形成させる方法(下記特許文献1)、水性塗料樹脂、界面活性剤及び合成シリカを含有する親水性で潤滑性の被膜を形成する方法(下記特許文献2)、アルカリ珪酸塩とカルボニル化合物を有する低分子有機化合物と水溶性有機高分子化合物を含有する組成物をアルミニウム材に塗布し、親水性で潤滑性の被膜を形成する方法(下記特許文献3)等が提案されている。

【特許文献1】特公昭53-48177号公報

【特許文献2】特開昭55-164264号公報

【特許文献3】特開昭60-101156号公報

50

## 【 0 0 0 6 】

しかしながら、親水性を付与するために、アルカリ珪酸塩の潤滑性被膜を形成させる方法は、親水性の経時的な持続性に乏しいこと、ならびに、素材に塗布されこれをフィンに加工する際に、潤滑性被膜硬度が高いために、金型の磨耗が大きく、フィン材にクラックが発生し易い問題があった。

## 【 0 0 0 7 】

このような金型摩耗やクラック発生等の欠点のない潤滑性被膜を形成させる塗料も提案されている（下記特許文献4～6）。このような塗料組成物として、例えばポリビニルアルコール系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、セルロース系樹脂等の水溶性の親水性樹脂を含む親水性塗料組成物が挙げられている。

10

【特許文献4】特開昭63-173632号公報

【特許文献5】特開平5-302042号公報

【特許文献6】特開平9-14889号公報

## 【 0 0 0 8 】

また、高親水性や金型磨耗等の性能の他に、室内用のエアコンディショナーでは、経時により、台所で使用するサラダ油等に由来する油分や、建材等から発生する可塑剤といった微粒子状の汚染物質がエアコンディショナーのフィン材の表面に付着する。このような汚染物質がフィン材に付着すると、フィン材の表面に形成された高親水性皮膜の高親水性が低下して、撥水性が促進されるという問題が発生する。そこで、このような様々な汚染物質がフィン材の表面に付着しても、この表面に付与された高親水性を長期間にわたって保持することができる、耐汚染性に優れたフィン材の表面処理方法が種々提案されている。

20

## 【 0 0 0 9 】

例えば、特許文献7には、高親水性皮膜が形成されたアルミニウム板から構成されるフィン材の表面に、分子内に2つのエポキシ基を有する皮膜を形成することにより、高親水性を有し、かつ耐汚染性にも優れたフィン材を形成するための表面処理方法が開示されている。この方法によれば、フィン材の表面に形成された、分子内に2つのエポキシ基を有する皮膜が徐々に溶解して表面に付着した汚染物質を除去するので、フィン材の表面の高親水性をより長期間にわたって保持することができる。

【特許文献7】特開平9-273892号公報

30

## 【 0 0 1 0 】

一方、エアコン用フィン材には高耐食性も求められており、これに対する各種の方法が提案されている。リン酸及びクロム酸を主成分とし、フッ酸等のフッ素化合物を添加した水溶液をアルミニウム材表面にスプレーしたり、アルミニウム材を浸漬してその表面にリン酸クロメートを主成分とする皮膜を設けたり、アクリル系樹脂とリン酸、クロム酸、フッ化物の混合物をロールコーターで塗布して乾燥させる塗布型クロメート処理などが提案され実用化されている。

しかしながら、このような化成皮膜は皮膜厚さが0.02～0.08μm程度と極めて薄いため皮膜の存在しない部分(所謂「皮膜欠陥」)が生じる問題があり、また、このような化成皮膜は固いために成形加工を施すと、特に厚膜の場合において皮膜にクラックを生じるなどして、耐食性が低下する問題もある。

40

## 【 0 0 1 1 】

斯かる問題を克服するために、アクリル系樹脂やエポキシ系樹脂を塗布、焼付けすることによって耐食性塗膜を設けることも行なわれている。この耐食性塗膜は化成皮膜に比べて厚塗りが可能で、加工性も良好なので高耐食性フィン材を得ることができる。しかしながら、このような樹脂の耐食性塗膜は上塗り層に悪影響を及ぼす場合があり、上塗り層が親水性塗膜の場合は親水性を低下させるという問題がある。

## 【 0 0 1 2 】

更に最近では、フィン材に対する耐食性が初期目的の腐食防止のみならず、フィン材の腐食により形成された水酸化アルミニウム等の腐食生成物が空気中に飛散することにより

50

埃臭を感じさせる所謂「腐食臭」の発生防止も重要視されるようになった。このためには、リン酸クロメート皮膜のような化成皮膜上にアクリル樹脂等の耐食性塗膜を塗布し、更に親水性塗膜を最上層に設ける方法が考案されている。しかしながら、斯かる方法でも耐食性樹脂塗膜の親水性塗膜への悪影響を回避しきれず親水性が低下したり、化成皮膜と耐食性塗膜との界面の密着性が不十分である等の問題がある。

【0013】

以上のように、アルミニウムフィン材には多種多様な性能が要求されている。しかしながら、これまでは個々の要求性能、例えば親水性、耐食性といった個別課題毎に技術開発が行なわれてきたので、複合化された要求、例えば高耐食性かつ高親水性といった複合的な要求に対しては、耐食性向上技術と親水性向上技術を単に寄せ集めただけでは満足することはできない。従って、複合化した要求を全て満たすためには、例えば耐食性塗膜と親水性塗膜の相互作用を考慮しながら開発しなければならない。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、親水性、耐食性、耐汚染性、臭気抑制性及び成形性に優れたアルミニウム塗装材、及びこれを用いた熱交換起用アルミニウムフィン材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は請求項1において、アルミニウム又はアルミニウム合金の基材と、  
当該基材の少なくとも一方の面に形成した耐食性塗膜であって、ビスフェノールA型又はビスフェノールF型のエポキシ樹脂にエステル結合によってカルボキシル基を結合したエステル型エポキシ樹脂を主成分とする耐食性塗膜と、

20

当該耐食性塗膜上に形成した親水性塗膜であって、両末端と中間部の一部との少なくとももいづれかにエポキシ基を2個以上含有するエポキシ化ポリエチレングリコールによって架橋され、かつ、一部が疎水化された親水性アクリル樹脂と；緑茶から抽出されたカテキン類と；平均分子量10000以上の完全ケン化型ポリビニルアルコールと；を含む親水性塗膜と、

当該親水性塗膜上に形成した潤滑性塗膜であって、平均分子量20000以上のポリエチレングリコールを含む潤滑性塗膜とを備え、

30

耐食性塗膜が、エステル型エポキシ樹脂とジルコニウム化合物とを含み、当該ジルコニウム化合物がジルコニウム水和酸化物を主成分として耐食性塗膜中に含有され、耐食性塗膜中における前記エステル型エポキシ樹脂量が $0.1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ であって基材側の面から親水性塗膜側の面に向けて連続的に増加しており、かつ、耐食性塗膜中におけるジルコニウム水和酸化物量がZr換算量で $1.8 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であって基材側の面から親水性塗膜側の面に向けて連続的に減少しているアルミニウム塗装材とした。

【0017】

本発明は請求項2において、親水性塗膜中に含有される架橋剤としてのエポキシ化ポリエチレングリコール量が $0.05 \sim 0.25 \text{ g/m}^2$ であり、

親水性塗膜と潤滑性塗膜を形成するための塗料組成物中において、エポキシ化ポリエチレングリコール：ポリビニルアルコールの重量比が $3 : 2.5 \sim 3 : 15$ の範囲にあるときに、エポキシ化ポリエチレングリコール：潤滑性塗膜のポリエチレングリコールの重量比が $3 : 1.6 \sim 3 : 10.9$ であるアルミニウム塗装材とした。

40

【0018】

本発明は請求項3において、請求項1又は2に記載のアルミニウム塗装材を用いた熱交換器用アルミニウムフィン材とした。

【発明の効果】

【0019】

本発明に係るアルミニウム塗装材及びこれを用いた熱交換器用アルミニウムフィン材は、アルミニウム基材の表面に形成した耐食性塗膜、親水性塗膜及び潤滑性塗膜によって、

50

優れた親水性、耐食性、耐汚染性、臭気抑制性及び成形性を発揮する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

#### A. アルミニウム塗装材

本発明に係るアルミニウム塗装材は、アルミニウム又はアルミニウム合金の基材と、当該基材の少なくとも一方の面に形成した耐食性塗膜と、当該耐食性塗膜の上に形成した親水性塗膜と、当該親水性塗膜の上に形成した潤滑性塗膜とを備える。

【0021】

#### A-1. アルミニウム基材

本発明で用いる基材は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材である。以下において、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材を、単に「アルミニウム基材」と記す。なお、アルミニウム以外の金属を基材に用いることもできる。なお、耐食性塗膜を形成する前に、アルミニウム基材をアルカリ脱脂液等によって脱脂処理し、次いで水洗しておくのが好ましい。

【0022】

#### A-2. 耐食性塗膜

アルミニウム基材の少なくとも一方の面に耐食性塗膜が形成される。耐食性塗膜は、ビスフェノールA型又はビスフェノールF型のエポキシ樹脂にエステル結合によってカルボキシル基を結合したエステル型エポキシ樹脂を主成分とする。このような耐食性塗膜は、単独のクロメート化成皮膜に比べて耐食性に優れている。

【0023】

エポキシ樹脂は、アクリル樹脂やポリエステル樹脂に比べて透水率が低く耐食性に優れる。エポキシ樹脂の中でも、工業的に広く使用されていること、入手が容易であることから、ビスフェノールA型又はビスフェノールF型のエポキシ樹脂が用いられる。

【0024】

溶剤型エポキシ樹脂塗料にはキシレン、トルエン等の溶剤が溶媒として用いられるが、環境負荷の増加、ならびに、溶剤残留に伴う親水性塗膜における親水性低下等の性能低下の観点から、本発明では水溶性のエポキシ樹脂が用いられる。

一般に、樹脂の水溶性化には低分子量樹脂を水に溶解させる完全水溶性型、界面活性剤等の乳化剤を用いるエマルジョン型等が挙げられる。エポキシ樹脂の場合にはこれらの水溶性化の他に、アクリル基等に含有されるカルボキシル基をエポキシ樹脂に付加することによっても水溶性化が果たされる。

【0025】

界面活性剤は、塗膜表面に浮き出る性質(所謂「ブリードアウト」と言われる)を有する。この性質によって、上塗り塗装を行なう際に上塗り塗料との相互作用によってハジキを生じたり、下塗り層と上塗り層の密着性(所謂「層間密着性」)が低下したりする等の不具合を生じる。したがって、界面活性剤の使用はできる限り回避するのが望ましい。カルボキシル基の付加による水溶性化は界面活性剤を必要としないので好ましい。

【0026】

カルボキシル基を含有する官能基、例えばアクリル基をエポキシ樹脂に結合する方法としては、ブロック共重合による方法とエステル結合による方法が挙げられるが、エステル結合による方法が好ましい。ブロック共重合では未反応の低分子量のアクリル酸モノマー等がエポキシ樹脂塗料中に残留し易く、これが親水性塗膜中に拡散することによって親水性塗膜の親水性低下を引き起こす等の不具合を生じるからである。その点、エステル結合にてカルボキシル基を付加することにより、未反応の低分子量のアクリル酸モノマーがエポキシ樹脂塗料中に残存することがなく、後述する親水性塗膜の親水性を低下させることはない。

【0027】

耐食性塗膜の成分としては、エステル型エポキシ樹脂に加えて金属塩等の無機化合物を添加するのが好ましい。無機化合物として金属塩をエステル型エポキシ樹脂に混合した水

10

20

30

40

50

性塗料組成物を基材に塗布した後に焼付けると、溶媒である水が金属塩及びエステル型エポキシ樹脂に比べて多量に存在する焼付け初期段階においては、アルミニウム基材表面と無機塩が反応して基材表面に金属無機塩の皮膜が形成される。次いで金属塩中の金属とエステル型エポキシ樹脂との反応が生起し、その後において殆どの溶媒が蒸発する。更に塗膜温度が百数十 を超えるとエポキシ樹脂の架橋反応が開始する。金属塩の析出はアルミニウム基材の溶解反応による塗料溶液の pH 変化に伴うであってアルミニウム基材表面直上で生起するため、金属塩皮膜はアルミニウム基材表面に接して形成される。また、金属塩中の金属とエステル型エポキシ樹脂の反応は溶媒が残存する段階で開始するため、金属・エステル型エポキシ樹脂の混合物は塗膜中の熱対流により表面に運ばれ塗膜表面付近にも分布するようになる。更に、アルミニウム基材表面と無機塩との反応、金属とエステル型エポキシ樹脂との反応、エポキシ樹脂の架橋反応等の各反応間においては、反応の開始時及び終了時がバラバラであって一斉に開始、終了するものではない。したがって、耐食性塗膜中では層と層の間には厳密には界面と呼べるような境界が存在せず、成分の組成が徐々に変化する所謂「傾斜構造」が形成され、このような傾斜構造によって優れた耐食効果が得られる。このような傾斜構造は、アルミニウム基材表面の直上に形成される金属無機塩の皮膜層、その上にエステル型エポキシ樹脂成分に富んだ層、更に最表面に金属塩成分にやや富んだエステル型エポキシ樹脂層からなる複合的な傾斜構造ということもできる。

10

## 【 0 0 2 8 】

無機化合物としては、環境汚染の不安が無く、緻密な塗膜を形成することのできるジルコニウム化合物が好ましく、その中でも炭酸ジルコニウムカリウムが最も好ましい。炭酸ジルコニウムアンモニウムでは、塗膜焼付け工程を経てもアンモニア成分が塗膜中に残留する可能性があり、熱交換器組み立て後に塗膜から臭気が発生したり銅管損傷の原因となることがある。他のジルコニウム化合物として、酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、リン酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム等も挙げられる。酢酸ジルコニウムでは酢酸成分が塗膜中に残留してアンモニア成分の場合と同様に塗膜からの臭気発生や銅管損傷の可能性がある。また、酸化ジルコニウムや水酸化ジルコニウムは、殆ど水に溶解しないため事実上水性塗料化が困難であり、リン酸ジルコニウムはリン酸を含有するため完全環境対応型処理剤とは言えず、フッ化ジルコニウムは、処理剤調整時にエポキシ樹脂をゲル化させてしまい、製造上問題がある。更に他の無機化合物としてチタン酸塩や酸化アルミニウムも挙げられるが、これらの無機化合物では孔食に対しては高い耐性が得られるが、全面腐食を生じ易い。

20

30

## 【 0 0 2 9 】

塗料組成物として加えられる炭酸ジルコニウムカリウムなどのジルコニウム化合物は、焼付け後の耐食性塗膜中においてジルコニウム水和酸化物を主成分とした化合物として含有される。このジルコニウム水和酸化物量は Zr 換算量として  $1.8 \sim 30 \text{ mg/m}^2$  で耐食性塗膜中に存在し、アルミニウム基材側の面から後述の親水性塗膜側の面に向けて連続的に減少する。Zr 量が  $1.8 \text{ mg/m}^2$  未満では耐食性塗膜による被覆率が 100% に達しない。一方、 $30 \text{ mg/m}^2$  を超えると、耐食性塗膜の厚さが厚過ぎて成形加工の際に耐食性塗膜の凝集破壊を生じることから耐食性が損なわれる。

40

## 【 0 0 3 0 】

一方、耐食性塗膜中におけるエステル型エポキシ樹脂の量は  $0.1 \sim 3 \text{ g/m}^2$  であってアルミニウム基材側の面から親水性塗膜側の面に向けて連続的に増加する。エステル型エポキシ樹脂の量が  $0.1 \text{ g/m}^2$  未満では塗膜が薄過ぎるためにハジキ等による塗膜欠陥が発生しやすく、また水分が透過し易いので耐食性が劣る。一方、エステル型エポキシ樹脂の量が  $3 \text{ g/m}^2$  を超えても耐食性能は飽和し不経済となる。

## 【 0 0 3 1 】

エステル型エポキシ樹脂と炭酸ジルコニウムカリウム等のジルコニウム化合物との塗料組成物における配合比率は、上記のような耐食性塗膜の構成となるように適宜混合すれば良いが、エステル型エポキシ樹脂と炭酸ジルコニウムカリウムの場合には、固形分の重量

50

比でエステル型エポキシ樹脂：炭酸ジルコニウムカリウムが100：0.2～100：70とするのが好ましい。

#### 【0032】

耐食性塗膜は、上記エステル型エポキシ樹脂と必要に応じてジルコニウム化合物を適当な溶媒（水、n-ブタノール等のアルコール類、2-n-ブトキシエタノール等のエーテルアルコール類等）に溶解又は分散した塗料組成物を調製し、これをアルミニウム基材に塗布して焼付けることによって形成される。耐食性塗膜の焼付温度は在炉時間との兼ね合いもあるものの、エステル型エポキシ樹脂の架橋反応が開始する百数十以上で、かつ、エステル型エポキシ塗膜の分解が顕著となる400以下であれば良く、好ましくは180～350である。架橋反応開始温度である百数十未満では塗膜が高分子化しないので耐食性が劣り、400を超えると塗膜成分の熱分解が顕著になり緻密な塗膜が得られない。

10

ジルコニウム化合物を含有させる場合には、耐食性塗膜の形成を促進するために焼付けの初期段階では、アルミニウム基材の温度を100～140程度で2～5秒間程度保持するのが好ましい。

#### 【0033】

##### A-3. 親水性塗膜

上記耐食性塗膜上に親水性塗膜が形成される。親水性塗膜は、一部が疎水化された親水性アクリル樹脂と；緑茶から抽出されたカテキン類と；平均分子量10000以上の完全ケン化型ポリビニルアルコールと；とを含み、上記親水性アクリル樹脂は、両末端と中間部の一部との少なくともいずれかにエポキシ基を2個以上含有するエポキシ化ポリエチレングリコールによって架橋されたものである。

20

#### 【0034】

一部が疎水化された親水性アクリル樹脂は、メタクリル酸又はメタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステルと、アクリル酸又はヒドロキシアクリル酸等との共重合体が好適に用いられる。メカニズムは不明であるが、強親水性樹脂のみではステアリン酸等の高級脂肪酸が付着した際の親水性低下が著しいため不适当である。親水性アクリル樹脂の一部を疎水化することにより、耐汚染性を維持することが可能となる。

疎水基としては、メタクリル酸におけるメチル基やメタクリル酸アルキルエステルにおけるアルキル基、ならびに、スチレンンにおけるフェニル基やスチレンン化合物における炭化水素基等が挙げられる。

30

#### 【0035】

アクリル樹脂の架橋剤としては、両末端と中間部の一部との少なくともいずれかにエポキシ基を2個以上含有するポリエチレングリコールが用いられる。エポキシ基が1個ではアクリル基に付加するだけで樹脂を架橋できず密着性、耐水性を低下させてしまう。したがって、アクリル樹脂を架橋させるためには、エポキシ基が2個以上必要となる。両末端のエポキシ基はアクリル樹脂のカルボキシル基に付加する形で結合するためガス発生が無く、この結合と同時に水酸基を生成するため親水性の低下を招かない。このような樹脂の主鎖はポリオキシエチレン鎖であるため親水性を有しており塗膜の親水性を低下させない。

他の架橋剤として、ヘキサメトキシメチルメラミン等のメラミン架橋剤、イソシアネートやユリア系のようなアミン系架橋剤等は、親水性アクリル樹脂のカルボキシル基との結合において疎水性基を生成するので、親水性を低下させることになり不适当である。

40

#### 【0036】

上記エポキシ化したポリエチレングリコールは、下層成分であるエステル型エポキシ樹脂の耐食性を低下させる性質があるため、親水性塗膜中における含有量を適切な量とするのが好ましい。エポキシ化したポリエチレングリコールの含有量は、0.05～0.25g/m<sup>2</sup>とする必要がある。含有量が0.05g/m<sup>2</sup>未満では、アクリル樹脂が高分子化しないために親水性塗膜の耐水性が劣る等の不具合の他に、親水性塗膜の臭気が発生し易くなる。一方、形成量が0.25g/m<sup>2</sup>を超えると下地の耐食性塗膜を脆弱にするので全面腐食が発生し易くなる。

50

## 【 0 0 3 7 】

親水性塗膜は、緑茶から抽出されたカテキン類が必須成分として添加される。このようなカテキン類としては、緑茶抽出カテキン類を精製、乾燥したものが好ましい。緑茶から抽出されたカテキン類は、塗膜の臭気抑制性に寄与する。

## 【 0 0 3 8 】

親水性塗膜には、ポリビニルアルコールも必須成分として添加される。ポリビニルアルコールとしては完全ケン化型で、平均分子量が10000以上のもので用いられる。平均分子量が10000未満では低分子量のため耐水性が劣り、また完全ケン化型でない場合は塗膜中に酢酸が残留することがあるため酢酸臭が発生する等の不具合を生じる。ポリビニルアルコールは、前述の架橋剤及び緑茶カテキン、更には後述の潤滑塗膜のポリエチレングリコールと合わせて、しかも特定比率を持って添加すると塗膜の臭気（酢酸臭や無機臭等）の不快感の発生を有効に抑制する。

## 【 0 0 3 9 】

## A - 4 . 潤滑性塗膜

上記親水性塗膜上に潤滑性塗膜が形成される。潤滑性塗膜は、ポリオキシエチレン鎖が繋がった平均分子量が20000以上の高分子量のポリエチレングリコールを含む。平均分子量が20000未満では十分な潤滑性が得られない。このような潤滑性塗膜は、アルミニウム材の成型加工時にアルミニウム材に潤滑性を付与し、良好な成形加工性が得られる。

高分子量ポリエチレングリコールは潤滑剤としての機能の他に前述したように、架橋剤としてのエポキシ化ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール及び緑茶カテキンとともに臭気抑制機能も担う。更に、高分子量ポリエチレングリコールは耐汚染性の機能も発揮する。臭気抑制及び耐汚染性における高分子量ポリエチレングリコールの機能は不明であるが、潤滑性塗膜を形成しないと汚染性の低下と臭気抑制性の低下が生じる。一方、潤滑性塗膜が厚すぎると、逆に親水性や耐汚染性の低下を招くことが確認された。

## 【 0 0 4 0 】

## A - 5 . 親水性塗膜と潤滑性塗膜の成分比率

ポリビニルアルコール、架橋剤としてのエポキシ化ポリエチレングリコール、緑茶カテキン及び潤滑塗膜形成用の高分子量ポリエチレングリコールの重量比は複雑で規定することが難しいが、架橋剤とポリビニルアルコールの固形分の重量比が3 : 2 . 5 ~ 3 : 1 5 の範囲にあるときに、架橋剤と高分子量ポリエチレングリコールの固形分の重量比が3 : 1 . 6 ~ 3 : 1 0 . 9 であることが好ましい。更に、架橋剤と緑茶カテキンの重量比が3 : 0 . 0 4 ~ 0 . 0 8 3 とすることにより、臭気抑制効果が一層発揮される。

## 【 0 0 4 1 】

## A - 6 . 親水性塗膜と潤滑性塗膜の形成

親水性塗膜と潤滑性塗膜は、上記耐食性塗膜と同様に、成分を適用な溶媒（水、n - ブタノール等のアルコール類、2 - n - ブトキシエタノール等のエーテルアルコール類等）に溶解又は分散した塗料組成物をそれぞれ調製し、まず親水性塗膜用の塗料組成物を耐食性塗膜上に塗布して焼付け、次いで、潤滑性塗膜用の塗料組成物を親水性塗膜上に塗布して焼付けることによって別個に形成してもよい。

## 【 0 0 4 2 】

これに代わって、親水性塗膜用の塗料組成物に潤滑性塗膜用の高分子量ポリエチレングリコールを混入して混合塗料組成物を調製し、この混合塗料組成物を耐食性塗膜上に塗布して焼付けることによって、親水性塗膜と潤滑性塗膜を同時に形成するのが好ましい。潤滑性塗膜形成用の高分子量ポリエチレングリコールは架橋剤によって架橋されないため、親水性塗膜組成物中のアクリル樹脂が架橋により高分子化され親水性塗膜を形成する過程においてその外側に押し出される性質を有する。その結果、親水性塗膜形成用の塗料組成物と潤滑性塗膜形成用の塗料組成物が厚さ方向において相分離する。このような相分離した塗料組成物を焼付けることによって、アクリル樹脂を主成分とする親水性塗膜とその上の高分子量ポリエチレングリコールから成る潤滑性塗膜が形成される。

## 【 0 0 4 3 】

親水性塗膜と潤滑性塗膜との焼付け温度及び焼付け時間は製造ラインの製造能力に合わせ適宜選択されるが、焼付け温度は通常160～350である。160未満ではアクリル樹脂とエポキシ架橋剤の架橋反応が開始せず塗膜生成されない。一方、350を超えるような温度で加熱すると、塗膜成分の一部が揮発したり炭化してしまう。また、焼付け時間は、通常、1～60秒である。焼付け時間が1秒未満では、塗膜が十分に形成されず塗膜密度が低下する。焼付け時間が60秒を超えると、塗膜成分が変性し、親水性が著しく低下する。

## 【 0 0 4 4 】

親水性塗膜と潤滑性塗膜とを併せた全体の塗膜形成量は、0.5～2.0g/m<sup>2</sup>であるのが好ましい。0.5g/m<sup>2</sup>未満ではこれら塗膜による被覆率が100%に達しない場合があり塗膜性能の低下をきたす。一方、2.0g/m<sup>2</sup>を超えると塗膜性能が飽和し不経済となるだけでなく、潤滑層が厚くなり過ぎて吸湿によりブロッキングし易くなったなど不具合を生じる。

## 【 0 0 4 5 】

B. 熱交換器用アルミニウムフィン材

上記のようにして作製されるアルミニウム塗装板は、その表面にプレス成形加工用の揮発性プレス油を塗布してからスリット加工やコルゲート加工等の成形加工を施すことにより、所望のフィン形状からなる熱交換器用アルミニウムフィン材が作製される。このような熱交換器用アルミニウムフィン材は、その塗膜の有する親水性のためフィン材間の結露等を良好に防止でき、かつ、耐食性、耐汚染性及び臭気抑制性にも優れている。なお、本発明に係るアルミニウム材は、フィン材間における結露防止等の用途であれば、熱交換器用フィン材に限定されるものではない。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 4 6 】

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 4 7 】

参考例 1～4、実施例 5 及び比較例 1～5

アルミニウム基材としてアルミニウム合金板(1100-H24材、0.100mm厚さ)を用いた。このアルミニウム合金板を市販のアルカリ性脱脂剤でスプレー洗浄し、水洗した後に乾燥した。アルカリ脱脂処理は、日本ペイント社製サーフクリーナーEC370の1%水溶液(液温度70で)、又は、日本パーカライジング社製ファインクリーナーFC4498-SK3の1.5%水溶液(液温度60で)を用いて、スプレー圧1.0kgf/cm<sup>2</sup>で5秒間処理した。なお、両脱脂剤による差異は認められなかった。水洗は工業用水を用いて、60でスプレー圧1.5kgf/cm<sup>2</sup>で10秒間処理した。乾燥は80の熱風を当てることにより行なった。

## 【 0 0 4 8 】

次いで、耐食性塗膜用の塗料組成物をバーコーターを用いて塗布し、これを焼付炉中において240で20秒間焼付けて、下地被覆としての耐食性塗膜を形成した。塗膜の焼付けは電気ヒーターで空気を加熱する熱風循環式焼付炉を使用し、風速15m/秒で行なった。耐食性塗膜用の塗料組成物は、各樹脂を溶媒である水とn-ブタノールの混合溶液に20重量%の濃度で溶解したものをを用いた。樹脂の他に炭酸ジルコニウムカリウムを添加した場合(実施例5)には、樹脂100重量部に対して3.1重量部加えた。

## 【 0 0 4 9 】

次いで、耐食性塗膜上に親水性塗膜と潤滑性塗膜を以下のようにして形成した。親水性塗膜と潤滑性塗膜の混合塗料組成物をバーコーターを用いて耐食性塗膜上に塗布し、これを熱風炉中において240で20秒間焼付けた。塗膜の焼付けは電気ヒーターで空気を加熱する熱風循環式焼付炉を使用し、風速15m/秒で行なった。このような焼付けによって、耐食性塗膜上に親水性塗膜が形成され、更にその上に潤滑性塗膜が形成された。上

10

20

30

40

50

記混合塗料組成物は、親水性アクリル樹脂、架橋剤としてのエポキシ化ポリエチレングリコール、緑茶カテキン、ポリビニルアルコール及び潤滑性塗膜用の高分子量ポリエチレングリコールを、溶媒である水に所定濃度となるように溶解したものをを用いた。なお、比較例4の混合塗料組成物には緑茶カテキンが含有されず、比較例5の混合塗料組成物には高分子量ポリエチレングリコールが含有されていない。

【0050】

耐食性被膜塗膜、親水性塗膜及び潤滑性塗膜における、各成分組成、その添加量及び塗膜形成量を表1に示す。

【0051】

【表 1】

表1

	耐食性塗膜					親水性塗膜					潤滑性塗膜				
	樹脂		添加剤	形成量		種類	樹脂		添加剤		形成量 (g/m <sup>2</sup> )	樹脂		形成量 (g/m <sup>2</sup> )	
	種類	加ホキシル基導入方法	種類	イソ化エホキシル樹脂 (g/m <sup>2</sup> )	Zr換算量 (mg/m <sup>2</sup> )		疎水基	架橋添加量 ※1)	PVA	分子重量 ※1)		種類	分子重量		
						方法					分子重量 ※1)			分子重量	
参考例1	ビスマフェノールMA型エポキシ樹脂	イソ化結合	—	1.5	—	親水性7メチルシリキシル樹脂	3	0.07	10000	10.5	0.93	ホリエチレンケリコル	20000	0.07	
参考例2	ビスマフェノールMF型エポキシ樹脂	イソ化結合	—	1.5	—	親水性7メチルシリキシル樹脂	3	0.07	10000	10.5	0.93	ホリエチレンケリコル	20000	0.07	
参考例3	ビスマフェノールMA型エポキシ樹脂	イソ化結合	—	1.5	—	親水性7メチルシリキシル樹脂	3	0.07	10000	10.5	0.93	ホリエチレンケリコル	20000	0.07	
参考例4	ビスマフェノールMA型エポキシ樹脂	イソ化結合	—	1.5	—	親水性7メチルシリキシル樹脂	3	0.07	10000	10.5	0.93	ホリエチレンケリコル	20000	0.07	
実施例5	ビスマフェノールMA型エポキシ樹脂	イソ化結合	炭酸ジメチル	1.5	20	親水性7メチルシリキシル樹脂	3	0.07	10000	10.5	0.93	ホリエチレンケリコル	20000	0.07	
比較例1	アクリル樹脂	—	—	1.5	—	親水性7メチルシリキシル樹脂	3	0.07	10000	10.5	0.93	ホリエチレンケリコル	20000	0.07	
比較例2	ビスマフェノールMA型エポキシ樹脂	グレート共重合	—	1.5	—	親水性7メチルシリキシル樹脂	3	0.07	10000	10.5	0.93	ホリエチレンケリコル	20000	0.07	
比較例3	ビスマフェノールMA型エポキシ樹脂	イソ化結合	—	1.5	—	親水性7メチルシリキシル樹脂	3	0.07	10000	10.5	0.93	ホリエチレンケリコル	20000	0.07	
比較例4	ビスマフェノールMA型エポキシ樹脂	イソ化結合	—	1.5	—	親水性7メチルシリキシル樹脂	3	—	10000	10.5	0.93	ホリエチレンケリコル	20000	0.07	
比較例5	ビスマフェノールMA型エポキシ樹脂	イソ化結合	—	1.5	—	親水性7メチルシリキシル樹脂	3	0.07	10000	10.5	0.93	—	—	—	

※1) 親水性塗膜中の樹脂成分100重量部に対する重量部を示す。

実施例 5 において、耐食性塗膜中におけるエステル結合エポキシ部とジルコニウム水和酸化物部との傾斜構造解析では、塗膜断面のこれら成分濃度を GDS (グロー放電発光分光分析装置) によって測定し、“エステル結合エポキシ/ジルコニウム水和酸化物”による傾斜構造であることを確認した。

【 0 0 5 3 】

表 1 に示す塗膜を備えたアルミニウム材を試料に用いて、耐食性、親水性、耐汚染性、臭気抑制性及び成形性を以下のようにして評価した。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

表2

	耐食性	親水性	耐汚染性	臭気抑制性	成形性
参考例 1	9.3	◎	◎	○	○
参考例 2	9.3	◎	◎	○	○
参考例 3	9.3	◎	◎	○	○
参考例 4	9.3	◎	◎	○	○
実施例 5	9.8	◎	◎	○	○
比較例 1	8	○	○	○	○
比較例 2	9.3	△	△	○	○
比較例 3	9.3	○	×	○	○
比較例 4	9.3	○	○	×	○
比較例 5	9.3	○	○	○	×

【 0 0 5 5 】

#### 前処理

各試料を揮発性プレス油(出光興産社製ダフニAF-2A)に1分間浸漬し、これを取り出した後に室温で試料を垂直に30秒間保持して油を切った。次いで、180の熱風炉中(大気雰囲気)に2分間投入した後に室温まで冷却して前処理とした。

【 0 0 5 6 】

#### 耐食性

前処理を行わずに、JIS Z 2371に基づいてSSTを480時間行い、レイティングナンバー(L.N.)により耐食性を測定した。L.N.が9以上を合格、9未満を不合格とした。

【 0 0 5 7 】

#### 親水性

試料を前処理後に純水中に240時間浸漬し、取り出した後にドライヤーで乾燥した。乾燥試料をデシケーター内において放冷して室温まで冷却した後に、ゴニオメーターを用いてにて純水の接触角を測定した。接触角測定における水量は2.5μLとし、水滴接触後45秒以内に接触角を測定した。表2における記号の内容は下記のとおりであり、○を合格とし、△を不合格とした。

◎ : 接触角が10°以下

◎ : 接触角が10°を越え20°以下

◎ : 接触角が20°を越え30°以下

× : 接触角が30°を越える

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 8 】

耐汚染性

試料を前処理し、次いで汚染サイクル処理を実施した。汚染サイクル処理は、50 のパルミチン酸蒸気を含む空気に試料を1時間暴露することにより気相中でパルミチン酸を試料に吸着させ、次いで、試料を水道水に6時間浸漬後にドライヤーで乾燥する処理を1サイクルとして10サイクル繰り返した。10サイクル後の塗膜表面の接触角を上記「親水性」評価と同様の方法で測定した。表2における記号の内容は下記のとおりであり、と を合格とし、 と x を不合格とした。

- ：接触角が20°以下
- ：接触角が20°を越え40°以下
- ：接触角が40°を越え60°以下
- x：接触角が60°を越える

10

## 【 0 0 5 9 】

臭気抑制性

前処理した試料を、温度40 で相対湿度95%以上の恒温恒湿槽に240時間放置した後に取り出した。次いで、試験表面に若干の湿気を与えつつ塗膜面の臭気を嗅いで官能評価した。表2における記号の内容は下記のとおりであり、 を合格とし、 と x を不合格とした。

- ：臭気なし
- ：臭気が若干あり
- x：臭気あり

20

## 【 0 0 6 0 】

成形性

前処理しない試料を、下記成形条件にて実機フィンプレスにてドロレス成形を実施した状況で評価した。表2における記号の内容は下記のとおりであり、 と を合格とし、 と x を不合格とした。

- ：非常に良好
- ：良好
- ：カラー部内面にキズ発生
- x：座屈、カラー飛び発生

30

## (成形条件)

- 揮発性プレスオイル：AF-2C(出光興産)
- しごき率：58%
- 成形スピード：250 s p m

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 6 1 】

本発明に係るアルミニウム塗装材及びこれを用いた熱交換器用アルミニウムフィン材は、アルミニウム基材の表面に形成した耐食性塗膜、親水性塗膜及び潤滑性塗膜を備える。アルミニウム塗装材及びこれを用いた熱交換器用アルミニウムフィン材は、上記各塗膜により、耐食性、親水性、耐汚染性、臭気抑制性及び成形性において優れた効果を奏する。

40

---

フロントページの続き

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開2005-344144(JP,A)  
特開平04-153281(JP,A)  
特開2002-088348(JP,A)  
特開2006-069197(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B32B1/00-43/00