

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-241073

(P2012-241073A)

(43) 公開日 平成24年12月10日(2012.12.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 3/18 (2006.01)	C09K 3/18	4D075
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00	4H020
C09D 133/02 (2006.01)	C09D 133/02	4J038
C09D 133/04 (2006.01)	C09D 133/04	
C09D 175/04 (2006.01)	C09D 175/04	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-110971 (P2011-110971)	(71) 出願人	000001409
(22) 出願日	平成23年5月18日 (2011.5.18)		関西ペイント株式会社
			兵庫県尼崎市神崎町33番1号
		(72) 発明者	栗原 俊夫
			神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
			関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	樋口 貴祐
			神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
			関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	松田 貴子
			神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
			関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	諸星 好一
			神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
			関西ペイント株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物

(57) 【要約】

【課題】 室外機の熱交換器フィン材表面の着霜防止、及び耐食性に優れる皮膜を形成できる熱交換器フィン材を提供すること。

【解決手段】

樹脂酸価1～350mg KOH/gのカルボキシル基含有アクリル樹脂(a1)及びポリウレタン樹脂(a2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の基体樹脂(A)、フッ素系重合体の水分散体(B)を含む着霜抑制処理組成物であって、基体樹脂(A)と必要に応じて配合される架橋剤(C)の固形分合計100質量部に対して、フッ素系重合体の水分散体(B)を固形分量で1～30質量部含有することを特徴とする熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物。

【選択図】

なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂酸価 1 ～ 3 5 0 m g K O H / g のカルボキシル基含有アクリル樹脂 (a 1) 及びポリウレタン樹脂 (a 2) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基体樹脂 (A) 、フッ素系重合体の水分散体 (B) 、必要に応じて架橋剤 (C) を含む着霜抑制処理組成物であって、基体樹脂 (A) と必要に応じて配合される架橋剤 (C) の固形分合計 1 0 0 質量部に対して、フッ素系重合体の水分散体 (B) を固形分量で 1 ～ 3 0 質量部含有することを特徴とする熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物。

【請求項 2】

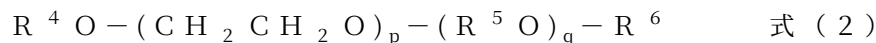
架橋剤 (C) が、アミノ樹脂及びポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物。 10

【請求項 3】

フッ素系重合体の水分散体 (B) が、重合性不飽和基を有するフッ素含有化合物 (i) を重合成分として含有する共重合体樹脂 (b 1) 、及び界面活性剤 (b 2) を含有する水分散体である請求項 1 又は 2 に記載の熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物。

【請求項 4】

界面活性剤 (b 2) が、下記式 (2) で表される化合物である請求項 3 に記載の熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物。



(式 (2) 中、 R^4 は炭素数 1 ～ 2 2 のアルキル基または炭素数 2 ～ 2 2 のアルケニル基、 R^5 は炭素数 3 ～ 4、 R^6 は水素原子、炭素数 1 ～ 2 2 のアルキル基または炭素数 2 ～ 2 2 のアルケニル基、 p は 2 ～ 2 0 の数、 q は 1 ～ 1 0 の数であり、かつ p および q はポリオキシエチレンブロックの質量割合が分子全体に対して 5 ～ 8 0 質量 % になるような数) 20

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物をアルミニウムフィン材表面に塗装して加熱乾燥し、乾燥膜厚 0 . 1 ～ 5 μ m の皮膜を形成することを特徴とする着霜抑制処理皮膜形成方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の着霜抑制処理皮膜形成方法によって得られたアルミニウムフィン材。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、室外機の熱交換器フィン材表面の着霜防止、かつ耐食性に優れた皮膜を形成できる熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

エアコンは冬期の使用において、ヒートポンプ式エアコンの暖房運転時、室外機の熱交換器フィン材表面に霜が生じ、放っておくとフィン詰まりを起こし、暖房能力が低下するため除霜運転を行わなければならなくなる。この熱交換器のフィン材表面に霜が生じるのを防止する方法として、フィン材表面を疎水化してフィン材表面の結露水が水滴として転がり落ちるようにする方法が提案されている。 40

【0003】

熱交換器のフィン材表面を疎水化する方法は、冷却効率が十分でなく現在のところいまだに実用化されておらず、フィン材は着霜するが除霜後に水濡れするフィン材表面を親水化処理する方法が一般化されている。

【0004】

上記、室外機用熱交換器におけるフィン材表面の親水化処理剤の代表例として、水ガラスを主体とする無機系皮膜を形成するものが知られており多用されている。しかしながら、水ガラスを主体とする親水化処理剤から形成された皮膜は、親水性は良好で水との接触 50

角も20度以下を保つことができるが、着霜し易く耐食性が悪いという問題があり、さらに、皮膜の分解による微粉末の飛散や、細菌やカビが発育による異臭を発生し易い等の問題がある。

【0005】

これに対し、例えば、特許文献1には、コロイダルシリカ(a)、ポリビニルアルコール(b)、及び3,000~300,000の範囲内の重量平均分子量を有し400mg KOH/g以上の樹脂酸価を有する高酸価アクリル樹脂のカルボキシル基の少なくとも一部がアルカリ金属又はアルカリ土類金属と塩を形成してなる中和樹脂(c)を含有する熱交換器フィン材用の親水化処理組成物が開示されている。

【0006】

一方、特許文献2には、親水性、耐食性、臭気などに優れた皮膜を形成できる親水化処理組成物として、ポリグリセリン(A)及び300mg KOH/g以上の樹脂酸価を有する高酸価アクリル樹脂(B)を含有し、該親水化処理組成物の樹脂固形分が200mg KOH/g以上の樹脂酸価を有し且つ100mg KOH/g以上の水酸基価を有する熱交換器のフィン材用の親水化処理組成物が開示されている。

【0007】

他に、特許文献3には、フィン材表面を親水化し、フィン材表面での水滴の発生を抑制又は防止する技術として、87%以上のケン化度を有するポリビニルアルコール(A)及び300mg KOH/g以上の樹脂酸価を有する高酸価アクリル樹脂(B)の特定の塩基性化合物による中和樹脂を含有することを特徴とする熱交換器フィン用の親水化処理組成物が開示されている。

【0008】

しかし、これらの特許文献1~3に記載の組成物では、室外機の熱交換器フィン材表面に形成された皮膜の着霜防止能力が不十分であり、さらに耐食性についても十分ではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2001-172547号公報

【特許文献2】特開2001-323257号公報

【特許文献3】特開2001-329377号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

発明が解決しようとする課題は、室外機の熱交換器フィン材表面の着霜を抑制し、かつ耐食性に優れた皮膜を形成できる熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

発明者等は、鋭意検討した結果、特定の基体樹脂(A)、フッ素系重合体の水分散体(B)を含む着霜抑制処理組成物であって、基体樹脂(A)と必要に応じて配合される架橋剤(C)の固形分合計100質量部に対して、フッ素系重合体の水分散体(B)を固形分量で1~30質量部含有することを特徴とする熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物によって、上記課題の解決が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明は、

1. 樹脂酸価1~350mg KOH/gのカルボキシル基含有アクリル樹脂(a1)及びポリウレタン樹脂(a2)からなる群より選ばれる少なくとも1種の基体樹脂(A)、フッ素系重合体の水分散体(B)、必要に応じて架橋剤(C)を含む着霜抑制処理組成物であって、基体樹脂(A)と必要に応じて配合される架橋剤(C)の固形分合計100質量

10

20

30

40

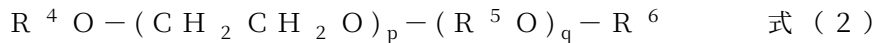
50

部に対して、フッ素系重合体の水分散体（Ｂ）を固形分量で１～３０質量部含有することを特徴とする熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物、

２．架橋剤（Ｃ）が、アミノ樹脂及びポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも１種である１項に記載の熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物、

３．フッ素系重合体の水分散体（Ｂ）が、重合性不飽和基を有するフッ素含有化合物（ｉ）を重合成分として含有する共重合体樹脂（ｂ１）、及び界面活性剤（ｂ２）を含有する水分散体である１項又は２項に記載の熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物、

４．界面活性剤（ｂ２）が、下記式（２）で表される化合物である３項に記載の熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物、



（式（２）中、 R^4 は炭素数１～２２のアルキル基または炭素数２～２２のアルケニル基、 R^5 は炭素数３～４、 R^6 は水素原子、炭素数１～２２のアルキル基または炭素数２～２２のアルケニル基、 p は２～２０の数、 q は１～１０の数であり、かつ p および q はポリオキシエチレンブロックの質量割合が分子全体に対して５～８０質量％になるような数）

５．１～４項のいずれか１項に記載の熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物をアルミニウムフィン材表面に塗装して加熱乾燥し、乾燥膜厚０．１～５μｍの皮膜を形成することを特徴とする着霜抑制処理皮膜形成方法、

６．５項に記載の着霜抑制処理皮膜形成方法によって得られたアルミニウムフィン材、に関する。

【発明の効果】

【００１３】

本発明の着霜抑制処理組成物は、フィン材の表面に発生した凝縮水による着霜抑制効果が良好で、かつ耐食性に優れる皮膜を形成できる。

【００１４】

従って得られた熱交換器用のフィン材は、結露した水が大粒の液滴となることがなく、フィン間で目詰まりを引き起こすことがない為、エアコン稼動時の熱効率に優れ、省エネルギー化に貢献できる。

【００１５】

特に、冬期の低温で、かつ高湿度においても着霜抑制効果に優れ、除霜運転回数を低減できる為、暖房効率が良く電力消費を抑えて省エネルギー化に貢献できる。また、着霜し難く耐食性が良好であり、細菌やカビが発育による異臭の発生がない。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

本発明は、特定の基体樹脂（Ａ）、フッ素系重合体の水分散体（Ｂ）を含むことを特徴とする熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物に関する。以下、詳細に述べる。

【００１７】

基体樹脂（Ａ）

本発明の熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物における基体樹脂は、カルボキシル基含有アクリル樹脂（ａ１）及びポリウレタン樹脂（ａ２）からなる群より選ばれる少なくとも１種の基体樹脂を使用することによって、加工性、密着性が良好な塗膜を得ることができる。

【００１８】

カルボキシル基含有アクリル樹脂（ａ１）（以下、「アクリル樹脂（ａ１）」と略称することがある）は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの重合性不飽和カルボン酸を必須の単量体成分とするアクリル共重合体である。

【００１９】

上記アクリル樹脂（ａ１）の重合に用いられる、重合性不飽和カルボン酸以外のその他の単量体成分としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（

10

20

30

40

50

メタ) アクリレート、*t*-ブチル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、ステアリル(メタ) アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素原子数1~22のアルキルエステル；シクロヘキシル(メタ) アクリレート、イソボルニル(メタ) アクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル系単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、ヒドロキシアミル(メタ) アクリレート及びヒドロキシヘキシル(メタ) アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ) アクリレート、並びにヒドロキシエチル(メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ) アクリレート1モルに対して、 ϵ -カプロラクトン1~5モルを開環付加反応させてなる、水酸基を有するカプロラクトン変性アルキル(メタ) アクリレートなどの水酸基含有重合性不飽和単量体；アクリルアミド、メタアクリルアミド、*N*-メトキシメチル(メタ) アクリルアミド、*N*-エトキシメチル(メタ) アクリルアミド、*N*-*n*-プロポキシメチル(メタ) アクリルアミド、*N*-イソプロポキシメチル(メタ) アクリルアミド、*N*-*n*-ブトキシメチル(メタ) アクリルアミド、*N*-*sec*-ブトキシメチル(メタ) アクリルアミド、*N*-*tert*-ブトキシメチル(メタ) アクリルアミド等のアクリルアミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエンなど挙げることができる。

10

【0020】

上記アクリル樹脂(a1)は、上記重合性不飽和カルボン酸と上記その他の単量体成分との単量体混合物を、例えば有機溶剤中にて、ラジカル重合開始剤又は連鎖移動剤の存在下にて、80~150℃で1~10時間加熱し共重合させることによって得ることができる。

20

【0021】

上記重合開始剤としては、有機過酸化物系、アゾ系等が用いられ、有機過酸化物系では、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジ*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート等が挙げられ、アゾ系では、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等が挙げられる。上記連鎖移動剤としては、 α -メチルスチレンダイマー、メルカプタン類などが挙げられる。

30

【0022】

このアクリル樹脂(a1)は、重量平均分子量は、1,000~200,000、好ましくは2,000~100,000がよい。該樹脂の水酸基価は20~200mg KOH/gが好ましく、50~150mg KOH/g、該樹脂の酸価は1~350mg KOH/g、好ましくは10~300mg KOH/gの範囲が、水性媒体中での安定性、得られる塗膜の加工性、密着性の観点から好ましい。

【0023】

なお本明細書において、重量平均分子量、数平均分子量は、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフにより測定した保持時間(保持容量)をポリスチレンの平均分子量を基準にして換算した値である。

40

ゲルパーミュエーションクロマトグラフは、「HLC8120GPC」(東ソー社製)を使用した。カラムとしては、「TSKgel G-4000HXL」、「TSKgel G-3000HXL」、「TSKgel G-2500HXL」、「TSKgel G-2000HXL」(いずれも東ソー(株)社製、商品名)の4本を用い、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度；40℃、流速；1ml/分、検出器；RIの条件で行ったものである。

【0024】

上記アクリル樹脂(a1)は、水性媒体中に中和、分散されるが、中和に用いられる中和剤としては、アミン類やアンモニアが好適に使用される。上記アミン類の代表例としては、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジ

50

エチルエタノールアミン、モルホリン等が挙げられる。中でも特にトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンが好適である。

【0025】

アクリル樹脂(a1)の中和程度は、特に限定されるものではないが、樹脂中のカルボキシル基に対して通常0.3～2.0当量中和の範囲であることが望ましい。アクリル樹脂(a1)が分散せしめられる上記水性媒体は、水のみであってもよいし、水と有機溶剤との混合物であってもよい。

【0026】

この有機溶剤としては、アクリル樹脂(a1)の水性媒体中での安定性に支障を来さない、水と混合しうる有機溶媒である限り、従来公知のものをいずれも使用できる。上記有機溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等を挙げることができる。

【0027】

また有機溶剤としては、上記以外の水と混合しない不活性有機溶剤もアクリル変性エポキシ樹脂の水性媒体中での安定性に支障を来さない範囲で使用可能であり、この有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、メチルエチルケトン等のケトン系を挙げることができる。

【0028】

アクリル樹脂(a1)を水性媒体中に中和、分散するには、常法によれば良く、例えば中和剤を含有する水性媒体中に攪拌下にアクリル樹脂(a1)を徐々に添加する方法、アクリル樹脂(a1)を中和剤によって中和した後、攪拌下にて、この中和物に水性媒体を添加するか又はこの中和物を水性媒体中に添加する方法などを挙げることができる。

【0029】

また、ポリウレタン樹脂(a2)は、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジイソシアネートからなるポリウレタンを必要に応じてジオール、ジアミン等のような2個以上の活性水素を持つ低分子量化合物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものを好適に使用でき、公知のものを広く使用できる。

【0030】

ポリウレタン樹脂(a2)を水中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例えば下記の方法が利用できる。(1)ポリウレタンポリマーの側鎖または末端に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し自己乳化により水中に分散または溶解する方法；(2)反応の完結したポリマーまたは末端イソシアネート基を、オキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロックしたポリマーを、乳化剤と機械的せん断力を用いて強制的に水中に分散する方法；(3)末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを、水、乳化剤及び伸長剤と混合し、機械的せん断力を用いて分散化と高分子化を同時に行う方法；(4)ポリウレタン主原料のポリオールとしてポリエチレングリコールのような水溶性ポリオールを使用し、水に可溶なポリウレタンとして水中に分散または溶解する方法が挙げられる。なおポリウレタン樹脂の分子量は特に限定するものではないが、重量平均分子量で1,000～100,000、好ましくは5,000～50,000が好ましい。

【0031】

上記ポリウレタン樹脂(a2)の市販品としては、例えばハイドランHW-330、ハイドランHW-340、ハイドランHW-350(いずれも大日本インキ化学工業社製)、スーパーフレックス100、スーパーフレックス110、スーパーフレックス150、スーパーフレックスF-8438D、スーパーフレックス420(いずれも第一工業製薬社製)、アデカボンタイターHUX-232、アデカボンタイターHUX-260、アデカボンタイターHUX-320、アデカボンタイターHUX-350、アデカボンタイタ

ーUX-206（いずれも旭電化社製）などを挙げることができる。

【0032】

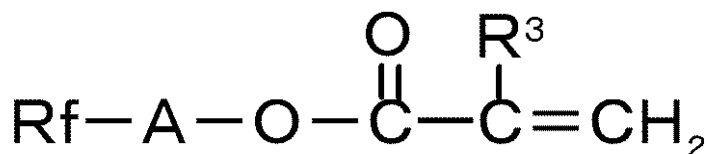
フッ素系重合体の水分散体（B）

フッ素系重合体の水分散体（B）は、重合性不飽和基を有するフッ素含有化合物（i）及び必要に応じて、その他の共重合性化合物を重合成分とする共重合体樹脂（b1）、及び界面活性剤（b2）を含有する水分散体である。重合性不飽和基を有するフッ素含有化合物（i）としては、代表例として下記、式（1）で表される化合物を挙げることができる。

【0033】

【化1】

10



【0034】

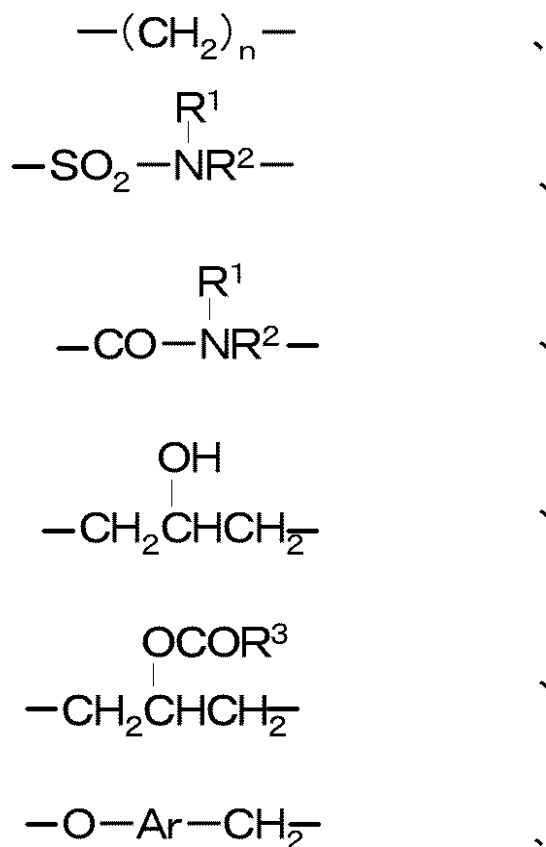
式（1）

式（1）中のAは、2価の有機基を表し、代表例として、下記2価の有機基を挙げることができる。

【0035】

【化2】

20



30

40

【0036】

から選ばれる2価の基を表し、

R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、

R²は炭素数1～10のアルキレン基を表し、

式（1）中、Rfは炭素数1～21のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、R³は水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C

50

$\text{F X}^1 \text{X}^2$ 基 (X^1 および X^2 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である)、シアノ基、炭素数 1～21 の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、Ar は置換基を有することも可能な 2 価のアリール基、n は 1～10 の整数を表わす) で示される α -置換又は非置換アクリレートエステルが挙げられる。

【0037】

上記式において、Rf 基が、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。Rf 基の炭素数は、1～21、好ましくは 2～20、さらに好ましくは 4～16 である。

Rf 基としては、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ 等が挙げられる。

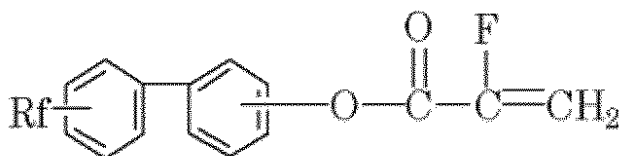
【0038】

式 (1) で表されるフッ素含有化合物は、パーフルオロアルキル基及びパーフルオロアルケニル基のうち少なくとも 1 つのフッ素含有基と、アクリロイル基、及び α -置換アクリロイル基から選ばれる 1 種の重合性不飽和基とを有する化合物が挙げられる。

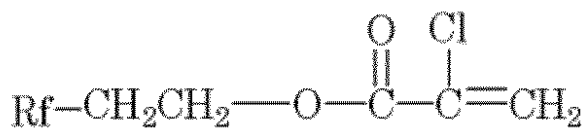
式 (1) で表されるフッ素含有化合物は、メチル基以外の α -置換基を有するものとして、下記に示す化合物を挙げることができる。例えば、

【0039】

【化 3】

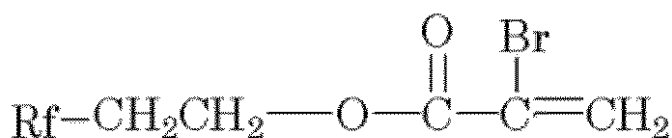


30

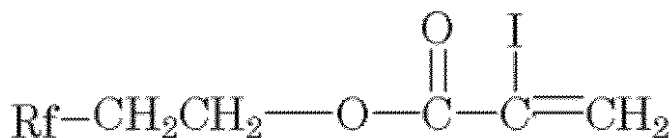


【0040】

【化 4】

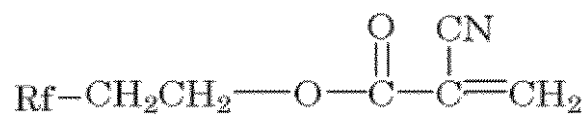


40

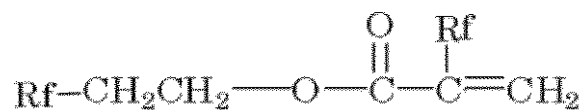


【0041】

【化 5】

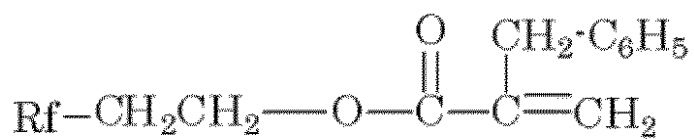


10

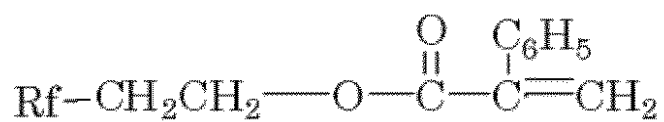


【 0 0 4 2 】

【化 6】



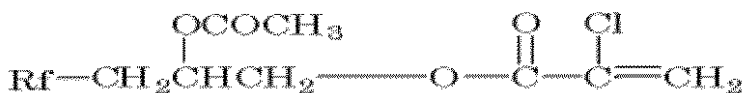
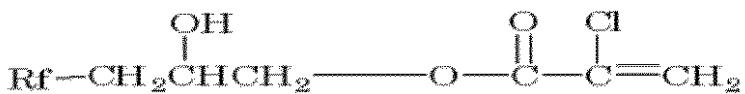
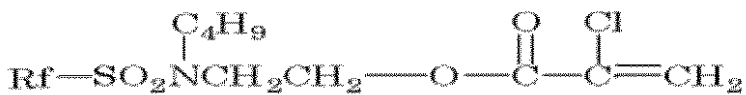
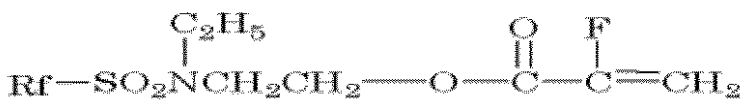
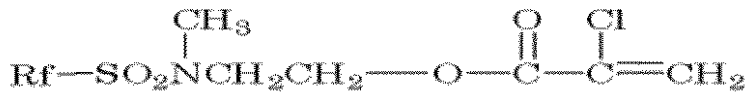
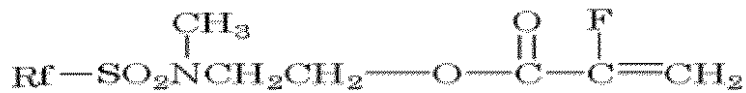
20



【 0 0 4 3 】

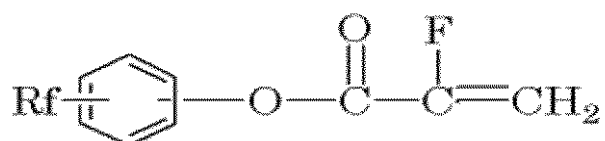
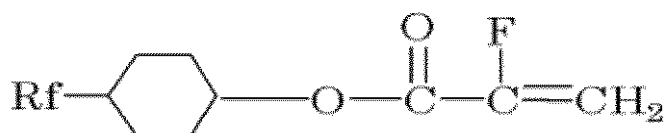
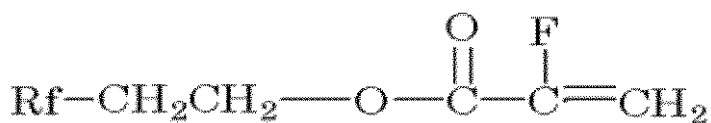
30

【化 7】



【 0 0 4 4 】

【化 8】



【 0 0 4 5 】

(式中、R f は炭素数 1 ～ 2 1 の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基である。)

式 (1) で表されるフッ素含有化合物において、アクリロイル基を有するか、α-置換基がメチル基であるアクリロイル基を有する化合物としては、具体的には、例えば、下記に示すものを挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

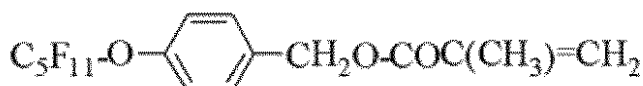
50

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)\text{OCCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OCCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCCOCH}_3)\text{CH}_2\text{OCCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、

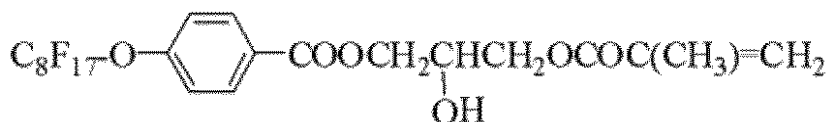
10

【0047】

【化9】

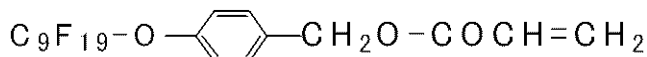


20

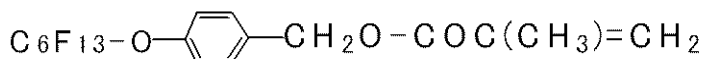


【0048】

【化10】



30



共重合体樹脂（b1）を得るための重合成分としては、上記フッ素含有化合物（i）のみであってもよいが、フッ素含有化合物（i）とその他の共重合性化合物とを併用したものであってもよい。併用する場合、即ち、上記フッ素含有化合物（i）とその他の重合性化合物とを共重合体樹脂（b1）の重合成分として用いる場合には、フッ素含有化合物（i）とその他の重合性化合物の質量合計を基準にして、フッ素含有化合物（i）が少なくとも25質量%、好ましくはフッ素含有化合物（i）が少なくとも40質量%用いられることが、着霜抑制と耐食性の面から望ましい。

40

【0049】

上記、その他の重合性化合物としては、例えば、
 アクリル酸およびメタクリル酸、並びにこれらのメチル、エチル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル、β-ヒドロキシエチル、グリシジル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニル等のエステル類、
 （2）酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、
 （3）スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、

50

(4) フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、

(5) ヘプタン酸アリル、カプリル酸アリル、カプロン酸アリル等の脂肪族のアリルエステル類、

(6) ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類、

(7) N-メチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類および

(8) 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、イソプレン等のジエン類、等が挙げられる。

【0050】

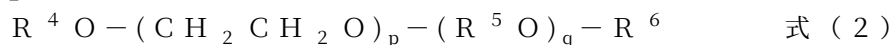
上記のその他の重合性化合物の中でも、含塩素重合性化合物（例えば、塩化ビニルおよび塩化ビニリデン）を含むことが好ましい。

【0051】

次に、フッ素系重合体の水分散体（B）の製造に用いる界面活性剤（b2）は、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性イオン系のいずれでもよい。ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドなどが挙げられる。アニオン系界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩などが挙げられる。カチオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩などが挙げられる。両性イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベタインが挙げられる。

これらの界面活性剤の中でも、特に下記式（2）で表される化合物が好ましい。

【0052】



（式（2）中、 R^4 は炭素数1～22、好ましくは10～18のアルキル基または炭素数2～22、好ましくは炭素数10～18のアルケニル基、 R^5 は炭素数3～4、好ましくは炭素数3のアルキレン基であり、 R^6 は水素原子、炭素数1～22、好ましくは炭素数1～18のアルキル基または炭素数2～22、好ましくは炭素数2～18のアルケニル基、 p は2～20、好ましくは1～15の数、 q は1～10、好ましくは1～8の数であり、かつ p および q はポリオキシエチレンブロックの質量割合が分子全体に対して5～80質量%になるような数）で示される界面活性剤である。

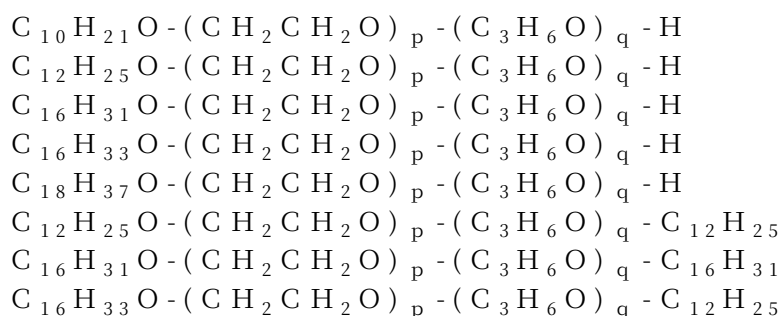
【0053】

上記式（2）の化合物は、 q が、2以上の数の場合、分子中に親水性のポリオキシエチレン鎖と疎水性のポリオキシアルキレン鎖を含有したポリオキシエチレン・（ポリ）オキシアルキレンアルキルエーテルとなる。疎水性のオキシアルキレン鎖としては、オキシプロピレン鎖、オキシブチレン鎖等が挙げられるが、中でも、オキシプロピレン鎖が好ましい。

【0054】

下記式（2）で表される界面活性剤（b2）の具体例は、次のとおりである。

【0055】



(式中、pおよびqは上記と同意義である)。

【0056】

界面活性剤(b2)の分子において、平均して、ポリオキシエチレンブロックの割合が5～80質量%、好ましくは30～75質量%、特に40～70質量%であるとよい。界面活性剤(b2)の重量平均分子量は、300～5,000、好ましくは500～3,000である。界面活性剤(b2)は1種単独でも2種以上を併用することもできる。フッ素系重合体の水分散体(B)の製造は、例えば重合性不飽和基を有するフッ素含有化合物(i)と、必要に応じて、その他の重合性化合物とを、重合開始剤および界面活性剤の存在下で、必要に応じて有機溶剤を加えた水中で乳化重合して、重合体の乳濁液を得ることができる。この界面活性剤として、界面活性剤(b2)を用いることができる。また、得られた乳濁液に、界面活性剤(b2)を加えることもできる。

10

【0057】

界面活性剤(b2)を用いることによって、フッ素系重合体の水分散体(B)の安定性をよくすることができる。上記界面活性剤(b2)の量は、共重合体樹脂(b1)100質量部当たり0.01～30質量部、好ましくは1～20質量部となる量である。また、フッ素系重合体の水分散体(B)の製造には、必要に応じて有機溶剤を加えることができる。有機溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトンのごときケトン類、エチレングリコール、ポリエチレングリコールのごときエチレングリコール誘導体および、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテルのごときエチレングリコール誘導体のアルキルエーテル類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールのごときプロピレングリコール誘導体、シクロデキストリン、デキストリンのごときポリエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルのごときエステル類、N-アルキルピロリドン等である。有機溶剤の量は、フッ素系重合体の水分散体(B)の固形分100質量部あたり5～200質量部、好ましくは10～100質量部、さらに好ましくは20～80質量部の範囲である。

20

【0058】

このようなフッ素系重合体の水分散体(B)の市販品としては、ユニダインTG-5521、ユニダインTG-5601、ユニダインTG-8711、ユニダインTG-470B、ユニダインTG-500S、ユニダインTG-580、ユニダインTG-581、ユニダインTG-658(以上、ダイキン社製、商品名)、SWK-601(セイミケミカル社製)、FS6810(フロロテクノロジー社製)が挙げられる。

30

本発明において、フッ素系重合体の水分散体(B)の含有量は、着霜抑制、耐食性、塗料安定性の面から前記基体樹脂(A)と、必要に応じて配合される後記の架橋剤(C)との固形分合計100質量部に対して、固形分で1～30質量部、好ましくは3～25質量部、さらに好ましくは10～22質量部である。

【0059】

架橋剤(C)

本発明の組成物において、必要に応じて配合される架橋剤(C)は、アミノ樹脂及びポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種の架橋剤を配合であり、例えばメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などのアミノ樹脂やポリイソシアネート化合物が挙げられる。なかでも加工性、密着性の面からメラミン樹脂が好ましい。

40

【0060】

メラミン樹脂としては、例えば、メチロール化メラミンのメチロール基の一部又は全部を炭素数1～8の1価アルコール、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等で、エーテル化した部分エーテル化又はフルエーテル化メラミン樹脂が挙げられる。

【0061】

これらは、メチロール基がすべてエーテル化されたもの、又は部分的にエーテル化され

50

、メチロール基やイミノ基が残存しているものも使用できる。メチルエーテル化メラミン樹脂、エチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルエーテル化メラミン樹脂、メチルエーテル化ブチルエーテル化の混合エーテル化メラミン樹脂等のアルキルエーテル化メラミン樹脂を挙げることができ、1種のみ、又は必要に応じて2種以上を併用してもよい。なかでもメチロール基の少なくとも一部をメチルエーテル化したメチルエーテル化メラミン樹脂が好適である。

【0062】

このような条件を満たすメラミン樹脂の市販品としては、例えば、「サイメル202」、「サイメル232」、「サイメル235」、「サイメル238」、「サイメル254」、「サイメル266」、「サイメル267」、「サイメル272」、「サイメル285」、「サイメル301」、「サイメル303」、「サイメル325」、「サイメル327」、「サイメル350」、「サイメル370」、「サイメル701」、「サイメル703」、「サイメル736」、「サイメル738」、「サイメル771」、「サイメル1141」、「サイメル1156」、「サイメル1158」等（以上、日本サイテック社製）、「ユーバン120」、「ユーバン20HS」、「ユーバン2021」、「ユーバン2028」、「ユーバン2061」等（以上、三井化学社製）、および「メラン522」等（日立化成社製）の商品名で市販されている。

【0063】

一方、ポリイソシアネート化合物は、ブロック化していてもよいポリイソシアネート化合物であって、1分子中に2個以上の遊離のイソシアネート基を有する化合物であることができ、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトカプロエート、3-イソシアナトメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4-イソシアナトメチル-1,8-オクタメチレンジイソシアネート（通称、トリアミノノナントリイソシアネート）等の3価以上の有機ポリイソシアネートを挙げることができる。

【0064】

また、上記ポリイソシアネート化合物の2量体又は3量体；ポリイソシアネート化合物と多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂、水等とをイソシアネート基が過剰の条件でウレタン化反応させて得られるプレポリマー等を使用することもできる。

【0065】

また、上記ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック化剤でブロックしたものも、架橋剤であるポリイソシアネート化合物として用いることができる。ブロック化剤としては、例えば、フェノール類；オキシム類；ラクタム類；アルコール類；メルカプタン類；マロン酸ジエチル等の活性メチレン化合物などがあげられる。ブロックポリイソシアネート化合物を用いる場合には、ブロック化剤の解離触媒を併用することが好ましい。ブロックしていないポリイソシアネート化合物とブロック化ポリイソシアネート化合物とを、併用することもできる。

【0066】

なお、基体樹脂（A）および架橋剤（C）の配合割合は、基体樹脂（A）／架橋剤（C）の固形分質量比において100／0～50／50、特に90／10～60／40の範囲内が好ましい。架橋剤（C）の量が多過ぎるとアルミニウムフィン材の加工性が低下するので好ましくない。

【0067】

上記消泡性付与剤は、シリコーン油、ポリグリセリンエーテルと脂肪酸とのエステル化

10

20

30

40

50

物、下記式（３）で表わされる炭素原子数８～１４のエーテル系有機溶剤等が挙げられる。



（式（３）中、 R^7 は炭素原子数４～１０のアルキル基、 n は１～２の整数を表わす）

シリコーン油としては、シリコーンオイル及び変性シリコーンオイルが含まれる。シリコーンオイルとしては、ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、シクロオクタメチルトトラシロキサン等も含まれる。変性シリコーンとしては、上記のジメチルシロキサンのメチル基の一部を炭素数２～６のアルキル基、炭素数２～４のアルコキシ基、フェニル基、水素原子、ハロゲン（塩素及び臭素等）原子、アルコキシポリオキシアルキレンオキシプロピル基（アルコキシの炭素数１～６、アルキレンの炭素数２～３、重合度２～５０）及び／又は炭素数２～６のアミノアルキル基等に置き換えたもの等が挙げられる。

シリコーン油の市販品としては、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、「SH200」、「SC5560」（商品名）、ダウコーニング アジア(株)製、「DC200 フリュイド(Fluid)」、「FSアンチフォーム DB-100」、「FSアンチフォーム 81」（商品名）、ワッカーケミカルズイーストアジア(株)製、「パルプシル(Pulpsil)50C」、「パルプシル(Pulpsil)150C」、「パルプシル(Pulpsil)160C」（商品名）、信越化学工業(株)製、「KS604」、「KS538」（商品名）、日本ユニカー(株)製、「L-45」、「FZ-328」（商品名）などが市販されており、単独、あるいは２種以上を混合して用いることができる。

【００６８】

ポリグリセリンエーテルと脂肪酸とのエステル化物において、エステル化物を形成するポリグリセリンエーテルは、グリセリンをエーテル化してなる２個以上、好ましくは６個以上の水酸基を有するポリグリセリンエーテルであり、重合度は４～１２であることが好ましい。上記脂肪酸としては、炭素原子数８～１８の飽和又は飽和脂肪酸が好ましく、具体例としてカプリル酸、ラウリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などが挙げられる。上記ポリグリセリンエーテルと上記脂肪酸とは、通常のエステル化反応によりエステル化物を生成することができる。

前記エーテル系有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

また、エーテル系有機溶剤は、樹脂合成時の溶剤であってもよい。消泡性付与剤としては、エーテル系有機溶剤が好ましく、エーテル系有機溶剤の中でも、エチレングリコールモノヘキシルエーテルが塗料の消泡性、安定性の面から特に好ましい。

【００６９】

なお消泡性付与剤の配合量は、基体樹脂（Ａ）と、必要に応じて配合される架橋剤（Ｃ）の固形分合計１００質量部に対して、消泡性付与剤を１０質量部以下、好ましくは０．５～８質量部配合することが、塗装作業性、特に消泡性向上の為に望ましい。

なお、本発明の着霜抑制組成物には、基体樹脂（Ａ）、フッ素系重合体の水分散体（Ｂ）、架橋剤（Ｃ）、及び消泡性付与剤（Ｄ）以外に、必要に応じて、塩基性化合物、防菌剤、着色顔料、それ自体既知の防錆顔料（たとえばクロム酸塩系、鉛系、モリブデン酸系など）、防錆剤（たとえばタンニン酸、没食子酸などのフェノール性カルボン酸およびその塩類、フィチン酸、ホスフィン酸などの有機リン酸、重リン酸の金属塩類、亜硝酸塩など）等の添加剤、並びに水性媒体を加えることができる。

【００７０】

上記水性媒体は、水であってもよいし、水と少量の有機溶剤やアミン類やアンモニアなどの塩基性化合物との混合溶媒であってもよい。混合溶媒において、通常、水の含有量は８０質量％以上であることが好ましい。

【００７１】

また、前記防菌剤は得られる皮膜における微生物の発生や繁殖を阻止するなどの目的で必要に応じて配合されるものであり、それ自体既知の防菌・殺菌作用をもつ脂肪族系、芳

香族系の有機化合物の中から選ぶことができ、例えば、ハロアリルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ベンツチアゾール系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、フェノール系、第4級アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロムインダノン系等の防菌剤が挙げられる。

【0072】

上記防菌剤の具体例としては、2-(4-チアゾリル)-ベンツイミダゾール、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N-ジメチル-N'-フェノール-N'-(フルオロジクロロメチルチオ)-スルファミド、O-フェニルフェノール、10, 10'-オキシビスフェノキシアルシン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジヨードメチル-p-トルイルスルホン、2-ベンツイミダゾールカルバミン酸メチル、ビス(ジメチルチオカルバモイル)ジサルファイド、N-(トリクロロメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシイミドなどを挙げるができる。また、無機塩系の防菌剤も使用でき、例えばメタホウ酸バリウム、ホウ酸銅、ホウ酸亜鉛、ゼオライト(アルミノシリケート)などが代表的なものである。

本発明の熱交換器フィン材用の着霜抑制処理組成物は、フィン材の表面に塗布し、乾燥させることによって、着霜抑制処理皮膜を形成することができる。この処理皮膜は、耐食性に優れ、かつ熱交換器フィン材の表面に発生した凝縮水の氷結温度を低下させる効果を有する。このことから着霜抑制や耐食性に優れた皮膜を熱交換器フィン材表面に形成することができる。

【0073】

熱交換器用のアルミニウムフィン材の皮膜形成方法について

熱交換器用のアルミニウムフィン材の製造は、アルミニウム又はアルミニウム合金製のフィン材の表面に、本発明の着霜抑制組成物を塗装し、乾燥して皮膜を形成する。

該基材であるアルミニウム又はアルミニウム合金製のフィン材としては、従来、熱交換器アルミニウムフィン材の基材として使用可能なそれ自体既知のものを使用することができ、通常、無処理の上記基材を従来公知の方法で脱脂、水洗、乾燥したものや、リン酸クロム処理などの化成処理を施したもの、表面に耐食性塗膜を形成したものを好適に使用することができる。

【0074】

上記アルミニウム系基材上に着霜抑制組成物を塗装し乾燥させることによって皮膜を形成することができる。着霜抑制組成物は、基材であるアルミニウム系基材(熱交換器に組み立てられたものであってもよい)上に、それ自体既知の塗装方法、例えば、浸漬塗装、シャワー塗装、スプレー塗装、ロール塗装、電着塗装などによって塗装することができる。着霜抑制組成物の乾燥条件は、通常、素材到達最高温度が80~250℃、好ましくは120~230℃となる条件で、2秒間~30分間乾燥させることが好適である。

【0075】

また、着霜抑制組成物の乾燥膜厚としては通常、乾燥膜厚0.1~5μm、特に0.5~3μmの範囲が好ましい。0.1μm未満になると、耐食性、耐水性などの性能が劣る傾向があり、一方5μmを超えると、アルミニウムフィン材の熱伝導性や加工性が劣ることがある。

【実施例】

【0076】

以下、製造例、実施例及び比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。各例中の「部」は質量部、「%」は質量%を示す。

【0077】

製造例1 アクリル樹脂No. 1溶液の製造

n-ブタノール850部を窒素気流下で100℃に加熱し、その中に単量体混合物及び重

合開始剤「メタクリル酸 450 部、スチレン 450 部、エチルアクリレート 100 部、
 ーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 40 部」を 3 時間で滴下し、滴下後 1
 時間熟成した。次いで、ーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 10 部と n-
 ブタノール 100 部との混合溶液を 30 分間かけて滴下し、滴下後 2 時間熟成した。次い
 で、n-ブタノール 933 部、エチレングリコールモノブチルエーテル 400 部を加え、
 固形分を調整し、固形分約 30% のアクリル樹脂 No. 1 溶液を得た。得られた樹脂は、
 樹脂酸価 293 mg KOH/g、重量平均分子量約 17,000 を有していた。

【0078】

製造例 2 アクリル樹脂 No. 2 溶液の製造

n-ブタノール 1,400 部を窒素気流下で 100℃ に加熱し、その中に単量体混合物及
 び重合開始剤「スチレン 10 部、n-ブチルアクリレート 825 部、ヒドロキシエチルメ
 タクリレート 100 部、アクリル酸 65 部、ーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノ
 エート 8 部」を 3 時間で滴下し、滴下後 1 時間熟成した。次いで、ーブチルパーオキ
 シ-2-エチルヘキサノエート 10 部と n-ブタノール 100 部との混合溶液を 30 分間
 かけて滴下し、滴下後 2 時間熟成した。次いで、n-ブタノール 373 部、エチレング
 リコールモノブチルエーテル 400 部を加え、固形分を調整し、固形分約 30% のアクリ
 ル樹脂 No. 2 溶液を得た。得られた樹脂は、樹脂酸価 50 mg KOH/g、重量平均分
 子量約 14,000 を有していた。

【0079】

製造例 3 アクリル樹脂 No. 3 溶液の製造（比較例用）

ポリアクリル酸「AC10LP」（日本純薬（株）製のポリアクリル酸、重量平均分子量
 25,000、酸価 779 mg KOH/g）80 部を脱イオン水に溶解させ、固形分を調
 整して、固形分約 30% のアクリル樹脂 No. 3 溶液を得た。

【0080】

製造例 4 アクリル樹脂 No. 4 溶液の製造（比較例用）

還流管、温度計、滴下ロート、攪拌機を装着した四つ口フラスコに、エチレングリコール
 モノブチルエーテル 406 部を仕込み、窒素気流下で 100℃ に加熱、保持し、アクリル
 酸 196 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 49 部、エチレングリコールモノブチル
 エーテル 35 部及び 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 14 部の混合物を滴下ロート
 から 3 時間を要して滴下し、滴下後、さらに同温度で 2 時間攪拌を続け、ついで冷却し、
 固形分 35% のアクリル樹脂溶液を得た。得られた 35% のアクリル樹脂溶液に脱イオン
 水を徐々に添加、攪拌して固形分 30% のアクリル樹脂 No. 4 溶液を得た。なおアクリ
 ル樹脂 No. 4 は、酸価 623 mg KOH/g、重量平均分子量 25,000 である。

【0081】

製造例 5 水性ウレタン樹脂エマルジョンの製造

温度計および攪拌機をつけた加圧重合器に、ポリエチレンアジペートジオー
 ル（数平均分子量 2000）173.9 部、トリメチロールプロパン 6.6 部、ジメチロ
 ールプロピオン酸 47.6 部、イソホロンジイソシアネート（IPDI）171.9 部
 およびアセトン 400.0 部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換した後、攪拌下 80℃ で
 7 時間反応して NCO 含有量 2.65% の NCO 末端ウレタンプレポリマーのアセトン溶
 液を得た。得られたアセトン溶液を 30℃ に冷却してトリエチルアミン 35.9 部を加え
 た。ついでジエタノールアミン 20.0 部を水 780 部に溶解したものを該アセトン溶液
 に加え、減圧下 50 から 60℃ でアセトンを留去し、固形分 40.0% の水性ウレタン樹
 脂エマルジョンを得た。

【0082】

製造例 6 硬化剤 A 溶液の製造

反応容器中に、イソホロンジイソシアネート 222 部及びメチルイソブチル
 ケトン 100 部を加え、50℃ に昇温した。この中にメチルエチルケトキシム
 174 部をゆっくり加えた後、60℃ に昇温した。この温度を保ちながら、経
 時でサンプリングし、赤外線吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネート

10

20

30

40

50

の吸収がなくなったことを確認し、固形分 80 % の硬化剤 A 溶液を得た。

【0083】

製造例 7 フッ素系重合体の水分散体 No. 1

1 L オートクレブに $C_n F_{2n+1} CH_2 CH_2 OCOCH=CH_2$ ($n=6, 8, 10, 12, 14$ (n の平均 8) の化合物の混合物) 150 部、ステアリルアクリレート 75 部、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 3 部、脱イオン水 300 部、トリプロピレングリコール 80 部、酢酸 0.45 部、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド 6 部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 9 部、を入れ、攪拌下に 60 °C で 15 分間、超音波で乳化分散させた。乳化後 n -ドデシルメルカプタン 1.5 部を添加し、さらに塩化ビニル 45 部を圧入充填した。さらに 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 2 塩酸塩 1.12 部を添加し、60 °C で 5 時間反応させて重合体の水性エマルジョンを得た。

さらにこの水性エマルジョンに $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-H$ (式中、 a の平均が 10、 b の平均が 4) 3 部を入れ、1 時間攪拌し、固形分を調整して、固形分 40 質量 % のフッ素系重合体の水分散体 No. 1 を得た。

【0084】

製造例 8 フッ素系重合体の水分散体 No. 2

1 L フラスコに $C_n F_{2n+1} CH_2 CH_2 OCOCH=CH_2$ ($n=6, 8, 10, 12, 14$ (n の平均 8) の化合物の混合物) 100 部、ステアリルメタクリレート 50 部、 N -メチロールアクリルアミド 2 部、脱イオン水 200 部、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 50 部、酢酸 0.3 部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 4 部、ポリオキシエチレンセチルエーテル 10 部を入れ、攪拌下に 60 °C で 15 分間、超音波で乳化分散させた。

2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 2 塩酸塩 0.75 部を添加し、60 °C で 5 時間反応させ、重合体の水性エマルジョンを得た。

さらにこの水性エマルジョンに $C_{16}H_{33}O-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-H$ (式中、 a の平均が 8、 b の平均が 4) 2 部を入れ、1 時間攪拌し、固形分を調整して、固形分 40 質量 % のフッ素系重合体の水分散体 No. 2 を得た。

【0085】

熱交換器フィン材用の着霜抑制処理剤の製造

実施例 1 着霜抑制処理剤 No. 1

製造例 1 で得たアクリル樹脂 No. 1 が 80 部 (固形分)、サイメル 325 (注 3) 20 部 (固形分)、フッ素系重合体の水分散体 No. 1 が 5 部 (固形分) となる割合で加え、さらに脱イオン水を加えて固形分を調整して、固形分 10 % の着霜抑制処理剤 No. 1 を得た。

【0086】

実施例 2 ~ 17

下記表 1 及び表 2 に示す配合に従って各成分を攪拌機で十分に混合し、脱イオン水を加えて固形分を調整し、固形分 10 % の着霜抑制処理剤 No. 2 ~ No. 17 を作成した。

【0087】

実施例 18

製造例 1 で得たアクリル樹脂 No. 1 が 80 部 (固形分)、サイメル 325 (注 1) 20 部 (固形分)、フッ素系重合体の水分散体 No. 2 が 10 部 (固形分)、次いで、グリセリンの重合度が 6 で 1 分子中に水酸基を 8 個有するヘキサグリセリンエーテルとラウリン酸とが、前者：後者のモル比が 1 : 6 となる割合でエステル化されたポリグリセリンエーテルと脂肪酸とのエステル化物 A を 20 部 (固形分 4 部) を加え、さらに脱イオン水を加えて固形分を調整して、固形分 10 % の着霜抑制処理組成物 No. 18 を得た。

【0088】

10

20

30

40

【表 1】

表1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
着霜抑制処理剤		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
A成分	アクリル樹脂No. 1	80	80								
	アクリル樹脂No. 2			80	80	80	80			80	80
	製造例5で得た水性ウレタン樹脂エマルジョン							80			
	アデカボンタイターHUX-232 (注1)								80		
	スーパーフレックス500 (注2)										
B成分	サイメル325 (注3)	20	20			15	15	20	20		
	サイメル701 (注4)			20	20					20	20
	硬化剤A					5	5				
C成分	フッ素系重合体の水分散体No. 1	5	20								
	フッ素系重合体の水分散体No. 2			10				10	10		
	ユニダインTG-500S (注5)				10					10	10
	ユニダインTG-580 (注6)					10					
	SWK-601 (注7)						10				
消泡成分	エチレングリコールモノヘキシルエーテル									3	
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル										3
	エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル										
	ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル										
	SH200 (注8)										
	ポリグリセリンエーテルと脂肪酸とのエステル化合物A										

消泡成分以外の配合量は、固形分質量部を表す

【0089】

【表 2】

表2(表1のつづき)

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
着霜抑制処理剤		No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18
A成分	アクリル樹脂No. 1							80	80
	アクリル樹脂No. 2								
	製造例5で得た水性ウレタン樹脂エマルジョン								
	アデカボンタイターHUX-232 (注1)	80	80			100	100		
	スーパーフレックス500 (注2)			80	80			20	20
B成分	サイメル325 (注3)			15	15				
	サイメル701 (注4)	20	20						
	硬化剤A			5	5				
C成分	フッ素系重合体の水分散体No. 1								
	フッ素系重合体の水分散体No. 2							10	10
	ユニダインTG-500S (注5)	10	10						
	ユニダインTG-580 (注6)			10	10				
	SWK-601 (注7)								
消泡成分	エチレングリコールモノヘキシルエーテル	3				3	3		
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル		3						
	エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル			3					
	ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル				3				
	SH200 (注8)							3	
	ポリグリセリンエーテルと脂肪酸とのエステル化合物A								20

消泡成分以外の配合量は、固形分質量部を表す

【0090】

(注1) アデカボンタイターHUX-232：アデカ社製、商品名、ポリウレタン樹脂の水分散体

(注2) スーパーフレックス500：第一工業製薬社製、商品名、ポリウレタン樹脂の水分散体

(注3) サイメル325：日本サイテックインダストリーズ社製、商品名、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分80%。

(注4) サイメル701：日本サイテックインダストリーズ社製、商品名、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分82%。

(注5) ユニダインTG-500S：ダイキン株式会社製、商品名、フッ素系重合体の水分散体、固形分30質量%

(注6) ユニダインTG-580：ダイキン株式会社製、商品名、フッ素系重合体の水分散体、固形分30質量%

(注7) SWK-601：セイミケミカル社製、商品名、フッ素系重合体の水分散体、固形分11質量%

(注8) SH200：東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、商品名、シリコーン油。

【0091】

比較例1～9

下記表3に示す配合に従って各成分を攪拌機で十分に混合し、脱イオン水を加えて固形

10

20

30

40

50

分を調整して固形分 10 % の着霜抑制処理剤 No. 19 ~ No. 27 を作成した。

【0092】

【表 3】

表3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
着霜抑制処理剤		No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27
A成分	アクリル樹脂No. 1	80	80	80						
	アクリル樹脂No. 2				80	80				
	アクリル樹脂No. 3						80	80		
	アクリル樹脂No. 4								80	80
	スーパーフレックス500 (注2)									
B成分	サイメル325 (注3)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	サイメル701 (注4)									
	硬化剤A									
C成分	フッ素系重合体の水分散体No. 1		0.5	35	0.5	35	10		10	
	フッ素系重合体の水分散体No. 2									
	ユニダインTG-500S (注5)							10		
	ユニダインTG-580 (注6)									
	SWK-601 (注7)									10
消泡成分	エチレングリコールモノヘキシルエーテル									
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル									
	エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル									
	ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル									
	SH200 (注8)									
	ポリグリセリンエーテルと脂肪酸とのエステル化物A									

配合量は、固形分質量部を 表す

【0093】

着霜抑制処理アルミニウム板の作成及び性能評価

アルミニウムフィン材 (J I S - A 1 1 0 0) を 2 0 0 × 2 5 0 mm に切断し、濃度 2 質量 % の脱脂剤 (ケミクリーナー 5 6 1 B、日本シービーケミカル社製) の水溶液を用いて脱脂を行った後にリン酸クロメート処理を行い、その表面に上記各着霜抑制処理剤を乾燥皮膜が 1 μ m になるように塗布した。その後、素材到達最高温度 (PMT) が 1 5 0 ° C になるようにして 1 0 秒間焼付け乾燥して、試験板を得た。

【0094】

【表 4】

表4

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
皮膜	着霜抑制処理剤	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
	膜厚 (μ m)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
試験結果	着霜抑制性 (注9)	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐食性 (注10)	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	塗料安定性 (注11)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐湿性 (注12)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	消泡性 (注13)	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A

10

20

30

40

50

【0095】

【表5】

表5(表4のつづき)

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
皮 膜	着霜抑制処理剤	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18
	膜厚 (μm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
試 験 結 果	着霜抑制性 (注9)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐食性 (注10)	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
	塗料安定性 (注11)	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐湿性 (注12)	○	○	○	○	○	○	○	○
	消泡性 (注13)	A	A	A	A	A	A	A	A

10

【0096】

【表6】

表6

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
皮 膜	着霜抑制処理剤	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27
	膜厚 (μm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
試 験 結 果	着霜抑制性 (注9)	×	△	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎
	耐食性 (注10)	○	○	△	○	△	△	△	△	△
	塗料安定性 (注11)	○	○	△	○	△	○	○	○	○
	耐湿性 (注12)	○	○	△	○	△	△	△	△	△
	消泡性 (注13)	B	B	B	B	B	B	B	B	B

20

【0097】

30

(注9) 着霜抑制性：温度2℃、湿度89%RHの恒温槽の中に、20×15×5cmのステンレス容器を置き、この側面に試験塗板を貼付けた。ついで、ステンレス製容器の中に-7℃の不凍液を循環させ、経時の試験塗板表面の霜の状態を目視で観察し下記基準で評価した。

◎は、循環後、1時間で霜が発生せず

○は、循環後、30分間未満で霜が発生せず、かつ30分間～1時間で霜が発生

△は、循環後、10分間未満で霜が発生せず、かつ10分間～30分間で霜が発生

×は、循環後、10分間以内に霜が発生する。

【0098】

40

(注10) 耐食性：試験板にJIS-Z-2371塩水噴霧試験法に準じて試験を行った。試験時間は500時間とし、下記基準により評価した。

◎は、塗面に白サビ、フクレの発生が全く認められない、

○は、白サビ又はフクレの少なくとも一方がわずかに発生したが、現状製品として問題のないレベル

△は、白サビ又はフクレの少なくとも一方がかなり発生

×は、白サビ又はフクレが著しく発生した。

【0099】

(注11) 塗料安定性：

各着霜抑制処理組成物を100mLのガラス容器に入れ、40℃の恒温槽にて1ヶ月間貯蔵し、処理組成物の状態を目視で観察し、下記基準で評価した。

50

◎は、相分離、沈降、凝集のいずれも確認できない

○は、相分離、沈降、凝集のいずれかがわずかに認められるが、振温により簡単にこれらの欠陥は解消される

△は、相分離、沈降、凝集の少なくともいずれかがかなり発生する

×は、相分離、沈降、凝集の少なくともいずれかが著しく発生する。

【0100】

（注12）耐湿性：

各試験板を温度50℃で相対湿度95%の環境に240時間放置した後、塗膜の変色の程度を下記基準で評価した。

○は、変色が平面部の面積の5%未満。

10

△は、平面部の面積の5%以上、80%未満で変色。

×は、平面部の面積の80%以上で変色。

【0101】

（注13）消泡性：処理液100mlを直径4mmの穴をとおして、1m下のメスシリンドー中に落下させ、その時発生する泡が消滅するまでの時間を測定した。

Aは、40秒未満で完全に消滅する。

Bは、40秒以上で、かつ60秒未満で完全に消滅する。

Cは、60秒以上で、かつ80秒未満で完全に消滅する。

Dは、80秒以上要する。

【産業上の利用可能性】

20

【0102】

着霜防止に優れ、かつ耐食性に優れる皮膜を有する熱交換器フィン材を提供する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 127/12	(2006.01)	C 0 9 D 127/12	
C 0 9 D 161/20	(2006.01)	C 0 9 D 161/20	
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12	
B 0 5 D 5/00	(2006.01)	C 0 9 K 3/18	1 0 2
B 0 5 D 7/14	(2006.01)	B 0 5 D 5/00	F
F 2 8 F 13/18	(2006.01)	B 0 5 D 7/14	1 0 1 C
		F 2 8 F 13/18	B

F ターム (参考) 4D075 BB24Z BB92Z CA39 DB07 EB16 EB22 EB32 EB38 EB45
 4H020 AA03 AA04 AA05 AA06 AB01 AB06 BA22
 4J038 CD092 CG011 CG131 CG182 CH252 DA162 DG111 DG131 DG191 DG261
 KA03 KA06 KA09 MA08 MA10 NA07 PB09 PC02