

(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2009-108111

(P2009-108111A)

(43) 公開日 平成21年5月21日(2009.5.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 151/06 (2006.01)	C09D 151/06	4J026
C23C 22/83 (2006.01)	C23C 22/83	4J038
C08F 261/04 (2006.01)	C08F 261/04	4K026
C09D 5/08 (2006.01)	C09D 5/08	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2007-278684 (P2007-278684)	(71) 出願人	000003506 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(22) 出願日	平成19年10月26日(2007.10.26)	(74) 代理人	100059225 弁理士 蔦田 璋子
		(74) 代理人	100076314 弁理士 蔦田 正人
		(74) 代理人	100112612 弁理士 中村 哲士
		(74) 代理人	100112623 弁理士 富田 克幸
		(74) 代理人	100124707 弁理士 夫 世進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面処理剤

(57) 【要約】

【課題】親水性、耐食性、耐水性が良好で、かつ不快臭を発生しない熱交換器フィン用に好適に用いることができる、親水性皮膜を形成するための金属表面処理剤を提供する。

【解決手段】ポリビニルアルコールにビニルピロリドンがグラフト重合した重合体を含有してなる金属表面処理剤であり、さらに、架橋剤を含有することが好ましい。重合度が100~4000であり、けん化度が70~100mol%であるポリビニルアルコールにビニルピロリドンがグラフト重合した、K値が12~150である重合体を含有するものが好ましく、重合体はポリビニルアルコール溶液にビニルピロリドンを配合し、開始剤として過酸化水素、有機過酸化物又はアゾ化合物を用いて重合して得られる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリビニルアルコールにビニルピロリドンがグラフト重合した重合体を含有してなることを特徴とする金属表面処理剤。

【請求項 2】

さらに、架橋剤を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の金属表面処理剤。

【請求項 3】

重合度が 100 ~ 4000 であり、けん化度が 70 ~ 100 mol % であるポリビニルアルコールにビニルピロリドンがグラフト重合した、K 値が 12 ~ 150 である重合体を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の金属表面処理剤。

10

【請求項 4】

前記ポリビニルアルコールにビニルピロリドンがグラフト重合した重合体が、ポリビニルアルコール溶液にビニルピロリドンを配合し、開始剤として過酸化水素、有機過酸化物又はアゾ化合物を用いて重合して得られたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の金属表面処理剤。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、アルミニウムなどの金属表面に、耐食性及び親水性を有する皮膜を形成させる親水性の金属表面処理剤に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

近年、冷房、除湿、さらには冷暖房兼用空調機が普及し、これらの空調機の熱交換部には、軽量で優れた加工性および熱伝導性を有することから、一般にアルミニウムもしくはアルミニウム合金製のフィンが使用されている。

【0003】

空調機の冷房運転時、フィン表面には空気中の水分が凝縮水として付着する。アルミニウムやその合金は本来耐食性に優れているが、凝縮水がフィン表面に長時間滞留すると、酸素濃淡電池が形成され、また大気中の汚染成分が次第に濃縮される結果、腐食反応が促進される。これにより生じる腐食生成物はフィン表面に堆積し、熱交換特性を害するのみならず、冬期の暖房運転時に、白い微粉となって送風機より温風と共に排出されて室内の空気を汚染する。

30

【0004】

このような問題を防止するために、フィン表面に耐食性及び親水性を有する皮膜を形成させる金属表面処理剤が提案されている。例えば、下記特許文献 1 には、アニオン性および/またはノニオン性基を有する変性ポリビニルアルコールにビニル化合物をマイケル付加した親水性の金属表面処理剤が開示されている。また、特許文献 2 では、ポリオキシエチレン鎖を有する水溶性有機化合物、スルホン酸基などを有する親水性ポリマーに、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールの水溶性誘導体、および特定の水溶性ポリマーを含有する金属材料の親水性化用水性処理剤が記載されている。

40

【特許文献 1】特開平 10 - 36757 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 316434 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、上記従来 of 金属表面処理技術では、十分な親水性及び耐食性を有し、さらには臭気の発生しない皮膜は得られていない。

【0006】

本発明は、かかる問題に鑑みてなされたもので、親水性、耐食性、耐水性が良好で、かつ不快臭を発生しない熱交換器フィン用に好適に用いることができる、親水性皮膜を形成

50

するための金属表面処理剤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】

【0007】

本発明者は、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、ポリビニルアルコールにビニルピロリドンがグラフトした重合体が目的とする表面処理剤を製造する上で極めて有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、ポリビニルアルコールにビニルピロリドンがグラフト重合した重合体を含有してなることを特徴とする金属表面処理剤である。

【0009】

本発明においては、上記金属表面処理剤に、架橋剤を含有することが好ましい。

【0010】

また、上記金属表面処理剤は、重合度が100～4000であり、けん化度が70～100mol%であるポリビニルアルコールにビニルピロリドンがグラフト重合した、K値が12～150である重合体を含有することが好ましい。

【0011】

本発明に係る金属表面処理剤は、前記ポリビニルアルコールにビニルピロリドンがグラフト重合した重合体が、ポリビニルアルコール溶液にビニルピロリドンを配合し、開始剤として過酸化水素、有機過酸化物又はアゾ化合物を用いて重合して得ることができる。

【発明の効果】

【0012】

本発明の表面処理剤によれば、金属材料、特にアルミニウム含有金属材料の表面に適用することにより、良好な親水性、耐水性を有するのみならず、臭気が著しく抑制され、また耐食性も良好な親水性皮膜を金属表面に形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の金属表面処理剤に含有される重合体は、ポリビニルアルコール（以下、PVAと表記する場合もある）にビニルピロリドン（N-ビニル-2-ピロリドン）（以下、VPと表記する場合もある）をグラフト重合したものである。

【0014】

本発明で用いるグラフト重合体の原料となるPVAは、重合度が100～4000であることが好ましく、100～3000であることがより好ましい。重合度が100未満であると十分な皮膜強度が得られなくなり、4000を超えると高粘度となり作業性が低下する。

【0015】

PVAのけん化度は70～100mol%であることが好ましい。けん化度が70mol%未満では皮膜の強度が弱くなる場合がある。

【0016】

グラフト重合体のK値は12～150であることが好ましい。K値とは、ドイツの化学者フィケンチャーにより提案された重合度を表わす定数であり、K値が12未満では皮膜の強度が弱くなり、150を超えると高粘度となり作業性が低下する。

【0017】

グラフト重合体におけるVPの量は、PVAに対して5～900重量%であることが好ましい。5重量%未満であると十分な親水性が得られず、900重量%を超えると、皮膜の強度が低下する傾向がある。

【0018】

本発明の表面処理剤は皮膜とした場合に、上記グラフト重合体を5重量%以上含有することが好ましい。5重量%未満であると本発明の目的とする効果が得られ難くなる。

【0019】

前記グラフト重合体は、重合反応器中で、PVA溶液にVPを配合し、適当なラジカル

10

20

30

40

50

重合開始剤を用いてPVA鎖にVPをグラフト重合する製造方法により得ることができる。

【0020】

重合開始剤としてはラジカル重合に通常用いられる過酸化水素、有機過酸化物又はアゾ系開始剤などを用いることができる。有機過酸化物の例としては、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。アゾ化合物としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられる。反応方法及び反応条件は一般的なラジカル重合の例に従って選択すればよい。

10

【0021】

本発明の金属表面処理剤には、耐水性を向上させる目的で架橋剤を用いることが好ましい。架橋剤としては、エピクロロヒドリン、グリオキサール類、尿素系化合物、メラミン系化合物、グリシジル化合物、イソシアネート化合物、ホルマリン、アルデヒド類、硼酸、硼砂などの硼酸系化合物、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、硫酸亜鉛などの無機金属塩などが挙げられる。このうち、反応性、皮膜強度、耐水性付与の点でイソシアネート化合物が好ましい。中でも、加熱によって解離するブロック化剤でブロックされたブロック化イソシアネートが好ましい。

【0022】

これらは通常、水に溶解もしくは分散した状態で安定に存在し、熱交換器フィンの表面に塗布したのち、熱をかけると、ブロック化剤が解離し、そこで上記グラフト重合体と架橋反応して、親水性、耐水性のある皮膜が形成される。

20

【0023】

架橋剤の添加量は、グラフト重合体の固形分に対し0.1~50重量%であり、好ましくは1.0~30重量%である。0.1%以下では十分な耐水性が得られない場合があり、一方、50%を超えると親水性が低下する場合がある。

【0024】

本発明の金属表面処理剤は、上記成分以外に、界面活性剤、防カビ剤、防腐剤等を含ってもよい。

30

【0025】

界面活性剤としては、ノニオン系、カチオン系及びアニオン系があるが、親水性の持続性及び塗布作業性の観点からアニオン系が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物のナトリウム塩等を使用することができる。アニオン系界面活性剤の添加量は1~10重量部であり、1重量部未満であると添加効果が十分に得られず、10重量部を超えると耐水性が低下する。

【0026】

防カビ剤及び防腐剤としては、第4級アンモニウム塩、含窒素硫黄化合物、含ハロゲン窒素硫黄化合物、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン(BIT)、有機ヨウ素系化合物、ベンズイミダゾール系化合物等を使用することができる。添加量は0.15~1.5重量部が好ましい。

40

【0027】

本発明の金属表面処理剤が適用される金属材料の材種、寸法、形状などに制限はないが、一般に熱交換器、およびアルミニウム含有金属材料(板材、棒材、管材など)、特にアルミニウム含有金属材料に適用することが好ましい。アルミニウム含有金属材料は、アルミニウム、アルミニウム合金(Al-Mn、Al-Mg、Al-Si合金など)材料から選ぶことができる。

【0028】

50

本発明の金属表面処理剤による表面処理方法は、特に限定されないが、例えば下記方法が例示できる。

【0029】

まず表面処理剤塗布に先だって、下地処理を行う。下地処理としては、溶剤もしくはアルカリ溶液等を用いて脱脂処理を行う。溶剤としては、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、ガソリン、ノルマルヘキサン等、アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等の溶液が挙げられる。

【0030】

上記脱脂処理後、化成処理により耐食性皮膜を形成する。耐食性皮膜は、クロメート処理により得ることができる。クロメート処理には、無水クロム酸と硫酸、硝酸、フッ酸、リン酸等に添加剤を加えて調整された処理液を用いる。

10

【0031】

あるいはジルコニウム系処理剤による処理を行ってもよい。ジルコニウム系処理剤の例としては、ポリアクリル酸とジルコンフッ化物との混合物が挙げられる。

【0032】

さらに脱脂処理後フェノール系プライマー塗装を施すことにより一層良好な耐食性を付与することができる。フェノール系プライマーとしては、レゾール型水溶性フェノール樹脂（フェノールとホルマリンとのアルカリ触媒下での初期重合体）が好ましい。

【0033】

以上の下地処理を施したアルミニウム材上に表面処理剤を塗布する。塗布には、ロールコート法、浸漬法、スプレー法、刷毛塗り法等が適宜使用できる。例えばロールコート法による場合、塗布後150～240 で10秒～1分間乾燥することにより親水性皮膜が得られる。親水性皮膜の膜厚は0.05～0.5 g/m²が好ましい。0.05 g/m²未満であると十分な親水性が得られず、一方0.5 g/m²を超えるとコスト高になり、しかもそれに見合う効果の向上が得られないために好ましくない。

20

【実施例】

【0034】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0035】

本発明の実施例1～4に係るグラフト重合体1～4を下記の方法により調製した。得られた重合体1～4と比較例1、2に係る重合体5、6を用い、アルミニウム板に表面処理皮膜を形成し、下記性能評価を行った。

30

【0036】

重合体1：純水800gにPVA（重合度200、けん化度98-99mol%）190gを溶解させ、次いでVP10g（対PVA 5.26wt%）を添加、混合し、窒素パージにより脱酸素を行った。続いて、反応系を70 に温度調節した。これに1重量%硫酸銅10mg、28重量%アンモニア水1.0g及び30重量%過酸化水素水1.5gを添加し、重合を開始させた。重合中は温度を70～80、アンモニアによりpH5.5～6.5に維持し、30重量%過酸化水素水1.5gを15分おきに6回添加することで重合率は90%以上となった。続いて残存VP処理工程として30重量%過酸化水素水4gを添加し、アンモニア水によりpH5以上に保持しながら合計210分間反応させ、K値23の重合体1の20%水溶液を得た。

40

【0037】

重合体2：PVA（重合度2400、けん化度98-99mol%）と、VP（対PVA 42.9wt%）を使用した以外は重合体1の調製方法と同様にして、K値31の重合体2の20%水溶液を得た。

重合体3：PVA（重合度500、けん化度72.5-74.5mol%）と、VP（対PVA 150wt%）を使用した以外は重合体1の調製方法と同様にして、K値40の重合体3の20%水溶液を得た。

50

【 0 0 3 8 】

重合体 4 : P V A (重合度 3 5 0 0 、 けん化度 8 7 - 8 9 m o l %) と、 V P (対 P V A 9 0 0 w t %) を使用した以外は重合体 1 の調製方法と同様にして、 K 値 9 4 の重合体 4 の 2 0 % 水溶液を得た。

【 0 0 3 9 】

重合体 5 : P V A (重合度 3 5 0 0 、 けん化度 8 7 - 8 9 m o l %) の粉末。

【 0 0 4 0 】

重合体 6 : ポリビニルピロリドン (K - 3 0 、 K 値 3 0) の粉末。

【 0 0 4 1 】

[親水性表面処理皮膜の形成]

アルミニウム板を脱脂後、ジルコニウム系表面処理剤 (「アロチン 1 6 9 0 / 1 6 9 1 」、日本ペイント (株) 製) をパーコート法により塗布し、 1 5 0 で 1 5 秒間乾燥し、ジルコニウムが $5 \text{ mg} / \text{m}^2$ の耐食性皮膜を形成した。次に上記重合体を固形分で 1 0 重量 %、架橋剤 (エラストロン H - 3 8 : 第一工業製薬 (株) 製) 1 重量 % を含有する表面処理剤をパーコート法で塗布し、 2 4 0 で 3 0 秒間乾燥することにより親水性皮膜を形成した。親水性皮膜の膜厚は $0.2 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。なお、上記表面処理剤には、界面活性剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムを上記成分の合計 1 0 0 部に対して 5 部、防カビ剤としてベンズイミダゾール系化合物及び含窒素硫黄系化合物を 0.2 5 部の割合でそれぞれ予め含有させた。

10

【 0 0 4 2 】

[性能評価]

得られた各親水性皮膜に対して、下記の通り、臭気試験、耐水性試験、親水性試験及び耐食性試験を行った。結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 4 3 】

(1) 臭気試験

各親水性皮膜形成アルミニウム板 (以下、単にサンプルという) を直接嗅ぐことにより臭気試験を行った。評価基準は以下の通りである。

- : 全く臭気を感じない
- : ほとんど臭気を感じない
- : 明らかに臭気を感じる
- × : 強い臭気を感じる。

30

【 0 0 4 4 】

(2) 耐水性試験

各サンプルを水道水に 2 4 時間浸漬し、浸漬前後の皮膜量 (重量) から次式により水溶解率を求めた。

$$\text{水溶解率 (\%)} = [(\text{初期皮膜量} - 2 4 \text{ 時間浸漬後の皮膜量}) \div \text{初期皮膜量}] \times 1 0 0$$

耐水性の評価基準は以下の通りである。

- : 水溶解率 1 0 % 未満
- : 水溶解率 1 0 % 以上 3 0 % 未満
- : 水溶解率 3 0 % 以上 5 0 % 未満
- × : 水溶解率 5 0 % 以上。

40

【 0 0 4 5 】

(3) 親水性試験

各サンプルを流水 (流量 5 リットル / 時間、水道水) に 1 7 時間さらし、次に 8 0 で 7 時間乾燥するサイクルを 5 回繰り返した後で、乾燥した親水性皮膜について、水滴の接触角測定を行った。水滴の接触角は、固液界面解析装置 (D r o p M a s t e r 5 0 0 : 協和界面化学 (株) 製) により測定した。親水性の評価基準は以下の通りである。

- : 接触角 $2 0^\circ$ 未満
- : 接触角 $2 0^\circ$ 以上 $3 0^\circ$ 未満
- : 接触角 $3 0^\circ$ 以上 $4 0^\circ$ 未満

50

×：接触角40°以上。

【0046】

(4) 耐食性試験

各サンプルに対してJIS-Z-2371に基づく塩水噴霧試験を500時間行い、平面部における白錆発生面積率で耐食性を評価した。評価基準は以下の通りである。

：白錆発生せず

：白錆発生面積率0%を越え10%未満

：白錆発生面積率10%以上50%未満

×：白錆発生面積率50%以上。

【0047】

【表1】

10

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
主成分	重合物1	重合物2	重合物3	重合物4	重合物5	重合物6
臭気	◎	◎	◎	◎	◎	△
耐水性	◎	◎	○	○	○	×
親水性	○	◎	◎	◎	×	×
耐食性	◎	◎	◎	○	△	×

20

【産業上の利用可能性】

【0048】

本発明は、フィン表面の凝縮水付着による熱交換効率低下の問題解決に大きく寄与することができ、冷暖房兼用空調機等の熱交換部のアルミニウム、アルミニウム合金等の金属製ファンの表面処理に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 裕治

京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製菓株式会社内

Fターム(参考) 4J026 AA30 BA40 DB02 DB08 DB14 FA04 GA08

4J038 CP021 KA03 NA03 NA06 PC02

4K026 AA09 BA06 BB08 CA21 CA26 CA28 CA32 CA33 CA38 DA03

EA07 EA08 EB08