



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073246 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480008481. 9

代理人 刘新宇 李茂家

(22) 申请日 2014. 03. 13

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01J 20/26(2006. 01)

2013-057598 2013. 03. 21 JP

B01D 53/28(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 20/32(2006. 01)

2015. 08. 12

B32B 15/08(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09D 5/02(2006. 01)

PCT/JP2014/056670 2014. 03. 13

C09D 7/12(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C09D 201/00(2006. 01)

W02014/148350 JA 2014. 09. 25

F28F 1/32(2006. 01)

(71) 申请人 日本爱克兰工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 竹下悠史

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

吸附剂涂布液、将该吸附剂涂布液涂布而成的负载有吸附剂的金属板以及具有该负载有吸附剂的金属板的热交换器

(57) 摘要

[课题] 就使用了有机高分子系吸附剂的负载有吸附剂的金属板而言, 吸附剂具有通过包含水而溶胀的特性, 因此使用包含较多水的溶剂调制涂布液并在金属板上制作吸附剂涂膜的情况下, 由于干燥时的吸附剂收缩而形成的吸附剂涂膜有出现裂纹的问题。另外, 与金属板的密合性也差, 在浸水等条件下有吸附剂涂膜剥离之类的问题。本发明是鉴于所述现有技术的现状而做出的, 其目的是提供不发生裂纹、剥离的问题的吸附剂涂布液及涂布有该涂布液的金属板, 以及热交换器。[解决手段] 一种吸附剂涂布液, 其含有有机高分子系吸附剂颗粒、在该吸附剂的表面附着的阳离子性聚合物、粘结剂树脂、醇以及水, 所述有机高分子系吸附剂颗粒包含具有羧基和交联结构的有机高分子。

1. 一种吸附剂涂布液,其含有:包含具有羧基和交联结构的有机高分子的有机高分子系吸附剂颗粒、在该吸附剂的表面附着的阳离子性聚合物、粘结剂树脂、醇以及水。
2. 根据权利要求1所述的吸附剂涂布液,其特征在于,相对于100重量份的有机高分子系吸附剂,含有100~500重量份的水。
3. 根据权利要求1或2所述的吸附剂涂布液,其特征在于,阳离子性聚合物为阳离子性聚氨酯树脂。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的吸附剂涂布液,其特征在于,粘结剂树脂为中性聚氨酯树脂或弱阴离子性聚氨酯树脂。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的吸附剂涂布液,其特征在于,其含有聚乙烯醇。
6. 一种负载有吸附剂的金属板,其特征在于,其为在金属板上具有将权利要求1~5中任一项所述的吸附剂涂布液涂布而成的吸附剂层的负载有吸附剂的金属板,并且吸附剂层与金属板之间具有阴离子性底漆层。
7. 一种热交换器,其具有权利要求6所述的负载有吸附剂的金属板。

吸附剂涂布液、将该吸附剂涂布液涂布而成的负载有吸附剂的金属板以及具有该负载有吸附剂的金属板的热交换器

技术领域

[0001] 本发明涉及吸附剂涂布液、将该吸附剂涂布液涂布而成的负载有吸附剂的金属板以及具有该负载有吸附剂的金属板的热交换器。

背景技术

[0002] 以往,作为负载有吸附剂的金属板的用途,已知吸附式冷冻机、吸附式空调机等吸附式热交换器。此种吸附热交换器被公开于例如专利文献 1、2 以及 3。

[0003] 作为上述吸附式热交换器的金属基材所负载的吸附剂,专利文献 1 中使用硅胶、沸石等无机系吸附剂,专利文献 2、3 中使用高分子吸附剂。

[0004] 专利文献 2、3 中公开的有机高分子系吸附剂具有通过吸湿放湿而溶胀、收缩的特性。由于该柔软的结构而不会引起下述情况:由于无机系材料中可见的反复吸湿放湿造成结构破坏而导致吸湿性能降低。另外,相比无机系吸附剂能够吸收更多量的水。

[0005] 但是,有机高分子系吸附剂具有通过包含水而溶胀的特性,因此欲使用包含大量水的溶剂调制涂布液制作成吸附剂涂膜时,有由于在干燥时由有机高分子系吸附剂的溶胀向收缩状态的体积变化导致形成的吸附剂涂膜产生裂纹的问题。另外,与基材的密合性也差,在浸水等条件下有吸附剂涂膜剥离之类的问题。针对前者的问题,专利文献 3 公开了将醇溶剂用作主溶剂、将有机高分子系吸附剂以收缩状态负载于热交换器的方法。但是,有时必须严格地控制浆料中的水分量。另外,针对该例中关于对负载的基材的密合性的问题没有进行讨论。

现有技术文献

专利文献

[0006] 专利文献 1:日本特开平 5-322364 号公报

专利文献 2:日本特开 2006-200850 号公报

专利文献 3:日本特开 2010-270972 号公报

发明内容

发明要解决的问题

[0007] 如上所述,使用了有机高分子系吸附剂的负载有吸附剂的金属板有吸附剂层的裂纹、剥离之类的问题。本发明是鉴于所述现有技术的现状做出的,目的在于提供不发生裂纹、剥离的问题的吸附剂涂布液、和涂布有该涂布液的金属板,以及热交换器。

用于解决问题的方案

[0008] 本发明人等进行深入研究结果发现,通过在包含较多水的溶剂体系中存在与有机高分子系吸附剂具有相反电荷的阳离子性聚合物,达成上述目的,从而完成本发明。

[0009] 即,本发明通过以下的手段完成。

(1) 一种吸附剂涂布液,其含有:包含具有羧基和交联结构的有机高分子的有机高分

子系吸附剂颗粒、在该吸附剂的表面附着的阳离子性聚合物、粘结剂树脂、醇以及水。

(2) 根据 (1) 所述的吸附剂涂布液,其特征在于,相对于 100 重量份的有机高分子系吸附剂,含有 100 ~ 500 重量份的水。

(3) 根据 (1) 或 (2) 所述的吸附剂涂布液,其特征在于,阳离子性聚合物为阳离子性聚氨酯树脂。

(4) 根据 (1) ~ (3) 中任一项所述的吸附剂涂布液,其特征在于,粘结剂树脂为中性聚氨酯树脂或弱阴离子性聚氨酯树脂。

(5) 根据 (1) ~ (4) 中任一项所述的吸附剂涂布液,其特征在于,其含有聚乙烯醇。

(6) 一种负载有吸附剂的金属板,其特征在于,其为在金属板上具有将 (1) ~ (5) 中任一项所述的吸附剂涂布液涂布而成的吸附剂层的负载有吸附剂的金属板,并且吸附剂层与金属板之间具有阴离子性底漆层。

(7) 一种热交换器,其具有 (6) 所述的负载有吸附剂的金属板。

发明的效果

[0010] 通过使用本发明,即使是包含较多水的溶剂体系,也能降低为了抑制形成的吸附剂层的裂纹而使用的粘结剂的量,作为结果能够抑制由于粘结剂成分导致的有机高分子系吸附剂颗粒的吸湿量、吸湿速度的降低。因此,在长时间大量吸湿的间歇式除湿系统、短时间反复吸湿放湿的干燥剂轮等中是有效的。进而,通过降低有机高分子系吸附剂颗粒表面的水合,提高与粘结剂的密合性、与基材的密合性提高,能够形成更均质的吸附剂层。

具体实施方式

[0011] ●关于吸附剂

本发明采用的有机高分子系吸附剂颗粒在分子中包含羧基且具有交联结构。有机高分子系吸附剂颗粒中存在的羧基具有化学吸附空气中的水分的特性。羧基优选为盐型,另外,配对阳离子没有特别限定,例如可列举出 Li、Na、K、Rb、Cs 等碱金属,Be、Mg、Ca、Sr、Ba 等碱土金属,Cu、Zn、Al、Mn、Ag、Fe、Co、Ni 等其它金属,NH₄、胺等有机的阳离子等。其中从吸湿放湿速度的观点出发,优选为碱金属、碱土金属的阳离子。

[0012] 作为羧基量,优选为 1 ~ 10mmol/g、更优选为 3 ~ 10mmol/g。羧基量不足 1mmol/g 的情况下,有时得不到充分的吸湿放湿性能,超过 10mmol/g 的情况下,有机高分子系吸附剂颗粒吸水大量溶胀成为凝胶状态,进而在得到的吸附剂层中由于溶胀收缩而体积变化变得非常大,因此吸附剂层的耐久性变得不充分。此处,羧基量在具有交联结构的吸附剂包含盐型的羧基的情况下,表示将该聚合物的羧基全部制成酸型时的相对于聚合物重量的羧基的 mol 量。

[0013] 另外,有机高分子系吸附剂颗粒具有的交联结构降低在吸湿或吸水时发生的颗粒的溶胀。作为所述交联结构,只要是伴随着吸湿、放湿不发生物理改性、化学改性就没有特别限定,为利用共价键交联、离子交联、聚合物分子间相互作用或利用结晶结构的交联等中的任一结构即可。其中,从坚固且稳定这样的观点出发,最优选利用共价键而成的交联结构。

[0014] 关于有机高分子系吸附剂颗粒的交联度,没有特别限定,为了抑制有机高分子系吸附剂颗粒在吸水或吸湿时的溶胀,如后述制造方法所示,利用交联单体的共聚导入交联

结构的情况下,以下述式算出的交联度优选为 8 以上。

$$\text{交联度} = \text{交联单体 (mol)} / \text{总单体 (mol)} \times 100$$

[0015] 另外,作为本发明采用的有机高分子系吸附剂颗粒的粒径优选为 1 ~ 60 μm 。其中,粒径优选 5 ~ 50 μm 。粒径过小时,由于使各个颗粒粘结的粘结剂树脂的量增加,颗粒变得被粘结剂树脂的覆膜覆盖,作为结果引起吸湿速度的降低。另一方面,粒径过大时,颗粒相对于涂布液中的溶剂的分散性降低,均质的涂布变困难,另外,由于有机高分子系吸附剂颗粒的表面积降低导致发生吸湿性能降低。

[0016] 作为具有以上所述的交联结构的有机高分子系吸附剂颗粒的制造方法,可示例出以下这样的方法。

- (1) 具有羧基的单体与交联单体共聚的方法
- (2) 能够衍生出羧基的单体与交联单体的共聚物水解的方法
- (3) 将具有羧基的聚合物利用反应性交联剂进行交联的方法
- (4) 将具有能够衍生出羧基的官能团的聚合物利用反应性交联剂进行交联、水解的方法

法

[0017] 在 (1) 的方法中,作为具有羧基的单体,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、乙烯基丙酸等具有羧酸基的单体、这些单体的羧酸盐等。

[0018] 在 (2) 的方法中,作为能够衍生出羧基的单体,可列举出丙烯腈、甲基丙烯腈等具有腈基的单体;丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、乙烯基丙酸等具有羧酸基的单体、这些单体的酸酐、酯衍生物、酰胺衍生物等。这些单体具有的官能团受水解而转换为羧基。

[0019] 另外,关于交联单体,只要是分子中具有两个以上双键的单体就没有特别限定,例如可列举出甲基丙烯酸缩水甘油酯、N-羟甲基丙烯酰胺、三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸羟基乙酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、亚甲基双丙烯酰胺等交联性乙烯基化合物。其中,基于三烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、二乙烯基苯、亚甲基双丙烯酰胺的交联结构在向含有它们而成的交联共聚物中实施用于导入羧基的水解等时,在化学上也是稳定的,因此期望其在经由水解工序得到羧基的情况下使用。

[0020] 另外,关于水解,可以采用将由共聚而得到的交联共聚物在氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠等碱金属氢氧化物、氨等碱性水溶液中进行加热的方法等。此处,利用水解而生成的羧基形成与水解中使用的试剂相应的阳离子和盐,期望也考虑所期望的盐型来选定水解中使用的试剂。需要说明的是,在水解后通过进行利用酸的处理、利用金属盐水溶液的处理,也可以改变羧基的盐型。

[0021] 另外,在 (4) 的方法中,具有能够衍生出羧基的官能团的聚合物,例如可以通过将上述的能够衍生出羧基的单体与具有能够和反应性交联剂反应的官能团的单体共聚得到。具有能够和反应性交联剂反应的官能团的单体根据使用的反应性交联剂的种类选择。作为具体的方法,例如可列举出,在具有腈基的乙烯基单体的含量为 50 重量%以上的腈系聚合物中,使腈基与脲系化合物、多胺或甲醛等反应而交联,将未参与交联的腈基等与上述 (2) 的方法同样地进行水解的方法等。

[0022] ●关于阳离子性聚合物

阳离子性聚合物为分子中至少具有一个以上的伯氨基~叔氨基、或具有季铵基,在水

溶液中聚合物链通过离子化能够带正电的聚合物。该带正电的聚合物在为阴离子性聚合物的有机高分子系吸附剂颗粒的表面上以离子键键合,作为其结果可以认为能够降低有机高分子系吸附剂颗粒表面的水合、提高与粘结剂树脂成分的密合性。

[0023] 阳离子性聚合物通过覆盖有机高分子系吸附剂颗粒表面,担负着降低该颗粒的水合、且提高粘结剂树脂与该颗粒的密合性的作用,因此优选官能团中具有在水溶液中容易带正电的季铵基。另外,阳离子性聚合物具有水溶性或再分散性的情况下,担心吸附剂层的耐水性,因此优选为干燥后在水中不再分散的水系乳液。其中,优选与粘结剂树脂的密合性、透湿性等均优异的阳离子性聚氨酯树脂。

[0024] 阳离子性聚合物的添加量相对于吸附剂 100 重量份为 1 ~ 30 重量份、特别优选为 5 ~ 20 重量份。添加量变少时,引起密合性的降低,相反地添加量变多时,有机高分子系吸附剂颗粒的比例减少,从而引起所形成的吸附剂层的吸湿速度的降低。

[0025] ●关于粘结剂

仅存在阳离子性聚合物时,粘结有机高分子系吸附剂颗粒之间的力弱、形成的吸附剂层变脆,在浸水等条件下有难以维持吸附剂层的情况。因此,粘结剂树脂具有与有机高分子系吸附剂颗粒与阳离子性聚合物的密合性,另外,优选具有与在金属板上涂布的底漆层的密合性。进而,该粘结剂树脂优选的是,能够追随相对于形成的吸附剂层中的有机高分子系吸附剂颗粒在干燥时的收缩与湿润时的溶胀的体积变化的树脂,从所述观点出发,玻璃化转变温度优选为 50℃ 以下。作为可形成这种粘结剂树脂的树脂,可列举出聚氨酯树脂、丙烯酸类树脂、环氧树脂等,从在涂布液中难以与阳离子性聚合物形成聚集体这样的观点出发,优选中性或弱阴离子性的树脂。其中,特别优选密合性、透湿性优异、在涂布液中的分散性良好的水系聚氨酯树脂。

[0026] 粘结剂树脂的比例相对于有机高分子系吸附剂颗粒 100 重量份为 20 ~ 100 重量份,特别优选为 30 ~ 50 重量份。粘结剂树脂的比例过多时,覆盖有机高分子系吸附剂颗粒的粘结剂树脂部分变多而有引起吸湿速度降低的情况,过少时有引起吸附剂层的裂纹、密合性降低的情况。

[0027] 减少吸附剂涂布液的涂布量时,难以形成均质的吸附剂层,但是通过向粘结剂树脂添加聚乙烯醇这样的粘接性、造膜性良好的聚合物,能够使吸附剂涂布液的造膜性提高。使用聚乙烯醇时,其添加量相对于有机高分子系吸附剂颗粒 100 重量份为 1 ~ 10 重量份,优选为 2 ~ 8 重量份。添加量过多时,吸附剂涂布液的粘度变得过高,有时涂布变困难或者吸湿速度降低,相反地过少时,有不能充分地得到提高造膜性的效果的情况。

[0028] ●关于醇和水

醇溶剂是将吸附剂涂布液的稀释、脱泡、干燥速度的提高作为主要目的而添加的。关于制备吸附剂涂布液时使用的醇的种类,没有特别限定,但是越为高级醇则进行了水分散的树脂越容易溶解,存在涂布液的粘度增加、涂布性变差的可能性,因此优选制为将作为低级醇的乙醇、甲醇作为主要成分的构成,进而考虑与基材的润湿性时,优选将乙醇作为主要成分。

[0029] 另外,吸附剂涂布液中的醇的含有率相对于有机高分子系吸附剂颗粒 100 重量份为 20 ~ 500 重量份,特别优选为 100 ~ 300 重量份。另一方面,吸附剂涂布液中包含的水,即源自阳离子性聚合物和粘结剂树脂成分的水与调节吸附剂涂布液时添加的水的总计,相

对于吸附剂 100 重量份为 100 ~ 500 重量份、优选为 100 ~ 300 重量份。吸附剂涂布液中包含的水过多时存在如下问题：与基材的密合性降低、干燥速度降低，在进行二次涂布以上的涂布时，之前负载的吸附剂层吸水、溶胀，从而导致难以控液。

[0030] ●关于涂布液

本发明的吸附剂涂布液为将上述的有机高分子系吸附剂颗粒、阳离子性聚合物、粘结剂树脂、水、醇作为必需成分而成的。另外，在前述必需成分之外，只要不妨碍吸湿性能也可以添加抗菌剂、防腐剂等。作为吸附剂涂布液的调制方法，可列举出在包含水和醇的分散介质中使有机高分子系吸附剂颗粒分散，接着添加阳离子性聚合物并充分搅拌后，再添加粘结剂树脂的调制方法。使用其它添加剂的情况下，可以将它们在前述的调制后等添加。

[0031] ●关于金属板

金属板的材质没有特别限定，可列举出铝板、铁板、不锈钢板、铜板等。将负载有吸附剂层的金属板用于热交换器等的情况下，以热传导率的高低、质量轻且廉价等出发，特别优选使用铝板。关于上述的吸附剂涂布液的涂布方法，可列举出将吸附剂涂布液浸渍并离心分离的方法，使用棒涂机、刮刀等进行涂布的方法，或进行喷雾的方法等。关于涂布量没有特别限定，但是涂布量过多时变得容易产生吸附剂层的裂纹，相反地过少时变得难以形成均匀的吸附剂层，因此涂布量即作为干燥后的负载量优选 20 ~ 200g/m²、更优选 50 ~ 150g/m²。

[0032] ●关于阴离子性底漆层

阴离子性底漆层使吸附剂层对金属板的密合性提高。即，在金属板上不具有阴离子性底漆层的情况下，缺乏对吸附剂涂布液的润湿性，均匀地涂布是困难的。进而，形成的吸附剂层与金属板的密合性也变低。

[0033] 另外，即使为具有阴离子性底漆层的金属板，吸附剂涂布液中不进行阳离子性聚合物的添加的情况下，推测金属板与吸附剂层的密合性大幅地降低，吸附剂层与阴离子性底漆层由于电的引力实现密合性。

[0034] 作为在金属板上形成阴离子性底漆层的方法，没有特别限定，可以采用涂布等方法。此处，在金属板上涂布的阴离子性底漆期望以覆盖金属板的整个表面的方式被涂布，作为该涂布量，优选为 1 ~ 15g/m²、更优选为 2 ~ 10g/m²。

[0035] 作为形成所述阴离子性底漆层的阴离子性底漆，优选的是兼备对金属板的密合性和与吸附剂层的密合性，进而兼具耐水性、耐腐蚀性。具体而言，可列举出聚氨酯树脂、丙烯酸类树脂、环氧树脂等。

[0036] ●关于热交换器

作为本发明的热交换器，例如可列举出将以上述方法制作的负载有吸附剂的金属板加工成散热片并将其与其它构件一起组装成热交换器，或者使成形的热交换器以上述方法负载吸附剂层的热交换器等。作为所述热交换器的形状，没有特别限定，例如可列举出，将被波纹加工的金属板进行卷取得到的回转型、进行层叠得到的块型、或使导热管贯穿以 0.5 ~ 5.0mm 的间隔排列的多个散热片的结构等。

[0037] 实施例

通过以下实施例将本发明进行具体地说明，本发明不受限于以下的实施例。需要说明的是，实施例中的份和百分率，只要没有特别限定均以重量基准表示。首先，针对各特性的

评价方法和评价结果的表记方法进行说明。

[0038] [平均粒径]

使用岛津制作所制造的激光衍射式粒度分布测定装置“SALD-200V”，将水作为分散介质来测定，由以体积基准表示的粒径分布求出平均粒径。

[0039] [羧基量]

精确称量充分干燥的试样 1g(X[g])，向其添加 200ml 的水后，边加热至 50℃边添加 1N 盐酸水溶液制为 pH2，使试样中包含的羧基全部成为 H 型羧基，接着以 0.1N NaOH 水溶液按照常规方法求得滴定曲线。由该滴定曲线求出 H 型羧基所消耗的 NaOH 水溶液消耗量(Y[m1])，以下述式算出试样中包含的羧基量。

$$\text{羧基量 [mmol/g]} = 0.1Y/X$$

[0040] [饱和吸湿率]

首先，吸附剂层的饱和吸湿率是指通过以下方法得到的值。向预先测定了重量的铝板（包含底漆处理）(Wp[g]) 上以与实施例同样的方法形成吸附剂层，将该吸附剂负载铝板作为测定试样。将该吸附剂负载铝板以热风干燥机以 120℃干燥 1 小时，测定重量 (Wds[g])，接着将试样在调节温度至 20℃、相对湿度至 65% RH 的恒温恒湿器中放置 16 小时，测定吸湿的试样的重量 (Wws[g])。根据以上的结果，利用下述式算出饱和吸湿率。

$$\text{饱和吸湿率 (重量\%)} = \{(Wws - Wds) / (Wds - Wp)\} \times 100$$

[0041] [吸湿速度]

吸湿速度的测定以下所述进行。对 5×8cm 的铝板使涂布量为 50g/m²地涂布吸附剂层，制成吸湿速度用样品。将得到的样品以 120℃干燥 1 小时后，在 20℃、65% RH 的恒温恒湿器内吸湿 1 分钟。由此时的干燥后、吸湿 1 分钟后的样品重量之差测定吸湿量。

[0042] [由于浸水导致的吸附剂层的残存率（吸附剂层的密合性）]

作为表示吸附剂层对基材的密合性的指标的浸水下的残存率如下测定。向 5×8cm 尺寸的铝板（包含底漆处理）(Wp[g]) 以涂布量 50g/m²地负载吸附剂层，以 120℃进行 1 小时干燥后，测定干燥重量 (Wds1[g])。相对于得到的吸附剂负载铝板，在 50℃水浴中浸渍 1 小时，接着以 120℃、1 小时的条件进行干燥，将该操作重复进行 5 次后，测定干燥重量 (Wds2[g])。根据以上的结果，利用下述式算出残存率。

$$\text{残存率 (\%)} = \{(Wds2 - Wp) / (Wds1 - Wp)\} \times 100$$

该值为表示吸附剂负载铝板的耐水性的数值，该值越大能判断出耐水性越高。另外，综合试验前和试验后的吸附剂层的表面状态按照下述的基准以目视进行评价，也包含吸附剂层的形状维持性，综合地评价耐水性。

◎：无裂纹

○：基本无裂纹

△：存在少量裂纹

×：裂纹多

[0043] [有机高分子系吸附剂颗粒的制造]

将包含丙烯腈 55 份、丙烯酸甲酯 10 份、二乙烯基苯 35 份的单体混合物，添加至包含 0.5 份过硫酸铵的水溶液 300 份中，接着添加焦亚硫酸钠 0.6 份，在带有搅拌机的聚合槽中以 65℃聚合 2 小时。将得到的颗粒 15 份分散在水 85 份中，向其添加氢氧化钠 10 份，以

90℃进行 2 小时水解反应后,进行清洗、脱水、干燥,得到有机高分子系吸附剂颗粒。该颗粒的交联度为 19、平均粒径为 30 μm、羧基量为 6.3mmol/g。

[0044] [实施例 1]

相对于以 120℃干燥 16 小时以上的有机高分子系吸附剂颗粒 100 重量份,添加水 130 重量份、乙醇 127 重量份并搅拌。向该混合液添加作为阳离子性聚合物的水分散型聚氨酯树脂“SUPERFLEX 620”(固体成分 30%、第一工业制药公司制)33 重量份,进行 1 小时搅拌。向其添加稀释至 40%固体成分的水分散型中性聚氨酯树脂“SUPERFLEX E-2000”(固体成分 50%、玻璃化转变温度 -38℃、第一工业制药公司制)77 重量份,进行充分地搅拌,得到涂布液。涂布液中的水的比例相对于有机高分子系吸附剂颗粒 100 重量份为 200 重量份。

[0045] 接着,向铝板以负载量达到 5g/m²地涂布作为阴离子性底漆的阴离子性聚氨酯树脂的 SUPERFLEX 170(第一工业制药公司制)。

在该铝板上使用棒涂机,使上述吸附剂涂布液以表 1 的涂布量进行涂布。涂布后,在室温下进行预干燥后,以 120℃进行 1 小时干燥,得到吸附剂负载铝板。将得到的吸附剂负载铝板的评价结果示于表 1。如表 1 可知,在得到的吸附剂负载铝板中,吸附剂层的裂纹少、在浸水试验后也具有良好的表面状态。

[0046] [实施例 2]

相对于以 120℃干燥 16 小时以上的有机高分子系吸附剂颗粒 100 重量份添加水 105 重量份、乙醇 168 重量份并搅拌。向该混合液添加作为阳离子性聚合物的水分散型聚氨酯树脂“SUPERFLEX 620”(固体成分 30%、第一工业制药公司制)34 重量份,进行 1 小时搅拌。向其添加稀释至 40%固体成分的水分散型中性聚氨酯树脂“SUPERFLEX E-2000”(固体成分 50%、第一工业制药公司制)75 重量份后,添加 10%聚乙烯醇水溶液 30 重量份,进行充分地搅拌,得到涂布液。使用得到的涂布液,以与实施例 1 同样的方法制作吸附剂负载铝板。如表 1 所示,得到的吸附剂负载铝板与实施例 1 同样显示高的密合性,进而在浸水试验后也具有良好的表面状态。另外,在实施例 2 中,即使在涂布量 25/m²的低附着量区间,也为比实施例 1 更好的表面状态,具有高造膜性。

[0047] [实施例 3]

相对于以 120℃干燥 16 小时以上的有机高分子系吸附剂颗粒 100 重量份,添加水 99 重量份、乙醇 160 重量份并搅拌。向该混合液添加 15%聚烯丙基胺水溶液 67 重量份,进行 1 小时搅拌。向其添加稀释至 40%固体成分的水分散型中性聚氨酯树脂“SUPERFLEX E-2000”(固体成分 50%、第一工业制药公司制)75 重量份并充分搅拌,得到涂布液。使用得到的涂布液,以与实施例 1 同样的方法制作吸附剂负载铝板。如表 1 所示,得到的吸附剂负载铝板与实施例 1、2 同样地基本没有涂布干燥后的吸附剂层的裂纹,即使在反复进行了浸水试验的情况下,也不引起吸附剂层的剥离。需要说明的是,反复进行浸水试验时,相比于实施例 1、2,存在吸附剂层容易产生裂纹的倾向,可以认为这是因为水溶性聚合物聚烯丙基胺通过浸水试验从有机高分子系吸附剂颗粒表面脱离。

[0048] [比较例 1]

除了不对铝板进行底漆处理以外,与实施例 1 同样地制作吸附剂负载铝板。如表 1 所示,确认了:得到的吸附剂负载铝板为与实施例 1 基本同等的表面状态,在浸水试验中吸附剂层完全地剥离,未进行阴离子性底漆处理的情况下,吸附剂层与铝板无密合性。

[0049] [比较例 2]

相对于以 120℃干燥 16 小时以上的有机高分子系吸附剂颗粒 100 重量份,添加水 155 重量份、乙醇 135 重量份并搅拌。向该混合液添加稀释至 40% 固体成分的水分散型中性聚氨酯树脂“SUPERFLEX E-2000”(固体成分 50%、第一工业制药公司制)75 重量份,得到涂布液。与实施例 1 同样地将涂布液中的水的比例相对于有机高分子系吸附剂颗粒 100 重量份设为 200 重量份。使用得到的涂布液,按照实施例 1 制作吸附剂负载铝板。如表 1 所示,比较例 2 中得到的吸附剂负载铝板未使用阳离子性聚合物,因此干燥时工序中观察到多处吸附剂层的裂纹。另外,观察到通过反复浸水试验,进而吸附剂层变脆并从基材脱落。

[0050] [比较例 3]

相对于以 120℃干燥 16 小时以上的有机高分子系吸附剂颗粒 100 重量份,添加水 130 重量份、乙醇 103 重量份并搅拌。向其添加作为阳离子性聚合物的水分散型聚氨酯树脂“SUPERFLEX 620”(固体成分 30%、第一工业制药公司制)100 重量份,进行 1 小时搅拌,得到涂布液。使用得到的涂布液,按照实施例 1 制作吸附剂负载铝板。如表 1 所示,以比较例 3 得到的吸附剂负载铝板与实施例 1 同样地,在涂布干燥时刻的吸附剂层的表面状态是良好的,但是通过反复浸水试验,观察到有机高分子系吸附剂颗粒从吸附剂层脱落。认为这是因为不添加粘结剂树脂而仅存在阳离子性聚合物的情况下,有机高分子系吸附剂颗粒之间结合的力弱。

[0051] [表 1]

	吸附剂层的 表面状态	涂布量 (g/m ²)	饱和吸湿 率(%)	吸湿速度 (g)	5次浸水后	
					残存率(%)	表面状态
实施例 1	○	25	38.8	0.018	94.2	△
	◎	50	39.2	0.021	96	○
	◎	100	39.1	0.021	96.2	○
实施例 2	◎	25	39.1	0.018	96.7	○
	◎	50	38.5	0.021	96.3	○
	◎	100	39.2	0.014	95.9	○
实施例 3	○	50	38.7	0.022	94.2	△
比较例 1	◎	50	38.8	0.022	浸水时吸附剂层剥离	
比较例 2	×	50	40.4	0.022	92.1	×
比较例 3	○	50	38.5	0.011	吸附剂颗粒脱落	