

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6094745号  
(P6094745)

(45) 発行日 平成29年3月15日(2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日(2017.2.24)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>B 0 1 J</b>	<b>20/26</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	20/26	A
<b>F 2 8 F</b>	<b>1/32</b>	<b>(2006.01)</b>	F 2 8 F	1/32	G
<b>B 0 1 D</b>	<b>53/28</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D	53/28	
<b>B 0 1 J</b>	<b>20/32</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	20/32	
<b>C 0 9 D</b>	<b>175/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D	175/04	

請求項の数 7 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-57598 (P2013-57598)	(73) 特許権者	000004053
(22) 出願日	平成25年3月21日(2013.3.21)		日本エクスラン工業株式会社
(65) 公開番号	特開2014-180637 (P2014-180637A)		大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(43) 公開日	平成26年9月29日(2014.9.29)	(72) 発明者	竹下 悠史
審査請求日	平成28年1月7日(2016.1.7)		岡山県岡山市東区金岡東町三丁目3番1号
			日本エクスラン工業株式会社西大寺工場内
		審査官	松村 真里

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 収着剤塗工液、該収着剤塗工液を塗布してなる収着剤担持金属板および該収着剤担持金属板を有する熱交換器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボキシル基および架橋構造を有する有機高分子よりなる有機高分子系収着剤粒子、該収着剤の表面に付着しているカチオン性ポリマー、バインダー樹脂、アルコールおよび水を含有する収着剤塗工液。

【請求項2】

100重量部の有機高分子系収着剤に対して、100～500重量部の水を含有することを特徴とする請求項1に記載の収着剤塗工液。

【請求項3】

カチオン性ポリマーがカチオン性ウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の収着剤塗工液。

【請求項4】

バインダー樹脂が中性ウレタン樹脂または弱アニオン性ウレタン樹脂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収着剤塗工液。

【請求項5】

ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の収着剤塗工液。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の収着剤塗工液を塗布してなる収着剤層を金属板上に有する収着剤担持金属板であり、かつ、収着剤層と金属板の間にアニオン性プライマー層を有

10

20

することを特徴とする収着剤担持金属板。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の収着剤担持金属板を有する熱交換器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、収着剤塗工液、該収着剤塗工液を塗布してなる収着剤担持金属板および該収着剤担持金属板を有する熱交換器に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、吸着剤を担持させた金属板の用途としては、吸着式冷凍機や吸着式空調機などの吸着式熱交換器が知られている。この種の吸着熱交換器は、例えば、特許文献 1 及び 2、3 に開示されている。

【0003】

上記吸着式熱交換器の金属基材に担持されている吸着剤として、特許文献 1 ではシリカゲルやゼオライト等の無機系吸着剤を用い、特許文献 2、3 では高分子収着剤が用いられている。

【0004】

特許文献 2、3 で開示されている有機高分子系収着剤は、吸放湿することで、膨潤、収縮する特性を持っている。この柔軟な構造のため、無機系材料にみられる吸放湿を繰り返すことでの構造破壊による吸湿性能の低下が引き起こされることがない。また、無機系収着剤に比べ多量の水を吸収することができる。

【0005】

しかし、有機高分子系収着剤は水を含むことで膨潤する特性を持っているため、水を多く含む溶媒を用いて塗工液を調合し、収着剤塗膜を作製しようとする時、乾燥時に有機高分子系収着剤の膨潤から収縮状態への体積変化によって形成した収着剤塗膜にひび割れが生じる問題がある。また、基材との密着性も悪く、水没などの条件下では、収着剤塗膜が剥離してしまうといった問題があった。前者の問題に対し、特許文献 3 では、アルコール溶媒主溶媒に用い有機高分子系収着剤を収縮状態で熱交換器に担持する方法が開示されている。しかしながら、スラリー中の水分量を厳密にコントロールしなければならないといったことがある。また、この例では担持する基材への密着性に関する問題について議論されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 5 - 3 2 2 3 6 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 6 - 2 0 0 8 5 0 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 0 - 2 7 0 9 7 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

以上のように、有機高分子系収着剤を用いた収着剤担持金属板においては、収着剤層のひび割れや剥離といった問題があった。本発明は、かかる従来技術の現状に鑑みて創案されたものであり、その目的はひび割れや剥離の問題の発生しない収着剤塗工液及び、該塗工液を塗布してなる金属板、更には熱交換器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討を進めた結果、水を多く含む溶媒系で、有機高分子系収着剤と反対の電荷を持つカチオン性ポリマーを存在させることにより上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

10

20

30

40

50

## 【0009】

即ち、本発明は以下の手段により達成される。

(1) カルボキシル基および架橋構造を有する有機高分子よりなる有機高分子系収着剤粒子、該収着剤の表面に付着しているカチオン性ポリマー、バインダー樹脂、アルコールおよび水を含有する収着剤塗工液。

(2) 100重量部の有機高分子系収着剤に対して、100～500重量部の水を含有することを特徴とする(1)に記載の収着剤塗工液。

(3) カチオン性ポリマーがカチオン性ウレタン樹脂であることを特徴とする(1)または(2)に記載の収着剤塗工液。

(4) バインダー樹脂が中性ウレタン樹脂または弱アニオン性ウレタン樹脂であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の収着剤塗工液。

(5) ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の収着剤塗工液。

(6) (1)～(5)のいずれかに記載の収着剤塗工液を塗布してなる収着剤層を金属板上に有する収着剤担持金属板であり、かつ、収着剤層と金属板の間にアニオン性プライマー層を有することを特徴とする収着剤担持金属板。

(7) (6)に記載の収着剤担持金属板を有する熱交換器。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明を使用することで、水を多く含む溶媒系でも、形成する収着剤層の割れを抑えるために使用するバインダーの量を少なくすることができ、結果としてバインダー成分による有機高分子系収着剤粒子の吸湿量や吸湿速度の低下を抑制することができる。このため、長時間多量に吸湿させるパッチ式の除湿システムや短時間で吸放湿を繰り返すデシカントローターなどに有効である。さらには、有機高分子系収着剤粒子表面の水和を低減することで、バインダーとの密着性や基材との密着性が向上し、より均質な収着剤層を形成することが出来る。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

## 収着剤について

本発明に採用する有機高分子系収着剤粒子は、分子中にカルボキシル基を含み、かつ架橋構造を有するものである。有機高分子系収着剤粒子中に存在するカルボキシル基は、空気中の水分を化学的に吸着する特性を持っている。カルボキシル基は塩型であることが好ましく、また、対をなすカチオンには特に限定はなく、例えばLi、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属、Cu、Zn、Al、Mn、Ag、Fe、Co、Ni等のその他の金属、NH<sub>4</sub>、アミン等の有機の陽イオン等を挙げることも出来る。なかでも吸放湿速度の観点からアルカリ金属やアルカリ土類金属の陽イオンであることが好ましい。

## 【0012】

カルボキシル基量としては、好ましくは1～10mmol/g、より好ましくは3～10mmol/gである。カルボキシル基量が1mmol/g未満の場合には十分な吸放湿性能が得られないことがあり、10mmol/gを超える場合には有機高分子系収着剤粒子が吸水し大きく膨潤したゲル状態になり、さらには得られる収着剤層において膨潤収縮による体積変化が非常に大きくなることで、収着剤層の耐久性が不十分となる。ここで、カルボキシル基量は、架橋構造を有する収着剤が塩型のカルボキシル基を含む場合には、該ポリマーのカルボキシル基を全て酸型としたときのポリマー重量に対するカルボキシル基のmol量を表すものである。

## 【0013】

また、有機高分子系収着剤粒子が有する架橋構造は、吸湿、あるいは吸水した際におこる粒子の膨潤を低減するものである。かかる架橋構造としては、吸湿、放湿に伴い物理的、化学的に変性をうけない限りにおいては特に限定はなく、共有結合による架橋、イオン架

10

20

30

40

50

橋、ポリマー分子間相互作用または結晶構造による架橋等いずれの構造のものでもよい。中でも、強固で安定という観点から共有結合による架橋構造がもっとも好ましい。

【0014】

有機高分子系収着剤粒子の架橋度については限定するものではないが、有機高分子系収着剤粒子が吸水、あるいは吸湿する際の膨潤を抑えるために後述する製造方法にあるように、架橋構造を架橋モノマーの共重合により導入する場合、下記式で算出される架橋度が8以上であることが好ましい。

$$\text{架橋度} = \text{架橋モノマー}(\text{mol}) / \text{全モノマー}(\text{mol}) \times 100$$

【0015】

また、本発明に採用する有機高分子系収着剤粒子の粒子径としては1～60 μmであることが好ましい。なかでも、粒子径が5～50 μmものが好ましい。粒子径が小さすぎると、それぞれの粒子を結合させるためのバインダー樹脂の量が増加してしまうことで、粒子をバインダー樹脂の被膜が覆ってしまうこととなり、結果として吸湿速度の低下を引き起こす。一方、粒子径が大きすぎると、塗工液中での溶媒に対する粒子の分散性が低下し、均質な塗工が困難となり、また、有機高分子系収着剤粒子の表面積低下による吸湿性能低下が生じてしまう。

【0016】

以上に述べてきた架橋構造を有する有機高分子系収着剤粒子の製造方法としては、以下のような方法を例示することができる。

(1) カルボキシル基を有するモノマーと架橋モノマーの共重合する方法

(2) カルボキシル基を誘導できるモノマーと架橋モノマーの共重合体を加水分解する方法

(3) カルボキシル基を有するポリマーを反応性架橋剤によって架橋する方法

(4) カルボキシル基を誘導できる官能基を持ったポリマーを反応性架橋剤によって架橋し、加水分解する方法

【0017】

(1)の方法において、カルボキシル基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸等のカルボン酸基を有する単量体や、これら単量体のカルボン酸塩等が挙げられる。

【0018】

(2)の方法において、カルボキシル基を誘導できるモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基を有する単量体；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸等のカルボン酸基を有する単量体の無水物やエステル誘導体、アミド誘導体等を挙げることができる。これらのモノマーの有する官能基は加水分解を受けることによりカルボキシル基に変換される。

【0019】

また、架橋モノマーについては、分子中に2重結合を2つ以上もったモノマーであれば特に限定はなく、例えばグリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の架橋性ビニル化合物を挙げることができる。なかでもトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミドによる架橋構造は、それらを含含有してなる架橋共重合体に施すカルボキシル基を導入するための加水分解等の際にも化学的に安定であるため、加水分解工程を経てカルボキシル基を得る場合の使用では望ましい。

【0020】

また、加水分解については、共重合により得られた架橋共重合体を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物やアンモニア等の塩基性水溶液中で加熱処理する方法などを採用することができる。ここで、加水分解により生成される

10

20

30

40

50

カルボキシル基は、加水分解に用いる薬剤に対応する陽イオンと塩を形成するので、所望の塩型も考慮して加水分解に用いる薬剤を選定することが望ましい。なお、加水分解後に酸による処理や金属塩水溶液による処理を行うことによって、カルボキシル基の塩型を変えることも可能である。

#### 【0021】

また、(4)の方法において、カルボキシル基を誘導できる官能基を持ったポリマーは、例えば上述したカルボキシル基を誘導できるモノマーと反応性架橋剤と反応できる官能基を有するモノマーを共重合することによって得ることができる。反応性架橋剤と反応できる官能基を有するモノマーは、用いる反応性架橋剤の種類に応じて選択することになる。具体的な方法としては、例えば、ニトリル基を有するビニルモノマーの含有量が50重量%以上よりなるニトリル系重合体において、ニトリル基と、ヒドラジン系化合物、ポリアミンあるいはホルムアルデヒドなどを反応させて架橋し、架橋に関与しなかったニトリル基などを上記(2)の方法と同様に加水分解する方法などを挙げることができる。

10

#### 【0022】

##### カチオン性ポリマーについて

カチオン性ポリマーは、分子中に少なくとも一つ以上の1～3級アミノ基、もしくは4級アンモニウム基を有し、水溶液中においてポリマー鎖がイオン化することでプラスに帯電することのできるポリマーである。このプラスに帯電したポリマーが、アニオン性ポリマーである有機高分子系収着剤粒子の表面にイオニックに結合し、その結果として有機高分子系収着剤粒子表面の水和を低減し、バインダー樹脂成分との密着性も向上することができると考えられる。

20

#### 【0023】

カチオン性ポリマーは有機高分子系収着剤粒子表面を覆うことで、該粒子の水和を低減し、かつバインダー樹脂と該粒子の密着性を向上させる役割を担うことから、水溶液中でプラスに帯電しやすい、4級アンモニウム基を官能基に持っているものが好ましい。また、カチオン性ポリマーが水溶性もしくは再分散性を有するものである場合は、収着剤層の耐水性が懸念されるため、乾燥した後に水に再分散しない水系エマルジョンであることが好ましい。なかでも、バインダー樹脂との密着性、透湿性に優れるカチオン性ウレタン樹脂が好ましい。

30

#### 【0024】

カチオン性ポリマーの添加量は収着剤100重量部に対して、1～30重量部あり、5～20重量部であることが特に好ましい。添加量が少なくなると密着性の低下が引き起こされ、逆に添加量が多くなると有機高分子系収着剤粒子の割合が減少するため、形成した収着剤層の吸湿速度の低下が引き起こされる。

#### 【0025】

##### バインダーについて

カチオン性ポリマーのみでは、有機高分子系収着剤粒子同士を結合する力が弱く、形成される収着剤層が脆くなり、水没などの条件下で収着剤層の維持が困難な場合がある。このため、バインダー樹脂は、有機高分子系収着剤粒子とカチオン性ポリマーとの密着性を持ち、また、金属板上に塗布されたプライマー層との密着性を有するものであることが好ましい。更にこのバインダー樹脂は、形成された収着剤層中における有機高分子系収着剤粒子の乾燥時の収縮と湿潤時の膨潤に対する体積変化に追従できるものが好ましく、かかる観点からガラス転移点が50以下であるものが好ましい。このようなバインダー樹脂となりうる樹脂として、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられ、塗工液中でカチオン性ポリマーと凝集体を形成しにくいといった観点から、中性、あるいは弱アニオン性の樹脂が好ましい。中でも密着性、透湿性に優れ、塗工液中での分散性が良い水系ウレタン樹脂が特に好ましい。

40

#### 【0026】

バインダー樹脂の割合は有機高分子系収着剤粒子100重量部に対し、20～100重量部あり、30～50重量部であることが特に好ましい。バインダー樹脂の割合が多すぎる

50

と有機高分子系収着剤粒子を覆うバインダー樹脂部分が多くなってしまい吸湿速度の低下を引き起こす場合があり、少なすぎると収着剤層の割れや密着性の低下を引き起こす場合がある。

#### 【0027】

収着剤塗工液の塗布量を少なくすると均質な収着剤層形成が困難になるが、バインダー樹脂にポリビニルアルコールのような接着性、造膜性の良いポリマーを添加することで、収着剤塗工液の造膜性を向上させることができる。ポリビニルアルコールを用いる場合であれば、その添加量は有機高分子系収着剤粒子100重量部に対し1～10重量部であり、好ましくは2～8重量部である。添加量が多すぎると収着剤塗工液の粘度が高くなりすぎ塗布が困難となったり、吸湿速度が低下したりすることがあり、逆に少なすぎると造膜性向上の効果が十分に得られない場合がある。

10

#### 【0028】

##### アルコールおよび水について

アルコール溶媒は、収着剤塗工液の希釈、脱泡、乾燥速度の向上を主な目的として添加されるものである。収着剤塗工液を調合する際に用いられるアルコールの種類については特に限定しないが、高級アルコールになるほど水分散している樹脂が溶解されやすく、塗工液の粘度が増加して塗工性が悪くなる可能性があるため、低級アルコールであるエタノール、メタノールを主成分とした構成にするのが好ましく、さらに基材との濡れ性を考慮するとエタノールを主成分にすることが好ましい。

#### 【0029】

また、収着剤塗工液中におけるアルコールの含有率は有機高分子系収着剤粒子100重量部に対し、20～500重量部であり、特に100～300重量部あることが好ましい。一方、収着剤塗工液中に含まれる水は、カチオン性ポリマーおよびバインダー樹脂成分から由来のものと、収着剤塗工液を調整する際に添加する水の合計が収着剤100重量部に対し100～500重量部であり、好ましくは100～300重量部である。収着剤塗工液中に含まれる水が多すぎると、基材との密着性の低下、乾燥速度の低下、2度塗り以上の塗布の際に、先に担持されている収着剤層が吸水し、膨潤することで液切れが困難になってくるといった問題が生じる。

20

#### 【0030】

##### 塗工液について

本発明の収着剤塗工液は上述してきた有機高分子系収着剤粒子、カチオン性ポリマー、バインダー樹脂、水、アルコールを必須成分としてなるものである。また、前記必須成分のほかに吸湿性能を阻害しない限りは、抗菌剤、防腐剤などが添加されていてもよい。収着剤塗工液の調合方法としては、水とアルコールからなる分散媒に有機高分子系収着剤粒子を分散させ、次いでカチオン性ポリマーを添加し十分攪拌した後、バインダー樹脂を添加して調合する方法が挙げられる。その他添加剤を用いる場合は、前述の調合後などにこれらを添加することができる。

30

#### 【0031】

##### 金属板について

金属板の材質は特に限定するものではなく、アルミニウム板、鉄板、ステンレス板、銅板などが挙げられる。収着剤層を担持した金属板を熱交換器などに使用する場合においては、熱伝導率の高さや軽量で安価であることなどからアルミニウム板を用いることが特に好ましい。上述した収着剤塗工液の塗布方法に関しては、含浸からの遠心分離、バーコーダー、ブレードなどを使用しての塗布、あるいは、収着剤塗工液の噴霧方法が挙げられる。塗布量については特に限定しないが、塗布量が多すぎると収着剤層の割れが発生しやすくなることや、逆に少なすぎると均質な収着剤層形成が困難になるため、塗布量、すなわち乾燥後の担持量としては20～200 g/m<sup>2</sup>が好ましく、50～150 g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

40

#### 【0032】

##### アニオン性プライマー層について

50

アニオン性プライマー層は、金属板への収着剤層の密着性を向上させるものである。すなわち、金属板上にアニオン性プライマー層を有していない場合では、収着剤塗工液に対する濡れ性が乏しく、均一な塗布が困難である。さらに、形成された収着剤層と金属板との密着性も低くなる。

【0033】

また、アニオン性プライマー層を有する金属板であっても、収着剤塗工液にカチオン性ポリマーの添加が行われていない場合、金属板と収着剤層の密着性は大幅に低下することから、収着剤層とアニオン性プライマー層は電気的引力によって密着性の発現しているものと想定される。

【0034】

金属板上にアニオン性プライマー層を形成させる方法としては、特に限定はなく、塗布などの方法を採用することができる。ここで、金属板に塗布するアニオン性プライマーは金属板表面全体を覆うように塗布されていることが望ましく、その塗布量としては、好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ である。

【0035】

かかるアニオン性プライマー層を形成するアニオン性プライマーとしては、金属板への密着性と収着剤層との密着性を兼ね備え、さらに、耐水性、耐食性を持ち合わせていることが好ましい。具体的にはウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【0036】

熱交換器について

本発明の熱交換器としては、例えば、上記方法にて作製された収着剤担持金属板をフィンに加工し、これを他の部材とともに組み立てた熱交換器、あるいは、形状が完成された熱交換器に上記方法で収着剤層を担持させた熱交換器などを挙げることができる。かかる熱交換器の形状としては、特に限定がなく、例えば、コルゲート加工された金属板を巻き取って得られるロータ型や積層して得られるブロック型、あるいは $0.5 \sim 5.0 \text{ mm}$ の間隔で配列された多数のフィンに伝熱管を貫通させた構造などが挙げられる。

【実施例】

【0037】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量基準で示す。まず、各特性の評価方法および評価結果の表記方法について説明する。

【0038】

[平均粒子径]

島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置「SALD-200V」を使用して水を分散媒として測定し、体積基準で表した粒子径分布から、平均粒子径を求めた。

【0039】

[カルボキシル基量]

十分乾燥した試料 $1 \text{ g}$ を精秤し( $X [\text{g}]$ )、これに $200 \text{ ml}$ の水を加えた後、 $50$ に加温しながら $1 \text{ N}$ 塩酸水溶液を添加して $\text{pH} 2$ とすることで、試料に含まれるカルボキシル基を全て $\text{H}$ 型カルボキシル基とし、次いで $0.1 \text{ N}$   $\text{NaOH}$ 水溶液で常法に従って滴定曲線を求めた。該滴定曲線から $\text{H}$ 型カルボキシル基に消費された $\text{NaOH}$ 水溶液消費量( $Y [\text{ml}]$ )を求め、次式によって試料中に含まれるカルボキシル基量を算出した。

カルボキシル基量  $[\text{mmol/g}] = 0.1 Y / X$

【0040】

[飽和吸湿率]

まず、収着剤層の飽和吸湿率とは、次の方法により得られた値をいう。あらかじめ重量を測定したアルミニウム板(プライマー処理を含む)( $W_p [\text{g}]$ )に、実施例と同様の方法で収着剤層を形成し、該収着剤担持アルミニウム板を測定試料とする。該収着剤担持アルミニウム板を熱風乾燥機で $120$ 、 $1$ 時間乾燥し重量を測定する( $W_{ds} [\text{g}]$ )、

10

20

30

40

50

次に試料を温度 20 で相対湿度 65% RH に調整された恒温恒湿器に 16 時間放置し、吸湿した試料の重量を測定する ( $Wws [g]$ )。以上の結果をもとに、飽和吸湿率を次式により算出する。

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

【0041】

[ 吸湿速度 ]

吸湿速度の測定は次の通りに行った。5 × 8 cm のアルミニウム板へ収着剤層を塗布量 50 g / m<sup>2</sup> になるように塗布し、吸湿速度用サンプルとした。得られたサンプルを 120 で 1 時間乾燥した後、20、65% RH の恒温恒湿器内で 1 分間吸湿させる。このときの乾燥後、1 分間吸湿後のサンプル重量の差から吸湿量を測定した。

【0042】

[ 水没による収着剤層の残存率 (収着剤層の密着性) ]

収着剤層の基材に対する密着性を表す指標としての水没における残存率は、次の通り測定する。5 × 8 cm サイズのアルミニウム板 (プライマー処理を含む) ( $Wp [g]$ ) へ収着剤層を塗布量 50 g / m<sup>2</sup> になるように担持し、120、1 時間乾燥させた後、乾燥重量を測定する ( $Wds1 [g]$ )。得られた収着剤担持アルミニウム板に対して、50 水浴に 1 時間浸漬し、次いで 120、1 時間の条件で乾燥を行う操作を 5 回繰り返して行った後、乾燥重量を測定する ( $Wds2 [g]$ )。以上の結果をもとに、残存率を次式により算出する。

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

この値は、収着剤担持アルミニウム板の耐水性を表わす数値であり、この値が大きいほうが、耐水性が高いと判断できる。また、併せて試験前および試験後の収着剤層の表面状態を下記の基準に従って目視で評価し、収着剤層の形状維持性も含め、総合的に耐水性を評価した。

○ : 割れない

○ : 割れがほとんどない

○ : 割れが少し存在する

x : 割れが多い

【0043】

[ 有機高分子系収着剤粒子の製造 ]

アクリロニトリル 55 部、アクリル酸メチル 10 部、ジビニルベンゼン 35 部からなるモノマー混合物を、0.5 部の過硫酸アンモニウムを含む水溶液 300 部に添加し、次いでピロ亜硫酸ナトリウム 0.6 部を加え、攪拌機つきの重合槽で 65、2 時間重合した。得られた粒子 15 部を水 85 部中に分散し、これに水酸化ナトリウム 10 部を添加し、90 で 2 時間加水分解反応を行った後、洗浄、脱水、乾燥を行い、有機高分子系収着剤粒子を得た。該粒子の架橋度は 19、平均粒子径は 30 μm、カルボキシル基量は 6.3 mmol / g であった。

【0044】

[ 実施例 1 ]

120 で 16 時間以上乾燥させた有機高分子系収着剤粒子 100 重量部に対し、水を 130 重量部、エタノールを 127 重量部加え攪拌する。この混合液にカチオン性ポリマーとして水分散型ウレタン樹脂、スーパーフレックス 620 (固形分 30%、第一工業製薬製) を 33 重量部加えて一時間攪拌を行った。これに 40% 固形分に希釈した水分散型中性ウレタン樹脂、スーパーフレックス E-2000 (固形分 50%、ガラス転移点 - 38、第一工業製薬製) を 77 重量部添加し、十分に攪拌を行い、塗工液を得た。塗工液中の水の割合は、有機高分子系収着剤粒子 100 重量部に対し、200 重量部であった。

【0045】

次に、アルミニウム板にアニオン性プライマーとしてアニオン性ウレタン樹脂であるスーパーフレックス 170 (第一工業製薬製) を担持量 5 g / m<sup>2</sup> になるよう塗布を行った。該アルミニウム板上にバーコーダーを用いて上記収着剤塗工液を表 1 の塗布量になるよう

10

20

30

40

50



に塗布を行った。塗布後、室温で予備乾燥を行った後、120 で1時間乾燥を行い、収着剤担持アルミニウム板を得た。得られた収着剤担持アルミニウム板の評価結果を表1に示す。表1からわかるように、得られた収着剤担持アルミニウム板においては、収着剤層の割れが少なく、水没試験後でも良好な表面状態を有するものであった。

【0046】

[実施例2]

120 で16時間以上乾燥させた有機高分子系収着剤粒子100重量部に対し、水を105重量部、エタノールを168重量部加え攪拌する。この混合液にカチオン性ポリマーとして水分散型ウレタン樹脂、スーパーフレックス620(固形分30%、第一工業製薬製)を34重量部加えて1時間攪拌を行った。これに40%固形分に希釈した水分散型中性ウレタン樹脂、スーパーフレックスE-2000(固形分50%、第一工業製薬製)を75重量部添加した後、10%ポリビニルアルコール水溶液を30重量部加え、十分に攪拌を行い、塗工液を得た。得られた塗工液を用い、実施例1と同様の方法で収着剤担持アルミニウム板を作製した。表1に示すように得られた収着剤担持アルミニウム板は、実施例1と同様に高い密着性を示し、さらに水没試験後においても良好な表面状態を有するものであった。また、実施例2では、塗布量 $25/m^2$ の低付着量領域においても、実施例1よりも表面状態が良好であり、高い造膜性を有するものであった。

【0047】

[実施例3]

120 で16時間以上乾燥させた有機高分子系収着剤粒子100重量部に対し、水を99重量部、エタノールを160重量部加え攪拌する。この混合液に15%ポリアリルアミン水溶液を67重量部加えて一時間攪拌を行った。これに40%固形分に希釈した水分散型中性ウレタン樹脂、スーパーフレックスE-2000(固形分50%、第一工業製薬製)を75重量部添加し十分攪拌を行い、塗工液を得た。得られた塗工液を用い、実施例1と同様の方法で収着剤担持アルミニウム板を作製した。表1に示すように、得られた収着剤担持アルミニウム板は、実施例1、2と同様に塗布乾燥後の収着剤層の割れはほとんどなく、水没試験を繰り返した場合でも収着剤層の剥離を起こさないものであった。なお、水没試験を繰り返すと、実施例1、2に比べて収着剤層に割れが生じやすくなる傾向となったが、これは、水溶性ポリマーであるポリアリルアミンが水没試験によって有機高分子系収着剤粒子表面から脱離したためと考えられる。

【0048】

[比較例1]

アルミニウム板をプライマー処理しない以外は、実施例1と同様にして収着剤担持アルミニウム板を作製した。表1に示すように、得られた収着剤担持アルミニウム板は実施例1とほぼ同等の表面状態であったが、水没試験では収着剤層が完全に剥離し、アニオン性プライマー処理を行わない場合では収着剤層とアルミニウム板とは密着性がないことが確認された。

【0049】

[比較例2]

120 で16時間以上乾燥させた有機高分子系収着剤粒子100重量部に対し、水を155重量部、エタノールを135重量部加え攪拌する。この混合液に40%固形分に希釈した水分散型中性ウレタン樹脂、スーパーフレックスE-2000(固形分50%、第一工業製薬製)を75重量部添加し、塗工液を得た。実施例1と同様に塗工液中の水の割合は、有機高分子系収着剤粒子100重量部に対し、200重量部とした。得られた塗工液を用い、実施例1に従って収着剤担持アルミニウム板を作製した。表1に示すように、比較例2で得られた収着剤担持アルミニウム板は、カチオン性ポリマーを用いていないため、乾燥時工程において収着剤層の割れが多数観測された。また、水没試験を繰り返すことにより、さらに収着剤層が脆くなり、基材からの脱落が観測された。

【0050】

[比較例3]

120 で16時間以上乾燥させた有機高分子系収着剤粒子100重量部に対し、水を130重量部、エタノールを103重量部加え攪拌する。これにカチオン性ポリマーとして水分散型ウレタン樹脂、スーパーフレックス620（固形分30%、第一工業製薬製）を100重量部加えて一時間攪拌を行い、塗工液を得た。得られた塗工液を用い、実施例1に従って収着剤担持アルミニウム板を作製した。表1に示すように、比較例3で得られた収着剤担持アルミニウム板は、実施例1と同様に、塗布乾燥時点での収着剤層の表面状態は良好であったが、水没試験を繰り返すことにより、収着剤層から有機高分子系収着剤粒子の脱落が観測された。これは、バインダー樹脂を加えず、カチオン性ポリマーのみでは有機高分子系収着剤粒子同士を結合する力が弱いためであると思われる。

【0051】

【表1】

	収着剤層の 表面状態	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	飽和吸湿 率(%)	吸湿速度 (g)	5回水没後	
					残存率(%)	表面状態
実施例1	○	25	38.8	0.018	94.2	△
	◎	50	39.2	0.021	96	○
	◎	100	39.1	0.021	96.2	○
実施例2	◎	25	39.1	0.018	96.7	○
	◎	50	38.5	0.021	96.3	○
	◎	100	39.2	0.014	95.9	○
実施例3	○	50	38.7	0.022	94.2	△
比較例1	◎	50	38.8	0.022	水没時収着剤層剥離	
比較例2	×	50	40.4	0.022	92.1	×
比較例3	○	50	38.5	0.011	収着剤粒子脱落	

10

20

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>C 0 9 D</b>	<b>7/12</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 9 D</b>	<b>7/12</b>	
<b>B 3 2 B</b>	<b>15/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 3 2 B</b>	<b>15/08</b>	<b>D</b>
			<b>B 3 2 B</b>	<b>15/08</b>	<b>G</b>

(56)参考文献 特開2006-200850(JP,A)  
 特許第3017584(JP,B2)  
 特開2010-270972(JP,A)  
 特開2002-263566(JP,A)  
 特開平09-094916(JP,A)  
 特開2001-342438(JP,A)  
 特開2009-256495(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4  
 B 0 1 D 5 3 / 2 6 - 5 3 / 2 8