

リサイクル適合型新規塗料

Epock-making Paints Applicable to Recycle Systems



技術研究所
中山 雍晴
Yasuharu
NAKAYAMA

SAMMARY

A novel paint redissolvable after use was studied to make recycle or reuse of painted materials easy. Herein, a crosslinking reaction between carbonyl and hydrazide was introduced. The paint is applicable to all types of materials including plastics, and has high hardness and excellent toughness because of its high crosslinkability at ambient temperature.

Though the crosslinking bond is stable under natural condition, it is easily decomposed under special artificial conditions, in which the three essential components, a miscible solvent (diluent for the resin), water (reactive material) and an acid (catalyst), share each role of them. Generally the molecular weight of resins of the crosslinkable paints is very small, so the paint film immediately dissolves after the decomposition of crosslinking bond.

If the three components are appropriately chosen, the decomposing rates will be quite large, so the paint film will complete breaking up before the dissolution of a thermoplastic substrate, is initiated.

要 旨

被塗物のリサイクルを容易にするために、使用後に溶解除去可能な新しい塗料を設計した。カルボニル基とヒドラジド基の反応を利用した常温架橋可能な塗料で、プラスチックを初めあらゆる素材に適用出来、優れた硬度・物性を持っている。

この架橋結合は自然界に存在する環境下では安定であるが、樹脂を溶かす溶剤、反応物の水、反応触媒である酸の3つが揃った人工的な特殊環境下において容易に解離する。架橋硬化型樹脂の分子量は一般的に小さく、架橋切断後の塗膜は容易に溶解して除去出来る。

3成分を適性に組み合わせた塗膜溶解除去液を使用すれば、架橋切断速度は非常に速くなり、熱可塑性プラスチックが溶解を始める前に脱塗膜を完了することが出来る。

1. はじめに

省資源のためにリサイクルは最も有力な手段である。塗料に関係するリサイクルには図1に示す三つがある。非塗着塗料のリサイクルは良く研究され一部は実用化している。金属・プラスチック・木材など被塗物マテリアルのリサイクルはより重要であり、その妨げとなっている塗膜を剥がす方法が種々研究されている。さらに、全マテリアルの再利用完結のためには剥がした塗料マテリアルのリサイクルも必要である。

後者二つのリサイクルに関しては脱塗膜がキーポイントであり、従来は塗装した使用済み製品に、強い力を加えることや高温に加熱するといった手段で対応してきた。しかし、この方法ではエネルギーの浪費や素材の破壊が著しく経済性・資源保全に問題がある。

本報ではこの問題を解決するために発想を転換し、既存の塗料の脱塗膜手段を探索するのではなく、脱塗膜が簡単に出来るリサイクル適合型新規塗料の開発を行った。

本塗料のコンセプトは次の4点である。

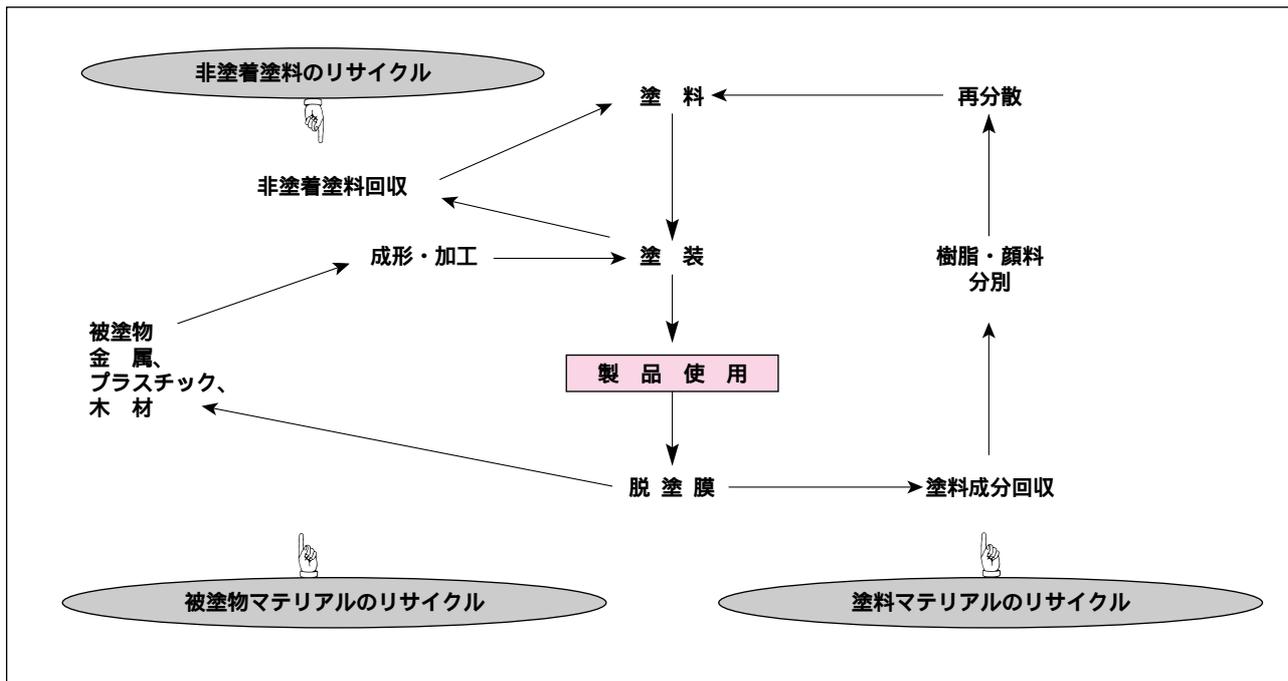
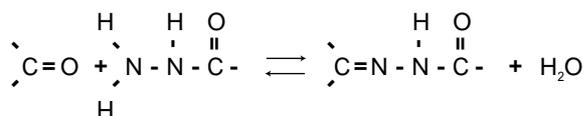


図1 製品のリサイクルにおける材料の流れ

- 1) 被塗材がプラスチックである場合も視野に入れて常温乾燥可能な塗料とする。
- 2) 硬度・物性を重視して架橋型塗料とする。
- 3) 使用中の性能劣化がないように、自然界にない特定条件下でしか分解しない架橋結合を採用する。
- 4) 省力的に大量の脱塗膜処理を可能にするために、架橋結合は人工的に作った特別な条件下で簡単に切断し、塗膜は溶解除去出来るようにする。

この目的には次に示すカルボニル基とヒドラジド基の架橋反応が適する。この反応は常温で進行し、酸触媒の存在に



よって促進される。また、この反応は可逆反応であって、架橋結合と水の量が増えると逆反応が起こり平衡に達する。酸は逆反応の触媒としても作用する。

実際の塗膜は親油性であって塗膜内に存在する水の量は少なく、平衡は右に偏っている。したがって塗膜中では、多量の架橋結合と僅かに残ったカルボニル基とヒドラジド基の間で平衡が保たれている。カルボニル基とヒドラジド基は化学的に安定であり変化しないので、そのままの状態に安定に存在し続けることができる。この平衡状態に樹脂を溶解する溶剤と水を加えると、二つの官能基濃度は薄まると同時に水の塗膜への浸透も容易になるために平衡は左に偏る。更に、この場に強い酸が存在すると反応が速まり、実用的な速度で塗膜を溶解する事が出来るようになる¹⁾。

本塗料用樹脂の架橋前の分子量は一般の架橋型塗料と同じように小さいため、架橋が切断された塗膜は低温・短時間の内に溶解し脱塗膜するので、被塗物は劣化することなく速やかにリサイクルに回す事が出来る。被塗物が熱可塑性プラスチックである場合にも、プラスチックの分子量は大きく、溶けるのに時間が掛かるので、プラスチックが溶ける前に塗膜のみを溶解することが出来る²⁾。

2. 実験

2.1 樹脂の合成

カルボニル基を持つモノマーには全て図2に示したダイアセトンアクリルアミド (DAAm) を使用した。

アニオン系のCC-183樹脂の合成は、表1に示したアクリル酸 (AAc) を含むモノマー混合物 100部(重量部、以下同じ)に 1.5部のアゾビスイソブチロニリル (AIBN) と9部のプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) を加えて溶解した後、110 に加熱した11部のPGME に2時間で滴下して重合した。冷却後50部のイソプロパノールを加え、更にAAcに対して1.1当量のトリエチルアミンを加え過剰に中和し、攪拌下に脱イオン

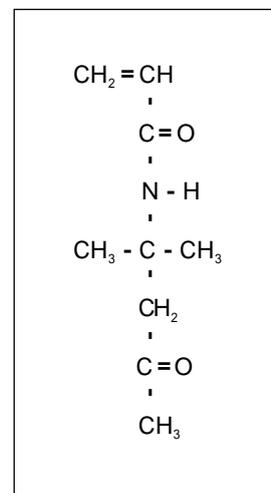


図2 DAAmモノマーの構造

水(DIW)を加えエマルジョン化した。更に、減圧下に脱溶剤してイソプロパノールを除去して表1に示すエマルジョンを得た。他のアニオン樹脂についても同様に合成した。ただし、CC-262ではPGMEの代わりにプロピレングリコールモノプロピルエーテル(PGPE)を使用した。

カチオン系のCC-220樹脂は、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)を含む表1に示すモノマー混合物100部にエチレングリコールモノブチルエーテル(EGBE)11部と0.3部のAIBNを混合溶解した後、この混合液の10%を20部のEGBEと混合して110 に加熱し、この加熱した混合液に残りのモノマー混合液を2時間かけて滴下して重合した。重合後モノマー100部に対して29部のEGBEを更に加えた後、樹脂のDMAEMA量に対して0.4当量の酢酸を加え、攪拌下にDIWを滴下し表1に示す水溶液を得た。

2.2 塗膜作成方法

アニオン系樹脂架橋塗膜は、通常の2液塗装法と前報³⁾に示した未架橋塗膜を架橋剤液に浸漬して架橋する浸透架橋法とで作成した。2液塗装法は表1のエマルジョンにポリヒドrazil化合物(特に断らない限り、架橋剤には図3に示すカルボヒドrazil(CH)を0.5または0.8当量使用を混合し、直ちにリン酸亜鉛処理板またはプラスチック板にバーコーターで塗装した。浸透架橋法は表1のエマルジョンを架橋剤を入れずに塗装し、60 で10分乾燥後、浸透架橋剤液

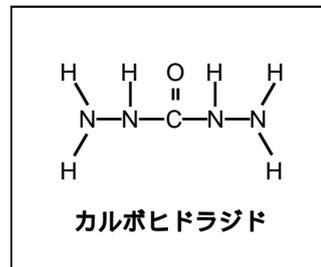


図3 架橋剤の構造

表1 樹脂の組成・特数値およびエマルジョン・水溶液の性状

樹脂	No.	CC-183	CC-199	CC-261	CC-262	CC-258	CC-260	CC-220*
モノマー組成 wt %	DAAm	30.0	40.0	31.1	31.1	30.0	30.0	30.0
	AAc	1.8	1.3	2.2	2.2	2.2	2.2	
	DMAEMA							12.0
	St	22.6	16.0	23.8	23.8			20.0
	SMA	30.0	42.7					
	SLMA							28.0
	n-BA	15.6		42.9	42.9	24.4	24.4	
	2EHMA							10.0
	MMA					17.4	3.1	
	EA					26.0	20.3	
	HEMA						20.0	
樹脂特数値	Tg ()	0	0	10	10	10	10	11
	酸価	14	10	17	17	17	17	
	アミン酸							43
	Mn	19000	21700	12000	11300	9400	7300	3300
樹脂性状	pH	9.4	9.5	9.5	10.0	8.9	8.3	5.4
	N.V.(%)	48.4	44.9	47.6	33.7	36.8	30.7	19.0

* : CC-220のみカチオン系他はアニオン系
 DAAm : ダイアセトンアクリルアミド、AAc : アクリル酸、DMAEMA : ジメチルアミノエチルメタクリレート、
 St : スチレン、SMA : ステアジルメタクリレート、SLMA : 合成ラウリルメタクリレート、n-BA : ブチルアクリレート、
 2EHMA : 2エチルヘキシルメタクリレート、MMA : メチルメタクリレート、EA : エチルアクリレート、
 HEMA : ヒドロキシエチルメタクリレート。

(CH/DIW/リン酸/PGPE/PGME=10.0/59.9/0.1/20.0/10.0) に20 で20分浸漬して架橋した⁴⁾。

カチオン樹脂塗膜は、中和したカチオン樹脂を表1に示す程度に希釈し100Vで5分リン酸亜鉛処理板上にカチオン電着した。塗着膜厚はEGBEの添加量で調整した。この未架橋塗膜をカルボヒドラジドを架橋剤とする浸透架橋剤液(DIW/CH/リン酸/PGPE/PGME=70.6/10.0/2.8/4.4/12.2) に20 で30分間浸漬して浸透架橋した⁵⁾。

2.3 塗膜性能試験方法

硬度はJIS K 5400 8. 4. 2(1990)に規定する鉛筆引っかかり試験で行い、塗膜の破れで評価した。エリクセン値はJIS K 5400 8. 22(1990)の破断距離法に従い、裏面からの鋼球押し出しで塗膜にワレが生じるまでの距離である。耐衝撃性はJIS K 5400 8. 3. 2(1990)のデュポン式耐衝撃性試験に従い、塗膜に損傷が生じない最大落下高さで表示した。付着性は同じくJIS K 5400に従い、ゴバン目付着試験法で評価した。耐溶剤性はアセトン2滴(約0.05ml)を塗膜上に乗せ、揮発した後を目視で観察した。耐水性は塗板を25 の脱イオン水に浸漬し、所定の時間の後引き上げて表面状態を目視で観察した。

2.4 塗膜溶解除去試験方法

脱塗膜は次の三つの方法で行った。

- ① 塗板を塗膜溶解除去液に浸漬して塗膜を溶解する。
- ② 塗板を塗膜溶解除去液蒸気に曝して塗膜を流し去る。

③ 塗膜を架橋切断抽出液に浸漬し、架橋を切断した後、溶剤で塗膜を溶解除去する。

架橋塗膜の架橋点切断には、反応化合物である「水」、反応を促進する「酸触媒」、樹脂を溶解し逆反応を押さえる「溶剤」の3要素が何れの場合にも必須である。塗膜溶解除去液と架橋切断抽出液の違いは、前者は溶剤の比率が多く樹脂を溶解できるのに反し、後者は水の比率が多く樹脂を膨潤することは出来るが溶解しない組成になっている点である。

①の方法において、樹脂の溶解性に富む溶剤を含む塗膜溶解除去液に浸漬された塗膜は、多くの場合溶剤によって膨潤し皺を発生した後全体が一度に崩壊するように溶解する。これを「膨潤崩壊型」と呼ぶ。溶解速度は速く膜厚によって変わらない。一方、樹脂に対する溶解力があまり良くない溶剤である場合に多く認められるのは、皺の発生は無く塗膜はそのままの状態ですら表面から順に溶ける型でありこれを「浸透摩耗型」と呼ぶ。溶解速度は遅く膜厚により変わる。

②の方法における塗膜溶解除去液の蒸気は、被塗物上で凝縮し塗膜を溶解しながら落下する。これら実験に使用した装置の模式図を図4に示す。

③の方法において、架橋切断抽出液を使用して①と同じ方法で塗板を浸漬すると、塗膜は最初膨潤して皺を発生するが、架橋が切れるに従って皺は無くなり高粘度状態で塗板に残る。この塗膜は非架橋であり、アセトンで容易に流し去ることが出来る。

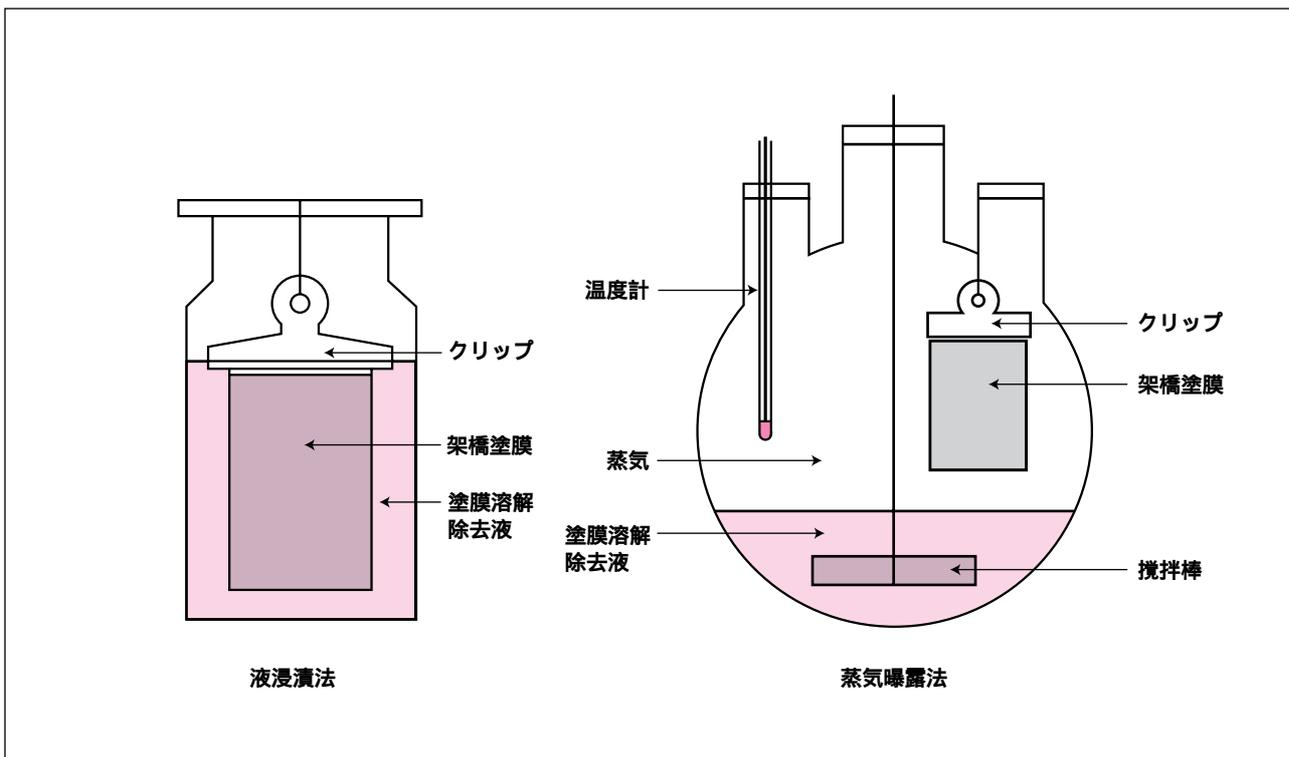


図4 塗膜溶解除去装置模式図

2.5 塗膜溶解時間測定方法

塗装した物体を所定の温度の塗膜溶解除去液に浸漬し、塗膜が無くなるまでの時間を目視で観察した。膨潤崩壊型で溶解する場合、溶解以前に塗膜が被塗物表面から剥がれる場合もあるが、塗膜溶解時間は剥がれた塗膜も見えなくなった時間とした。浸透磨耗型のクリアー塗膜の終点は塗膜が透明で解りにくいので鉛筆で塗面を引っかき確認した。

2.6 プラスチック被塗物の膨潤および溶出評価法

塗膜を溶解除去した後のプラスチック板を60℃で10分間乾燥し、表面に存在する液体を揮発させた後重量を測る。この乾燥では表面が乾くのみでプラスチック板に浸透した溶剤は揮発しない。従って、プラスチックの溶出がなければ、試験前の重量(A)を試験後溶剤を拭き取った後の重量(B)から差し引いた値がプラスチック板に吸収された溶剤の量である。今回の検討では溶出量は0.5%以下と低い値であったので、膨潤による重量変化を次に示す式で算出し、プラスチック板膨潤の目安とした。

$$\text{膨潤重量変化率} = \frac{B - A}{A} \times 100 (\%)$$

次いでこの乾燥したプラスチック板を、更に200℃で1時間乾燥し、内部にまで浸み込んだ溶剤を追い出した後、再度プラスチック板の重量(C)を測定した。この重量が試験前の重量より後述のブランクテストによる減量以上に減っていれば、この差が溶出したプラスチックの量である。溶出重量変化率は次の式で計算した。

$$\text{溶出重量変化率} = \frac{A - C}{A} \times 100 (\%)$$

未使用のプラスチック板を200℃で1時間加熱すると、PP板で0.2%、ABS板で0.5%、MMA板で0.8%の減量があった。本報に記載する溶出率はこれを差し引いた値である。

3. 結果および考察

3.1 塗膜性能試験結果

カルボニル基とヒドロキシ基による架橋は既に多くの塗料で使用されている架橋反応であるが、多くは架橋剤の少ない1液型として使用されている^{6),7)}。これに対して、筆者は、架橋剤を多く使用する2液塗料および浸透架橋法で架橋した塗膜の性能を概に報告した^{4),5)}。表2には本報で使用した塗料の概略性能をまとめた。塗膜は高い硬度と物性を有し、この反応系が常乾塗料の架橋に適していることが解る。

表2 塗膜性能

樹脂No.	膜厚 (μm)	鉛筆硬度	エリクセン値	耐衝撃性 1/2 1kg	付着性	耐溶剤性	耐水性
CC-183	30	H	7mm <	10cm	100 / 100	変化無し	7日変化無し
CC-183 *	30	HB	7mm <	40cm	100 / 100	同上	同上
CC-199	20	B	7mm <	20cm	100 / 100	同上	同上
CC-258	30	2H	7mm <	30cm	100 / 100	同上	4時間 **
CC-260	25	H	7mm <	30cm	100 / 100	同上	4分 **
CC-220	27	HB	7mm <	10cm	100 / 100	同上	7日変化無し

CC-183 : 2液クリアー塗料 (官能基当量比ヒドロキシド/カルボニル=0.8)
 CC-199 : 2液クリアー塗料 (官能基当量比=0.4)
 CC-258およびCC-260 : 2液クリアー塗料 (官能基当量比=0.8)
 CC-183 * : 浸透架橋剤液 (CD/DIW/リン酸/PAGE/PAGE = 10.0/59.9/0.1/20.0/10.0) に20℃で20分浸漬
 CC-220 : カチオン電着後浸透架橋剤液 (DIW/CH/リン酸/PAGE/PAGE = 70.6/10.0/2.8/4.4/12.2) に20℃で30分浸漬
 被塗板 : リン酸亜鉛処理鋼板 ** : プリスターの発生

3.2 溶剤・酸・水の三要素の効果

架橋点の速やかな切断にはこれら三要素が必須である¹⁾。

3.2.1 溶剤の効果

図5に示すように溶剤の種類によって塗膜溶出速度は大幅に異なり、MIBK(メチルイソブチルケトン) > BAc(酢酸ブチル) > PGPE >> PGMEである。この速度の順序は図6の各溶剤が架橋塗膜を膨潤する順序と一致していることから、官能基間の距離を拡大しようとする力が架橋切断速度を支配する重要な因子であることが解る。PGPEとPGMEの膨潤率の差は溶解速度の差に較べて小さい様に思われるが、メタノールのように樹脂を溶かさず塗膜溶解除去液の溶剤としては使用出来ない溶剤でも短時間の浸漬で20%までは膨潤することから考えて、初期の膨潤には大きなエネルギーは必要とせず飽和に近い処での膨潤に膨大なエネルギーがいると考えられる。すなわち、40%以上の膨潤の僅かな差は大きなエネルギーの差を意味している。

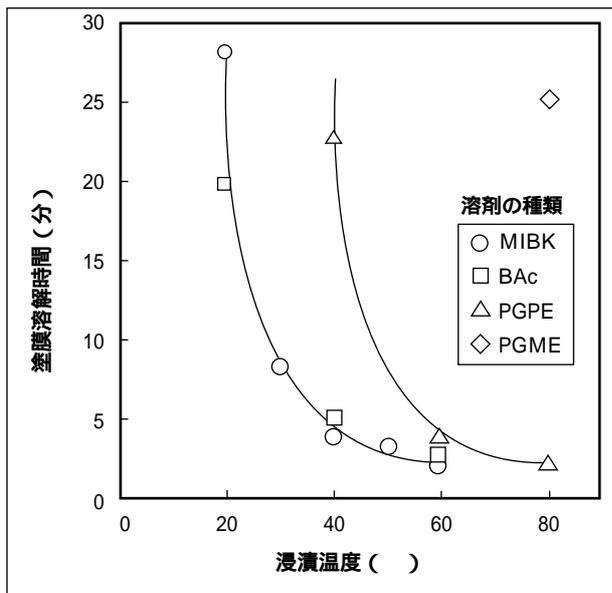


図5 塗膜溶解速度に及ぼす溶剤種の影響

塗膜溶解除去液組成：溶解/ギ酸/水=7/2/1
 塗料：CC-183の2液クリアー塗料
 (架橋剤：CH、官能基当量比：ヒドラジド/カルボニル=1/2)
 被塗板：ポリプロピレン板、膜厚：48μm
 MIBK：メチルイソブチルケトン、BAc：酢酸ブチル
 PGPE：プロピレングリコールモノプロピルエーテル
 PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

3.2.2 酸の効果

図7は4種の酸の効果と比較している。酢酸が先強いギ酸の効果が大い。さらに、カルボン酸が先スルホン酸の効果の大いことが解る。カルボン酸では添加量が増えれば溶解時間も短くなっているが、スルホン酸の場合には1gと5gで変化していない。この原因は溶解に至る様子が、1gの添

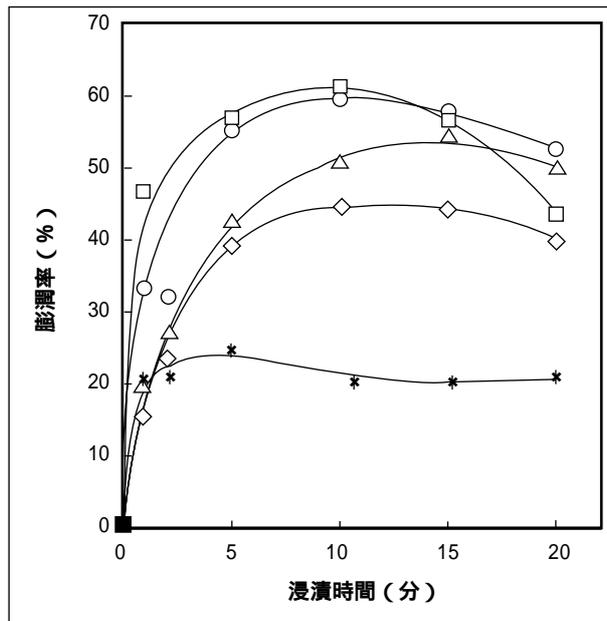


図6 架橋塗膜の膨潤と溶剤種の関係

塗料：CC-183の2液クリアー塗料(図5と同じ)
 被塗板：ポリキ板、膜厚：48μm、浸漬温度：20
 溶剤表示：*：メタノール、他は図5と同じ

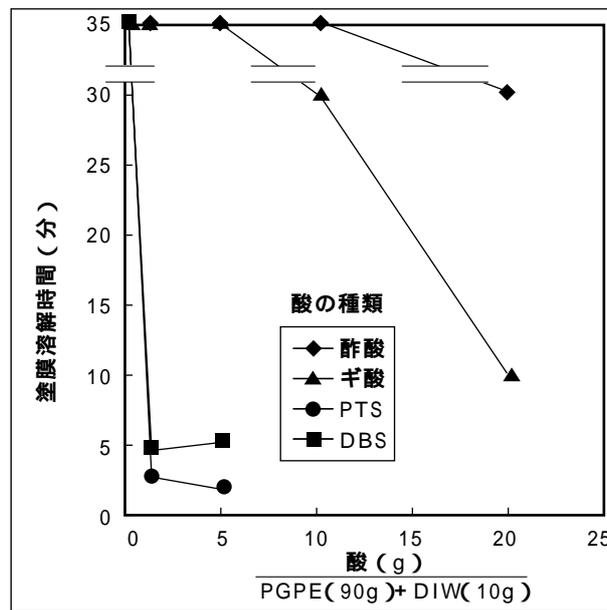


図7 塗膜溶解時間に及ぼす酸種の影響

塗料：CC-260の2液クリアー
 (架橋剤：CH、官能基当量比：ヒドラジド/カルボニル=1/2)
 膜厚：25μm、浸漬温度：60
 被塗板：リン酸亜鉛処理鋼板
 PTS：パラトルエンスルホン酸、DBS：ドデシルベンゼンスルホン酸

加では膨潤崩壊型であるのに反し、5gでは浸透摩耗型に変わるためである。溶解様式が変わらない場合にはスルホン酸の場合にも添加量に依存する²⁾。

3.2.3 水の効果

図8は水の添加効果を示している。水には2種の添加効果が有る。一つは反応する成分としての効果である。何れの樹脂でも水が存在しないと反応は進まず、少量でも存在すれば速度は著しく速くなっている。二つ目の効果は溶剤の樹脂に対する溶解性を弱める効果である。水分量が20%を越えると親油性のCC-183樹脂はこの塗膜溶解除去液には溶解し難くなるので、塗膜溶解時間は急激に長くなる。親水性の樹脂であるCC-258とCC-260では、50%まで水分量が増加しても樹脂の溶解性は保たれるので、そこまでは短い塗膜溶解時間が続く。それより水分量が増加すると、これら樹脂も溶解しなくなるので塗膜溶解時間は急激に長くなる。

溶剤としてイソプロパノールの例を示したのは、親油性溶剤では水の溶剤に対する溶解性に制限が有り水添加量の多い処のデータが得られないためである。この傾向は全ての溶剤に共通する。

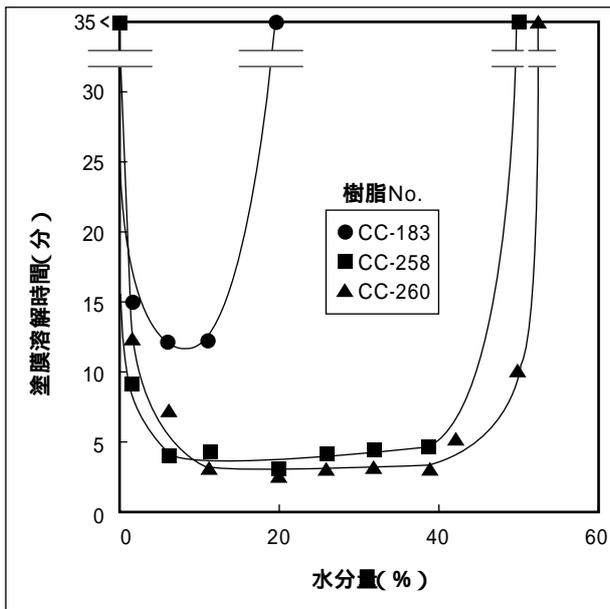


図8 塗膜溶解時間に及ぼす水分量の影響

塗料:2液クリアー

(架橋剤:CH、官能基当量比:ヒドロジド/カルボニル=1/2)

膜厚:CC-183と258は30μm,CC-260は25μm

塗膜溶解除去液の溶剤:イソプロパノール

酸触媒:PTSを1%、被塗材:リン酸亜鉛処理鋼板

浸透磨耗型で溶解しその速度は遅いのに反し、CC-258とCC-260は共に親水性であってイソプロパノールとの親和性に優れているので、水分の多い処まで膨潤崩壊型で速やかに溶解する。

図9はいろいろの樹脂クリアー塗膜の溶解速度を酸の種類を変えて測定した結果である。浸透磨耗型のCC-183の溶解は、ギ酸より強いスルホン酸で速くなる。しかし、膨潤崩壊型のCC-258とCC-260では、膨潤度が溶解速度を支配するので、酸自体も膨潤に貢献するギ酸の効果が相対的に強くなる。

カチオン樹脂であるCC-220の場合、同じように親油性であるCC-183と比べ、ギ酸の効果が強い。塗膜の塩基性を中和して反応に適した酸性雰囲気にするためには浸透性に優れたギ酸が適していると思われる。パラトルエンスルホン酸(PTS)の3%が1%に比較して非常に速いのは、浸透磨耗型で表面から分解する場合には溶液の酸濃度が直接溶解速度に関係するためと思われる。

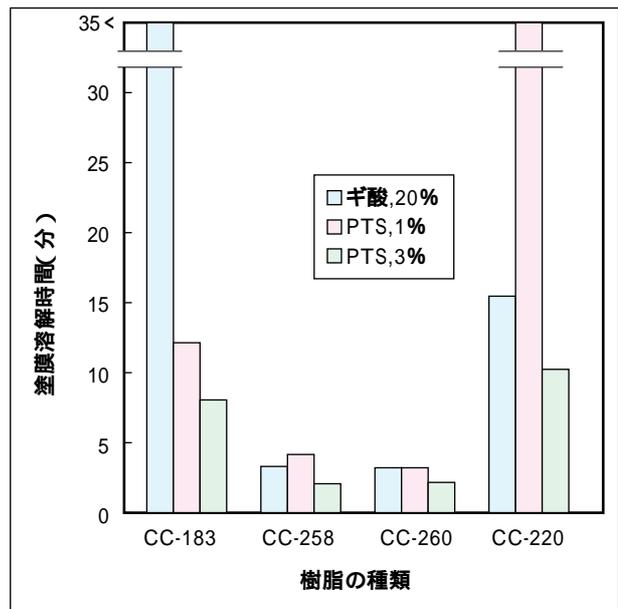


図9 各種塗膜の溶解時間に及ぼす酸種の影響

アニオン型塗料:2液クリアー(図8と同じ)

カチオン型塗料:電着塗膜を浸透架橋

膜厚:CC-260は25μm, 他は30μm

塗膜溶解除去液組成:(イソプロパノール+酸)/水=90/10

浸漬温度:60、被塗材:リン酸亜鉛処理鋼板

3.3 塗料組成と溶解速度との関係

3.2.1 樹脂組成との関係

溶解速度が樹脂の膨潤に依存する事は溶剤効果の項で述べた。従って、樹脂のSP値が溶液のSP値に近い場合に良く膨潤し溶解速度は速くなる^{1,2)}。図8において、CC-183樹脂は親油性でイソプロパノールとの親和性に劣るために、

3.3.2 架橋剤の影響

図10は同じ樹脂に異なる量の架橋剤(CH)を加えた塗料塗膜の溶解時間を測定した結果である。架橋度の目安に塗膜硬度も示した。塗膜硬度は大きく変化しているが、溶解時間は20での0.4と0.2当量の場合に少し速い程度で余り変化しない。

架橋剤にグルタル酸ジヒドライドやアジピン酸ジヒドライドを使用した場合、カルボヒドライドの場合より多少速い傾向が認められる。鉛筆硬度測定結果でも柔らかい傾向が認められるので、架橋反応が効率的に進んでいないと考えられる。理由は、これら架橋剤の水溶解性が悪く乾燥課程で一部が表面に析出するためである。

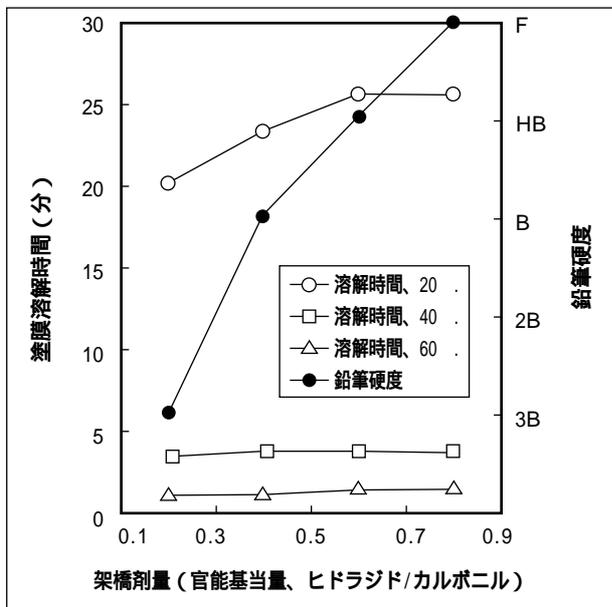


図10 塗膜溶解速度と鉛筆硬度に及ぼす架橋剤量の影響

塗料：CC-199の2液クリヤー、架橋剤：カルボヒドライド
 塗膜溶解除去液組成：トルエン/イソプロパノール/DIW/PTS=43/45/10/3
 被塗板：リン酸亜鉛処理鋼板、膜厚：20 μm

3.4 環境の影響

3.4.1 浸漬温度の影響

図10を見ても解るように、塗膜溶解時間は浸漬温度が高くなると著しく速くなる。反応速度の増加、塗膜への浸透速度の増加、樹脂溶解性の増加などが総合した結果である。

3.4.2 曝露の影響

表3には屋外曝露後の塗膜を塗膜溶解除去液に浸漬した場合の溶解状態を示した。カルボヒドライドで架橋した塗膜には4ヶ月頃から塗膜の表面に溶けにくい薄皮が発生する。グルタル酸ジヒドライドで架橋した塗膜は6ヶ月の時点では不溶化していない。表4はサンシャインウエザオメーター(SWOM)テスト後の溶解挙動の変化を示している。ここでは何れの架橋剤についても150時間から表面が難溶性になり、250時間より不溶の薄膜(5 μm程度)が発生する。この薄膜はより長い照射によっても厚くはならない。この不溶膜は架橋剤を加えない塗膜の照射によっても発生するので、光反応による別種の架橋と思われる。室内の放置あるいは加熱によっては発生しない。

3.5 各脱塗膜方法の特徴

3.5.1 塗膜溶解除去液に浸漬する方法

ここまでのデータは何れもこの方法で得た。脱塗膜速度は速く操作は簡単であり、良溶剤でない溶剤を使用しても実用的な速度で脱塗膜出来る。塗膜の全ての成分は除去液に溶け込む、従って樹脂による増粘など塗膜溶解除去液の

表3 屋外曝露後の塗膜溶解試験結果

屋外曝露期間 (月)	塗膜溶解時間(分)	
	架橋剤(GDH)*	架橋剤(CH)**
0	1.5	1.0
1	1.0	1.3
2	1.0	1.6
3	1.3	2.0
4	1.0	表面に不溶膜、内部1.0
5	1.0	表面に不溶膜、内部1.5
6	1.0	同上

*：リン酸亜鉛処理鋼板にパーコーターで膜厚36 μm塗装、**：軟鋼板にパーコーターで膜厚38 μm塗装、GDH：グルタル酸ジヒドライド、CH：カルボヒドライド、塗料：CC-262の2液白塗料(チタン白50 PHR、官能基当量(ヒドライド/カルボニル)はGDH=0.8とCH=1.0)、塗膜溶解除去液組成：トルエン/イソプロパノール/DIW/PTS=42/45/10/3、浸漬温度：60、曝露場所：弊社東京事業所。

表4 SWOMテスト後の塗膜溶解試験結果

SWOMテスト (時間)	塗膜溶解時間(分)	
	架橋剤(GDH)*	架橋剤(CH)**
0	1.5	1.0
50	1.5	1.5
100	1.5	1.5
150	表面難溶化、内部2.0	表面難溶化、内部1.5
200	同上	同上
250	表面不溶化、内部2.0	表面不溶化、内部1.5
300	表面に不溶膜、内部2.0	表面に不溶膜、内部1.5
350	同上	同上
400	同上	同上

試料作製方法は表3と同じ。

可使期間を短くする要素が強い。また、この雑多な混合液から樹脂を取り出して再使用することは難しい。

3.5.2 塗膜溶解除去液蒸気に曝露する方法

蒸気に曝すと塗膜のみが溶けて落ち、大量の処理には便利と思われる。しかし、溶剤・酸・水すべての成分が蒸気にならなければ脱塗膜は達成出来ない。PTSなどは揮発しないのでこの方法には適用できない。

3.5.3 架橋切断抽出液に浸漬後、溶剤で溶解する方法

この方法には三つの目的がある。1) 処理液に溶出する物質の量を減らし可使寿命を伸ばす、2) 取り出される樹脂溶液に含まれる成分を単純化し塗料成分の再使用を可能にする、3) 処理液を水含量の多い物にし火災の危険を無くするである。

図11はこの方法に従ってCC-261樹脂のクリアー塗膜を処理した結果である。架橋切断抽出液の水含量は75%と高い。

架橋切断抽出液に塗板を所定の時間浸漬した後、引き上げた塗板を30分間160 に熱して完全に乾燥して、浸漬前の塗板重量と比較した。ここに得られた値は塗板上に残る塗膜の残存%量である。理論的には4%の架橋剤のみがこの段階で溶出する。浸漬15分頃から93~94%の値で一定になることから、架橋剤のほとんどは早い機会に抽出されたと思われる。また、理論値との差2~3%は樹脂の親水部が溶出したと考えられる。

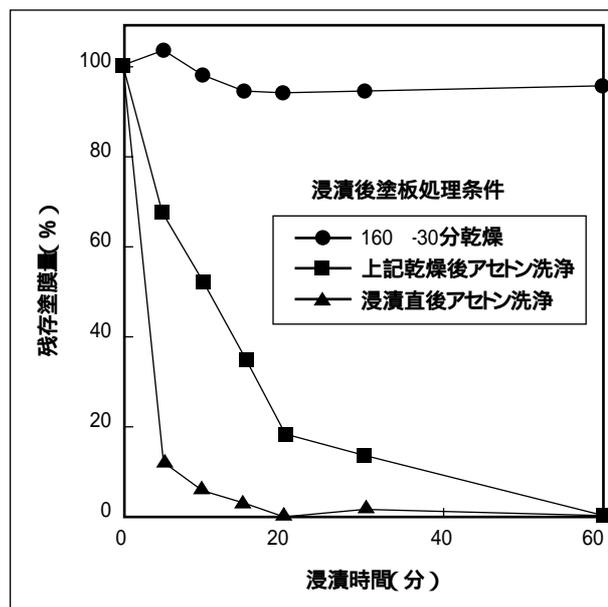


図11 架橋切断抽出液による分別溶解

塗料：CC-261の2液クリアー
 (架橋剤:CH、官能基当量比:ヒトラジド/カルボニル=1/2)
 架橋切断抽出液組成：DIW/PGPE/PTS=75/20/5
 浸漬温度：80 °C、被塗物：PP板、膜厚：45 μm

浸漬後の塗板を乾燥することなくアセトンで洗浄すると、架橋が切れている場合には樹脂はアセトンに溶解する。この時点で残存塗膜量が零であることは架橋構造が無くなっていることを意味している。この値が零であって上記乾燥後の値が架橋剤のみが抜けた理論値96%に近ければ、塗膜内のすべての架橋が切断されて、且つ全ての樹脂成分が塗板上に残ったまま引き上げられたことを意味する。この時点で架橋切断抽出液を樹脂で汚さずに脱塗膜する目的は達せられる。この図の結果ではおよそ15分が必要である。

架橋が切れていても塗膜内に架橋剤が少しでも残っていると、塗膜を加熱して乾燥する間に再架橋が起こって溶けない部分が出る。従って、浸漬後の塗膜を160℃で30分乾燥した後もアセトン洗浄で塗板に塗膜が残らなければ、すべての架橋剤は架橋切断抽出液に溶出し塗膜には残っていないことを意味している。従って、この状態で塗板から溶剤を取り除けばそのまま樹脂は再使用できる。図11からは、この状態になるには60分が必要であることが解る。

3.6 塗膜溶解中に起こるプラスチック被塗物の変化

プラスチック被塗物には厚さ2mmのポリプロピレン板(PP板)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン板(ABS板)、メチルメタクリレート板(MMA板)を使用した。

図12は各種溶剤で作った塗膜溶解除去液に、塗装プラスチック板を浸漬して塗膜を溶解する間に起こるプラスチック板の膨潤と溶出を測定した結果である。溶出は殆どないが、膨潤はかなり認められる。親油性のトルエンはPP板とABS板を膨潤させ易く、PGPEとPGME等の水酸基を持った親水性の溶剤はMMA板を膨潤させ易い。表5はこれらのプラスチック板を単に同じ溶剤に浸漬して重量変化を測定した結果である。この実験では全ての溶剤に対して同じ条件で浸漬しているので、浸漬条件の異なる図12と同列に考えることは出来ないが、PP板はあまり溶剤の影響を受けず、ABS板は膨潤し易い傾向にあること、トルエンが相対的にPP板とABS板をよく膨潤することが解る。また、PGPEとPGMEがMMA板に対して溶解の可能性を示していることも、他の検討で得られた結果と良く一致した。

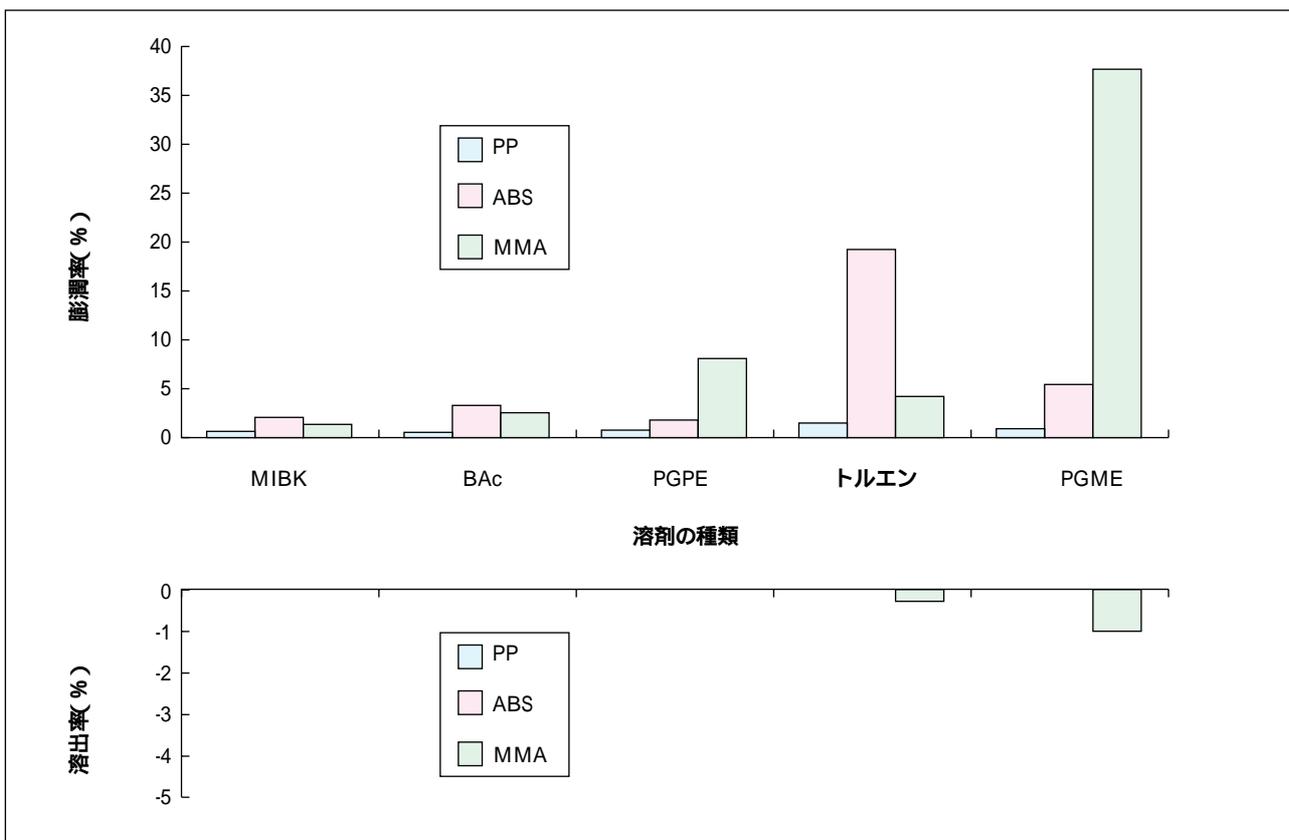


図12 塗膜溶解除去中に起こるプラスチック板の膨潤・溶出量

塗料：CC-183クリヤーの浸透架橋、膜厚：48 μm

塗膜溶解液組成：溶剤 / 干酸 / DIW = 7 / 2 / 1

塗膜溶解条件 (浸漬温度・時間)：MIBK = 60℃ - 2分、BAc = 60℃ - 3分、PGPE = 60℃ - 5分、トルエン = 60℃ - 8分、PGME = 80℃ - 25分

表5 プラスチック板の溶剤浸漬による重量変化

プラスチックの種類	プラスチック板の重量変化 (%)				
	MIBK	BAC	PGPE	トルエン	PGME
PP	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0
ABS	18.5	11.0	0.5	19.0	0.0
MMA	0.0	-0.1	-0.6	0.1	-0.1

浸漬条件：20℃で30分、プラスチック板の厚さ：2mm、浸漬後の乾燥条件：200℃で1時間。

図13は塗膜に対して最も良溶剤であるメチルエチルケトンを使用した塗膜溶解除去液に、最も強力な触媒であるスルホン酸を組み合わせて使用した結果である。20℃でも5分と短時間で塗膜溶解は終わっているが、ABSの膨潤は改善されていない。

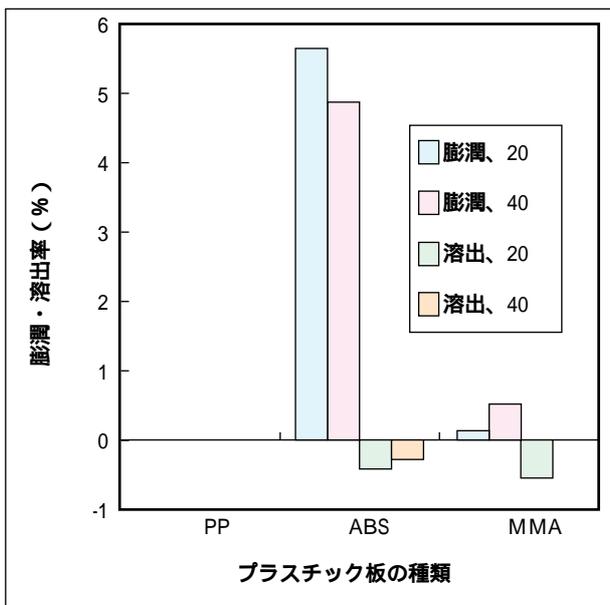


図13 PTSを触媒とした塗膜溶解除去中に起こるプラスチック板の膨潤・溶出

塗料：CC-183の2液クリアー（図5と同じ）、膜厚：30μm
塗膜溶解除去液組成：メチルエチルケトン/DIW/PTS=85/10/5
浸漬時間：20℃で5分、40℃で2分

図14は蒸気に曝した結果である。塗膜の溶解は5分以内に終わっているので過剰処理になっている。長く曝すと浸漬の場合には認められない、塗膜の一部が自量で落下する現象がABS板で認められた。

図15は図11と同じ水含量の多い架橋切断抽出液に各プラスチック板を浸漬し、その膨潤と溶出を測定した結果である。図11の結果で架橋が切れる約15分の時点の膨潤を

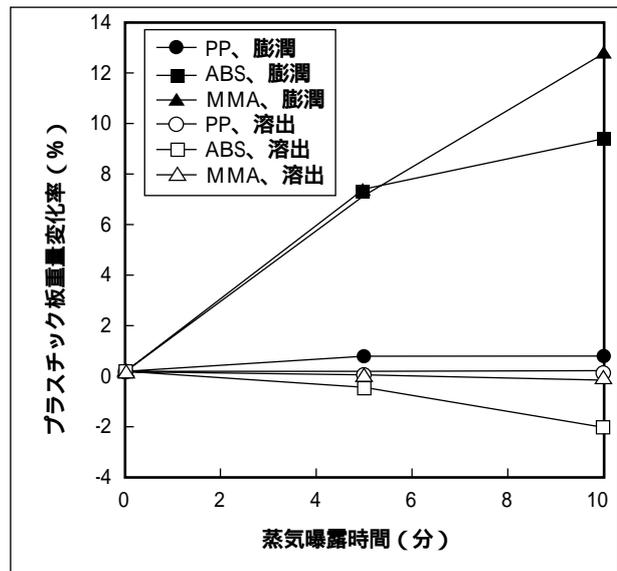


図14 塗膜溶解除去液の蒸気による塗膜除去中に起こるプラスチック板の変化

塗料：CC-183の2液クリアー（図5と同じ）、膜厚：48μm
塗膜溶解除去液組成：メチルエチルケトン/ギ酸/DIW=7/2/1
曝露温度：80℃

見ると、一番多いMMA板で2.5%程度である。塗膜溶解除去液を使った図12と比較すると、同じPGPE溶剤の値は8%であり大幅に改良されている。

膨潤を完全に押さえるためにはプラスチックを膨潤しない溶剤を選ぶ必要がある。この場合、短時間に塗膜の溶解を終わるためには樹脂の方の選択も必要になる。図16はプラスチックを溶かさないうエタノールを溶剤とした場合である。この溶剤で30分以内に溶解するには、塗膜は親水性のCC-258とCC-260に限られるが、この系ではこれらプラスチック板の膨潤も溶出もなしに塗膜の溶解除去が可能である。メタノールでも同じ結果であった。この結果だけでは浸漬温度による差は認められないが、60℃ではABSの表面光沢が失われるのに反し40℃では光沢もそのまま維持された。

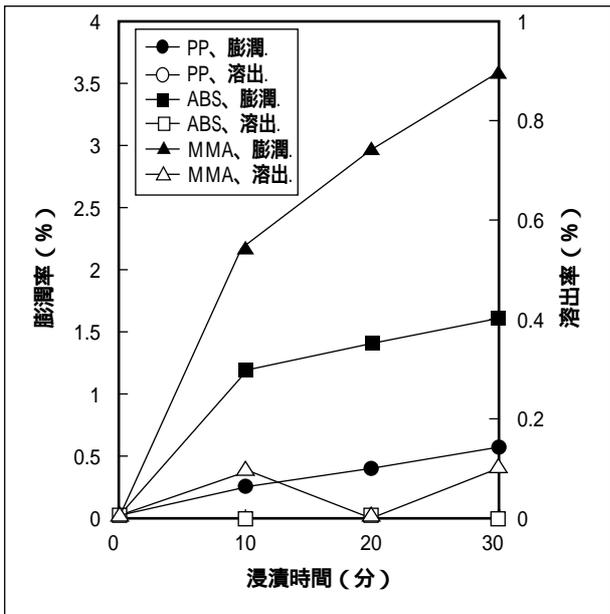


図15 架橋切断抽出液によるプラスチック板の膨潤・溶出率の経時変化

架橋切断抽出液組成：DIW / PGPE / PTS = 75 / 20 / 5、
浸漬温度：80

4. まとめ

カルボニル基を持つ樹脂をヒドラジド化合物で架橋した塗膜は、溶剤・水・酸の混合物に接触する事によって簡単に溶解除去出来、被塗物のリサイクルが容易になる。被塗物が熱可塑性プラスチックの場合にも溶出なく脱塗膜でき、塗料の樹脂組成によっては膨潤もなく脱塗膜出来る。

本報で示したのは基本的な理論と手段である。実際の適用には素材の適性に合わせた選択が必要になる。

引用文献

- 1) Yasuharu Nakayama: J. Coatings Tech., 70[887], p.63 (1998).
- 2) 中山雍晴:色材協会誌, 71[12], p.75(1998)
- 3) Yasuharu Nakayama:Progress in Organic Coatings, 31, p.105(1997)
- 4) Yasuharu Nakayama:J. Coatings Tech., 69[870], p.61 (1997)
- 5) Yasuharu Nakayama:J. Coatings Tech., 69[875], p.33 (1997)
- 6) Yoshihiro Okamoto, Yoshiki Hasegawa, Fumio Yoshino:Progress in Organic Coatings, 29, p.75 (1996)
- 7) 杉島正見、中山雍晴、谷口茂:塗料の研究、No.123、p.54(1994)

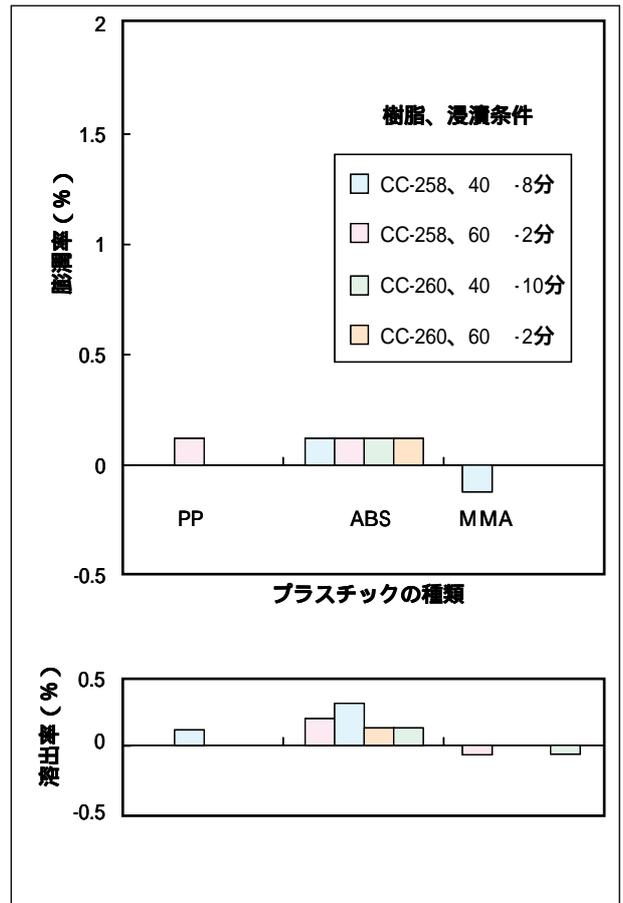


図16 弱溶剤を利用した塗膜溶解中のプラスチック板の変化

塗料：2液クリアー（図8と同じ）

膜厚：CC-258は30 μm, CC-260は25 μm

塗膜溶解除去液組成：エタノール / DIW / PTS = 87 / 10 / 3.