

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年6月25日(25.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/129949 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 3/10 (2006.01) *B05D 3/14* (2006.01)
B05D 3/12 (2006.01) *C09D 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/049314
- (22) 国際出願日: 2019年12月17日(17.12.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-238438 2018年12月20日(20.12.2018) JP
- (71) 出願人: 日本ペイントホールディングス株式会社(NIPPON PAINT HOLDINGS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5318511 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: ト部 健吾(URABE Kengo); 〒1408675 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイントホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).
川元 環(KAWAMOTO Tamaki); 〒1408675 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイントホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).
湊 康学(MINATO Yasunori); 〒1408675 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイントホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COATING FILM REMOVER AND METHOD FOR REMOVING COATING FILM

(54) 発明の名称: 塗膜剥離剤、および塗膜剥離方法

(57) Abstract: The present invention provides: an aqueous coating film remover which has sufficient peel strength; and a method for removing a coating film. According to the present invention, radicals are efficiently generated, while suppressing diffusion of oxygen, by performing an electrolysis treatment with use of a coating film remover that has a high viscosity at 0.1 S^{-1} (low-shear viscosity) and a low viscosity at 100 S^{-1} (high-shear viscosity), and the adhered region at the interface between a coating film and a base material is destroyed by the thus-generated radicals. Specifically, an aqueous coating film remover according to the present invention has a viscosity at 0.1 S^{-1} (low-shear viscosity) of from 20 Pa·s to 5,000 Pa·s (inclusive) and a viscosity at 100 S^{-1} (high-shear viscosity) of from 0.001 Pa·s to 40 Pa·s (inclusive).

(57) 要約: 十分な剥離力を有する水系塗膜剥離剤、および塗膜剥離方法を提供する。 0.1 S^{-1} における粘度 (低せん断粘度) が高く、 100 S^{-1} における粘度 (高せん断粘度) が低い塗膜剥離剤を用いて電解処理を実施することで、酸素の拡散を抑制してラジカルを効率よく発生させ、発生したラジカルにより、塗膜と基材との界面における密着領域を破壊する。具体的には、 0.1 S^{-1} における粘度 (低せん断粘度) が $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、 100 S^{-1} における粘度 (高せん断粘度) が $0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、水系塗膜剥離剤とする。



WO 2020/129949 A1

明 細 書

発明の名称：塗膜剥離剤、および塗膜剥離方法

技術分野

[0001] 本発明は、塗膜剥離剤、および塗膜剥離方法に関する。さらに詳しくは、金属等からなる構造物等に形成された塗膜を除去するための塗膜剥離剤、および塗膜剥離方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、屋外に設置された橋、タンク等の大型構造物には、耐食性等を付与する目的で、塗膜が形成されている。このような塗膜は、老朽化によってその機能が低下するため、一定期間が経過した後に、新たな塗膜に塗り替える必要がある。

[0003] このとき、古い塗膜は除去する必要がある、その方法としては、主として、ブラスト工法が実施されている。ブラスト工法とは、研削材を含む空気や水等を、高圧にて塗膜に吹きつけて、塗膜の下の金属面を露出させる方法である。しかしながら、ブラスト工法には、人体や環境への影響や、騒音、さらには多量の廃棄物が発生するという問題があった。

[0004] そこで、剥離剤を塗布して塗膜を膨潤・軟化させた後に、用具を用いて除去する方法が提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、用いる剥離剤は有機溶媒系であるため、大型構造物に対する大掛かりな塗膜剥離に際しては、引火等による事故が懸念される。

[0005] これに対して、有機溶剤を使用せず、水系の剥離剤による塗膜剥離も提案されてる（特許文献2および3）。特許文献2による方法は、水系剥離液として、食塩を添加した電解質液を用いて、これを電気分解してガスを発生させ、発生したガスによって塗膜を剥離する。しかしながら、食塩を含む剥離液は、電気分解により塩素等が発生してしまい、好ましくない状況となる。

[0006] また、特許文献3に記載の方法は、導電性を有する基材を陰極とし、塗膜

の上に水性浸透剤を塗布し、水性浸透剤を塗膜に浸透させた後、可搬型電極を陽極として水性浸透剤に電極を接触させて通電し、塗膜を剥離する。

[0007] しかしながら、特許文献3に記載の方法は、基材と塗膜の界面にて溶存酸素の還元反応が起こり、界面を強アルカリ性にして、塗膜と基材との付着力を低下させて、塗膜を剥離しやすくするものである。このため、その剥離力はいまだ満足できるものではなく、さらなる向上が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭52-18737号公報

特許文献2：特開2010-119971号公報

特許文献3：特開2015-182024号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記の背景技術に鑑みてなされたものであり、十分な剥離力を有する水系塗膜剥離剤、および塗膜剥離方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

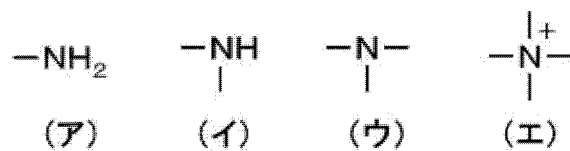
[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討を行った。そして、 0.1 S^{-1} における粘度（低せん断粘度）が高く、 100 S^{-1} における粘度（高せん断粘度）が低い塗膜剥離剤を用いて電解処理を実施すれば、酸素の拡散が抑制されてラジカルが効率よく発生し、発生したラジカルにより、塗膜と基材との界面における密着領域が破壊されて、塗膜の剥離力を向上できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] すなわち、本発明は、導電性基材に形成された塗膜を電解により剥離するための水系塗膜剥離剤であって、水溶性高分子化合物と、電解質と、水と、を含み、 0.1 S^{-1} における粘度が、 $20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $5000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、 100 S^{-1} における粘度が、 $0.001\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $40\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である、水系塗膜剥離剤である。

[0012] 前記水系塗膜剥離剤は、電導度が、 0.5 mS/cm より大きくてもよい。

[0013] 前記水系塗膜剥離剤において、前記水溶性高分子化合物は、OH基、COOX基、 SO_3X 基（式中、Xは、水素またはカチオンを表す）、および下記（ア）～（エ）で示される窒素含有基からなる群より選択される1種以上の基を有していてもよい。

[0014] [化1]



[0015] 前記水系塗膜剥離剤において、前記電解質は、分子量または重量平均分子量が1000未満である、請求項1～3いずれかに記載の水系塗膜剥離剤。

[0016] 前記水系塗膜剥離剤において、前記導電性基材は、金属であってもよい。

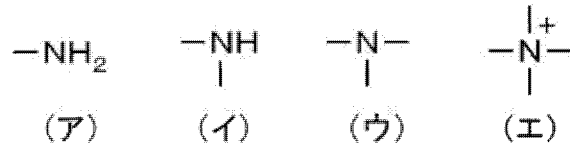
[0017] また別の本発明は、導電性基材に形成された塗膜を剥離する方法であって、前記塗膜を水系塗膜剥離剤に接触させる、接触工程と、前記導電性基材と前記水系塗膜剥離剤とを通电させて電解処理を行う、電解処理工程と、を含み、前記水系塗膜剥離剤は、水溶性高分子化合物と、電解質と、水と、を含み、 0.1 S^{-1} における粘度が、 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上で $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下あり、 100 S^{-1} における粘度が、 $0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、塗膜剥離方法である。

[0018] 前記塗膜剥離方法において、前記水系塗膜剥離剤は、電導度が、 0.5 mS/cm より大きくてもよい。

[0019] 前記塗膜剥離方法において、前記水溶性高分子化合物は、OH基、COOX基、 SO_3X 基（式中、Xは、水素またはカチオンを表す）、および下記（ア）～（エ）で示される窒素含有基からなる群より選択される1種以上の基を有していてもよい。

[0020]

[化2]



[0021] 前記塗膜剥離方法において、前記電解質は、分子量または重量平均分子量が1000未満であってもよい。

[0022] 前記塗膜剥離方法において、前記導電性基材は、金属であってもよい。

発明の効果

[0023] 本発明の水系塗膜剥離剤は、酸素の拡散を抑制してラジカルを効率よく発生させ、発生したラジカルにより、塗膜と基材との界面における密着領域を破壊するメカニズムを用いて剥離を進行させる。このため、塗膜の剥離力が向上した水系塗膜剥離剤となる。

[0024] また、剥離剤を用いた電解処理であるため、ブラスト工法による、人体や環境、騒音、廃棄物等の問題を発生させず、さらに、水系剥離剤であるため、有機溶剤が原因となる引火等による事故を回避することができる。さらに、上記のメカニズムにより、水系であっても剥離力の高い塗膜剥離剤となる。

[0025] したがって、本発明の水系塗膜剥離剤を用いた塗膜剥離方法は、人体や環境、騒音、廃棄物等の問題を発生させることなく、安全な状況で、短時間かつ少ない塗布量で、導電性基材に形成された塗膜を、効率よく剥離することができる。

発明を実施するための形態

[0026] <水系塗膜剥離剤>

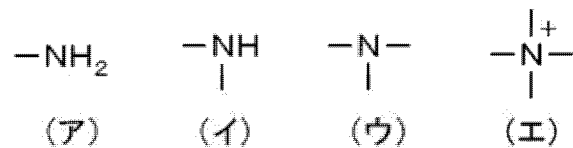
本発明は、導電性基材に形成された塗膜を電解により剥離するための水系塗膜剥離剤であって、水溶性高分子化合物と、電解質と、水と、を含み、0.1 S⁻¹における粘度（低せん断粘度）が、20 Pa・s以上5000 Pa・s以下であり、100 S⁻¹における粘度（高せん断粘度）が、0.001

P a ・ s 以上 4 0 P a ・ s 以下である、水系塗膜剥離剤である。

[0027] [水溶性高分子化合物]

本発明の水系塗膜剥離剤の構成成分となる水溶性高分子化合物は、水系塗膜剥離剤の 0. 1 S⁻¹における粘度と 1 0 0 S⁻¹における粘度とを上記範囲に調整できるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、O H 基、C O O X 基、S O₃ X 基（式中、X は、水素またはカチオンを表す）、および下記（ア）～（エ）で示される窒素含有基からなる群より選択される 1 種以上の基を有する、水溶性化合物であることが好ましい。

[化3]



[0028] 水溶性高分子化合物は、天然物でも合成物でもあるいはそれらの混合物であってもよい。例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カゼイン、でんぷん、マルトース、トレハロース、キサンタンガム、グアーガムや、これらを変性したもの等を挙げることができる。

[0029] 水溶性高分子化合物の重量平均分子量は、1 0 0 0 以上であることが好ましく、5 0 0 0 以上であることがさらに好ましく、1 0 0 0 0 以上であることが特に好ましい。重量平均分子量が 1 0 0 0 未満の場合には、水系塗膜剥離剤の粘度を調整するにあたり、水溶性高分子化合物を多量に添加しなければならず、経済的に不利である。

[0030] [電解質]

本発明の水系塗膜剥離剤の構成成分となる電解質は、陽イオンと陰イオンから構成される化合物である。電解質を構成する陽イオンとしては、水素イオン、そして、L i、N a、K、M g、C a、A l、A g、F e等の金属イオンに加え、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、第四級アンモニウムイオン、および第四級ホスホニウムイオン等の有機イオンが挙げられる。

。電解質を構成する陰イオンとしては、水酸化物イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸二水素イオン、リン酸水素イオン、リン酸イオン等が挙げられる。電解質としては、例えば、リン酸二水素カリウム、硫酸アンモニウム、酢酸カリウム等が挙げられる。さらに、塩化物イオンでないことが好ましい。

[0031] 電解質の分子量、または電解質が分子量分布を持つ場合には電解質の重量平均分子量は、1000未満であることが好ましく、800未満であることがさらに好ましく、500未満であることが特に好ましい。分子量または重量平均分子量が1000以上の場合には、電解質としての性能が劣るため、多量に添加しなければならなくなり、経済的に不利である。

[0032] [粘度]

本発明の水系塗膜剥離剤は、 0.1 S^{-1} における粘度（低せん断粘度）が、 $20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $5000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。 $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $1500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが最も好ましい。

[0033] また、本発明の水系塗膜剥離剤は、 100 S^{-1} における粘度（高せん断粘度）が、 $0.001\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $40\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。 $0.005\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $0.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが最も好ましい。

[0034] 本発明の水系塗膜剥離剤は、低せん断粘度が高く、高せん断粘度が低い塗膜剥離剤であるため、電解処理を実施した際には、酸素の拡散を抑制し、ラジカルが効率よく発生する状況となる。そして、発生したラジカルにより、塗膜と基材との界面における密着領域を破壊することで、塗膜の剥離を進行させる。

[0035] 本発明の水系塗膜剥離剤の低せん断粘度および高せん断粘度が上記の範囲にあれば、ラジカルを効率よく発生させることができ、その結果、水系の剥離剤であっても、高い剥離力を有する塗膜剥離剤を実現することができる。

[0036] 本発明の水系塗膜剥離剤において、粘度を上記の範囲とする方法としては

、例えば、上述した水溶性高分子化合物を水に溶解させる方法が挙げられる。
。

[0037] 本発明の水系塗膜剥離剤において、水溶性高分子化合物によって粘度を調整する場合には、水溶性高分子化合物の添加量（固形分量）は、水系塗膜剥離剤全体に対して、0.5～20質量%の範囲とすることが好ましく、1～10質量%とすることがより好ましい。水溶性高分子化合物の添加量があまり少ないと、水系塗膜剥離剤の粘度が向上せず、一方で、あまり多いと、水系塗膜剥離剤を塗膜上に塗装することが困難となる。

[0038] [電導度]

本発明の水系塗膜剥離剤は、上記の粘度を有し、かつ、電導度が、0.5 mS/cmより大きいことが好ましい。電導度は、3 mS/cm以上であることがより好ましく、5 mS/cm以上であることがさらに好ましく、10 mS/cm以上であることが最も好ましい。

[0039] 本発明の水系塗膜剥離剤において、電導度を上記の範囲とする方法としては、例えば、前記の電解質を加える方法が挙げられる。

[0040] [ラジカル種]

本発明の水系塗膜剥離剤を電解処理した際に発生するラジカルは、特に限定されるものではない。例えば、ヒドロキシラジカル、水素ラジカル、酸素ラジカル等が挙げられる。

[0041] [導電性基材]

本発明の水系塗膜剥離剤を適用する塗膜が形成された導電性基材は、電源装置からの電力の供給により電流が流れるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、金属材、導電性樹脂材等が挙げられる。

[0042] 本発明においては、特に、屋外に設置された橋、タンク等の大型構造物を形成している金属材であることが好ましい。金属材としては、特に限定されるものではない。例えば、鉄材、冷延鋼板、熱延鋼板、ステンレス、電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛－アルミニウム合金系めっき鋼板、亜鉛－鉄合金系めっき鋼板、亜鉛－マグネシウム合金系めっき鋼板、亜鉛

ーアルミニウムーマグネシウム合金系めっき鋼板、アルミニウム系めっき鋼板、アルミニウムーシリコン合金系めっき鋼板、錫系めっき鋼板等が挙げられる。

[0043] また、導電性基材の形状に特に制限はなく、例えば、平面や曲面で形成された凹凸等を含む形状であっても、十分に対応することができる。

[0044] [任意の成分]

本発明の水系塗膜剥離剤には、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、任意の成分が配合されていてもよい。例えば、合成樹脂、ゴム、架橋剤、架橋促進剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、顔料、顔料分散剤、染料、滑剤、発泡剤、難燃剤、消泡剤、造膜助剤、凍結防止剤、タレ防止剤、沈降防止剤、レベリング剤、表面調整剤、可塑剤、防腐剤、防カビ剤等の通例の添加剤等が配合されていてもよい。なお、これらの任意の成分は、1種単独でも、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0045] <塗膜剥離方法>

本発明の塗膜剥離方法は、上記した本発明の水系塗膜剥離剤を用いて、導電性基材に形成された塗膜を剥離する方法であり、接触工程と、電解処理工程と、を含む。

[0046] [接触工程]

接触工程は、導電性基材に形成された塗膜に、本発明の水系塗膜剥離剤に接触させる工程である。接触工程では、導電性基材に形成された塗膜に本発明の水系塗膜剥離剤に接触させることにより、塗膜に水系塗膜剥離剤を含浸させる。

[0047] 接触の方法は、特に限定されるものではなく、導電性基材の形状等によって、適宜選択することができる。例えば、スプレー法や刷毛、ローラー等を用いて、好ましくは、剥離する塗膜全体に10 μ m以上の厚みで水系塗膜剥離剤を塗布し、水系塗膜剥離剤による被膜を形成する方法、あるいは、水系塗膜剥離剤に、塗膜を有する導電性基材を浸漬させる方法等が挙げられる。

[0048] なお、剥離したい塗膜は、そのままの状態でもよいが、塗膜に

予め欠陥部分を作製し、その後に水系塗膜剥離剤を接触させることで、塗膜に水系塗膜剥離剤を十分に含浸させることが可能となる。欠陥部分を作製する方法としては、例えば、ナイフ等で切れ目を付与する方法、レーザーによるカット、ピンによる孔あけ等が挙げられる。

[0049] また、塗膜と接触させる際の水系塗膜剥離剤の温度は、特に限定されるものではなく、例えば、常温としてもよい。なお、塗膜の剥離時間を短くしたい場合には、適当な温度に加温して用いることも可能である。

[0050] 塗膜を水系塗膜剥離剤に接触させる時間についても、特に限定されるものではなく、塗膜に水系塗膜剥離剤を含浸させるに十分な時間を、適宜設定すればよい。

[0051] [電解処理工程]

電解処理工程は、導電性基材と水系塗膜剥離剤とを通电させて電解処理を行う工程である。そして、通电により、導電性基材と塗膜との界面に、ラジカルを発生させる。

[0052] 本発明の塗膜剥離方法においては、電解処理工程にて電解処理を実施した際に、ラジカルが効率よく発生する。そして、発生したラジカルにより、塗膜と基材との界面における密着領域を破壊して、塗膜の剥離を進行させる。

[0053] 導電性基材と水系塗膜剥離剤とを通电させる方法は、特に限定されるものではない。直流通電であっても、交流電であってもよい。例えば、直流通電によって電解処理を実施する場合には、電源装置の陰極側に塗膜が形成された導電性基材を接続し、電源装置の陽極側に導電性を有する対極を接続し、水系塗膜剥離剤に対極を接触させた状態で、導電性基材と対極との間に通电することで、水系塗膜剥離剤が含浸した塗膜と導電性基材とを通电させ、ラジカルを発生させる方法が挙げられる。

[0054] 対極と導電性基材との距離は、通电可能であれば特に限定されるものではなく、例えば、剥離時間を短くしたい場合には30mm以内であることが好ましく、さらには10mm以内、さらには5mm以内であることが好ましい。3mm以内であることがとりわけ好ましく、1mm以内であることが最も

好ましい。

[0055] また、通電に用いる電源装置としては、導電性基材と水系塗膜剥離剤とを
通電できるものであれば、特に限定されるものではない。市販の電源装置を
そのまま使用することも可能である。

[0056] また、印加する電圧についても特に限定されるものではない。塗膜の剥離
時間を短くしたい場合には、安全性等に考慮しつつ、比較的高い電圧を印加
することができる。印加する電圧は、例えば、2 Vより大きいことが好まし
く、10～30 Vであることがさらに好ましく、15～25 Vであることが
特に好ましい。

[0057] 通電する時間については、特に限定されるものではなく、塗膜を剥離する
のに十分な時間を設定すればよい。作業性の観点からは、2時間以内である
ことが好ましく、さらには1時間以内、さらには30分以内、さらには10
分以内であることが好ましい。3分以内であることがとりわけ好ましく、1
分以内であることが最も好ましい。

[0058] 電解処理工程における温度は、特に限定されるものではなく、例えば、常
温で実施してもよい。なお、塗膜の剥離時間を短くしたい場合には、適当な
温度に加温して実施することも可能である。

[0059] 用いる対極を形成する材料としては、特に限定されるものではないが、例
えば、アルミニウムやカーボン等であれば、コスト面で有利となる。なお、
対極は、水系塗膜剥離剤と接触するため、水系塗膜剥離剤に対して耐腐食性
等を有する材料から形成されることが好ましい。対極の形状としても、特に
限定されるものではなく、塗膜が形成されている導電性基材の形状によって
、板状、棒状等、適宜選択することができる。本発明において好ましく用い
ることができる対極としては、例えば、白金コテ等を挙げることができる。

実施例

[0060] 以下、実施例等によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれ
らによって限定されるものではない。

[0061] <測定・評価方法>

実施例および比較例においては、調製した水系塗膜剥離剤について、以下の方法で各種測定を実施した。

[0062] [高せん断粘度]

アントンパール社製、応力制御型レオメーター（型式；MCR 302）を用いて、以下の条件で定常流測定を実施し、測定開始1200秒後の測定データを、高せん断粘度とした。

治具：50mmコーンプレート

ギャップ：0.099mm

せん断速度：100 s⁻¹

測定温度：23℃

[0063] [低せん断粘度]

アントンパール社製、応力制御型レオメーター（型式；MCR 302）を用いて、以下の条件で定常流測定を実施し、測定開始1200秒後の測定データを、低せん断粘度とした。

治具：50mmコーンプレート

ギャップ：0.099mm

せん断速度：0.1 s⁻¹

測定温度：23℃

[0064] [電導度]

堀場製作所社製、卓上型電気伝導率計（型式：LAQUA DS-71）を用いて、測定温度25℃で測定を行い、測定開始120秒後の測定データを、電導度とした。

[0065] <実施例1>

[塗膜剥離用サンプル板の作製]

50mm×70mm×0.8mmのダル鋼板の全面に、白色塗膜（膜厚：約200μm）を形成した。白色塗膜を形成する塗料としては、弱溶剤形変性エポキシ樹脂下塗り塗料（日本ペイント社製、商品名：ハイボン20ファインHB（ミルキーホワイト））を用いて、乾燥温度23℃にて、乾燥期間

7日以上1か月未満とした。形成した白色塗膜に、カッターナイフにて4 mm間隔でカットを入れ、これを塗膜剥離用サンプル板とした。

[0066] [水系塗膜剥離剤の調製]

イオン交換水50 gに、リン酸二水素カリウム1.3 g、KELZAN AR（キサンタンガム）1.8 gを混合し、水系塗膜剥離剤を作製した。

[0067] 得られた水系塗膜剥離剤の粘度は、 0.1 S^{-1} における粘度（低せん断粘度）が $335 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、 100 S^{-1} における粘度（高せん断粘度）が $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、電導度は 15.1 mS/cm であった。

[0068] [接触工程]

得られた水系塗膜剥離剤（温度 25°C ）を、塗膜剥離用サンプル板に、刷毛にて、塗膜全面を覆うように5 mmの厚みで塗装した。

[0069] [電解処理工程]

電源装置として、ユニオン電子工業社製、定電流電源装置を用いて、電源装置の一側に導電性基材を接続し、電源装置の+側に導電性を有する対極を接続した。塗膜上の水系剥離剤に対極を接触させた状態で、導電性基材と対極との間に電圧を印加し、通電させた。対極としては、北側理化商会製、 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ の白金プレートを用いて、導電性基材と対極の距離を1 mmにし、 20 V の電圧を1分間、印加した。その後、ヘラを用いて水系剥離剤と剥離した塗膜を除去した。

[0070] [剥離評価]

白色塗膜の剥離状況について、目視にて評価を実施した。評価基準を以下に示す。◎、○、△が合格、×が不合格である。

- ◎ : 剥離面積100%
- : 剥離面積70%以上100%より小さい
- △ : 剥離面積30%以上70%より小さい
- × : 剥離面積30%より小さい

[0071] 実施例1の水系塗膜剥離剤によれば、白色塗膜は十分に剥離されていた。

[0072] <実施例2～24、比較例1～6>

表 1 ～表 4 に示される配合処方に従って、実施例 1 で用いた水系塗膜剥離剤の調製方法と同様にして、実施例 2 ～24 および比較例 1 ～6 で用いる水系塗膜剥離剤を調製し、調製した水系塗膜剥離剤について各種測定を実施した。測定結果を、表 1 ～表 4 に示す。続いて、得られた水系塗膜剥離剤を用いて、実施例 1 と同様にして、接触工程と電解処理工程を実施した。

[0073] 実施例および比較例で用いた配合成分を、以下に示す。

- ・過酸化水素（富士フィルム和光純薬社製、濃度 30 %）
- ・リン酸 2 水素カリウム（富士フィルム和光純薬社製、固形分：100 %）
- ・硫酸アンモニウム（富士フィルム和光純薬社製、固形分：100 %）
- ・酢酸カリウム（富士フィルム和光純薬社製（固形分：100 %）
- ・KELZAN AR：キサンタンガム（三晶株式会社製、固形分：100 %）
- ・supergel 200：グァーガム（三晶株式会社製、固形分：100 %）
- ・HEC-SP850：ヒドロキシエチルセルロース（ダイセルファインケム社製、固形分：100 %）
- ・BYK-420：変性ウレア溶液（ビツケミー・ジャパン社製、固形分：52 %）
- ・L-11：ポリエチレンオキサイド（明成化学工業社製、固形分：100 %）

[0074] [剥離評価]

実施例 2 ～24 および比較例 1 ～6 について、実施例 1 と同様にして、白色塗膜の剥離状況を目視にて評価した。結果を、表 1 ～表 4 に示す。

[0075]

[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
溶媒	イオン交換水	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
電解質	リン酸二水素カリウム	1.3		5.0	1.3	1.3	1.3	1.3
	硫酸アンモニウム		1.3					
	酢酸カリウム							
	KELZAN AR	1.8	1.8	4.8				
水溶性高分子化合物	supergel 200				1.6			
	HEC SP850					2.7		
	BYK-420						1.5	3.0
	L11							
水溶性高分子化合物の濃度 (wt%)		3.4%	3.4%	8.0%	3.0%	5.1%	2.9%	5.6%
	電解質の濃度 (wt%)	2.4%	2.4%	6.4%	2.4%	2.4%	2.4%	2.4%
0.1 S ⁻¹ における粘度 (Pa・s)		335	322	621	206	1096	21	45
100 S ⁻¹ における粘度 (Pa・s)		1.0	1.0	2.3	4.6	10.9	0.1	0.2
電導度 (mS/cm)		15.1	23.0	34.6	15.4	14.5	14.2	12.9
剥離性	◎	◎	◎	△	◎	◎	○	◎

[表2]

		実施例9	実施例10	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
溶媒	イオン交換水	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	過酸化水素水:30%水溶液									
電解質	リン酸2水素カリウム	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	硫酸アンモニウム									
	酢酸カリウム									
	KELZAN AR	0.6	0.9	1.4	2.5	3.3	4.8	1.8	4.4	0.9
水溶性高分子化合物	supergel 200									
	HEC SP850									
	BYK-420									
	L11									
	PVA-117									
水溶性高分子化合物の濃度 (wt%)		1.1%	1.0%	2.6%	4.6%	6.1%	8.6%	2.9%	6.3%	1.5%
電解質の濃度 (wt%)		2.5%	2.5%	2.4%	2.4%	2.3%	2.3%	2.1%	2.3%	2.1%
0.1S ⁻¹ における粘度 (Pa·s)		63.9	179	264	472	593	659	301	594	133
100S ⁻¹ における粘度 (Pa·s)		0.2	0.4	0.7	1.3	1.9	2.6	1.2	2.2	0.7
電導度 (mS/cm)		14.6	14.8	15.3	15.6	15.8	15.6	12.8	12.4	13.1
剥離性		△	△	⊕	⊕	○	△	⊕	△	△

[0077]

[表3]

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
溶媒	イオン交換水	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
電解質	リン酸2水素カリウム	0.1	0.3	0.8	1.9	2.5	10.0
	硫酸アンモニウム						
	酢酸カリウム						
水溶性高分子化合物	KELZAN AR	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	supergel 200						
	HEC SP850						
	BYK-420						
	L11						
水溶性高分子化合物の濃度 (wt%)	3.5%	3.5%	3.5%	3.4%	3.4%	3.2%	3.0%
電解質の濃度 (wt%)	0.2%	0.6%	1.5%	3.5%	4.6%	8.8%	16.2%
0.1 S ⁻¹ における粘度 (Pa・s)	385	362	372	342	330	312	333
100 S ⁻¹ における粘度 (Pa・s)	1.2	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
電導度 (mS/cm)	3.9	6.1	10.9	18.9	25.3	41.1	66.0
剥離性	△	△	◎	◎	◎	◎	◎

[表4]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
溶媒	イオン交換水	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
電解質	リン酸2水素カリウム			1.3	1.3	1.3	1.3
	硫酸アンモニウム						
	酢酸カリウム						
	KELZAN AR						
水溶性高分子化合物	supergel 200		1.6				
	HEC SP850						
	BYK-420						
	L11				6.9	10.9	28.3
	水溶性高分子化合物の濃度 (wt%)	0.0%	0.0%	0.0%	11.9%	17.5%	35.6%
	電解質の濃度 (wt%)	0.0%	0.0%	2.5%	2.2%	2.1%	1.6%
	0.1 S ⁻¹ における粘度 (Pa·s)	1.0×10 ⁻³	359	1.0×10 ⁻³	3.6	18.8	225
	100 S ⁻¹ における粘度 (Pa·s)	1.0×10 ⁻³	6.3	1.0×10 ⁻³	0.6	6.1	41.1
	電導度 (mS/cm)	0.0019	0.28	14.7	8.8	6.4	1.8
	剥離性	×	×	×	×	×	×

請求の範囲

[請求項1] 導電性基材に形成された塗膜を電解により剥離するための水系塗膜剥離剤であって、

水溶性高分子化合物と、電解質と、水と、を含み、

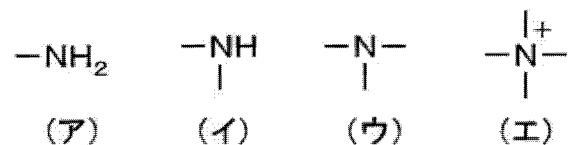
0.1 S⁻¹における粘度が、20 Pa・s以上5000 Pa・s以下であり、

100 S⁻¹における粘度が、0.001 Pa・s以上40 Pa・s以下である、水系塗膜剥離剤。

[請求項2] 電導度が、0.5 mS/cmより大きい、請求項1に記載の水系塗膜剥離剤。

[請求項3] 前記水溶性高分子化合物は、OH基、COOX基、SO₃X基（式中、Xは、水素またはカチオンを表す）、および下記（ア）～（エ）で示される窒素含有基からなる群より選択される1種以上の基を有する、請求項1または2に記載の水系塗膜剥離剤。

[化1]



[請求項4] 前記電解質は、分子量または重量平均分子量が1000未満である、請求項1～3いずれかに記載の水系塗膜剥離剤。

[請求項5] 前記導電性基材は、金属である、請求項1～4いずれかに記載の水系塗膜剥離剤。

[請求項6] 導電性基材に形成された塗膜を剥離する方法であって、
前記塗膜を水系塗膜剥離剤に接触させる、接触工程と、
前記導電性基材と前記水系塗膜剥離剤とを通电させて電解処理を行う、電解処理工程と、を含み、

前記水系塗膜剥離剤は、水溶性高分子化合物と、電解質と、水と、

を含み、

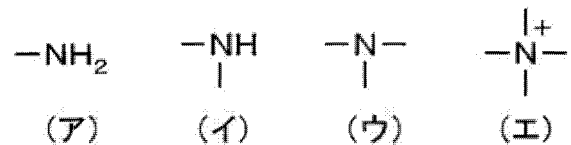
0.1 S⁻¹における粘度が、20 Pa・s以上で5000 Pa・s以下あり、

100 S⁻¹における粘度が、0.001 Pa・s以上40 Pa・s以下である、塗膜剥離方法。

[請求項7] 前記水系塗膜剥離剤は、電導度が、0.5 mS/cmより大きい、請求項6に記載の塗膜剥離方法。

[請求項8] 前記水溶性高分子化合物は、OH基、COOX基、SO₃X基（式中、Xは、水素またはカチオンを表す）、および下記（ア）～（エ）で示される窒素含有基からなる群より選択される1種以上の基を有する、請求項6または7に記載の塗膜剥離方法。

[化2]



[請求項9] 前記電解質は、分子量または重量平均分子量が1000未満である、請求項6～8いずれかに記載の水系塗膜剥離方法。

[請求項10] 前記導電性基材は、金属である、請求項6～9いずれかに記載の塗膜剥離方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/049314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B05D3/10 (2006.01) i, B05D3/12 (2006.01) i, B05D3/14 (2006.01) i,
C09D9/00 (2006.01) i

FI: C09D9/00, B05D3/12 E, B05D3/14, B05D3/10 N

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. B05D3/10, B05D3/12, B05D3/14, C09D9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-182024 A (JFE ENGINEERING CORP.) 22 October 2015, claims, examples, paragraph [0019]	1-10
Y	JP 11-209665 A (NIPPON CB CHEMICAL KK) 03 August 1999, claims, examples, paragraph [0008]	1-10
Y	JP 6-114842 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 26 April 1994, paragraph [0025]	1-10
Y	JP 2000-044849 A (NISSHIN OIL MILLS LTD.) 15 February 2000, examples	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05.02.2020

Date of mailing of the international search report
18.02.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/049314

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-182024 A	22.10.2015	(Family: none)	
JP 11-209665 A	03.08.1999	(Family: none)	
JP 6-114842 A	26.04.1994	(Family: none)	
JP 2000-044849 A	15.02.2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 3/10(2006.01)i; B05D 3/12(2006.01)i; B05D 3/14(2006.01)i; C09D 9/00(2006.01)i FI: C09D9/00; B05D3/12 E; B05D3/14; B05D3/10 N														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B05D3/10; B05D3/12; B05D3/14; C09D9/00														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	JP 2015-182024 A (J F Eエンジニアリング株式会社) 22.10.2015 (2015 - 10 - 22) 特許請求の範囲、実施例、[0019]	1-10												
Y	JP 11-209665 A (日本シー・ビー・ケミカル株式会社) 03.08.1999 (1999 - 08 - 03) 特許請求の範囲、実施例、[0008]	1-10												
Y	JP 6-114842 A (三井石油化学工業株式会社) 26.04.1994 (1994 - 04 - 26) [0025]	1-10												
Y	JP 2000-044849 A (日清製油株式会社) 15.02.2000 (2000 - 02 - 15) 実施例	1-10												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 参考文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 05.02.2020	国際調査報告の発送日 18.02.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 緒形 友美 4Z 5280 電話番号 03-3581-1101 内線 3483													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/049314

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-182024	A	22.10.2015	(ファミリーなし)	
JP	11-209665	A	03.08.1999	(ファミリーなし)	
JP	6-114842	A	26.04.1994	(ファミリーなし)	
JP	2000-044849	A	15.02.2000	(ファミリーなし)	