

(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
2016年10月6日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/158510 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 21/01 (2006.01) C02F 1/56 (2006.01)
B05B 15/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058750
- (22) 国際出願日: 2016年3月18日(18.03.2016)
- (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 2015-066642 2015年3月27日(27.03.2015) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 有元 雄太(ARIMOTO, Yuta); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 松本 克美(MATSUMOTO, Katsumi); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉川 努(YOSHIKAWA, Tsutomu); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 菊間 忠之(KIKUMA, Tadayuki); 〒1080073 東京都港区三田二丁目14番5号 フ

ロイントウ三田712 菊間川北特許事務所
Tokyo (JP).

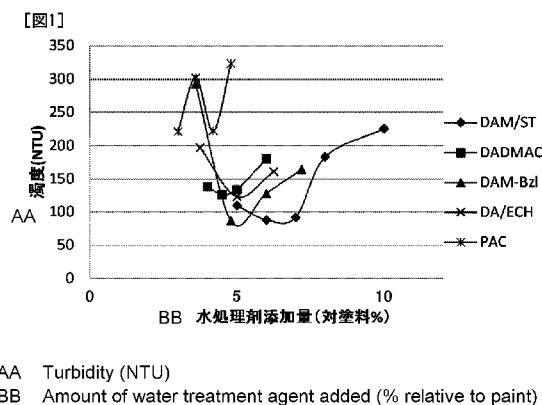
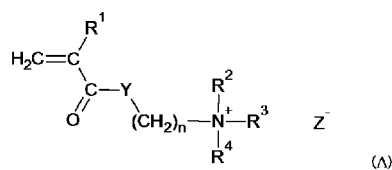
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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: AGENT FOR TREATING WET-COATING-BOOTH CIRCULATION WATER AND METHOD FOR TREATING WET-COATING-BOOTH CIRCULATION WATER

(54) 発明の名称: 湿式塗装ブース循環水処理剤および湿式塗装ブース循環水処理方法



(57) Abstract: A method that includes adding an agent for treating wet-coating-booth circulation water to wet-coating-booth circulation water causes uncoated paint collected in the wet-coating-booth circulation water to aggregate, and imparts flotability to the sludge obtained by the aggregation, the agent containing a copolymer having structural units derived from a monomer represented by formula (A) and structural units derived from styrene. (In formula (A): R¹ is a hydrogen atom or a methyl group; R² and R³ are each independently a C1-4 alkyl group; R⁴ is a hydrogen atom, a C1-4 alkyl group, or a benzyl group; Y is O or NH; n represents the number of repetitions of the structure in parentheses and is an integer of 2-5; and Z⁻ is a counter anion).

(57) 要約: 式(A)で表される単量体に由来する構造単位とスチレンに由来する構造単位とを有してなる共重合体を含む湿式塗装ブース循環水処理剤を、湿式塗装ブース循環水に添加することを含む方法によって、該循環水に捕集された未塗着塗料を凝集させ、該凝集によって得られたスラッジに浮上性を付与する。(式(A)中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基であり、R⁴は水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはベンジル基であり、YはOまたはNHであり、nは括弧内の繰り返し数を表し且つ2~5のいずれかの整数であり、Z⁻は対アニオンである。)

明 細 書

発明の名称：

湿式塗装ブース循環水処理剤および湿式塗装ブース循環水処理方法

技術分野

[0001] 本発明は湿式塗装ブース循環水処理剤および湿式塗装ブース循環水処理方法に関する。より詳細に、本発明は、湿式塗装ブース循環水中のスラッジに浮上性を付与して、水槽などに堆積するスラッジの量を減らすことができる、湿式塗装ブース循環水処理剤、および該水処理剤を用いた湿式塗装ブース循環水の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 塗装ブースは、スプレーミストを排出する為に構成された塗装作業上必要な生産設備である。係る塗装ブースは、吹付作業時に発生する有機溶剤の適切な屋外への排出機能、オーバースプレーにより発生する未塗着塗料の効果的捕獲機能、塗装品質向上のための被塗物への粉塵などの付着防止及び人体への衛生環境を守る為の適切な吸引風速の発生機能などが要求される。湿式塗装ブースでは未塗着塗料を循環水で捕集している。循環水に捕集された未塗着塗料を除去するために、ポリ塩化アルミニウムなどの無機凝集剤とノニオン系高分子凝集助剤とを併用して水処理する方法（特許文献１）、メラミン・アルデヒド酸コロイド溶液を使用して水処理する方法（特許文献２）などが提案されている。

[0003] 上記のような薬剤によって未塗着塗料を凝集させるとスラッジが得られる。該スラッジは公知の方法で循環水から除去される。ところが、水よりも比重の大きいスラッジは水槽などに堆積しやすい。また未塗着塗料の凝集のために添加される無機凝集剤や高い親水性の高分子凝集剤は、それ自体が沈降しやすく、それらが水槽などに堆積することがある。

[0004] 未塗着塗料を除去するために、フェノール樹脂とカチオン系ポリマーとを併用して水処理する方法（特許文献３）が提案されている。この方法では、

カチオン系ポリマーがフェノール樹脂のアニオン性を中和するので、スラッジを浮上させスラッジの堆積を減らす効果が期待できるようである。しかし、十分な浮上効果を得るためには多量のカチオン系ポリマーを添加しなければならない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭52-71538号公報

特許文献2：特開昭62-266159号公報

特許文献3：特開2004-337671号公報

発明の概要

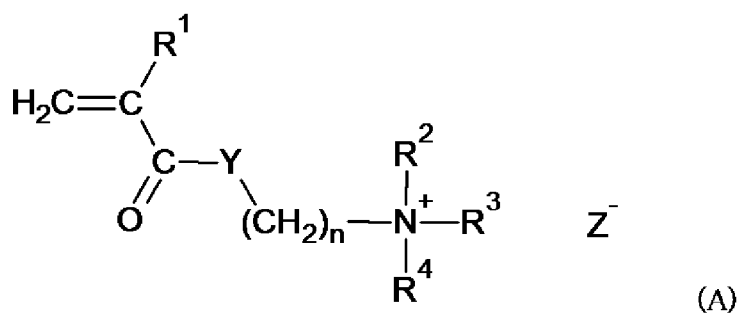
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、湿式塗装ブース循環水中のスラッジに浮上性を付与して、水槽などに堆積するスラッジの量を減らすことができる、湿式塗装ブース循環水処理剤、および該水処理剤を用いた湿式塗装ブース循環水の処理方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために検討した結果、以下の形態を包含する本発明を完成するに至った。

[0008] 〔1〕 式(A)で表される単量体に由来する構造単位とスチレンに由来する構造単位とを有してなる共重合体を含有する湿式塗装ブース循環水処理剤。



(式(A)中、

R¹は水素原子またはメチル基であり、

R^2 および R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基であり、
 R^4 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはベンジル基であり、
 Y はOまたはNHであり
 n は括弧内の繰り返し数を表し且つ2～5のいずれかの整数であり、
 Z^- は対アニオンである。)

[0009] [2] 対アニオンがハロゲンイオン、スルフェートイオン、ホスフェートイオン、ボレートイオンまたは有機酸アニオンである[1]に記載の湿式塗装ブース循環水処理剤。

[3] 無機凝結剤をさらに含有する[1]に記載の湿式塗装ブース循環水処理剤。

[0010] [4] 前記[1]～[3]のいずれかひとつに記載の水処理剤を循環水に添加することを含む、湿式塗装ブース循環水の処理方法。

[5] 水処理剤の循環水への添加が、塗装ブース、水槽、固液分離装置、およびこれらを繋ぐ配管のうちの少なくともひとつの箇所で行われる、[4]に記載の湿式塗装ブース循環水の処理方法。

[6] 不粘着化剤を前記循環水に添加することをさらに含む、[4]または[5]に記載の湿式塗装ブース循環水の処理方法。

[7] 凝結剤を前記循環水に添加することをさらに含む、[4]～[6]のいずれかひとつに記載の湿式塗装ブース循環水の処理方法。

[8] 高分子凝集剤を前記循環水に添加することをさらに含む、[4]～[7]のいずれかひとつに記載の湿式塗装ブース循環水の処理方法。

発明の効果

[0011] 本発明に係る水処理剤は、荷電中和による凝結効果に優れている。さらに、本発明に係る水処理剤は、それ自体が沈降堆積せず、少量の使用でも循環水中のスラッジに浮上性を付与できるので、スラッジの堆積を減らすことができる。本発明に係る水処理剤は、無機凝結剤、特にアルミニウム系凝結剤との併用によって、荷電中和による凝結効果が向上し且つスラッジの堆積をより効果的に減らすことができる。

[0012] このような本発明の効果は以下のような作用で奏するものと推測する。本発明に係る水処理剤は、式（A）で表される単量体に由来する構造単位とスチレンに由来する構造単位とを有している。式（A）で表される単量体に由来する構造単位はカチオン性の構造単位である。未塗着塗料の表面は通常マイナス電位になっている。未塗着塗料の表面電位を、式（A）で表される単量体に由来する構造単位が、ゼロに近い値、例えば $-5 \mu\text{eq/L}$ 程度にして、粒子間引力による凝集フロックを生成しやすくする。一方、スチレンに由来する構造単位は疎水性の構造単位である。液の落下、動揺による自由表面からの空気巻き込み（スロッシング現象）、システム内に滞留した空気の浮上などによって、湿式塗装ブース循環水は気泡（bubble）を多く含んでいる。気泡は疎水性である。本発明に係る水処理剤で凝集させて得られるスラッジは、疎水性のスチレンに由来する構造単位を含んでいるので、疎水性の気泡との親和性が強い。スラッジに多数の気泡が付着して浮上性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

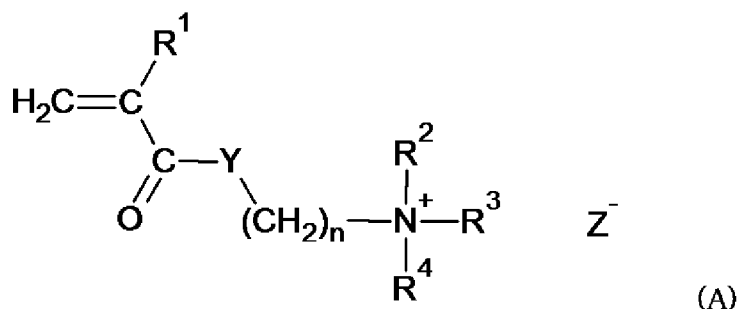
- [0013] [図1]水処理剤の添加量に対する処理水の底部の濁度を示す図である。
[図2]水処理剤の添加量に対する濾過水の濁度を示す図である。
[図3]水処理剤の添加量に対する処理水の底部の濁度を示す図である。
[図4]水処理剤の添加量に対する濾過水の濁度を示す図である。
[図5]試験装置の構成を示す概念図である。
[図6]湿式塗装ブース循環水の処理装置の一構成例を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明に係る湿式塗装ブース循環水処理剤は、式（A）で表される単量体に由来する構造単位（以下、単位（a）ということがある。）とスチレンに由来する構造単位（以下、単位（b）ということがある。）とを有してなる共重合体（以下、カチオン性S T共重合体ということがある。）を含有するものである。

[0015]

[化1]



(式 (A) 中、

R¹は水素原子またはメチル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基であり、R⁴は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはベンジル基であり、

YはOまたはNHであり、

nは括弧内の繰り返し数を表し且つ2～5のいずれかの整数であり、且つ

Z⁻は対アニオンである。)

[0016] R²、R³またはR⁴における炭素数1～4のアルキル基は、直鎖状のものであってもよいし、分岐鎖状のものであってもよい。炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基などを挙げることができる。

[0017] Z⁻における対アニオンは、特に限定されないが、好ましくはハロゲンイオン、スルフェートイオン、ホスフェートイオン、ボレートイオンまたは有機酸アニオンであり、より好ましくはハロゲンイオンである。ハロゲンイオンとしては、塩素イオン、フッ素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなどを挙げることができる。これらのうち塩素イオンが好ましい。

[0018] 式 (A) で表される単量体としては、例えば、2- (メタ) アクリロキシエチルジメチルアンモニウム塩、3- (メタ) アクリロキシプロピルジメチルアンモニウム塩、4- (メタ) アクリロキシブチルジメチルアンモニウム塩、5- (メタ) アクリロキシペンチルジメチルアンモニウム塩、2- (メタ) アクリロキシエチルジエチルアンモニウム塩、3- (メタ) アクリロキシ

プロピルジエチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジエチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジ n -プロピルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジ n -プロピルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジ n -プロピルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジイソプロピルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジイソプロピルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジイソプロピルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジ n -ブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジ n -ブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジ n -ブチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジsec-ブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジsec-ブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジsec-ブチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジイソブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジイソブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジイソブチルアンモニウム塩；

[0019] 2-（メタ）アクリロキシエチルトリメチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルトリメチルアンモニウム塩、5-（メタ）アクリロキシペンチルトリメチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルトリエチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルトリエチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルトリ n -プロピルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリ n -プロピルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルトリ n -プロピルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルトリイソプロピルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリイソプロピルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルトリイソプロピルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルトリ n -ブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリ n -ブチルア

ンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルトリ n-ブチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルトリ sec-ブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリ sec-ブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルトリ sec-ブチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルトリ イソブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリ イソブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルトリ イソブチルアンモニウム塩；

[0020] 2-（メタ）アクリロキシエチルジメチルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジメチルベンジルアンモニウム塩、5-（メタ）アクリロキシペンチルジメチルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジエチルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジエチルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジエチルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジ n-プロピルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジ n-プロピルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジ n-プロピルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジ イソプロピルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジ イソプロピルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジ イソプロピルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジ n-ブチルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジ n-ブチルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジ n-ブチルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジ sec-ブチルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジ sec-ブチルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジ sec-ブチルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロキシエチルジ イソブチルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロキシプロピルジ イソブチルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロキシブチルジ イソブチル

ルベンジルアンモニウム塩；

[0021] 2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジメチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジメチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジメチルアンモニウム塩、5-（メタ）アクリロイルアミノペンチルジメチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジエチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジエチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジエチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジ*n*-プロピルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジ*n*-プロピルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジ*n*-プロピルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジイソプロピルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジイソプロピルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジイソプロピルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジ*n*-ブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジ*n*-ブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジ*n*-ブチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジ*sec*-ブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジ*sec*-ブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジ*sec*-ブチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジイソブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジイソブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジイソブチルアンモニウム塩、

[0022] 2-（メタ）アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルトリメチルアンモニウム塩、5-（メタ）アクリロイルアミノペンチルトリメチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリエチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミ

ノブチルトリエチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルトリ n-プロピルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリ n-プロピルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルトリ n-プロピルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルトリイソプロピルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリイソプロピルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルトリイソプロピルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルトリ n-ブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリ n-ブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルトリ n-ブチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルトリ sec-ブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリ sec-ブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルトリ sec-ブチルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルトリイソブチルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリイソブチルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルトリイソブチルアンモニウム塩；

[0023] 2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジメチルベンジルアンモニウム塩、5-（メタ）アクリロイルアミノペンチルジメチルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジエチルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジエチルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジエチルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジ n-プロピルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジ n-プロピルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジ n-プロピルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジイソプロピルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロ

ピルジイソプロピルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジイソプロピルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジ n -ブチルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジ n -ブチルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジ n -ブチルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジsec-ブチルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジsec-ブチルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジsec-ブチルベンジルアンモニウム塩、2-（メタ）アクリロイルアミノエチルジイソブチルベンジルアンモニウム塩、3-（メタ）アクリロイルアミノプロピルジイソブチルベンジルアンモニウム塩、4-（メタ）アクリロイルアミノブチルジイソブチルベンジルアンモニウム塩；などを挙げることができる。なお、「（メタ）アクリロイル」は「メタクリロイル」または「アクリロイル」の意味である。これらのうち、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩が好ましい。アンモニウム塩としては、アンモニウムハライド、アンモニウムスルフェート、アンモニウムホスフェート、アンモニウムボレート、アンモニウムニトレートなどを挙げることができる。

[0024] カチオン性S T共重合体に含まれる単位（a）は、式（A）で表される単量体のうちの、1種の単量体のみに由来するものであってもよいし、相異なる2種以上の単量体に由来するものであってもよい。

[0025] カチオン性S T共重合体に含まれる単位（a）の量は、特に制限されないが、好ましくは10～90モル%、より好ましくは20～80モル%である。単位（a）の量が上記範囲にある場合には荷電中和による凝結効果および浮上性向上効果がより高くなる。

[0026] カチオン性S T共重合体に含まれる単位（b）の量は、特に制限されないが、好ましくは10～90モル%、より好ましくは20～80モル%である。単位（b）の量が上記範囲にある場合に荷電中和による凝結効果および浮上性向上効果がより高くなる。

[0027] 本発明に用いられるカチオン性S T共重合体は、式(A)で表される単量体およびスチレン以外の、単量体(C)に由来する構造単位(以下、単位(c)ということがある。)をさらに有してもよい。単量体(C)としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、N-エチル-N-メチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N-エチル-N-メチルメタクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸アミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸およびそのアルカリ金属塩；アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、ビニルアセテート； α -メチルスチレン、4-メチルスチレンなどを挙げることができる。

カチオン性S T共重合体に含まれる単位(c)の量は、特に制限されないが、好ましくは80モル%以下、より好ましくは60モル%以下である。単位(c)の量が上記範囲にある場合に荷電中和による凝結効果または浮上性向上効果がより高くなることがある。

[0028] 本発明に用いられるカチオン性S T共重合体は各単量体中のエチレン性不飽和結合における付加重合反応によって得られるものである。付加重合反応を行う方法は特に制限されない。例えば、重合開始剤にて各単量体をラジカル付加重合反応させる方法を挙げることができる。重合開始剤としては、過

硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；2，2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物；過酸化水素と鉄（II）塩、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムなど、酸化剤と還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤などを挙げることができる。重合反応は、水溶液重合法、乳化重合法、逆相乳化重合法、O/W懸濁重合法、W/O懸濁重合法（逆相懸濁重合法）などで行うことができる。これらのうち水溶液重合法、逆相懸濁重合法が好ましい。

[0029] 本発明に用いられるカチオン性ST共重合体は、その重量平均分子量が、好ましくは2万～10万である。重量平均分子量が10万以下であれば該共重合体を溶解させた液の粘度が高くなり、循環水に均一に拡散し易い。重量平均分子量が2万以上であればスラッジへの浮上性付与の効果が高い。重量平均分子量は、溶離液として0.1モル/L塩化ナトリウム水溶液を用いて測定されるゲルパーミエーションクロマトグラムに基いて標準ポリエチレングリコールの分子量に換算して算出される値である。

[0030] また、本発明に用いられるカチオン性ST共重合体は、固有粘度（ $[\eta]$ ）によって特に制限されないが、25℃の0.2N食塩水溶液中における固有粘度が、0.05～5dl/gであることが好ましい。なお、固有粘度（ $[\eta]$ ）は、キャノンーフエンスケ型粘度計（Cannon-Fenske Routine viscometer）を使用して流下時間を測定し、その測定値から、Hugginsの式及びMead-Fuossの式を用いて算出される値である。

[0031] 本発明に用いられるカチオン性ST共重合体（固形分）の添加量は、湿式塗装ブース循環水1Lに対して、好ましくは5mg以上、より好ましくは10～30mgである。本発明に用いられるカチオン性ST共重合体（固形分）の添加量は、循環水中の塗料（固形分）に対して、好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは0.8～7質量%である。さらに、カチオン系ST共重合体の添加量は、循環水に対するコロイド当量値として、好ましくは0.001～1meq/L、より好ましくは0.002～0.5meq/L

である。

[0032] 本発明に用いられるカチオン性S T共重合体は、粉末、水溶液、懸濁液、乳化液などのいずれの形態であってもよい。水溶液、懸濁液または乳化液の場合、カチオン性S T共重合体（固形分）の水処理剤での濃度は特に制限されるものではないが、水処理剤の保存安定性および輸送コストの観点から15～50質量%であることが好ましい。懸濁液または乳化液の形態においては、界面活性剤、分散剤などが含まれていてもよい。

[0033] 本発明に係る水処理剤は、前記のカチオン性S T共重合体以外にその他の薬剤を含有するものであってよい。本発明に係る水処理剤に含有させることができるその他の薬剤としては、例えば、不粘着化剤、凝結剤、高分子凝集剤、pH調節剤などを挙げることができる。これらのうち、無機凝結剤が好ましく、アルミニウム系凝結剤がより好ましい。

本発明に係る水処理剤に含まれる、無機凝結剤（固形分、アルミニウム系凝結剤の場合は Al_2O_3 換算）：カチオン性S T共重合体（固形分）の質量比は、特に制限されないが、好ましくは50：50～99：1、より好ましくは70：30～90：10である。無機凝結剤とカチオン性S T共重合体とが配合された水処理剤は、粉末、水溶液、懸濁液、乳化液などのいずれの形態であってもよい。水溶液、懸濁液または乳化液の場合、無機凝結剤（固形分、アルミニウム系凝結剤の場合は Al_2O_3 換算）とカチオン性S T共重合体（固形分）の、水処理剤中のそれぞれの濃度は特に制限されるものではないが、水処理剤の保存安定性および輸送コストの観点から、無機凝結剤（固形分、アルミニウム系凝結剤の場合は Al_2O_3 換算）は5～30質量%、カチオン性S T共重合体（固形分）は1～10質量%であることが好ましい。また、本発明に係る水処理剤は、懸濁液または乳化液の形態において、界面活性剤、分散剤などが更に含まれてもよい。無機凝結剤とカチオン性S T共重合体とを合わせて含有することで浮上性が更に向上するとともにスラッジの再分散を防止することができる。またスラッジがコンポスト化され、廃棄物の低減につながる。

[0034] 本発明に係る水処理剤は、その他の薬剤と共に、湿式ブース循環水に添加することができる。その他の薬剤としては、例えば、不粘着化剤、凝結剤、高分子凝集剤、pH調節剤などを挙げることができる。

[0035] 本発明に用いられる不粘着化剤は、湿式ブース循環水中の未塗着塗料を不粘着化することができる公知の化合物である。

不粘着化剤としては、フェノール系樹脂、カルボン酸系重合体、タンニン系化合物、タンニン基剤重合体、メラミンホルムアルデヒド縮合物、メラミンジシアンジアミド縮合物、直鎖型カチオン性ポリアミン、亜鉛酸ナトリウム、アルミナゾルなどを挙げることができる。不粘着化剤は、1種単独で若しくは2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうち、不粘着化性能の観点からアニオン性不粘着化剤が好ましく、フェノール系樹脂若しくはカルボン酸系重合体がより好ましい。

[0036] 不粘着化剤として採用されるフェノール系樹脂は、フェノール類とアルデヒド類との縮合物またはこれの変性物であって、架橋硬化させる前の物である。フェノール系樹脂の具体例としては、フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物、クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物、キシレノールとホルムアルデヒドとの縮合物などを挙げることができる。変性物としては、アルキル変性フェノール系樹脂、ポリビニルフェノールなどを挙げることができる。これらのフェノール系樹脂はノボラック型であっても、レゾール型であってもよい。また、該フェノール系樹脂は、分子量その他物性によって特に制限はなく、湿式塗装ブース循環水処理用として一般に使用されているものの中から適宜選択して使用することができる。これらフェノール系樹脂は1種単独で若しくは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] フェノール系樹脂は、通常、水に難溶である。フェノール系樹脂は、水との親和性の高い溶媒に溶解ないし分散させるなどして、溶液又はエマルジョンにして用いることが好ましい。使用される溶媒としてはアセトン等のケトン、酢酸メチル等のエステル、メタノール等のアルコール、アルカリ水溶液、アミン等を挙げることができる。これら溶媒のうち、アルカリ水溶液が好

ましい。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液などを挙げることができる。フェノール系樹脂をアルカリ水溶液に溶解ないし分散させてなる物は、アルカリ成分の濃度が好ましくは1～25質量%であり、フェノール系樹脂の濃度が好ましくは1～50質量%である。

[0038] フェノール系樹脂（固形分）の添加量は、不粘着化性能の観点から、湿式塗装ブース循環水1Lに対して、好ましくは1mg以上、より好ましくは5mg以上である。過度の発泡および運転コストの上昇を抑えるという観点から、フェノール系樹脂（固形分）の添加量の上限は、湿式塗装ブース循環水1Lに対して、好ましくは1000mg、より好ましくは200mgである。また、フェノール系樹脂（固形分）の添加量は、循環水中の塗料（固形分）に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上である。また、フェノール系樹脂（固形分）の添加量の上限は、循環水中の塗料（固形分）に対して、好ましくは100質量%、より好ましくは10質量%である。フェノール系樹脂は、水性塗料を捕捉した表面泡末の多い循環水、または表面電位がほとんどゼロの有機溶剤塗料を捕捉した循環水における、水処理に好適である。

[0039] 不粘着化剤として採用されるカルボン酸系重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸の単独重合体、またはエチレン性不飽和カルボン酸と他の単量体との共重合体である。エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などを挙げることができる。エチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等を挙げることができる。カルボン酸系重合体の重量平均分子量は好ましくは4百～100万である。

カルボン酸系重合体の中で、不粘着化性能の観点から、マレイン酸系重合体が好ましい。マレイン酸系重合体は、マレイン酸の単独重合体、またはマレイン酸と他の単量体との共重合体である。マレイン酸系重合体の重量平均

分子量は好ましくは4百～50万である。マレイン酸系重合体は、1種単独で若しくは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

カルボン酸系重合体（固形分）の添加量は、湿式塗装ブース循環水1Lに対して、好ましくは0.01mg以上、好ましくは0.1～1,000mgである。また、カルボン酸系重合体（固形分）の添加量は、循環水中の塗料（固形分）に対して、好ましくは0.01～300質量%、より好ましくは0.05～10質量%である。当該カルボン酸系重合体は、その形態において特に制限されず、例えば、水溶液、懸濁液、乳化液、粉末などであることができる。

[0040] 本発明に用いられる凝結剤は、水中の微粒子（例えば、不粘着化された未塗着塗料の懸濁微粒子など）の荷電を中和して微細フロックを形成させる作用を有するものである。凝結剤は、有機凝結剤と無機凝結剤とに大別される。本発明においては無機凝結剤が好ましく用いられ、アルミニウム系凝結剤がより好ましく用いられる。

[0041] 有機凝結剤としては、アルギン酸ソーダ；キチン・キトサン系凝結剤；TKF 04株、BF04などのバイオ凝結剤；ポリエチレンイミン、カチオン変性ポリアクリルアミド、ポリアミン、ポリアミンスルホン、ポリアミド、ポリアルキレン・ポリアミン、アミン架橋重縮合体、ポリアクリル酸ジメチルアミノエチル、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物（DADMAC）、アルキルアミンとエピクロロヒドリンとの重縮合物、アルキレンジクロライドとポリアルキレンポリアミンとの重縮合物、ジシアンジアミドとホルマリンの重縮合物、DAM（ジメチルアミノエチルメタアクリレートホモポリマー又はコポリマー）、ポリビニルアミジン、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドとアクリルアミドとの共重合物、メラミンとアルデヒドとの重縮合物、ジシアンジアミドとアルデヒドとの重縮合物、ジシアンジアミドとジエチレントリアミンとの重縮合物などのカチオン系高分子凝結剤を挙げることができる。なお、アルキルアミンとエピクロロヒドリンの重縮合物におけるアルキルアミンとしては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジ

メチルアミン、ジエチルアミンなどを挙げることができる。メラミン・アルデヒド縮合物およびジシアンジアミド・アルデヒド重縮合物におけるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ホルムアルデヒドの3量体であるパラホルムアルデヒドなどを挙げることができる。有機凝結剤としては、市販されているものを用いることができる。カチオン系高分子凝結剤は、例えば、重量平均分子量が、好ましくは1千以上100万以下、より好ましくは5千以上30万以下である。これら有機凝結剤は1種単独で若しくは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機凝結剤（固形分）の添加量は、湿式塗装ブース循環水1Lに対して、好ましくは100mg以下、好ましくは30mg以下である。また、有機凝結剤（固形分）の添加量は、循環水中の塗料（固形分）に対して、好ましくは10質量%以下、より好ましくは2質量%以下である。

[0042] 無機凝結剤としては、硫酸アルミニウム（硫酸バンド）、ポリ塩化アルミニウム（PAC）、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、擬ベーマイトアルミナゾル（ $AlO(OH)$ ）などのアルミニウム系凝結剤；水酸化第一鉄、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、鉄-シリカ無機高分子凝結剤などの鉄塩系凝結剤；塩化亜鉛などの亜鉛系凝結剤；活性ケイ酸、ポリシリカ鉄凝結剤などを挙げることができる。これらのうちアルミニウム系凝結剤が好ましい。これら無機系凝結剤は、1種単独で若しくは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] 無機凝結剤（固形分、アルミニウム系凝結剤の場合は Al_2O_3 換算）の添加量は、湿式塗装ブース循環水1Lに対して、好ましくは5mg以上、好ましくは10～30mgである。また、無機凝結剤（固形分、アルミニウム系凝結剤の場合は Al_2O_3 換算）の添加量は、循環水中の塗料（固形分）に対して、好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは1.5～5質量%である。

[0044] 有機凝結剤及び無機凝結剤は、その形態において特に制限されず、例えば、水溶液、懸濁液、乳化液などの形態であることができる。

- [0045] 凝結剤の作用によって得られる未塗着塗料の凝固フロックを凝集させて粗大フロックを形成させることが、沈降分離や遠心分離を容易にするという観点から好ましい。本発明においては、粗大フロックの形成のために、高分子凝集剤を前記循環水にさらに添加することができる。本発明に用いられる高分子凝集剤としては、アニオン性ポリマー、カチオン性ポリマー、両性ポリマーなどからなるものを挙げることができる。係るポリマーは、重量平均分子量が、好ましくは100万超、より好ましくは500万以上である。
- [0046] アニオン性ポリマーからなる高分子凝集剤としては、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸ソーダ・アミド誘導体、ポリアクリルアミド部分加水分解物、部分スルホメチル化ポリアクリルアミド、ポリ（2-アクリルアミド）-2-メチルプロパン硫酸塩などを挙げることができる。アニオン性ポリマーはアニオン化度が10～30モル%であるものが好適である。アニオン性ポリマーの重量平均分子量は、好ましくは800万～1500万である。アニオン性ポリマーの添加量は、未塗着塗料（固形分）に対して、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.2～3質量%である。
- [0047] カチオン性ポリマーからなる高分子凝集剤としては、（メタ）アクリル酸エステルの第四級アンモニウム塩由来のカチオン性構造単位を有するポリマー（例えば、アクリルアミド／[2-（アクリロイルオキシ）エチル]ベンジルジメチルアンモニウムクロリド／[2-（アクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリドの共重合体、アクリルアミド／[3-（アクリロイルオキシ）プロピル]ベンジルジメチルアンモニウムクロリド／[2-（アクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリドの共重合体、アクリルアミド／[2-（アクリロイルオキシ）エチル]ベンジルジメチルアンモニウムクロリド／[3-（アクリロイルオキシ）プロピル]トリメチルアンモニウムクロリドの共重合体、アクリルアミド／[3-（アクリロイルオキシ）プロピル]ベンジルジメチルアンモニウムクロリド／[3-（アクリロイルオキシ）プロピル]トリメチルアンモニウムクロリドの共重合体など）、ポリアミノアルキルアクリレート、ポリアミノアルキル

メタクリレート、ポリエチレンイミン、ハロゲン化ポリジアリルアンモニウム、キトサン、尿素ホルマリン樹脂などを挙げることができる。カチオン性ポリマーの重量平均分子量は、好ましくは600万以上、より好ましくは700万～1,100万である。カチオン性ポリマーの添加量は、未塗着塗料（固形分）に対して、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.2～3質量%である。

[0048] 両性ポリマーからなる高分子凝集剤としては（メタ）アクリルアミドと4級アンモニウムアルキル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸ナトリウムとの共重合体などを挙げることができる。両性ポリマーのアニオン／カチオンのモル比は0.2～2.0が好適である。両性ポリマーの重量平均分子量は800万～1000万程度が好適である。添加量は、未塗着塗料（固形分）に対して、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.2～3質量%である。

[0049] これら高分子凝集剤は、1種単独で若しくは2種以上を組み合わせることができる。組み合わせる態様としては、例えば、カチオン性高分子凝集剤とアニオン性高分子凝集剤との組み合わせ、カチオン性高分子凝集剤と両性高分子凝集剤との組み合わせ、アニオン性高分子凝集剤と両性高分子凝集剤との組み合わせなどが挙げられる。

[0050] 高分子凝集剤の添加量は、標準的には上記のとおりであるが、粗大フロックの形成状態に応じて適宜調整することができる。高分子凝集剤の添加量は、例えば、循環水に対するコロイド当量値として、好ましくは0.001～1 meq/L、より好ましくは0.002～0.5 meq/Lである。

[0051] 本発明の湿式塗装ブース循環水処理剤を適用し得る湿式塗装ブースは、その形式において特に制限はなく、分散式であってもよいし浮上式であってもよい。

[0052] 本発明に係る湿式塗装ブース循環水の処理方法は、カチオン性ST共重合体を含有する水処理剤を、循環水に添加することを含むものである。

[0053] 湿式塗装ブース循環水の処理装置は、通常、水槽8、塗装ブース1、およ

び水槽 8 と塗装ブース 1 とを循環するように繋ぐ配管 A, B を少なくとも有する。さらに湿式塗装ブース循環水の処理装置は、固液分離装置 9、および水槽 8 と固液分離装置 9 とを循環するように繋ぐ配管 C, D を有することがある。

固液分離装置 9 と配管 C, D とを有する場合には、水槽 8 から配管 A を通って塗装ブース 1 に供給され、塗装ブース 1 で未塗着塗料を捕集し、次いで配管 B を通って前記水槽 8 に戻される、循環水の第一循環経路と、前記水槽 8 から配管 C を通って固液分離装置 9 に供給され、固液分離装置 9 にて固体と分離されて、次いで配管 D を通って前記水槽 8 に戻される、循環水の第二循環経路とを少なくとも有する（図 6 参照）。水処理剤の循環水への添加は、前記の第一循環経路の中の少なくともひとつの箇所、具体的には塗装ブース 1、水槽 8、ならびにこれらを繋ぐ配管 A および B のうちの少なくともひとつの箇所で行うことが好ましい。固液分離装置 9 と配管 C, D とを有する場合には第一循環経路および第二循環経路の中の少なくともひとつの箇所、具体的には塗装ブース 1、水槽 8、固液分離装置 9、ならびにこれらを繋ぐ配管 A, B, C および D のうちの少なくともひとつの箇所で行うことが好ましい。

[0054] 本発明に係る水処理方法においては、水槽 8 に貯まった循環水に水処理剤を直接に添加するか、水槽 8 から塗装ブース 1 への送液に使用されるポンプ P のサクション側ラインに設置した供給口（図示せず）を通して水処理剤を循環水に添加するか、または水槽 8 から固液分離装置 9 への送液ラインに設置した供給口（図示せず）を通して水処理剤を循環水に添加することがより好ましい。

[0055] 本発明に係る水処理方法における、本発明の湿式塗装ブース循環水処理剤および他の薬剤の添加量は、標準的には上記のとおりであるが、未塗着塗料の凝集状態、スラッジの浮上状態などに応じて適宜調整することができる。また、本発明の湿式塗装ブース循環水処理剤および他の薬剤は、スラッジ分離工程でスラッジと共に系外へ排出されるので、これに見合う量を適宜補充

することが好ましい。

[0056] 上記の方法によって生成したスラッジは公知の固液分離方法によって循環水から分離除去される。固液分離方法としては、浮上分離、ウェッジワイヤ、ロータリースクリーン、バースクリーン、サイクロン、遠心分離機、ろ過装置などが挙げられる。分離回収されたスラッジは、重力脱水法などで脱水した後、焼却したり、埋立処分したりする。このようにして、湿式塗装ブースを循環する水の除濁をすることができる。

[0057] 次に、実施例を示して、本発明をより具体的に説明する。但し、以下の実施例は本発明の一実施形態を示すに過ぎず、本発明を以下の実施例に限定するものでない。

[0058] 本実施例にて使用する水処理剤等の略号および物性は以下の通りである。

DAM/ST：2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドとスチレンとの共重合物（CAS No. 34031-59-9）、25℃の0.2N食塩水溶液中における $[\eta] = 0.25 \text{ dL/g}$ 、2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドとスチレンとの共重合比85/15（mol比）

DAMBzI：ベンジル[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]ジメチルアンモニウムクロライドの単独重合物（CAS No. 28214-37-1）、重量平均分子量5万

DADMAC：ジメチルジアリルアンモニウムクロライドの単独重合物（CAS No. 26062-79-3）、重量平均分子量20万

PAC：ポリ塩化アルミニウム

DA/ECH：アルキルアミン・エピクロルヒドリン縮合物（CAS No. 25988-97-0）、重量平均分子量10万

カチオン性高分子凝集剤：2-アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリルアミドとの共重合物（CAS No. 69418-26-4）、2-アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリルアミドとの共重合比90/10（mol比）、重量平均分子量800万

アニオン高分子凝集剤：アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドとの共重合物（CAS No. 25085-02-3）、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドとの共重合比 20/80（mol 比）、重量平均分子量 1000 万

[0059] 実施例 1 （浮上性評価）

500cc のポリ瓶に水 300cc と塗料（自動車ボデー用水性ベース塗料：シルバー 固形分 20 質量%）0.6cc を添加し、均一になるよう軽く振とうした。これに水処理剤（DAM/ST）を所定量添加し、60 回/30 秒で往復振とうした。

往復振とうさせた液すべてを 500cc ビーカーに注ぎ入れた。注入から 1 分間経過した時に底部の濁度を測定した。その結果を図 1 に示す。荷電中和に要した水処理剤の添加量（固形分換算）は 6.0 質量%（対塗料固形分）、荷電中和時における底部濁度は 88.3 であった。

次いで該液をワットマン No. 41 でろ過し、濾過水の濁度を測定した。その結果を図 2 に示す。

[0060] 比較例 1 ～ 4

水処理剤（DAM/ST）を表 1 に示すものに変えた以外は実施例 1 と同じ方法で底部および濾過水の濁度を測定した。図 1 および図 2 ならびに表 1 に結果を示す。

[0061] [表 1]

表 1

	水処理剤	荷電中和 添加量 [質量%]	荷電中和 時の 底部濁度
実施例 1	DAM/ST	6.0	88.3
比較例 1	DADMAC	4.5	126
比較例 2	DAM-Bzl	4.8	86.7
比較例 3	DA/ECH	5.0	123
比較例 4	PAC	3.6	302

[0062] PAC で処理した水の底部の濁度は高く（図 1）、濾過水の濁度が低い（図 2）ことから、PAC は、凝集作用が強いけれど、浮上作用が弱いことが

わかる。また、DAM/STやDAM-Bzlのような疎水基を持つポリマーはDADMACやDA/ECH、PACと異なり荷電中和時の濁度が低いことが分かる。

[0063] 実施例 2

500ccのポリ瓶に水300ccと塗料（自動車ボデー用水性ベース塗料：シルバー、固形分20質量%）0.6ccを添加し、均一になるよう軽く振とうした。これに水処理剤（PACを Al_2O_3 換算で19.2質量%とDAM/STを固形物換算で8質量%含有する水性液体品）を所定量添加し、60回/30秒で往復振とうした。

往復振とうさせた液すべてを500ccビーカーに注ぎ入れた。注入から1分間経過した時に底部の濁度を測定した。その結果を図3に示す。荷電中和に要した水処理剤の添加量（有効成分添加量、すなわち、PACの Al_2O_3 換算の添加量とDAM/STの固形分換算の添加量との合計）は3.4質量%（対塗料固形分）、荷電中和時における底部濁度は26.0であった。

次いで該液をワットマンNo. 41でろ過し、濾過水の濁度を測定した。その結果を図4に示す。

[0064] 比較例 5

水処理剤（PACを Al_2O_3 換算で19.2質量%とDAM/STを固形物換算で8質量%含有する水性液体品）を水処理剤（PACを Al_2O_3 換算で19.2質量%とDA/ECHを固形物換算で10質量%含有する水性液体品）に変えた以外は実施例2と同じ方法で底部および濾過水の濁度を測定した。結果を図3および図4ならびに表2に示す。荷電中和に要した水処理剤の添加量（有効成分添加量、すなわち、PACの Al_2O_3 換算の添加量とDA/ECHの固形分換算の添加量との合計）は3.7質量%（対塗料固形分）、荷電中和時における底部濁度は49.7であった。

[0065] 比較例 6

水処理剤（PACを Al_2O_3 換算で19.2質量%とDAM/STを固形物換算で8質量%含有する水性液体品）を水処理剤（PACを Al_2O_3 換算で1

9. 2質量%とDAM-Bzlを固形分換算で4.8質量%含有する水性液体品)に変えた以外は実施例2と同じ方法で評価しようとしたが、PACとDAM-Bzlとを混合した際に白い析出部が生じたので評価を行うことができなかった。

[0066] [表2]

表2

	水処理剤	荷電中和 添加量 [質量%]	荷電中和 時の 底部濁度
実施例2	PAC+DAM/ST	3.4	26.0
比較例5	PAC+DA/ECH	3.7	49.7
比較例6	PAC+DAM-Bzl	—	—

[0067] PACとDAM/STとの混合物を使用して処理した水の底部の濁度は、PACのみまたはDAM/STのみを使用して処理した水の底部の濁度に比べて大幅に低くなっており、PACとDAM/STとの混合物はPACのみまたはDAM/STのみよりも浮上効果が高いことがわかる。また、PACとDAM/STとの混合物を使用すると、荷電中和に要する有効成分での添加量を6質量%→3.4質量%に減らすことができる。

[0068] 実施例3

500ccのポリ瓶に水300ccと塗料(自動車ボデー用水性ベース塗料:シルバー、固形分20質量%)0.6ccを添加し均一になるよう軽く振とうした。これに水処理剤(PACを Al_2O_3 換算で19.2質量%、DAM/STを固形物換算で8質量%含有する水性液体品)を有効成分添加量で3.4質量%(対塗料固形分)添加し、30回/15秒で往復振とうした。

その後、ポリ瓶を静置した。これにアニオン性高分子凝集剤1.0質量%(対塗料固形分)を添加し、30回/15秒で往復振とうした。

往復振とうさせた液すべてを500ccビーカーに注ぎ入れた。注入から1分間経過した時に底部の濁度を測定した。次いで該液をワットマンNo. 41でろ過し、濾過水の濁度を測定した。表3に底部および濾過水の濁度の

測定結果を示す。

[0069] 実施例 4

アニオン性高分子凝集剤の添加量を 2.0 質量% (対塗料固形分) に変えた以外は実施例 3 と同じ方法で底部および濾過水の濁度を測定した。表 3 に結果を示す。

[0070] 実施例 5

アニオン性高分子凝集剤をカチオン性高分子凝集剤に変えた以外は実施例 3 と同じ方法で底部および濾過水の濁度を測定した。表 3 に結果を示す。

[0071] 実施例 6

カチオン性高分子凝集剤の添加量を 2.0 質量% (対塗料) に変えた以外は実施例 5 と同じ方法で底部および濾過水の濁度を測定した。表 3 に結果を示す。

[0072] 実施例 7

アニオン性高分子凝集剤 1.0 質量% を添加する代わりにアニオン性高分子凝集剤 1.0 質量% (対塗料固形分) とカチオン性高分子凝集剤 1.0 質量% (対塗料固形分) とを添加した以外は実施例 3 と同じ方法で底部および濾過水の濁度を測定した。表 3 に結果を示す。

[0073] 実施例 8

アニオン性高分子凝集剤 1.0 質量% を添加する代わりにアニオン性高分子凝集剤 1.0 質量% (対塗料固形分) とカチオン性高分子凝集剤 2.0 質量% (対塗料固形分) とを添加した以外は実施例 3 と同じ方法で底部および濾過水の濁度を測定した。表 3 に結果を示す。

[0074] 実施例 9

アニオン性高分子凝集剤 1.0 質量% を添加する代わりにアニオン性高分子凝集剤 2.0 質量% (対塗料固形分) とカチオン性高分子凝集剤 1.0 質量% (対塗料固形分) とを添加した以外は実施例 3 と同じ方法で底部および濾過水の濁度を測定した。表 3 に結果を示す。

[0075] カチオン性高分子凝集剤またはアニオン性高分子凝集剤のいずれか一方を

添加することによりフロック径が大きくなることからろ過濁度が低下した。
更に、カチオン性高分子凝集剤とアニオン性高分子凝集剤を併用することによりろ過濁度がさらに低下し且つ底部濁度が低下（浮上性が向上）した。

[0076] [表3]

表3

	薬品添加量(質量%対塗料)			処理効果	
	DAM/ST +PAC	アニオン性 高分子凝集剤	カチオン性 高分子凝集剤	底部濁度	ろ過濁度
実施例3	3.4	1	0	199	13.1
実施例4	3.4	2	0	212	13.7
実施例5	3.4	0	1	101.2	7.31
実施例6	3.4	0	2	117	8.71
実施例7	3.4	1	1	20.1	1.94
実施例8	3.4	1	2	82.1	6.76
実施例9	3.4	2	1	21.4	3.52

[0077] (試験装置)

図5に示す試験装置は、上部に塗料スプレーガンSが設置されていて、塗料を10g/minで噴霧できるようになっている。ピット（水槽：循環水の総体積50L）5に循環水が貯められており、ポンプPで循環水を100L/minで汲み上げ、水幕板4に循環水をカーテン状に流し、ピットに戻すことができる。処理剤供給部6にて処理剤、凝結剤または高分子凝集剤を循環水に添加することができる。また、排気ファンFにて、溶剤蒸気などの揮発分をブースから吸い出すことができる。

[0078] 実施例10

図5に示す試験装置を用いて以下の試験を実施した。

ポンプPで循環水を100L/min汲み上げながら、処理剤供給部6で循環水に水処理剤（DAM/ST）を8mg/Lとなるよう添加するとともに、溶剤塗料（自動車用2液硬化型塗料、固形分50質量%）をスプレーガンSを用いて10g/minで噴霧した。

2分間運転を継続した時点で、前記試験装置の運転を止めた。ピットの水

面に浮上したスラッジを回収し、回収したスラッジを指で触り、その触感を下記の基準で分類し粘着性の良否を決めた。また、ピット底部の循環水の濁度を測定した。

結果を表4に示す。

[0079] (粘着性評価基準)

- ◎ 指触非常に良好、指で擦っても付着しない
- 指触非常に良好、指で擦ると硬くなる
- △ 指で擦るとわずかに粘着性がある
- △ 粘着性残留
- × 粘着性大

[0080] 実施例11

水処理剤(DAM/ST)の添加量を40mg/Lに変えた以外は実施例10と同じ方法で試験した。結果を表4に示す。

[0081] 実施例12

水処理剤(DAM/ST)8mg/Lを添加する代わりに水処理剤(DAM/ST)6mg/Lとフェノール樹脂のアルカリ溶液(アニオン性薬剤)50mg-固形分/Lとを添加した以外は実施例10と同じ方法で試験した。結果を表4に示す。

[0082] 実施例13

水処理剤(DAM/ST)8mg/Lを添加する代わりに水処理剤(DAM/ST)8mg/Lとフェノール樹脂のアルカリ溶液(アニオン性薬剤)65mg-固形分/Lとを添加した以外は実施例10と同じ方法で試験した。結果を表4に示す。

[0083] 比較例7

水処理剤(DAM/ST)8mg/Lを添加する代わりにフェノール樹脂のアルカリ溶液(アニオン性薬剤)50mg-固形分/Lを添加した以外は実施例10と同じ方法で試験した。結果を表4に示す。

[0084] 比較例8

水処理剤（DAM／ST）8 mg／Lを添加する代わりに水処理剤（DA／ECH）10 mg／Lを添加した以外は実施例10と同じ方法で試験した。結果を表4に示す。

[0085] 比較例9

水処理剤（DAM／ST）8 mg／Lを添加する代わりに水処理剤（DA／ECH）50 mg／Lを添加した以外は実施例10と同じ方法で試験した。結果を表4に示す。

[0086] 比較例10

水処理剤（DAM／ST）8 mg／Lを添加する代わりに水処理剤（DA／ECH）7.5 mg／Lとフェノール樹脂のアルカリ溶液（アニオン性薬剤）50 mg－固形分／Lとを添加した以外は実施例10と同じ方法で試験した。結果を表4に示す。

[0087] 比較例11

水処理剤（DAM／ST）8 mg／Lを添加する代わりに水処理剤（DA／ECH）10 mg／Lとフェノール樹脂のアルカリ溶液（アニオン性薬剤）65 mg－固形分／Lとを添加した以外は実施例10と同じ方法で試験した。結果を表4に示す。

[0088] [表4]

表4

	水処理剤添加量[mg-固形分/L]			処理効果	
	DAM/ST	DA/ECH	フェノール樹脂	粘着性	濁度
実施例10	8	0	0	×	12
実施例11	40	0	0	×	22.1
実施例12	6	0	50	○	40.5
実施例13	8	0	65	◎	65.5
比較例7	0	0	50	×	82
比較例8	0	10	0	×	15.3
比較例9	0	50	0	×	28.4
比較例10	0	7.5	50	○	41.9
比較例11	0	10	65	◎	75.3

[0089] DAM／STとフェノール樹脂のような既知の不粘着化剤とを併用するこ

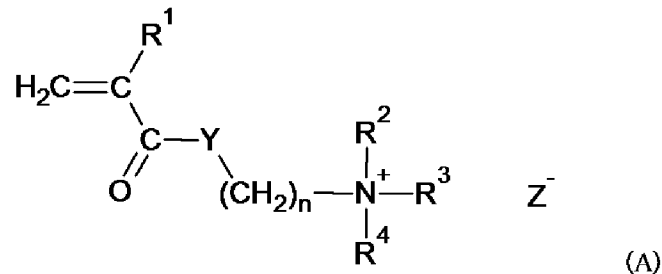
とによって、スラッジを不粘着化することができる。D A M / S T を添加した場合、粘着性の度合いが同じであっても、D A / E C H を添加した場合に比べて、濁度が低い。これは溶剤塗料においてD A M / S T の添加がスラッジ浮上性を向上させたからである。D A M / S T のみを添加した場合は、粘着性の度合いが高い。なお、D A M / S T のみまたはD A / E C H のみを添加した場合に、濁度が低いのは塗料が固まり水に全く分散していない状態になっているからである。

符号の説明

- [0090] S : 塗料スプレー
F : 排気ファン
P : 循環水ポンプ
1 : 塗装ブース
2 : 吸気
3 : 排気
4 : 水幕板
5 : ピット
6 : 処理剤供給部
7 : 泡消シャワー
8 : 循環水ピット (水槽)
9 : 固液分離装置
10 : 濃縮粕
11 : フィルター

請求の範囲

[請求項1] 式 (A) で表される単量体に由来する構造単位とスチレンに由来する構造単位とを有してなる共重合体を含有する湿式塗装ブース循環水処理剤。



(式 (A) 中、

R^1 は水素原子またはメチル基であり、

R^2 および R^3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であり、

R^4 は水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基またはベンジル基であり、

Y は O または NH であり

n は括弧内の繰り返し数を表し且つ 2 ～ 5 のいずれかの整数であり、

、

Z^- は対アニオンである。)

[請求項2] 対アニオンが、ハロゲンイオン、スルフェートイオン、ホスフェートイオン、ボレートイオンまたは有機酸アニオンである請求項 1 に記載の湿式塗装ブース循環水処理剤。

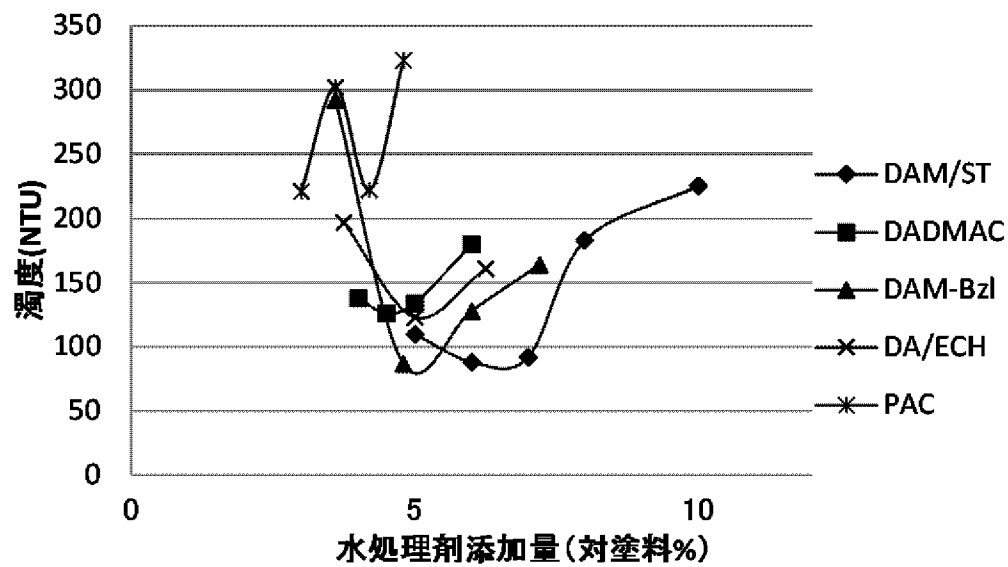
[請求項3] 無機凝結剤をさらに含有する請求項 1 または 2 に記載の湿式塗装ブース循環水処理剤。

[請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれかひとつに記載の水処理剤を循環水に添加することを含む、湿式塗装ブース循環水の処理方法。

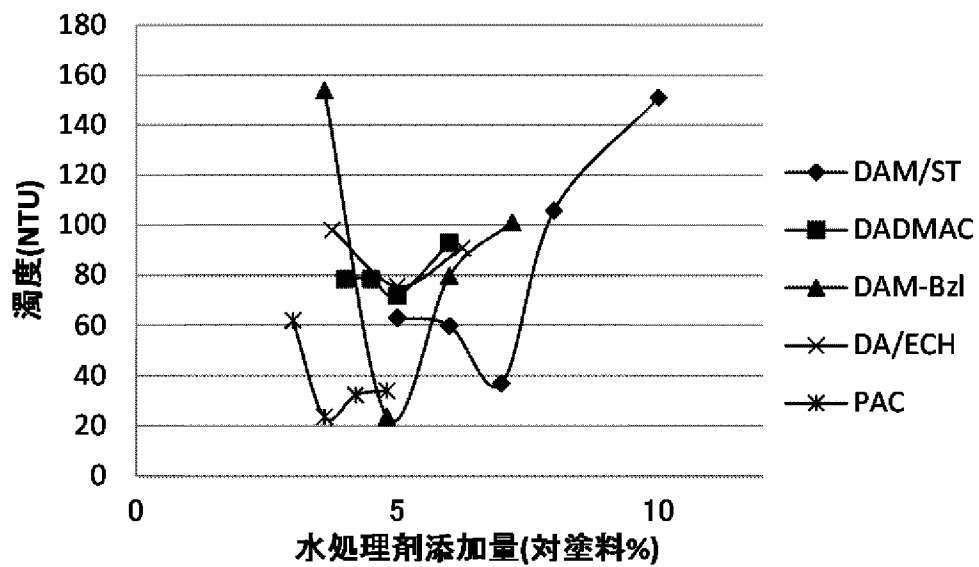
[請求項5] 水処理剤の循環水への添加が、塗装ブース、水槽、固液分離装置、およびこれらを繋ぐ配管のうちの少なくともひとつの箇所で行われる、請求項 4 に記載の湿式塗装ブース循環水の処理方法。

- [請求項6] 不粘着化剤を前記循環水に添加することをさらに含む、請求項4 または5に記載の湿式塗装ブース循環水の処理方法。
- [請求項7] 凝結剤を前記循環水に添加することをさらに含む、請求項4～6のいずれかひとつに記載の湿式塗装ブース循環水の処理方法。
- [請求項8] 高分子凝集剤を前記循環水に添加することをさらに含む、請求項4～7のいずれかひとつに記載の湿式塗装ブース循環水の処理方法。

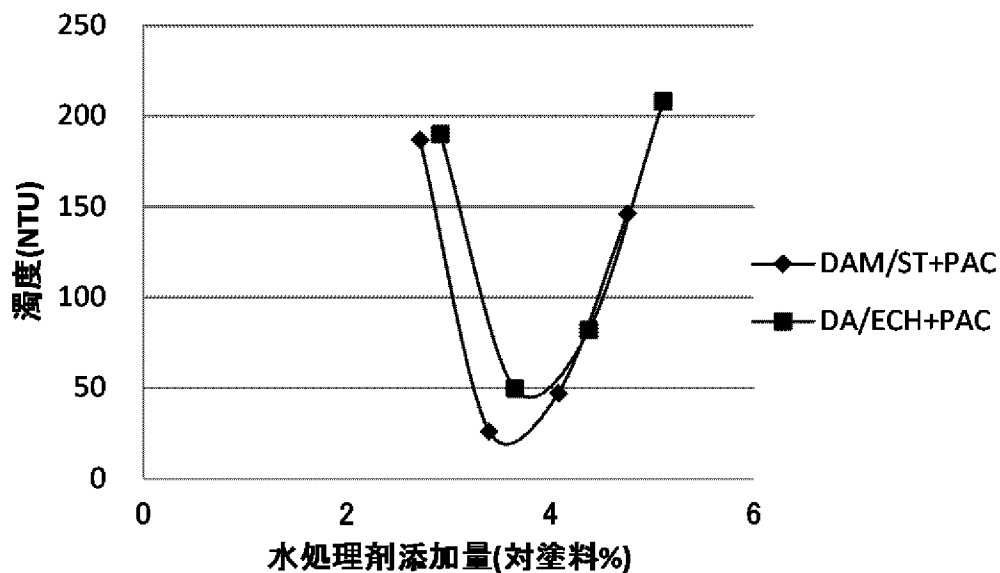
[図1]



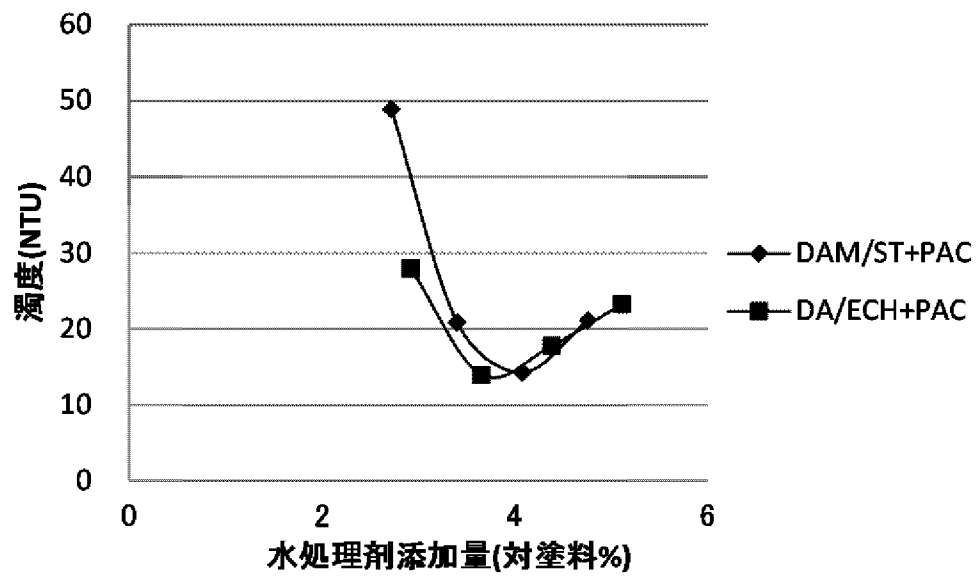
[図2]



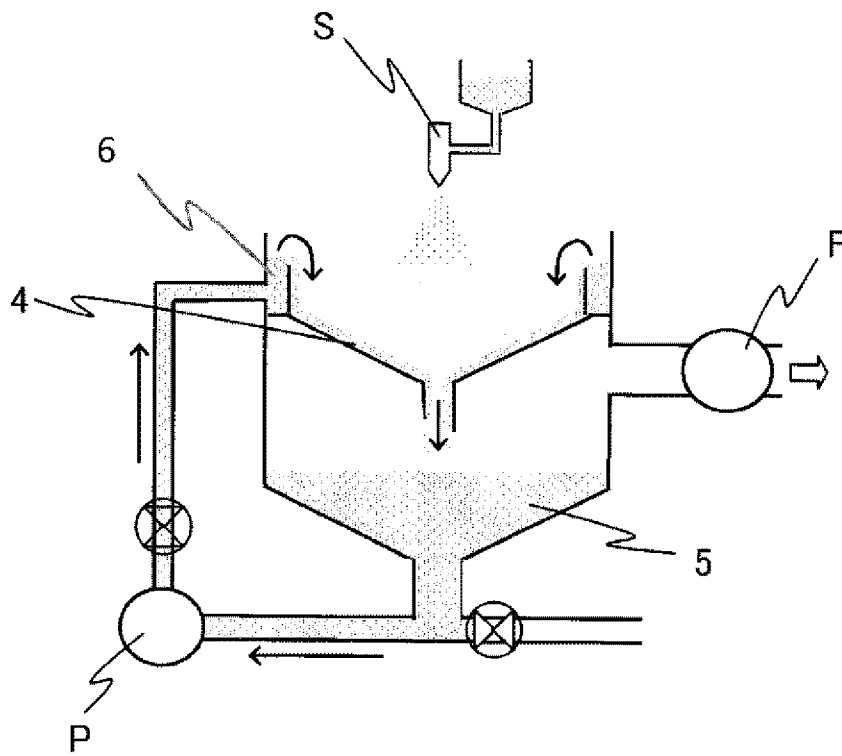
[図3]



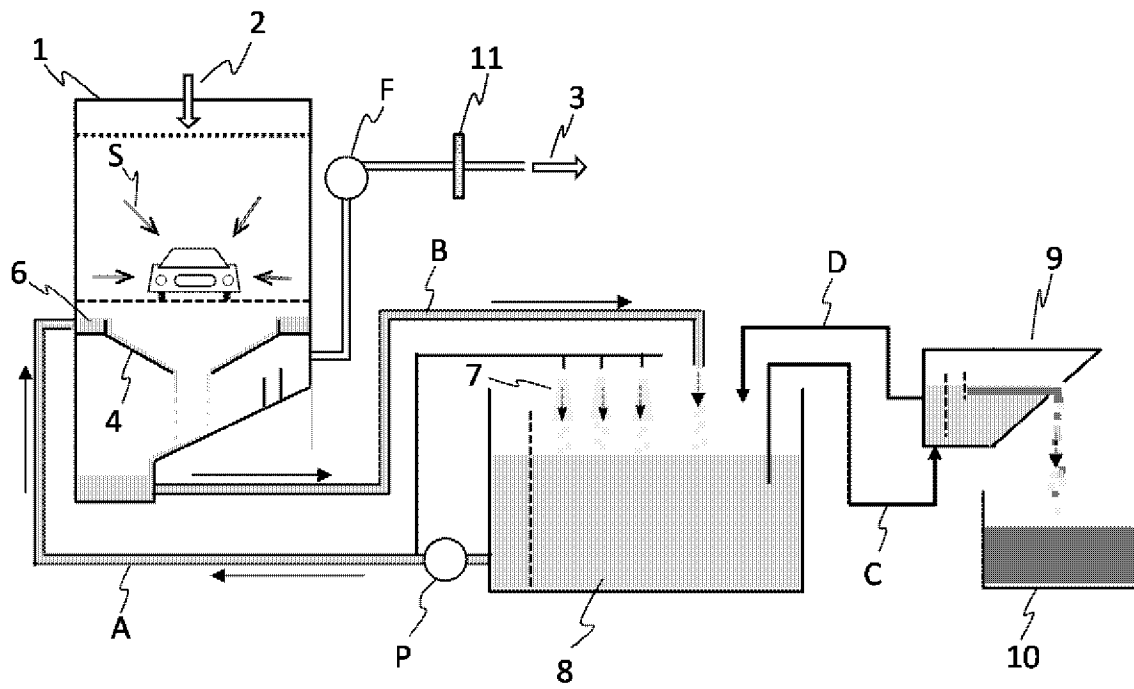
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D21/01(2006.01)i, B05B15/12(2006.01)i, C02F1/56(2006.01)i

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)

B01D21/01, C02F1/52-1/56, B05B1/00-B05D7/26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-026962 B2 (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 06 June 1983 (06.06.1983), claims; page 2, column 3, lines 37 to 43; page 3, column 6, lines 23 to 36; example 3 & JP 51-148682 A	1-8
Y	JP 2008-149250 A (Kurita Water Industries Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims; paragraphs [0007] to [0012], [0021] to [0025] & CN 101205093 A	1-8

☒ 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
16 May 2016 (16.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

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

International application No.

PCT/JP2016/058750

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-149249 A (Kurita Water Industries Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), & CN 101205094 A	1-8
A	JP 2011-072866 A (Kurita Water Industries Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), (Family: none)	1-8
A	US 3321649 A (DE BENEDICTIS, Aldo), 23 May 1967 (23.05.1967), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D21/01(2006.01)i, B05B15/12(2006.01)i, C02F1/56(2006.01)i

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））

Int.Cl. B01D21/01, C02F1/52-1/56, B05B1/00-B05D7/26

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAplus (STN)

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 58-026962 B2（日東化学工業株式会社）1983.06.06, 特許請求の範囲, 2 頁 3 欄 37-43 行, 3 頁 6 欄 23-36 行, 実施例 3 & JP 51-148682 A	1-8
Y	JP 2008-149250 A（栗田工業株式会社）2008.07.03, 特許請求の範囲, 段落 0007-0012, 段落 0021-0025 & CN 101205093 A	1-8

☒ 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。

* 引用文献のカテゴリー

「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

「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

「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）

「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

目代 博茂

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

9630

C (続き) . 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
A	JP 2008-149249 A (栗田工業株式会社) 2008.07.03 & CN 101205094 A	1-8
A	JP 2011-072866 A (栗田工業株式会社) 2011.04.14 (ファミリーなし)	1-8
A	US 3321649 A (DE BENEDICTIS, Aldo) 1967.05.23 (ファミリーなし)	1-8