

アルミサッシ塗膜の剥離方法に関する研究

根川 博、泉川達哉、安里昌樹

アルミサッシ塗膜の剥離は非常に重要な割には、その剥離剤の成分は殆ど内容が分からず、取り扱いに多大な不便を困っている。同時に環境問題や労働安全衛生上の問題の面からも、大きな課題を抱えているのが現状である。従って、今回の研究ではこれらの問題点を少しでも改善すべく、二つの考えから取り組んだ。一つは電解剥離法で、単純な電解液を用いて電極反応により塗膜を剥離することを試みた。また市販の剥離剤も試した。期待したほど良い結果は得られなかったが、今後の改善の糸口が得られた。また、二つ目の液剥離については、目的に近い剥離液が得られた。

1 はじめに

アルミサッシ業界に於いては、顧客のニーズとして多色化の傾向が強く、押出業者は生産能力、在庫量、納期等の問題から対応に苦慮している。更に大量の塗装不良に対してもコスト及び納期の面から損失が大きい。特に県内においては製造元から遠隔地にあるので、コストを度外視しても顧客サービスの立場から、納期優先でその再生作業は必須である。従来、その処理作業は剥離剤（化学薬品）によって行われ、主としてメチレンクロライド（俗にメチクロと呼ぶ）を主成分とするクロール系溶剤が主流であったが、最近の環境問題からメチクロが製造禁止になり、代替品として有機又は無機酸プラス有機溶剤製品が市販されている。しかし、化学薬品による剥離には種々の問題があり、メーカーとしては出来れば止めたいのが本音である。その問題と言うのは、現場の労働安全衛生の障害や排水廃液処理の困難さである。加えてその低生産性のため、コストアップの一因にもなっている。そこで、自社で処理するよりも専門メーカーで処理させたほうが有利なので、最近まで専門メーカーは多忙を極めていたが、環境規制の強化や経済情勢の変化により廃業の止む無きに至っているところもある。

しかし、デメリットの面だけではない。前述のようなコスト及び納期面のメリットもある。要は、その処理方法が問題なのである。したがって、本研究は上記のような状況に鑑み、より効率のよい安全且つ環境にやさしい剥離方法の開発を指向するものである。この考えにより、電解及び液剥離法^{1)~4)}の研究を実施し、有益な知見が得られたので報告する。

2 実験方法

2-1 電解剥離法

電解剥離法と言うのは、金属の電解酸化によって発生するガスの圧力を利用して、金属表面の塗膜を剥離させようとする考えである。鉄やアルミの一部塗膜について

同様の方法が提唱されている。今回の研究はアルミサッシの複合被膜について、正逆両方の電解剥離法を試みた。

2-1-1 正電解法

図1の装置を用いて、容量1000mlのビーカーに電解液を入れ、陰極にステンレス板を使用し、陽極にはピンチで挟まれたテストピースを吊り下げて、両極を整流器の端子に繋ぐ。温度は室温又は所定の温度になるように電熱器で調節する。時間を測定しながら電圧電流を記録し、更に、水洗をし、剥離の有無を確認した。

2-1-2 逆電解法

図1の実験装置により正電解法とは逆で、テストピースを陰極にステンレス板を陽極にセットし、同様の方法と条件によって実験を行うものである。

2-1-3 実験装置

図1に示す。①整流器DC500V-3A
②電解槽 1000mlビーカー ③電熱器 300w~600w

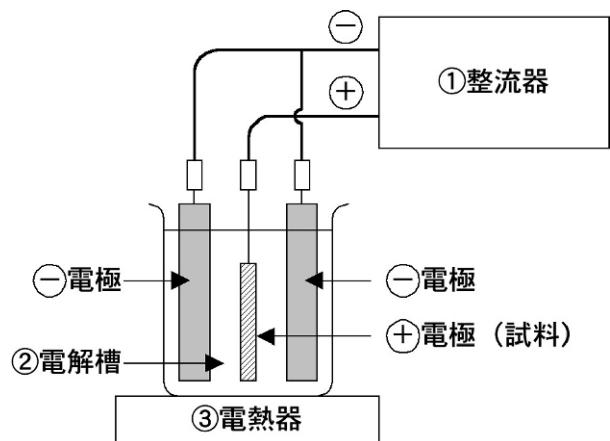


図1 電解実験装置概略

2-1-4 電解条件

- (1) 試験片：アルミフラットバー 2 × 20 × 200mm
アルミサッシ形材
- (2) 電解液：①硫酸電解液 (約15%)
②ライン使用剥離液

- (3) 整流器：DC500V－3A
 電圧ボルト (V)
 電流アンペア (A)
- (4) 時 間：分 (M)
- (5) 温 度：室温～40 (℃)

2-2 薬液剥離法

2-2-1 新剥離液の開発

新液の開発に当たっては次のような考え方を前提にして実施した。

- ①現在一般的によく使用されている薬品であること。
- ②廃水処理が容易であること（有機溶剤の濃度を極少にすること）。
- ③低コストであること。
- ④廃液を利用すること。
- ⑤高分子の溶解に関して構造の似た溶剤を選ぶ。⁵⁾
- ⑥水素結合力の強い溶媒を選ぶ。
- ⑦可塑剤や界面活性剤によって膨潤し易い。⁶⁾
- ⑧溶媒中で熱や酸によって分解し易い。

これらの考え方と初期の目的である「電解」に合致する溶液をいかに効率よく見つけるかが、大きな課題である。その為の実験に工夫を凝らし、おもにスポットテストを多用した。

2-2-2 スポット実験

薬品の節約と実験の簡便さおよび結果の即断のために採用した。室温又は目的の温度でアルミサッシ材の上に調合された溶液を滴下し、時間を測定しながら表面の変化を観察し、膨潤や剥離等が起こるかを確認する。終了したら、水に浸漬して剥離の有無、剥離片の状態をチェックする。装置を図2に示す。

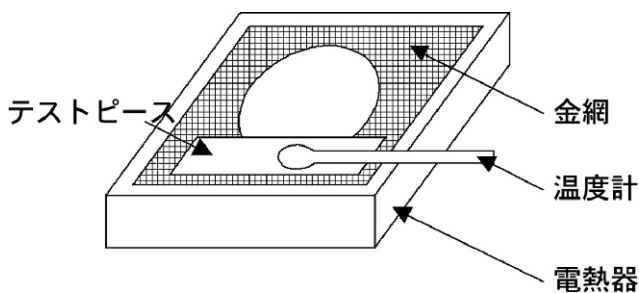


図2 スポット実験装置概略

2-2-3 浸漬実験

スポット実験で有効と確認された場合に行う。室温又は目的の温度で、容量500ml又は1000mlのビーカーに目的の溶液を入れ、時間を測定しながら、内部の変化を注視し剥離や膨潤の状態を確認する。また、剥離についてはエッジ部や細かく入り組んだ凹部の可否もチェックする。更に、水洗の剥離では自然か、流水か、濯ぎかどち

らかをチェックする。最後に剥離片の状態をチェックする。図3に装置を示す。

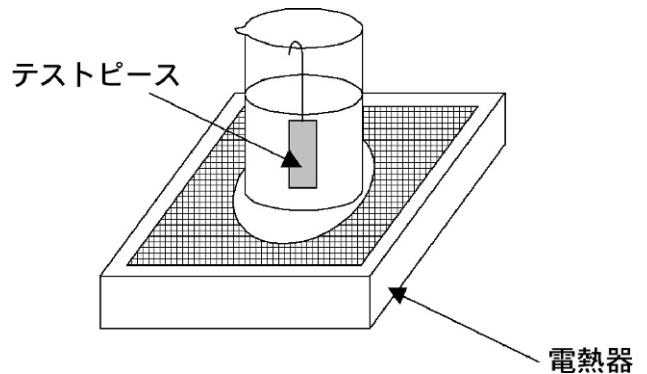


図3 浸漬実験装置概略

2-2-4 電解実験

図1の装置を用いて、電解効果を確認するために、2-1-1の正電解法と同様の方法で行う。

3 結果及び考察

3-1 電解剥離法

3-1-1 正電解法

- (1) 15%硫酸電解液中で、24℃の室温、試験片（フラットバー）は切り口をテープで絶縁した。浸漬時間はゼロ。

表1 15%硫酸電解液の電圧電流

電圧 (V)	150	240	200	195	180
電流 (A)	0	↗	↗	↗	↗
時間 (M)	2	10	15	30	45

結果：電流はほとんど流れず、剥離は起こらなかった。エッジ部は溶解している。平面部は片面だけにピットが発生している（2個）。塗膜や皮膜の電気抵抗が高く、透水や吸湿性⁷⁾だけでは電気は流れないことを示している。しかし、表1のように10分に矢印が上むいているのはピット発生のため、微弱電流が流れていることをしめしている。よって、通常の硫酸電解液では塗膜の剥離は不可能である。

- (2) 電解液はライン剥離液で、24℃の室温、試験片（フラットバー）は切り口をテープで絶縁した。

表2 ライン剥離液の電圧電流値

電圧 (V)	150	200	250	280	300	40
電流 (A)	0	0	↗	↗	↗	0.24
時間 (M)	2	5	12	17	22	42

結果：後半電流の流れ確認。完全剥離、但しピッティング多発。剥離片は透明で粘り気なし。剥離面は清

浄で付着物はない。

塗膜から直接に電流が流れているように見えるが、そうではなく高電圧により絶縁破壊が起こり、ピittingが発生した為である。また、完全剥離は時間を考慮した場合、剥離剤の効力によるものとする。従って、塗膜や皮膜からは電流は流れないことを示唆している。

3-1-2 逆電解法

(1) 電解液はライン剥離液(300ml)で試験片(フラットバー)は絶縁しない。

表3 低電圧の逆電解

電圧 (V)	12.5	15
電流 (A)	1.4	0.7
時間 (M)	0	30

結果：全面剥離なし。下端のみ1~2mm剥離、アルミは溶解し、最初から下端(切り口)では激しくガスが発生した。

(2) (1)と同条件、但し電圧は大きく変える。

表4 高電圧の逆電解

電圧 (V)	100	140
電流 (A)	2.4	2.8
時間 (M)	0	30

結果：(1)と同様の現象であるが、電圧が高い分エッジや面にピットが多く発生した。

これらの結果から、逆電解では剥離は起こらないと考えられる。

3-2 電解剥離に影響を及ぼす因子

3-2-1 浸漬時間の影響

(1) 浸漬時間5分の場合

表5 浸漬時間5分の電圧電流変化

電圧 (V)	200	220	210	195	90
電流 (A)	0.002	0.005	0.075	0.150	0.250
時間 (M)	0.5	1	7	8	10

(2) 浸漬時間10分

表6 同10分の電圧電流の変化

電圧 (V)	200	195	80	70	40
電流 (A)	0.01	0.07	0.09	0.15	0.18
時間 (M)	1	5	16	22	25

結果：3-1-1(2)は浸漬ゼロなので12分からわずかに電流が流れ始めている。(1)、(2)もこの傾向を示し、浸漬時間は電流値に影響を与える

が、剥離への影響は明確でない。因みに、3-1-1(2)と3-2-1(2)は完全剥離であるが、(1)は半分剥離である。時間が短いのが原因と推察する。

3-2-2 切り口の絶縁の有無

(1) 絶縁有り (試験片は中空形材)

表7 絶縁有りの電圧電流変化

電圧 (V)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
電流 (A)	2.90	2.90	2.86	2.82	2.81	2.81
時間 (M)	6	10	15	20	25	35

(2) 絶縁無し (試験片は同形材)

表8 絶縁無しの電圧電流の変化

電圧 (V)	9	9	9	9	9
電流 (A)	2.45	2.45	2.35	2.35	2.35
時間 (M)	5	10	15	20	30

結果：浸漬時間10分で、表7、8は中空材なので大きな影響はないと考える。剥離は(1)は全面剥離であるが、(2)は複雑な凹部は剥離不十分である。また、(1)はピットは2個あるが、溶解はない。(2)はピットはないが、切り口が溶解している。これらの差が剥離に現れていると考える。更に同じ液を利用しているので濃度の変化も考えられる。

3-2-3 剥離液の濃度の影響

(1) 1/2剥離液による電解

浸漬時間0分、試験片中空形材、絶縁無し、室温で電解した。

表9 1/2剥離液(初回)の電圧電流値

電圧 (V)	10	10	10	9	7.9
電流 (A)	2.75	2.80	2.80	2.80	2.80
時間 (M)	1	5	10	20	30

(2) 繰り返し電解 同上条件

表10 連続電解による電圧電流の変化

電圧 (V)	5	5	10	10	10
電流 (A)	0.07	0.08	0.32	0.32	0.30
時間 (M)	2	5	11	15	30

結果：(1)は約10分ですでに剥離しているが、複雑な凹部は剥離不十分である。30分でも同じ状態であった。剥離原液に比べて効果は低い。

(2)については(1)に比べて電圧電流の状態が異常で効力もない。ほとんど剥離もなかった。同じ繰り返しを数回実施したが結果は同じであった。

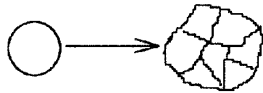
したがって、電解によって剥離液の効力が低下することが考えられる（副反応）。

3-3 薬液剥離剤の研究

3-3-1 スポットテスト（室温 時間30分）

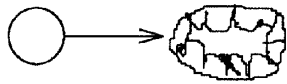
(1) ライン剥離液+硝酸

下図のように10分で膨潤してふくれるが、水洗では破れない。



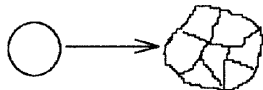
(2) 硝酸+ギ酸

7.5分で一部剥離、20分で全面亀裂がはいる。



(3) 硝酸+ギ酸+n-ブトキシエタノール

4分20秒で全面剥離する。



(4) (3)液+トリエタノールアミン 変化なし。

(5) (3)液+HCl 気泡発生して蒸発する。

(6) (3)液+H₂SO₄ 変化なし。剥離は起こらない (20分)で艶消し状態になる。硫酸を添加すると、激しくガスを発生しながら反応する（数分間）。

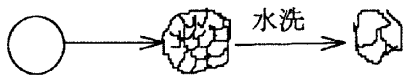
(7) (3)液+磷酸 変化なし。

(8) 過塩素酸 変化なし。

(9) ギ酸 (50ml) + 硝酸 (30ml) + 2-ブトキシEt (250ml) + 水 (170ml) 18分でふくれあがる。流水で破れる。

(10) (3)液+ホウ酸アンモニウム

15分ですでに下図のように破れている。溶解している。水洗すると三片に剥離した。



(11) エチレンジアミンとNaOH、メチルアルコール、ホウ酸アンモニウム、グルコン酸ソーダの組み合わせは殆ど変化なし。

(12) 酢酸、クエン酸と上記の酸との組み合わせ。効力なし。

3-3-2 浸漬及び電解テスト

浸漬、電解テストは(1)のテストで効力の大きかった(9)グループについて行った。温度は室温。

(1) (9)グループについての浸漬テストは6分から

剥離が始まり8分では全面剥離して浮き上がった。9分に取り出し流水洗浄した。表面は破裂、裏面は袋状で破れない。

(2) 電解テスト

表11 (9)剥離液の電解結果

電圧 (V)	22.5	25	25	25	25
電流 (A)	0.10	0.08	0.04	0.08	0.08
時間 (M)	3	5	7	9	11

結果：8分で剥離開始、9分で下方から全面剥離。凹部の剥離は不十分だが一部破れがあった。水洗で平面部は全て剥離した。エッジ部及び凹部も十分であった。

3-3-3 温度の影響――(9)剥離液について

(1) スポットテスト (50℃) フラットバー7分で剥離、水で濯ぐだけで破れる。

(2) 浸漬テスト (40℃) 型材で4分30秒に上面から剥離、5分15秒に全面剥離。凹部、エッジ部は不十分。7分に引き上げて水洗する。

水で濯ぐだけで破れた。

(3) 電解テスト (40℃)

表12 電解に及ぼす温度の影響

電圧 (V)	15	17	19	20
電流 (A)	0.10	0.80	0.60	0.20
時間 (M)	1	3	6	8

・ドロドロに膜が溶解している

・この液組成では40℃で溶解がおこる。

・凹部や細い隅角部は剥離してない。

・エッジ部は浸漬テストより良い。

・剥離片は溶解し白色化しているが、ネバネバはない。

結果：電解及び浸漬への温度の影響は大きい。

これまでに、実施した多くの実験の中から有効な薬液組成例I～IVグループについて、表13に示す。

表 13 有効な薬液組成グループ

	グループ		スポット	浸 漬	電 解	総合評価
I	ギ酸	50ml	温 度 (°C) 室温	温度 (°C) 室温	温度 室温	剥離には十分使える が溶剤の濃度が高い のが欠点
	硝酸	30ml	時 間 (分) 15	時間 (分) 27	電圧 25V	
	2-ブトシキエタノール	250ml	剥 離 △	剥離 △	電流 0.08A	
	水	170ml			時間 11 剥離 ◎	
II	I 液	10ml	温 度 (°C) 室温	—	—	細かく亀裂するので 溶解の可能性あり
	+		時 間 (分) 14			
	ホウ酸アンモニウム	0.2g	溶解剥離 ○			
III	ホウ酸	18g	温 度 (°C) 室温	温度 (°C) 室温	温度 室温	剥離性は十分よいが 液中で反応が起こり 液が蒸発する
	ギ酸	90ml	時 間 (分) 18	時間 (分) 32	電圧 2.5	
	硝酸	100ml	剥 離 △	剥離 ○	電流 0.54	
	2-ブトシキエタノール	90ml			時間 39	
	水	300ml			剥離 ◎	
IV	硫酸 (アルマイト)	270ml	温 度 (°C) 室温	温度 (°C) 50	温度 50°C	結果は良くないが液 組成を研究すれば十 分使える
	硝酸	50ml	時 間 (分) 42	時間 (分) 34	電圧 5V	
	2-ブトシキエタノール	10ml	剥 離 ×	剥離 △	電流 0.84A	
	水	20ml			時間 40分 剥離 ○	

(註) ◎：全面、凹全て良 ○：全面剥離、凹部一部不可 ×：膨潤のみ △：平面良、凹部不可

3-3-4 有効性の評価

これらのグループで剥離性能が良いのはIとIIIであるが、Iは溶剤の濃度が高すぎるので廃液処理上の問題から、また、IIIは液の調製時又は処理時に悪臭のあるガスの発生と液の蒸発が起こるので不適合である。IIは塗膜を溶解するので浸漬も電解も不要とした。これも不適である。したがって、IVは剥離性は悪いが液同士の反応がないのでそれを探求していくことにした。問題は凹部やエッジ部の剥離が悪いのが大きな欠点である。この欠点を改善する為に、界面活性剤の研究と溶剤の開発を試みた。

3-4 界面活性剤と溶剤の開発

IVグループの液から2-ブトキシエタノールを除いた液に、界面活性剤として次のような薬品を組み合わせ、それにアルコールを加えて実験をした。

アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルアミノキシド、アルキル

グリオキシド、アルキルヒドロキシスルホバタイン、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルファオレフィンスルホンナトリウム、脂肪酸アルカノールアミド、その他市販品を使用した。

結果としては殆ど優劣がつけがたく、効果の良いものであった。

3-5 (硫酸+硝酸) 液系の性能比較

3-5-1

界面活性剤入りのグループとその他について、性能比較を表14に示す。

各グループでの問題点は以下のように整理できる。

- (1) すべて高濃度の液を使用しなければ剥離できない。
- (2) ①②④は硫酸と有機物が反応してしまう。
- (3) 廃液処理と言う考えから硫酸の使用にこだわらざる。

表14 (硫酸+硝酸) 液系の性能比較

薬液のグループ	性能の有効性				
	剥離性	剥離片	廃液処理	安全衛生	コスト
①硫酸廃液—硝酸—2-ブトキシEt—水	△	○	×	×	×
②硫酸(試薬)—硝酸—2-ブトキシEt—水	○	×	×	×	×
③硫酸—硝酸—界面活性剤—水	○	○	○	○	△
④硫酸—硝酸—界面活性剤—Et—水	◎	◎	◎	×	×

(註) ◎：優 ○：良 △：可 ×：不可

3-5-2 前記の問題点を改善した剥離液の研究

硫酸は液の調製時に全ての有機溶剤と激しく反応し、正体不明の刺激臭のあるガスを発生するので、使用を止めた。元に戻って、表13と表14及び高分子の熱分解性を組み合わせた次の新液について実験した。

3-5-3 (ギ酸—硝酸—2-ブトキシエタノール—界面活性剤—アルコール) の高温希薄溶液による剥離 (浸漬実験)

液組成

ギ酸	1%	水	86.8%
アルコール	1%	界面活性剤	1%
硝酸	5.2%	2-ブトキシエタノール	5%

結果：①浸漬実験

47±3℃、9分、18分、30分で実験を行った。9分では平面部は剥離充分。エッジ部、凹部は剥離不十分で時間が短い。18分は9分と同程度である。30分では全面剥離しているが、最後の水洗では上下に揺動を加えて剥離を促進した。剥離片はクリーム色で、粘着性がなく良好な状態である。

②電解実験

温度は電解の効果を見るために30℃に設定した。下部から気泡が勢いよく上がっている。テストピースを縛ってあるアルミ線と接触している部分が、溶断寸前で絶縁

表15 高温希薄溶液の電解結果

電圧 (V)	5	5	5	5
電流 (A)	0.74	0.68	0.66	0.74
時間 (M)	0	5	10	15

の効果はなかった。膨潤、剥離も起こらなかった。やはり、30℃はこの濃度では低すぎる。

これまでの実験と同様に、電解単独では殆ど効果はないと考えられる。

4 まとめ

アルミサッシ塗膜の剥離方法の問題点を改善するために、電解剥離法と液剥離法の両面から研究を進めた結果、次のことが明らかになった。

- (1) 種々の問題点を改善できる剥離法は、(ギ酸—硝酸—2-ブトキシエタノール—界面活性剤—アルコール—水) 系の高温希薄溶液による液剥離であった。因みに、一般的には50℃以上に昇温すると塗膜が溶解し、液が急速に劣化する。しかし、今回は65℃以上昇温しても問題はなかった。ランニング性、再現性も良好であった。
- (2) 最も期待した電解剥離法は、電解液の選択、電解発生の有無、副反応及び試験片の取付け方法等に問題があって、正逆両方でそれらをクリヤーできず、成果は得られなかった。
- (3) 廃液処理、安全衛生及びコストの面から、硫酸—硝酸—溶剤系の処理液を研究したが、硫酸の新液では薬液の調製時に液同志が激しく反応し、すぐに効力を失ってしまうので、この系の研究は断念した。その中で、廃硫酸を使用すると、この問題はクリヤーできると考えたが、反面、剥離性能に強い影響のある硝酸の濃度が上げられない致命的な欠点があった。
- (4) 今回の研究は主に定性的に終始したので、濃度管理等の定量的な面は今後の課題である。また、コストや生産性についても同様である。
- (5) 機械的促進

揺動、攪拌、液循環、超音波振動等の機械化によって剥離を促進させる方法が考えられる。ちなみに、実験中に軽く手で上下動させると気泡が塗膜の間を液面に上がるのが速くなり、膨潤、剥離が早くなった。今後の検討事項である。

参考文献

- (1) 「アルミニウム層の塗料除去方法」
公開特許公報 特開平2-160473
- (2) 「フェノール樹脂用電解剥離液及び電解剥離方法」
特開2001-164400
- (3) 「塗膜剥離組成物」 特開平11-21482
- (4) 「電着塗装用治具の付着塗膜除去方法」
特開平5-331689
- (5) 「塗料の流動と顔料分散」
TEMPLE. C. PATTON著 訳者 植木憲二（共
立出版株式会社）
- (6) 「レオロジー入門」 井本立也著 （株）高分子
化学刊行会
- (7) 「陽極酸化皮膜及びその上に施されたクリヤー塗
膜の吸水性」長谷川義文 住友軽金属技報 JAN.
1977 VOL. 18

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。