

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-314733
(P2007-314733A)

(43) 公開日 平成19年12月6日(2007.12.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9D 201/00 (2006.01)	CO9D 201/00	4H011
CO9D 5/16 (2006.01)	CO9D 5/16 ZNM	4J038
AO1N 25/04 (2006.01)	AO1N 25/04 IO3	
AO1N 59/16 (2006.01)	AO1N 59/16 Z	
AO1P 17/00 (2006.01)	AO1P 17/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-148920 (P2006-148920)	(71) 出願人	504180239 国立大学法人信州大学 長野県松本市旭三丁目1番1号
(22) 出願日	平成18年5月29日 (2006.5.29)	(74) 代理人	100077621 弁理士 綿貫 隆夫
		(74) 代理人	100092819 弁理士 堀米 和春
		(72) 発明者	深海 龍夫 長野県長野市若里4-17-1 国立大学 法人信州大学工学部内
		Fターム(参考)	4H011 AD01 BA01 BB18 BC19 DA07 DA17 DD01 DH02 4J038 CC021 HA026 HA246 JA05 KA12 KA20 MA09 MA14 NA05 PB07

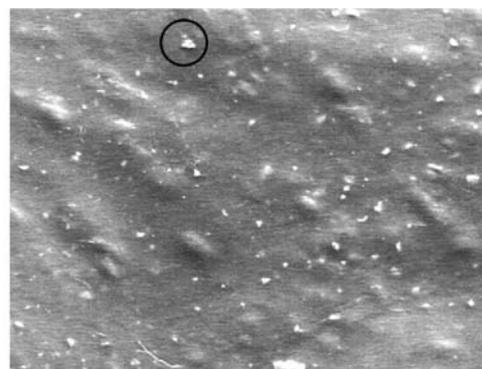
(54) 【発明の名称】 水中生物忌避塗料

(57) 【要約】

【課題】 水中生物の付着防止効果の高い水中生物忌避塗料を提供する。

【解決手段】 本発明に係る水中生物忌避塗料は、分極処理した圧電体粒子と、炭素繊維と、樹脂材料とを含むことを特徴とする。圧電体粒子は大きさが125 μm以下のものが好適である。炭素繊維の含有量は、塗料固形分に対して0.2 wt% ~ 1.5 wt%であると好適である。

【選択図】 図1



75/3/22 wt% 60 μm

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分極処理した圧電体粒子と、炭素繊維と、樹脂材料とを含むことを特徴とする水中生物忌避塗料。

【請求項 2】

圧電体粒子の大きさが $125 \mu\text{m}$ 以下のものであることを特徴とする請求項 1 記載の水中生物忌避塗料。

【請求項 3】

炭素繊維がカーボンナノファイバーであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の水中生物忌避塗料。

【請求項 4】

炭素繊維の含有量が、塗料固形分に対して $0.2 \text{ wt} \% \sim 1.5 \text{ wt} \%$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項記載の水中生物忌避塗料。

【請求項 5】

圧電体粒子が BaTiO_3 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の水中生物忌避塗料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項記載の水中生物忌避塗料を水中物体の表面に塗布し、該水中物体に振動エネルギーを与えることを特徴とする水中生物の付着防止方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、船底等の水中物体へフジツボ等の生物が付着するのを防止できる水中生物忌避塗料に関する。

【背景技術】

【0002】

船底、魚網、発電所の取水口等の水中物体に、フジツボ、カキ等の水中生物が付着すると様々な問題が発生する。例えば、船底に水中生物が付着すると、水の抵抗が大きくなり、速度が低下したり、消費燃料も多くなってしまふ。

そのため、従来、これら水中生物が付着しにくいように船底等に、水中生物忌避塗料を塗布するなどしている。この水中生物忌避塗料には種々のものがある。例えば特許文献 1 には、導電性塗料中に磁性物質が混入されている生物付着防止塗料が示されている。

【特許文献 1】特開 2001 - 294818

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、従来の上記生物付着防止塗料は、いまだ十分な効果が得られないという課題がある。

本発明は、水中生物の付着防止効果の高い水中生物忌避塗料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明に係る水中生物忌避塗料は、分極処理した圧電体粒子と、炭素繊維と、樹脂材料とを含むことを特徴とする。

圧電体粒子は大きさが $125 \mu\text{m}$ 以下のものが好適である。

炭素繊維はカーボンナノファイバーを好適に用いることができる。

炭素繊維の含有量は、塗料固形分に対して $0.2 \text{ wt} \% \sim 1.5 \text{ wt} \%$ であると好適である。

また、圧電体粒子は分極処理した BaTiO_3 を用いることができる。

上記水中生物忌避塗料を水中物体の表面に塗布し、該水中物体に振動エネルギーを与え

10

20

30

40

50

るようにすると、水中物体への水中生物の付着をより好適に防止できる。

【発明の効果】

【0005】

本発明に係る水中生物忌避塗料によれば、船底等に塗布して用いることにより、水中生物の付着量を減じることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

以下本発明における最良の実施の形態を詳細に説明する。

本発明に係る水中生物忌避塗料は、分極処理した圧電体粒子と、炭素繊維と、樹脂材料とを含むことを特徴とする。

この水中生物忌避塗料を、例えば船底等の水中物体の表面に塗布して用いる。塗膜の厚さは特に限定されないが、100～200 μm程度が好適である。塗料中に含まれる炭素繊維は、一端が塗膜表面から突出する。

【0007】

船底等に形成された塗膜に、船の振動や波から外力を受けると、塗膜中に存在する圧電体粒子に電荷が発生する。一方、この圧電体粒子に接触している炭素繊維であって、一端が塗膜の表面に突出している炭素繊維の該一端側には圧電体粒子に発生した電荷と反対側の電荷が現れる。すなわち、塗膜の表面に電荷が現れ、これにより水中生物の付着量が減少することが実験によって確認された。

なお、上記水中生物忌避塗料を塗布した水中物体に、起振器により積極的に振動エネルギーを付与するようにすると、より効果的に水中生物の付着を防止できる。

【0008】

圧電体の粒径が2～3 μmより小さいと圧電効果が低くなるので、2～3 μmよりも大きいものを用いる。また、圧電体の粒径が125 μmよりも大きくなると、試料片の表面の凹凸が大きくなり、水中生物が付着しやすくなるので、圧電体の粒径は125 μmよりも小さなものが好ましい。

【0009】

炭素繊維は、カーボンナノファイバー（例えばV G C F：商品名）を好適に用いることができるがこれに限定されるものではない。例えば、パン系の炭素繊維、ピッチ系炭素繊維も用いることができる。

また、炭素繊維の含有量は、塗料固形分に対して0.2 wt%～1.5 wt%であると好適である。例えば、カーボンナノファイバーの添加量が1 wt%のものの方が2 wt%のものよりも試料片の表面に発生する電荷が大きいと考えられる。これは、2 wt%のものは、試料片表面に電荷が発生する前に、試料片内で、導電路を形成しているカーボンナノファイバー同士が絡み合い、短絡しているために電荷が表面に発生していないのではないかと考えられる。電荷が試料片表面に発生するのは、カーボンナノファイバーの量が多ければ多いほど発生しやすいというわけではない。観察したところ、カーボンナノファイバーの添加量が、0.2～1.5 wt%の範囲で、電荷が試料片の表面で発生しやすいということがわかった。

【0010】

また、圧電体粒子は分極処理した、BaTiO₃、P Z T、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、ニオブ酸カリウムなどを用いることができる。

また、以下の実施例では、樹脂材料にポリスチレンを用いたが、もちろんこれに限定されるものではない。

【実施例】

【0011】

1. 複合体の母体となるポリスチレン（P S）を秤量してトルエンにより溶解し、その中にカーボンナノファイバー（V G C F：商品名）を入れてスターラーを用いて、約1時間攪拌して、カーボンナノファイバーを分散させ、次いで乾燥させた。乾燥後、必要な分量を取り出し、トルエンで再び溶解した。この溶液に、砕いた圧電体粒子（BaTiO₃）を加

10

20

30

40

50

えて混合した。混合後、適宜大きさのアルミニウム板からなる枠体にペースト状の混合物を入れ、乾燥してシート状の複合体を得た。

なお、圧電体粒子は、 BaTiO_3 粉末を金型に入れて直径 2 cm、厚さ 1 mm 程度の円盤状に加圧成形したものを 1350 で 2 時間焼成して得たセラミックを、500 V の高電圧を加えて分極処理し、粉砕して用いた。この圧電体粒子の大きさは、125 ~ 250 μm のものと、75 ~ 125 μm のものを用いた。

【0012】

配合比を表 1 に示す。

【表 1】

複合体の分量比

BaTiO ₃	VGCF	Polystyrene
77	3	20
75	3	22
77	2	21
75	2	23
77	1	22
75	1	24

[wt%]

10

20

【0013】

作成した試料片の表面と断面の状態を観察するため、SEM 観察した。また、作成した試料片の厚さ方向の抵抗率を測定するため、それぞれの試料に蒸着法によって銀電極を形成し、抵抗率を測定した。なお、各試料片には圧電体粒子が含まれていて、凹凸が見られ、厚さが均一ではないため、平均をとり、およそその抵抗率を測定した。

粒径 125 ~ 250 μm の圧電体粒子を用いた試料片の表面の SEM 像を図 1 ~ 図 3 に、断面の SEM 像を図 4 ~ 図 6 に示す。

30

【0014】

図 1 ~ 図 3 で、表面に白い点のように見えるものが、試料片の表面に突出したカーボンナノファイバーである。カーボンナノファイバーの添加量が多いほど、試料片の表面に突出するカーボンナノファイバーの量も多いことがわかる。

図 4 ~ 図 6 において、カーボンナノファイバーの添加量によって、カーボンナノファイバーが作り出す導電路に大きな違いが見られた。カーボンナノファイバーの添加量を変えることにより、抵抗などの電気的特性を変化させることができる。

【0015】

抵抗率を表 2 に示す。

【表 2】

各試料の抵抗率

BaTiO ₃ /VGCF/PS [wt%]	抵抗率 [kΩ・cm]	
	75~125 [μm]	125~250 [μm]
75/1/24	385	533
75/2/23	378	280
75/3/22	257	0.809
77/1/22	273	424
77/2/21	111	352
77/3/20	1.06	0.350

10

【0016】

表 2 に見られるように、75/3/22wt% の試料片のみ、3 wt% の試料片に比べると傾向が異なるが、それ以外の試料片については、カーボンナノファイバーの量が多くなれば、抵抗率も下がっている。また、2 wt% と 3 wt% で抵抗率に大きな差がでている。これは、2 wt% と 3 wt% との中間位で導回路がより多く形成されているからと考えられる。また、圧電体粒子が 75 wt% のものと 77 wt% のものとは、カーボンナノファイバーの割合が同じであっても、圧電体の割合が 75 wt% から 77 wt% と増えることによりカーボンナノファイバーの密度が大きくなるため、抵抗率も低くなっている。

20

【0017】

図 7、図 8 に試料片表面の EFM 像、形状断面図を示す。これらの観察は島津製作所の走査型プローブ顕微鏡により行った。図 7 は圧電体粒子の粒径が 125 ~ 250 μm のもの、図 8 は圧電体粒子の粒径が 75 ~ 125 μm のものである。図 7、図 8 から、カーボンナノファイバーの添加量が 1 wt% のものの方が、2 wt% のものよりも電位が高い領域が広いことがわかる。また、EFM 像の形状断面より、カーボンナノファイバーの添加量が 1 wt% のものの方が、2 wt% のものよりも電位差も大きいことがわかる。これにより、カーボンナノファイバーの添加量が 1 wt% のものの方が 2 wt% のものよりも試料片の表面に発生する電荷が大きいと考えられる。これは、2 wt% のものは、試料片表面に電荷が発生する前に、試料片内で、導回路を形成しているカーボンナノファイバー同士が絡み合い、短絡しているために電荷が表面に発生していないのではないかと考えられる。電荷が試料片表面に発生するのは、カーボンナノファイバーの量が多ければ多いほど発生しやすいというわけではない。観察したところ、カーボンナノファイバーの添加量が、0.2 ~ 1.5 wt% の範囲で、電荷が試料片の表面で発生しやすいということがわかった。

30

【0018】

また、図 7、図 8 のカーボンナノファイバーの添加量が 1 wt% の試料片の EFM 像の形状断面からもわかるように、圧電体の粒径によっても電位差に違いがでた。これはおそらく複合体（試料片）を作成する際、粒径の違いにより混合具合に差がでるためと考えられる。粒径が小さくなることによって、カーボンナノファイバー、ポリスチレンと均一に混合され、これによりカーボンナノファイバーの添加量が同じであっても、圧電体の粒径が小さいとより大きな電荷が発生すると考えられる。なお、圧電体の粒径が 2 ~ 3 μm より小さいと圧電効果が低くなるので、2 ~ 3 μm よりも大きいものを用いる。また、圧電体の粒径が 125 μm よりも大きくなると、試料片の表面の凹凸が大きくなり、水中生物が付着しやすくなるので、圧電体の粒径は 125 μm よりも小さなものが好ましい。

40

【0019】

2. 水中生物の付着性

海中でのフィールドテストを行った。

50

実験 1

フィールドテストを行うにあたり、粒径が75～125 μm と、125～250 μm の2種類の圧電体を用いて70/1/29(BaTiO₃/VGCF/PS)wt%の配合比で作成したものと、比較のため、圧電体を含まない複合体(5/95(VGCF/PS)wt%)の3種類の複合体を作成した。また、テストにはある程度の広さが必要となるため、10cm角のFRP板に3種類のペースト状の混合物を厚さ約100 μm 程度に塗布してテスト片を作成した。

このテスト片を海中に吊るし、水中生物の付着試験を行った。その結果どのテスト片にも少量の付着物の存在が確認されたが、この実験は冬季であったため、有意差は認められなかった。

【0020】

10

実験 2

テスト片は実験1の圧電体が混入した2種類のテスト片に加え、圧電体の粒径が38 μm 以下のものと、38～75 μm のもの計4種類のテスト片を作成した。

また、サンドペーパーを用いてテスト片の表面に凹凸を形成したのも作成し、付着の違いを観察した。

【0021】

テスト片の配合比を表3に示す。

【表3】

作製試料

20

BTO/CF/PS [wt.%]	粒径 [μm]	BTO/CF/PS [wt.%]	粒径 [μm]
70/1/29	75～125	70/2/28	～38
	125～250		38～75
0/4/96	—		75～125
0/0/100	—		125～250

【0022】

上記テスト片を海中に吊るし、水中生物の付着程度を調べた(実験は7月中の23日間に亘って行った)。

30

テスト片に付着していた生物数を表4にまとめた。

【表4】

生物付着数

サンプル名	生物付着数
PSのみ	120ヶ
CF/PS	300ヶ
2%粒径 38 μm 以下	75ヶ
2%粒径 38～75 μm	100ヶ
2%粒径 75～125 μm	脱落
2%粒径 125～250 μm	150ヶ

40

【0023】

付着数を見ると、「PSのみ」と「CF/PS」では、カーボンナノファイバーを入れることにより付着数が増えている。この原因として生体が炭素を好むためではないかと考えられる。

また、カーボンナノファイバーの添加量が2wt%のテスト片を比べると、圧電体の粒径

50

が大きなテスト片ほど、生物の付着が多くなっている。これは圧電体の粒径が大きいほど、テスト片表面の凹凸が大きくなり、生物が付着しやすいからと考えられる。粒径が38 μm 以下のテスト片のものが特に生物の付着数が少なかった。また、サンドペーパーで表面に凹凸を形成したものは、水中生物の付着量が多い傾向があらわれた。

【0024】

実験3

前回のフィールドテストで、サンドペーパー処理が施されている部分、あるいは粒径が大きな BaTiO_3 が含まれているテスト片の方が付着物の存在が多かった。そのため、今回は粗さによる以外の要因を詳しく検討するために、 BaTiO_3 の粒径を等しくした。

また、 BaTiO_3 による電荷量の影響をみるために、「分極有り BaTiO_3 」、「分極無し BaTiO_3 」、「 BaTiO_3 の仮焼粉末」のテスト片も作成した。さらに、 BaTiO_3 そのものの影響をみるために、 BaTiO_3 の代わりに TiO_2 を混入したテスト片も作成し、生物の付着試験を行った。すなわち、今回は、前回生物の付着が少なかった粒径38 μm 以下の BaTiO_3 のもの、 TiO_2 のテスト片を作成した。また、VGCFの添加量による変化をみるため、70/1/29(BaTiO_3 /VGCF/PS)wt%、70/2/28(BaTiO_3 /VGCF/PS)wt%のもの、PSのみのもの、 TiO_2 を添加したもの(62/1/37wt%)のテスト片も作成した。作成したテスト片の配合比等を表5に示す。

【0025】

【表5】

作製試料

混合比 [wt.%]	混入物	混合比 [wt.%]	混入物
0/0/100	—	70/2/28	分極有り BaTiO_3
70/1/29	分極有り BaTiO_3		分極無し BaTiO_3
	分極無し BaTiO_3		BaTiO_3 仮焼粉末
	BaTiO_3 仮焼粉末	62/1/37	TiO_2

(粒径 38 μm 以下)

【0026】

今回のフィールドテストの結果を表6に示す。

【表6】

多変量解析

サンプル名	付着具合	粗さ	電荷	CF 充填量
PSのみ	○	○	×	◎
分極有り 70/1/29	◎	◎	◎	○
分極無し 70/1/29	×	◎	△	○
仮焼粉末 70/1/29	△	○	△	○
分極有り 70/2/28	◎	◎	◎	△
分極無し 70/2/28	△	◎	△	△
仮焼粉末 70/2/28	×	○	△	△
TiO_2 62/1/37	○	○	×	○

【0027】

今回のテストでは、基準となる「PSのみ」のテスト片より生物の付着が少なかったのは、「分極有りCF1wt%」、「分極有りCF2wt%」のテスト片であった。また、「PSのみ」と同程度の付着量であったのが、「TiO₂」のテスト片であり、付着量の多かったのが、「仮焼粉末CF1wt%」、「分極無しCF2wt%」、「分極無しCF1wt%」であった。

【0028】

今回のテストでは付着の要因であるBaTiO₃の混入による凹凸具合が一定となるように混入したBaTiO₃は粒径38μm以下のものを用いた。今回付着が少なかった「分極有りCF1wt%」、「分極有りCF2wt%」は共に分極済みのBaTiO₃を用いている。その他のテスト片、「仮焼粉末CF1wt%」、「分極無しCF2wt%」、「分極無しCF1wt%」では、「PSのみ」に比べかなり多くの生物の付着が見られた。このように、生物の付着忌避には、分極済みのBaTiO₃であるかどうか大きな影響を与えている。すなわち、圧電効果により発生した電荷が生物の付着忌避に働いていると考えられる。

10

【0029】

また、BaTiO₃そのものの存在での生物付着忌避の効果を考慮して作成した「TiO₂」のテスト片と比較した結果、分極処理を施したテスト片では、「TiO₂」のテスト片より生物付着が少なく、分極未処理のテスト片ではより多くの生物の付着を確認した。これにより、BaTiO₃そのもの、すなわち圧電効果の生じないものでは生物付着忌避の効果は現れなかった。

【0030】

20

実験4

今回も分極処理をしたBaTiO₃を使用した。また、VGCFの添加量の影響を調べるため、0.25、0.5、0.75、1、1.5wt%の添加量の試料片を作成した。

まず、複合体の母体となるポリスチレン(PS)を秤量してトルエンに溶解し、その中にVGCFを入れてスターラーを用いて攪拌し、VGCFを分散させ、次いで乾燥させた。

【0031】

BaTiO₃は粒径38μm以下のものを用いた。BaTiO₃は分極済みの試料を粉砕し、網の目が38μmのふるいにかけて、ふるいから落ちたものを使用した。乾燥後、必要な分量を取り出し、トルエンで再び溶解し、粉砕したBaTiO₃を加えて混合した。混合後、一辺2cm、厚さ1mmのアルミニウム枠のペースト状の混合物を入れ、乾燥させて複合体の試料片を得た。

30

また、試料片の抵抗率を測定するために、作成した試料片の両面に蒸着法により銀電極を全面に形成した後、中心部を一辺約1cmの大きさに切り出し、測定用試料片とした。

【0032】

抵抗率を測定した結果を表7に示す。

【表 7】

各試料の抵抗率

BaTiO ₃ /VGCF/PS [wt.%]	抵抗率 [kΩ·cm]			
	~38 [μm]	38~75 [μm]	75~125 [μm]	125~250 [μm]
70/0.25/29.75	140	126	—	—
70/0.5/29.5	144	131	—	—
70/0.75/29.25	111	121	—	—
70/1/29	95.6	185	—	—
70/1.5/28.5	60.5	65.4	—	—
75/1/24	—	—	510	375
75/2/23	—	—	19.6	52.4
75/3/22	—	—	2.86	0.975

10

【0033】

測定した試料片のうち、カーボンナノファイバーが1wt%未満のものにおいてほぼ等しい抵抗率を示したのは、カーボンナノファイバーが1wt%未満の試料ではカーボンナノファイバーの充填量が不十分であるため、導電路が完全には形成されていないためと考えられる。また、概略であるが、カーボンナノファイバーの添加量が1.5~2wt%あたりで導電路を形成していると考えられる。

20

【0034】

図9、図10にEFM観察像を示す。BaTiO₃は粒径が38~75μmのものである。

抵抗率を比べると、図9のカーボンナノファイバー0.75wt%の試料より、図10のカーボンナノファイバー1wt%の試料の方が低いが、図10に示すように、1wt%の資料の方がより大きな電荷が現れた。これはおそらく、抵抗率を測定した試料では十分に攪拌されず、適当な導電路が形成されず、高い抵抗率を示してしまったためと考えられる。そのため、このEFM観察の結果の方が正しい結果を示していると考えられる。

30

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】VGCF 3wt%の試料片の表面のSEM像を示す。

【図2】VGCF 2wt%の試料片の表面のSEM像を示す。

【図3】VGCF 1wt%の試料片の表面のSEM像を示す。

【図4】VGCF 3wt%の試料片の断面のSEM像を示す。

【図5】VGCF 2wt%の試料片の断面のSEM像を示す。

【図6】VGCF 1wt%の試料片の断面のSEM像を示す。

【図7】粒径125~250μmの圧電体粒子のものの試料片のEFM像、形状断面図である。

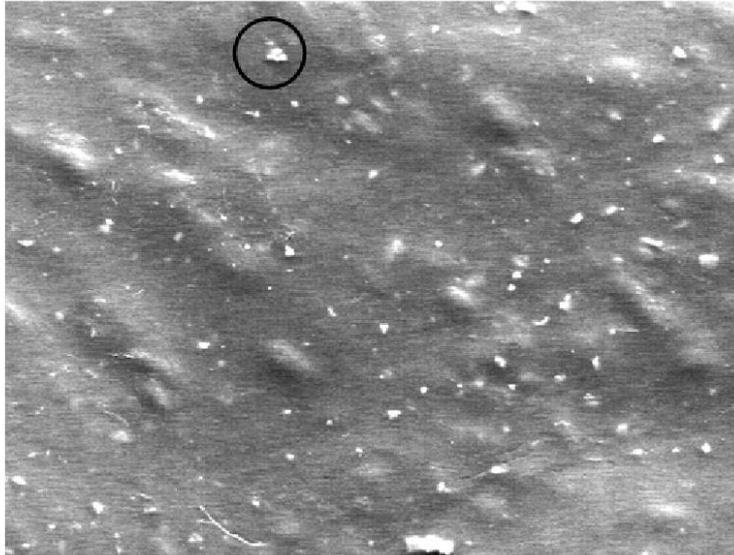
40

【図8】粒径75~125μmの圧電体粒子のものの試料片のEFM像、形状断面図である。

【図9】VGCF 0.75wt%の試料片のEFM像を示す。

【図10】VGCF 1wt%の試料片のEFM像を示す。

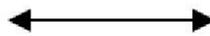
【 図 1 】



60 μm

75/3/22 wt%

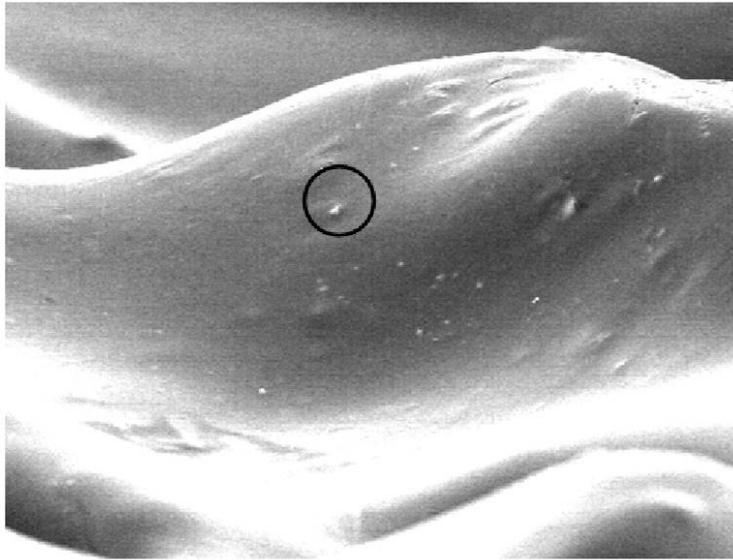
【 図 2 】



60 μm

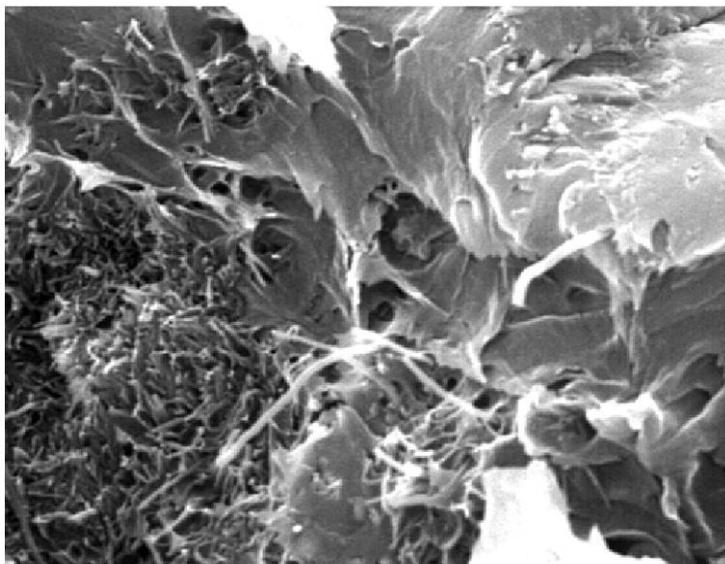
75/2/23 wt%

【 図 3 】



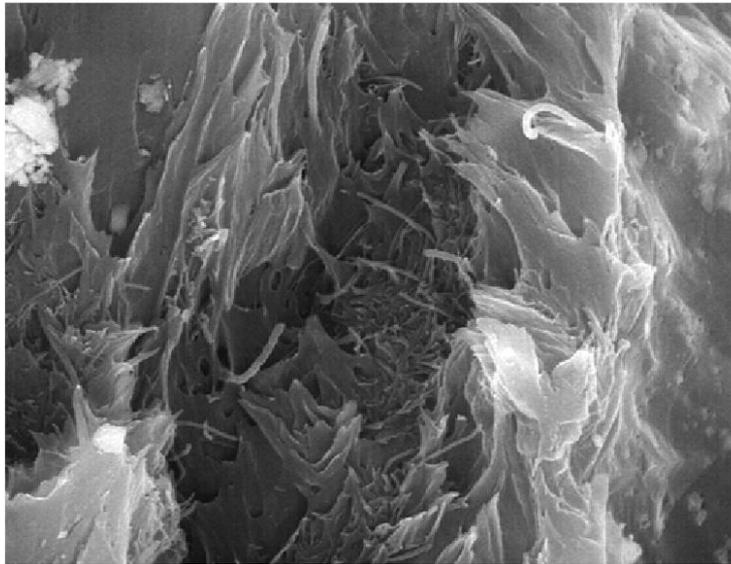
60 μm
75/1/24 wt%

【 図 4 】



6 μm
75/3/22 wt%

【 図 5 】



6 μm

75/2/23 wt%

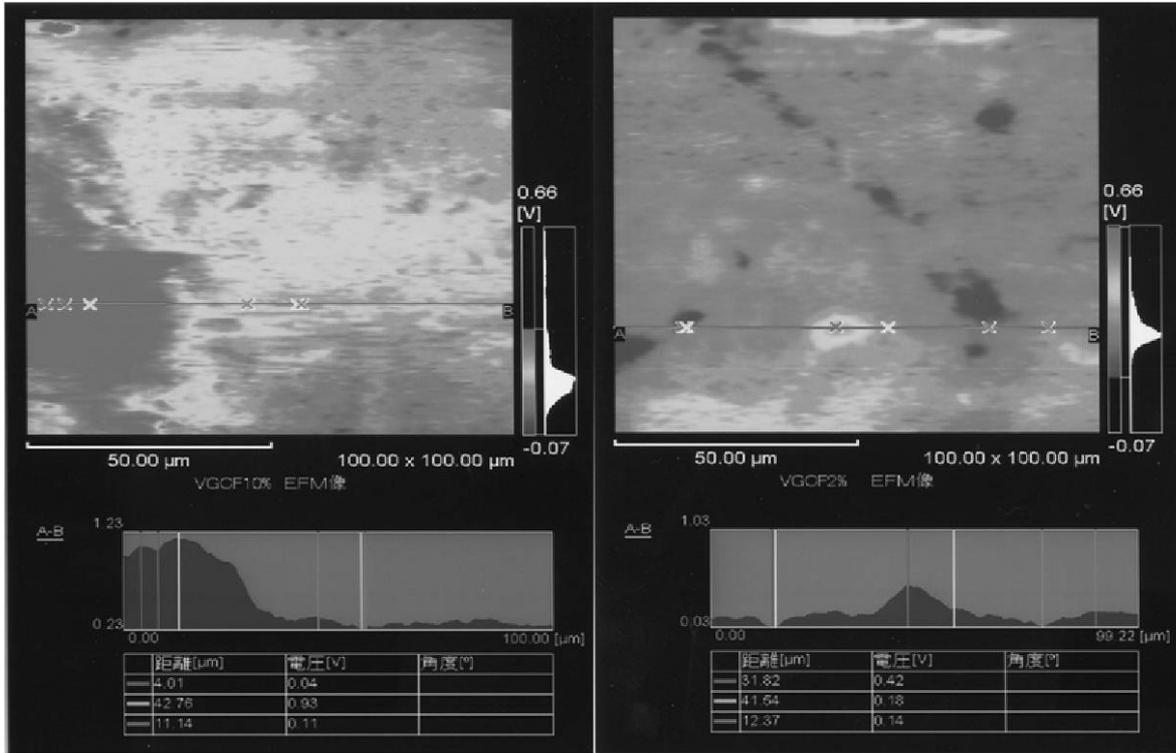
【 図 6 】



6 μm

75/1/24 wt%

【 図 7 】

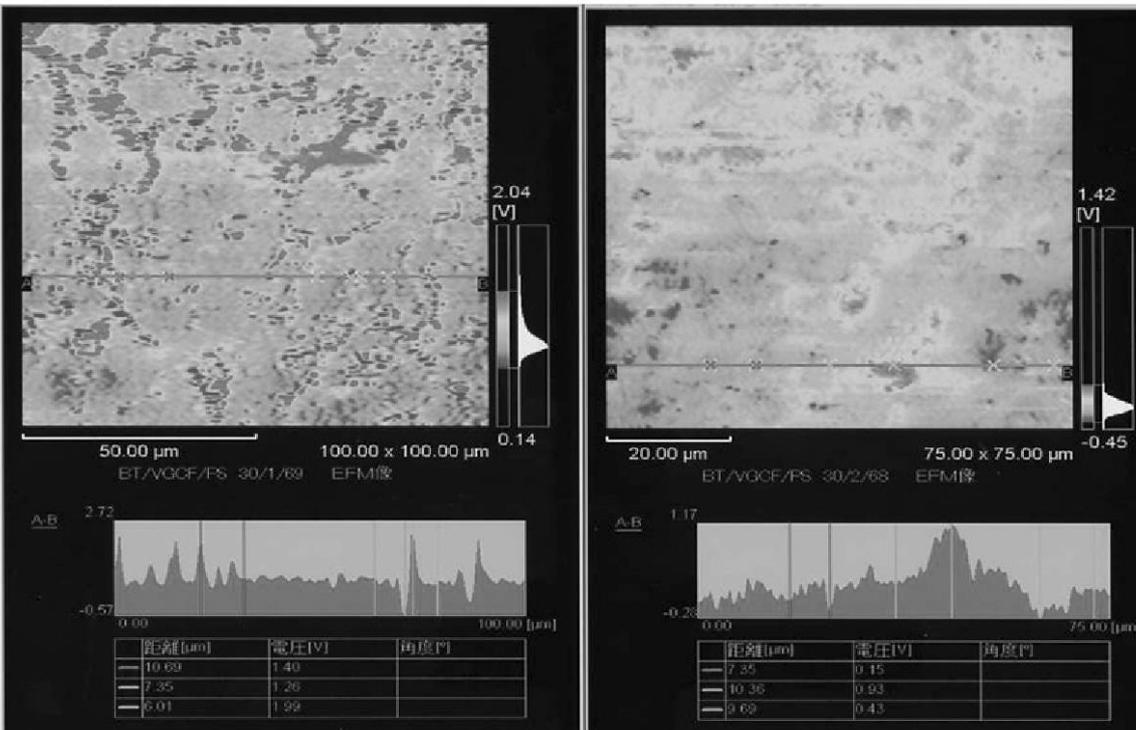


(a) 30/1/69 vol%

(b) 30/2/68 vol%

125~250μmのEFM像

【 図 8 】

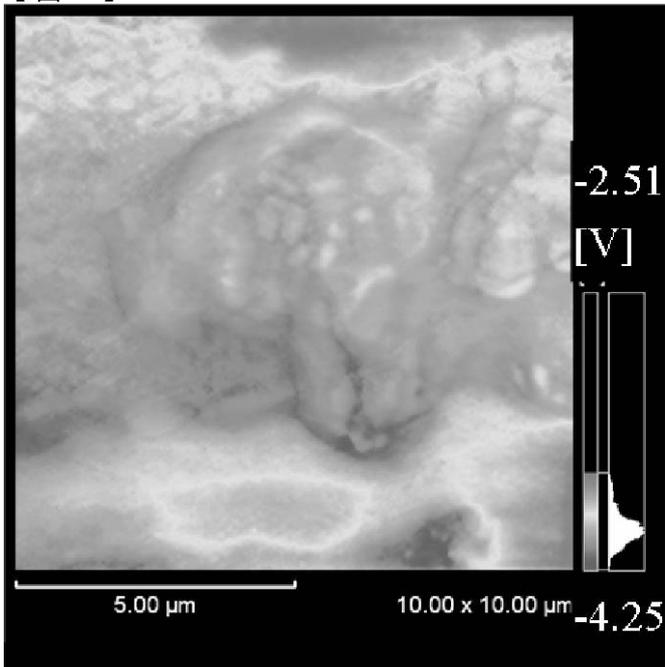


(a) 30/1/69 vol%

(b) 30/2/68 vol%

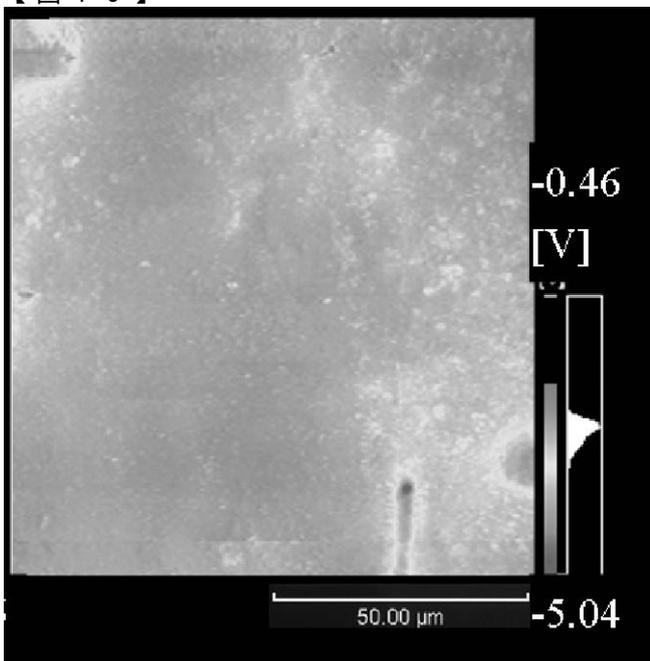
75~125μmのEFM像

【 図 9 】



(a) 70/0.75/29.25 [wt.%]

【 図 10 】



(b) 70/1/29 [wt.%]

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C 0 9 D 7/12 (2006.01)

F I

C 0 9 D 7/12

テーマコード(参考)