

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4967122号
(P4967122)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int. Cl. F I
 CO9D 201/00 (2006.01) CO9D 201/00
 CO9D 5/16 (2006.01) CO9D 5/16
 AO1N 25/04 (2006.01) AO1N 25/04 I O 3
 AO1N 59/16 (2006.01) AO1N 59/16 Z
 CO9D 7/12 (2006.01) CO9D 7/12

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2006-148920 (P2006-148920)
 (22) 出願日 平成18年5月29日(2006.5.29)
 (65) 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)
 審査請求日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(73) 特許権者 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
 (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

審査官 安藤 達也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水中生物忌避塗料およびこれを用いた水中生物の付着防止方法

(57) 【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、樹脂材料とを含み、
前記圧電体粒子の大きさが2～125μmであり、
前記炭素繊維の含有量が、塗料固形分に対して0.2wt%～1.5wt%であり、
塗膜を形成した際、前記圧電体粒子に発生した電荷が前記炭素繊維を通じて塗膜表面に
現れることを特徴とする水中生物忌避塗料。

【請求項2】

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記載の水中生物忌避塗料。

【請求項3】

圧電体粒子がBaTiO₃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】

請求項1～3いずれか1項記載の水中生物忌避塗料を前記炭素繊維の端部が塗膜表面から突出するように水中物体の表面に塗布し、振動エネルギーにより前記圧電体粒子に発生した電荷が前記炭素繊維を通じて塗膜表面に現れるようにす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およびこれを用いた水中生物の付着防止方法に関する。

【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

10

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およびこれを用いた水中生物の付着防止方法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】

20

【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、樹脂材料とを含み、前記圧電体粒子の大きさが $2 \sim 125 \mu\text{m}$ であり、前記炭素繊維の含有量が、塗料固形分に対して $0.2 \text{ wt} \% \sim 1.5 \text{ wt} \%$ であり、塗膜を形成した際、前記圧電体粒子に発生した電荷が前記炭素繊維を通じて塗膜表面に現れることを特徴とする。

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。

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前記炭素繊維の端部が塗膜表面から突出するように水中物体の表面に塗布し、振動エネルギーにより前記圧電体粒子に発生した電荷が前記炭素繊維を通じて塗膜表面に現れるようにすることにより、水中物体への水中生物の付着をより好適に

30

【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。

40

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、 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 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

50

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、BaTiO₃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、粉碎して用いた。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。

10

20

30

【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

【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、およその抵抗率を測定した。

20

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。

【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。

30

【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

40

【0016】

表2に見られるように、75/3/22wt%の試料片のみ、3wt%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、2wt%と3wt%で抵抗率に大きな差がでている。これは、2

50

wt%と3wt%との中間位で導電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75wt%のものと77wt%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75wt%から77wt%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。

【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125～250μmのもの、図8は圧電体粒子の粒径が75～125μm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1wt%のものの方が、2wt%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1wt%のものの方が、2wt%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1wt%のものの方が2wt%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、2wt%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、0.2～1.5wt%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。

【0018】

また、図7、図8のカーボンナノファイバーの添加量が1wt%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2～3μmより小さいと圧電効果が低くなるので、2～3μmよりも大きいものを用いる。また、圧電体の粒径が125μm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125μmよりも小さなものが好ましい。

【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。

実験1

フィールドテストを行うにあたり、粒径が75～125μmと、125～250μm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100μm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】

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38μm以下のものと、38～75μm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

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

10

【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日間に互って行った）。

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

20

【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。

30

【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BaTiO₃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、BaTiO₃の粒径を等しくした。

40

また、BaTiO₃による電荷量の影響をみるために、「分極有りBaTiO₃」、「分極無しBaTiO₃」、「BaTiO₃の仮焼粉末」のテスト片も作成した。さらに、BaTiO₃そのものの影響をみるために、BaTiO₃の代わりにTiO₂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BaTiO₃のも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(BaTiO₃/VGCF/PS)wt%、70/2/28(BaTiO₃/VGCF/PS)wt%のもの、PSのみのもの、TiO₂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。

50

【 0 0 2 5 】

【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)

10

【 0 0 2 6 】

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	○	○	×	○

20

30

【 0 0 2 7 】

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CF 1 wt %」、「分極有りCF 2 wt %」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CF 1 wt %」、「分極無しCF 2 wt %」、「分極無しCF 1 wt %」であった。

【 0 0 2 8 】

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38 μm以下のものを用いた。今回付着が少なかった「分極有りCF 1 wt %」、「分極有りCF 2 wt %」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CF 1 wt %」、「分極無しCF 2 wt %」、「分極無しCF 1 wt %」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であるかどうかが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。

40

【 0 0 2 9 】

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

50

なかった。

【0030】

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のふるいにかかけ、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。

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

【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。

【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。

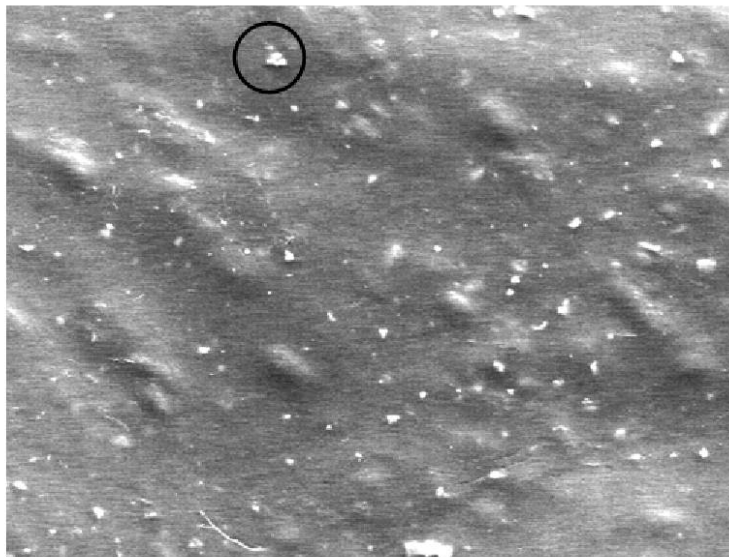
【図面の簡単な説明】

【0035】

- 【図1】VGC F 3 wt%の試料片の表面のSEM像を示す。
【図2】VGC F 2 wt%の試料片の表面のSEM像を示す。
【図3】VGC F 1 wt%の試料片の表面のSEM像を示す。
【図4】VGC F 3 wt%の試料片の断面のSEM像を示す。
【図5】VGC F 2 wt%の試料片の断面のSEM像を示す。
【図6】VGC F 1 wt%の試料片の断面のSEM像を示す。
【図7】粒径125 ~ 250 μm 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8】粒径75 ~ 125 μm 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】VGC F 0.75 wt%の試料片のEFM像を示す。
【図10】VGC F 1 wt%の試料片のEFM像を示す。

10

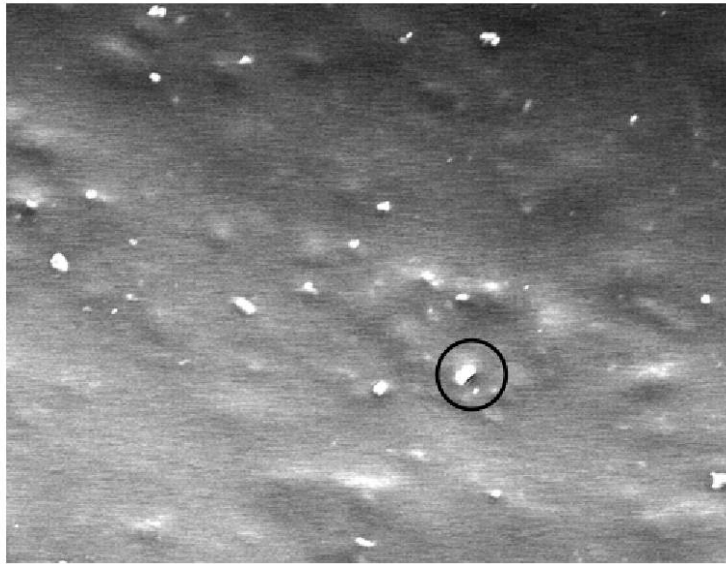
【図1】



75/3/22 wt%

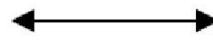
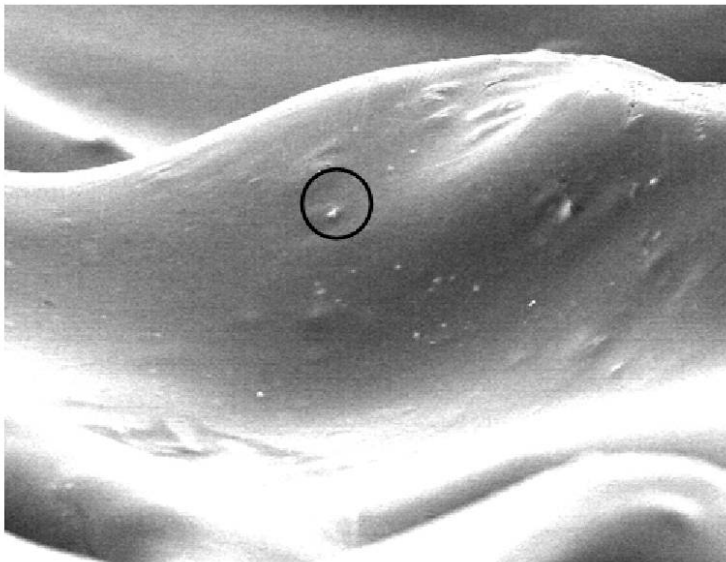
60 μm

【 図 2 】



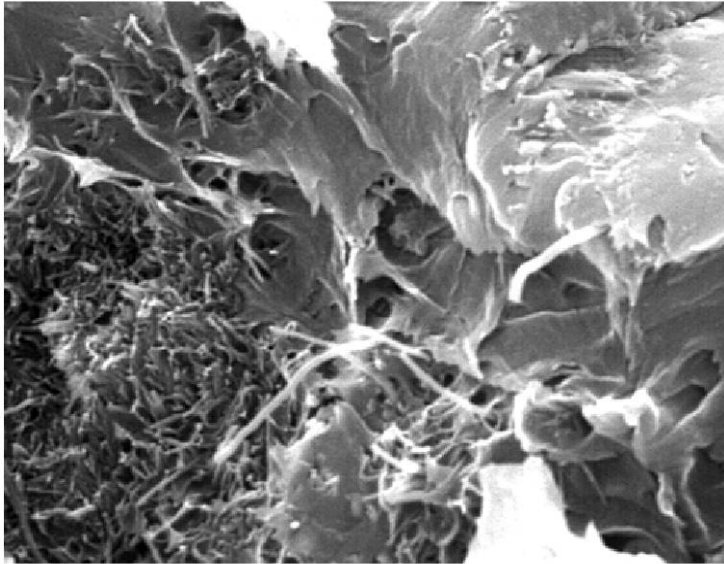
75/2/23 wt% 60 μm

【 図 3 】



75/1/24 wt% 60 μm

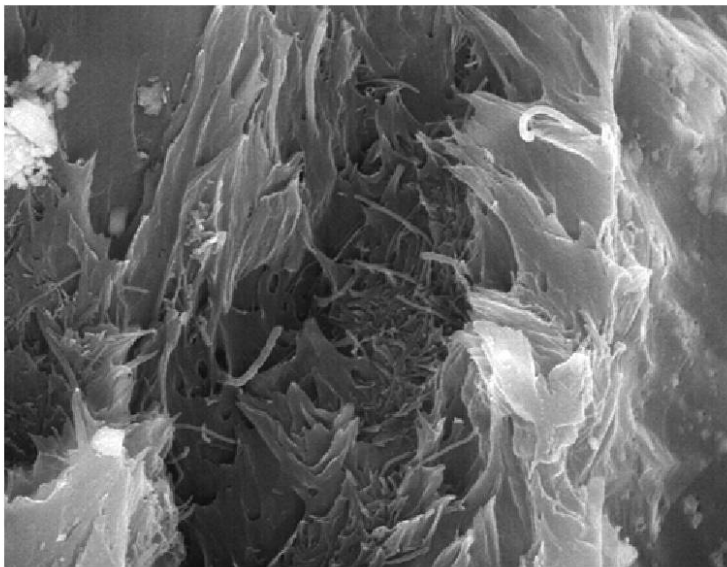
【 図 4 】



6 μm

75/3/22 wt%

【 図 5 】



6 μm

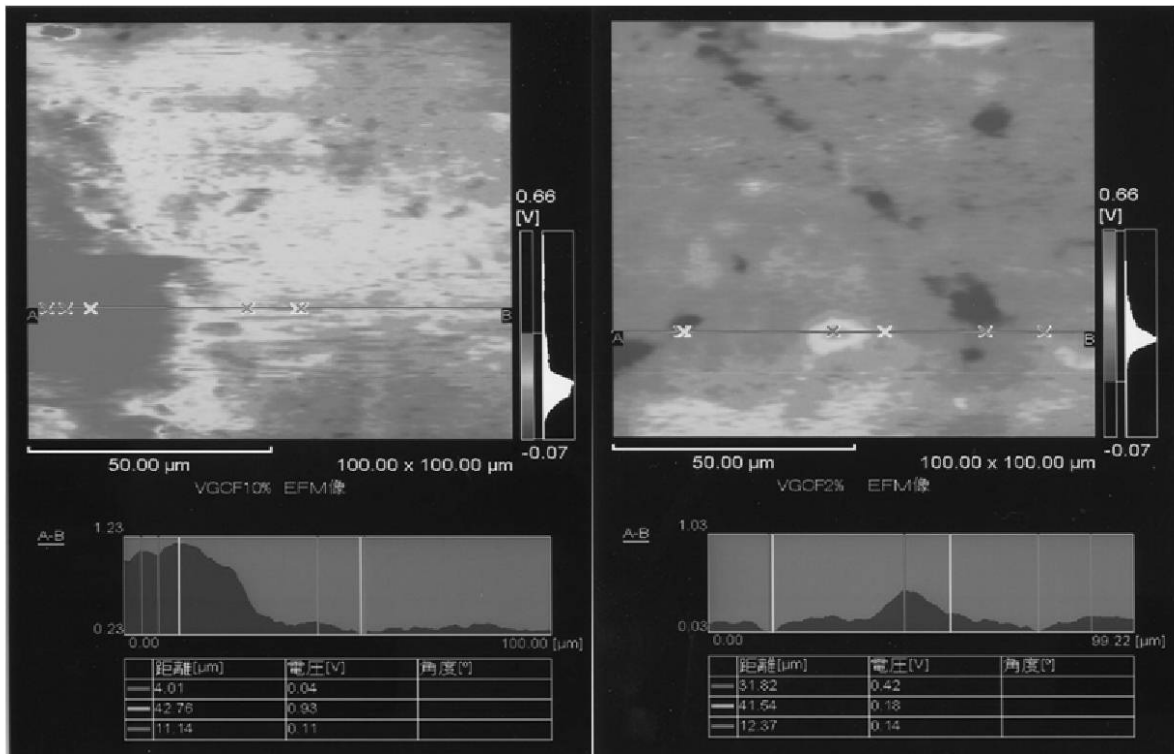
75/2/23 wt%

【 図 6 】



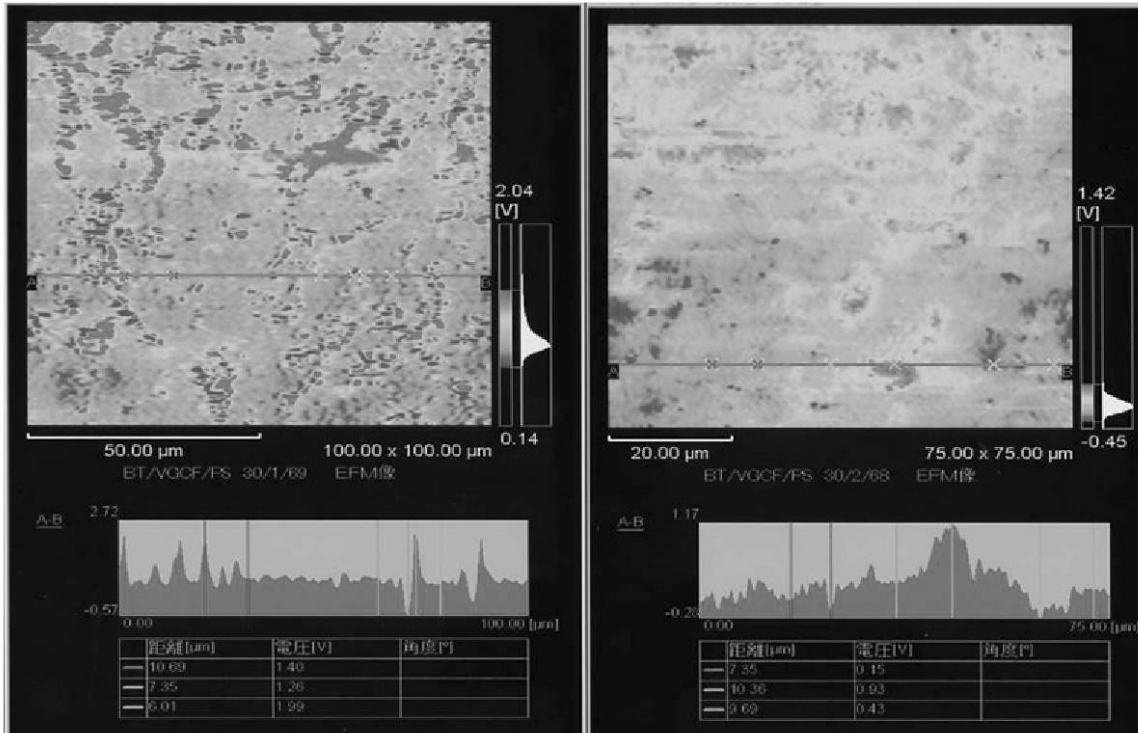
75/1/24 wt% 6 μm

【 図 7 】



125~250μmのEFM像

【 図 8 】

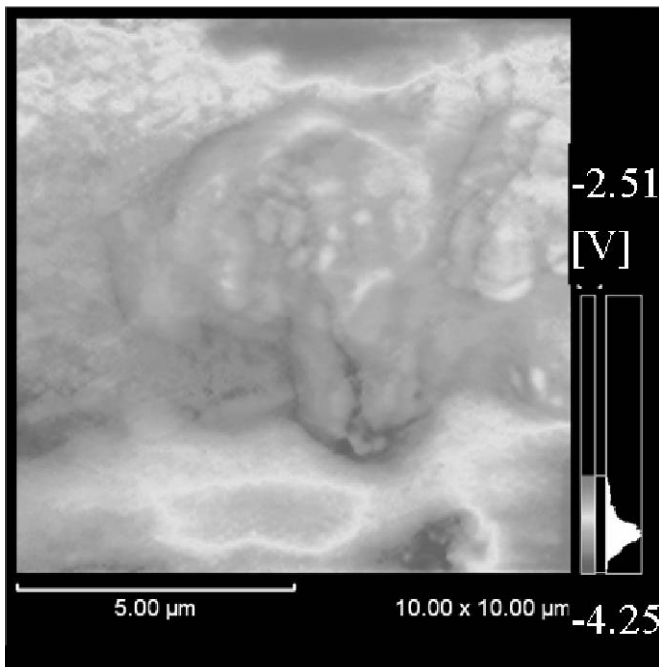


(a) 30/1/69 vol%


(b) 30/2/68 vol%

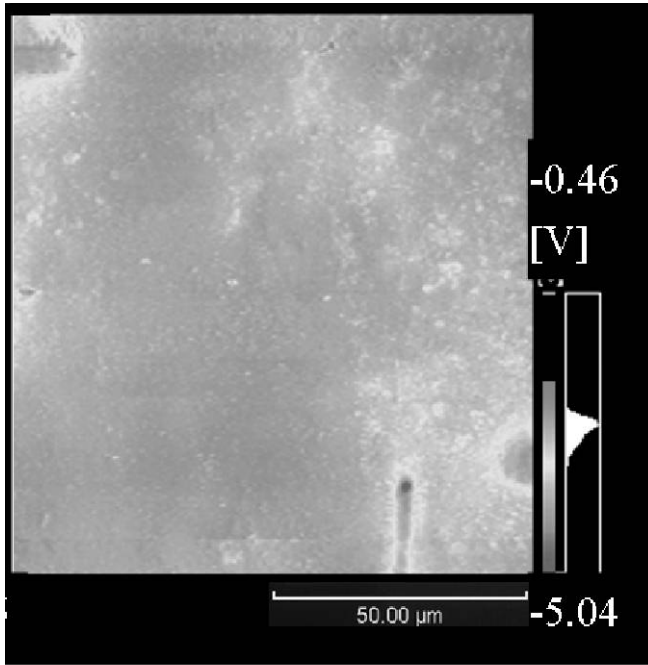
75~125μmのEFM像

【 図 9 】



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

【 1 0】



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

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平02-053877(JP,A)
特開平02-124984(JP,A)
特開昭57-212265(JP,A)
特表平10-508639(JP,A)
特表2000-510891(JP,A)
特表2003-502473(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D1/00~C09D201/10
A01N1/00~A01N65/48