

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3620802号
(P3620802)

(45) 発行日 平成17年2月16日(2005.2.16)

(24) 登録日 平成16年11月26日(2004.11.26)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 9 D 5/16

C O 9 D 5/16

A O 1 K 61/00

A O 1 K 61/00 Z

B O 5 D 5/00

B O 5 D 5/00 Z

B O 5 D 7/24

B O 5 D 7/24 3 O 2 Y

C O 9 D 175/04

C O 9 D 175/04

請求項の数 2 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-121751
 (22) 出願日 平成6年5月10日(1994.5.10)
 (65) 公開番号 特開平7-26174
 (43) 公開日 平成7年1月27日(1995.1.27)
 審査請求日 平成12年11月28日(2000.11.28)
 審査番号 不服2002-21695(P2002-21695/J1)
 審査請求日 平成14年11月7日(2002.11.7)
 (31) 優先権主張番号 特願平5-136541
 (32) 優先日 平成5年5月13日(1993.5.13)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 599076424
 日本油脂BASFコーティングス株式会社
 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296番地
 (74) 代理人 100079153
 弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫
 (72) 発明者 岡嶋 真人
 滋賀県草津市渋川2-9-33-306
 (72) 発明者 佐野 俊一
 兵庫県宝塚市小林4-3-55-402
 (72) 発明者 古館 涉
 兵庫県西宮市門戸岡田町6-11-303
 (72) 発明者 門田 理
 大阪府豊中市柴原町2-3-8-706

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 海水接触面の付着生物除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

発電所の循環水管内面などの海水接触面に付着する海中生物をウォータージェット方式で除去するにあたり、海水接触面にあらかじめショアー硬度(D)が10~70の弾性ポリウレタン塗膜を300μm以上の厚さに形成し、かつこの弾性ポリウレタン塗膜の上にさらにシリコーン系防汚塗膜を形成しておくことを特徴とする海水接触面の付着生物除去方法。

【請求項2】

弾性ポリウレタン塗膜の形成を、a) 数平均分子量300~20,000、水酸基価10~300mg KOH/gのポリオール化合物と、b) 多官能イソシアネート化合物とを含む塗料を海水接触面に塗装する方式で行う請求項1に記載の海水接触面の付着生物除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、発電所の循環水管内面などの海水接触面に適用し、付着する海中生物を物理的に除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、原子力発電所などの循環水管内面、つまり海水導入管内面には、防食塗装を行つた

のち、海中生物（主として貝類）の付着を防止する目的で、防汚塗料を塗装している。この塗料には、海中生物の付着を防止するために、防汚剤を含有させており、塗膜からの防汚剤の溶出により、海中生物の付着を阻止することを目的としたものである。

【 0 0 0 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかるに、防汚剤として代表的なものは、亜酸化銅、有機錫、ジंकメチルジチオカルバメート、テトラメチルチウラムジスルフィドなどであるが、これらの防汚剤は、毒性が強く、取り扱い時の危険性に加えて、その溶出が海洋を汚染するなど公害問題として取り上げられている。

【 0 0 0 4 】

本発明は、上記従来の問題点に鑑み、発電所の循環水管内面などの海水接触面に対し、海中生物が強固に付着しないような被覆を公害の危険性を伴うことなく施して、付着生物を物理的手段で容易に除去することを第1の目的としている。また、本発明は、この目的に加えて、上記の被覆により海中生物の付着自体をも抑制することを第2の目的としている。

【 0 0 0 5 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討した結果、海水接触面に対して、あらかじめ特定のポリウレタン塗膜を形成しておくこと、この塗膜上に付着する海中生物の付着力が弱くなり、ウオータージェットのよう物理的方法で容易に除去でき、しかも上記塗膜は防汚剤を含まないため公害の危険性がなく、そのうえ上記塗膜の物性が大きく変化しない限り長期にわたって上記効果を持続できるものであることを見い出した。

【 0 0 0 6 】

また、引き続き研究において、上記特定のポリウレタン塗膜の上にさらに無公害型防汚塗膜として知られるシリコーン系防汚塗膜を形成しておくこと、海中生物の付着自体が低減されて、除貝などの除去が必要となるまでの期間を延長でき、しかも除去作業時には前記同様の効果を発現できるばかりか、付着生物の減少によつて作業性を一層改善できることを見い出した。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、以上の知見を基にして、完成されたものであり、発電所の循環水管内面などの海水接触面に付着する海中生物をウオータージェット方式で除去するにあたり、海水接触面にあらかじめシヨアー硬度（D）が10～70の弾性ポリウレタン塗膜を300μm以上の厚さに形成し、かつこの弾性ポリウレタン塗膜の上にさらにシリコーン系防汚塗膜を形成しておくことを特徴とする海水接触面の付着生物除去方法に係るものである。

【 0 0 0 8 】

【 発明の構成・作用 】

本発明においては、発電所の循環水管内面などの海水接触面、つまり通常では比較的広くて凹凸の少ない海水接触面に対し、あらかじめ、シヨアー硬度（D）が10～70、好ましくは20～50となる弾性ポリウレタン塗膜を形成する。上記のシヨアー硬度（D）は、20での測定値である。

【 0 0 0 9 】

このようなポリウレタン塗膜は、適度な弾性を有する軟質の塗膜であるため、これが海中生物の付着力の低下に寄与する。たとえば、ふじつばに代表される貝類は、比較的硬質の蛋白質からなる接着層で付着しているが、弾性を有する軟質塗膜に対しては付着力が乏しく、このため、ウオータージェットによる除貝方法では、水流が塗膜と付着貝類の座の間にまで入り込むことにより、付着貝類の座の部分が容易にはずれるものと推定される。

【 0 0 1 0 】

シヨアー硬度（D）が10未満となると、付着した貝類などの海中生物によつて、またウオータージェットによる水圧によつて、塗膜が破壊されやすくなる。また、シヨアー硬度

10

20

30

40

50

(D) が 70 を超えてしまうと、貝類などの海中生物が塗膜に強固に付着してしまい、除貝作業などが困難になる。

【0011】

ポリウレタン弾性塗膜の厚さは、除貝作業性などに大きな影響を及ぼすため、 $300\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $500\mu\text{m}$ 以上で通常 $5,000\mu\text{m}$ までとするのがよい。 $300\mu\text{m}$ より薄い膜厚では、塗膜の弾性作用が生かしきれなくなり、除貝作業などの付着生物の除去作業性が悪くなる。

【0012】

このようなポリウレタン塗膜の形成は、通常、a) 数平均分子量が $300\sim 20,000$ 、好ましくは $600\sim 5,000$ で、かつ水酸基価が $10\sim 300\text{mg KOH/g}$ 、好ましくは $50\sim 200\text{mg KOH/g}$ のポリオール化合物と、b) 多官能イソシアネート化合物とを含む塗料を用いて、これを海水接触面にスプレーガンなどを用いた常用の塗装法にて塗装する方式で行われる。

10

【0013】

上記の塗料において、a 成分のポリオール化合物と b 成分の多官能イソシアネート化合物とは、それぞれ、1 種であつても 2 種以上の混合物であつてもよい。a 成分のポリオール化合物が 2 種以上の混合物である場合、混合物としての数平均分子量および水酸基価が前記の範囲となるようにする。

【0014】

a 成分のポリオール化合物としては、たとえば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ひまし油脂肪酸と 2～6 価のポリオールとの化合物などから選ばれるものが挙げられる。

20

【0015】

また、これらの化合物とともに、必要により、分子中に水酸基または水酸基とアミノ基とを含有する化合物を、上記のポリオール化合物の 30 重量%以下の範囲内で混合して使用してもよい。たとえば、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、オクタジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパンなどの水酸基含有化合物や、モノエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類が挙げられる。

30

【0016】

b 成分の多官能イソシアネート化合物は、a 成分の硬化剤として作用する、つまり a 成分とのウレタン化反応によつてポリウレタン結合を導入するためのものであつて、1 分子あたり 2 個または 3 個あるいはそれ以上のイソシアネート基を有するものであればよく、脂肪族、芳香族または脂環族などの種々の化合物を使用することができる。

【0017】

具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、およびこれらの 2 量体、3 量体、10 量体以下の重合体、またこれらイソシアネート化合物と水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールとの反応物、さらにビユーレット体などが挙げられる。

40

【0018】

このような a 成分のポリオール化合物と b 成分の多官能イソシアネート化合物を含む塗料には、必要に応じて、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)などの可塑剤；キシレン樹脂、クマロン樹脂などの石油樹脂類；酸化チタン、酸化鉄、タルク、シリカ、カオリン、マイカ、アルミナ、炭酸カルシウムなどの体質顔料や着色顔料；垂れ止め剤、消泡剤、レベリング剤などの添加剤；有機溶剤などを配合してもよい。

50

【0019】

本発明においては、弾性ポリウレタン塗膜を形成したのち、この塗膜の上にさらにシリコーン系防汚塗膜を形成するという構成をとることにより、貝類などの生物の付着自体が抑えられて、除貝などの除去が必要となるまでの期間を延長でき、この場合に弾性ポリウレタン塗膜に基づく前記効果は維持され、付着生物の減少により除去作業性に一層好結果が得られる。

【0020】

シリコーン系防汚塗膜とは、シリコーンの持つ表面張力の低さにより生物付着を防ぐ無公害型の防汚塗膜であり、シリコーンゴム系、アクリルシリコーン系、ポリエステルシリコーン系、エポキシシリコーン系などがある。これらのシリコーン系防汚塗膜の形成に際しては、ジメチルシリコーン、フェニルメチルシリコーン、アクリルシリコーンなどを基本樹脂とし、これに必要によりジメチルシリコーンオイル、アクリルシリコーンオイル、ワックスなどの副成分を配合し、さらに要すれば弾性ポリウレタン塗膜形成用塗料における同様の各種の添加剤などを配合した塗料が用いられる。

10

【0021】

この塗料を弾性ポリウレタン塗膜の上に刷毛塗りなどの常用の塗装法にて塗装することにより、シリコーン系防汚塗膜を形成する。この防汚塗膜の膜厚は、とくに限定されないが、一般に、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 400 \mu\text{m}$ とするのがよい。薄くしすぎると、この塗膜に基づく効果が十分に得られない。厚膜形成は塗膜の性質上難しく、また厚くしすぎると、下塗り層である弾性ポリウレタン塗膜に基づく前記効果が損なわれる。

20

【0022】

このようにして弾性ポリウレタン塗膜とこの上にさらにシリコーン系防汚塗膜を形成した海水接触面には、貝類などの海中生物が徐々に付着してくるが、この付着生物は、上記塗膜への付着力が弱いことから、ウォータージェット方式により、たとえば水圧 100 Kg/cm^2 程度の射水により、定期的に除去される。その際、塗膜の破壊を伴うおそれはなく、付着生物の除去後はそのまま使用に供することができる。また、必要により、付着生物の除去後シリコーン系防汚塗膜だけを再度上塗り形成して、使用に供するといった態様をとつてもよい。

【0023】

【発明の効果】

本発明の弾性ポリウレタン塗膜を形成する方法は、海中生物を初めから付着させないというものではなく、海中生物が付着しても、その付着力が強固にならないことに着目したものであり、したがって、本発明の効果としては、極めて簡便な方法で付着生物を除去できること、その効果が長期間持続すること、塗膜からの有害物質の溶出がなく環境汚染の問題を生じないことである。

30

【0024】

また、本発明の弾性ポリウレタン塗膜とこの上にさらにシリコーン系防汚塗膜を形成する方法は、上記の効果に加えて、海中生物の付着自体を抑えられるという効果があり、除貝などが必要となるまでの期間を延長できると同時に、極めて容易に除去作業できるため、除貝などの工事期間の大幅な短縮と生物付着量の減少により、除去作業に要する諸経費の大幅な削減が図れる。

40

【0025】

【実施例】

つぎに、本発明を、実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、以下において、「実施例1～4」は、参考例として示したものであり、「実施例5」が本発明の特許請求の範囲に含まれるものである。

【0026】

実施例1～3

各成分の配合量を重量部数で表した後記の表1の配合組成に準じて、多官能イソシアネー

50

ト化合物を除くすべてを混合し、ローラーミルで粒度を $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下に分散して、3種の主剤を調製した。つぎに、この主剤と多官能イソシアネート化合物とを塗装の直前に混合して塗料を調製し、これをサンドブラストした $300\text{ mm}\times 300\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ の鋼板に、エアレスプレーにて乾燥塗膜厚が $1,000\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗装し、20で7日乾燥させて、弾性ポリウレタン塗膜を有する試験片を作製した。

【0027】

なお、表1中、「ポリブタジエン系ポリオール」は出光石油科学(株)製のポリブタジエンポリオールR45HT(数平均分子量 $2,800$ 、水酸基価 46.6 mg KOH/g)、「ひまし油系ポリオール」は伊藤製油(株)製のユーリツクY-403(数平均分子量 $600\sim 700$ 、水酸基価 156 mg KOH/g)、「ポリエーテル系ポリオール」は住友バイエルウレタン(株)製のデイスモフエン550U(数平均分子量 450 、水酸基価 379 mg KOH/g)、「ジフェニルメタンジイソシアネート系イソシアネート」は日本ポリウレタン(株)製のミリオネートMTL(NCO基含有量 29%)、「シリカ」は日本アエロジル(株)製のエアロジル300である。

【0028】

また、実施例1で用いたポリオール化合物(ポリブタジエン系ポリオール100重量部と1,4-ブタンジオール3.6重量部との混合物)の水酸基価は 92 mg KOH/g 、実施例2で用いたポリオール化合物(ポリブタジエン系ポリオール100重量部とN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン7.2重量部との混合物)の水酸基価は 91 mg KOH/g であつた。

【0029】

【表1】

10

20

表1

		実施例1	実施例2	実施例3
ポリオール 化合物	ポリブタジエン系ポリオール	100	100	—
	1, 4-ブタンジオール	3.6	—	—
	N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) アニリン	—	7.2	—
	ひまし油系ポリオール	—	—	100
	ポリエーテル系ポリオール	—	—	—
多官能 イソシアネート 化合物	ジフェニルメタンジイソシアネート系イソシアネート	24.4	24.8	41
顔 料	酸化チタン	20	20	20
	炭酸カルシウム	20	20	20
添加剤	シリカ	3	3	3

【0030】

実施例4

鋼板への乾燥塗膜厚を2,000 μ mに変更した以外は、実施例1と同様にして、弾性ポリウレタン塗膜を有する試験片を作製した。

【0031】

実施例5

鋼板へ実施例1と同様にして乾燥塗膜厚が1,000 μ mの弾性ポリウレタン塗膜を形成したのち、この上にシリコーンゴム系防汚塗料〔日本油脂(株)のエパークリンNo.2000(登録商標)〕を乾燥塗膜厚が140 μ mとなるように刷毛塗りし、乾燥することにより、弾性ポリウレタン塗膜とこの上にシリコーン系防汚塗膜を有する試験片を作製した。

【0032】

比較例 1

鋼板への乾燥塗膜厚を 200 μm に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、弾性ポリウレタン塗膜を有する試験片を作製した。

【0033】

比較例 2 ~ 4

各成分の配合量を重量部数で表した後記の表 2 の配合に準じて、多官能イソシアネート化合物を除くすべてを混合し、ローラーミルで粒度を 20 μm 以下に分散して、3 種の主剤を調製した。この主剤と多官能イソシアネート化合物とを塗装の直前に混合して塗料を調製し、以下、実施例 1 ~ 3 と同様にして、ポリウレタン塗膜を有する試験片を作製した。

【0034】

なお、表 2 中、ポリブタジエン系ポリオール、ひまし油系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ジフェニルメタンジイソシアネート系イソシアネートおよびシリカは、いずれも、前記の表 1 と同じものである。また、比較例 3 で用いたポリオール化合物（ひまし油系ポリオール 50 重量部とポリエーテル系ポリオール 50 重量部との混合物）の水酸基価は 267 $\text{mg KOH} / \text{g}$ であった。

【0035】

【表 2】

表 2

		比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリオール 化合物	ポリブタジエン系ポリオール	—	—	100
	1, 4-ブタンジオール	—	—	—
	N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) アニリン	—	—	—
	ひまし油系ポリオール	—	50	—
	ポリエーテル系ポリオール	100	50	—
多官能 イソシアネート 化合物	ジフェニルメタンジイソシアネート系イソシアネート	95	40	12
顔 料	酸化チタン	20	20	20
	炭酸カルシウム	20	20	20
添加剤	シリカ	3	3	3

【0036】

つぎに、上記の実施例 1～5 および比較例 1～4 で作製した試験片について、ポリウレタン塗膜（実施例 5 は弾性ポリウレタン塗膜とシリコーン系防汚塗膜）のショア—硬度（D）を測定するとともに、下記の方法により、海中浸漬および除去作業試験を行った。これらの結果を、後記の表 3 に示す。

【0037】

< 海中浸漬および除去作業試験 >

試験片を海中に 1 年間浸漬して、試験片への貝類などの生物付着の状況を観察した。また、この浸漬後、試験片に付着した貝類などの付着生物を射水（ $100 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ 、10 秒間）により除去する除去作業を試み、貝類または貝類の殻などの残っている面積が試験片面積の 5 % 以下のものを良好（合格）、5 % を超えるものを不良（不合格）、と判定した。さらに、試験板に付いた貝類などの海中生物を除去したのちのポリウレタン塗膜（

10

20

30

40

50

実施例 5 は弾性ポリウレタン塗膜とシリコーン系防汚塗膜)の破損の有無を調べた。

【 0 0 3 8 】

【表 3】

表 3

	塗膜厚 (μm)	シヨア一硬度 (D)	生物付着 の状況	除去 作業性	塗膜 破損
実施例 1	1, 0 0 0	3 0	全面付着	良好	なし
” 2	1, 0 0 0	4 0	全面付着	良好	なし
” 3	1, 0 0 0	2 0	全面付着	良好	なし
” 4	2, 0 0 0	3 0	全面付着	良好	なし
” 5	1, 1 4 0	3 0	一部付着	良好	なし
比較例 1	2 0 0	3 0	全面付着	不良	なし
” 2	1, 0 0 0	8 0	全面付着	不良	なし
” 3	1, 0 0 0	7 5	全面付着	不良	なし
” 4	1, 0 0 0	5	全面付着	良好	あり

【 0 0 3 9 】

上記の表 3 の結果から、本発明の実施例 5 の方法は、シリコーン系防汚塗膜により、貝類などの海中生物の付着防止にも役立ち、除貝などの除去作業性、塗膜破損ともに良い結果を示し、発電所の循環水管内面など凹凸の少ない面に対する付着海中生物の除去方法として実用的な方法であることがわかる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
C 0 9 D 183/04 C 0 9 D 183/04

合議体
審判長 脇村 善一
審判官 後藤 圭次
審判官 井上 彌一

(56) 参考文献 特開平 5 - 2 2 8 4 2 6 (J P , A)
特開昭 6 1 - 1 0 1 5 6 7 (J P , A)
特表昭 6 1 - 5 0 0 2 5 6 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)
C09D 5/16
C09D175/04
C09D183/04