



2019年度

海生微生物を利用した船底防汚塗料の技術開発

成果報告書

2020年3月

一般社団法人 日本船用工業会

はしがき

本報告書は、BOAT RACE の交付金による日本財団の助成金を受けて、平成 30 年度(2018 年度)、令和元年度(2019 年度)の 2 年計画で、一般社団法人日本船用工業会が日本ペイントマリン株式会社に委託して実施した「海生微生物を利用した船底防汚塗料の技術開発」の、2 年間の成果をとりまとめたものである。

ここに、貴重な開発資金を助成いただいた日本財団、並びに関係者の皆様に厚く御礼申し上げる次第である。

2020年3月
(一社)日本船用工業会

目 次

第Ⅰ部 平成30（2018）年度

1. 事業の目的	1
2. 事業の目標	3
2.1 本事業の最終目標	3
2.2 平成30（2018）年度の目標	3
3. 平成30（2018）年度の実施内容	4
3.1 定着剤の検討	4
3.2 産生菌のドライ化手法の検討	8
3.2.1 産生菌の水性樹脂中での影響の確認	8
3.2.2 産生菌の有機溶媒中での影響の確認	8
3.2.3 ドライ化時に添加する保護剤の検討	11
3.3 最適なバインダーの検討	12
3.4 塗料試作－1	15
3.5 バイオゼリー形成能評価試験	24
3.6 実証予備実験	28
3.6.1 実証予備試験用塗料の「深江丸」への塗装	28
3.6.2 実証予備試験用塗料の実船での評価	34
4. 平成30（2018）年度の実施内容のまとめ	42
5. 目標の達成状況	43
6. 今後の予定	44

第Ⅱ部 令和元（2019）年度

7. 令和元（2019）年度の目標	45
-------------------	----

8. 令和元（2019）年度の実施内容	45
8.1 塗料の設計	45
8.1.1 実証予備試験での防汚性、物性およびゼリー形成の評価	45
8.1.2 バイオゼリー形成促進検討	47
8.2 塗料試作－2	49
8.3 産生菌製造のスケールアップ検討	49
8.3.1 菌体のドライ化	50
8.3.2 ドライ化菌体の生存確認	50
8.3.3 ドライ化菌体の樹脂中での生育確認	50
8.4 防汚性評価試験	52
8.5 摩擦抵抗評価試験	53
8.5.1 塗膜の摩擦抵抗の測定	54
8.5.2 塗膜の粗度測定	59
8.6 塗料・塗膜物性評価試験	60
8.6.1 貯蔵安定性試験	61
8.6.2 ダレ限界性評価試験	61
8.6.3 耐クラック性試験	62
8.6.4 密着性評価試験	63
8.7 長期防汚性予測	64
8.7.1 経年劣化塗膜の作製	65
8.7.1.1 塗料試作－2塗料、塗膜消耗量の測定	65
8.7.1.2 塗膜の経年劣化	65
8.7.2 塗膜界面と断面の解析	66
8.7.3 塗膜中の定着剤（ベンジリデンアニリン）定量分析	67
8.8 実証実験	69
8.8.1 実証実験試験用塗料の「深江丸」への塗装	69
8.8.2 実証実験試験用塗料の実船での評価	74
9. 令和元（2019）年度の実施内容のまとめ	75
10. 目標の達成状況	77
11. 本事業の目標達成状況	78
12. 今後の予定	78

第 I 部 平成 30 (2018) 年度

1. 事業の目的

EU 圏内では、海洋汚染防止の観点から船底防汚塗料の防汚剤規制が強化され、この傾向は世界的に広がることが予想される。一方、地球温暖化防止の観点から、船舶から排出される炭酸ガス抑制技術も求められている。本事業は海生微生物を利用した船底防汚塗料を開発することにより、防汚剤による海洋汚染「0」と船底の摩擦抵抗低減による船舶が排出する炭酸ガスを抑制する技術開発を目的とする。本事業では、海生微生物を用いた塗料の防汚性評価、及び摩擦抵抗低減効果を検証し、船舶を用いて実用性を評価する。既に特定の化合物が海生微生物の産生する多糖類の形成を促進し、これが大型付着生物の付着を防止でき、同様の効果をイルカからの培養菌でも見出している。この防汚技術は特許登録をしており、この概念に基づく技術は無く、新規性が高い。

本事業の目的は以上のとおりであるが、個別の事項について補足すると以下のとおりである。

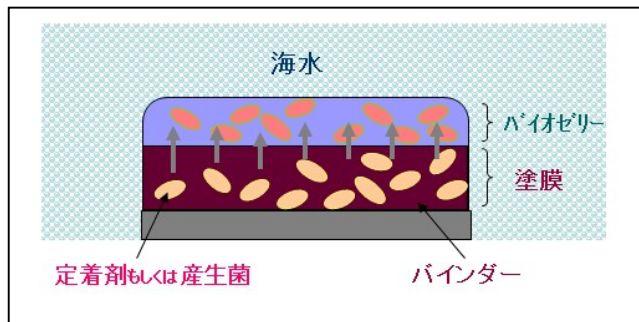


図 1 海生微生物を利用した船底防汚塗料

<意義・必要性>

フジツボ、イガイ、アオサに代表される大型の海洋付着生物が船底に付着すると船舶の航行燃費が増大する。この大型海洋生物の付着を防止するため、様々な方法が提案されているが、船底に防汚塗料を塗布する方法が大部分を占める。一般的な船底防汚塗料には生物を忌避・殺傷する機能を有する防汚剤が含まれており、この防汚剤を効率良く海水中に溶出させることで生物の付着を防止している。しかし、この防汚剤が海洋中に溶出することによる海洋環境汚染の問題から、EU 圏内では船底防汚塗料に用いられる防汚剤の規制が強化され (BPR 法：塗料は 2018 年 1 月より実施)、この傾向は北アメリカや日本にも広がりつつある。BPR 法による防汚剤の使用認定には膨大な試験データと期間が必要になり、現在、EU で認定されている防汚剤は 15 種類でしかすぎない。このように、新規な防汚剤の開発は困難な状況で、この分野での発展の可能性はきわめて低い。更に、この規制は EU 入渠船にも拡大する可能性があり、国内建造船も対象となりうる可能性がある。現状はやむを得ず防汚剤を使用しており、最終的には防汚剤を用いず (「防汚剤フリー」) 防汚機能を保持する技術が求められている。

一方、地球温暖化対策より、国際海運から排出される GHG (Green House Gas:大部分が炭酸ガス) の削減も求められている。IMO の研究によると 2007 年度の国際海運からの GHG 排出量は約 8.7 億トンで、これは世界全体の約 3% を占め、ドイツ一国の排出量に相当し (「2011 年: 海事レポート」より)、船舶からの GHG (=炭酸ガス) 排出抑制の為の様々な施策が実施されている。

このような状況下、防汚剤による海洋汚染の防止と燃費低減効果による地球温暖化防止に寄与するまったく新しい船底防汚塗料が切望されている。

海洋に生息する大型動物 (例えば、マグロやイルカ) はヌルヌルした表面で覆われている。このような表面状態により、高速で遊泳でき、且つ皮膚表面にフジツボのような付着生物が付着しない。この表面が塗膜上で再現できれば (バイオミメティック; 生物模倣)、防汚剤を用いず船舶の摩擦抵抗の低減 (=航行燃費低減による炭酸ガス排出抑制) が可能な船底防汚塗料を得ることができる。我々はこのような観点に立ち、ヌルヌル表面を形成させる技術を探した。その結果、特定の化合物 (定着剤) がヌルヌルしたゼリー状の不溶性多糖類 (以下「バイオゼリー、Biojelly」) を誘導すること。また、そのバイオゼリーを産生する海生微生物 (バイオゼリー産生菌) を特定し、その産生するバイオゼリーにフジツボ等の大型付着生物の付着を防ぐ作用があることを見出した。更に、イルカの皮膚表面から採取した菌からも、同様のバイオゼリーを産生する菌を特定している。

このような、バイオミメティック手法による船底防汚塗料が実現すれば、究極の船底防汚塗料を提供することができる (図 1)。

<課題>

船底防汚塗料は船体への生物付着の防止を第 1 の目的としており、実海水での防汚性試験が必須である。この防汚性試験は生物を対象にしている為、促進試験による試験期間の短縮が難しく、船舶に要求される防汚性能の期待期間の試験を実施しなければならない。また、一般的な船底防汚塗料の開発は、配合する複数の原料の組み合わせの中から防汚性の優れた最適な組み合わせを見出していくプロセスを繰り返すことで行われ、開発期間が数年以上にわたることもある。しかしながら、今回開発目標とした塗料は、当社が長年開発してきた船底防汚塗料とは異なり、全く新しいコンセプトの船底防汚塗料であり、既存の知識や技術が応用できない。海生微生物を利用した船底防汚塗料の開発に際しては、以下の様な課題がありこの課題を解決することにより商品化が可能になる。

- 1) 塗膜表面に安定的にバイオゼリーを形成させる技術の確立。
- 2) バイオゼリー産生菌もしくは定着剤を塗膜として固定するために必要な塗料用
バインダー^{注)} (塗膜形成に必須の高分子化合物) の調査及び開発。
- 3) 再現性良くバイオゼリーを形成させるための産生菌もしくは定着剤とバインダーの混合比率の確立。

(注) “バインダー (Binder)” : 顔料を結合 (bind) し、膜を形成するビヒクル (vehicle) の不揮発性部分。「JIS K 5500 「塗料用語」より。“ビヒクル”とは塗料の液相の構成成分の総称で主に溶剤と樹脂成分とからなる。本件における“顔料”は産生菌もしくは定

着剤が相当する。)

<効果>

摩擦抵抗低減効果は現行の船底防汚塗料より10%以上の低減効果を目指す。船舶の摩擦抵抗低減は燃費低減に結びつき、これにより防汚剤による海洋環境汚染「0」と大幅な炭酸ガス排出の抑制が達成できる。

<新規性>

海生微生物を利用した防汚技術の概念は世界で初めてであり、新規性は高い。すでに、ある種のバイオゼリー形成化合物とバイオゼリー産生菌は特許登録済であり新規性は高い。

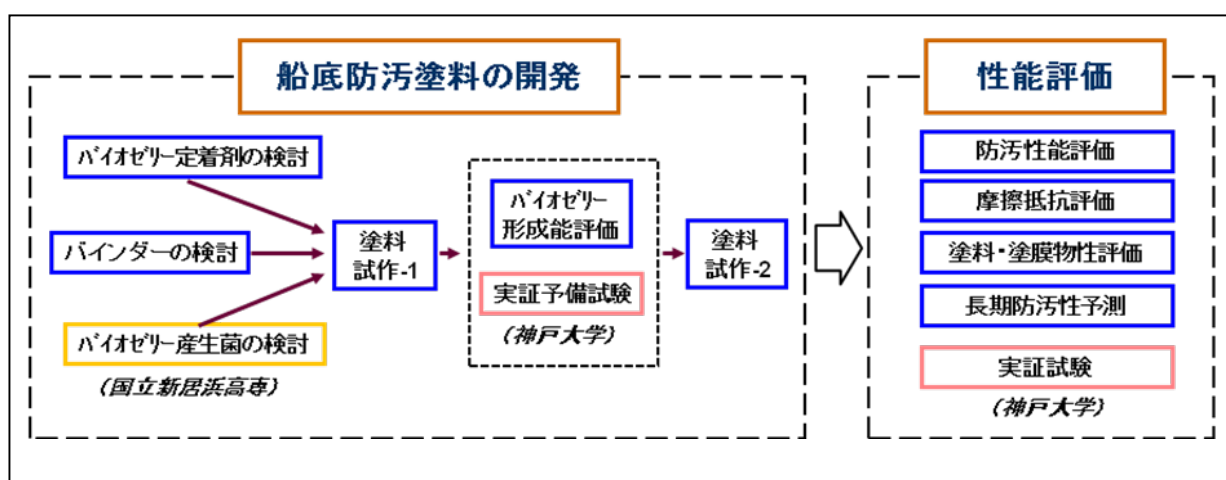


図2 検討項目と連携体制

2. 事業の目標

2.1 本事業の最終目標

1) 海生微生物を利用した防汚技術で3年以上の防汚性能を維持する。

防汚剤規制や炭酸ガス排出規制は外航船を対象としており、また、市場規模も内航船に比べて大きく、外航船を対象とした目標設定をした。外航船の場合、2年半の定検があり、最低でも3年以上の防汚性能維持が必要である。外航船への適用を鑑み、最低限3年間の防汚性保持を目標とした。

2) 摩擦抵抗を当社標準型船底防汚塗料より10%以上低減する。(炭酸ガス排出抑制=燃費低減効果:6%以上)

2.2 平成30(2018)年度の目標

1) 定着剤もしくは産生菌に最適なバインダーを選択する。

2) 試作塗料のバイオゼリー形成能の評価を行い、実証試験の予備試験を実施する。

3. 平成30（2018）年度の実施内容

平成30年度は、定着剤もしくは産生菌に最適なバインダーの選択のため、試作塗料のバイオゼリー形成能の評価を行い、実証試験の予備試験を実施する（図2）。

3.1 定着剤の検討

海洋に生息する大型生物であるマグロはヌルヌルした表面で覆われており、このような表面状態により、高速で遊泳可能で、且つ皮膚表面にフジツボのような付着生物が付着しない。この表面が塗膜上で再現できれば、防汚剤を用いずに船舶の摩擦抵抗の低減可能な船底防汚塗料を得ることができる。我々はこのような観点に立ち、ヌルヌルした表面を形成させる技術を探索した。その結果、ある種の化合物（以下定着剤とする）がヌルヌルしたゼリー状の不溶性多糖類（以下、バイオゼリーとする）を誘導し、その中にバイオゼリーを産生する微生物（以下産生菌とする）が存在すること。また、その産生したバイオゼリーにフジツボ等の大型付着生物の付着を防ぐ作用があることを見出した。今回、さらに有効性の高い定着剤を探索するために、すでにバイオゼリー誘導することが分かっている化合物（ベンジリデンアニリン CAS No. : 538-51-2）の構造を参考にいくつかの定着剤候補の評価検討を実施した。

評価試験に用いる化合物として、市販されているベンジリデンアニリンを含む7種類の化合物以外に、ベンジリデンシクロヘキシルアミンと、ベンズアルデヒドで変性したポリアリルアミンの2種を合成し試験に用いた。しかしながら、合成した2種の化合物の内、ベンジリデンシクロヘキシルアミンは液体であり容易に溶出する可能性があったこと、また、ベンズアルデヒドで変性したポリアリルアミンは、反応が十分に進まず目的の物質が得られなかったことより、合成した2種類の化合物は評価試験には用いなかった。

評価方法としてはメンブレン法を用いて行った。メンブレン法とは、メンブレン表面のバイオゼリーの形成の有無を評価する試験方法である。直径5cm 深さ5mm の円柱状の容器の中に、評価する化合物を1.5g ずつ入れ、孔径1 μ m のメンブレンフィルターで蓋をし、外れないように固定したものを、海水中に浸せきし一定期間毎に引き上げ評価を行った（図3）。各化合物に対して、繰り返し数n=3で試験を実施し、メンブレン表面に厚さ5mm以上のバイオゼリーが形成したものを、効果ありと判断した。無添加は比較対象として化合物を添加せずに試験を実施したもので、No. 6と7の化合物に関しては、繰り返し検体の内の1検体に関して、試験途中でメンブレンが外れ、評価対象の化合物が流出したために評価を中止しn=2で試験を実施した。

試験は2018年4月に試験を開始し、10、17、28、38、49、57、67、84、90日後の状態を確認した。試験場所は、岡山県玉野市にある弊社臨海評価技術センター沖の浸せき用筏にて実施した。

試験の結果、7種類の化合物の内2種類の化合物に関して、バイオゼリーの形成を確認する事が出来た（表1、図4、5）。この7種類の化合物の中で、ベンジリデンアニリンのみ安定したバイオゼリーを形成していることから、この化合物を定着剤として用いることに決定した。

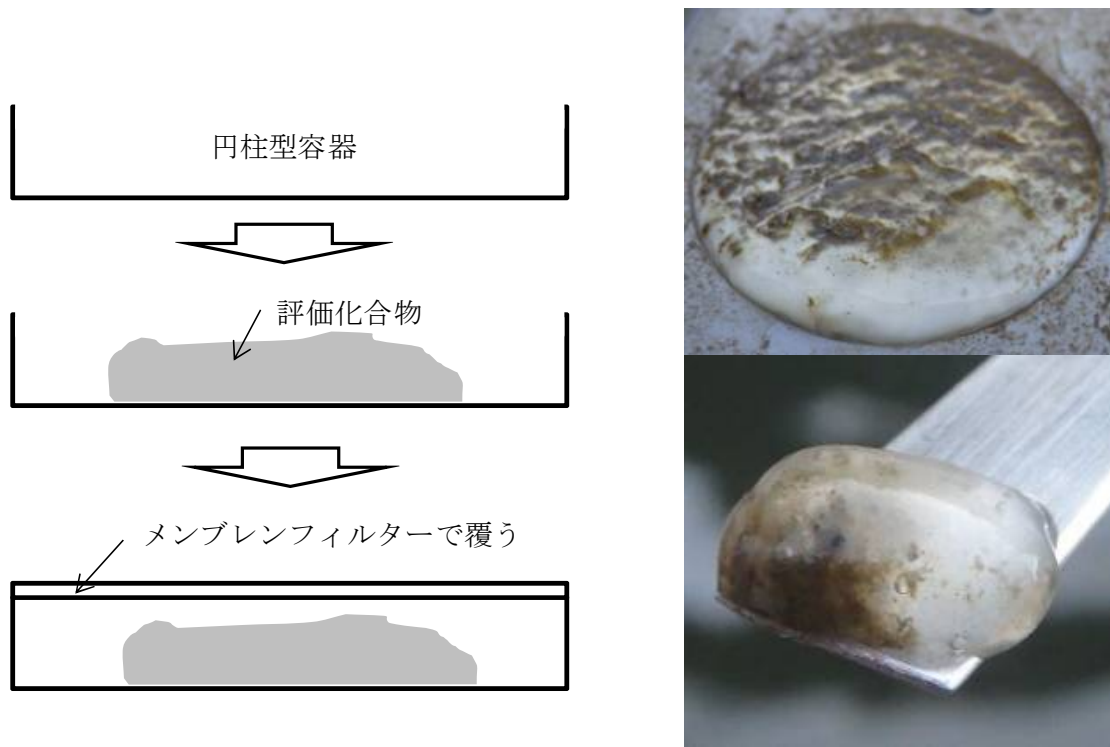


図3 メンブレン法の模式図とメンブレンの表面に形成されたバイオゼリー

表1 定着剤の検討結果

薬剤 No.	評価化合物名	海水への浸せき期間								
		10日	17日	28日	38日	49日	57日	67日	84日	90日
1	ベンジリデンアニリン	-	+	+	+	+	+	+	+	+
2	パラトリメトキシシリルステレン	-	+	+	-	-	-	-	-	-
3	テレフタルアルデヒド	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	パラフェニレンジアミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	ヘキサメチレンジアミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	テレフタルアルデヒド/p-フェニレンジアミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	ヘキサメチレンジアミン/テレフタルアルデヒド	-	-	-	-	-	-	-	-	-

— : 形成なし + : バイオゼリーの形成あり

No.	海水浸せき期間									
	初期	10日	17日	28日	38日	49日	57日	67日	84日	90日
1										
2										
3										
4										

図4 メンブレン試験による定着剤の検討 (No. 1～4)

No.	海水浸せき期間									
	初期	10日	17日	28日	38日	49日	57日	67日	84日	90日
5										
6										
7										
無添加										

図5 メンブレン試験による定着剤の検討 (No. 5～7 及び無添加)

3.2 産生菌のドライ化手法の検討

3.2.1 産生菌の水性樹脂中での影響の確認

産生菌を塗料材料として用いる場合、菌が塗料液中で死滅する事無く生存している必要がある。一般的に微生物は水環境の中で生育していることから、水性塗料の溶媒である水との相性は比較的良いと考えられ、水性樹脂に産生菌を添加する際には、培養した菌体をそのまま配合する事も可能と考えられる。しかしながら、一般的に水性樹脂には様々な添加剤が配合されており、微生物の生存に影響を及ぼすことも考えられる。

本検討では、バイオゼリーを形成することが確認されている2種類の菌株 *Alteromonas* sp. SHY 1-1 株（以下、SHY 1-1 株とする）及び *Stenotrophomonas* sp. IR-5 株（以下、IR-5 株とする）を用い、水性樹脂の溶液中で菌体が死滅せず生存するかどうかの確認を行った。各菌体への影響を評価する方法としては、各菌株の培養液を水性樹脂溶液と混合し、一定時間経過後の生菌数（生きている菌の数）をコントロール（無添加）と比較することで行った。その結果 SHY 1-1 株は、水性樹脂との混合後、すぐに菌が死滅することが分かった。また、IR-5 株は水性樹脂との混合3時間後は約30%の菌が生存するものの、24時間後にはすべての菌が死滅することがわかった（図6、7）。

3.2.2 ドライ化した産生菌の有機溶媒中での影響の確認

塗料の種類としては、水性塗料以外に有機溶剤を溶媒とした塗料があり、船舶塗料の分野では多くの有機溶剤系塗料が使用されている。一般的に微生物は、有機溶剤系塗料の溶媒である有機溶剤とは相性が悪いと考えられる。培養した菌体は水分を含むため、そのままでは有機溶剤系の塗料に混合する事はできない。そのため一旦培養した微生物を乾燥（ドライ化）させる必要がある。

本検討でも、水性樹脂での検討と同様に、2種類の菌株 SHY 1-1 株及び IR-5 株を用い有機溶剤中で菌体がどのような影響を受けるのかの確認を行った。菌株を LNa 液体培地（バクトトリプトン 10g/L、酵母エキス 5g/L、塩化ナトリウム 24g/L）で30℃一晩振とう培養を行った後、遠心分離により菌体を分離した。その菌体を、滅菌したスキムミルク溶液に懸濁後-80℃で凍結した後、凍結乾燥器によりドライ化したものをサンプルとして用いた。

混合する有機溶媒としては、船舶用塗料で多く使用されているキシレンを用いた。その結果 SHY 1-1 株は、キシレンとの混合後、すぐに菌が死滅することが分かった。また、IR-5 株は、初期に減少するものの、24時間後でも生存しており有機溶剤であるキシレンに対して、ある程度耐性を持つことが確認できた（図8、9）。

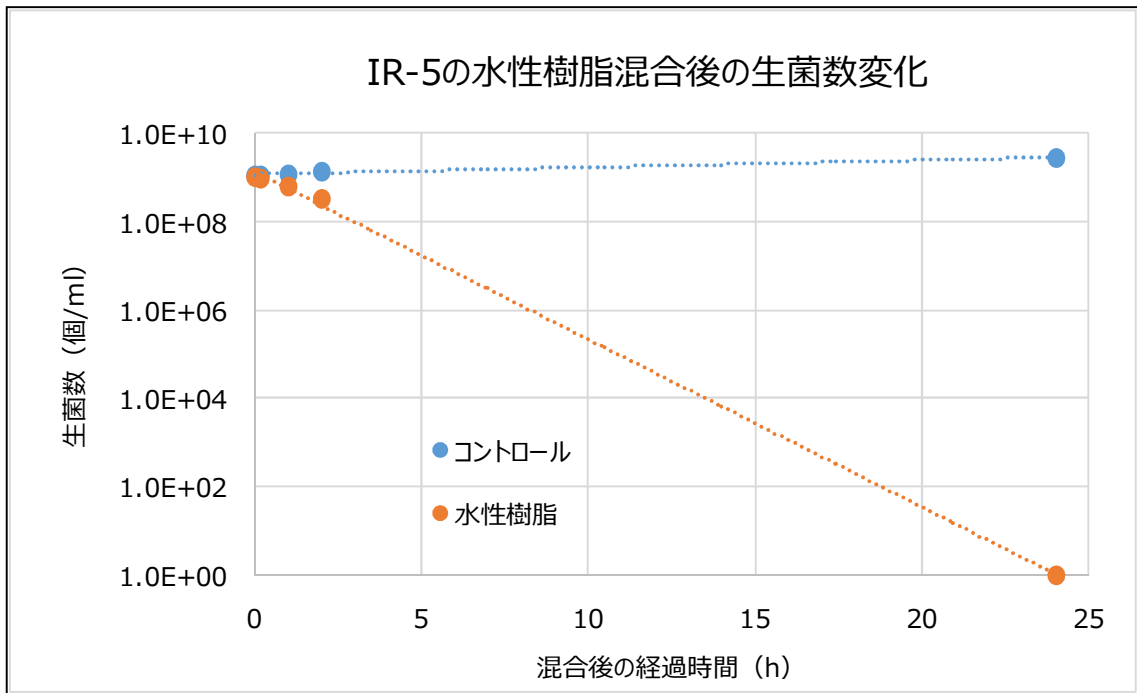


図6 IR-5株の水性樹脂混合後の生菌数変化

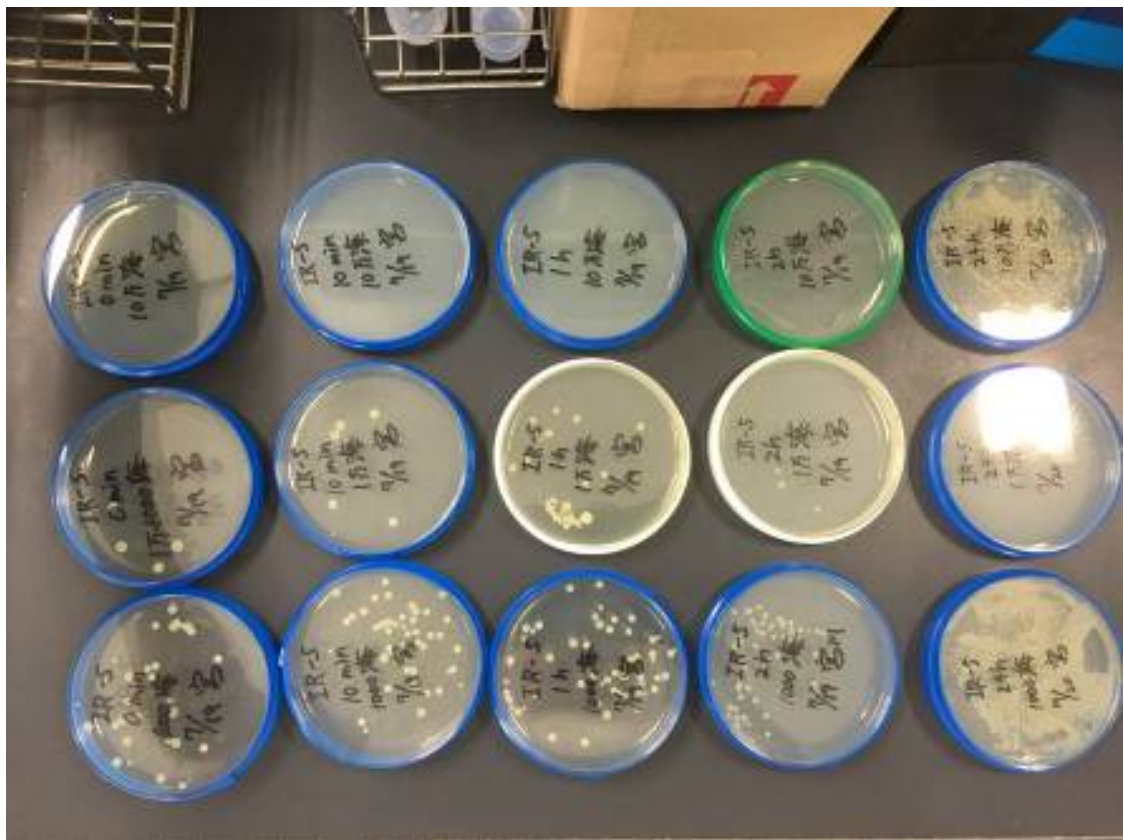


図7 IR-5株の水性樹脂混合後の生菌数測定試験

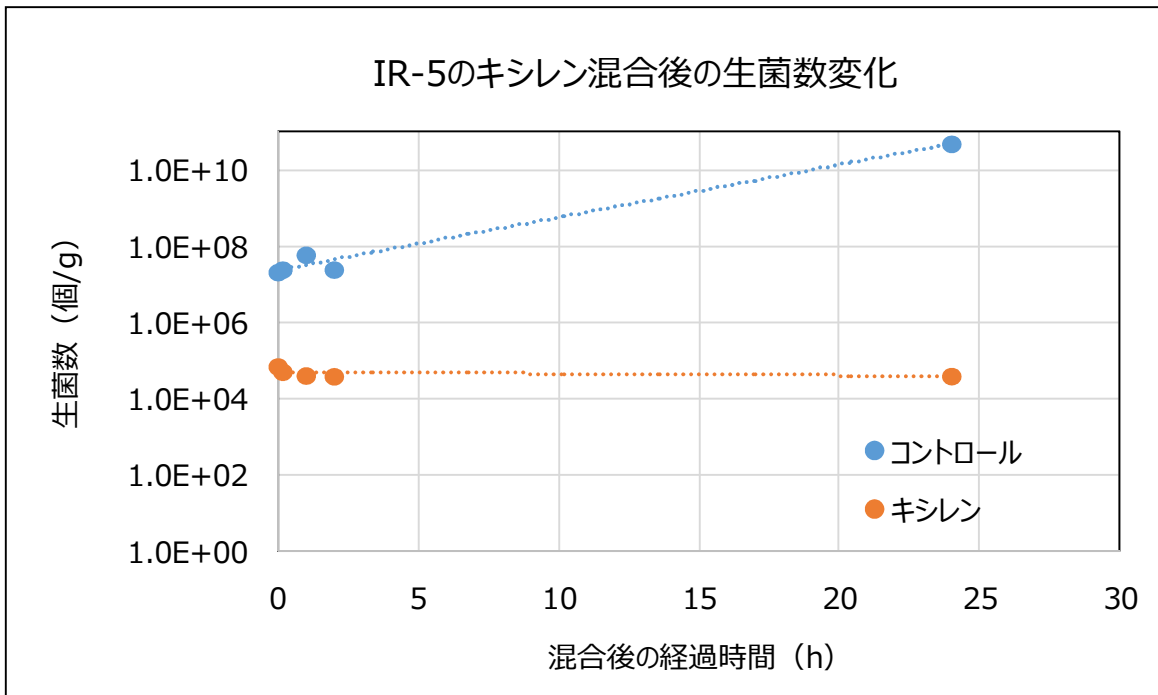


図8 IR-5株のキシレン混合後の生菌数変化

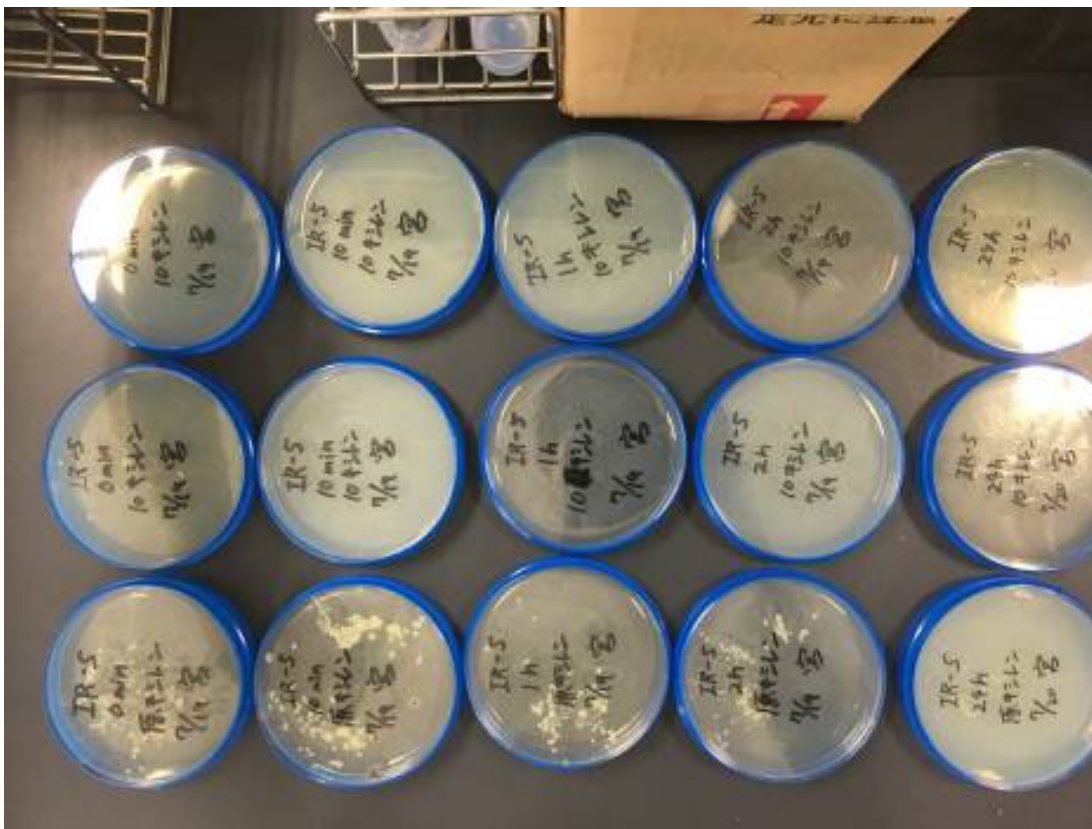


図9 IR-5株のキシレン混合後の生菌数測定試験

3. 2. 3 ドライ化時に添加する保護剤の検討

次に、キシレン中である程度生存することが確認できた IR-5 株を用い、ドライ化時に凍結保護剤として使用しているスキムミルク量の検討を行った。スキムミルクは菌体のドライ化時の保護剤として一般的に使用されているが、水に溶けやすい物質のために、有機溶剤系の塗料との相性はあまり良くないと考えられる。

試験方法としては、IR-5 株を 4 つの LNa 液体培地 200 mL で 30°C 1 日振とう培養した後、それぞれの培養液を遠心分離して上澄みを取り除いた。集菌した菌体に対して、10%スキムミルク溶液をそれぞれ 10 mL、5 mL、2 mL、1 mL 加えて懸濁した後、-80°C の冷凍庫で 1 時間静置し凍結乾燥を行った。得られたドライ化菌体を 4.5 mL の人工海水培地に加え、1000、10000、100000 倍希釈した後、LNa 寒天培地に 20 μ L 植菌し生菌数を測定した。その結果、スキムミルクの量を 10 分の 1 にしても、相当数の菌体は生存していることがわかった (表 2)。

表 2 ドライ化時に添加するスキムミルク量と生菌数

添加したスキムミルク溶液量 (mL)	ドライ化菌体 1 g 当たりの生菌数 (個)
10	1.12×10^{10}
5	1.24×10^{10}
2	6.79×10^9
1	6.85×10^9

スキムミルクの添加量を減らしても、ある程度菌が生存していることが確認出来たことから、スキムミルクを添加しない条件でのドライ化を試みた。上記の方法と同様に培養した IR-5 株を、10%スキムミルク溶液 5 mL で懸濁したものと、滅菌した蒸留水 5 mL で懸濁したものをドライ化し、生菌数の確認を行った。その結果、スキムミルクを用いず蒸留水を用いてドライ化した場合でも、生菌数の減少は見られるものの相当数の菌が生存していることから、保護剤を使用せずに産生菌はドライ化できるものと判断した (表 3)。

表 3 ドライ化時に添加する懸濁液の種類と生菌数

懸濁に用いた溶液	ドライ化菌体 1 g 当たりの生菌数 (個)
10%スキムミルク溶液	1.80×10^{11}
蒸留水	3.65×10^{10}

3.3 最適なバインダーの検討

塗料としての構成成分の大部分を占め、塗料の性能に大きな影響を与える重要な成分が「バインダー」と呼ばれる高分子化合物である。塗料を開発する際、どのようなバインダーを選択するかで、その塗料の性能が決定すると言っても過言ではない。本事業で開発を目指している塗料は、海水中の微生物の力を活用し機能を発揮する特性を持つことから、水との親和性に重点をおいた観点で、最適なバインダーを選択しなければならない。

本検討では、化学構造の異なる22種類のバインダーを用い、バイオゼリー形成の有無の確認を行った。バインダー候補の選定に関しては、水との親和性を指標として用いた。溶媒が水であり、水との親和性が高い水性樹脂10種類（水性樹脂A～J）、海水中で加水分解し水溶性の樹脂に変化する加水分解型のアクリル樹脂7種類（アクリル樹脂A～G）、親水性の官能基を持った樹脂3種類（アクリル樹脂H、ロジン樹脂及びブチラール樹脂）及び親水性の官能基が比較的少ない樹脂2種類（エポキシ樹脂及びシリコーン樹脂）の合計22種類をバインダーの候補とした。

評価方法としては各種バインダー樹脂と定着剤であるベンジリデンアニリンを一定の比率で混合し、図10のような試験板（300×75×2mm 硬質塩ビ製）に、各塗料を小面積（約4cm×4cm）で塗布した後海水に浸漬し、塗膜表面のバイオゼリーの形成を目視観察することにより行った。塗膜表面に概ね厚さ3mm以下のバイオゼリーが形成したものを「+：バイオゼリーの形成少」、厚さ3mm以上のバイオゼリーが形成したものを「++：バイオゼリーの形成多」とした。試験は2018年5月末に開始し、1、2週間、1ヶ月、1.5ヶ月、2ヶ月後の状態を確認した。試験場所は、臨海評価技術センター内の海水が流れる水路で実施した（図11）。

評価試験の結果、22種類のバインダーの内、11種類のバインダーでバイオゼリーの形成を確認することができた（表4、図12、13）。バイオゼリーの形成が確認出来たのは、水性樹脂10種類（水性樹脂A～J）と親水性の官能基を持ったアクリル樹脂Hであった。しかしながら、水性樹脂は後述する3.4の検討結果で、海水中で膨潤する傾向が見られ、塗膜の物性として問題が生じる可能性があり、本塗料に用いる最適なバインダーとしては、アクリル樹脂Hを選択することとした。一方、バイオゼリーの形成は確認出来なかったものの、アクリル樹脂Gは他のバインダー樹脂と比較して良好な防汚性を示し、バイオゼリーを産生している可能性もあることから、今後の検討の候補の一つとした。

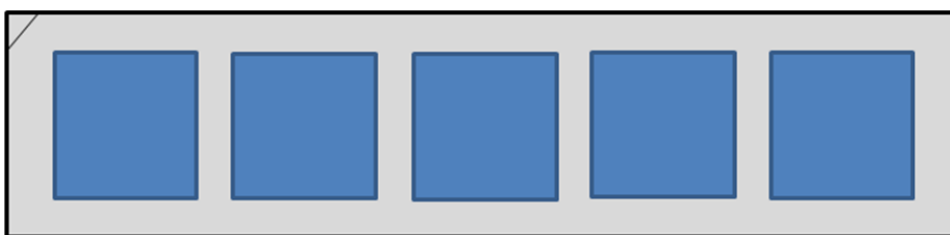


図10 浸せき試験に用いた試験板（1枚の試験板当たり5ヶ所塗装）



図 1 1 各種バインダーの評価に用いた海水流路

No.	水性樹脂											エポキシ樹脂	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
定着剤	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J			
浸せき期間	1週間												
		+	+	+	+	+		+	+				
	2週間												
	1ヶ月												
							++	+	+	++	++	++	
1ヶ月半													
	+	+	+	+		++	+		+	+	+		
2ヶ月													
			+			+			+	++			

No.	アクリル樹脂									ロジン樹脂	ブチラール樹脂	シリコン樹脂
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
定着剤	A	B	C	D	E	F	G	H				
浸せき期間	1週間											
	2週間											
	1ヶ月											
									++			
1ヶ月半												
2ヶ月												
								+				

図 1 2 各種バインダーの検討結果の写真

表4 各種バインダーの検討結果

No.	樹脂系	海水への浸せき期間				
		1週間	2週間	1ヶ月	1ヶ月半	2ヶ月
1	水性樹脂 A	+	-	-	+	-
2	水性樹脂 B	+	+	+	+	-
3	水性樹脂 C	+	+	+	+	+
4	水性樹脂 D	+	+	+	+	-
5	水性樹脂 E	+	-	-	-	-
6	水性樹脂 F	-	+	++	++	+
7	水性樹脂 G	+	+	+	+	-
8	水性樹脂 H	+	+	+	+	-
9	水性樹脂 I	-	+	++	+	+
10	水性樹脂 J	-	+	++	+	++
11	エポキシ樹脂	-	-	-	-	-
12	アクリル樹脂 A	-	-	-	-	-
13	アクリル樹脂 B	-	-	-	-	-
14	アクリル樹脂 C	-	-	-	-	-
15	アクリル樹脂 D	-	-	-	-	-
16	アクリル樹脂 E	-	-	-	-	-
17	アクリル樹脂 F	-	-	-	-	-
18	アクリル樹脂 G	-	-	-	-	-
19	アクリル樹脂 H	-	-	++	-	+
20	ロジン樹脂	-	-	-	-	-
21	ブチラール樹脂	-	-	-	-	-
22	シリコーン樹脂	-	-	-	-	-

- : 形成なし + : バイオゼリーの形成少 ++ : バイオゼリーの形成多



図13 水性樹脂 I (左) とアクリル樹脂 H (右) 塗膜上に形成したバイオゼリー

3.4 塗料試作－1

バイオゼリー形成能の高い塗料配合を探索するため、最適なバインダーの検討において良好な結果を示したアクリル樹脂H及び水性樹脂の代表樹脂として水性樹脂Fを選択し、定着剤及び各種塗料成分を配合した塗料を50種類試作した（配合No. 1～50）。バインダー以外の塗料に配合する添加剤として、定着剤であるベンジリデンアニリンの溶出と塗膜物性をコントロールする目的で、各種の併用樹脂と体質顔料を添加し評価を行った（表5、6）。

評価方法としては、各種バインダー樹脂、定着剤、併用樹脂及び体質顔料を表記の比率で混合し、図10のような試験板（300×75×2mm 硬質塩ビ製）に塗布した後海水に浸漬し、バイオゼリーの形成を目視観察することにより行った。塗膜表面に概ね厚さ3mm以下のバイオゼリーが形成したものを「+：バイオゼリーの形成少」、厚さ3mmから5mm以内のバイオゼリーが形成したものを「++：バイオゼリーの形成中程度」5mm以上のバイオゼリーが形成したものを「+++：バイオゼリーの形成多」とした。50種類の塗料配合の評価は、試験板設置場所の空き具合の関係から第1弾と第2弾の2つに分け、第1弾は2018年7月から、第2弾は2018年8月から開始し、約5ヶ月間評価試験を実施した。浸漬場所は、臨海評価技術センター内の海水が流れる水路（海水流路）及び浸せき筏の2ヶ所でそれぞれ実施した（図11、14）。

その結果、水性樹脂Fを用いた配合に関しては、全般的にバイオゼリーの形成は多かったものの、塗膜の膨潤傾向が見られた。海水中で膨潤する塗膜では塗料としての機能は果たせないと考えられ、水性樹脂Fは適切なバインダーではないと判断した。それに対して、アクリル樹脂Hにベンジリデンアニリンを混合した配合（配合No. 2）や、アクリル樹脂Hとベンジリデンアニリンを混合した配合にさらに体質顔料Aを添加した配合（配合No. 43）は吸水による塗膜の膨潤もなく、比較的安定したバイオゼリーを形成する塗料配合であることがわかった。また、アクリル樹脂Hを使用し、溶出をコントロールする目的で併用樹脂を添加した場合、バイオゼリーの形成量が増加する傾向が見られる。特に併用樹脂Aに関しては、安定してバイオゼリーを形成しており、溶出量のコントロールに適していると考えられる。

バイオゼリーが発生するまでの期間に関しては、早いサンプルの場合15日目に出現が確認された。しかしながら、各配合のバイオゼリー形成の出現及び消失の状況をみる限り、バイオゼリーは波や海水の流れなどの影響を受けて、形成→脱落→再形成のサイクルを繰り返している可能性も考えられる（表7-10 図15-20）。

表5 塗料試作-1での試験水準（第1弾）

配合 No.	試験 No.	バインダー樹脂	定着剤		添加剤の種類
			定着剤 (%)	添加剤	
1	1-1	アクリル樹脂H	0	0	—
2	1-2		30	0	—
3	1-3		30	+	併用樹脂A
4	1-4		0	+	
5	1-5		30	+	併用樹脂B
6	1-6		0	+	
7	1-7		30	+	併用樹脂C
8	1-8		0	+	
9	1-9		30	+	併用樹脂D
10	1-10		0	+	
11	1-11		30	+	併用樹脂E
12	1-12		0	+	
13	1-13		30	+	併用樹脂F
14	1-14		0	+	
15	1-15		30	+	併用樹脂G
16	1-16		0	+	
17	1-17		30	+	併用樹脂H
18	1-18		0	+	
19	1-19	水性樹脂F	0	0	—
20	1-20		5	0	—
21	1-21		10	0	—
22	1-22		30	0	—
23	1-23		30	+	体質顔料A
24	1-24		10	+	
25	1-25		5	+	併用樹脂C
26	1-26		30	+	
27	1-27		10	+	併用樹脂E
28	1-28		5	+	
29	1-29		30	+	併用樹脂E
30	1-30		0	+	
31	1-31		30	+	併用樹脂E
32	1-32		0	+	
33	1-33		30	+	併用樹脂E
34	1-34		10	+	
35	1-35		5	+	併用樹脂A
36	1-36		30	+	
37	1-37		0	+	併用樹脂B
38	1-38		30	+	
39	1-39		0	+	併用樹脂F
40	1-40		30	+	
41	1-41		0	+	

表6 塗料試作-1での試験水準（第2弾）

配合 No.	試験 No.	バインダー樹脂	定着剤		添加剤の種類
			定着剤 (%)	添加剤	
1	2-1	アクリル樹脂H	0	0	—
42	2-2		10	0	—
2	2-3		30	0	—
43	2-4		30	+	体質顔料A
44	2-5		10	+	
45	2-6		30	+	体質顔料B
46	2-7		10	+	
47	2-8		10	+	体質顔料D
48	2-9		30	+	併用樹脂I
19	2-10		水性樹脂F	0	0
21	2-11	10		0	—
22	2-12	30		0	—
49	2-13	10		+	体質顔料D
50	2-14	10		+	併用樹脂I

表7 塗料試作-1での評価結果（第1弾、海水流路）

配合 No.	試験 No.	バインダー樹脂	海水浸せき日数										膜の膨潤			
			9日後	20日後	35日後	50日後	62日後	77日後	89日後	110日後	119日後	134日後		154日後		
1	1-1	アクリル樹脂H													無	
2	1-2															無
3	1-3				++		+									無
4	1-4						+									有
5	1-5				+++			+	++							有
6	1-6															有
7	1-7				++	+++	+	++	++	+	+					有
8	1-8															有
9	1-9				+	+	++	++	++	++	+	+	+			有
10	1-10															有
11	1-11															有
12	1-12															有
13	1-13				+	+	+	++	+	+	+	+	+	+		有
14	1-14															有
15	1-15							+	+							無
16	1-16															無
17	1-17															無
18	1-18															有
19	1-19															有
20	1-20															有
21	1-21			+	+										有	
22	1-22			++	++	+	+	+	++	+	+	+	+		有	
23	1-23			++	++	+	+	+	++						有	
24	1-24			+											有	
25	1-25														有	
26	1-26			++	+	+	++	++	+++						有	
27	1-27			++	+	++	+								有	
28	1-28			+											有	
29	1-29			++	+	++	+	+	+						有	
30	1-30														有	
31	1-31			+++	+	+	+	+	+						有	
32	1-32														有	
33	1-33			++	+++	+	+	+	++	+					有	
34	1-34			+++	+	+	+								有	
35	1-35			++											有	
36	1-36			+++	+	++	+	+	+	+					有	
37	1-37														有	
38	1-38			++	+	++	++	+	+	+					有	
39	1-39														有	
40	1-40			++	+	++	++	++	++	+					有	
41	1-41														有	

—：形成なし +：バイオゼリーの形成少 ++：バイオゼリーの形成中程度 +++：バイオゼリーの形成多

表8 塗料試作-1での評価結果（第1弾、浸せき筏）

配合 No.	試験 No.	バインダー樹脂	海水浸せき日数										膜の膨潤			
			9日後	20日後	35日後	50日後	62日後	77日後	89日後	110日後	119日後	134日後		154日後		
1	1-1	アクリル樹脂H													無	
2	1-2															無
3	1-3										+	+				無
4	1-4															有
5	1-5										+					有
6	1-6															有
7	1-7															有
8	1-8															有
9	1-9															有
10	1-10															有
11	1-11															有
12	1-12															有
13	1-13															有
14	1-14															有
15	1-15															無
16	1-16															無
17	1-17															無
18	1-18															有
19	1-19															有
20	1-20															有
21	1-21														有	
22	1-22							+							有	
23	1-23							+							有	
24	1-24														有	
25	1-25														有	
26	1-26							+	+						有	
27	1-27														有	
28	1-28														有	
29	1-29					+	+								有	
30	1-30														有	
31	1-31					+	+		+						有	
32	1-32														有	
33	1-33					+	+	+							有	
34	1-34														有	
35	1-35														有	
36	1-36														有	
37	1-37														有	
38	1-38														有	
39	1-39							+							有	
40	1-40					+	+								有	
41	1-41														有	

—：形成なし +：バイオゼリーの形成少 ++：バイオゼリーの形成中程度 +++：バイオゼリーの形成多

表9 塗料試作-1での評価結果（第2弾、海水流路）

配合 No.	試験 No.	バインダー樹脂	海水浸せき日数							膜の膨潤	
			15日後	35日後	55日後	83日後	97日後	125日後	146日後		156日後
1	2-1	アクリル樹脂H									無
42	2-2		+	+							無
2	2-3		+	+							無
43	2-4		+								無
44	2-5		+								無
45	2-6			+							無
46	2-7										無
47	2-8										無
48	2-9										無
19	2-10		水性樹脂F								
21	2-11	+									有
22	2-12	+		+							有
49	2-13	+									有
50	2-14	+									有

ー：形成なし +：バイオゼリーの形成少 ++：バイオゼリーの形成中程度 +++：バイオゼリーの形成多

表10 塗料試作-1での評価結果（第2弾、浸せき筏）

配合 No.	試験 No.	バインダー樹脂	海水浸せき日数							膜の膨潤	
			15日後	35日後	55日後	83日後	97日後	125日後	146日後		156日後
1	2-1	アクリル樹脂H									無
42	2-2										無
2	2-3					+					無
43	2-4					+					無
44	2-5					+					無
45	2-6										無
46	2-7										無
47	2-8										無
48	2-9										無
19	2-10		水性樹脂F								
21	2-11										有
22	2-12										有
49	2-13										有
50	2-14										有

ー：形成なし +：バイオゼリーの形成少 ++：バイオゼリーの形成中程度 +++：バイオゼリーの形成多



図14 各種塗料配合の評価に用いた試験用筏での調査

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18
9日後																		
20日後																		
35日後																		
		2+	+		3+		2+		+				+					
50日後																		
			+				3+		+				+					
62日後																		
		+	2+		+		+		2+				+		+			
77日後																		
			+		2+		2+		2+				2+		+			
89日後																		
			+				2+		2+				+					
110日後																		
			2+				+		2+				+					
119日後																		
			+				+		+				+					
134日後																		
			+						+				+					
154日後																		
			+						+				+					

図15 塗料試作-1での評価結果写真（第1弾、試験No. 1-1～1-18、海水流路）

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18
9日後																		
20日後																		
35日後																		
50日後																		
62日後																		
77日後																		
89日後																		
110日後																		
119日後																		
134日後																		
154日後																		

図 1 6 塗料試作-1 での評価結果写真 (第 1 弾、試験 No. 1-1 ~ 1-18、浸せき筏)

	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29	1-30	1-31	1-32	1-33	1-34	1-35	1-36	1-37	1-38	1-39	1-40	1-41	
9日後																								
20日後																								
35日後																								
				+	2+	2+	+		2+	2+	+	2+	3+		2+	3+	2+	3+		2+		2+		
50日後																								
			+	2+	2+			+	+	+	+	+	+		3+	+		+		+		+		+
62日後																								
			+	+				+	2+		2+		+		+	+		2+		2+		2+		2+
77日後																								
			+	+				2+	+	+	+	+	+		+	+		+		2+		2+		2+
89日後																								
			+	+				2+			+	+	+		+	+		+		+		+		2+
110日後																								
			2+	2+				3+			+	+	+		2+			+		+		+		2+
119日後																								
			+												+			+		+		+		+
134日後																								
			+																					
154日後																								
			+																					

図 1 7 塗料試作-1 での評価結果写真 (第 1 弾、試験 No. 1-19~1-41、海水流路)

	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29	1-30	1-31	1-32	1-33	1-34	1-35	1-36	1-37	1-38	1-39	1-40	1-41	
9日後																								
20日後																								
35日後																								
50日後																								
62日後																								
77日後																								
89日後																								
110日後																								
119日後																								
134日後																								
154日後																								

図 1 8 塗料試作-1 での評価結果写真 (第 1 弾、試験 No. 1-19~1-41、浸せき筏)

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14
15日後														
35日後														
55日後														
83日後														
97日後														
125日後														
146日後														
156日後														

図19 塗料試作-1での評価結果写真（第2弾、試験No. 2-1～2-14、海水流路）

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14
15日後														
35日後														
55日後														
83日後														
97日後														
125日後														
146日後														
156日後														

図20 塗料試作-1での評価結果写真（第2弾、試験No. 2-1～2-14、浸せき筏）

3.5 バイオゼリー形成能評価試験

バイオゼリーの形成能を評価する方法としては、実際の海に試験板を浸せきし、表面に形成するバイオゼリーの量を目視で判定することで、塗膜性能の評価を実施している。しかしながら、この方法では、塗膜のバイオゼリー形成能の定量的な評価を行うのは難しい。今回の検討では、より定量的なバイオゼリー形成能の評価を目指した試験方法の開発を実施した。このバイオゼリーを活用した塗料の特徴は、海水中に生息している微生物の力を利用している事であるため、実海水を使用する事は避けられない。そこで実海水を使用しながらも、できるだけ一定の環境条件を維持できるような評価方法を検討した。具体的には、海水中の他の大型の生物（動物や藻類など）の混入を低減するため、フィルターでの海水の濾過と温度を調節する装置による温度制御の実施である。この装置を用いることで、図21にあるように、海水中の汚れや他の生物の混入のない比較的きれいな状態のバイオゼリーの形成を確認する事ができた。



図21 バイオゼリー形成能評価試験装置に浸せきした塗膜の上に形成したバイオゼリー

このバイオゼリー形成能評価試験装置を用い、ベンジリデンアニリンとアクリル樹脂Hを混合した塗料の評価を実施した。試験方法としては、試験板（50×40×2mm 硬質塩ビ製）に、塗料を約3cm×3cmの面積で塗布した後海水に浸漬し、41日後及び77日後に試験板の重量を測定した。その結果、アクリル樹脂単独と比較してベンジリデンアニリンを添加したものは吸水により重量が増加しており、表面に形成したバイオゼリーに起因する重量増加と考えられた。このように、試験サンプルの吸水による重量増加を測定することで、バイオゼリーの形成能をある程度定量的に評価できることがわかった（図22）。






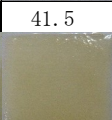
No.	1	2
アクリル樹脂H (重量%)	100	70
ベンジリデンアニリン (重量%)	0	30
初期		
浸せき41日後		
重量増加 (%)	19.2	41.5
浸せき77日後		
重量増加 (%)	20.7	25.7

図 2 2 バイオゼリー形成能評価試験の結果

次にドライ化菌体を用いたバイオゼリー形成能評価試験を実施した。初めに、ドライ化菌体内の生菌数を見積もる試験を実施した。試験方法としては、0.021gのドライ化菌体を5mlの人工海水に溶解した後段階的に希釈し、50 μ lをLNa寒天培地(バクトトリプトン10g/L、酵母エキス5g/L、塩化ナトリウム24g/L、寒天20g/L)に塗布し、30 $^{\circ}$ Cで5日間培養した。培養後の寒天培地上のコロニーを観察した(図23)。観察されたコロニー数の結果から、このドライ化菌体の生菌数は、ドライ化菌体1g当たり 9.4×10^7 個と見積もられ試験に十分な量の菌体が生存していることが確認出来た。このIR-5株のドライ化菌体を用い、バイオゼリー形成能を評価するための試験を実施した。評価に用いた試験条件を表11に示す。

評価方法としては、ドライ化菌体とアクリル樹脂Hを混合したサンプル(検討①④⑦)また、比較対照としてドライ化菌体を添加していないアクリル樹脂Hのみのサンプル(検討②⑤⑧)及びドライ化菌体を人工海水寒天培地に混合したサンプル(検討③⑥⑨)を滅菌したガラスシャーレに加え、室温で乾燥させた。それぞれのガラスシャーレに滅菌したLNa液体培地、人工海水YG培地(人工海水に酵母エキス0.5g/L及びグルコース5g/Lを添加した培地)、人工海水を加えて30 $^{\circ}$ Cで静置培養した。

その結果、LNa培地を加えた場合、寒天培地にドライ化菌体を添加したものは、微生物の増殖が確認され寒天培地上にバイオゼリーの形成が確認できた。また、アクリル樹脂Hにドライ化菌体を添加したものについても部分的にバイオゼリーの形成が確認出来た。アクリル樹脂Hのみの場合については微生物の増殖もバイオゼリーの形成も見られなかった(図24)。

人工海水YG培地を加えた場合も、微生物の増殖量は少ないがLNa培地とほぼ同様の結果となった(図25)。人工海水を加えた場合には、炭素源が無い場合微生物の増殖はほとんど観察されなかった(図26)。この結果、栄養分を添加した環境ではあるものの、アクリル樹脂と産生菌IR-5株のドライ化菌体を配合した塗料において、バイオゼリーの生成を確認することが出来た。結果をまとめたものを表12に示した。

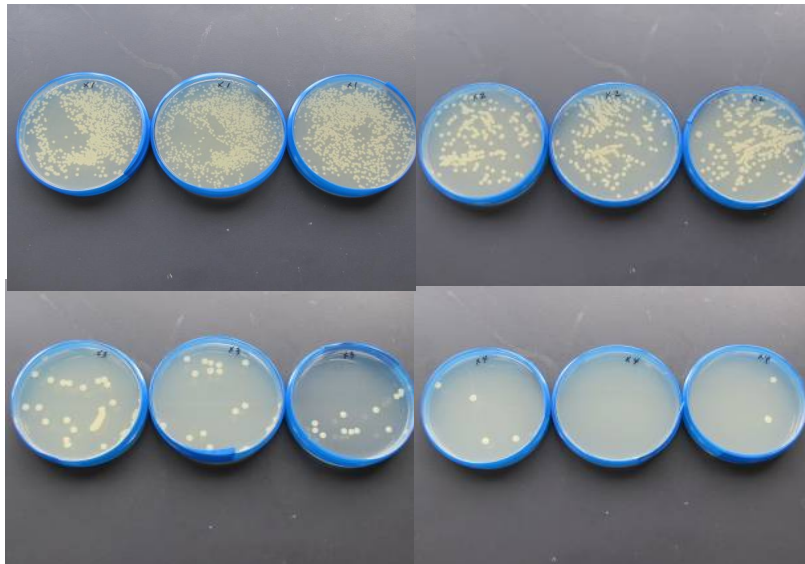


図 2.3 ドライ化菌体内の生菌数の測定試験

表 1.1 ドライ化菌体を用いたバイオゼリー形成能評価試験条件

検討 No.	塗膜の組成	添加する培地
検討①	ドライ化菌体+アクリル樹脂 H	LNa 液体培地
検討②	アクリル樹脂のみ	
検討③	ドライ化菌体+寒天	
検討④	ドライ化菌体+アクリル樹脂 H	人工海水 YG 培地
検討⑤	アクリル樹脂のみ	
検討⑥	ドライ化菌体+寒天	
検討⑦	ドライ化菌体+アクリル樹脂 H	人工海水
検討⑧	アクリル樹脂のみ	
検討⑨	ドライ化菌体+寒天	

表 1.2 ドライ化菌体を用いたバイオゼリー形成能評価試験の結果

検討 No.	塗膜の組成	微生物の増殖	バイオゼリーの形成
検討①	ドライ化菌体+アクリル樹脂 H	+	+
検討②	アクリル樹脂のみ	-	-
検討③	ドライ化菌体+寒天	+	+
検討④	ドライ化菌体+アクリル樹脂 H	+	+
検討⑤	アクリル樹脂のみ	-	-
検討⑥	ドライ化菌体+寒天	+	+
検討⑦	ドライ化菌体+アクリル樹脂 H	-	-
検討⑧	アクリル樹脂のみ	-	-
検討⑨	ドライ化菌体+寒天	-	-

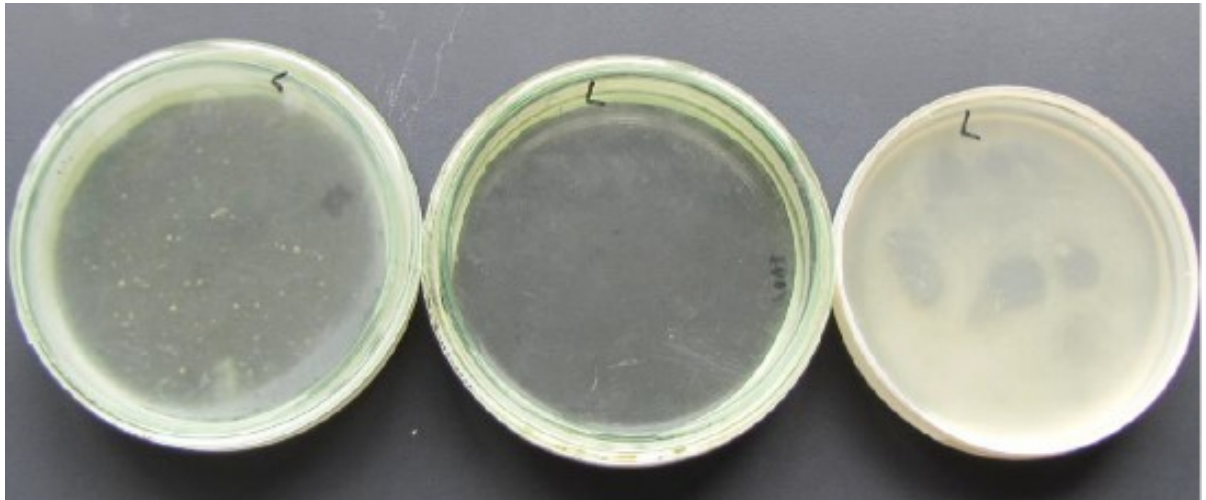


図 2 4 LNa 培地を加えて 30℃で 2 日間培養した結果 (左より検討①②③の順)

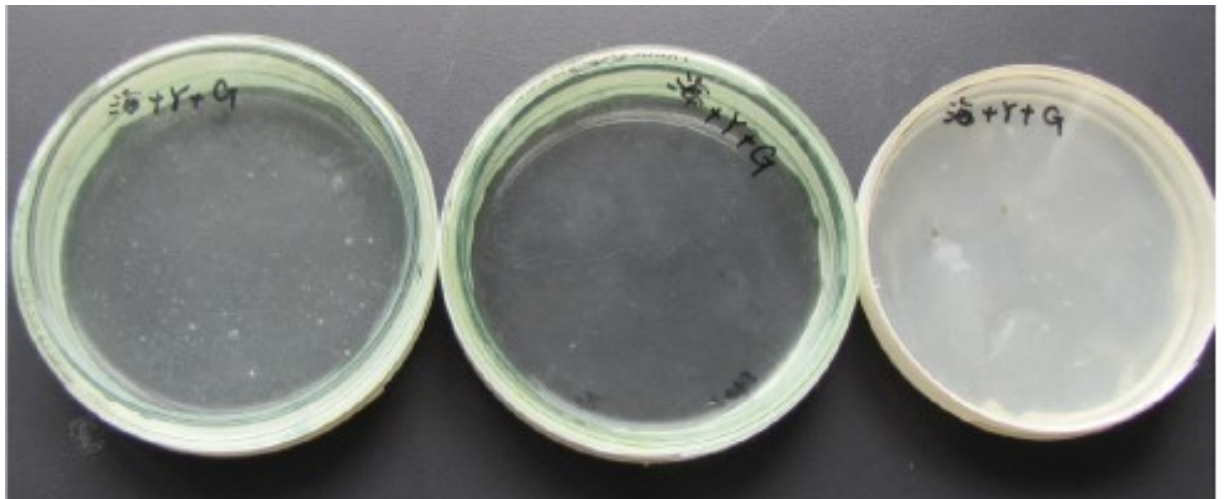


図 2 5 人工海水 YG 培地を加えて 30℃で 2 日間培養した結果 (左より検討④⑤⑥の順)

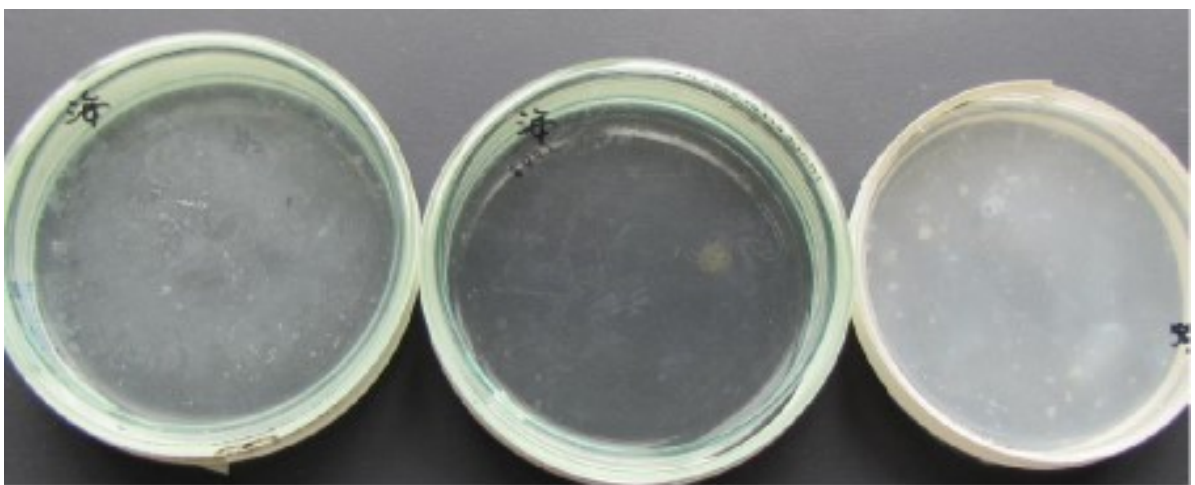


図 2 6 人工海水を加えて 30℃で 2 日間培養した結果 (左より検討⑦⑧⑨の順)

3.6 実証予備実験

3.6.1 実証予備試験用塗料の「深江丸」への塗装

試作塗料-1の検討の中で、バイオゼリー形成能の良好な配合を参考に候補を選択し、11月にドックした神戸大学練習船「深江丸」の船体の一部分に塗装を実施し実証予備試験を実施した。実証予備試験に使用した「深江丸」の概要を下表に示す(表13)。

表13 深江丸主要目

1	総トン数	449トン(国際674トン)
2	全長	49.95 m
3	幅	10.0 m
4	深さ	6.10 m / 3.75 m
5	喫水	3.20 m
6	航行区域	近海区域 (GMDSS A2 水域)
7	主機関	ディーゼル 1,100 kW × 1基

実証予備試験用の塗料には下表の6種類の配合を選択した。塗料試作-1で塗料としての評価の良かったアクリル樹脂Hと定着剤としてのベンジリデンアニリンの組み合わせを基本とし、体質顔料A及び併用樹脂A、また、それに加えて、最適なバインダーの検討の際に、目視でバイオゼリーの形成が確認出来なかったものの、比較的防汚性の良好だった加水分解型のアクリル樹脂Gを用い候補配合の選定を行った(表14)。

表14 「深江丸」に塗装した実証予備試験用塗料

塗料 No.	樹脂の種類	定着剤 (重量%)	体質顔料 A	併用樹脂 A	参考
1	アクリル樹脂 H	30	-	-	塗料試作-1 配合 No. 2
2	アクリル樹脂 H	30	-	+	塗料試作-1 配合 No. 2 の併用樹脂 A 添加
3	アクリル樹脂 H	50	-	-	塗料試作-1 配合 No. 2 の定着剤増量
4	アクリル樹脂 H	30	+	-	塗料試作-1 配合 No. 43
5	アクリル樹脂 G	30	-	-	最適なバインダーの検討 配合 No. 18
6	アクリル樹脂 G	30	+	-	最適なバインダーの検討 配合 No. 18 の体質顔料 A 添加

神戸大学練習船「深江丸」は、2018年11月13日に修繕ドック入りした。通常の修繕ドックの作業工程に則り、最終外板部の防汚塗料が塗装された上に実証予備試験用塗料を塗装した。塗装した場所は船体の左舷中央部に2ヶ所(水面から約30cmと120

cm) 実施した。実証予備試験用の塗料は刷毛塗りで行き、縦30cm×横10cmの範囲で塗装を実施した(図27-35)。塗装場所の選定に関しては、深江丸が大学内の岸壁には右舷付で着岸することから、着岸時のダメージも避けられ、かつ本船上からの水中カメラによる調査も容易な左舷中央部を塗装場所とした。また、船底に付着する生物の種類は水深より異なる場合もあることから、水深を変え2ヶ所に同一の塗料を塗装した。

乾燥直後の塗膜状態に問題は確認されなかったが、乾燥4日後の下部塗装箇所 No. 3 塗膜の一部が白く変色していた。原因として定着剤の濃度が高い配合のため、一部膜厚の厚かった部分の塗膜内の定着剤が再結晶化したものと考えられる(図36、37)。

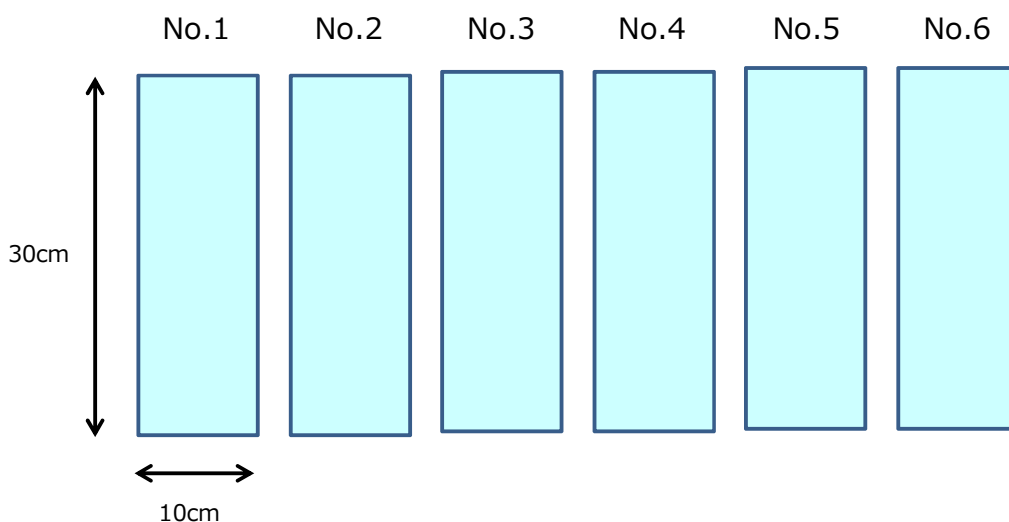


図27 「深江丸」の外板部に塗装した試験用塗装区画



図28 「深江丸」の外板部(実証予備試験用塗料塗装前)



図 2 9 「深江丸」の外板部（実証予備試験用塗料塗装予定区画）

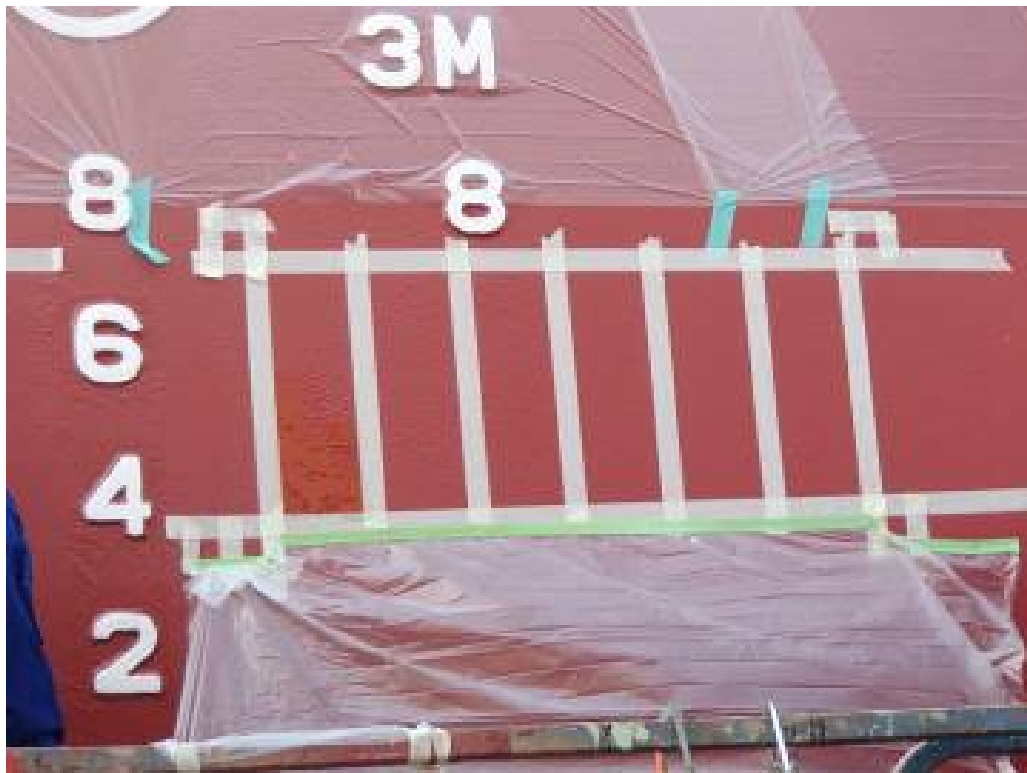


図 3 0 実証予備試験用塗料塗装予定区画（テープによる養生）



図 3 1 実証予備試験用塗料の刷毛塗り塗装



図 3 2 実証予備試験用塗料の塗装直後の状態

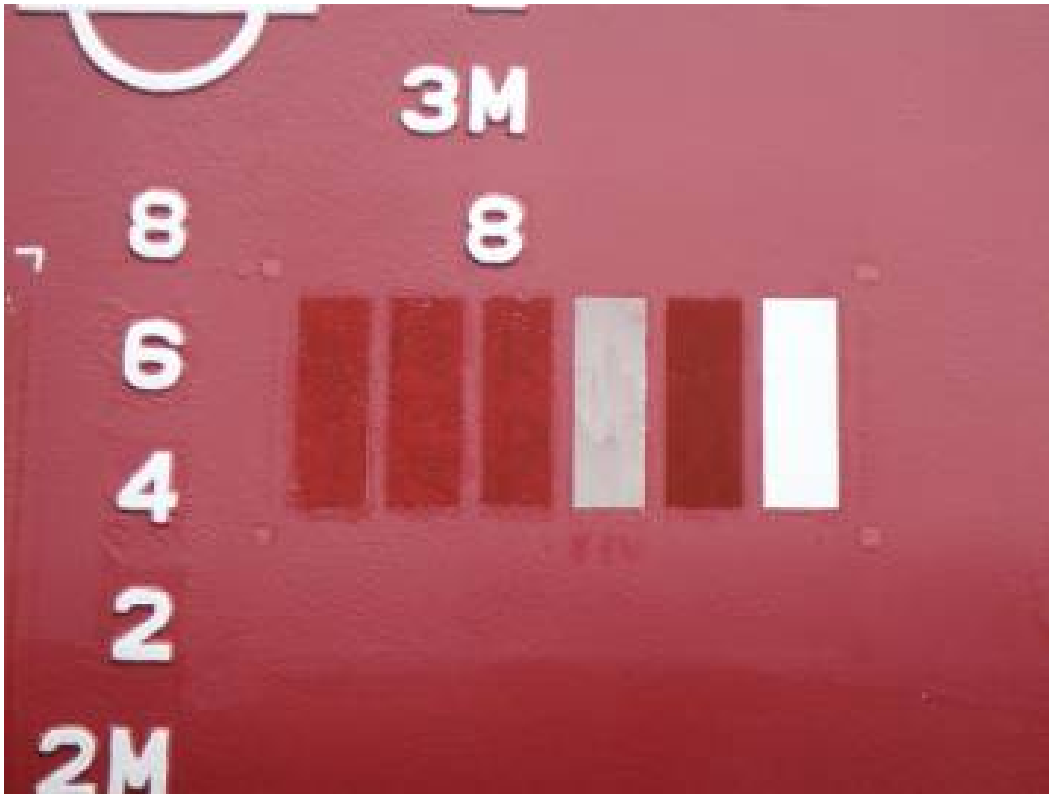


図 3 3 実証予備試験用塗料の塗装直後の状態（上部塗装箇所）

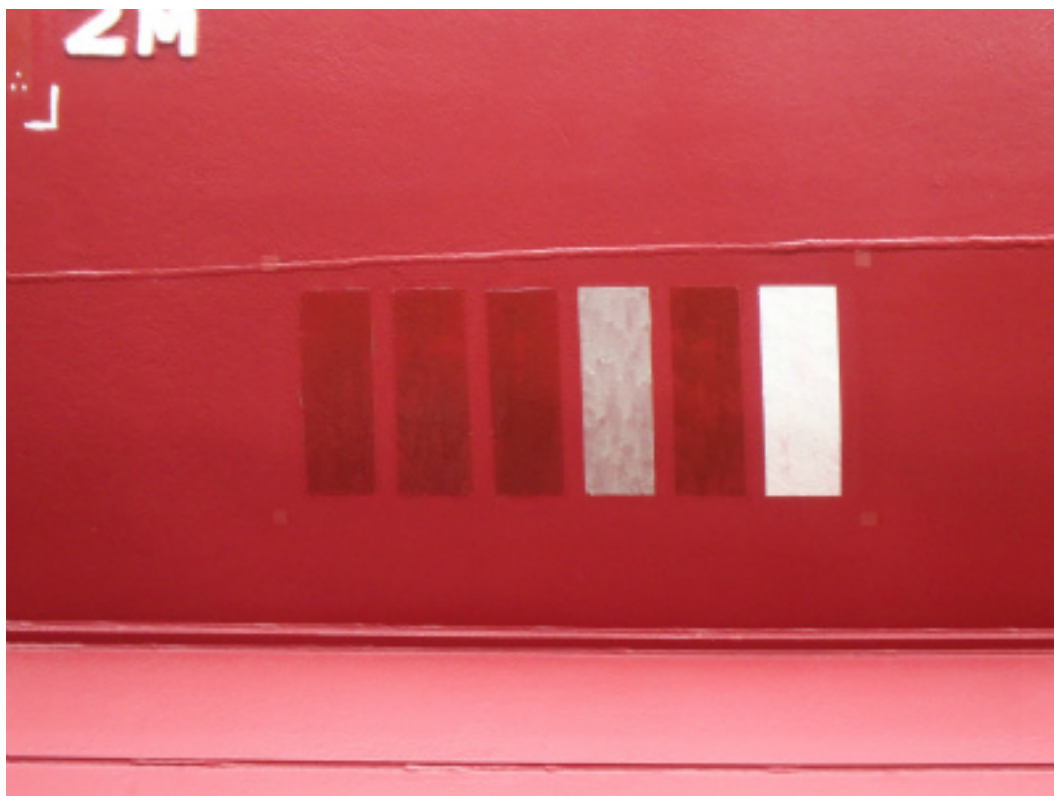


図 3 4 実証予備試験用塗料の塗装直後の状態（下部塗装箇所）



図 3 5 実証予備試験用塗料の乾燥 4 日後の状態（上部塗装箇所）



図 3 6 実証予備試験用塗料の乾燥 4 日後の状態（下部塗装箇所）



図 3 7 実証予備試験用塗料の乾燥 4 日後の状態（下部 No. 3 塗膜）

3. 6. 2 実証予備試験用塗料の実船での評価

神戸大学練習船「深江丸」の出渠 1 週間、1 ヶ月及び 2 ヶ月後の実証予備試験用各塗料の塗膜状態の確認を水中カメラにより実施した。

出渠 1 週間の調査では、塗膜には特に異常は認められなかった（図 3 8 - 4 4）。1 ヶ月後の時点で上部試験塗装箇所 No. 6 の塗膜の一部にのみ剥離が観察されたものの、生物の付着は確認できなかった（図 4 5 - 4 8）。2 ヶ月後の時点では、一部の塗膜に薄いスライムの付着が観察されたが、一般部の通常の船底防汚塗料と同程度の防汚性能を示しており、塗料の防汚性能に関しては大きな問題はないと考えられた。乾燥 4 日後に観察された下部 No. 3 塗料の白化部（再結晶部）の形状については、2 ヶ月後でもその形態に変化は見られなかった（図 4 9 - 5 2）。

今回の水中カメラによる観察では、どの実証予備試験用塗膜上にも、目視で 5 mm を越えるような厚いバイオゼリーの形成を観察することは出来なかった。しかしながら、塗料試作-1 の実験で明らかになったように、バイオゼリーは、形成→脱落→再形成のサイクルを繰り返している可能性もあり、時期や条件により観察されないことが考えられる。



図 3 8 神戸大学練習船「深江丸」出渠 1 週間後の調査



図 3 9 神戸大学練習船「深江丸」実証予備試験塗装箇所



図40 深江丸の水中カメラによる観察（出渠1週間後）



図41 水中カメラによる観察（1週間後・上部塗装箇所 No. 1-3）



図4 2 水中カメラによる観察（1週間後・上部塗装箇所 No. 4-6）



図4 3 水中カメラによる観察（1週間後・下部塗装箇所 No. 1-3）



図44 水中カメラによる観察（1週間後・下部塗装箇所 No. 4-6）



図45 水中カメラによる観察（1ヶ月後・上部塗装箇所 No. 1-3）



図4 6 水中カメラによる観察（1ヶ月後・上部塗装箇所 No. 4-6）



図4 7 水中カメラによる観察（1ヶ月後・下部塗装箇所 No. 1-3）



図48 水中カメラによる観察（1ヶ月後・下部塗装箇所 No. 4-6）



図49 水中カメラによる観察（2ヶ月後・上部塗装箇所 No. 1-3）

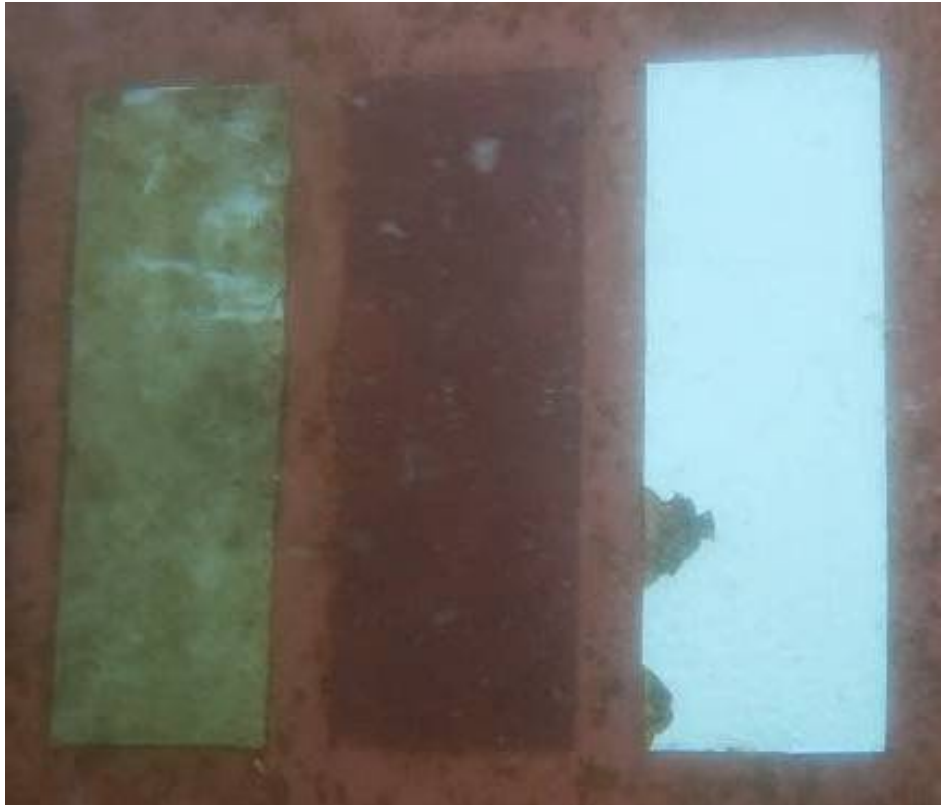


図50 水中カメラによる観察（2ヶ月後・上部塗装箇所No. 4-6）



図51 水中カメラによる観察（2ヶ月後・下部塗装箇所No. 1-3）



図5.2 水中カメラによる観察（2ヶ月後・下部塗装箇所 No. 4-6）

4. 平成30（2018）年度の実施内容のまとめ

平成30年度は、定着剤もしくは産生菌に最適なバインダーの選択のため、試作塗料のバイオゼリー形成能の評価を行い、実証試験の予備試験を実施した。以下に各項目の実施内容を簡単にまとめた。

1) 定着剤の検討

定着剤の候補となる7種類の化合物に関してバイオゼリー形成の有無の確認を行った。その結果、安定してバイオゼリーを形成したベンジリデンアニリンを定着剤として今後検討進めることとした。

2) 産生菌のドライ化手法の検討

バイオゼリーを形成することが確認されている菌株の内 IR-5株が、有機溶剤であるキシレンにある程度の耐性を持ち、保護剤（スキムミルク）を用いずにドライ化可能であることがわかった。

3) 最適なバインダーの検討

化学構造の異なる22種類のバインダーを用い、バイオゼリー形成の有無の確認を行っ

た。その結果、22種類のバインダーの内、11種類のバインダーでバイオゼリーの形成を確認することができた。その中のアクリル樹脂Hを最適なバインダーとして今後検討進めることとした。

4) 塗料試作－1

最適な塗料配合を探索するため、50種類の塗料配合の評価を実施した。その結果、アクリル樹脂Hに定着剤を混合した配合や、アクリル樹脂Hと定着剤を混合した配合に、さらに体質顔料Aを添加した配合は吸水による塗膜の膨潤もなく、比較的安定したバイオゼリーを形成する塗料配合であることがわかった。

5) バイオゼリー形成能評価試験

実海水を使用しながらも、ある程度定量的なバイオゼリー形成能を評価する方法を構築した。また、ドライ化菌体とアクリル樹脂Hを混合した塗膜が、栄養塩を添加した培地中でバイオゼリーを形成することが確認できた。

6) 実証予備実験

各検討の結果より、定着剤としてベンジリデンアニリンを用い、アクリル樹脂HとGをバインダーとした配合を基に6種類の実証予備試験用塗料を選択し、実船での実証予備試験を実施した。その結果、就航後2カ月の時点で、通常の船底防汚塗料とほぼ同等の防汚性能を維持していることが確認出来た。

5. 目標の達成状況

平成30(2018)年度の目標を達成することが出来た。詳細を以下に記載する。

1) 定着剤もしくは産生菌に最適なバインダーを選択する。

ベンジリデンアニリンを定着剤として用いた検討において、海生微生物を利用した船底防汚塗料のバインダー樹脂の検討の結果、アクリル樹脂Hを最適なバインダーとして選択することができた。

このアクリル樹脂Hと産生菌IR-5株のドライ化菌体を配合した塗料において、添加した菌体の一部は死滅するものの、バイオゼリー様の物質の生成を確認することが出来た。

定着剤及び産生菌の両方に対して、最適な共通のバインダー樹脂はアクリル樹脂Hであることが確認出来た。

2) 試作塗料のバイオゼリー形成能の評価を行い、実証試験の予備試験を実施する。

ベンジリデンアニリンを定着剤として、またバインダーとしてアクリル樹脂Hを用いた各種塗料配合の検討を実施し、バイオゼリー形成能の高い塗料配合の候補を選択することができた。

各種塗料配合の検討結果より、6種類の実証予備試験用塗料を選択し、実船（神戸大学練習船「深江丸」）での予備試験を実施した。その結果、就航後2カ月の時点で、通常の船底防汚塗料とほぼ同等の防汚性能を維持していることが確認出来た。

6. 今後の予定

平成31（2019）年度（令和元年度）は、平成30年度の成果を基に、試作した塗料の防汚性評価試験、摩擦抵抗評価試験、塗料・塗膜物性評価試験及び実証実験を実施し、船底防汚塗料の製品化に必要な性能評価を実施する。

1) 塗料の設計

平成30年度の成果を基に、定着剤もしくは産生菌とバインダーとの組み合わせで、最もバイオゼリー形成能が優れた船底防汚塗料を設計する。

2) 塗料試作－2

平成30年度の成果を基に、定着剤の種類と量、産生菌の種類と量及びバインダーの種類を水準に塗料を試作する（10種類）。

3) 産生菌製造のスケールアップ検討

培養したバイオゼリー産生菌を塗料用原料として供給するために必要なスケールアップ（工業的規模での製造）を検討する。

4) 防汚性評価試験

塗料試作－2で得られた塗料を用い、神戸大学海事科学部内の筏及び弊社臨海研究所内の筏において、試作塗板を試験枠に取り付けた後浸漬し、5ヶ月間防汚性を評価する。

5) 摩擦抵抗評価試験

直径10cmの円筒ドラムを用い、回転式円筒試験機により摩擦抵抗を計測する。比較として、当社標準型船底防汚塗料（防汚剤含有）を用い摩擦抵抗低減効果を検証する。

6) 塗料・塗膜物性評価試験

塗料試作－2を用い、船底防汚塗料の製品化に必要な性能評価試験（貯蔵安定性評価試験、タレ限界性評価試験、耐クラック性試験、密着性評価試験）を実施する。

7) 長期防汚性予測

塗膜界面と断面を解析することにより、海生微生物の育成状態や化合物の残存率より長期（3年間）の防汚性を予測する。

8) 実証実験

平成30年度に塗装した塗膜を継続評価するとともに、塗料試作-2の中で、製品化候補を選択し（5種類）、神戸大学練習船「深江丸」の船体の一部分に塗装を実施し防汚性を評価する。評価方法は水中カメラでの画像観察により行う。

第Ⅱ部 令和元（2019）年度

7. 令和元（2019）年度の目標

- 1) 塗料設計を行い、船底防汚塗料の製品化に必要な性能評価を実施する。
- 2) 塗料試作-2で作製した塗料での実証実験を行う。

8. 令和元年度の実施内容

令和元年度は塗料の設計を行い、それをもとに塗料試作を実施する。次に、試作した塗料の各種性能比較を検討した後、実証実験を行う。

8.1 塗料の設計

平成30年度の成果を基に定着剤もしくは産生菌とバインダーの組み合わせで最もバイオゼリー形成能が優れた船底防汚塗料を設計する。

8.1.1 実証予備試験での防汚性、物性およびゼリー形成の評価

試作塗料-1の検討結果から選択した塗料を2018年11月にドックした神戸大学練習船「深江丸」の船体の一部分に塗装を実施し、防汚性の評価を開始した。評価方法と就航後2か月目までの結果は昨年度の報告書の通り（平成30年度成果報告 3.6）。

今年度はそれ以降、就航後、5か月目までの評価を実施した。神戸大学練習船「深江丸」に塗装した実証予備試験用塗料配合は表15のとおりである。

樹脂はアクリル樹脂Hを基本とし、それに併用樹脂Aを添加したもの、及びバインダーの検討の際に比較的防汚性の良好だった加水分解型のアクリル樹脂Gを用いた。定着剤としてはベンジリデンアニリン（以下、定着剤とする）を用い、塗料の性能向上のための添加剤として体質顔料Aを使用した。

表 1 5 「深江丸」に塗装した実証予備試験用塗料配合

塗料 No.	1	2	3	4	5	6
樹脂の種類	アクリル樹脂 H				加水分解型 アクリル樹脂 G	
定着剤(重量%)	30	30	50	30	30	30
体質顔料 A	無	無	無	有	無	有
併用樹脂 A	無	有	無	無	無	無

就航後、5 か月経過時点で神戸大学練習船「深江丸」に塗装した各塗料の塗膜状態を水中カメラで確認した。結果、アクリル樹脂 H とアクリル樹脂 H に併用樹脂 A を用いた配合で防汚性に差は見られなかった。また、アクリル樹脂 H に配合する定着剤量の差は防汚性に影響を与えないことが分かった。次にアクリル樹脂 H と加水分解型アクリル樹脂 G を比較するとアクリル樹脂 H は防汚性がやや劣ることが分かった。アクリル樹脂 H、加水分解型アクリル樹脂 G それぞれに体質顔料 A を添加したところ、添加の有無による防汚性差は見られなかったが、物性は低下し、塗装時の塗料のタレや海水に浸漬した後に塗膜のハガレが発生していた(図 5 3)。以上より、樹脂はアクリル樹脂 H と加水分解型アクリル樹脂 G で優劣はつけられなかった。今後の検討は両方の樹脂で行い、併用樹脂 A は使用しない。定着剤の量は 3 0 % と 5 0 % では防汚性に差がなかったことから 3 0 % を基本配合とする。また、体質顔料 A は、今後は用いないことにした。

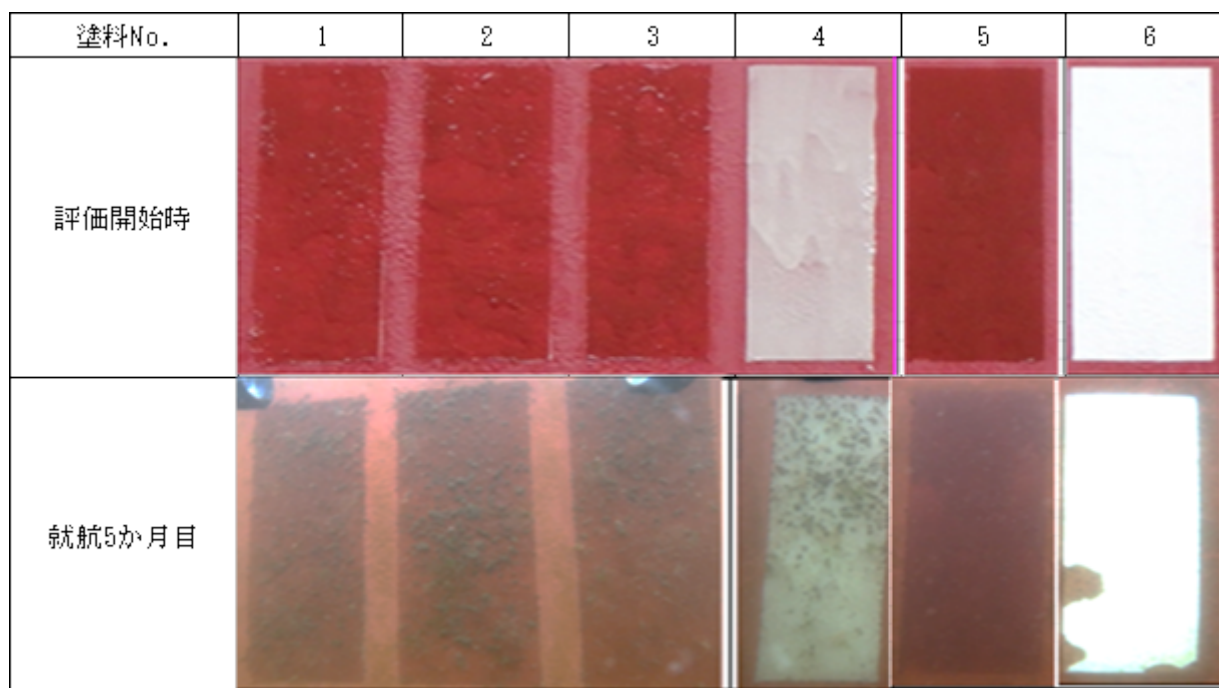


図 5 3 「深江丸」に塗装した評価開始時の塗膜の様子と 5 か月後の水中カメラ観察の様子

次に、神戸大学練習船「深江丸」に塗装した実証予備試験用塗料を用いて、バイオゼリー形成能の評価試験を実施した。評価試験の方法は昨年実施した通り（平成30年度成果報告3.5）。すべての塗膜の重量増加率は以下の表の通り（表16）。本検討において増加率が20%を超えるとバイオゼリーが形成されていると判断している。体質顔料Aを配合した塗膜の重量増加率は20%未満で表面のバイオゼリーの形成確認はできなかった。また、今回の検討では形成量が最大でも27%と少ないことから、検討した配合では就航時にバイオゼリーが十分に形成しない可能性があることが分かった。よって、次に形成量を増やす（促進）検討を実施する。

表16 「深江丸」に塗装した塗料のバイオゼリー形成能評価試験の結果

塗料 No.	1	2	3	4	5	6
塗膜重量増加率 (%)	27	20	24	17	23	16

8. 1. 2 バイオゼリー形成促進検討

バイオゼリーが形成する配合は得られているが、その形成量は少ないことがこれまでの検討で分かった。また、検討を進めた結果、想定していた結果とは逆にバイオゼリーが脱落した後の再生が十分でない可能性があることが明らかになった。船舶の就航においてバイオゼリーの脱落は頻繁に生じると考えられることから脱落後の再生は防汚性を維持するために必須である。

以上からバイオゼリーの形成量の増量検討および形成促進による再生検討を実施した。評価する方法は昨年度と同様の方法で実施した（平成30年度成果報告3.5）。

配合はベースとなるアクリル樹脂Hと定着剤を用い、さらにバイオゼリーの産生菌を定住させる目的で体質顔料F~Hを配合した。体質顔料F~Hは表面に空洞を有する構造でこの空洞は海水中では保水しやすく、産生菌を定住させやすいと推測している。なお、比較標準は体質顔料を入れないものとした。配合は以下の通り（表17）。

表17 バイオゼリー形成促進検討配合

塗料 No.		1	2	3	4
配合	樹脂	アクリル樹脂 H			
	定着剤(重量%)	30			
	体質顔料種	無	F	G	H

バイオゼリー形成能評価試験の結果、標準と比較して、体質顔料を配合したものは全てバイオゼリー形成量つまり、重量が増加していた。重量増加は多い順に、体質顔料H→F→Gであった。また、再生は体質顔料Hでのみ起こった（図54）。

バイオゼリー形成量が増加した要因として、塗膜の吸水率の高さが考えられる。ここでいう塗膜の吸水率とは目視でゼリーの形成が無い時の重量増加率とする。体質顔料を配合しない時の吸水率が24%であるのに対し、配合したときは54%から60%と2倍以上の数値であった。

ゼリーが再生した要因は、配合した体質顔料は全て空洞を有する構造であるが、Hのみ他と材質が異なる。この材質の差で再生するか否かの差が生じていると考えた。

以上の結果から、体質顔料3種のうちバイオゼリーの形成量が増量し、なおかつ再生することが分かった体質顔料Hを用いた検討を実施する。







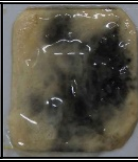





塗料 No.			1	2	3	4
バイオゼリー 形成の様子	浸漬 1か月	塗膜状態				
		重量増加率 (%)	24	153	65	241
	浸漬 2か月	塗膜状態				
		重量増加率 (%)	24	155	97	54
	浸漬 3か月	塗膜状態				
		重量増加率 (%)	34	60	60	273

図54 バイオゼリー形成促進検討結果

これまでの検討結果をふまえ、塗料設計を実施した。ベース樹脂は平成30年度の実証予備試験結果からアクリル樹脂Hと加水分解アクリル樹脂Gを用いることとした。

また、平成30年度の検討でバイオゼリーは形成量が少なく、さらに脱落すると再生が十分でないことが分かった。よって、産生菌を安定して定住させるための検討を実施したところ体質顔料Hを配合することにより、ゼリーの生育量が増量し、ゼリー形成の再生を繰り返す配合を得た。以上の結果から最もバイオゼリー形成能に優れた塗料設計を行うことができた。

8.2 塗料試作－2

平成30年度の成果と塗料の設計の結果をもとに塗料を13種類試作した。ベースとなる樹脂はアクリル樹脂Hと実証予備試験で防汚性が良好だった加水分解型アクリル樹脂Gを用いた。また、加水分解樹型アクリル樹脂Gに組成がよく似たJ～Lでの検討も実施した。さらに添加剤としては、加水分解を促進し、防汚性が向上すると想定される併用樹脂Bを添加する配合を作製し、樹脂差を確認した。次に定着剤は30%配合と半量の15%で実施し、最適量を確認した。また、配合することでバイオゼリー形成量が増加し、再生することを確認した体質顔料Hを配合し、効果を確認した。更に防汚性向上を目指してバイオゼリー産生菌を添加する配合を実施した。バイオゼリー産生菌は、体質顔料Hに吸着させることで樹脂中での有機溶媒耐性が向上したものを用いた（令和元年度成果報告 8.3）。塗料に求められる性質として塗装する本体に対しての着色も求められることから色顔料を配合した。以上より、設計した配合は以下の通りとした（表18）。

表18 塗料試作－2 塗料配合

塗料No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ベース 樹脂	アクリル樹脂H	+	+	+										
	加水分解型アクリル樹脂G				+	+	+		+		+	+	+	
	加水分解型アクリル樹脂J							+						
	加水分解型アクリル樹脂K									+				
	加水分解型アクリル樹脂L													+
併用樹脂B		+					+	+	+	+				+
色顔料			+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
体質顔料H(重量%)			25	20							15	25	20	
産生菌(重量%)				5									5	
定着剤(重量%)		30						15			30			15

空欄：配合無

8.3 産生菌製造のスケールアップ検討

昨年度の検討（平成30年度成果報告 3.2）において、*Alteromonas sp.* SHY1-1株（以下、SHY1-1株とする）及び*Stenotrophomonas sp.* IR-5株（以下、IR-5株とする）のうちIR-5株についてはドライ化した際にキシレンにある程度の耐性があることを確認していた。しかし、ドライ化菌体を用いて試験を実施する中で、菌が死滅している現象が見られた。原因として、通常は菌体をドライ化する際に細胞をコーティングする役割を持つ保護剤を用いるが、保護剤がキシレンと不相容で分散不良を起こしたために、ドライ化の際にこの保護剤を用いなかった。このため菌体の保護が十分でなく、塗料に配合すると

きの有機溶媒の量や種によって死滅してしまうのではないかと考えた。

今年度、体質顔料Hを配合することにより、バイオゼリー形成量の増量、形成の促進がおきることを確認している（令和元年度成果報告 8. 1）。前述の通り、体質顔料Hは表面に空洞を有する構造である。この空洞に菌体が入り込み、保護することで有機溶媒の影響を低減し、菌体が生存できるのではないかと考え検討を実施した。菌株はSHY 1-1、IR-5両株ともに実験に使用した。

8. 3. 1 菌体のドライ化

菌体のドライ化は通常、真空凍結乾燥が一般的ではあるが、この手法では一度にドライ化できる量に限りがある。よって、簡便になおかつ多量にドライ化するための手法として、通風で乾燥する手法を用いた。

方法は、L-Na 液体培地（バクトトリプトン 10g/L、酵母エキス 5g/L、NaCl 24g/L）200mLを坂口フラスコに入れ、そこに体質顔料Hを入れ、オートクレーブ滅菌を行った。滅菌したL-Na 液体培地に菌体をそれぞれ植菌し、30℃で24時間振とう培養を行った。この培養液を滅菌済みの遠沈管に移し、遠心分離後、集菌した。集菌した塊を滅菌シャーレに移し、滅菌済みの乾燥庫内で30℃、12時間通風乾燥を行った。

8. 3. 2 ドライ化菌体の生存確認

菌体の生存確認は、直径10cmの円形容器(シャーレ)に入ったL-Na 寒天培地で菌体を培養し、この寒天培地上にコロニー(菌の集合体)が生育するか、またその数はいくつかを計測することで実施した。このとき注意する点として、培地上のコロニー数が多いと計測が正しく行えないことから適した生育数(100個未満)になるよう予め培養液を希釈し、菌体の量を調整しておく必要が有る。

今回、菌体がどの程度、生存しているか不明であったため、ドライ化した菌体それぞれ0.1gを滅菌した人工海水で 10^5 、 10^6 、 10^7 倍に希釈した。各0.1mLをL-Na 寒天培地に塗布して20℃で3日培養し、出現するコロニー数を計測した。その結果、ドライ化菌体0.1g当たりのSHY 1-1の生菌数は 10^7 倍に希釈したときに43個のコロニーが出現したことから 4.3×10^8 個、IR-5は 10^6 倍に希釈したときに36個のコロニーが出現したので 3.6×10^7 個の菌体の生存が確認できた。

8. 3. 3 ドライ化菌体の樹脂中での生存確認

塗料中で生育できるか否かを確認するために、塗料の主成分になるベース樹脂中での菌体の生存確認検討を実施した。滅菌済みのガラスシャーレにドライ化した菌体0.1g、比較として滅菌した体質顔料Hをそれぞれ加水分解型アクリル樹脂G 2.5gに加えた。その後、滅菌済みの乾燥庫内で30℃、24時間通風乾燥した。比較として、加水分解型アクリ

ル樹脂 G のみを乾燥させたものも作製した。

乾燥後、L-Na 液体培地を 10 mL 加え、ガラスシャーレの蓋をし、密閉して 20℃ で静置培養し、3 日、12 日、28 日後に観察を行った (図 5 5)。

加水分解型アクリル樹脂 G に滅菌した体質顔料 H のみを入れたものと、加水分解型アクリル樹脂 G のみのサンプルには菌の生育は無かった。SHY 1-1 と IR-5 のドライ化菌体は培養 3 日目には樹脂内で菌の生育が見られた。培養 12 日目には IR-5 は培地の表面に菌体が密集して漂っている塊が形成されていた。この物質は脆く、フィルム状とはいえない状態であった。SHY 1-1 の培地表面には特に変化はなかった。培養 28 日目は IR-5 に変化は見られなかった。SHY 1-1 は培地表面にしっかりとしたフィルム状の膜 (以下、バイオフィームとする) が形成されていた。このバイオフィームを観察するために別のシャーレに移したところ、ピンセットで持ち上げることが可能なしっかりとした膜を形成していた (図 5 6)。平成 30 年度に実施した際には今回のような明らかなバイオフィームの形成は見られなかった。

以上の検討から、ドライ化の際には体質顔料 H を用いることで菌体の生存確率が上がることが分かった。また、塗料中に配合する際に IR-5 よりも SHY 1-1 が適していると判断した。産生菌製造のスケールアップについては、菌体のドライ化は通常、真空凍結乾燥が一般的ではあるが、この手法では一度にドライ化できる量に限りがあった。今回検討した通風で乾燥する手法を用いれば簡便になおかつ多量にドライ化することが可能になったことから工業的な利用が可能になったといえる。

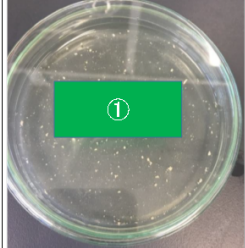
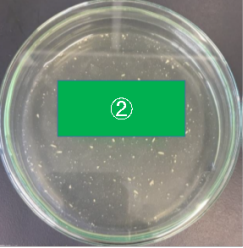
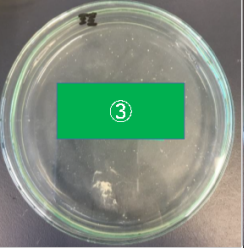
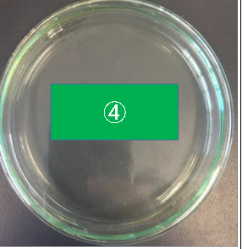


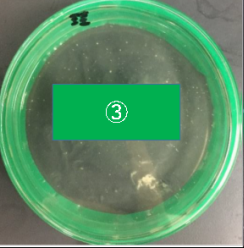
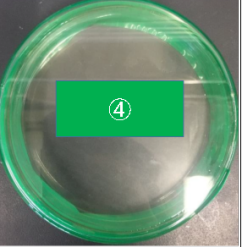


サンプルNo.	①	②	③	④
サンプル	体質顔料H+SHY 1-1	体質顔料H+IR-5	体質顔料Hのみ	無し
培養 開始前				
培養 3 日後				
培養 28 日後			変化なし	変化なし

図 5 5 加水分解型アクリル樹脂 G 中、および培養液表面の生育確認



図 5 6 SHY 1 - 1 培地表面に形成したバイオフィーム

8. 4 防汚性評価試験

塗料試作-2で得られた塗料を図57のような試験板（75×300×2mm硬質塩ビ板）に75×70mmの面積で塗料を塗布し、神戸大学海事科学部内の筏および弊社臨海研究所内の筏に浸漬し、5カ月間の防汚性を評価した。

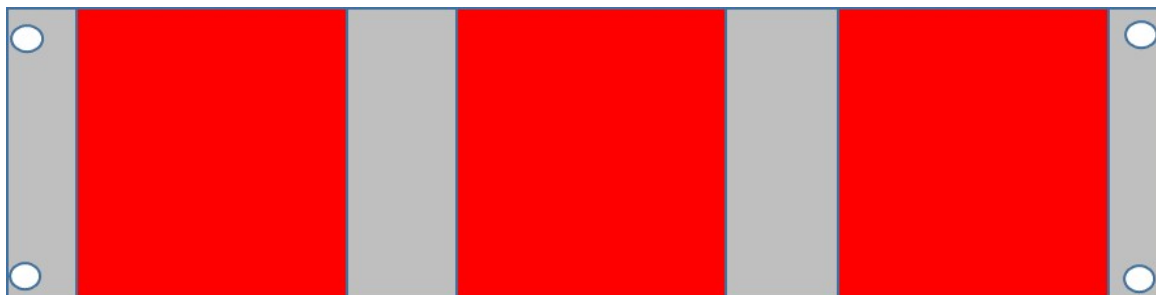


図 5 7 防汚性評価用試験板

神戸筏での防汚性結果は3か月目、5か月目ともにアクリル樹脂Hをもちいた塗料は防汚性不良であることが分かった。その他も良好な配合は少なく、3か月目では塗料No. 4、6、7、9、13が他に比べ良好で、5か月目はNo. 6、7、9が良好だった。防汚性良好な要因として、加水分解型アクリル樹脂を用いていること、かつ色顔料と併用樹脂Bを用いていることがあげられる。また定着剤の量は多いほど防汚性は良好であり、体質顔料Hおよび産生菌配合による防汚性の向上は見られなかった。加水分解型アクリル樹脂間の防汚性差はほぼ見られなかったが、Lがわずかに良好な可能性がある（図58）。

塗料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
浸漬開始													
浸漬3か月													
浸漬5か月													

図 5 8 塗料試作－2 神戸筏浸漬時の様子と浸漬後の防汚性結果

臨海研究所筏での防汚性結果は、3か月目、5か月目ともにアクリル樹脂 H を用いた塗料と加水分解型アクリル樹脂 G を用いた塗料のうち No. 5 の防汚性が不良だった。その他は良好だった。No. 5 が防汚性不良なのは色顔料が配合されていることと併用樹脂 B が配合されていないことが原因である。加水分解型アクリル樹脂の種類による差はほぼなく、併用樹脂 B を配合すると、防汚性が良くなった。また、定着剤の量は半量でも防汚性に差はなかった。体質顔料 H は配合量による差は見られなかったものの、配合することによる防汚性の向上がみられた。

以上の結果より、塗料 No. 4、6～13 は臨海研究所での防汚性は十分であるといえる（図 5 9）。

塗料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
浸漬開始													
浸漬3か月													
浸漬5か月													

図 5 9 塗料試作－2 臨海研究所筏浸漬時の様子と浸漬後の防汚性結果

以上の防汚性評価の結果から加水分解型アクリル樹脂をベース樹脂とし、添加剤として併用樹脂 B を用いている配合が防汚性良好であることが分かった。また定着剤の量は 30% 配合されている配合の方が防汚性良好であった。

8. 5 摩擦抵抗評価試験

摩擦抵抗を当社標準型船底防汚塗料に対し、10%以上低減することを目標に検討を実施している。実際に低減したことを確認するための測定を実施した。

8. 5. 1 塗膜の摩擦抵抗の測定

方法は弊社が測定法として確立し、塗料開発の際に測定している条件で実施した。装置は下記の回転式円筒試験機を使用した（図60）。測定温度は20℃、測定時の回転数は0～3000回転、測定時間は10分とする。

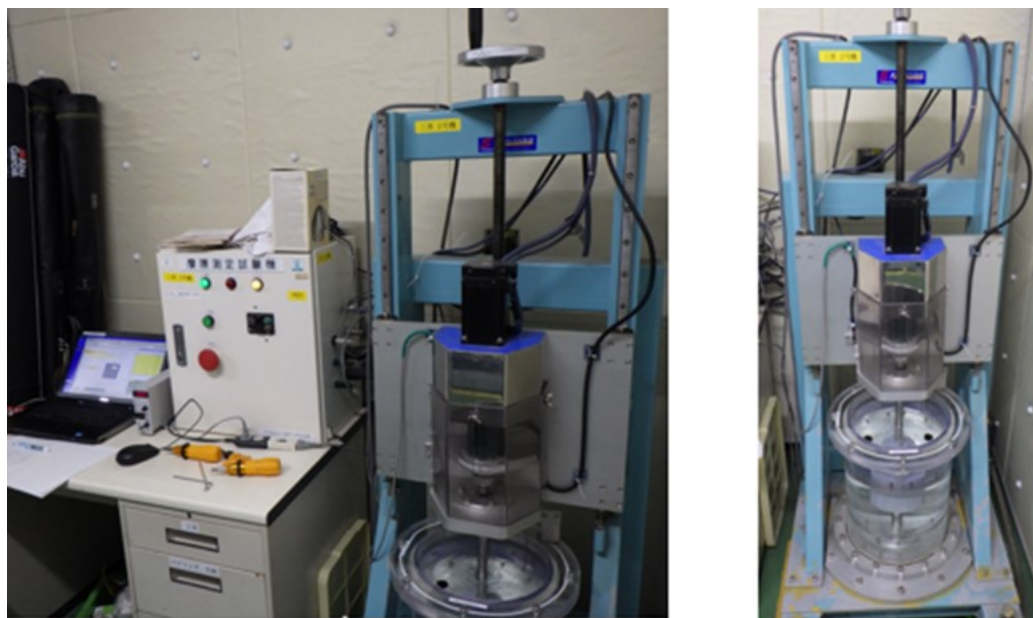


図60 回転式円筒試験機

測定サンプルは直径100mm×高さ100mmの円筒ドラムにエアスプレーで塗料を塗布し塗膜を作製し（図61）、それを回転式円筒試験機に取り付け摩擦抵抗を測定した。計測時の円筒ドラムの様子は以下に示す（図62）。

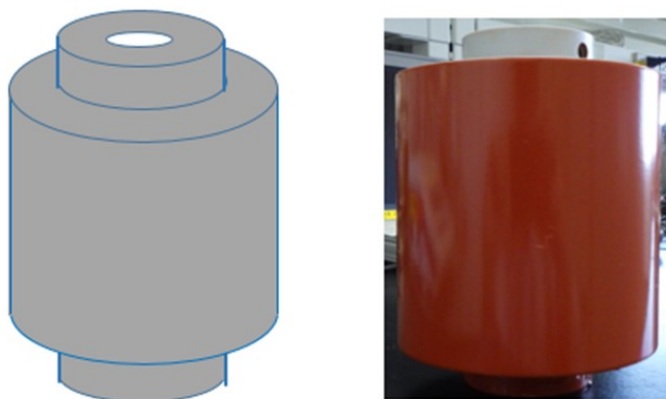


図61 円筒ドラムの形状と塗膜の様子

これまでの知見から摩擦抵抗はベース樹脂の性能に依存することが分かっている。今後

実施する実証実験では塗料試作－２で作製した塗料のうち、神戸筏、臨海研究所筏とともに防汚性良好だった塗料の中から候補を選定する。塗料試作－２で防汚性良好な塗料には加水分解型アクリル樹脂を用いている。用いた樹脂種は４種で、これら樹脂の摩擦抵抗に差が無いことをこれまで弊社が塗料開発を行う際に計測し、確認している。よって、防汚性良好な配合の中から加水分解型アクリル樹脂 G がベース樹脂の塗料 No. 6（実証実験に供した PT No. 1）を選択し、摩擦抵抗の測定を実施した。データの比較は当社の標準型船底防汚塗料を用いた。

測定は標準型船底防汚塗料と塗料試作－２ No. 6 塗料を塗装した円筒ドラムをそれぞれ 3 個作製し、各ドラムを 1 回ずつ測定し、その平均値を摩擦抵抗値とした。

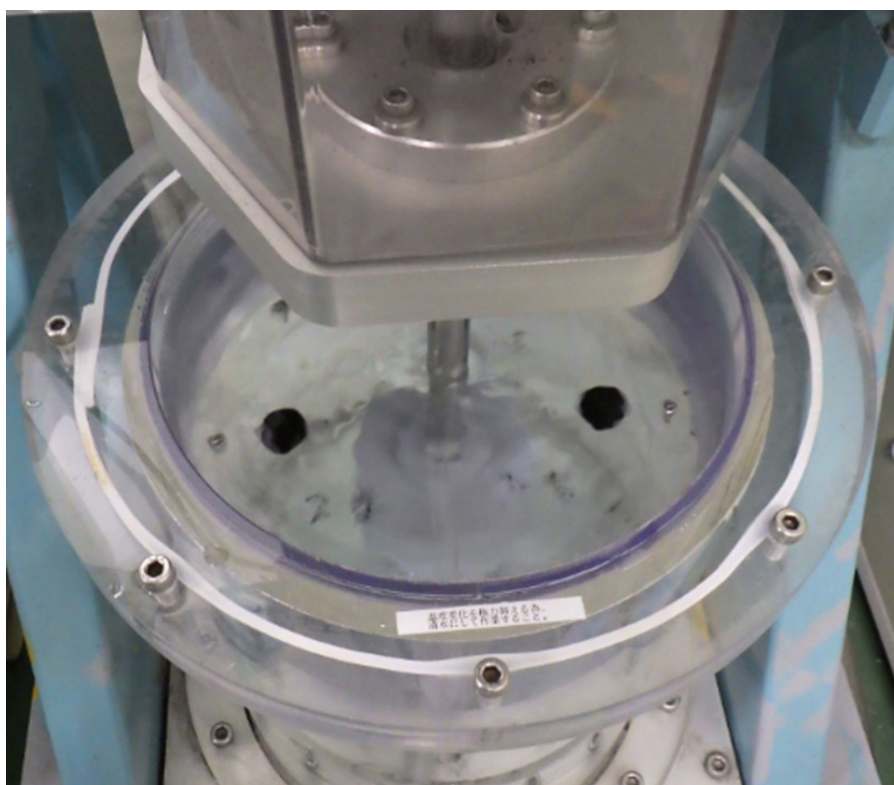


図 6 2 計測時の円筒ドラム回転の様子

摩擦抵抗値を求めるために必要な数値および数式を以下に示す。

$$Rn = \frac{UL}{\nu} \quad Ct = \frac{Q / \left(\frac{D}{2}\right)}{1/2 \rho U^2 S}$$

Ct（抵抗係数）、Rn（レイノルズ数）

Q：円筒のトルク（N・m）、D：円筒の直径（m）、p：水の密度（kgf・s²/m⁴）

U：代表速度（m/s）＝（πDN/60）、N：円筒の回転数（rpm）、

S：円筒の側面積（m²）＝πDH、H：円筒の高さ

L：代表長さ（m）＝πD、ν：水の動粘性係数（m²/s）

摩擦抵抗は Re (レイノルズ数) 4,000,000 の時の C_t の値を用いた。

$$\text{摩擦抵抗} = (\text{塗装ドラム } C_t - \text{未塗装ドラム } C_t) \div \text{未塗装ドラム } C_t \times 100$$

C_t : 抵抗係数 (Re 4,000,000 の時)

摩擦抵抗の測定結果からそれぞれグラフを作成した。縦軸に C_t (抵抗係数)、横軸を Re (レイノルズ数) とし、未塗装のドラム (以下、バフとする)、塗装ドラムそれぞれのデータをプロットした (図 6 3 ~ 6 8)。

作製したグラフから摩擦抵抗値を求め、標準型船底防汚塗料と塗料試作-2 No. 6 塗料の摩擦抵抗値を比較することで摩擦抵抗低減効果を検証した (表 1 9)。

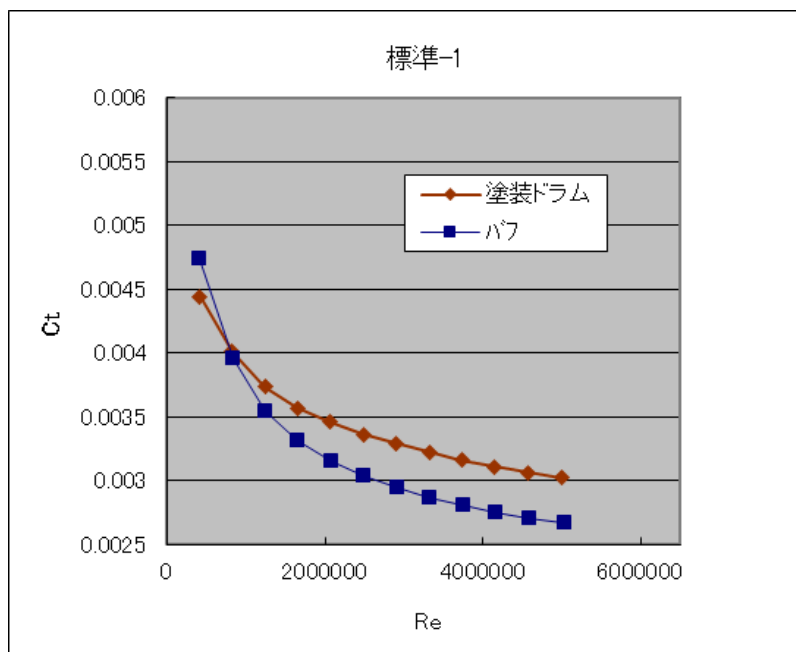


図 6 3 標準型船底防汚塗料の抵抗係数とレイノルズ数結果 1 個目

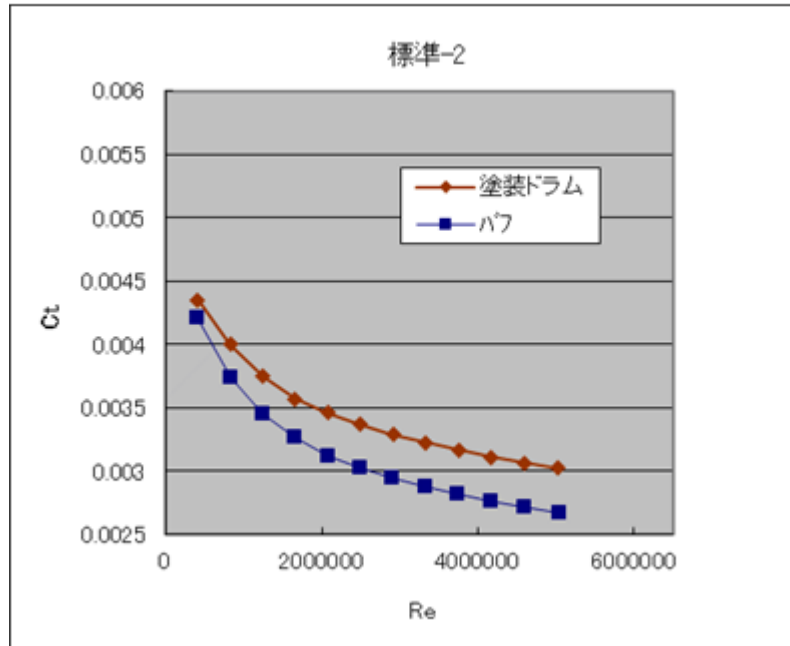


図 6 4 標準型船底防汚塗料の抵抗係数とレイノルズ数結果 2 個目

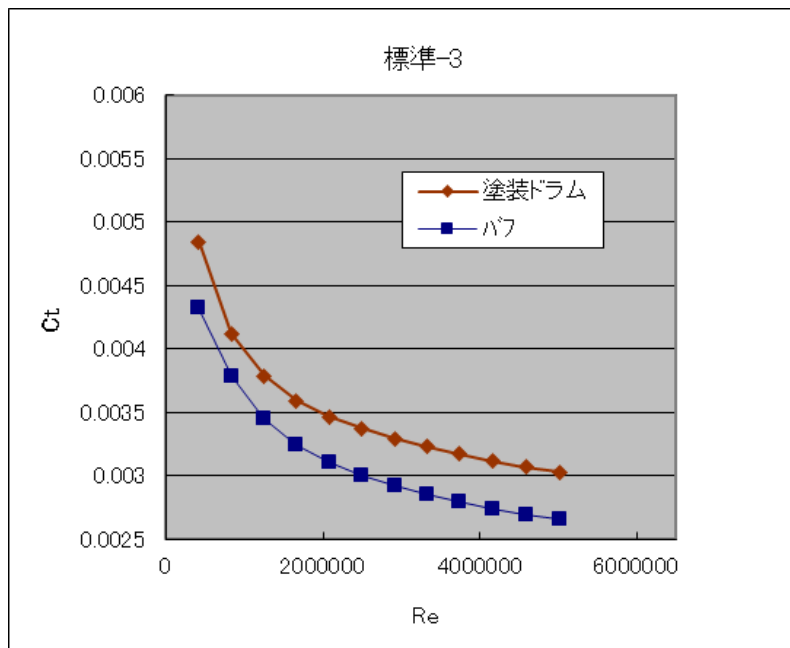


図 6 5 標準型船底防汚塗料の抵抗係数とレイノルズ数結果 3 個目

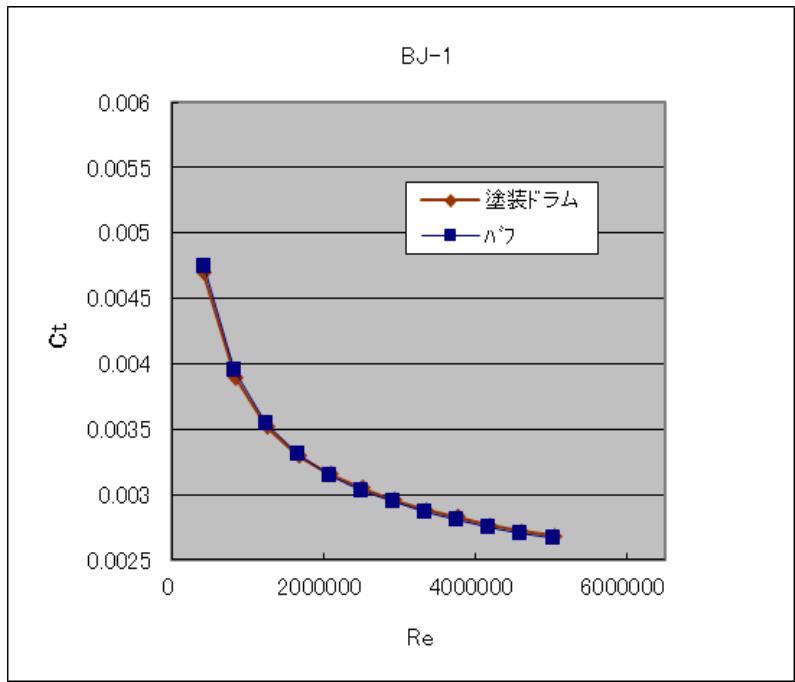


図 6 6 塗料試作－2 No. 6 塗料の抵抗係数とレイノルズ数結果 1 個目

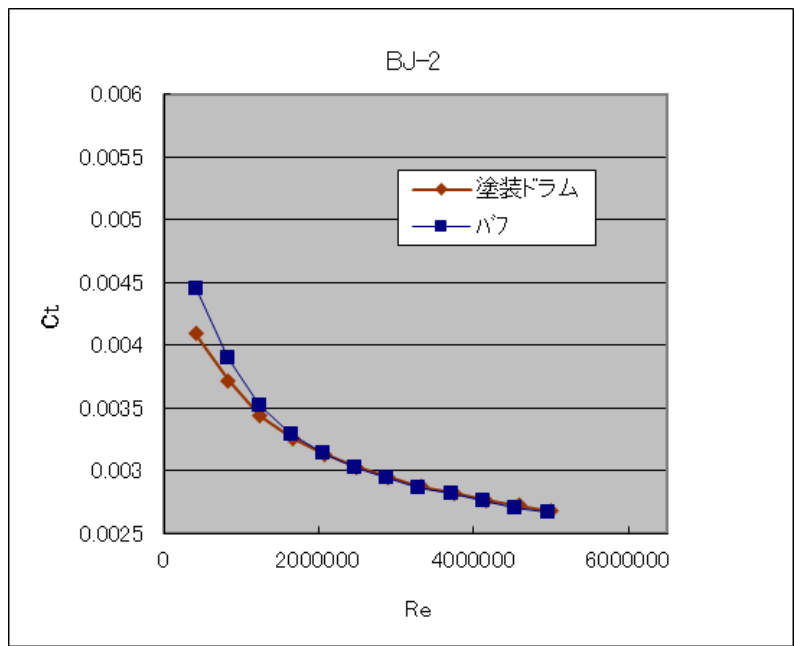


図 6 7 塗料試作－2 No. 6 塗料の抵抗係数とレイノルズ数結果 2 個目

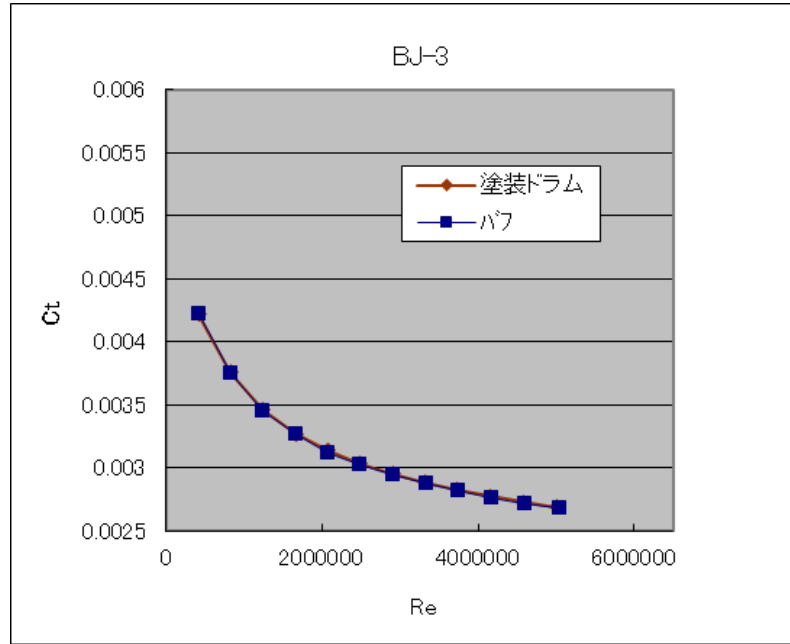


図 6 8 塗料試作－2 No. 6 塗料の抵抗係数とレイノルズ数結果 3 個目

表 1 9 標準型船底防汚塗料と塗料試作－2 No. 6 摩擦抵抗値

塗料	摩擦抵抗 (%)
標準型船底防汚塗料	12.9
塗料試作－2 No. 6 塗料	0.5

データのばらつきはすべて 5 % 未満であった。標準型船底防汚塗料は摩擦抵抗値が 12.9 %、塗料試作－2 No. 6 塗料は 0.5 % だった。以上の結果から、PT No. 1 は標準型防汚塗料と比較して 12.4 % 摩擦抵抗が低減した。

8. 5. 2 塗膜の表面粗度測定

塗膜の表面粗度は摩擦抵抗に影響し、表面粗度が大きいと摩擦抵抗も大きくなる。今回、データ信頼性の向上のため、摩擦抵抗の測定に加え、参考データとして粗度の計測を行った。標準型船底防汚塗料と塗料試作－2 No. 6 塗料の表面粗度を計測し、摩擦抵抗の結果（8. 5. 1）との関係性を確認した。塗膜は摩擦抵抗計測用に作製した円筒ドラムの塗膜を計測した。測定機器は弊社所有の 3D 表面形状計測機器（KEYENCE VR-5000）を用い、表面粗さを計測した。結果は以下に示す（図 6 9、70）。

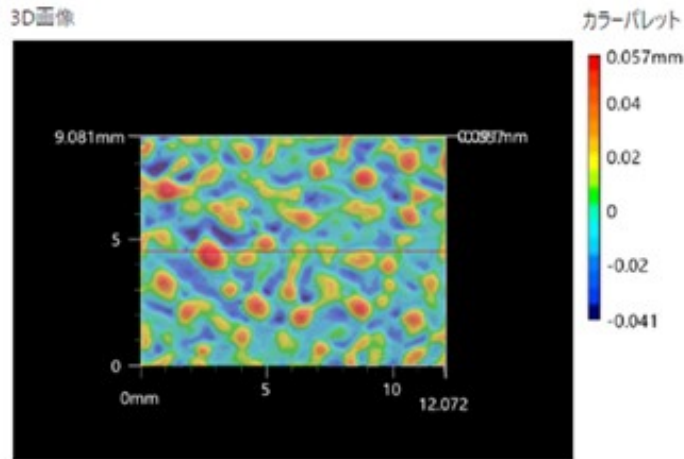


図 6 9 標準型船底防汚塗料表面粗度計測結果

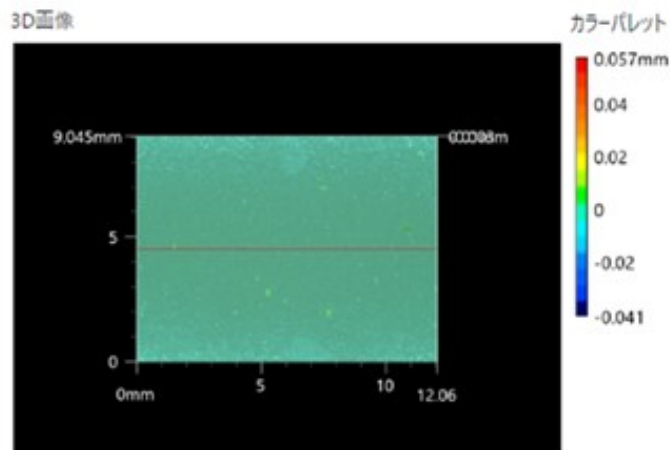


図 7 0 塗料試作－2 No. 6 塗料表面粗度計測結果

3D 画像では色差があるほど粗度が大きい。画像から標準型船底防汚塗料に比べ塗料試作－2 No. 6 塗料の粗度は小さく、摩擦抵抗が低減する塗膜であると分かった。

8. 6 塗料・塗膜物性評価試験

塗料試作－2 で作製した塗料及び塗膜が船底塗料の製品化に必要な条件を満たしているか性能評価試験を実施した。塗料は規格値があり作製後にその規格範囲に入っていること、また、貯蔵した際に規格値から大幅に変化しないことが求められる。実施項目は貯蔵安定性試験、ダレ限界性評価試験、耐クラック性試験、密着性評価試験を実施した。

8. 6. 1 貯蔵安定性試験

貯蔵安定性試験は次の方法で実施した。まず、作製した塗料の初期状態、粘度を計測し、規格内で作製できたことを確認した。その後40℃庫内に保管し、1か月ごとに2か月目まで評価を実施し、安定性を確認した。評価項目は塗料粘度の変化と塗料成分の沈降の状態を確認した。結果を以下にまとめた(表20)。

表20 貯蔵安定性試験結果

塗料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
粘度	初期	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	1か月	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	2か月	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
沈降	1か月	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	2か月	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

この塗料系の初期値は粘度3以上であれば規格値で作製できている。貯蔵による粘度の変化は±1、沈殿は攪拌が容易であれば安定していると判断できる。今回、作製した塗料はすべて規格値で作製できていた。また、貯蔵による粘度の変化はなく、沈殿した塗料も攪拌は容易で性状は安定していることが分かった。

8. 6. 2 ダレ限界性評価試験

ダレ限界性評価試験は次の方法で実施した。まず塗料を図21の試験板(150×100×2mm硬質塩ビ板)に膜厚を5つの厚さ(300~500μm)で塗布できる器具を用いて塗布した。塗布した板は直後に垂直に立ててダレが発生しない最大の膜厚を結果とする(図71、表21)。ダレにくい塗料ほどダレが発生する膜厚が厚い。この塗料系のダレ性は350μm以上であり、作製した塗料はすべて基準を満たしていることを確認した。

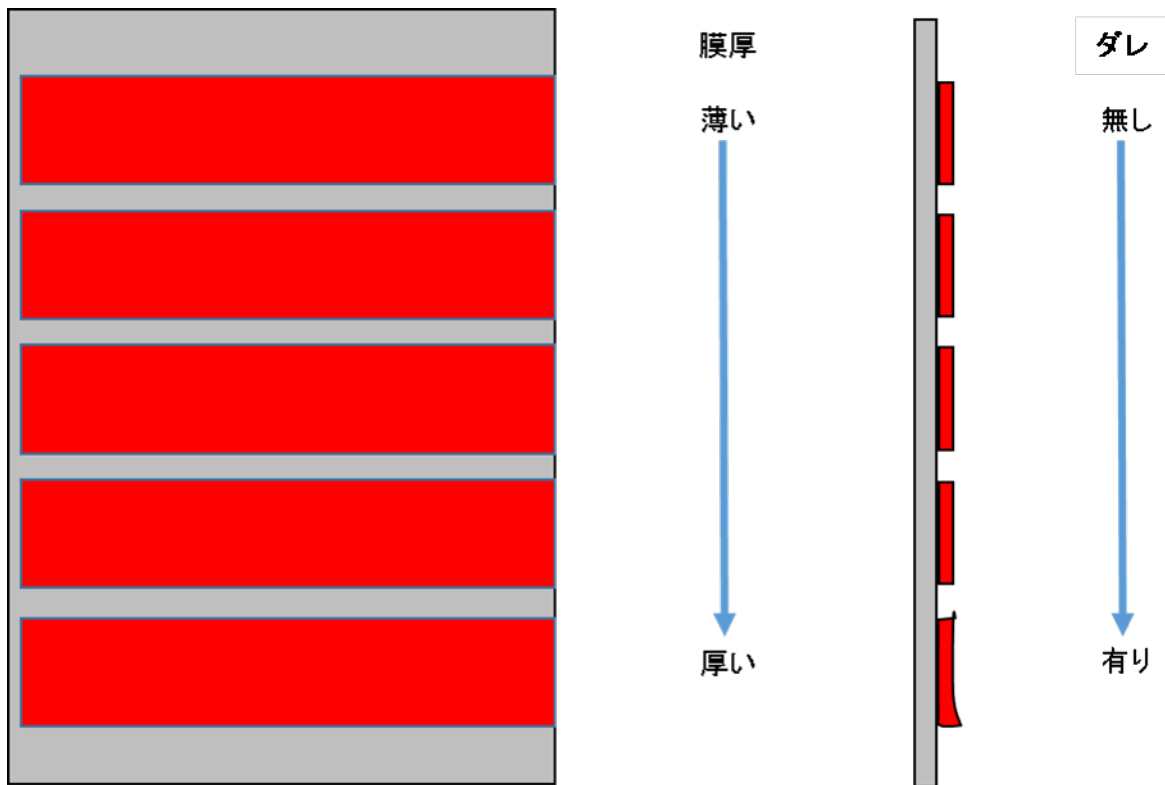


図 7 1 ダレ限界性評価試験 塗膜作製の様子と評価基準

表 2 1 ダレ限界性評価試験結果

塗料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ダレ限界性 (μm)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500

8. 6. 3 耐クラック性試験

耐クラック性試験は次の方法で実施した。まず塗料を試験板（ $100 \times 300 \times 2\text{mm}$ 鉄板）に $100 \times 70\text{mm}$ の面積で塗料を塗布し塗膜を作製した（図 7 2）。作製した塗膜は 30°C の海水に浸漬した。評価は海水浸漬前と浸漬から1か月、3か月後に実施した。塗膜を乾燥させた後、目視で確認し、塗膜表面の割れ（クラック）の有無を結果とする（表 2 2）。クラックは3か月浸漬後に発生しなければ塗料の条件を満たしていることとした。試験の結果評価した塗膜はすべて、3か月までクラックが発生しないことが確認できた。

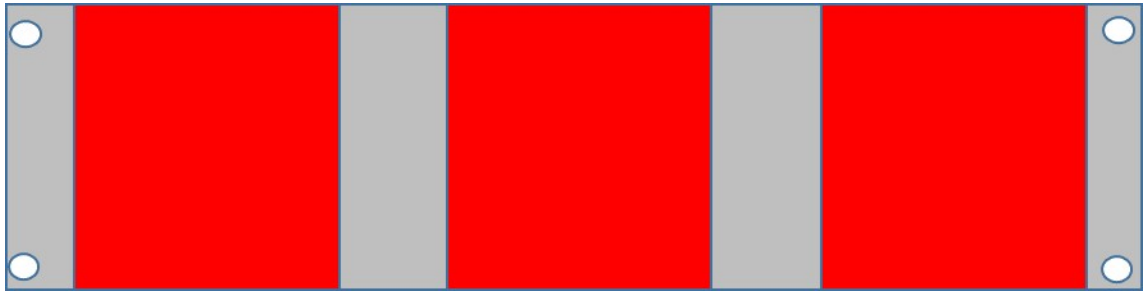


図 7.2 耐クラック性試験用試験板

表 2.2 耐クラック性試験結果

塗料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
浸漬開始	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
浸漬 1 か月	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
浸漬 3 か月	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

8. 6. 4 密着性評価試験

密着性評価試験は JIS K 5 6 0 0 - 5 - 6 に基づき実施した。塗料試作-2 で得られた塗料を図 2.2 の試験板（100×300×2mm鉄板）に塗布し、塗膜を作製した。作製した塗膜は30℃の海水に浸漬した。評価は海水浸漬前と浸漬から1か月、3か月後に実施した。評価の方法は塗膜を乾燥させた後、カッターで碁盤目状に切り込みを入れる。その上にテープを貼り、それを剥がし評価する。付着の弱い塗膜はテープ剥がす際に一緒に剥離する。この程度を数値化したものが密着性試験の結果となる（図 7.3）。評価基準は以下に示す（表 2.3）。この評価試験では3か月浸漬後に6点以上であれば塗料の条件を満たしていることとした。

表 2.3 密着性評価試験基準

0%	5% >	6~25%	26~50%	51~75%	76% <
10点	8点	6点	4点	2点	0点

塗料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
浸漬 1 か月													
浸漬 3 か月													
浸漬 3 か月の密着性	4	10	10	6	10	10	6	10	10	10	10	10	10

図 7 3 密着性評価試験結果

塗料 No. 1 以外は塗料の条件を満たしていた。

塗料・塗膜の物性評価試験において、塗料の貯蔵安定性、タレ性はすべて塗料に必要な条件を満たしていた。塗膜の物性としては、浸漬 3 か月経過後もクラックは発生しなかった。密着性は塗料 No. 1 のみ付着不良だったが他は良好であった。

以上から塗料試作-2 で作製した塗料は No. 1 以外は船底塗料の製品化に必要な条件を満たしていた。

8. 7 長期防汚性予測

本事業の防汚性の維持は 3 年以上であることを目標としている。この長期防汚性が発揮されるためには、海水に浸漬した際に塗膜の加水分解が均一に起きること、そして定着剤が塗膜内に残存し、なおかつ、その塗膜中の含有比率が加水分解前（浸漬前）と同等であることが望ましい。

加水分解の程度を確認するには塗膜の断面を観察する方法を用いる。加水分解が均一に起きれば塗膜表面の溶け残りの層が見られない。この層は他に比べやや白っぽく見えることが特徴であり、塗膜の表面を観察しこの層がなければ加水分解が均一に起きていると考えられる。

また、定着剤が塗膜内に残存していること、かつその含有比率を確認するには定着剤の定量分析を実施し判断する。その為に定着剤の定量分析方法を検討し、塗膜中の定着剤量の測定を実施した。

今回、3 年間防汚性が維持できることを塗料配合-2 で配合を決定した後、数か月で評価しなければならない。そのために弊社で塗料開発時に実施している塗膜の劣化促進方法を用いて塗膜を作製し、長期防汚性予測のための評価を実施した。

8. 7. 1 経年劣化塗膜の作製

8. 7. 1. 1 塗料試作－2 塗料 塗膜消耗量の測定

外航船で使用される防汚塗料は標準（海水温度 25℃、15ノット）条件下で1か月あたりおよそ4～6 μm消費するように設計されている。そしてこの消費量は同条件下での就航期間中、ほとんど変わらない。

弊社では塗料開発の際に使用目的に応じた仕様に塗料設計ができていることを確認するために塗膜消耗量の測定を実施している。測定方法は塗膜を標準条件（海水温度 25℃、15ノット）で浸漬し、1か月後の消費量を計測することで実施している。

塗料試作－2で作製した塗料の1か月あたりの塗膜消耗量を測定した結果を表24に示す。塗料試作－2で作製した塗料の塗膜消耗量はすべて設計通りの4～6 μmで塗料配合による消費量の差はほぼなかった。よって、防汚性、物性ともに良好な配合の中から加水分解型アクリル樹脂 G がベース樹脂の塗料 No. 6（実証実験に供した PT No. 1）を選択し、経年劣化塗膜を作製し、長期防汚性予測を実施する。

表 2 4 塗料試作－2で作製した塗料の1か月目の塗膜消耗量

塗料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
μm/月	4.6	4.6	4.7	5.2	5.2	5.0	5.8	5.2	5.3	5.4	5.2	5.6	5.5

8. 7. 1. 2 塗膜の経年劣化

本事業の塗膜の防汚性の維持は3年以上であることを目標としている。長期防汚性予測のために、3年以上経過した塗膜と同程度、劣化促進した塗膜が必要であることから、弊社で塗料開発時に実施している塗膜の劣化促進方法を用いて塗膜を作製した。劣化の程度は塗膜の消費量で判断する。塗料試作－2 No. 6 塗料は1か月あたり5 μmの消費量であることから3年以上の劣化の際に起きる塗膜の消費量は180 μm以上となる。よって、180 μm以上消費つまり劣化促進させた塗膜を作製する。

劣化促進の手法として、最初に塗料試作－2 No. 6 塗料を試験板に塗布し、塗膜を作製した。次に塗膜を30℃、25ノットの劣化促進環境で浸漬し、1か月ごとに消費量を測定した。結果、塗料試作－2 No. 6 塗料の1か月当たりの消費量は60 μm程度で、これは1年間に相当していた。その後、3か月で塗膜消耗量が3年以上の劣化に相当する塗膜を作製できた（図74）。

浸漬期間 (月)	塗膜消耗量 (μm)
1	60
2	124
3	186

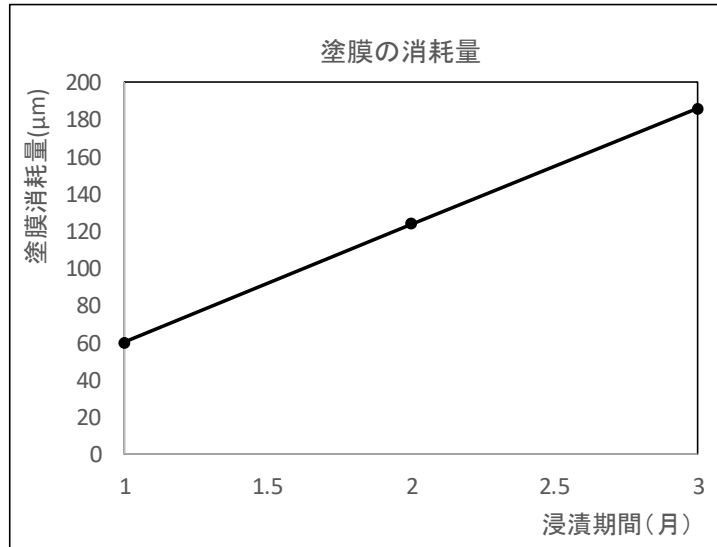


図 7 4 塗膜浸漬による消耗量の変化

8. 7. 2 塗膜界面と断面の解析

経年劣化塗膜の加水分解の程度を確認するために断面の観察可能なサンプルを作製した。観察する塗膜は塗布した後、未浸漬のものと劣化させた塗膜の 2 種類とした。

サンプルの作製方法はまず塗膜を断面が見えるように切り出し、その切り出した塗膜を樹脂の中に入れ固める。こうして固定された塗膜の断面を見るために樹脂の表面を削り、塗膜表面を露出させ目的とする断面を観察する。観察は界面の有無、未浸漬と劣化させた塗膜の差の有無を観察した。測定はマイクロスコープ (KEYENCE VHX-6000) を用いて実施した (図 7 5、7 6)。



図 7 5 未浸漬塗膜の断面の様子



図 7 6 経年劣化塗膜の断面の様子

経年劣化塗膜について断面を観察したところ、塗膜界面に加水分解層は見られなかった。これは塗膜の加水分解が表面から均一に起こり、溶け残りの層は生じていないと考えられる。

8. 7. 3 塗膜中の定着剤（ベンジリデンアニリン）定量分析

劣化させた塗膜に不均一な界面が見られず、未浸漬の塗膜と差がほとんどなかったことから加水分解が均一に起きていると確認した。

次にその塗膜内のベンジリデンアニリンの量比率を確認することで長期寿命予測が可能になると考え定量分析を実施した。

まずは、ベンジリデンアニリンの定量分析条件確立のため、液体クロマトグラフィー（HPLC）による定量分析条件の設定を行った。設定した条件を表 2 5 に示す。

表 2 5 ベンジリデンアニリンの定量分析条件

装置	Agilent HPLC1260	
カラム	ODS 系カラム	
検出器	PDA	
キャリア	A	リン酸緩衝液
	B	アセトニトリル
流量(ml/sec)	1	
グラジエント	あり	
検量線濃度(ppm)	0/0.005/0.01/0.05/0.1	

検量線サンプル 0 p p m と 0. 5 p p m の定量分析を実施した結果、得られたベンジリデンアニリンのピークを以下に示す（図 7 7）。検量線サンプル 0. 5 p p m で下の矢印の部分 3. 1 分付近にベンジリデンアニリンのピークが出現した。

よって、設定した条件でベンジリデンアニリンの定量分析が可能であると判断した。

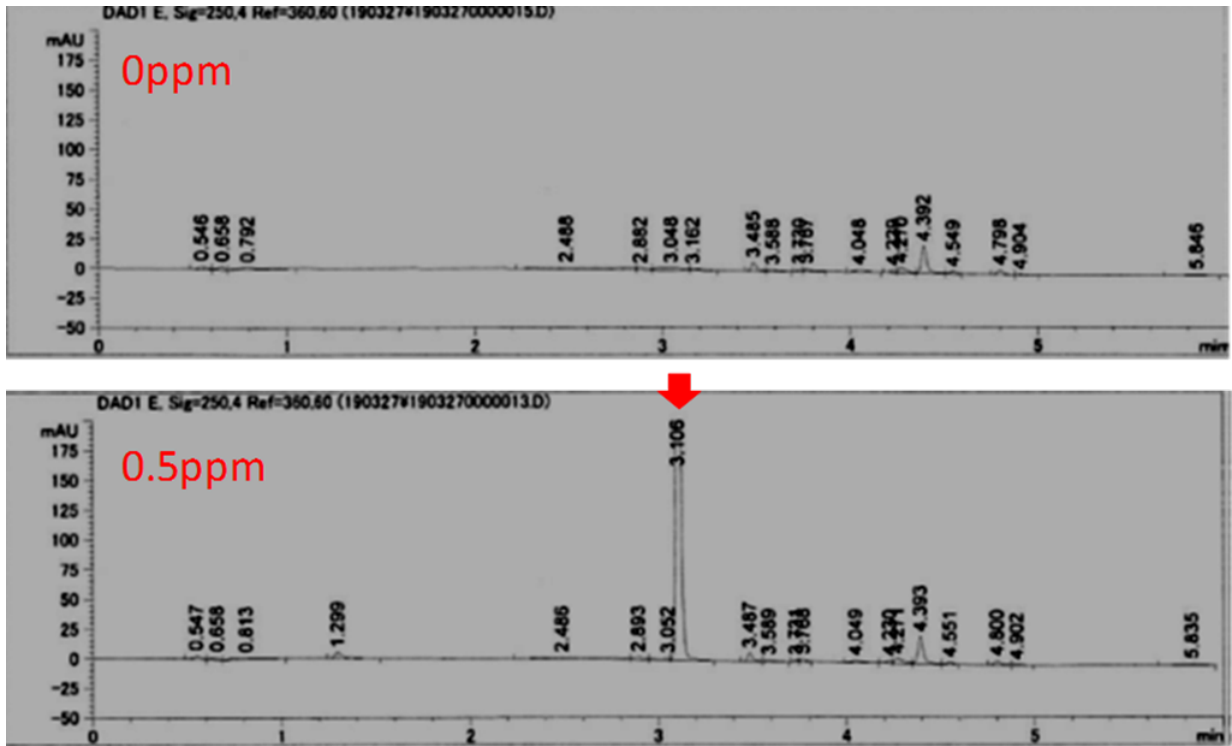


図 7 7 検量線サンプル中のベンジリデンアニリンのピーク

次に、塗膜中のベンジリデンアニリンを分析したところ、ベンジリデンアニリンのピークは検量線サンプルと同じ 3.1 分付近に出現した (図 7 8)。

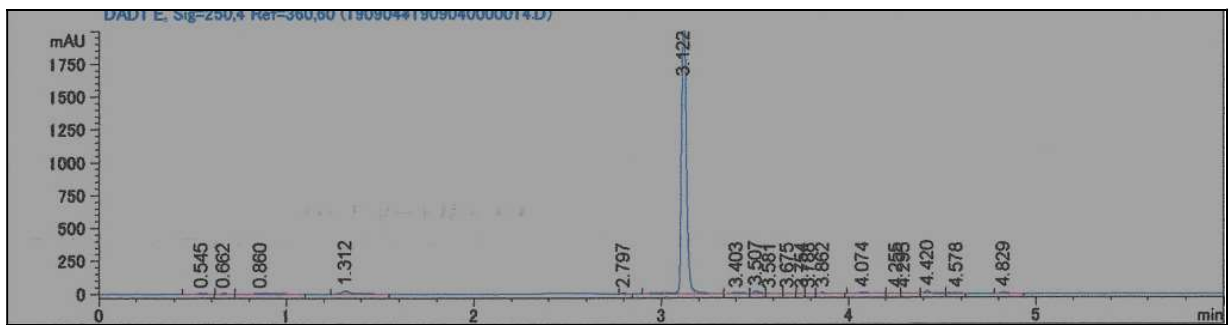


図 7 8 塗料中ベンジリデンアニリンのピーク

続けて、塗膜中のベンジリデンアニリンの定量分析を実施した。検量線は直線性を示し相関係数は 0.999 以上であることとした。また塗膜の測定は未浸漬のものと劣化させた塗膜の 2 種を測定した。測定は繰り返し数 3 回で実施し、測定のはらつきは 5% 未満とした (表 2 6)。

表 2 6 ベンジリデンアニリン検量線サンプル測定結果と塗膜中定量分析結果

検量線濃度	面積	測定 サンプル	塗膜中比率 (%)
0.005	4.69	未浸漬塗 膜塗膜	26
0.01	28.65	劣化塗膜	24
0.05	147.66		
0.1	288.16		
相関係数	0.9993		

測定の結果、ベンジリデンアニリンの検出値は未浸漬と劣化させた塗膜との間に大差なく、分析のばらつきは0.1%であった。

以上の結果から、劣化させた塗膜は加水分解が均一に起こり、塗膜中のベンジリデンアニリンの含有率も初期からほとんど変化しないことが分かった。よって、この結果からも3年以上の長期防汚性は維持できるものと判断した。

8. 8 実証実験

8. 8. 1 実証実験用塗料の「深江丸」への塗装

塗料試作-2から、実証実験試験用塗料を選択し、11月にドックした神戸大学練習船「深江丸」の船体の一部に塗装を実施し、実証実験を実施した。実証試験を実施した「深江丸」の概要を表に示す(表27)。実証試験には下の表28の5種の配合を選択した。

表 2 7 深江丸概要

総トン数	449トン(国際674トン)
全長	49.95m
幅	10.0m
深さ	6.10/3.75m
喫水	3.20m
航行区域	近海区域(GMDSS A2水域)
主機関	ディーゼル 1,100kw×1基

表 2 8 「深江丸」に塗装した実証実験試験用塗料

塗料 No.	PT1	PT2	PT3	PT4	PT5
加水分解型アクリル樹脂 G	+			+	
加水分解型アクリル樹脂 J		+			
加水分解型アクリル樹脂 K			+		
加水分解型アクリル樹脂 L					+
併用樹脂 B	+	+	+		+
色顔料	+	+	+	+	+
体質顔料 H(重量%)				20	
産生菌(重量%)				5	
定着剤(重量%)	30				15
塗料試作-2 配合 No.	6	7	9	12	13

空欄：配合無

候補塗料は塗料試作-2で作製した塗料のうち、塗料 No. 6、7、9、12、13を選択し実証実験を行った。実船に塗装した際の加水分解型アクリル樹脂差の有無を確認すること、体質顔料 H および産生菌を用いることによる防汚性への影響を確認すること、また定着剤の量差の影響を確認することを実験目的とし実験を行った。この実験により、船舶用塗料としての最適配合を得ることが可能である。

実証実験は2019年11月18日、修繕ドック入りした神戸大学練習船「深江丸」にて行った。通常の修繕ドックの作業工程に則り、最終外板部の防汚塗料が塗装された上に実証試験用の塗料を塗装した。塗装した場所は船体の左舷中央部に1か所（水面下約30cm）に実施した。実証試験用の塗料は刷毛で塗装した。塗装範囲は縦30cm×横10cmで実施した（図79～84）。

塗装場所の選定に関しては、深江丸が大学内の岸壁には右舷付で着岸することから、着岸時のダメージを避けることができ、なおかつ本船上からの水中カメラによる調査も容易な左舷中央部を塗装場所とした。

塗装後、1日経過時点での塗膜の様子を確認したが、塗装直後と変わらず、問題なかった。

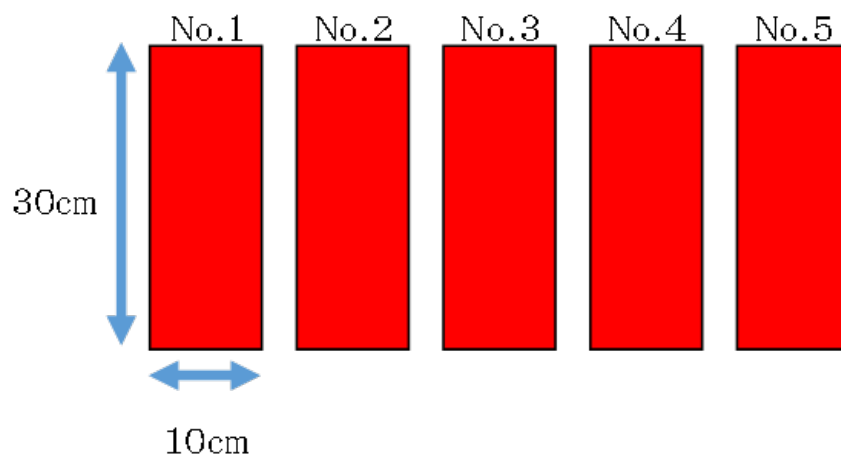


図 7 9 「深江丸」の外板部に塗装した試験用塗装区画



図 8 0 「深江丸」の外板部（実証試験用塗料塗装前）



図 8 1 実証試験用塗料塗装区画



図 8 2 実証試験用塗料塗装準備（養生テープ貼り付け）



図 8 3 実証試験用塗料塗装直後



図 8 4 実証試験用塗料塗装 1 日後

8. 8. 2 実証実験試験用塗料の実船での評価

神戸大学練習船「深江丸」の出渠から1か月後の実船試験用塗料の塗膜状態の確認を水中カメラにより実施した。出渠から2か月目での調査では塗膜に特に異常は見られなかった。また、1か月後は生物の付着は見られなかったが、2か月後はスライムの付着が少しあったが防汚性は良好だった(図85～86)。

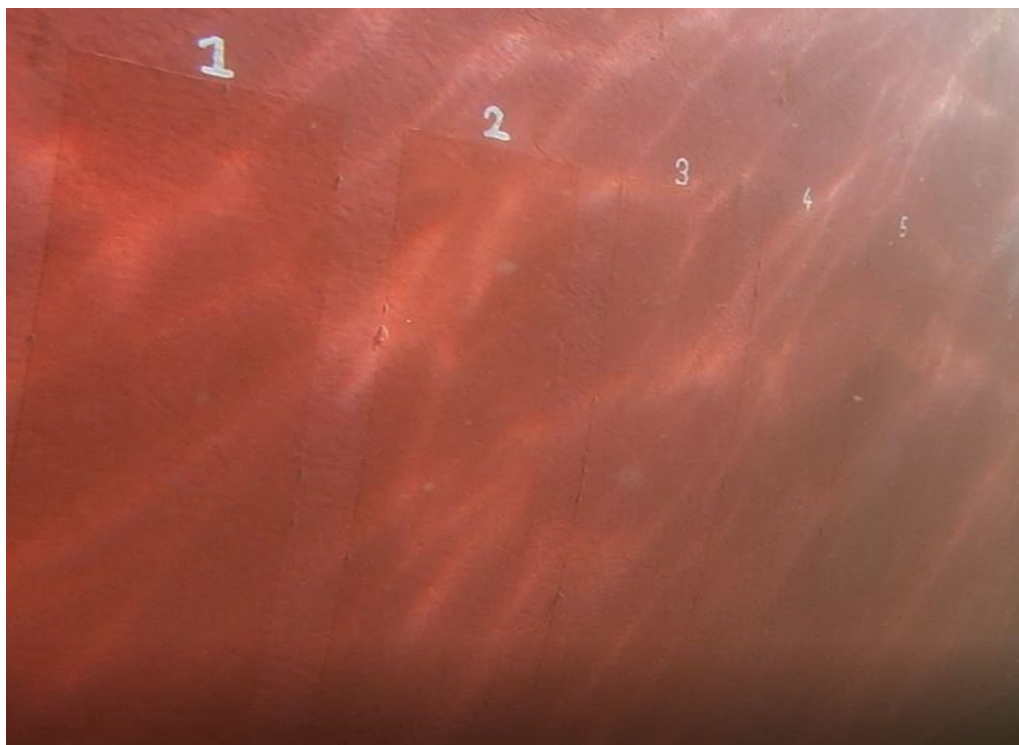


図85 水中カメラによる観察 1か月後



図8.6 水中カメラによる観察 2か月後

9. 令和元（2019）年度の実施内容のまとめ

令和元年度は、2018年度の成果をもとに試作した塗料の防汚性評価試験、摩擦抵抗試験、塗料・塗膜物性評価試験および長期防汚性予測試験を実施し、船底防汚塗料に必要な性能評価を実施した。性能評価を実施した塗料の中から防汚性、物性良好な塗料を選択し、実証試験を実施した。以下に各項目の実施内容を簡単にまとめた。

1) 塗料の設計

平成30年度に実施した、実証予備試験結果からベース樹脂はアクリル樹脂Hおよび、加水分解型アクリル樹脂Gを用いることにした。

また、バイオゼリー生育検討において、一度、脱落したバイオゼリーの再生が十分でないことが分かった。よって、今年度、産生菌を安定して定住させるための検討を実施し、体質顔料Hを配合することにより、ゼリーの生育量が増量し、ゼリー形成の再生を繰り返す配合を得た。以上の結果から最もバイオゼリー形成能に優れた塗料設計を行うことができた。

2) 塗料試作－2

平成30年度に実施した結果、および塗料設計の結果から、13種類の塗料を試作することができた。定着剤はベンジリデンアニリンでその量は2種類検討した。産生菌はSHY

1-1を用い、塗料への添加の際には塗料中の有機溶媒に対する影響を少なくするために体質顔料Hに吸着し、配合した。バインダーは防汚性が良好な加水分解型アクリル樹脂Gを中心に配合し、その他に組成の似た加水分解型アクリル樹脂3種および、比較として、アクリル樹脂Hを用いて実施した。配合の結果、実証実験で使用可能な配合を得ることができた。

3) 産生菌製造のスケールアップ検討

これまでの手法で得たドライ化菌体は塗料中での生菌数が低いことが問題であった。今年度、検証の結果、生菌数が低い原因は保護剤であることがわかった。よって、保護剤を用いず菌体を体質顔料Hに吸着させ、その後ドライ化することで塗料中の生菌数を向上することが可能になった。本手法では菌体はIR-5と比較してSHY1-1の生菌が多いことも確認できた。

また、これまでドライ菌体を得るために真空凍結乾燥でドライ化を実施していたが手間がかかる上に一度に得られる菌体数は少量であった。しかし、本手法では通風でドライ化できることから簡便になおかつ多量に菌体を得ることが可能になった。よって工業的な利用が可能になったといえる。

4) 防汚性評価試験

塗料試作-2で作製した塗料を用いて防汚性評価試験を行った。5か月間防汚性評価を実施したところ、配合による差異が見られ、良好な配合を得ることができた。

5) 摩擦抵抗評価試験

これまでの知見から摩擦抵抗はベース樹脂の性能に依存することが分かっている。

評価は塗料試作-2で作製した塗料のうち、神戸筏、臨海研究所筏とともに防汚性良好な塗料の中から候補を選定することとした。塗料試作-2で防汚性良好な塗料には加水分解型アクリル樹脂を用いており、その樹脂種は4種で、これら樹脂の摩擦抵抗に差が無いことをこれまで弊社が塗料開発を行う際に計測し、確認している。よって、防汚性良好な配合の中から加水分解型アクリル樹脂Gがベース樹脂の塗料No.6を選択し、摩擦抵抗の測定を実施した。

結果は弊社の標準型防汚塗料と比較して、12.4%の摩擦抵抗低減効果あることが分かった。

6) 塗料・塗膜物性評価試験

塗料試作-2で作製した塗料を用いて塗料・塗膜の物性評価試験を実施した。結果は、作製した塗料のうち1種が密着性試験で性能が十分でないものが見られたが、そのほかは十分な性能を保持していることが分かった。

7) 長期防汚性予測

塗料試作－2の中で最も良好と思われる No.6 の試作塗料（実証実験に供した PT No. 1 塗料）の劣化塗膜を作製し、塗膜表面を観察したところ、加水分解層が見られず均一な状態であった。これは海水浸漬をしない塗膜と同じ結果であった。続けて、塗膜中のベンジリデンアニリンの定量分析を実施したところ、劣化させた塗膜と浸漬塗膜の間に大差なかった。

以上の結果から、劣化塗膜は加水分解が均一に起こり、塗膜中のベンジリデンアニリンの含有率も初期からほとんど変化しないことが分かった。よって、3年以上の防汚性は維持できるものと判断した。

8) 実証実験

各検討の結果、定着剤としてベンジリデンアニリンを用い、ベースとなる樹脂は加水分解型アクリル樹脂を選択した。そこに添加剤として、それぞれに加水分解樹脂またはバイオゼリー産生菌を定住させるために配合した体質顔料Hおよび産生菌を配合した塗料を作製し、実船での実証試験を実施した。その結果、塗布直後および、塗布から1日後の塗膜状態は良好であった。就航から1か月の時点では生物付着は見られず、また、塗膜の状態も良好であった。2か月はスライムの付着が少しあったが防汚性は良好だった。

10. 目標の達成状況

令和元（2019）年度の目標を達成することができた。詳細は以下に記載する。

1) 塗料設計を行い、船底防汚塗料の製品化に必要な性能評価を実施する。

塗料試作は目標の10種に対し、3種多い13種類作製した。配合は次の点に着目し、実施した。まず、定着剤はベンジリデンアニリンを選択し、ベースとなる樹脂は加水分解型アクリル樹脂を配合した。比較として、アクリル樹脂を配合した塗料も作製した。

次に、防汚性を良好にする手段の1つとして、加水分解をより促進させ、塗膜表面への生物付着を阻害する目的で併用樹脂Bを配合すると防汚性向上が確認できた。また、もう1つの手段として、バイオゼリー形成量の増量と再生により、生物付着を阻害する目的で体質顔料Hと産生菌を配合したが、この配合での防汚性の向上は見られなかった。

作製した塗料の物性評価を実施したところ、塗料試作－2の No.1 以外は性能が十分であることが分かった。

摩擦抵抗については、弊社の標準型防汚塗料と比較して、12.4%の摩擦抵抗低減効果があり、目標としていた10%を達成した。

長期寿命予測については、塗膜の表面の観察結果と塗膜中のベンジリデンアニリンを定量分析した結果から、3年以上の防汚性は維持できることを確認した。

2) 塗料試作-2で作製した塗料での実証実験を行う。

塗料試作した13種塗料の中から防汚性、物性良好な塗料を5種選択し、実船（神戸大学練習船「深江丸」）での実証試験を実施した。その結果、就航後2か月の時点でスライムの付着はあったが、十分な防汚性能を維持していることが分かった。

1.1. 本事業の目標達成状況

- 1) 海生微生物を利用した防汚技術で、3年以上の防汚性能が期待できる塗料配合を得ることが出来た。
- 2) 摩擦抵抗を当社標準型船底防汚塗料より12、4%低減することが出来た。

1.2. 今後の予定

実証実験で作製した塗膜を継続評価し、防汚性や商品としての適性について確認し、最適配合を決定する。続けて、市場導入に向けて塗料をフェリー、バルカー(内航船)等に小規模の試験塗装を繰り返し実施し、半年から2年程度の防汚性・燃費低減効果の実証試験を行う。並行して国内外の法規制対応を実施しその後、外航船へと適用拡大するための検証を行い、それぞれ市場導入を目指す。

「この報告書は BOAT RACE の交付金による日本財団の助成金を受けて作成しました」

(一社)日本船用工業会

〒105-0001

東京都港区虎ノ門一丁目13番3号 (虎ノ門東洋共同ビル)

電話 : 03-3502-2041 FAX: 03-3591-2206

<http://www.jsmea.or.jp>