

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4599580号

(P4599580)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int. Cl.	F 1
GO 1 N 1/28 (2006.01)	GO 1 N 1/28 X
GO 1 N 1/36 (2006.01)	GO 1 N 1/28 Y
GO 1 N 21/31 (2006.01)	GO 1 N 21/31 6 1 O Z

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-108334 (P2005-108334)	(73) 特許権者	501204525
(22) 出願日	平成17年4月5日(2005.4.5)		独立行政法人海上技術安全研究所
(65) 公開番号	特開2006-284529 (P2006-284529A)		東京都三鷹市新川6丁目38番1号
(43) 公開日	平成18年10月19日(2006.10.19)	(74) 代理人	100102211
審査請求日	平成20年2月8日(2008.2.8)		弁理士 森 治
		(72) 発明者	松岡 一祥
			東京都八王子市大塚94-11
		(72) 発明者	勝又 健一
			東京都小平市小川町1-2586-8
		(72) 発明者	小島 隆志
			東京都杉並区松ノ木1-12-20 松の
			木住宅6185
		(72) 発明者	山根 健次
			大阪府枚方市津田元町2-2-17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 船底防汚塗料の溶出試験装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エージング液を貯留するようにしたエージング槽と、エージング槽の上部に配設し、船底防汚塗料を塗布した複数の試料を並べて装着することができるようにした試料保持部と、試料を装着した試料保持部を各試料保持部の鉛直軸を中心として回転駆動する回転駆動手段と、該試料保持部材を昇降させる昇降手段と、エージング槽の内部に配設し、試料保持部に装着した各試料に対応する位置に溶出試験用容器を設置できるようにした溶出試験用容器設置部材とからなることを特徴とする船底防汚塗料の溶出試験装置。

【請求項 2】

エージング槽に貯留したエージング液を、エージング槽と金属イオン吸着フィルタを配設した濾過装置との間で循環させるようにしたことを特徴とする請求項 1 記載の船底防汚塗料の溶出試験装置。

【請求項 3】

船底防汚塗料の溶出試験装置全体を恒温室内に収容するようにしたことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の船底防汚塗料の溶出試験装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、船底防汚塗料の溶出試験装置に関し、船底防汚塗料を塗布した複数の試料についての溶出試験を、同時に、かつ、効率よく行うことができるようにした船底防汚塗料

の溶出試験装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、船底防汚塗料の溶出試験は、ASTM D 6442に準拠して、以下の手順で行うようにしていた。

(1) 船底防汚塗料を塗布した試料をエージング液を貯留したエージング槽に所定時間浸漬する。

(2) 試料をエージング槽から取り出して溶出試験用容器に移動し、溶出試験を行う。この場合、以下の作業を行う。

1) 予め作成しておいた人工海水を溶出試験用容器に入れる。

10

2) 試料から水滴が落ちないことを確認する(約10秒待つ)。

3) 試料を試料保持部に装着し、溶出試験用容器に挿入する。

4) 試料を装着した試料保持部をその鉛直軸を中心として回転駆動する。

5) 各々の試料について、1)～4)を繰り返す。

(3) 所定の時間経過後、試料を取り出し、溶出試験用容器を回収する。

(4) 溶出試験用容器内の人工海水(溶出液)を規定量、分析容器に注入し、分析を行う。

(5) さらに、必要に応じて、(1)～(4)を繰り返す。

【0003】

ところで、上記従来の船底防汚塗料の溶出試験方法は、試料のエージング槽と溶出試験用容器との間の移動や試料の試料保持部への装著作業を、その都度、試験員が行う必要があり、このため、試料の数が数個程度と少ない場合は、特に支障は生じないが、試料の数が多場合は、時間等の管理が困難となり、正確な試験結果が得られないという問題があった。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記従来の船底防汚塗料の溶出試験方法の有する問題点に鑑み、船底防汚塗料を塗布した複数の試料についての溶出試験を、同時に、かつ、効率よく行うことによって、正確な試験結果が得られるようにした船底防汚塗料の溶出試験装置を提供することを

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的を達成するため、本発明の船底防汚塗料の溶出試験装置は、エージング液を貯留するようにしたエージング槽と、エージング槽の上部に配設し、船底防汚塗料を塗布した複数の試料を並べて装着することができるようにした試料保持部と、試料を装着した試料保持部を各試料保持部の鉛直軸を中心として回転駆動する回転駆動手段と、該試料保持部を昇降させる昇降手段と、エージング槽の内部に配設し、試料保持部に装着した各試料に対応する位置に溶出試験用容器を設置できるようにした溶出試験用容器設置部材とからなることを特徴とする。

40

【0006】

この場合において、エージング槽に貯留したエージング液を、エージング槽と金属イオン吸着フィルタを配設した濾過装置との間で循環させるようにすることができる。

【0007】

また、船底防汚塗料の溶出試験装置全体を恒温室内に収容するようにすることができる。

【発明の効果】

【0008】

本発明の船底防汚塗料の溶出試験装置は、エージング液を貯留するようにしたエージング槽と、エージング槽の上部に配設し、船底防汚塗料を塗布した複数の試料を並べて装着

50

することができるようにした試料保持部と、試料を装着した試料保持部を各試料保持部の鉛直軸を中心として回転駆動する回転駆動手段と、該試料保持部を昇降させる昇降手段と、エージング槽の内部に配設し、試料保持部に装着した各試料に対応する位置に溶出試験用容器を設置できるようにした溶出試験用容器設置部材とからなることから、船底防汚塗料を塗布した複数の試料を試料保持部に装着した状態で、エージング槽におけるエージング処理及び溶出試験用容器における溶出試験を行うことができ、このため、船底防汚塗料を塗布した複数の試料についての溶出試験を、同時に、かつ、効率よく行うことによって、試料の数が多い場合でも、時間等の管理が容易で、正確な試験結果を得ることができる。

【 0 0 0 9 】

10

また、エージング槽に貯留したエージング液を、エージング槽と金属イオン吸着フィルタを配設した濾過装置との間で循環させるようにすることにより、エージング槽に貯留したエージング液を金属イオンを含まない清浄な状態に維持することができ、正確な試験結果を得ることができる。

【 0 0 1 0 】

また、船底防汚塗料の溶出試験装置全体を恒温室内に収容するようにすることにより、エージング槽におけるエージング処理及び溶出試験用容器における溶出試験を、容易に所定の恒温状態に維持して行うことができ、正確な試験結果を得ることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

20

以下、本発明の船底防汚塗料の溶出試験装置の実施の形態を、図面に基づいて説明する。

【 0 0 1 2 】

図 1 ～ 図 4 に、本発明の船底防汚塗料の溶出試験装置の一実施例を示す。

この船底防汚塗料の溶出試験装置は、エージング液 W を貯留するようにしたエージング槽 1 と、このエージング槽 1 の上部に配設し、船底防汚塗料を塗布した複数の試料 T を並べて装着することができるようにした試料保持部 2 と、試料 T を装着した試料保持部 2 を各試料保持部 2 の鉛直軸を中心として回転駆動する回転駆動手段 3 と、この試料保持部 2 を昇降させる昇降手段 4 と、エージング槽 1 の内部に配設し、試料保持部 2 に装着した各試料 T に対応する位置に溶出試験用容器 C を設置できるようにした溶出試験用容器設置部材 5 と、エージング槽 1 内に貯留したエージング液 W の攪拌手段 8 とから構成するようにしている。

30

【 0 0 1 3 】

この場合において、エージング槽 1 等の船底防汚塗料の溶出試験装置の構成部材は、エージング槽 1 に貯留したエージング液 W 及び溶出試験用容器 C に入れた溶出試験液 W 0 に、分析時のノイズとなる余計な金属イオンが溶出ししない材質、具体的には、合成樹脂材料、木材、ステンレス鋼等を用いて構成するようにする。

【 0 0 1 4 】

試料保持部 2 は、装着する試料 T の個数に対応した本数、本実施例においては、 $5 \times 4 = 20$ 本の管状の試料保持部 2 を、上蓋 20 a に、軸受 20 d を介して、回転可能に軸支し、エージング槽 1 の上面を覆うことができる下蓋 20 b に形成した透孔 20 e を通ってエージング槽 1 内に延出し、その下端に、船底防汚塗料を塗布した円筒状の試料 T を装着することができるようにしている。

40

上蓋 20 a 及び下蓋 20 b は、管状の摺動部材 20 c により連結、一体化され、摺動部材 20 c を介して、昇降手段 4 を構成するエージング槽 1 の四隅に立設したガイド部材 43 に沿って、昇降可能に支持されている。

これにより、複数の試料 T を装着した試料保持部 2 のすべてを同時に昇降できるようにしている。

【 0 0 1 5 】

試料 T を装着した試料保持部 2 を各試料保持部 2 の鉛直軸を中心として回転駆動する回

50

転駆動手段 3 は、上蓋 20 a に設置したモータ 31 の回転駆動力を、タイミングベルト等の伝動手段 32 を介して、試料保持部 2 の上端に配設したプーリ 33 に伝達し、複数の試料 T を装着した試料保持部 2 のすべてを同時に回転駆動できるように構成している。

【0016】

試料保持部 2 を昇降させる昇降手段 4 は、ホイス 41 と、試料保持部 2 を設けた上蓋 20 a を吊り下げる索条 42 と、エージング槽 1 の四隅に立設したガイド部材 43 とからなり、複数の試料 T を装着した試料保持部 2 のすべてを同時に昇降できるように構成している。

【0017】

エージング槽 1 の内部に配設した溶出試験用容器設置部材 5 は、図 4 に示すように、溶出試験用容器 C の下面を支持する棧状の支持台 51 と、溶出試験用容器 C の水平方向の位置を規制する格子棒状の保持棒 52 とからなり、試料保持部 2 に装着した各試料 T に対応する位置に溶出試験用容器 C を設置できるように構成している。

と周囲の

【0018】

エージング槽 1 内に貯留したエージング液 W の攪拌手段 8 は、エージング液 W の循環装置とともに、エージング槽 1 内に貯留したエージング液 W が均質となるように、エージング液 W がエージング槽 1 内で循環するように構成している。

【0019】

また、この船底防汚塗料の溶出試験装置においては、エージング槽 1 に貯留したエージング液 W を、ポンプ P を備えた循環路（循環装置）6 を介して、エージング槽 1 と金属イオン吸着フィルタ及び活性炭濾過フィルタを配設した濾過装置 7 との間で循環させるようにしている。

これにより、エージング槽 1 に貯留したエージング液 W に含まれる金属イオン、具体的には、試料 T からエージング処理を行うことによってエージング液 W 中に溶出した銅イオンを、濾過装置 7 の金属イオン吸着フィルタにより吸着し、エージング液 W を一定水準の性状（銅イオン濃度：200 ppb 以下）に保つことができるとともに、懸濁汚れを濾過装置 7 の活性炭濾過フィルタによって除去し、エージング液 W を清浄な状態に維持することができる。

【0020】

また、この船底防汚塗料の溶出試験装置においては、船底防汚塗料の溶出試験装置全体を恒温室 R 内に収容するようにしている。

これにより、エージング槽 1 におけるエージング処理及び溶出試験用容器 C における溶出試験を、容易に所定の恒温状態に維持して行うことができ、正確な試験結果を得ることができる。

なお、エージング槽 1 に、別途、温度調節装置を配設することもできる。

【実施例 1】

【0021】

以下、この船底防汚塗料の溶出試験装置を、より具体的な実施例に基づき説明する。

1. 機器関係

(1) 試料 T

試料の形状：直径 135 mm の円筒状有底、蓋付き 高さ 190 mm

材質：ポリカーボネート製

塗布面積：100 又は 200 cm²

膜厚：100 μm 以上

乾燥工程：23 ~ 27 °C ・ 7 日間自然乾燥

試料の数：各塗料各々 3 + Blank（未塗布）1 + F A A 分析用 spike（銅 50 ppb 調液）1

(2) エージング槽 1

材質：木製（21 mm 合板で接液部はウレタンニス仕上げ）

10

20

30

40

50

容量：1 2 0 0 L

温度調節装置：恒温室 R 内を一定温度に保つことによる恒温システム（温度調節に伴うコンタミがエージング槽 1 に貯留したエージング液 W に混入することを防止できる。）

水質の保全：3 ～ 4 回 / 日で入れ替わる程度の流量で、エージング槽 1 に貯留したエージング液 W を、エージング槽 1 と金属イオン吸着フィルタ及び活性炭濾過フィルタを配設した濾過装置 7 との間で循環させる。

攪拌：通水による自然循環（攪拌手段 8 を併用）

（ 3 ） 試料保持部 2

試料の着脱：試料一括ホイス方式

最大試料装着可能数：2 0 個

10

試料保持部の直径（シリンダ径）：6 5 m m

攪拌回転速度：6 0 ± 5 r p m

（ 4 ） 溶出試験用容器 C

容器：ガラス製ビーカー 2 L（銅イオンの表面付着により濃度低下がないこと）2 0 個

（ 5 ） 分注容器

容器：ポリエチレン製 2 0 0 m L 蓋付き容器 2 0 個

（ 6 ） 計測機器

塩分濃度計（エージング液管理用）

温度センサ（エージング液管理用）

p H センサ（エージング液管理用）

20

原子吸光光度計（溶出試験銅イオン濃度測定用及びエージング液管理用）

【 0 0 2 2 】

2 . 試験条件

（ 1 ） エージング処理

エージング液：イオン交換水にアクアマリンを適宜調合した人工海水

温度：温度調節装置で水温を 2 5 ± 1 に維持する。

塩分濃度：電子式塩分濃度計及び屈折率塩分濃度計を併用して所定の濃度（3 3 ～ 3 4 g / L）に維持する。なお、蒸発による濃度上昇にはイオン交換水を適宜補充することにより調整する。

p H（酸性度）：金属イオン吸着フィルタによるエージング液のアルカリ化と空気中の C O₂ 吸収による酸性化とのバランスをとるため、溶出試験用濃塩酸又は水酸化ナトリウムを添加して、p H を 7 . 9 ～ 8 . 1 に維持する。

イオン汚れ：金属イオン吸着フィルタにより一定水準の性状（銅イオン濃度：2 0 0 p p b 以下）に維持する。

懸濁汚れ：活性炭濾過フィルタによって除去

（ 2 ） 溶出試験

溶出試験液：人工海水（塩素イオン濃度 3 3（3 2）～ 3 4 p p t の純水により製造、p H：7 . 9 ～ 8 . 1）

温度：2 5 ± 1 に維持する（試験開始の前日までに恒温室 R（2 5 にセット）内に 1 . 5 L の溶出試験液（2 0 個分）を入れて保管する。試験中は温度の安定したエージング液 W 中に溶出試験用容器 C を介して浸漬けすることによって温度は保持される。）。 40

【 0 0 2 3 】

3 . 試験方法

（ 1 ） 試験準備

1）エージング槽 1 にエージング液 W を所定量（約 1 2 0 0 リットル）満たす。

2）恒温室 R の空調により、エージング液 W を所定の温度に保ち（空調後、エージング液 W の温度が所定に達するまで約 2 日必要）、金属イオン吸着フィルタ及び活性炭濾過フィルタを配設した濾過装置 7 を通しながら循環させる。なお、系全体の循環路は、試験結果に影響を与えるおそれがあるため、試験中は固定する。また、エージング液の酸性化促進と水はね防止のため循環帰水は空気泡混入端末とする。

50

- 3) 試料 T 20 個を取り付ける。試料 T の内部には水圧変形防止のため水を張っておく。
- 4) 溶出試験用容器 C を設置しない状態で、昇降手段 4 により、試料 T を装着した試料保持部 2 を降下させ、試料 T をエージング液 W に浸漬し、エージング処理を開始する (図 2 参照)。
- 5) 回転駆動手段 3 を停止した状態で所定の時間浸漬する (最初は 1 日)。
- 6) 溶出試験用容器 C を溶出試験用塩酸溶液で酸洗いし、溶出試験液 W 0 を 1535 ± 15 g 分注 (20 個分) し、恒温室 R 内に並べる。同時に 200 mL 分注容器 20 個も酸洗いする。

(2) 本試験 (試験開始)

10

1) 回転駆動手段 3 を駆動して、溶出試験時間の 1 % に相当する時間 (15 分の場合 9 秒間) 試料 T を溶出試験と同条件で回転させ、回転させながら昇降手段 4 により、試料 T を装着した試料保持部 2 を所定の位置まで上昇させ、試料 T をエージング液 W から引き上げる。この操作 (回転による乱流効果) によって、試料 T の塗装表面周辺に形成された高濃度イオン溶解水をエージング槽 1 内に落とすことができる (リンスと同等の効果)。

2) 滴が切れたことを確認後、予め (1) の 6) で準備した溶出試験液 W 0 の入った溶出試験用容器 C を溶出試験用容器設置部材 5 に素早く設置する (通常、2 人の試験員で行う)。

3) 溶出試験用容器 C に入れた溶出試験液 W 0 に試料 T を一括で浸漬した後、回転駆動手段 3 を駆動して、試料 T を回転させる (図 3 参照)。

20

4) 一定時間 (当初の 2 週間は 15 ~ 30 分、その後は 60 分、計測結果を見ながら 200 ppb を越えないように決定する。) 回転後、回転を止め、昇降手段 4 により、試料 T を装着した試料保持部 2 を所定の位置まで上昇させ、試料 T を溶出試験液 W 0 から引き上げる。

5) 溶出試験液 W 0 の入った溶出試験用容器 C を素早く取り出して棚に並べる。

6) 次の試験に備えるため、昇降手段 4 により、試料 T を装着した試料保持部 2 を降下させ、試料 T をエージング液 W に浸漬し、エージング処理を開始する。

7) 溶出試験液 W 0 の入った溶出試験用容器 C を恒温室 R から外部に出し、 205 ± 2 g の試験液を酸洗い済の分注容器に分注する (20 個分)。

8) 溶出試験用硝酸 0.5 mL (約 pH 2.0) をピペットマンによって分注容器に注入した後、分注容器の蓋をしてシェイクし、10 分以上経過後、分析室に持参する。

30

9) 1) ~ 8) を所定の試験時間サイクルで繰り返す。

(3) 試験日

1、3、7、10、14、21、24、28、31、35、38、42、45 日経過後の 13 条件

(4) 分析

原子吸光光度計の取り扱い手順に則り、検量用試料で検量線を引いた後、分注容器に入れた試験液 (20 個) を原子吸光に吸わせ、銅溶出濃度を測定する (濃度測定後、再度、検量線のチェックを行う)。

また、銅イオンの錯体 (ピリチオン) を試験液から取り除く (濃縮する) 固相抽出 (化学結合型シリカゲル・ポラスポリマー・アルミナ・活性炭等の固定相 (固相) を用いながら複雑な組成を示す試料中から特定の目的成分のみを選択的に抽出し、分離・精製を行っていく手法のことをいう。充填型固相カートリッジとして、あるいは、ディスク型固相固相として市販されている。従来から用いられているカラムクロマトグラフィーも広義の上では固相抽出法の一つであるといえる。) は試験対象としないが、バックグラウンドの資料とするため、カップーピリチオンを濃縮するとされる C18 WAT カラムパックを 1 セット (50 個) 準備し、簡易的な方法である注射器 (20 mL) によって固相抽出した透過液を原子吸光に吸わせ、銅濃度の低下 (固相抽出によってカップーピリチオンが取り除かれれば試験液の銅イオンの総量は減ぜられる。) を比較検討する (試料 T 20 個分行う)。

40
50

る。

(5) 評価方法

各試験時間におけるGF - AASによる銅の定量分析、目視及び塗膜厚みで評価する。

銅濃度： $C_{Cu} (mg / litre) = D.F (Dilution Factor) : 10 mL / sample volume$

銅溶出速度： $R (mg / cm^2 / day) = (C_{Cu} \times V \times D) / (T \times A) = C_{Cu} \times 0.18 : for 200 cm^2 paint area$

累積溶出速度： $R (mg / cm^2) = R1 + 2 (R3) + 4 (R7) + 3 (R10) + 4 (R14) + 7 (R21) + 3 (R24) + 4 (R28) + 3 (R31) + 4 (R35) + 3 (R38) + 4 (R42) + 3 (R45)$

R_n : release rate for sampling date

(6) 試薬等

Blank、50ppb標準試料(又はspike)、試料T(n=3)の1セット

水：D1193レベル(純水製造器にて製造)

人工海水：D1141規定(又は塩分33~34ppt、pH7.9~8.1に調製)

銅標準試料：1000ppmA A標準

硝酸：試薬・高純度品(500mL×4本)

塩酸：試薬・高純度品(500mL×8本)

水酸化ナトリウム：試薬・高純度品(アクアマリンで代用可)

固相抽出パック(SPE)：C18WAT50個

フィルタ：活性炭フィルタ、キレートイオン交換フィルタ(1セット/試験)

【0024】

以上、本発明の船底防汚塗料の溶出試験装置について、その実施例に基づいて説明したが、本発明は上記実施例に記載した構成に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲において適宜その構成を変更することができるものである。

【産業上の利用可能性】

【0025】

本発明の船底防汚塗料の溶出試験装置は、船底防汚塗料を塗布した複数の試料についての溶出試験を、同時に、かつ、効率よく行うことによって、正確な試験結果が得られることから、船底防汚塗料の溶出試験の用途に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の船底防汚塗料の溶出試験装置の一実施例を示す説明図である。

【図2】エージング処理の説明図である。

【図3】溶出試験の説明図である。

【図4】溶出試験用容器設置部材を示す説明図である。

【符号の説明】

【0027】

- 1 エージング槽
- 2 試料保持部
- 3 回転駆動手段
- 4 昇降手段
- 5 溶出試験用容器設置部材
- 6 循環路
- 7 濾過装置
- 8 攪拌手段
- C 溶出試験用容器
- P ポンプ
- R 恒温室
- T 試料

10

20

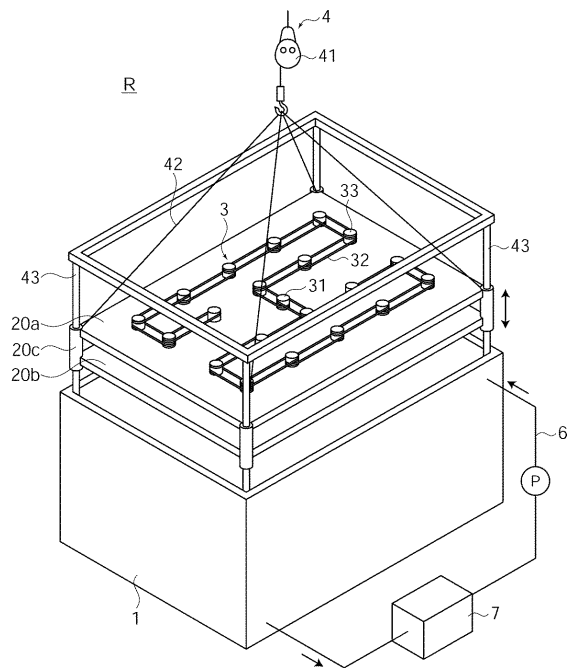
30

40

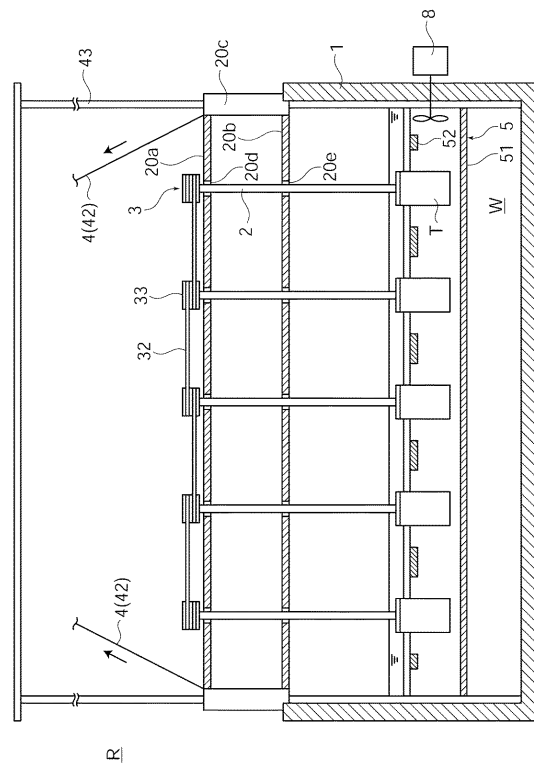
50

W エージング液
W 0 溶出試験液

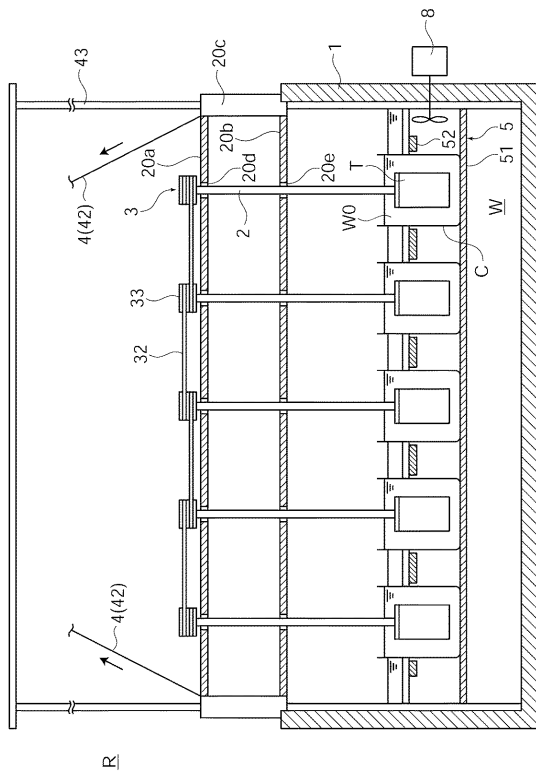
【図 1】



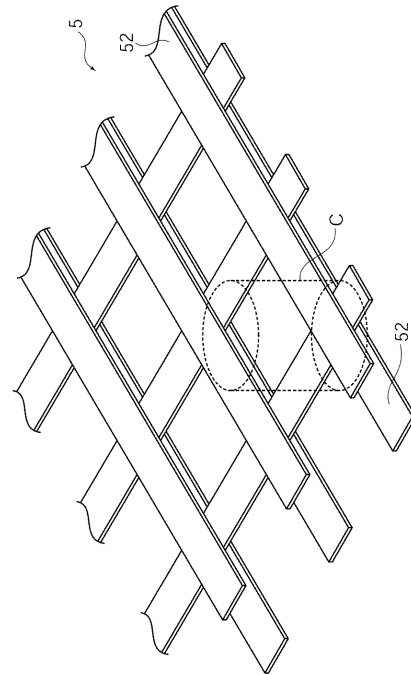
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

審査官 土岐 和雅

(56)参考文献 特開昭60-170673(JP,A)

特開平08-145874(JP,A)

実開平06-041832(JP,U)

特開平04-099961(JP,A)

特開平09-143402(JP,A)

山口良隆, 宮田修, 柴田俊明, 柴田清, 原正一, 高橋千織, 菅澤忍, 千田哲也, 熊倉陽, 山田康洋, 張野宏也, 竹本孝弘, 渡邊兼人, 船底塗料用防汚物質の海水中挙動の解明, 海上技術安全研究所研究発表会講演集, 日本, 2004年 6月29日, Vol.4th, 317-320

高橋一暢, 大八木義彦, 船底防汚塗料に関する研究 V 自己研磨型船底防汚塗料からの銅及びトリブチルスズ(TBT)の溶出挙動, 色材協会誌, 日本, 1988年 4月, Vol.61, No.4, 208-214

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N1/00~1/44、21/17~21/61、33/00~33/46、35/00~37/00、C09D1/00~10/00

JSTPlus(JDreamII)