

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 25 年 9 月 5 日 (2013.9.5)

【公開番号】特開 2012-7048 (P2012-7048A)

【公開日】平成 24 年 1 月 12 日 (2012.1.12)

【年通号数】公開・登録公報 2012-002

【出願番号】特願 2010-143067 (P2010-143067)

【国際特許分類】

C 0 9 D 201/00 (2006.01)

C 0 9 K 3/00 (2006.01)

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 171/02 (2006.01)

C 0 9 D 133/04 (2006.01)

C 0 9 D 163/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 D 201/00

C 0 9 K 3/00 Q

C 0 9 D 5/00 Z

C 0 9 D 171/02

C 0 9 D 133/04

C 0 9 D 163/00

【手続補正書】

【提出日】平成 25 年 6 月 21 日 (2013.6.21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

本発明の摩擦抵抗低減塗料は、水中において 2 次構造体を形成する水溶性高分子を含有している。このため、例えば、本発明の摩擦抵抗低減塗料を船体面に塗布すれば、船体の塗膜中の水溶性高分子により、塗膜表面近傍に水溶性高分子の 2 次構造体を形成することができる。この 2 次構造体により、開空間において、塗膜表面近傍における水による乱流の形成が顕著に抑制される。これにより、塗膜表面の近傍に渦が生じることを抑制して、摩擦抵抗を低減させることができる。

また、会合体とすることにより、同一分子間に働く比較的弱い結合力を摩擦抵抗低減に利用することが可能となる。

また、水溶性高分子が最大粒径 40 μm 以下の粒子として摩擦抵抗低減塗料に含有されている構成とすれば、摩擦抵抗低減塗料により形成された塗膜を平滑なものとしてでき、水溶性高分子が溶出した後の塗膜表面も平滑なものとしてすることが可能となる。これにより、塗膜面の粗度が高くなることにより摩擦抵抗が増大することを抑制できる。

また、水溶性高分子の含有量が 4 重量 % 以上 9 重量 % 以下である構成とすれば、水溶性高分子が溶出して形成された間隙により塗膜が崩壊することを防止しつつ、摩擦抵抗を低減させるために十分な水溶性高分子を溶出させることができる。

また、塗膜更新性樹脂を含有している構成とすれば、摩擦抵抗低減塗料により形成された塗膜の厚さが水中において経時的に減少することから、当該塗膜中の水溶性高分子を徐々に放出することができ、塗膜更新による防汚性も付与できる。さらに、例えば、摩擦抵抗低減塗料中に水溶性高分子以外の他の成分（例えば防汚塗料）をも配合すれば、当

該他の成分をも徐々に放出させることができる。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

【図1】表面溶出を模擬するための試験に用いた滲出実験装置の概略構成を示す概略図

【図2】図1の滲出実験装置を用いた実験結果を示すグラフ

【図3】壁面からの拡散により、水溶性高分子がバッファ領域に導入され抵抗低減が起きることを示すDNS計算結果のグラフ

【図4】壁面近傍の速度分布を計測する装置を説明するための図面代用写真

【図5】図4に示した装置により行った実験結果を示すグラフ

【図6】CFD計算(DNS計算)により、水溶性高分子溶液の滲出の模擬計算を実施した結果を示すグラフ

【図7】摩擦抵抗低減と分子量との相関を測定する測定装置の概略構成を示す説明図

【図8】水溶性高分子のZ平均分子量と摩擦抵抗低減率との関係を示すグラフ

【図9】水溶性高分子の重量平均分子量と摩擦抵抗低減率との関係を示すグラフ

【図10】水溶性高分子の分子量分布を示すグラフ

【図11】水溶性高分子の長さとの関係をDNS計算により求めた結果を示すグラフ

【図12】ポリエチレンオキシドにより形成される2次構造体の一例を示す模式図

【図13】ポリエチレンオキシドにより形成される2次構造体の一例を示す図面代用写真

【図14】水溶性高分子の2次構造体が船体表面において形成される渦構造を消すことにより摩擦抵抗を低減する機構の模式図

【図15】摩擦抵抗低減塗料により形成された塗膜から水溶性高分子が溶出する溶出メカニズムを模式的に示した説明図

【図16】実施例1の摩擦抵抗低減塗料により形成された塗膜からの水溶性高分子の溶出速度を評価した結果を示すグラフ

【図17】実施例2の摩擦抵抗低減塗料により形成された塗膜からの水溶性高分子の溶出速度を評価した結果を示すグラフ

【図18】実施例1の摩擦抵抗低減塗料の塗膜による摩擦抵抗低減効果を、二重円筒式抵抗測定装置を用いて評価した結果を示すグラフ

【図19】ポリエチレンオキシド粒子を含有する摩擦抵抗低減塗料が塗布された鋼板の塗装面の曝露試験前後の状態を示す図面代用写真

【図20】高精度摩擦抵抗計測装置の概略を説明する図面代用写真

【図21】高精度摩擦抵抗計測装置を用いて2mの平板について行った試験結果を示すグラフ

【図22】高精度摩擦抵抗計測装置を用いて抵抗測定を行った長さ8mの模型を底面側から示した図面代用写真

【図23】実施例1の摩擦抵抗低減塗料の塗膜から溶出したポリエチレンオキシドを含む水溶液を凍結乾燥させたものを示す図面代用写真

【図24】比較例1の摩擦抵抗低減塗料の塗膜から溶出した水溶性高分子を含む水溶液を凍結乾燥させたものを示す図面代用写真

【図25】実施例1の摩擦抵抗低減塗料(5%のポリエチレンオキシドを含有)について高精度摩擦抵抗計測装置による抵抗測定の実験結果を示すグラフ

【図26】実施例1の摩擦抵抗低減塗料(8%のポリエチレンオキシドを含有)について高精度摩擦抵抗計測装置による抵抗測定の実験結果を示すグラフ

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 0 】

(壁面からの溶液供給による摩擦抵抗低減)

塗膜表面からの水溶性高分子の溶出を模擬するために、図 1 に示した滲出試験実験装置を用いて、多孔質壁を有する水路から水溶性高分子溶液を滲出させ、抵抗の変化を測定した。その結果を図 2 に示す。

図 2 に示したとおり、多孔質壁の壁面から水溶性高分子溶液を滲出させることにより、摩擦抵抗低減効果が得られることを確認した。なお、図 2 に示した実験においては、水溶性高分子としてポリエチレンオキsidを用いた。

また、DNS 計算により、壁面からの拡散により水溶性高分子が壁面近傍のバッファ領域に導入され摩擦抵抗低減が起きることが示された。この DNS 計算により得られた結果を図 3 に示す。図 3 に示したとおり、壁面から水溶性高分子が滲出して拡散することにより、水溶性高分子がバッファ領域に導入され摩擦抵抗低減が起きることが示された。同図では、縦軸 R_D が摩擦抵抗低減率を示しており、横軸 x が滲出面の長さを示している。また、Newtonian が高分子なしの数値計算値、DNS が高分子ありの数値計算値、+ Experiment ($C_1 = 100\text{ppm}$) が実験結果値を示している。

x 軸は、滲出面の長さを表し、0 が滲出面の上流の部分で、流れが右側に行くようになっている。 y 軸は、滲出面より水溶性高分子を滲出させた場合の x 軸に示されている滲出面の長さの点での低減効果を表している。下流に行けば行くほど低減効果が上がるのは、水溶性高分子の蓄積効果により濃度が高くなるためである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 1 】

(レイノルズ応力が壁面近傍で減少することの実験結果と計算結果)

摩擦抵抗は以下の式で表される。

【数 1】

$$\tau = \mu \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} - \overline{\rho u' v'}$$

式中、

τ : 摩擦応力

u : 速度の平行成分

v : 速度の垂直成分

u' : u の変動成分

v' : v の変動成分

μ : 粘性係数

ρ : 密度 である。

第 2 項がレイノルズ応力 (主成分) である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

(水溶性高分子のサイズと摩擦抵抗低減効果、DNS計算)

図11は、上述したとおり実測結果との対応が良好な(図5、図6参照)精度の高いDNS計算を用いて、水溶性高分子の長さ(μm)と摩擦係数との関係とを求めた結果を示したものである。同図では、横軸が水溶性高分子の長さ(μm)を示し、縦軸が摩擦係数を示している。図11によれば、水溶性高分子を配合しない場合の摩擦係数の計算値(8.0×10^{-3})よりも低い摩擦係数を得ることすなわち摩擦抵抗低減を実現するには、その長さが50μm以上の水溶性高分子を用いる必要があることが示唆されている。なお、DNS計算は、水溶性高分子の配合量を100ppmとして行った。

このようにDNS計算の結果により、摩擦抵抗低減は、壁面(塗膜表面)近傍の乱流中の渦構造に直接作用するだけのサイズ(渦構造の幅と同程度の長さ50μm以上)の水溶性高分子が必要であることが分かった。しかし、50μm以上の長さを単高分子で実現することは不可能であることから、50μm以上の長さを得るには、水溶性高分子により2次構造体を形成することが必要となる。このような2次構造体を形成する水溶性高分子としては、ポリエチレンオキシド(明成化学工業株式会社製E100および住友化学株式会社製PEO18ZF)がある。また、ポリエチレンオキシドの他にポリエチレングリコールもある。

ポリエチレングリコール(polyethylene glycol、略称PEG)は、エチレングリコールが重合した構造をもつ高分子化合物(ポリエーテル)である。ポリエチレンオキシド(polyethylene oxide、略称PEO)も基本的に同じ構造を有する化合物であるが、PEGは分子量が50,000g/mol以下のもの(エチレングリコールの重合体)をいい、PEOはより高分子量のもの(付加重合体)をいう。両者は物理的性質(融点、粘度など)が異なり用途も異なるが、化学的性質はほぼ同じである。

図12は、ポリエチレンオキシドにより形成される2次構造体の一例を示す模式図であり、ポリエチレンオキシド鎖の酸素原子が、水との水素結合を介して、他のポリエチレンオキシド鎖の酸素原子と結合することにより、会合体を形成しているものを模式的に示したものである。また、図13は、ポリエチレンオキシドにより形成される2次構造体の一例を示す図面代用写真である。

Z平均分子量100万の水溶性高分子(理想長さ10μm)が互い違いに絡み合った場合を想定すると、2次構造体として50μmの水溶性高分子群を形成するためには、最低でも10本の水溶性高分子鎖が必要である。このことから、2次構造体としての分子量(群分子量)は、1000万以上であることが必要であると推測される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

(溶出速度の制御試験)

図15は、摩擦抵抗低減塗料により形成された塗膜から水溶性高分子が溶出する溶出メカニズムを模式的に示した説明図である。同図に示すように、鋼板11表面の塗膜12が水13と接すると、その表面層12Sに水13が染み込む。これにより表面層12Sの水溶性高分子14が水13により膨潤し、塗膜12の表面より溶出し2次構造体を形成する。

また、塗膜は塗料樹脂15の連続層に水溶性高分子14が分散されたものとして構成されている。このため、十分な強度を備えた塗料樹脂15により塗膜12を構成しないと、水3で水溶性高分子14が膨潤することにより塗膜12が崩壊してしまい、水溶性高分子14の溶出を制御することができなくなる。

また、水 1 3 が染み込むことにより塗膜 1 2 が崩壊しない範囲で、塗膜 1 2 中で 2 次構造体を形成させることもできる。

図 1 6 は、実施例 1 の摩擦抵抗低減塗料により形成された塗膜からの水溶性高分子の溶出速度を評価した結果を示すグラフである。水溶性高分子の溶出速度の評価は、鋼板上に乾燥した状態で約 200 μm の厚さとなる塗膜を形成し、20 の水中に浸漬し、水中に溶出した炭素量を測定することにより、水溶性高分子の濃度を評価することで行った。図 1 6 に示されているように、塗膜を浸漬した水中の水溶液濃度に急激な変化が生じていないことから、実施例 1 の摩擦抵抗低減塗料により形成された塗膜は、水溶性高分子の溶出速度が制御されていることが分かる。

図 1 7 は、実施例 2 の摩擦抵抗低減塗料により形成された塗膜からの水溶性高分子の溶出速度を評価した結果を示すグラフである。水溶性高分子の溶出速度の評価は、実施例 1 と同様の方法により行った。図 1 7 に示されているように、実施例 2 の摩擦抵抗低減塗料により形成された塗膜は、水溶性高分子の溶出速度が制御されていることが分かる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

図 2 1 は高精度摩擦抵抗計測装置を用いて 2 m の平板について行った試験結果を示すグラフである。同図では、横軸が時間の経過を示し、縦軸が摩擦抵抗低減率を示している。同図より、2 m の平板を用いた試験では、初期段階において最大で 21 % の摩擦抵抗低減効果を発揮することが分かる。なお、初回を除いて、各航走の最初の段階における摩擦抵抗低減率が大きいのは、各航走の間において、波が消えることを待つ間（波待ち）や、進行方向を転換する際、塗膜表面からポリエチレンオキシドが溶出することにより、塗膜表面付近のポリエチレンオキシド濃度が高くなることによる。試験を繰り返すに従って、摩擦抵抗低減効果が漸減するものの、持続的に約 2 % の摩擦抵抗低減効果が得られている。

また、CFD 計算によれば、実船スケール（船長 100 m）での船長長手方向のポリエチレンオキシドの濃度分布を推定すると、2 m の平板において得られた 2 % の摩擦抵抗低減効果は、実船における 14 % の摩擦抵抗低減効果に相当する。このことから、実施例 1 の摩擦抵抗低減塗料により船体に塗膜を形成すれば、海洋において十分な摩擦抵抗低減効果が得られることが示唆されている。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

図 2 2 は、高精度摩擦抵抗計測装置を用いて抵抗測定を行った長さ 8 m の模型を底面側から示した図面代用写真である。同図に示した 8 m 模型では、2 m の平板のように、同時に 2 つのものを下げるのではなく、同じ模型の外面に実施例 1 の摩擦抵抗低減塗料を塗布したもの、および対照として用いた上記市販塗料を塗布したもののそれぞれについて別に試験を行い、両者の抵抗の差により摩擦抵抗低減効果を評価した。これ以外の条件については、長さ 2 m の平板を用いた試験と同様の条件で試験を行った。

【表 3】

模型形状	船長 (m)	摩擦抵抗低減率 (%)
平板	2	6.6
船型	8	11.5

表 3 は、上述した長さ 2 m の平板模型および 8 m 船型模型について高精度摩擦抵抗計測装置を用いて行った試験により得られた摩擦抵抗低減率を示している。同表においては、試験開始から 2 . 5 時間 ~ 3 . 5 時間の間に行われた 4 回 ~ 9 回の航走を平均して得られた結果の平均値を抵抗低減として示している。

表 3 によれば、摩擦抵抗低減率が、船長 2 m では 6 . 6 % であるのに対し船長 8 m では 1 1 . 5 % となっており、船長が長くなるに従って摩擦抵抗低減率も大きくなること示されている。ポリエチレンオキシドの濃度が船尾側に行くにつれて大きくなる結果として、船長が長くなるに従って摩擦抵抗低減効果も大きくなったものと推定することができる。また、この実験結果は、長さ 2 m の平板における 2 % の摩擦抵抗低減効果が、実船における 1 4 % の摩擦抵抗低減効果に相当するとした C F D 計算の結果を支持している。C F D 計算によれば、船長 2 m で 6 . 6 %、船長 8 m で 1 1 . 5 % の摩擦抵抗低減効果は、船長 1 0 0 m では 1 8 . 4 % の摩擦抵抗低減効果に相当する。