

# 銅フリー船底塗料 「カラーエクシオン」

“COLOR-EXION,”  
Copper-free Antifouling Paint



技術開発本部  
第5部  
米原洋一  
Yoichi  
YONEHARA



技術開発本部  
第5部  
北島昌和  
Masakazu  
KITAJIMA

## 1. はじめに

貝やアオリなど水中の生物が船の底に付着するのを防ぐため塗装される塗料が船底塗料であり、生物の付着・成長を阻害する防汚剤と呼ばれる薬剤を塗膜から放出することで使命を全うしている。かつて環境ホルモンとして有名な有機錫をはじめ、砒素や水銀までもが防汚剤として使用されたこともあるが、安全衛生上の問題から規制対象となり、現在では亜酸化銅などの銅化合物と窒素・硫黄などの元素を含む有機化合物のみが使用可能な防汚剤とされている。使用可能な防汚剤の中では、効果の認められる生物範囲が広くコストも比較的安いことから亜酸化銅が最も多く使用されているが、有機系防汚剤と異なり溶出した銅は分解することなく環境中に残留するので、将来的には環境問題化する懸念がある。銅を含まない銅フリー型の船底塗料はこれまで限られた用途で使用されてきたが、性能面では必ずしも満足できるものではなく、業界での認知度が低かった。当社では錫はもちろんのこと、銅を含まず、より安全で防汚効果の優れた新しいタイプの銅フリー型船底塗料として「カラーエクシオン」を開発したので以下に紹介する。

## 2. 船底塗料に関わる環境規制動向

日本では1997年完全に姿を消した有機錫型船底塗料も、世界的に見ればやっと1998年11月IMQ(国際海事機構)で全面禁止へ向けての合意がなされたに過ぎない。すなわち、2003年1月1日以降の塗装禁止ならびに2008年1月1日以降の使用禁止(塗膜として実用に供することの禁止)がその合意内容である。日本は1990年世界に先駆けて大型船への有機錫の規制を行ってきたが、海外では25m以下の小型船への規制が中心であった。ここで小型船のみを規制の対象とした理由は、小型船は大型船に比べ特定の港に停泊している時間が長く、特定海域の集中的汚染が懸念されたからである。

一方これまでの期間、防汚剤として最も多く使用されてきた亜酸化銅については錫ほどの有害性の指摘はなく目立った規制の動きはない。図1は溶解している銅が海棲生物に及ぼす影響の一部を表したものであるが、稚魚などへは10~20µg/L(ppb)という比較的低濃度でも影響があらわれることが報告されている。これに対し環境中の銅の濃度分布を図2に示す。図2は、昨年IMOの環境保護委員会に提出されたもので、有害性発現の目安となる銅濃度とヨーロッパ地域における海水中の銅濃度測定結果を示しているが<sup>1)</sup>環境中の銅濃度が有害性の懸念される濃度にまで達していたのは調査95試料中わずか3試料であった。このように全体的にみれば環境中の銅濃度は、有害性が懸念されるレベルには達していないものの、環境問題に鋭敏な北欧では、バルト海沿岸のみを航行する船舶に対して銅の使用禁止を計画しており、世界的にも将来的課題として考慮しておく必要があると思われる。

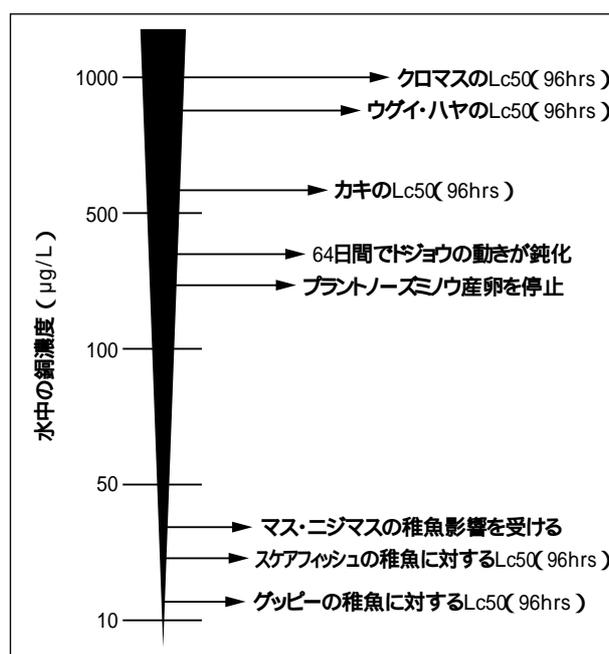


図1 可溶銅の生物への影響

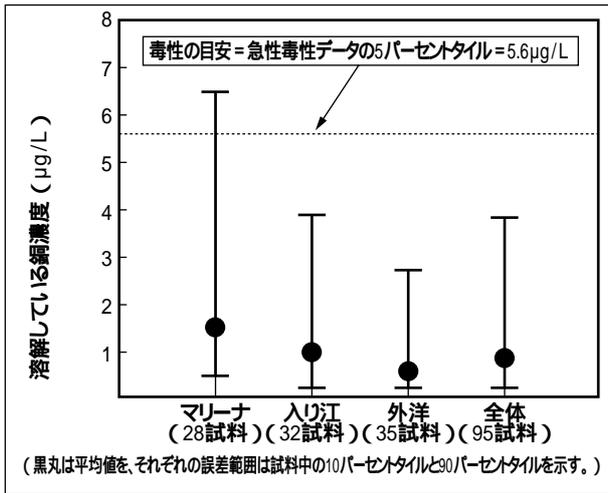


図2 ヨーロッパにおける環境中の銅の濃度(分布幅と平均値)

### 3. 「カラーエクシオン」の概要

「カラーエクシオン」は、環境問題に鑑み沿岸住民と関連の深い小型船を対象にした銅を含まない船底塗料であり、以下の特長を備えている。

- ① 銅化合物を含まず環境に優しい  
より安全性の高い防汚剤を使用しており、環境へのダメージ、特に蓄積性が低く、安全性が高い。
- ② 銅入りタイプと遜色のない防汚性  
従来の銅フリータイプと異なり防汚性が大幅に向上しており、銅タイプと比べても遜色ない。
- ③ 白をはじめとした明色や鮮明色が可能  
純白色や彩度の高い赤色仕上げが可能であり、一部の防汚剤に見られた海水浸漬時の黒変現象もない。こうした明色や鮮明色はこれまでは低着色力型亜酸化銅はもちろん、着色力のほとんどないロダン銅(チオシアン化銅)を用いてもできなかった。
- ④ 塗料比重が軽く塗付量が少なくてすみ  
比重の大きい亜酸化銅を含まないため塗料比重が小さく塗付量が少なくてすみ、塗装作業が軽減される。
- ⑤ 銅を含まないのでアルミ船へも塗装可能  
アルミ素材に電気腐食をもたらす銅を含有しないため、塗膜損傷がおきてもアルミ素材を腐食させない。  
以下に詳細を述べる。

### 4. 「カラーエクシオン」を構成する材料の特徴

#### ① 基体樹脂

「カラーエクシオン」の基体樹脂には、イオン交換により塗膜が溶解する亜鉛アクリル樹脂が用いられるが、その構造を図3に示す。効果を持続させるためには一定速度で海水

中に塗膜が溶解し、つねに一定の速度で防汚剤を溶出させる必要がある。この亜鉛アクリル樹脂は、ポリマーの分子量を調整し、構成モノマーの操作によりポリマーの親水性度や官能基濃度を变化させることで自在に溶解性をコントロールできるため、各種船舶の運航条件に合わせた樹脂設計が可能である<sup>2)</sup>。ポリマーの親水性度(溶解性パラメータ=SP値で表すと海水への溶解性の関係を図4に示す<sup>3)</sup>。このように溶解性が自由にコントロールできるため、塗料設計の自由度が大きいという特長をもっている。

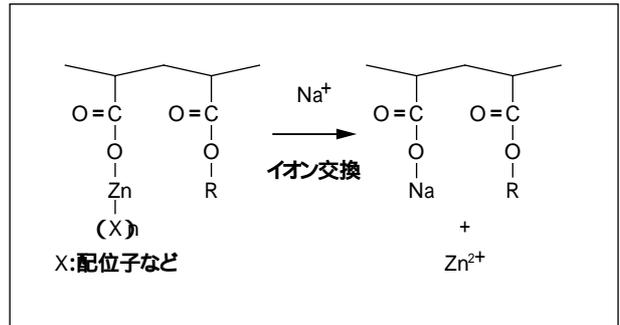


図3 亜鉛ポリマーの溶出機構

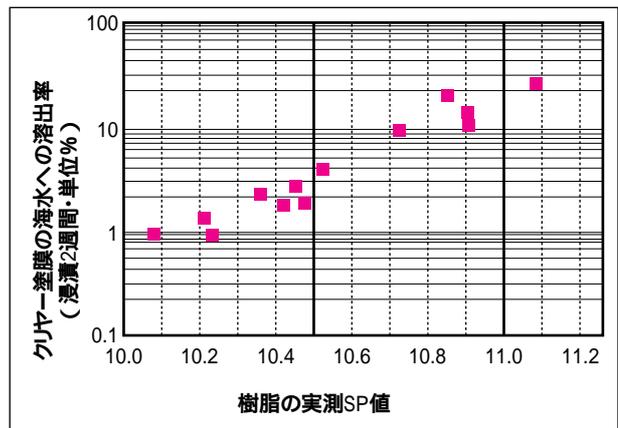


図4 樹脂のSP値とクリアー膜溶出率

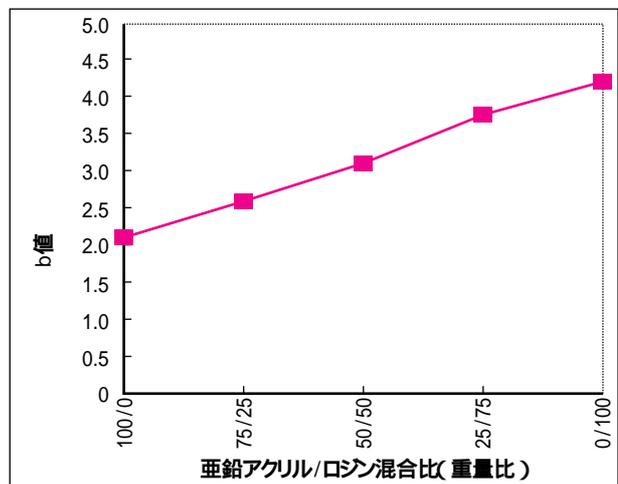


図5 亜鉛アクリル/ロジン混合時のb値の変化  
色味 = 白、着色顔料 = 酸化チタン

また樹脂自身が着色していないことは明色や鮮明色仕上げには重要である。亜鉛アクリル樹脂はほぼ無色透明であり、樹脂による着色がほとんどない。図5には、酸化チタンを着色顔料とした白色塗料の場合のロジンによる着色を示しており亜鉛アクリル樹脂に対し、透明ながら褐色のロジンワニスを追加していくと次第に黄味を表すb値が大きくなることがわかる。このように亜鉛アクリル樹脂は、鮮明色仕上げが可能で溶解性のコントロールも容易であり、基体樹脂として適している。

表1 造船研究協会第209部会で実施した安全試験の概要

分類	項目
環境生態影響	微生物分解性
	生物濃縮性
	海産物急性毒性
	環境分布濃度予測(コンピュータシミュレーション)
人の健康への影響	復帰変異原性
	染色体異常誘発能
	哺乳動物毒性(反復投与)
	皮膚・眼刺激性

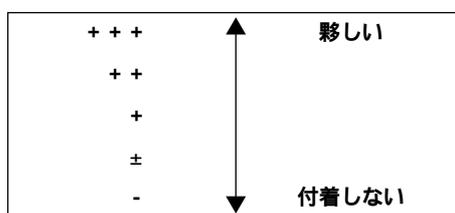
②防汚剤

銅化合物を使用しない場合最も懸念されるのが防汚性である。「カラーエクシオン」の開発にあたっては、造船研究協会第209部会で安全性の認定を受けた各種防汚剤の中から、防汚性のみならず安全性と色の鮮明性も考慮に入れてさらに厳選したものを使用している。表1に造船研究協会第209部会で実施した安全性試験の概要を示す。直接的な生物への影響を調査する試験に加え、環境中での分解・経時濃度予測にいたるまで幅広い範囲で調査され、有機錫に比べ明らかに安全性が高いと認定されたもののみが選ばれている。表2には当社で実施した防汚性試験の実施場所の概要をまとめているが、防汚剤の選定にあたっては、季節・場所・期間によって試験結果が変動するため、季節と場所を変えて繰り返し試験を実施することが必要であり、3年間にわたる試験結果のなかで最終的な選択を行っている。

「カラーエクシオン」では明色・鮮明色仕上げが重要な機能になる。図6および図7には代表的塗色に各種防汚剤を添加した場合の色の变化を示しているが、これまで使用されてきた亜酸化銅、低着色型亜酸化銅、ロダン銅(チオシアン化銅)に比べ新規に選択した防汚剤は色の变化がほとんどないことがわかる。このように新たに選択された防汚

表2 各浸漬試験地と付着生物の季節変動

所在地		大阪府高石市	神奈川県横須賀市	静岡県清水市	兵庫県神戸市	シンガポール	
	北緯	34° 31'	35° 17'	34° 58'	34° 42'	1° 46'	
	東経	135° 16'	139° 39'	138° 30'	135° 16'	103° 86'	
施設形状		筏	筏	筏	筏	マリーナ	
特徴		富栄養	富栄養	低塩分濃度	富栄養	温度変化小	
付着生物季節消長	動物類	春	++	+	±	+	++
		夏	+++	++	+	+++	++
		秋	+	+	±	++	+
		冬	-	-	-	-	+
	植物類	春	-	±	++	-	±
		夏	-	-	+	-	-
		秋	-	-	+	-	-
		冬	+	++	+++	+	+



付着生物の出現頻度

着色顔料	有機赤	白	有機緑/白	有機青/白	黒
原色 (防汚剤なし)					
新規防汚剤 (カラーエクシオン に使用)					
亜酸化銅					
低着色型 亜酸化銅					
ロダン銅					

図6 防汚剤による着色・変色

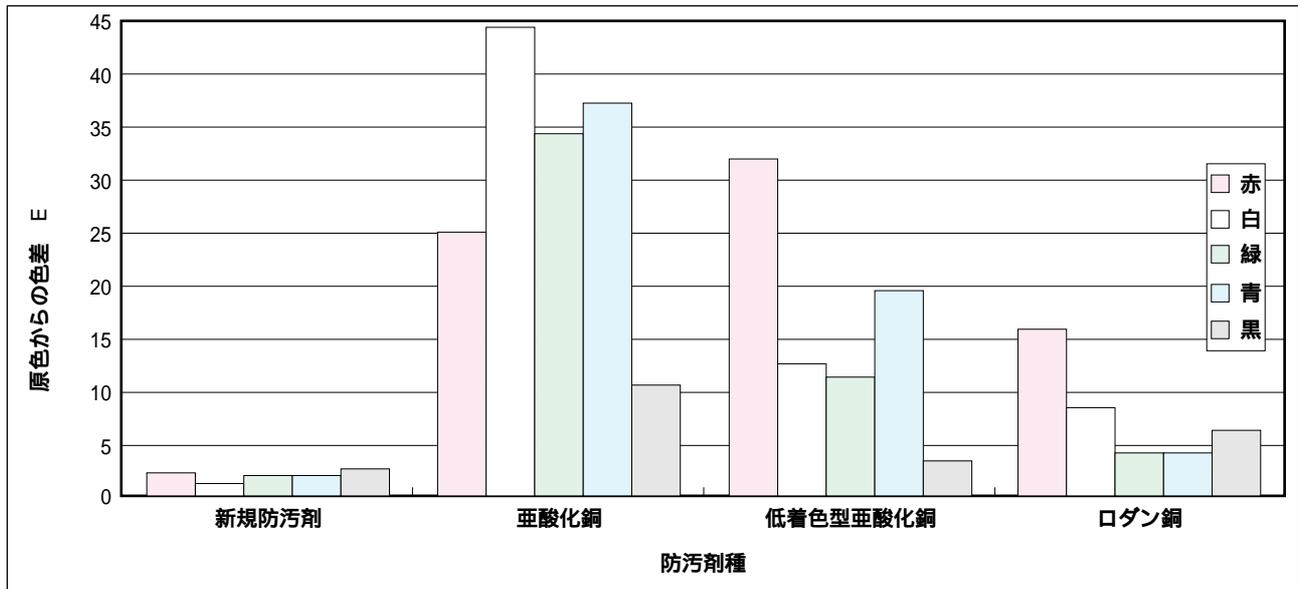


図7 各防汚剤使用による着色・変色 (原色との色差)

剤は、亜鉛アクリル樹脂と組み合わせることにより、これまで不可能であった明色・鮮明色仕上げが可能となった。

## 6. 「カラーエクシオン」の性能

表3に、「カラーエクシオン」の諸性能を亜酸化銅型および従来型銅フリー塗料と対比して示す。ここで従来型銅フリー塗料とは、樹脂としてロジンを、防汚剤としてチオカルバメート系防汚剤を含有するものである。

「カラーエクシオン」の防汚性については多くの浸漬試験で立証されてきており、汚損の厳しい海域でも良好な結果を示している。写真1がその一例であるが、汚損の厳しい沖縄でも良好な防汚性と鮮明な塗色を示している。また防汚性や鮮明な色彩に加え、乾燥性や塗膜物性も亜酸化銅型やロジンを樹脂として使用した従来の銅フリー型に比べ向上しているが、これは亜鉛アクリル樹脂の性質によるところが大きい。

さらにアルミ材質船への適用も可能であるが、これはいう

表3 カラーエクシオンの諸性能

項目	評価方法	カラーエクシオン	亜酸化銅型従来品	従来品型銅フリー塗料	備考
色鮮明性	原色との色差( E )	2 >	25 >	3 >	
浸漬時の黒変	浸漬試験・目視			×	
防汚性	浸漬試験(10ヶ月)				横須賀・清水など
乾燥性	半硬化(時間)	2	4	4	20
物性	破断強度(KG/cm <sup>2</sup> )	42.5	29.9	8.1	海水浸漬1ヶ月後
	伸び率(%)	5.2	0.4	2.2	同上
付着性	2mm 5×5	25/25	25/25	25/25	標準下塗りに塗り重ね時
比重		1.14	1.70	1.25	20
4KG缶の入れ目(L)		3.51	2.35	3.20	
4KG缶で塗れる面積(標準塗布量から計算)		9.5~12.5	5.8~7.8	8.0~10.7	m <sup>2</sup>



写真1 浸漬試験結果（浸漬地：沖縄）  
中央の赤色が「カラーエクシオン」、それ以外は亜酸化銅型従来品

までもなくアルミに対して電氣的腐食を引き起こす銅を含有していないからであり、誤使用による孔蝕発生などの問題を

避けることができる。

最後に特筆すべきは塗布量である。一般に銅化合物は比重が大きく(亜酸化銅の比重は5.9)このため塗料比重も大きくなり、したがって塗布量も多くなる。同一重量では、比重が小さな塗料の方がより多くの面積を塗装することができる。亜酸化銅型従来品と比較すると、同一重量・同一膜厚の条件で約1.6倍の面積を塗装することができるため、塗料使用量を低減することも可能であり、塗装作業も軽減できることになる。

また安全性の確認として「カラーエクシオン」および亜酸化銅型従来品を塗装した試験板を浸漬した海水について重金属の分析を行った結果を表4に示す。当然のことながら、「カラーエクシオン」の浸漬水からは、有害重金属はじめ表中に示した有害物質は検出されなかった。

表4 浸漬水の分析結果

分析項目	「カラーエクシオン」 浸漬水	測定限界値 (mg/l)	許容限度*1 (mg/l)
全水銀	検出されず	0.005	0.005
カドミウム	検出されず	0.01	0.1
鉛	検出されず	0.05	1.0
有機リン化合物	検出されず	0.05	1.0
六価クロム	検出されず	0.05	0.5
砒素	検出されず	0.2	0.5
シアン化合物	検出されず	0.1	1.0
有機塩素化合物	検出されず	3	8.0
銅	検出されず	0.02	3.0
すず	検出されず	0.1	検出されないこと

\*1 「金属等を含む産業廃棄物に係わる判定基準を定める総理府令。総令五」昭和48年2月17日による  
試験方法：環境庁告示第13号に準じる

【新造船】

表5 「カラーエクシオン」のFRP船用塗装仕様

工 程	塗 料 名	塗 装 回 数	推 奨 膜 厚 ( $\mu\text{m}/\text{回}$ )	塗 装 間 隔 (時間/20 )
下 地 処 理	FRP表面に付着している離型剤や汚れをシンナー拭きまたはサンドペーパー掛けにて除去する			
船 底 塗 料	カラーエクシオン	1~2	70 $\mu\text{m}$ 以上	3時間以上

【修繕船】

工 程	塗 料 名	塗 装 回 数	推 奨 膜 厚 ( $\mu\text{m}/\text{回}$ )	塗 装 間 隔 (時間/20 )
下 地 処 理	塩分、付着性物除去のため、入念な高压清水洗いなどを行った後、被塗面を十分乾燥させる			
船 底 塗 料	カラーエクシオン	1~2	70 $\mu\text{m}$ 以上	3時間以上

## 6. 「カラーエクシオン」の塗装仕様

「カラーエクシオン」は従来の銅型または銅フリー型と同様に塗装することができる。表5に「カラーエクシオン」の塗装仕様を示した。物性が良好なため、広い範囲の旧塗膜に対し適性があり、塗り重ね時に発生する問題を引き起こしにくくなっている。



写真2 塗装後の状態 (塗装地: 大分)

## 7. 「カラーエクシオン」の実績

「カラーエクシオン」はこれまで主として漁船に塗装されてきた。写真2および3では塗装完了の状況を、写真4、5では就航後上架したときの状況を示している。就航後の上架時には生物付着や変色もなく良好な状態であった。今後もこうした良好な状態で上架されることが期待されている。



写真3 塗装後の状態 (塗装地: 大阪)

## 8. まとめ

銅フリー型船底塗料「カラーエクシオン」について紹介した。現在は小型船を対象としているが、この技術を発展させ大型船にも適用できる品質を確立していきたいと考えている。皆様の御指導・御鞭撻をお願いするところである。

## 参考文献

- 1) IMO第41回 環境保護委員会資料 MEPC 41/10/1
- 2) 米原洋一、多木洋一: 塗料の研究, No.129, p.19-24 (1987)
- 3) 米原洋一、山下博史: 1998年度色材研究発表会講演要旨集



写真4 就航後上架された状態 (6ヶ月後上架地: 千葉)

付着性物なく良好な塗膜状態であった



写真5 就航後上架された状態 (6ヶ月後上架地: 神奈川)

付着性物なく良好な塗膜状態であった