

明 細 書

発明の名称：銅ピリチオン集合体及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、銅ピリチオン集合体及びその用途に関する。詳しくは、水可溶性金属ピリチオン又はアンモニウムピリチオンと、無機銅（II）塩と無機アンモニウム塩との複合塩を pH1 - 4 の水媒体中で反応させて製せられる銅ピリチオン集合体及びその用途に関する。さらに詳しくは、水可溶性金属ピリチオン又はアンモニウムピリチオンと、無機銅（II）塩と無機アンモニウム塩との複合塩を pH1 - 4 の水媒体中で反応させて製せられる銅ピリチオン集合体の粒子径がメジアン径で 9 - 13 μm の範囲にある船底塗料用防汚剤に関する。

背景技術

[0002] 日本特許第 3 0 6 2 8 2 5 号には、銅ピリチオンの製造にあたり、製造工程で起こるゲル化を防止し、反応を促進する目的で界面活性剤を添加する方法が開示されている。本特許の請求範囲に記載されている pH3 - 8 の条件下でピリチオンアルカリ金属塩水溶液に無機銅（II）塩を加えると、銅ピリチオンが生成する前に、先ず塩基性銅塩の微細結晶が沈殿する。これがゲル化と言われる現象の実態である。銅ピリチオンは、微溶性の塩基性銅塩とピリチオンアルカリ金属塩との反応によって得られるが、生成物の結晶は小さく、平均粒子径が 5 μm を超えることはない。また銅ピリチオン製品中に不純物として残存する塩基性銅塩は、船底防汚塗料に配合されたとき、塗料の貯蔵時にゲル化を引き起こす原因となりうる。

日本特許第 3 5 3 2 5 0 0 号には、pH1.6 ~ 3.2 の範囲でピリチオン金属塩水溶液と無機銅（II）塩水溶液を高温下で反応させ、次いで無機銅（II）塩を追加し、加熱処理を行うという銅ピリチオンの製造法が開示されている。本方法の第 1 工程では、低 pH・高温下で長時間反応させるという製造条件から、ピリチオン酸の酸化によるビスピリチオン（2 量体）ができやすく

、第2工程でビスピリチオンを熱分解させ、同時に無機銅（II）塩を補充することにより、銅ピチオンの純度を高めるという手法が取られている。従い、第2工程においては、生成量は限られているものの、先ずは上述のように塩基性銅塩が沈殿する。本特許の製造法で得られる銅ピリチオンの平均粒子径は、生成する塩基性銅塩が少ないため、上記日本特許第3062825号の製造法で得られる銅ピリチオンの平均粒子径より格段に大きくなるが、それでも特許請求範囲に示されるように、5 μ mを超えない。

特許文献1：日本特許第3062825号公報

特許文献2：日本特許第3532500号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 銅ピリチオンが船底塗料に配合されたとき、その防汚効果を左右する最大要因は、海水への溶出速度、即ち水に対する溶解度であり、粒子の表面積によって決まる。寒帯海域では、日本特許第3062825号で得られる銅ピリチオンの平均粒子径が適しており、温帯海域では日本特許第3532500号で得られる銅ピリチオンの平均粒子径が適していると考えられる。しかし、熱帯海域では日本特許第3532500号で得られる銅ピリチオンでも海水への溶出が速すぎると考えられており、もっと海水への溶出を遅くするため、さらに大きな平均粒子径を有する銅ピリチオンの開発が求められていた。また、これまでの銅ピリチオン製品は作業現場で粉立ちしやすく、いったん肺に吸入されると、その針状結晶の故に、健康への懸念が示されていた。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明者は、小さい粒子の銅ピリチオンを集合体化する製造法を見出し、銅ピリチオンを平均粒子径9－13 μ mの粒状集合体にすることによって、上記二つの課題を同時に解決することに成功した。

即ち、本発明は、

（1）一般式（1）

[化1]



又は一般式 (I')

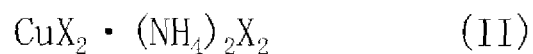
[化2]



(式中Mは1価又は2価の金属、又はアンモニウムを、Pyは2-ピリジルチオ-
-N-オキサイド基を表す。)

で示される水可溶性金属ピリチオン又はアンモニウムピリチオンと
一般式 (II)

[化3]



(式中Xは、Cl、 $1/2\text{SO}_4$ 、または NO_3 のいずれかの陰イオンを表す。)

で示される無機銅 (II) 塩と無機アンモニウム塩との複合塩を pH 1-4 の
水媒体中で反応させて製せられる銅ピリチオン集合体。

(2) 一般式 (I)

[化4]



又は一般式 (I')

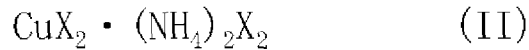
[化5]



(式中Mは1価又は2価の金属、またはアンモニウムを、Pyは2-ピリジルチ
オ-N-オキサイド基を表す。)

で示される水可溶性金属ピリチオン又はアンモニウムピリチオンと
一般式 (II)

[化6]



(式中Xは、Cl、 $1/2\text{SO}_4$ 、または NO_3 のいずれかの陰イオンを表す。)

で示される無機銅(II)塩と無機アンモニウム塩との複合塩をpH 1-4の水媒体中で反応させて製せられることを特徴とする、銅ピリチオン集合体の製造方法。

(3) Mは、ナトリウム、カリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる金属から選ばれるものである、(1)に記載の銅ピリチオン集合体。

(4) Mは、ナトリウム、カリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる金属から選ばれるものである、(2)に記載の銅ピリチオン集合体の製造方法。

(5) 無機銅(II)塩は、塩化銅(II)又は硫酸銅(II)であり、無機アンモニウム塩は、塩化アンモニウム又は硫酸アンモニウムである、(1)又は(3)に記載の銅ピリチオン集合体。

(6) 無機銅(II)塩は、塩化銅(II)又は硫酸銅(II)であり、無機アンモニウム塩は、塩化アンモニウム又は硫酸アンモニウムである、(2)又は(4)に記載の銅ピリチオン集合体の製造方法。

(7) 銅ピリチオン集合体粒子のメジアン径が、粒度分布の主要部分が正規分布を示すことを前提条件として、 $9-13\mu\text{m}$ の範囲にある、(1)、(3)又は(5)に記載の銅ピリチオン集合体。

(8) 銅ピリチオン集合体粒子のメジアン径が、粒度分布の主要部分が正規分布を示すことを前提条件として、 $9-13\mu\text{m}$ の範囲にある、(2)、(4)又は(6)に記載の銅ピリチオン集合体の製造方法。

(9) (1)の銅ピリチオン集合体を含有する船底塗料用防汚剤。

(10) 銅ピリチオン集合体の粒子のメジアン径が、粒度分布の主要部分が正規分布を示すことを前提条件として、 $9-13\mu\text{m}$ の範囲にある、(9)に記載の船底塗料用防汚剤。

[0005] Mは1価又は2価の金属を表す。例えば、1価の金属としてナトリウム、カリ

ウム、2価の金属としてカルシウム、マグネシウムが挙げられる。好ましくは1価のナトリウムである。

[0006] 本発明の銅ピリチオン粒状集合体を製造するときに用いられる無機銅 (II) 塩としては、塩化銅 (II) 又は硫酸銅 (II) であり、本発明の銅ピリチオン粒状集合体を製造するときに用いられる無機アンモニウム塩としては、塩化アンモニウム又は硫酸アンモニウムが挙げられる。本発明の銅ピリチオン粒状集合体を製造するときに用いられる無機銅 (II) 塩と無機アンモニウム塩との複合塩としては、塩化銅と塩化アンモニウムとの複合塩 (例えば $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{Cl}$)、硫酸銅と硫酸アンモニウムとの複合塩 (例えば $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硝酸銅と硝酸アンモニウムとの複合塩である (例えば $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{NO}_3$)、及びこれらの複合塩の水和物が挙げられる。好ましくは、塩化銅と塩化アンモニウムとの複合塩 (例えば $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{Cl}$)、硫酸銅と硫酸アンモニウムとの複合塩 (例えば $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 及びこれらの複合塩の水和物である。例えば染料固定剤として市販されている $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を使用することもできるが、計算量の塩化銅 (II) と塩化アンモニウムの塩酸酸性水溶液を濃縮して得られた結晶を用いてもよい。同様に計算量の硫酸銅 (II) と硫酸アンモニウムの硫酸酸性溶液を濃縮することにより、 $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の青色結晶を得ることができる。あるいは効率的に、上記の濃縮液から結晶を取り出すことなく、そのまま本発明の銅ピリチオン粒状集合体の製造原料水溶液として、ピリチオン金属塩水溶液との反応に供してもよい。

[0007] 複合塩の無機銅塩と無機アンモニウム塩の使用量はモル比で、1対2であり、複合塩とナトリウムピリチオンの使用量はモル比で1対2である。無機銅 (II) 塩と無機アンモニウム塩との複合塩の生成、また本発明の無機銅 (II) ・アンモニウム複合塩とピリチオン金属塩との反応は、pH 1-4 の範囲で好適に行われる。また反応温度は10-30℃の常温が好適である。反応温度が高温の場合、銅ピリチオンの一次粒子が長く伸びすぎ、集合体がうまく形成されない。本発明の方法による反応後の集合体は、平均粒子径が数100μmの粒状集合体を形成しているので、従来の銅ピリチオンと比べ、ろ

過性が非常によい。

平均粒子径が $9\text{ }\mu\text{m}$ 未満になるよう粉砕すると、粉砕時 $0.1 - 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の単粒子が無視できないほどできやすく、本発明の銅ピリチオン集合体の海水への溶出性に影響を与えやすい。また平均粒子径が $13\text{ }\mu\text{m}$ を超えるよう粉砕すると、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の比率が 10% 以上になる可能性があり、塗料の塗膜性能に影響を与えるおそれがある。従って、このものを平均粒子径が $9 - 13\text{ }\mu\text{m}$ になるよう粉砕し（図1及び図6）、船底塗料用防汚剤として用いるのが適当である。平均粒子径が $9 - 13\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあれば、粒度分布は正規分布を示すので、この正規分布がメジアン径測定的前提条件となる。このものを平均粒子径が $9 - 13\text{ }\mu\text{m}$ になるよう粉砕し（図1）、船底塗料用防汚剤として用いる。

[0008] 本発明の粒状集合体（平均粒子径約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）を水に分散させ、 80°C で30分加熱すると、かすかなアンモニア臭を発し、集合体は数 10% 程度壊れる。これから集合体の実体は銅ピリチオンと無機アンモニウム塩との複合体である可能性が考えられる。一方集合体のSEM写真（図2及び3）では銅ピリチオンの形状しか認められず、またX線回折分析のチャート（図4及び5）でも従来の銅ピリチオンと同じピークしか認められない。以上の知見を総合して判断すると、本発明の集合体の実体は、銅ピリチオンと微量の無機アンモニウム塩との複合体であると推定される。即ち反応時解離した無機アンモニウム塩の大部分は反応液中で溶解し、水洗によって除去される。

[0009] これまで銅ピリチオンが粉末状で取り扱われた場合、作業現場では粉立ちによる吸入のため健康を損ねる懸念があった。特に銅ピリチオンが比較的硬い針状結晶である点が問題視され、粒子を粗大化する方法、樹脂状物質で被覆する方法等が提案されてきた。これらの方法は効果的であるが、コストアップが避けられない。本発明の粒状集合体は、粒子が大きく、しかも流動性があるため、粉立ちしにくいだけでなく、針状結晶による問題がないことから、このような特別の処置を要せず、粉末状で取り扱われるとしても、従来と比べ健康被害のリスクはおおいに軽減される。

[0010] 船底塗料塗膜から溶出する銅ピリチオンの溶出速度は、銅ピリチオンの表面積、海水温度に加え、塗膜の性質、船の航行速度、汚損生物の付着状況等の要因が関係する。単純に表面積の比率だけで、その差を論ずることはできないが、本発明のメジアン径が $9-13\mu\text{m}$ の銅ピリチオン粒状集合体の表面積は、市販銅ピリチオンの表面積より2-6倍大きくなる結果、海水に対する溶出速度が大幅に遅くなると考えられ、熱帯海域のような高水温条件下での防汚効果持続性が改良されるだけでなく、海洋への銅ピリチオン排出量を減らすことができるため、環境保護の見地からも好ましい。

本発明の銅ピリチオン粒状集合体は、シリルアクリル樹脂、亜鉛アクリル樹脂、銅アクリル樹脂及びこれらの共重合樹脂を基材とする船底防汚塗料に配合され、通常亜酸化銅とともに処方される。

発明の効果

[0011] 本発明の製造法で得られる銅ピリチオンは、従来の銅ピリチオンがメジアン粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の針状結晶であるのに対し、メジアン粒子径が $9-13\mu\text{m}$ と大きく、長さの短い小粒子の粒状集合体であるため、作業現場での吸入の危険性が大幅に軽減されるとともに、船底塗料用防汚剤として使用するとき、海水への溶出が大幅に低減され、防汚効果の持続性が改善される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]は、実施例1で得られた銅ピリチオン集合体粒子のメジアン径を示すチャートである。（レーザ回折式粒度分布装置、堀場製作所「LA-920」、超音波処理なし。）

[図2]は、実施例1で得られた銅ピリチオン集合体の電子顕微鏡写真（6000倍）である。

[図3]は、実施例1で得られた銅ピリチオン集合体の電子顕微鏡写真（30000倍）である。

[図4]は、実施例1で得られた銅ピリチオン集合体のX線回折パターンを示すチャートである。

[図5]は、市販銅ピリチオン粉末（Kolon生命科学社製）のX線回折パターンを

示すチャートである。

[図6]は、実施例2で得られた銅ピリチオン集合体粒子のメジアン径を示すチャートである（レーザ回折式粒度分布装置、堀場製作所LA-920）、超音波処理1分間）。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。以下の実施例は例示のためのものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例 1

[0014] ビーカーに入れた40 mLの水に硫酸銅（II）5水和物3.0 gと硫酸アンモニウム1.5 gを加え、さらに5%硫酸を加えてpHを2に調節した硫酸銅（II）・硫酸アンモニウム複合塩水溶液（A）を調製した。次いでビーカーに入れた50 mLの水にナトリウムピリチオン40%水溶液（比重1.20）8.85 gを加え、ナトリウムピリチオン希釈水溶液（B）を調製した。25℃に保って、（A）に（B）を30分かけて攪拌しながら滴下した。この間pHが3を超えないよう適宜5%硫酸を加えた。得られた緑色の銅ピリチオンスラリーをろ過し、ろ過残を100 mLの水に戻し、攪拌後次いでろ過を行うという操作を3回繰り返した後、得られた固体を乾燥し、乳鉢で粉碎して3.6 gの緑色粒状物を得た。

この緑色粒状物を0.1%デモールN（花王株式会社）水溶液に分散させたもののメジアン粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置、堀場製作所「LA-920」で測定した結果、10.6 μm であった（図1）。またこの装置の超音波機能を1分間作動させたときのメジアン径は、9.5 μm であった。この超音波作動時間の増加により、数値が低下する傾向は、市販銅ピリチオンの場合と同様である。

粒子の内部の状態を観察するため、電子顕微鏡を用いて、6000倍（図2）、及び30000倍（図3）の写真を撮影した。その結果、内部は0.1～1.0 μm の長さを有する楕円球状、棒状の銅ピリチオンと思われる物質の集合体であることが判明した。

次に集合体の化学成分を調べるため、X線回折分析を行った。その結果この緑色粒状集合体と市販銅ピリチオン（Kolon生命科学社製）のチャート（図4及び5）上で認められるピーク位置は全く同一であることから、緑色粒状集合体の本質は銅ピリチオンであることを確認した。

さらにこの銅ピリチオン粒状集合体を水に分散させ、80℃で30分撹拌したところ、かすかなアンモニア臭があり、集合体は数10%程度壊れた。このことは、集合体に水可溶性のアンモニア化合物が含まれていることを示しており、硫酸銅（II）・硫酸アンモニウム複合塩とナトリウムピリチオンから銅ピリチオンが生成した経緯を考えると、反応時解離した硫酸アンモニウムが銅ピリチオンに吸着され、銅ピリチオン同士を結びつけたと推測される。即ち複合体が形成されたと考えられる。ただX線回折チャート上ではその形跡が認められないことから、硫酸アンモニウムの含量は微量であると推定される。

実施例 2

[0015] ビーカーに入れた50mLの水に塩化アンモニウム0.05モル（2.7g）、塩化銅

（II）2水和物0.025モル（4.3g）を加え（pH3）、さらに2N塩酸を加えてpH2の塩化銅・塩化アンモニウム複合塩水溶液（A）を調製した。別のビーカーに入れた40mLの水にナトリウムピリチオン40%水溶液18.6gを加え、ナトリウムピリチオンの0.05モル水溶液（B）を調製した。室温（20℃）で（A）に（B）を10分かけて撹拌しながら滴下した。この間適宜2N塩酸を加え、反応終点のpHが3になるよう調整した。さらに30分間室温で撹拌を続けた。得られた緑色スラリーをろ過し、ろ過残を100mLの水に戻し、10分間撹拌後次いでろ過を行うという操作を3回繰り返した後、得られた固体を乾燥し、乳鉢で粉碎して7.6gの銅ピリチオン粒状集合体を得た。

この緑色粒状物を0.1%デモールN（花王株式会社）水溶液に分散させたもののメジアン粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置、堀場製作所「LA-92

0」で測定した結果、この装置の超音波機能を1分間作動させたときのメジアン径は、 $12.1\ \mu\text{m}$ であった(図6)。

比較例 1

[0016] 実施例1で得られた銅ピリチオン粒状集合体を水で湿らせ、乳鉢でさらに強くすりつぶして細かく粉砕した後、このもののメジアン径を実施例2と同様に測定して、 $5.0\ \mu\text{m}$ (超音波処理なし)、 $3.3\ \mu\text{m}$ (超音波処理1分間)の値を有する微細化粒子集合体を得た。

比較例 2

[0017] 実施例2で得られた銅ピリチオン粒状集合体について、比較例1と同様に微細化し、このもののメジアン径を同様に測定した結果、 $4.3\ \mu\text{m}$ (超音波処理なし)、 $3.1\ \mu\text{m}$ (超音波処理1分間)の値を得た。

実施例 3

[0018] 実施例1、実施例2、比較例1、比較例2で得られた銅ピリチオン粒状集合体について、水に対する溶解度を測定した。

1. 試料調製

各試料 $0.05\ \text{g}$ をそれぞれ超純水 $250\ \text{mL}$ に分散させたものを、室温で24時間攪拌した。次に50のろ紙、続いて平均孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ メンブランフィルタを用いてろ過した後、ろ液に $0.1\ \text{mol/L}$ になるよう硝酸を添加した溶液を測定に供した。

2. 測定方法

ICP発光分光分析(機器;島津製作所「ICPS-2000」)

測定結果を表1に示す。

[0019] [表1]

表1 水に対する溶解度

試料	銅測定値 (mg/L)	銅ピリチオン換算値 (mg/L)
実施例1の銅ピリチオン集合体	< 0.05	< 0.25
実施例2の銅ピリチオン集合体	< 0.05	< 0.25
比較例1の銅ピリチオン集合体	0.08	0.40
比較例2の銅ピリチオン集合体	0.09	0.45

表1の結果から、実施例1及び実施例2の銅ピリチオン集合体の水に対す

る溶解度は、比較例 1 及び比較例 2 の銅ピリチオン集合体のそれよりも $2/3 \sim 1/2$ であった。

実施例 4

[0020] 下記成分を均一に混合して、船底塗料を得た。

メチルメタクリレートとトリイソプロピルシリルアクリレートの 2 : 3
共重合体 (50%キシレン溶液)

36 重量%

亜酸化銅

3

2 重量%

亜鉛華

4 重量%

実施例 2 の銅ピリチオン粒状集合体

3 重量%

チタン白

2 重量%

弁柄

2 重量%

脂肪酸アマイドワックス (20%)

2 重量%

キシレン

1

9 重量%

合計

10

0 重量%

塗料調製時また半年後もゲル化等の異常は認められなかった。

産業上の利用可能性

[0021] 本発明の銅ピリチオン粒状集合体は、従来の市販銅ピリチオンでは得られないメジアン径で $9 \sim 13 \mu\text{m}$ の大きな粒子径を有しているので、船底塗料の塗膜からの溶出速度が低減される結果、特に熱帯海域において長期防汚性

能を発揮する防汚剤として、また環境への排出量の少ない防汚剤として有用である可能性がある。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (I)

[化7]



又は一般式 (I')

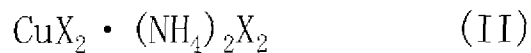
[化8]



(式中Mは1価又は2価の金属、又はアンモニウムを、Pyは2-ピリジルチオーN-オキサイド基を表す。)

で示される水可溶性金属ピリチオン又はアンモニウムピリチオンと一般式 (II)

[化9]



(式中Xは、Cl、 $1/2\text{SO}_4$ 、または NO_3 のいずれかの陰イオンを表す。)

で示される無機銅 (II) 塩と無機アンモニウム塩との複合塩を pH 1-4 の水媒体中で反応させて製せられる銅ピリチオン集合体。

[請求項2] 一般式 (I)

[化10]



又は一般式 (I')

[化11]

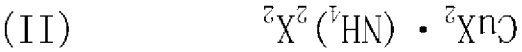


(式中Mは1価又は2価の金属、またはアンモニウムを、Pyは2-ピリジルチオーN-オキサイド基を表す。)

で示される水可溶性金属ピリチオン又はアンモニウムピリチオンと

一般式 (II)

[化12]



(式中Xは、Cl、1/2SO₄、またはNO₃のいずれかの陰イオンを表す。)

で示される無機銅 (II) 塩と無機アンモニウム塩との複合塩をpH1
ー4の水媒体中で反応させて製せられることを特徴とする、銅ピリチ
オン集合体の製造方法。

[請求項3] Mは、ナトリウム、カリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる

金属から選ばれるものである、請求項1に記載の銅ピリチオン集合体

。

[請求項4] Mは、ナトリウム、カリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる

金属から選ばれるものである、請求項2に記載の銅ピリチオン集合体

の製造方法。

[請求項5] 無機銅 (II) 塩は、塩化銅 (II) 又は硫酸銅 (II) であり、無機アン

モニウム塩は、塩化アンモニウム又は硫酸アンモニウムである、請求

項1又は請求項3に記載の銅ピリチオン集合体。

[請求項6] 無機銅 (II) 塩は、塩化銅 (II) 又は硫酸銅 (II) であり、無機アン

モニウム塩は、塩化アンモニウム又は硫酸アンモニウムである、請求

項2又は請求項4に記載の銅ピリチオン集合体の製造方法。

[請求項7] 銅ピリチオン集合体粒子のメジアン径が、粒度分布の主要部分が正規

分布を示すことを前提条件として、9ー13μmの範囲にある、請求

項1、3又は5に記載の銅ピリチオン集合体。

[請求項8] 銅ピリチオン集合体粒子のメジアン径が、粒度分布の主要部分が正規

分布を示すことを前提条件として、9ー13μmの範囲にある、請求

項2、4又は6に記載の銅ピリチオン集合体の製造方法。

[請求項9] 請求項1の銅ピリチオン集合体を含有する船底塗料用防汚剤。

[請求項10] 銅ピリチオン集合体の粒子のメジアン径が、粒度分布の主要部分が正

規分布を示すことを前提条件として、9ー13μmの範囲にある、請

求項 9 に記載の船底塗料用防汚剤。