

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（Ⅰ）塩と無機アンモニウム塩との複合塩、又は無機アンモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代した複合塩をpH4超～9未満の水媒体中で、反応させて製せられる銅ピリチオン又はアンモニウムピリチオンと無機銅（Ⅰ）塩と無機アンモニウム塩との複合塩、又は無機アンモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代した複合塩をpH1～9未満の水媒体中で、反応させて製せられる銅ピリチオン集合体の粒子が1ピークの粒度範囲を有することを前提に5.5～9 μ m未満の範囲にある水中防汚剤に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、銅ピリチオンの製造にあたり、製造工程上で起こるゲル

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（Ⅰ）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。銅ピリチオンは、微溶性の塩基性銅塩沈殿物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、非常に高粘度の液性になる。これがゲル化といわれる現象の実態である。界面活性剤を添加することにより、反応は進むが、生成した銅ピリチオンの粒子は数ミクロン程度と小さく、ろ過性が良くないという欠点を有する。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。

[0003] 特許文献2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（Ⅰ）塩水溶液を高温下で反応させ、次いで無機銅（Ⅰ）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、銅ピリチオンの純度を高めるという手法が取られている。高純度銅ピリチオンは得られるが、工程が増えることにより、製造コストが高くなるという欠点を有する。また第2工程では、生成量は限られるものの、上述のような塩基性銅塩の生成が避けられない。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、上記特許文献1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、それでも実施例で示されているように、遠心式粒度分布測定装置「CAPA500」（堀場製作所）を使用した場合、5 μm を超えない。

[0004] 特許文献3には、一定の粒子径範囲を構成要素とし、その比率の範囲を定めたピリチオン金属塩を防汚有効成分とする防汚組成物が開示されている。ピリチオン金属塩のうち銅ピリチオンについては、実施例及び比較例でメジアン値を示すD(0.5)が4例示されている。内訳は粉碎品が1例、湿式ろ過物1例、粉碎品と未粉碎品の混合物が1例、未粉碎品が1例（比較例）である。粉碎品と湿式ろ過物の測定値が2－3 μm であるのに対し、粉碎品と未粉碎品の混合物は、5 μm 以上を示している。しかし銅ピリチオン製品は、前出の特許文献2の実施例1記載の如く、乾燥ブロックを粉碎して得られる。製造工程において、水洗濾過後得られるウェットケーキは乾燥工程で必ず固化し乾燥ブロックを形成する。当然未粉碎品は製品とはなり得ない。製品レベルの平均粒子径を有する未乾燥品を得る方法は、少量のサンプルにより実験室で製品化を前提としない特別の処置を行う場合に限られる。またウェットケーキをそのまま水分散液として粒度分布測定に供する方法も可能である。しかしこの方法は実験室的には採用できるとしても、船底防汚塗料及び漁網防汚製剤が油性系の製品であり、水分を極端に嫌うことから考えて、この方法で得られた測定値は銅ピリチオン製品の測定値を反映していないと言

える。従って粉碎品と未粉碎品の混合物の測定値 $5.8 \mu\text{m}$ 、未粉碎品の測定値 $8.3 \mu\text{m}$ は、銅ピリチオン製品の平均粒子径としては不適当な測定値であり、産業上利用の可能性の観点から粉碎品の測定値のみが参照されるべきである。

先行技術文献

特許文献

[0005] 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

特許文献3：日本特許第4653642号公報

特許文献4：日本特許第5594619号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 主要な船底塗料用防汚剤として、世界的に認知されてきた銅ピリチオンの今後の課題としては、海環境保護の観点から、いかに塗膜からの溶出を制御して、防汚効力の持続期間を長くできる形状の製品を開発するか、また作業現場での安全性を高めるため、いかに粉立ちの少ない粒子の製品を開発するかという二つがあった。

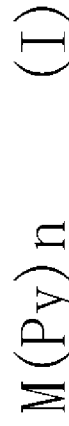
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、銅ピリチオン従来製法の原料である無機銅（ⅠⅠ）塩の代わりに、無機銅（ⅠⅠ）塩と無機アンモニウム塩との複合塩を用いることにより、従来の銅ピリチオンの針状結晶と異なる小さい円柱状、平板状粒子からなる銅ピリチオン集合体を得ることに成功した。この結果、主として球形、楕円球形を有する $5.5 - 9 \mu\text{m}$ 未満の範囲の平均粒子径の銅ピリチオン集合体粒子が船底防汚塗膜から海水への溶出を制御できること、また作業現場での粉塵吸入のリスクを軽減できることを見出し、上記課題を解決した。

即ち、本発明は、

（１）一般式（Ⅰ）：

[化1]



(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、nは1又は2を表す。)で示される水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)：

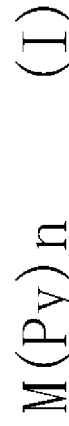
[化2]



(式中Xは、Cl、 $1/2SO_4$ 又は NO_3 のいずれかの陰イオンを、M'はアンモニウム又はアルカリ金属を表す。)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、又は無機アンモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代替した複合塩をpH4超-9未満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)：

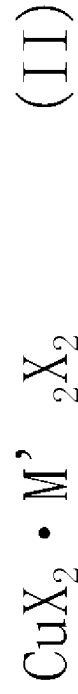
[化3]



(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、nは1又は2を表す。)で示される水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4]



(式中Xは、Cl、 $1/2SO_4$ 又は NO_3 のいずれかの陰イオンを、M'はアンモニウム又はアルカリ金属を表す。)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、又は無機アンモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代

替した複合塩を pH 4 超 - 9 未満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) 一般式 (1) :

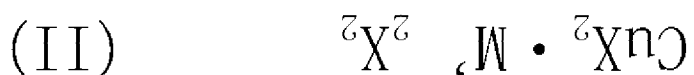
[化5]



(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-オキサイト基を、nは1又は2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 (11) :

[化6]



(式中Xは、Cl、 $1/2SO_4$ 又は NO_3 のいずれかの陰イオンを、M' はアンモニウム又はアルカリ金属を表す。) で示される無機銅 (11) 塩と無機アンモニウム塩との複合塩、又は無機アンモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代

替した複合塩を pH 1 - 9 未満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粒子のメジアン径が、粒度分布において一つのピークを有するこ

とを前提条件として、5.5 - 9 μm 未満の範囲にある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群から選ばれる金属である、上記 (1) 又は (3) に記載の銅ピリチオン集合

体、

(5) 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群から選ばれる金属である、上記 (2) に記載の銅ピリチオン集合体の製造方

法、

(6) 無機銅 (11) 塩は、塩化銅 (11) 又は硫酸銅 (11) 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り、無機ア

ルカリ金属塩は、塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウムである、上記 (1) 、

- (3) 又は (4) に記載の銅ピリチオン集合体、
- (7) 無機銅 (11) 塩は、塩化銅 (11) 又は硫酸銅 (11) 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り、無機アルカリ金属塩は、塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウムである、上記 (2) 又は (5) に記載の銅ピリチオン集合体の製造方法、
- (8) 銅ピリチオン集合体粒子のメジアン径が、微粉碎機を用いることを前提として $5.5 - 9 \mu\text{m}$ 未満の範囲にある上記 (3) の銅ピリチオン集合体、
- (9) 上記 (1) の銅ピリチオン集合体を含有する水中防汚剤、
- (10) 上記 (3) 又は (8) の銅ピリチオン集合体を含有する水中防汚剤、および
- (11) 水中防汚剤が船底塗料用防汚剤又は漁網用防汚剤である上記 (9) 又は (10) の水中防汚剤、を提供する。

[0008] 本発明の銅ピリチオン集合体を製造するときに用いられる好ましい金属ピリチオンとしては、ナトリウムピリチオンが、好ましい無機銅 (11) 塩としては、硫酸銅 (11) 又は塩化銅 (11) が、好ましい無機アンモニウム塩としては硫酸アンモニウム又は塩化アンモニウムが、好ましい無機アルカリ金属塩としては、硫酸ナトリウム又は塩化ナトリウムが挙げられる。

[0009] 本発明に用いられる無機銅 (11) 塩と無機アンモニウム塩との複合塩としては、例えば塩化銅と塩化アンモニウムとの複合塩 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_4)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸銅と硫酸アンモニウムとの複合塩 ($\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、無機銅 (11) 塩と無機アルカリ金属塩との複合塩としては、例えば硫酸銅と硫酸ナトリウムの複合塩 ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸銅と硫酸カリウムの複合塩 ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) が挙げられる。これらの複合塩は、一般に計算量の無機銅 (11) 塩と無機アルカリ金属塩又は無機アンモニウム塩の硫酸又は塩酸水溶液を濃縮することにより結晶として得られる。しかし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集合体の製造原料水溶液として、金属ピリチオン水溶液との反応に供することが効率的であり、好ましい。

無機アモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代替して用いるときの無機アルカリ金属塩の比率は、10-90%、好ましくは30-70%である。10%未満では代替効果がなく、90%を超えるとアモニウムによる集合体形成が得られない。無機アモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代替して用いるメリットは、高いpH域、また比較的高温下で反応させる場合に得られる。このような反応条件下では、無機アモニウムから発生するアモニア量を制御し、且つ攪拌をより円滑にする効果が期待できる。しかし得られた銅ピリチオン集合体に含まれる無機アルカリ金属塩不純物の除去が容易でないため、この不純物の含量が増大しやすく、また粒子の形状が細長くなるため、得られた銅ピリチオン集合体の品質、粒度制御に悪影響を与えかねない。従って低いpH域、低い温度で反応させる場合、即ちアモニウムの発生が殆どない場合は、無機アルカリ金属塩は用いず、無機アモニウム塩のみ用いることが推奨される。いずれを選択するかは、製造条件、製造規模、そして製造設備による。

[0010] 従来の金属ピリチオン水溶液と無機銅(II)塩水溶液を反応させて銅ピリチオンを得る方法では、pH4-8においては銅ピリチオンが生成する前に塩基性銅塩(例えば塩基性硫酸銅、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)が生成するため、固一液反応になる結果、反応効率が悪くなるだけでなく、粘度が高くなり、前出の特許文献1に記載されている如く、界面活性剤を用いない限り反応が進まない。しかし本発明の金属ピリチオン水溶液と無機銅(II)塩と無機アモニウム塩との複合塩水溶液、又は無機アモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代替した複合塩水溶液を反応させる場合は、水酸化銅よりも結合しているため、塩基性銅塩は生成せず、液一液反応が維持される。そのため反応は円滑に進み、pH4-8条件下の反応において界面活性剤添加の必要性がないという利点を有する。本発明の銅ピリチオン集合体を製造するのに好適なpH範囲は1-9未満である。pH1-4の範囲については、すでに本発明者により先に特許出願されている(特許文献4)。pHが9を超

えると、必須原料である無機アンモニウム塩が無機アルカリ塩に置き換わって集合体形成を妨げるのみならず、アンモニアを発生して臭いの問題を引き起こす。

[0011] 従来の金属ピリチオン水溶液と無機銅（ⅠⅠ）塩水溶液を反応させて銅ピリチオンを得る方法では、反応は70℃以上の高温下で行われる。一方本発明の金属ピリチオン水溶液と無機銅（ⅠⅠ）塩と無機アンモニウム塩との複合塩水溶液、又は無機アンモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代替した複合塩水溶液を反応させる方法では、反応温度は10－40℃、好ましくは15－30℃の常温下で行われる。高温下で反応させると、粒子が大きくなって、好ましい集合体を得られず、また臭いの発生の問題が起こりうる。

[0012] 本発明の銅ピリチオン集合体の製造法に基づき、ナトリウムピリチオン、硫酸銅（ⅠⅠ）と硫酸アンモニウムとの複合塩を原料として得られた銅ピリチオン集合体を平均粒子径約10μm程度の粒子に粉砕して水に分散させ、80℃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。これから銅ピリチオン集合体の形成に与っている物質は、銅と親和力があるアンモニウムイオンと考えられるが、X線回折分析では硫酸アンモニウムの存在は認められず、このものを物質として特定できなかった。銅ピリチオンのX線回折分析チャートと比較して、相違が認められないことから、アンモニウムは銅ピリチオンに密着していて、非晶質であると考えられる。Na含量を1ppm以下にまで十分に水洗した銅ピリチオン集合体のHPLCによる銅ピリチオン純度は、98.2－98.6%であった。これから銅ピリチオン集合体中のアンモニウム含量は1.4%程度と推定される。一方硫酸ナトリウムが銅ピリチオン集合体の形成に与っている可能性については、銅ピリチオン集合体を十分に水洗すれば、実施例2で示される如く、Na含量が0.1ppm程度であり、集合体中に保持されていないことは明白であるから、その可能性はないと判断される。

[0013] 本発明の銅ピリチオン集合体の製造法に基づき、反応生成物を水洗ろ過し、乾燥した固体は、数100μmの径を有する集合体粗大粒子である。この

粗大粒子にせん断応力を、例えば乳鉢で擦るような力を加えて粉碎すると、一部が微小粒子となり、粒度分布で微小粒子域と大粒子域に二つのピークを生じる（特許文献4参照）。しかし、表面に押圧力を加えて粉碎した場合、例えば微粉碎機であるボールミルにより粉碎した場合、正規分布又はそれに近い一つのピークの粒度分布を得ることができる。このような粒度分布の様態は、レーザ回折式の粒度分布測定装置、例えばLA-920（堀場製作所）によって確認される。本発明の粉碎方法で得られた銅ピリチオン集合体は、実質的に微小粒子を含まないため、上記微小粒子域と大粒子域を有する集合体粒子に比べ、船底防汚塗料又は漁網防汚製剤の塗膜からの溶出制御機能に優れる。船底防汚塗料用又は漁網防汚製剤用防汚剤として好ましい粒子径範囲は、 $1 - 30 \mu\text{m}$ 、メジアン値は $5.5 - 9 \mu\text{m}$ 未満である。ただし下限の $5.5 \mu\text{m}$ は、遠心式粒度分布装置、CAPA-500（堀場製作所）によって、測定された値であることが前提条件となる。なぜなら特許文献2の特許請求範囲である $1 - 5 \mu\text{m}$ の平均粒子径は、CAPA-500によって測定された値であるからである。

[0014] 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。特に従来の銅ピリチオンが比較的固い針状結晶である点が問題視され、界面活性剤等を用いて粒子を粗大化する方法、油性樹脂状物質で被覆してペースト化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、銅ピリチオン粉末を二次処理するため、コストアップが避けられない。本発明の銅ピリチオン集合体は、粒子が大きく、しかも流動性があるため、取扱い易くて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、このような二次処理を必要とせず、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という利点を有する。

[0015] 船底塗料や漁網防汚製剤の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、船の航行速度又は海流速度、汚損生物の付着状況等の要因が関係する。単純に銅ピリチオンの表

面積の比率だけで、その差を論ずることはできないが、平均粒子径（メジアン値） $5.5 - 9 \mu\text{m}$ 未満を有する本発明の銅ピリチオン集合体の表面積は、市販銅ピリチオンの表面積より $1.5 - 4$ 倍大きく、また集合体形成物質の介在により、銅ピリチオン集合体に溶出遅延効果が生まれるので、従来の銅ピリチオンと比べ、海水への溶出速度が大幅に遅くなる。この結果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、海環境保護の見地からも好ましい。

本発明の銅ピリチオン集合体は、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、またアクリル樹脂等の可撓性樹脂を基材とする漁網防汚製剤に配合される。船底防汚塗料、漁網防汚製剤いずれの場合も通常亜酸化銅とともに処方される。

発明の効果

[0016] 本発明の銅ピリチオン集合体は、従来の銅ピリチオンがメジアン径 $5 \mu\text{m}$ 以下の針状結晶であるのに対し、メジアン径が $5.5 - 9 \mu\text{m}$ 未満と大きく、また長さの短い小粒子の粒状集合体であるため、流動性がよく、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、船底防汚塗料用及び漁網防汚製剤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

[0017] [図1]は、実施例1で得られた銅ピリチオン集合体のX線回折分析による回折パターンを示すチャートである。

[図2]は、市販銅ピリチオンのX線回折分析による回折パターンを示すチャートである。

[図3]は、実施例1で得られた銅ピリチオン集合体のDTA/TGAにおける発熱ピーク温度を示すチャートである。

[図4]は、実施例1で得られた銅ピリチオン集合体の粒度分布からメジアン値

(50%)を示すチャートである。(遠心式「CAPA-500」(堀場製作所))

[図5]は、実施例1で得られた銅ピリチオン集合体の粒度分布からメジアン値(50%)を示すチャートである。(レーザ回折式「LA-920」(堀場製作所))

[図6]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である。

[図7]は、実施例2で得られた銅ピリチオン集合体の粒度分布からメジアン値(50%)を示すチャートである。(レーザ回折式の「LA-920」(堀場製作所))

[図8]は、実施例3で得られた銅ピリチオン集合体の粒度分布からメジアン値(50%)を示すチャートである。(レーザ回折式の「LA-920」(堀場製作所))

[図9]は、実施例3で得られた銅ピリチオン集合体の電子顕微鏡写真である。

[図10]は、実施例4で得られた銅ピリチオン集合体のX線回折分析による回折パターンを示すチャートである。

[図11]は、実施例4で得られた銅ピリチオン集合体の粒度分布からメジアン値(50%)を示すチャートである。(遠心式の「CAPA-500」(堀場製作所))

[図12]は、実施例4で得られた銅ピリチオン集合体の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

[0019] 5 Lの反応器に硫酸銅5水和物125 g (0.5モル)と硫酸アンモニウム66 g (0.5モル)を入れて1.8 Lの水溶液とした後、10%硫酸20 mLを加えて、pHを2に調整した。次いでナトリウムピリチオン40%水溶液(比重1.22)300 mLを水で希釈して、1.2 Lの水溶液とした。硫酸銅・硫酸アンモニウム水溶液1.8 Lにナトリウムピリチオン水溶液1.2 Lを攪拌下に2時間掛けて20℃で滴下した。得られた銅ピリチオン集合体

スラリー液 3 L を減圧下で吸引濾過した。濾過後残った固体をもう一度もとの容器に移して、水を加えて再び 3 L の銅ピリチオン集合体スラリー液とし、攪拌後再度吸引濾過を行った。この操作を 2 回繰り返した。得られた固体を 80℃で一晩乾燥器に入れて乾燥し、小片に砕いた後 40 分かけてボールミルで粉碎した。収量は約 150 g であった。

このなかから少量を取って、X線回折分析を行ったところ、市販銅ピリチオン（KOLON生命科学社製）の回折パターンと全く同一のパターンを示した（図 1、図 2）。また DTA/TGA の発熱ピーク温度の値は 280℃であり、不純物の含有を示す吸熱、発熱ピークは全く認められなかった（図 3）。銅ピリチオン再結晶精製品の発熱ピーク温度は 276℃、市販銅ピリチオンの発熱ピーク温度は 282 – 285℃なので、本実施例で得られた銅ピリチオン集合体は、微量の結合性アンモニウムを含んでいるにもかかわらず、純度の高いものであることを示しており、事実 HPLC 純度は 98.2% であった。また平均粒子径は、遠心式の「CAPA-500」（堀場製作所）で 5.9 μm（図 4）、レーザ回折式の「LA-920」（堀場製作所）で 6.48 μm（図 5）（それぞれメジアン値、分散媒：0.2%デモール N 水溶液）であった。また本実施例で得られた銅ピリチオン集合体は、SEM 写真によってアスペクト比の小さな円柱状又は平板状の粒子の集合体であることが確認された（図 6）。

実施例 2

[0020] 実施例 1 と同様に合成を行い、得られた銅ピリチオン集合体スラリー液を 500 mL ビーカーに分取して、18 cm 径の 5 A 濾紙を用いて水洗濾過を行った。濾過残を再びビーカーに移して水を加え、攪拌後、5 A 濾紙を用いて水洗濾過を行う操作を 3 回繰り返した。水を絞った固体を乾燥器に入れ、60℃で 6 時間乾燥し、得られた小片を 40 分間ボールミルで粉碎した。このなかから少量を取って、X線回折分析を行ったところ、銅ピリチオンの回折パターンと全く同一のパターンを示した。また平均粒子径は、レーザ回折式の「LA-920」（堀場製作所）で 5.79 μm（図 7）（メジアン値、分散媒：0.2%デモール N 水溶液）であった。さらにこのもののナトリウム含量を原

子吸光分析により求めたところ、 $0.09 \mu\text{g}/\text{mg}$ であり、副生物の硫酸ナトリウムはほとんど残存していなかった。

実施例 3

[0021] 1 Lのビーカーに硫酸銅5水和物12.5 gと硫酸アンモニウム6.6 gを合わせ、360 mLの水溶液とした後、1%水酸化ナトリウム水溶液でpHを4.1に調整した。次いでナトリウムピリチオン40%水溶液（比重1.22）30 mLを水で希釈して、240 mLの水溶液とした。塩基性硫酸銅の生成は認められなかった。硫酸銅・硫酸アンモニウム水溶液360 mLにナトリウムピリチオン水溶液240 mLを攪拌下に30分掛けて26℃で滴下した。反応終了後のpHは、7.3であった。反応後の銅ピリチオン集合体スラリー液600 mLを一晩放置し、5A濾紙を用いて水洗濾過を行った。濾紙上に残った液状固体をもう一度ビーカーに移し、水を加えて攪拌後再度濾過を行った。この操作を2回繰り返した。水を絞った固体を乾燥器に入れ、60℃で6時間乾燥し、得られた小片を30分間ボールミルで粉砕した。収量は約150 gであった。またHPLC純度は98.6%であった。

このなかから少量を取って、X線回折分析を行ったところ、銅ピリチオンの回折パターンと全く同一のパターンを示した。また平均粒子径は、レーザ回折式の「LA-920」（堀場製作所）で粉砕30分の場合 $7.43 \mu\text{m}$ （図8）（それぞれメジアン値、分散媒：0.2%デモールN水溶液）であった。また本実施例で得られた銅ピリチオン集合体は、SEM写真によってアスペクト比の小さな円柱状又は平板状の粒子の集合体であることが確認された（図9）。

実施例 4

[0022] 実施例3の硫酸アンモニウム6.6 gを硫酸アンモニウム3.3 gと硫酸ナトリウム3.6 gに代え、1%水酸化ナトリウム水溶液でpHを6.4に調整し、30℃で実施例3と同様に反応させた。反応終了後のpHは、7.8だった。アンモニア臭は感知できなかった。反応後の銅ピリチオン集合体スラリー液を、実施例3と同様にして、水洗濾過を行い、乾燥して得た小片をボールミルで15分間粉砕した。このなかから少量を取って、X線回折分析を行

ったところ、銅ピリチオンの回折パターンと全く同一のパターンを示した（図10）。また平均粒子径は、遠心式の「CAPA-500」（堀場製作所）で $8.5\mu\text{m}$ （図11）（メジアン値、分散媒：0.2%デモールN水溶液）であった。また本実施例で得られた銅ピリチオンは、SEM写真によってアスペクト比の小さな円柱状の粒子の集合体であることが確認された（図12）。

実施例 5

[0023] 漁網防汚製剤塗膜からの防汚剤の溶出性を調べるため、溶出性に影響を及ぼす恐れのある他成分を除いた下記組成の成分を均一に混合し、漁網防汚製剤を得た。

ブチルアクリレート／メチルメタクリレート共重合体（50重量%キシレン溶液）	
	20.0重量%
実施例1の銅ピリチオン集合体（処方I）又は市販銅ピリチオン（処方II）	
	4.0重量%
キシレン	76.0重量%
計	100.0重量%

注：市販銅ピリチオン；A社製銅ピリチオン（針状結晶） 平均粒子径 $4.8\mu\text{m}$ （CAPA-500）

ポリエチレン製無結節網（6節、400デニール、6本）を上記処方I及びIIの漁網防汚製剤に浸漬し、乾燥した。漁網防汚製剤組成中の銅ピリチオン集合体及び銅ピリチオンがそれぞれどのような速さで水中に溶出するか、溶出銅濃度を経時的に測定することにより、調査した。

試料調製

実施例6の処方I及びIIの漁網防汚製剤に浸漬し、乾燥したポリエチレン製無結節網を防汚剤の塗布量が1gになるよう切り取った。各試料をそれぞれ超純水250mLに浸漬したものを室温で1日、4日、7日間攪拌した（計6試料）。次に5Cの濾紙、続いて平均穴径 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターを用いて濾過した後、濾液に0.1モル/Lになるよう硝酸を添加した溶液を測定に供した。

また比較のため、処方Iの銅ピリチオン集合体及び処方IIの銅ピリチオ

ンの水に対する溶解度（溶解銅）を同様の方法で24時間攪拌し測定した。

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。

[0024] 第1表 溶出銅成分濃度（mg/L）

試料 I. 実施例1の銅ピリチオン集合体 平均粒子径；5.9 μm （CAPA-500）

II. A社製銅ピリチオン 平均粒子径；4.8 μm （CAPA-500）

試料	攪拌時間	漁網防汚製剤からの溶出銅測定値	銅ピリチオンからの溶解銅測定値
I	1日	0.01	0.03
	4日	0.02	
	7日	0.02	
II	1日	0.04	0.07
	4日	0.06	
	7日	0.07	

上表の結果は、本発明の銅ピリチオン集合体は、市販銅ピリチオンと比べ、漁網防汚製剤塗膜からの水中への溶出が銅ピリチオンとの平均粒子径の差以上に遅いことを示している。即ち集合体という形状が寄与している可能性がある。船底防汚塗料塗膜からの水中への溶出性については、船底防汚塗料が通常亜酸化銅とともに処方されるため、本測定法を適用することはできない。しかし船底防汚塗料に使用される樹脂がアクリル樹脂であるという漁網防汚製剤との類似性を考えれば、本実施例の結果が船底防汚塗料の場合についても同様あるいは近似の傾向を示すであろうことが推測される。

実施例 6

[0025] 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	32重量％
亜鉛華	4重量％
実施例3の銅ピリチオン集合体	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	19重量％
合計	100重量％

塗料調製時また3ヶ月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

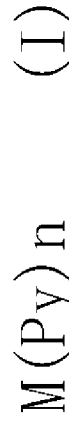
[0026] 本発明の銅ピリチオン集合体は、従来の市販銅ピリチオンと比べて、作業時粉立ちが少ないため取扱い易く、またメジアン径で5.5－9未満 μm の大きな平均粒子径を有しているので、船底防汚塗料及び漁網防汚製剤の塗膜からの溶出が遅延する結果、特に熱帯海域において長期防汚性能を発揮する防汚剤として、また環境への排出量の少ない防汚剤として有用である可能性がある。

請求の範囲

[請求項1]

一般式 (I) :

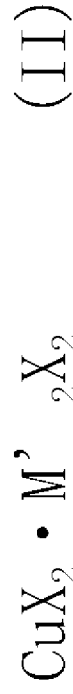
[化1]



(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、nは1又は2を表す。) で示される水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2]

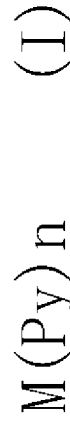


(式中Xは、Cl、1/2SO₄又はNO₃のいずれかの陰イオンを、M' はアンモニウム又はアルカリ金属を表す。) で示される無機銅 (II) 塩と無機アンモニウム塩との複合塩、又は無機アンモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代替した複合塩を、pH 4 超-9 未満の水媒体中で反応させて製せられる銅ピリチオン集合体。

[請求項2]

一般式 (I) :

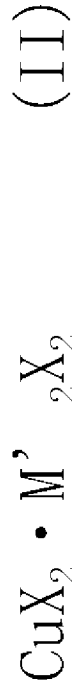
[化3]



(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、nは1又は2を表す。) で示される水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4]

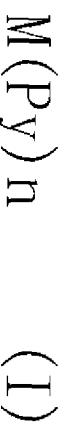


(式中Xは、Cl、 $1/2\text{SO}_4$ 又は NO_3 のいずれかの陰イオンを、 M' はアンモニウム又はアルカリ金属を表す。)で示される無機銅(ⅠⅠ)塩と無機アンモニウム塩との複合塩を、又は無機アンモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代替した複合塩をpH4超～9未満の水媒体中で反応させて製せられることを特徴とする、銅ピリチオン集合体の製造方法。

【請求項3】

一般式(Ⅰ)：

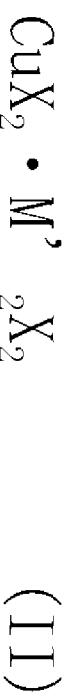
【化5】



(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、nは1又は2を表す。)で示される水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、 $1/2\text{SO}_4$ 又は NO_3 のいずれかの陰イオンを、 M' はアンモニウム又はアルカリ金属を表す。)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、又は無機アンモニウム塩の一部を無機アルカリ金属塩に代替した複合塩をpH1～9未満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粒子のメジアン径が、粒度分布において一つのピークを有することを前提条件として、5.5～9 μm 未満の範囲にある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群から選ばれる金属である、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5】

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

群から選ばれる金属である、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6] 無機銅 (I I) 塩は、塩化銅 (I I) 又は硫酸銅 (I I) 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り、無機アルカリ金属塩は、塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウムである、請求項 1、請求項 3 又は請求項 4 に記載の銅ピリチオン集合体。

[請求項7] 無機銅 (I I) 塩は、塩化銅 (I I) 又は硫酸銅 (I I) 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り、無機アルカリ金属塩は、塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウムである、請求項 2 又は請求項 5 に記載の銅ピリチオン集合体の製造方法。

[請求項8] 銅ピリチオン集合体粒子のメジアン径が、微粉碎機を用いることを前提として $5.5 - 9 \mu m$ 未満の範囲にある請求項 3 の銅ピリチオン集合体。

[請求項9] 請求項 1 の銅ピリチオン集合体を含有する水中防汚剤。

[請求項10] 請求項 3 又は請求項 8 の銅ピリチオン集合体を含有する水中防汚剤。

[請求項11] 水中防汚剤が船底塗料用防汚剤又は漁網用防汚剤である請求項 9 又は請求項 10 の水中防汚剤。