(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3676561号

(P3676561)

(45)発行日　平成17年7月27日(2005.7.27)　(24)登録日　平成17年5月13日(2005.5.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
A01N 59/24	A01N	59/24	
A01N 59/16	A01N	59/16	Z
A01N 59/20	A01N	59/20	Z
C01G 49/00	C01G	49/00	Z
C09D 5/16	C09D	5/16	

請求項の数 4　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平10-16079
(22)出願日　平成10年1月28日(1998.1.28)
(65)公開番号　特開平10-273315
(43)公開日　平成10年10月13日(1998.10.13)
審査請求日　平成13年2月21日(2001.2.21)
(31)優先権主張番号　特願平9-27315
(32)優先日　平成9年1月28日(1997.1.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　391059045
協精化学株式会社
東京都中央区日本橋３－８－２
(73)特許権者　000002820
大日精化工業株式会社
東京都中央区日本橋馬喰町１丁目７番６号
(74)代理人　100077698
弁理士　吉田　勝広
(74)代理人　100098707
弁理士　近藤　利英子
(72)発明者　大村　豊
新潟県北蒲原郡中条町協和町４番７号　協精化学株式会社　中条工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水中防汚剤及び該水中防汚剤を含有する防汚塗料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ヘキサシアノ鉄（II）酸鉄（II）、ヘキサシアノ鉄（III）酸鉄（II）、ヘキサシアノ鉄（II）酸鉄（III）及びヘキサシアノ鉄（III）酸鉄（III）のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩から選ばれた１種又は２種以上のヘキサシアノ化合物を有効成分とする水中防汚剤。

【請求項２】

更に亜酸化銅を有効成分として含有する請求項１に記載の水中防汚剤。

【請求項３】

請求項１又は２に記載の水中防汚剤が、塗料成分中に含有されてなることを特徴とする防汚塗料。

【請求項４】

塗料成分の基本成分としてアクリル系樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エポキシ系樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン系樹脂、スチレン系樹脂及びポリエステル系樹脂から選ばれた１種以上を含む請求項３に記載の防汚塗料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、船舶、海洋構造物、魚網等、海水に接触する部分に藻類、フジツボ、イガイ等

の水生生物が付着するのを防止するのに効果のある水中防汚剤及びそれを用いた水中防汚塗料に関する。

【０００２】

【従来の技術】

一般に、船舶の船底、海洋構造物、魚網、生簀等は、一定期間海水に接触された状態に置かれる。その間に、接触表面に藻類、フジツボ、イガイ等の海中生物が付着するため、船舶においては重量増加、水流抵抗の増加による運航速度の低下、魚網、海洋構造物においては、耐用年数が著しく短くなる等の問題があった。そのため、これらの海中生物の付着を防止する方法が従来より行われている。例えば、銅板、シリコーン系樹脂塗料、フッ素系塗料等の如く上記海中生物が付着しにくい材料の使用、海中生物の忌避剤、防汚剤等の使用による化学的又は生物化学的方法等が知られている。このような防汚手段の中でも適用領域が広く、高い効果が得られ、処理が容易等の理由から、防汚剤を含む防汚塗料を前記船舶等に塗布する方法が一般に実施されている。従来、海水に不溶性のアクリル系樹脂、アルキッド樹脂、塩化ゴム等の重合体とロジンとからなるバインダー成分に、有機錫化合物、有機錫重合物及び亜酸化銅等の防汚剤が配合された防汚塗料が提供されている。

【０００３】

有機錫化合物や有機錫重合物を含有する塗料は、塗料中の有機錫化合物又は有機錫重合物が徐々に水中に溶出するか、あるいはこれを含む塗料が徐々に削られて水中に溶出拡散し、常に新しい塗装面が露出されるよう構成されているので水中生物の付着防止効果は高いものの、該有機錫化合物や有機錫重合物は水中に溶出すると、安全衛生上及び環境保全上問題があった。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状の欠陥を解消し、船舶の海水接触部、海洋構造物、魚網等の表面にフジツボ、イガイ等各種海水生物が暫時蓄積付着していくのを長期間に渡って防止するとともに、安全衛生及び環境保全上にも優れている水中防汚剤及び該水中防汚剤を含有する防汚塗料を提供することを目的とする。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、ヘキサシアノ鉄（II）酸鉄（II）、ヘキサシアノ鉄（III）酸鉄（II）、ヘキサシアノ鉄（II）酸鉄（III）及びヘキサシアノ鉄（III）酸鉄（III）のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩から選ばれた１種又は２種以上のヘキサシアノ化合物、又は前記ヘキサシアノ化合物と亜酸化銅とを有効成分とする水中防汚剤、及びこれらの水中防汚剤を含む防汚塗料に関する。

【０００６】

【発明の実施の形態】

以下に好ましい実施の形態を挙げて本発明をより詳細に説明する。

本発明の水中防汚剤はそのまま直接使用してもよいが、一般にはアクリル系樹脂、塩化ゴム、ビニル系樹脂等の塗膜形成性樹脂中に分散させて用いられる。

特に本発明の水中防汚剤は適当な塗料組成物中に配合し、水中に浸漬されて使用されるような大型船舶や海洋構造物用防汚塗料として用いると有用である。即ち、ヘキサシアノ化合物を塗膜形成性成分中に溶解又は分散させ塗料化して船底塗料、漁獲施設用防汚塗料として使用することができる。

【０００７】

本発明で用いられるヘキサシアノ化合物としては、安全衛生上及び環境保全上、特にヘキサシアノ鉄（II）酸鉄（II）、ヘキサシアノ鉄（III）酸鉄（II）、ヘキサシアノ鉄（II）酸鉄（III）及びヘキサシアノ鉄（III）酸鉄（III）のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩から選ばれた１種又は２種以上であることが好ましい。

【０００８】

本発明の水中防汚剤は、上記のヘキサシアノ化合物の単独又はそれらの混合物でも良いが

、更にこれらのヘキサシアノ化合物と亜酸化銅との組み合わせでも有効に用いられる。本発明で用いられる亜酸化銅とは、酸化第一銅とも言われる赤色粉末で、このものは一般に従来から船底塗料及び漁網等の防汚用として用いられている。ヘキサシアノ化合物に併用される亜酸化銅の使用量は、ヘキサシアノ化合物１００重量部に対して好ましくは１～１０，０００重量部の範囲である。

【０００９】

本発明の防汚塗料において用いられる塗膜形成樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ブチラール系樹脂、ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、尿素樹脂及びエチレン－酢酸ビニル系樹脂等が挙げられる。

本発明の防汚塗料において上記ヘキサシアノ化合物或いはヘキサシアノ化合物と亜酸化銅の使用量は、防汚塗料中の上記塗膜形成樹脂の固形分に対し、２～８０重量％、好ましくは５～６０重量％の割合で配合される。２重量％より少ないと生物付着防止効果が十分得られず、又、８０重量％より多いと塗膜の物性が低下するので好ましくない。

【００１０】

本発明の防汚塗料を調製するには、塗膜形成樹脂を水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、アセトン、キシレン、トルエン、エチルセロソルブ等に溶解又は分散し、これにヘキサシアノ化合物を配合し、更に必要に応じて分散剤、硬化剤、促進剤等を加えて調製される。

【００１１】

【実施例】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実験例

水中防汚剤（ヘキサシアノ化合物）の調製

実験例１

撹拌機、温度計を備えた３０００ｍｌのビーカーに水５００ｍｌ、硫酸６０重量部、硫安４４重量部及び硫酸第一鉄７水和物１００重量部を加え内容物を溶解し、更に水を加えて液量を１２００ｍｌに調製する。次いで昇温して液温を９０℃とする。一方、別に準備した１０００ｍｌビーカーに水６００ｍｌ入れ、フェロシアン化ナトリウム１０水和物１６０重量部を溶解し、液温を８０℃に昇温しておく。

【００１２】

次いで上記の硫酸第一鉄溶液を撹拌下、これに上記フェロシアン化ナトリウム溶液を１０分間で注加する。注加が済んだら液温を９５～９８℃にし、そのまま１時間保持する。次いでこの混合液に、塩素酸ソーダ６．４重量部を水５０ｍｌに溶解した溶液を加え１時間撹拌を続ける。更にこの反応液に冷水４００ｍｌを加えた後、濾過する。得られたフイルターケーキは更に２０００ｍｌの水で３回洗浄する。このフイルターケーキを６０℃で１６時間乾燥後、粉砕して水中防汚剤Ａを得た。

【００１３】

実験例２

撹拌機、温度計を備えた３０００ｍｌのビーカーに水５００ｍｌ、硫酸６０重量部及び硫酸第一鉄７水和物１００重量部を加え内容物を溶解し、更に水を加えて液量を１２００ｍｌに調製する。次いで昇温して液温を９０℃とする。一方、別に準備した１０００ｍｌビーカーに水６００ｍｌ入れ、フェロシアン化カリウム３水和物１１５重量部を溶解し、液温を８０℃に昇温しておく。

【００１４】

次いで上記の硫酸第一鉄溶液を撹拌下、これに上記フェロシアン化カリウム溶液を１０分間で注加する。注加が済んだら液温を９５～９８℃にし、そのまま１時間保持する。次いでこの混合液に、塩素酸ソーダ６．４重量部を水５０ｍｌに溶解した溶液を加え１時間撹拌を続ける。更にこの反応液に冷水４００ｍｌを加えた後、濾過する。得られたフイルターケーキは更に２０００ｍｌの水で３回洗浄する。このフイルターケーキを６０℃で１６

時間乾燥後、粉砕して水中防汚剤Ｂを得た。
【００１５】
実験例３
撹拌機、温度計を備えた３０００ｍｌのビーカーに水５００ｍｌ、硫酸６０重量部、硫安４４重量部及び硫酸銅５８重量部を加え内容物を溶解し、更に水を加えて液量を１２００ｍｌに調製する。次いで昇温して液温を９０℃とする。一方、別に準備した１０００ｍｌビーカーに水６００ｍｌ入れ、フェロシアン化ナトリウム１０水和物１６０重量部を溶解し、液温を８０℃に昇温しておく。
【００１６】
次いで上記の硫酸銅溶液を撹拌下、これに上記フェロシアン化ナトリウム溶液を１０分間で注加する。注加が済んだら液温を９５～９８℃にし、そのまま1時間保持する。更にこの反応液に冷水４００ｍｌを加えた後、濾過する。得られたフイルターケーキは更に２０００ｍｌの水で3回洗浄する。このフイルターケーキを６０℃で１６時間乾燥後、粉砕して水中防汚剤Ｃを得た。
【００１７】
実験例４
撹拌機、温度計を備えた３０００ｍｌのビーカーに水５００ｍｌ、硫酸６０重量部、硫安４４重量部及び硫酸第一鉄７水和物１００重量部を加え内容物を溶解し、更に水を加えて液量を１２００ｍｌに調製する。次いで昇温して液温を９０℃とする。一方、別に準備した１０００ｍｌビーカーに水６００ｍｌ入れ、フェロシアン化ナトリウム１０水和物１６０重量部を溶解し、液温を８０℃に昇温しておく。
【００１８】
次いで上記の硫酸第一鉄溶液を撹拌下、これに上記フェロシアン化ナトリウム溶液を１０分間で注加する。注加が済んだら液温を９５～９８℃にし、そのまま1時間保持する。更にこの反応液に冷水４００ｍｌを加えた後、濾過する。得られたフイルターケーキは更に２０００ｍｌの水で3回洗浄する。このフイルターケーキを６０℃で１６時間乾燥後、粉砕して水中防汚剤Ｄを得た。
【００１９】
実験例５
撹拌機、温度計を備えた３０００ｍｌのビーカーに水５００ｍｌ、硫酸６０重量部、硫安４４重量部及び硫酸第一鉄７水和物１００重量部を加え内容物を溶解し、更に水
を加えて液量を１２００ｍｌに調製する。次いで昇温して液温を９０℃とする。一方、別に準備した１０００ｍｌビーカーに水６００ｍｌ入れ、フェロシアン化ナトリウム１０水和物１６０重量部を溶解し、液温を８０℃に昇温しておく。
【００２０】
次いで上記の硫酸第一鉄溶液を撹拌下、これに上記フェロシアン化ナトリウム溶液を１０分間で注加する。注加が済んだら液温を９５～９８℃にし、そのまま1時間保持する。次いでこの混合液に、塩素酸ソーダ６．４重量部を水５０ｍｌに溶解した溶液を加え1時間撹拌を続ける。更にこの反応液に冷水４００ｍｌを加えた後、濾過する。得られたフイルターケーキは更に２０００ｍｌの水で3回洗浄する。このフイルターケーキにトリエチレンテトラミンを６重量部添加し、５０ｍｌの水とともに混合機（ジュウサー）にて１０分間混合した後６０℃で１６時間乾燥後、粉砕して水中防汚剤Ｅを得た。
【００２１】
実験例６
撹拌機、温度計を備えた３０００ｍｌのビーカーに水５００ｍｌ、硫酸６０重量部、硫安４４重量部及び硫酸第一鉄７水和物１００重量部を加え内容物を溶解し、更に水を加えて液量を１２００ｍｌに調製する。次いで昇温して液温を９０℃とする。一方、別に準備した１０００ｍｌビーカーに水６００ｍｌ入れ、フェロシアン化ナトリウム１０水和物１６０重量部を溶解し、液温を８０℃に昇温しておく。
【００２２】

次いで上記の硫酸第一鉄溶液を撹拌下、これに上記フェロシアン化ナトリウム溶液を１０分間で注加する。注加が済んだら液温を９５～９８℃にし、そのまま1時間保持する。更にこの反応液に冷水４００ｍｌを加えた後、濾過する。得られたフイルターケーキは更に２０００ｍｌの水で3回洗浄する。このフイルターケーキにトリエチレンテトラミンを６重量部添加し、５０ｍｌの水とともに混合機（ジュウサー）にて１０分間混合した後、６０℃で１６時間乾燥後、粉砕して水中防汚剤Ｆを得た。

【００２３】

実験例７

実験例３で得られた水中防汚剤Ｃ１００重量部に亜酸化銅１００重量部を配合して水中防汚剤Ｇを得た。

【００２４】

「生物付着防止評価試験」

実施例１～７

フタル酸系樹脂ワニス（商品名：Ｊ－５５７ワニス　大日本インキ化学（株）製品）９．０重量部、ミネラルターペン４．５重量部及びガラスビーズ（３ｍｍ径）５２．５重量部の混合物に実験例１～実験例７で得た水中防汚剤Ａ～Ｇをそれぞれ３．０重量部づつ配合し、これを１００ｍｌの密栓付ポリエチレン製サンプルビンに入れペイントシェーカーにて６０分間撹拌する。次いで上記のフタル酸系樹脂ワニス５１．０重量部を追加し、更にペイントシェーカーにて５分間撹拌する。

【００２５】

得られた塗液にドライヤー（ナフテン酸コバルト５０重量部、ナフテン酸鉛２７重量部及びキシレン２３重量部よりなる）０．４２重量部を添加混合後、各々の塗液をサンドブラスト処理を施した３００ｍｍ×２００ｍｍ×３．２ｍｍの鉄板にハケ塗りする。

一夜常温乾燥後、塗膜上に再度前記と同様の塗液をハケ塗りして一夜常温乾燥してテストピースを作成する。

【００２６】

比較例１

実施例１～７で使用した水中防汚剤を除いた塗液を用い、実施例と同様にしてテストピースを作成する。

比較例２

実施例１～７で使用した水中防汚剤に代えて亜酸化銅３．０重量部を単独で用いた他は実施例と同様にしてテストピースを作成する。

【００２７】

「評価」

実施例及び比較例で得たテストピースを３／４Ｂステンレスパイプ製の６００ｍｍ×１１００ｍｍの枠に４枚ずつセットし、これを水温約１０～２０℃の海水中に浸漬させ、１ヶ月、３ヶ月及び６ヶ月経過後のフジツボ、スライム、藻類等の付着状態を観察した。その結果を表１に示す。

【００２８】

【表１】

表１：結果（実施例１～７、比較例１～２）

	水中防汚剤	１ヶ月後	３ヶ月後	６ヶ月後
実施例１	A	何も付着せず	スライムが僅かに付着	藻類、フジツボが僅かに付着
実施例２	B	何も付着せず	スライムが僅かに付着	藻類、フジツボが僅かに付着
実施例３	C	何も付着せず	スライムが僅かに付着	藻類、フジツボが僅かに付着
実施例４	D	何も付着せず	何も付着せず	藻類が付着
実施例５	E	何も付着せず	何も付着せず	藻類が付着
実施例６	F	何も付着せず	何も付着せず	藻類が付着
実施例７	G	何も付着せず	何も付着せず	藻類が付着
比較例１	なし	藻類、フジツボが僅かに付着	高密度で多数のフジツボ、藻類が付着	フジツボが著しく付着
比較例２	亜酸化銅単独	スライムが僅かに付着	スライムが厚く付着	藻類、フジツボが付着

【００２９】
実施例８
ロジン６５重量部、アマニ油２５重量部及びアマニ油脂肪酸１０重量部を１００重量部のミネラルスピリットにて溶解した溶液１００重量部に、水中防汚剤Ｅ３０重量部、べんがら２５重量部、ナフテン酸マンガン２重量部、ナフテン鉛２重量部を混合し、バッチ式アトライターにて２０分間分散し、船底塗料２号を作成した。予め市販の船底用防錆塗料を塗布したサンドブラスト処理鉄板に上記の船底塗料２号をハケ塗りし、５日間常温乾燥してテストピースを作成した。
【００３０】
実施例９
実施例８で使用した水中防汚剤Ｅの替わりに水中防汚剤Ｆを使用して他は実施例８と同様にしてテストピースを作成した。
比較例３
実施例８で使用した水中防汚剤Ｅの替わりに亜酸化銅３０重量部を使用し、他は実施例８と同様にしてテストピースを作成した。
【００３１】
実施例１０
アマニ油１２重量部、キリ油１２重量部、エステルガム３２重量部、べんがら４０重量部

、クレオソート油２０重量部、水中防汚剤Ｆ４０重量部、ミネラルスピリット４２重量部及び乾燥剤２重量部を混合し、バッチ式アトライターにて２０分間分散して木船船底塗料を作成した。
別に準備した十分乾燥した松の木片（２００ｍｍ×２００ｍｍ×１０ｍｍ）の全面をサンドペーパーで研磨し、これに上記の木船船底塗料をハケ塗りし、一昼夜乾燥後、更に２回ハケ塗りし、７日間常温乾燥してテストピースを作成した。
【００３２】
実施例１１
実施例１０で使用した水中防汚剤Ｆの替わりに水中防汚剤Ｇを使用して他は実施例１０と同様にしてテストピースを作成した。
比較例４
実施例１０で使用した水中防汚剤Ｆを配合より除いた他は実施例１０と同様にしてテストピースを作成した。
【００３３】
「評価」
実施例８、実施例９及び比較例３、実施例１０、実施例１１及び比較例４で得たテストピースを架台に固定し、水温約２０～２５℃の海水中に浸漬し、３０日、９０日及び１８０日の経過後のテストピース表面のフジツボ、スライム及び藻類等の付着状態を観察した。
【００３４】
【表２】
表２：結果（実施例８～１０、比較例３～４）

	水中防汚剤	30日後	90日後	180日後
実施例8	E	何も付着せず	スライムが僅かに付着	藻類、フジツボが僅かに付着
実施例9	F	何も付着せず	何も付着せず	藻類、フジツボが僅かに付着
比較例3	亜酸化銅	何も付着せず	スライムが付着	藻類、フジツボが多量に付着
実施例10	F	何も付着せず	スライムが僅かに付着	藻類、フジツボが僅かに付着
実施例11	G	何も付着せず	何も付着せず	藻類が僅かに付着
比較例4	なし	藻類、フジツボが僅かに付着	藻類、フジツボが付着	藻類、フジツボが多量に付着

【００３５】
【発明の効果】
本発明の水中防汚剤は、塗料組成物中でのゲル化を促進させることなく、貯蔵安定性にも優れている。又、本発明の水中防汚剤から得られる防汚塗料は長期間にわたり優れた防汚性を示す。更に水中で安定なヘキサシアノ化合物を使用しているので、安全衛生上及び環境保全上の問題も少なく、海水等に生棲する動植物の付着防止を長期間維持することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　大倉　研
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目７番６号　大日精化工業株式会社内

審査官　大工原　大二

(56)参考文献　欧州特許出願公開第０００９６８４８（ＥＰ，Ａ１）
特開昭５２－０７８８３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C01G 49/00
A01N 59/16
A01N 59/20
A01N 59/24
C09D 5/16