有機毒物形船底2号塗料の研究

UDC
667.629.95:547

Studies on anti-fouling paint containing organic poisons

川 田 修*・松 浦 勝 彦*

KAWADA Osamu MATUURA Katuhiko

要 旨

港湾の海水中の硫化水素による船底塗膜の黒変変化対策あるいは最近急増しつつある軽合金船用の船底塗料として、銅・水銀を含め有機毒物形の船底2号塗料が要求されてきた。これに対処するため、各種有機化合物について防汚性の有無を検討した。

予備調査に基づき選択・入手した有機化合物約60種について標準的な配合による塗料を試作し、これを塗装した試験板を三崎および神戸の試験イカダに浸海して各化合物の防汚性を判定した。

供試化合物約60種中、良好な防汚性を持つ数種と防汚効果の一応認められる約20種とが明らかになった。残りの約40種は無効であった。有機毒物の防汚性は非常に選択的で、単独の毒物ですべての汚損生物の付着を防止することは困難であって、数種類の毒物を併用することが必要である。防汚効果の認められた有機化合物は、その化学構造から次のような数群に分類できる。

a 有機スズ系化合物,	b 有機ヒ素系化合物,
c 有機水銀系化合物,	d 有機塩素系化合物,
e ジチオカーバメート系化合物,	
f チウラム系化合物,	g その他

1. 緒 言

船底2号塗料には海中汚損生物が船底へ付着するのを防止するために毒物が含まれている。この毒物は研究者の興味を非常にそそるらしく、昔から数多くの研究が行なわれ、特許の数も多い。その内容も時代色豊かで、終戦直後のさつまいもの汁から取る毒物から、最近では抗生物質あるいはラジオアイソトープを使うものまで種々雑多である。しかし現在実用されているのは銅あるいは銅・水銀を併用したものが主体であって、これに有機毒物を用いたものがぼつぼつ登場している程度である。

銅・水銀を使った船底2号塗料はその性能において完全であるが、銅・水銀は軍用物資で国内資源に乏しく入手に不安があり、価格の変動が激しく、船体外板を腐食

しやすいなどが欠点である。これらの従来からの欠点のほかに、最近、さらに決定的な欠点が生じた。すなわち軽合金船の出現と、港湾の汚損による2号塗膜の黒変現象である。

戦後、高速救難船・魚雷船・水中翼船のような軽合金船が出現してきたが、これらの船には従来の銅・水銀を毒物とした塗料は軽合金を著しく腐食させるために使用できない。

最近都市の河口に近い港湾の海水は汚濁が著しく、多量の硫化水素が含まれている場合が少なくない。このような海域に船が停泊していると2号塗膜中の亜酸化銅が海水中の硫化水素と反応して黒色の硫化銅に変化する。黒変塗膜は防汚性が低下し、鉄板の異常腐食を起す。

以上のような理由から銅・水銀を含め2号塗料の出現が強く要望されるようになってきた。これを解決するために、各種の有機化合物について防汚性の有無を検討した。

2. 有機毒物形2号塗料

2.1 有機毒物としての必要条件

船底2号の毒物として有機化合物を使用するには次のような諸条件を満足することが必要である。

- (1) 海中汚損生物に対して毒性がある。
- (2) 塗料成分中で安定である。
- (3) 海水にほとんど溶けず、蒸気圧が低い。
- (4) 人体に対して著しい毒性・刺激性がない。
- (5) 塗料化が可能である。
- (6) 製造・入手が容易で価格があまり高くない。
- (7) 金属を腐食せず硫化水素によって黒変しない。

2.2 海中汚損生物

銅・水銀はすべての汚損生物に効果があるが、有機毒物は選択的である場合が多い。したがって有機毒物を研究する場合には主要な海中汚損生物および試験する海域の汚損生物の種類を知っておくことが必要である。たとえば神戸ではチゴケムシは生存するがフサコケムシは付着しない。ここで試験してフサコケムシが付着しなかったからといってその毒物がフサコケにきくとは限らない。海中汚損生物の主なものは次のとおりである。

昭 36. 11. 8 受理

* 日本ペイント株式会社研究所

(1) 動物

フジツボ類 (タテジマ・サラサ・サンカク・アカなど)

セルプラ類 (セルプラ・スピロルビスなど)

コケムシ類 (フサコケムシ・チゴケムシなど)

ホヤ類 (シロボヤ・イタボヤ・ユウレイボヤなど)

軟体動物 (カキ・イガイなど)

(2) 植物

緑草類 (アオノリ・アオサなど)

カッ草類 (ワカメ・フクノロリ・シオミドロなど)

これらのうち、船底に特に付着しやすいのはフジツボ・セルプラ・コケムシ・アオノリなどで、ホヤや軟体動物は抗毒性が弱く 2 号塗膜の上に付着することは少ない。

3. 実験

3.1 供試した有機化合物

有機毒物に関する過去の文献・特許および現在使われている殺虫剤・殺コケ剤・除草剤などの中から 2.1 の条件を満たすようなものを選び、約 60 種を入手・試験した。これらの中には原体で入手できず製剤の形で使用したものもある。供試物については後述の試験結果一覧表に示す。

3.2 実験方法

有機毒物の実験方法として三つの方法が考えられる。すなわち (1) 飼育生物による方法、(2) 塗装試験板を浸海する、(3) 実船の一部に試験塗装する、などである。(1) の方法は生物に対する毒性を定量的に知るには最もよいが、生物によって毒性が異なる、手数・熟練を要する、生物に対する毒性と塗料化した場合の防汚性が必ずしも一致しないなどの欠点がある。(2) はすべての生物に対する毒性を一度に試験でき、そのまま実用できる。しかし船底 2 号塗料についての基礎知識が必要であり、また静止試験であるため実船の場合とは差がある。(3) は最も実用に適しているが、数多くの試験ができない、同一条件でないので比較が困難などの欠点がある。普通は (2) の方法で研究した後 (3) の方法で確認試験する。

われわれは (2) の方法を採用した。さび止めした試験板に 1 号塗料、試作有機毒物形 2 号を塗装し、これを夏期、浸海し、一定期間ごとに調査して生物の付着状況、塗膜状態を観察した。

3.3 実験条件

(1) 試験後 サンドブラスト加工した 15×7.5×0.2 cm の軟鋼板

(2) 塗装系 油性…W/P×1, A/C×3, 試作 A/F×2
ビニル系…W/P×1, V-A/C×4, 試作 V-A/F×2

(3) 浸海方法 塗装試験板 20 枚を一つの木ワクに

はめ、これを海面下約 1m に表を南に向けて浸海する。

(4) 浸海期間 33 年 6 月上旬浸海、以後 1 か月ごとに調査・記録。汚損の激しいものは 2 か月で中止。効果のあるものだけ 6 か月継続した。

(5) 浸海場所

神奈川県三浦市三崎町油壺湾

神戸市東灘区本庄町深江海岸

の 2 か所。油壺は生物の種類は多いが生活力は弱く、深江は生物の種類は少ないが生活力は強い。

3.4 供試塗料

汚損生物のうち、最も有害なフジツボに対しては DDT・BHC が選択的にきわめて効果のあることがわかっている。供試毒物のフジツボ以外の生物に対する毒性をはっきりさせるために、DDT を併用した塗料を加えた。また油性塗料は有機毒物を使用した場合、乾燥が遅い、水中での溶出が早すぎるなどの欠点が見られることが少なくないので、こういう欠点の起りにくいビニル系も試作した。有機毒物ごとにワニス-顔料配合を変更するのはめんどうであり、また本実験の目的が毒性の有無を知るための予備的試験なので、ワニス-顔料配合は一定とした有機毒物の使用量はいずれも塗料中 10% にした。各毒物ごとに次のような 3 種類の配合の塗料を試作した。

A		B		C	
有機毒物	10	有機毒物	10	有機毒物	10
べんがら	40	DDT	5	DDT	5
A/F 用		べんがら	35	べんがら	25
ワニス	50	A/F 用	50	ビニル系	
計	100	ワニス		A/F ワニス	60
		計	100	計	100

3.5 実験結果

表 1 に供試毒物の名称、実験結果を示す。便宜上略称を付けた。表 1 の防汚性の結果は、一つの毒物について塗料 3 種類と試験場所 2 か所とを組み合わせた計 6 枚の試験板の成績を総合して判断したものである。表中、◎は付着なし、○は少量付着、△は相当に付着、×はほとんど効果なし、××は全く無効を表す。また一は他の生物付着のため効果の有無が不明のものである。試験期間中、表に記入したもの以外の生物は付着しなかった。

表 2 は 4 か月後・6 か月後まで実験を継続した毒物の成績である。

表 1~2 に記したように供試毒物約 60 種中、相当すぐれた防汚性を示したもの数種、防汚効果の一応認められるもの約 20 種であった。残りの約 40 種は全く無効であった。

予想どおり有機毒物の効果は非常に選択的である。

表 1 供試毒物一覧表および2か月後の防汚性

No.	有機化合物の化学名	略 称	防 汚 性 (2か月後)						
			フジ ツボ	セル ブラ	フサコ ケムシ	チ ケムシ	ゴ ケムシ	アオ ノリ	ホヤ
1	毒物なし	—	××	××	××	××	××	××	××
2	亜酸化銅を使った通常の2号	—	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3	bis-tri- <i>n</i> -butyl tin oxide	TBTO	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4	triphenyl tin chloride	TPTC	○	◎	△	○	×	◎	◎
5	di- <i>n</i> -butyl tin oxide	DBTO	××	××	××	××	△	××	××
6	10-chloro-phenarsazine	PAC	△	○	○	○	○	◎	◎
7	diphenyl arseneous oxide	DPAO	△	○	○	○	○	◎	◎
8	phenyl arseneous oxide	PAO	△	○	×	×	××	◎	◎
9	phenyl mercury acetate	PMA	○	◎	××	◎	◎	◎	◎
10	phenyl mercury naphthenate	PMN	△	△	××	△	◎	◎	◎
11	phenyl mercury di-octyl sulfosuccinate	PMOS	×	×	××	×	×	◎	◎
12	diphenyl mercury dodecyl succinate	PMDS	×	○	××	△	◎	◎	◎
13	phenyl mercury triethanol ammonium pentachlorophenoxide	PMP	○	○	××	◎	◎	◎	◎
14	<i>p-p'</i> -dichloro diphenyl trichloroethane	DDT	◎	××	××	××	××	××	××
15	γ -hexachlorocyclohexane	BHC	◎	××	××	××	—	—	—
16	1, 2, 3, 4, 10, 10-hexachloro-1, 4, 4 a, 5, 8, 8 a-hexahydro-1, 4, 5, 8-dimethanonaphthalene	Aldrin	○	××	××	××	—	—	—
17	1, 2, 3, 4, 10, 10-hexachloro-6, 7-epoxy-1, 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 4:5, 8-dimethanonaphthalene	Dieldrin	○	××	××	××	—	—	—
18	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 8-octachloro-4, 7-methano-3 a, 4, 7, 7 a-tetrahydroindane	Chlordane	○	××	××	××	—	—	—
19	カンフエンの塩素化物 (C ₁₀ H ₁₀ Cl ₈)	Toxaphene	○	××	××	××	—	—	—
20	Fe dimethyl dithiocarbamate	TTFE	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
21	Zn dimethyl dithiocarbamate	PZ	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
22	Pb dimethyl dithiocarbamate	TTPB	××	××	××	××	—	—	—
23	Zn ethylene bis dithiocarbamate	Zineb	△	○	××	◎	△	◎	◎
24	Zn ethyl phenyl dithiocarbamate	PX	××	××	××	◎	×	—	—
25	tetramethyl thiuram disulfide	TT	○	○	○	◎	◎	◎	◎
26	tetramethyl thiuram monosulfide	TS	×	△	○	○	◎	◎	◎
27	Zn butyl xanthate	ZBX	××	××	××	××	××	—	—
28	mercapto-benzothiazole	M	××	××	××	××	—	—	—
29	dibenzothiazyl disulfide	DM	××	××	×	××	×	×	×
30	Zn salt of 2-mercapto benzothiazole	MZ	××	××	××	××	×	—	—
31	N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide	CZ	××	××	××	××	×	—	—
32	2-(2, 4-dinitrophenyl) mercapto benzothiazole	DBM	××	××	××	××	×	—	—
33	2-dimethylamino-6-(β -diethylamino ethoxy) benzothiazole	DDB	××	××	××	××	××	—	—
34	phenothiazine	—	××	××	××	××	—	×	×
35	di- <i>o</i> -tolyl guanidine	DT	××	××	××	××	××	—	—
36	diphenyl guanidine	D	××	××	××	××	××	—	—
37	2, 2'-methylene bis [4-chlorophenol]	G-4	××	××	××	××	—	—	—
38	2, 2'-methylene bis [4, 6-dichlorophenol]	G-5	××	××	××	××	—	—	—
39	2, 2'-methylene bis [3, 4, 6-trichlorophenol]	G-11	△	×	×	◎	◎	◎	◎
40	2, 2'-thio bis [4, 6-dichlorophenol]	bithionol	××	××	××	××	—	—	—

No.	有機化合物の化学名	略 称	防 汚 性 (2か月後)						
			フジ ツボ	セル ブラ	フサコ ケムシ	チ ゴ ケムシ	アオ ノリ	ホヤ	
41	2,4-dinitro-6-cyclohexylphenol	DN	△	××	××	××	××	—	
42	pentachlorophenol	PCP	××	××	××	××	×	—	
43	Cu salt of pentachlorophenol	PCP-Cu	×	×	××	△	—	—	
44	2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone	Dichlone	△	△	××	○	◎	◎	
45	N-trichloro methyl thio-1,2,3,6-tetrahydro-phthalimide	Captan	××	×	××	△	—	—	
46	<i>o,o</i> -diethyl- <i>o</i> -2-isopropyl-4-methyl pyrimidyl-(6)-thionophosphate	Diazinon	××	××	××	××	—	—	
47	4,4'-dioxy diphenyl trichloroethane	DODT	△	○	××	××	—	—	
48	1-naphthyl-N-methyl carbamate	Sevin	××	××	××	××	××	—	
49	2,4-dichloro-6-(<i>o</i> -chloroanilino)-s-triazine	DCT	○	△	××	×	—	—	
50	2,4-dichloro phenoxy acetic acid	2,4-D	××	××	××	××	×	—	
51	α -naphthyl thiourea	ANTU	××	××	××	××	×	—	
52	dehydro acetic acid	DHA	××	××	××	××	××	—	
53	methyl naphthoquinone	VK	××	××	××	××	—	—	
54	cinnamaldehyde	Cinnamal	××	××	××	××	××	—	
55	<i>p</i> -dichlorobenzene	DCB	××	××	××	××	×	×	
56	<i>o</i> -nitroanisole	NA	××	××	××	××	××	—	
57	<i>p</i> -phenylphenol	PPP	××	××	××	××	—	—	
58	thymol	—	××	××	×	××	×	×	
59	dimethyl phthalate	DMP	××	××	××	××	×	××	
60	cadmium oxalate	—	××	××	××	××	×	×	
61	1,2-dibromo-3-chloropropane	Nemagon	××	××	××	××	××	—	
62	β -butoxy- β' -thiocyano diethyl ether	Lethane	××	××	××	××	××	—	
63	bis-(<i>p</i> -chlorophenoxy)-methanone	Neotran	××	△	××	××	×	—	
64	<i>p</i> -chlorophenyl- <i>p</i> -chlorobenzene sulfonate	CCS	××	××	××	××	××	—	

表 2 4か月後および6か月後の成績一覧表

No.	有機毒物	4 か 月 後 の 成 績							6 か 月 後 の 成 績						
		フジ ツボ	セル ブラ	フサコ ケムシ	チ ゴ ケムシ	アオ ノリ	カキ	ホヤ	フジ ツボ	セル ブラ	フサコ ケムシ	チ ゴ ケムシ	アオ ノリ	カキ	ホヤ
2	亜酸化銅形 A/F	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3	TBTO	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
4	TPTC	△	◎	△	△	××	◎	◎	—	—	—	—	—	—	—
6	PAC	×	△	×	×	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	DPAO	×	△	×	×	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	PAO	×	×	××	××	××	—	××	—	—	—	—	—	—	—
9	PMA	△	◎	××	○	◎	◎	◎	—	—	—	—	—	—	—
13	PMP	△	○	××	○	◎	◎	◎	—	—	—	—	—	—	—
20	TTFE	△	◎	◎	◎	△	×	◎	××	○	×	△	△	×	—
21	PZ	△	◎	◎	◎	△	△	◎	××	◎	×	○	△	△	—
23	Zineb	△	○	×	△	◎	××	△	××	○	××	××	—	××	—
25	TT	×	○	×	○	△	××	◎	××	△	××	××	△	××	—
26	TS	××	△	××	×	△	×	—	—	—	—	—	—	—	—
39	G-11	××	×	××	××	××	—	—	—	—	—	—	—	—	—

防汚性の認められたものは、その化学構造から数群に分類できる。

(1) 有機スズ系化合物

R_3SnX の形のものが有効で R_2SnX_2 の形はほとんど無効である。TBTO (No. 3) の防汚性はきわめて良好でほとんどすべての生物に効果がある。TPTC (No. 4) は TBTO に少し劣る。

(2) 有機ヒ素系化合物

PAC, DPAO (No. 6, 7) はかなり良好な防汚性を示す。どちらもフジツボには比較的效果が少ない。これらの化合物は刺激性・毒性の強いのが難点である。

(3) 有機水銀系化合物

PMA (No. 9)・PMN (No. 10)・PMDS (No. 12)・PMP (No. 13) が防汚性を持つ。これらはフジツボ、セルプラ、アオノリに良好な防汚性を示すが、コケムシ類、特にフサコケムシにはほとんどきかない。有機水銀化合物は価格が高いこと、金属を腐食する心配があることが欠点である。

(4) 有機塩素系殺虫剤

DDT・BHC・アルドリン・デルドリン・トクサフェン・クロルダンはいずれも強い選択性を持ちフジツボには非常に効果があるが、その他の生物には全く効果がない。フジツボに対しては DDT・BHC が一番良くきく。

(5) ジチオカーバメート系化合物

TTFE (No. 20)・PZ (No. 21)・Zineb (No. 23) がすぐれた防汚性を持つ。TTPB (No. 22) の効果がないのは水に対する溶解度が小さ過ぎるのではないかと考えられる。たいいていの生物にきくがフジツボに対する効果は比較的少ない。また4か月以後アオサ、カキなどが付着する。

(6) チウラム系化合物

TT (No. 25)・TS (No. 26) が良好な防汚性を示す。TT が TS よりも良好である。いずれもジチオカーバメート系に類似した性質を示す。

S
||
N-C-S-

ジチオカーバメート、チウラム系はいずれも $=N-C-S-$ の化学構造を持ち、これが防汚性を示す必要条件であるとしている英国特許 573, 079 の説明とよく一致している。

(7) その他の化合物

上記以外の系の化合物中には良好な防汚性を示すものはほとんどない。特定の生物に対し幾分の効果が認められた化合物としては、G-11 (No. 39)・DN (No. 41)・PCP-Cu (No. 43)・Dichlone (No. 44)・Captan (No. 45)・DODT (No. 47)・DCT (No. 49)・Neotran (No. 63) などがある。

4. 考 察

本実験は予備的な研究であって、必ずしも個々の毒物に最適のワニス-顔料配合になっているとはいえない。したがって2か月後の成績で一応の防汚性の認められたものも、今後の研究によって改善できる可能性がある。

有機毒物の防汚性は非常に選択的であるため、ある生物に効果があっても、他の生物が付着してしまつて、その効果がはっきりわからない場合が少なくない。この欠点をなくするには、あらかじめ特定の生物にのみ効果のあることがわかっている毒物（たとえばフジツボに対する DDT）を併用することも必要である。この処置により本実験で無効であると判断されたものの中にも特定の生物に対して有効なものが発見されるかも知れない。

すべての汚損生物に効果的・経済的に防汚性を発揮させるには、少なくとも現段階では2種類以上の毒物を組み合わせて使用することが必要である。しかし、二種類以上の毒物を組み合わせるとマイナスの効果が出ることもある。DDT 5% を使用するとフジツボの付着は普通完全に防止されるのに、他の毒物と併用するとフジツボが多数付着した例がかなりある。

特に油性系では毒物の種類によっては、塗膜の乾燥が非常に遅れる、塗料の貯蔵中に粘度が上昇したり顔料が凝結する、あるいは海水中における塗膜の溶出がきわめて大きい、などの欠点の見られることが多い。このような場合には従来の銅・水銀を使った2号とは異なるワニス・顔料の配合が必要である。

有機毒物形2号塗料は今後しだいに従来の2号塗料にとって代わるようになると考えられる。その理由は

(1) 金属を腐食しにくい。

(2) 汚染海水中の硫化水素で黒変しない。

(3) 海域・季節により特定の汚損生物の特に生育する場合があるが、その生物に選択的に効果の強い有機毒物を使用することができる。

(4) 亜酸化銅は空気酸化により無効の酸化銅に変質しやすいため、水線部ではフジツボ・アオノリなどが付着しやすいが、有機毒物は安定なものが多いのでこのような心配が少ない。

(5) 有機毒物は一般に無色～白色のものが多くので白色または淡色の2号塗料が容易に作れる。

(6) 有機毒物は合成品であるから、今後、大量生産により価格を従来の銅・水銀系毒物よりも安くできる可能性が高い。

最後に本研究を実施するに当たり、種々の御助力をいただいた千葉大学宮木高明教授に感謝の意を表します。

(昭36.11.18 関西支部秋季研究発表会において発表)