Studies on Long Term Protection. VI.

Antifouling Properties of Tributyltin Polymeric Pesticides.

Katsuo AKAGANE* and G. G. ALLAN**

*Kansai Paint Co., Ltd.**

*University of Washington***

Abstract

The antifouling properties of alkyl tin derivatives and their polymers were examined by immersion of test panels in sea water. From the test results, the following tendencies were observed.

1) In these organotin compounds, the trialkyl group showed better antifouling effect than conventional copper or mercury toxicants. However, mono-, di- and tetra-alkyl tin systems did not have enough antifouling effect.

2) The effect of the alkyl group in the trialkyl tin compound showed that if the number of carbon atoms was lower than six, the compound had good antifouling effect, but if the number of carbon atoms was more than six it had almost no antifouling effect.

3) In a trialkyltin compound such as R_3SnX , the effect of X showed that antifouling effect was a little stronger in halides than in other organic acid salt. But among the derivatives of phenoxy and alkoxy, the X group did not have much influence on antifouling properties, as long as R was in the same group. Therefore, even if X in the phenoxy and alkoxy groups was changed to a large group like a polymer, antifouling properties were the same.

4) Tributyltin derivatives of low molecular weight had a tendency to soften the paint film. This is inconvenient for coating, because the finished film keeps an undry or sticky surface. However this problem can be overcome with polymers of tributyltin derivatives.

5) Algaenic acid, kraft lignin and fiber fines were converted to sustain the release toxicants through adducting tributyltin oxide. These polymers except fiber fines exhibited the excellent long life antifouling properties.

6) Toxicity also could be reduced with high polymer derivatives, but the skin troubles were still remained.

* 5-27, Fushimi, Higashi-ku, Osaka, Japan.

** Seattle, Washington, 98105, U. S. A.

長期防汚性の研究 (第6報)

トリブチルスズ系高分子害物駆除剤の防汚性能

赤金華津男*・G. G. ALLAN**

要 旨

アルキルスズ系誘導体およびその高分子体の防汚効果について検討した結果次のことがわかった。

- 1) 有機スズ化合物中、トリアルキルスズ系統の誘導体は従来から使用されている銅、水銀系毒物より良好な防汚性を持っていた。しかしながらモノ、ジ、テトラアルキルスズ系は十分な防汚性を持っていない。
- 2) トリアルキルスズ系化合物中、そのアルキル基中の炭素原子数が6以下の場合、すぐれた防汚性を持っているが、それ以上の場合にはほとんど防汚性を示さない。
- 3) R_3SnX で示されるようなトリアルキルスズ化合物中において、Xがハロゲン基の場合にはその他の基よりもすぐれた防汚性を持っているが、R基が同じ基である限り大差は認められず、X基の影響はあまりなく、このことからX基を高分子鎖に置き換えても防汚性をそこなうことがない。
- 4) 低分子量の有機スズ化合物の多くは塗膜を軟化する傾向を持っている。それゆえに塗膜乾燥がわるく、粘着性をおびるため塗料として不都合を生じた。しかしながらこの欠点はトリブチルスズ系高分子毒物を用いることにより改良出来ることがわかった。
- 5) 天然高分子のうち用途の少ない海藻酸、クラフトリグニン、短繊維にトリブチルスズオキシドをアダクトした。短繊維の場合は別としていずれの高分子体も従来の毒物に比べすぐれた防汚性を示し、長期にわたって効果を持続することを認めた。
- 6) 毒性については従来の低分子化合物よりも低下させることができたことがわかったが、皮膚障害を完全に消去することはできなかった。

1. 緒 言

海中付着生物による汚染は海中に浸セキされた物体の表面への付着を意味している。このような付着生物は漁船、タンカー等の船舶の所有者にとって頭痛の種であ

る。更にこのことは大型商船にとって重大な問題となる。なぜなら速度低下による低効率と燃料消費量の増加は商業的損失となるからである。たとえば8万トン級の商船が速度0.15ノット低下したならば、そのわずかな速度低下がもたらす年間の損失は600万円以上となると推定されている¹⁾。しかも付着した生物を除去する期間運航出来ないし、ドック入りの費用も高価となる。その上、付着生物の除去の際に、しばしば塗膜の破壊をまねくことがある。このような場合にはタッチアップか再コーティングを必要とする。それゆえに船舶には良好な防汚性塗料が使用される。

昭和 48.2.5 受理

* 関西ペイント株式会社
大阪市東区伏見町 5-27

** Univ. of Washington, Forest Resources and
Chem. Eng. Dept., Seattle, Washington,
98105, U. S. A.

Table 2. Antifouling properties*(June to August, 1964)

Sample name	A (Rosin)				B(Rosin-phenol)				C(Vinyl/Rosin)				Performance**	
	days				days				days				of film	
	7	14	30	60	7	14	30	60	7	14	30	60		
1. Tributyltin oxide	A	A	A	A	B	C	D	D	A	A	A	A	S	D
2. Tetrabutyltin	B	B	D	D	B	C	D	D	A	B	C	D		
3. Tributyltin nonylphenote	A	A	A	A	B	C	D	D	A	A	A	A	D	
4. Tributyltin <i>p</i> -toluene Sulfonamide	A	A	A	A	B	C	D	D	A	A	A	A	D	
5. Tributyltin stearate	A	A	A	A	C	C	D	D	A	A	A	A	D	
6. Tributyltin chloride	A	A	A	A	A	A	A	D	A	A	A	A		
7. Tributyltin laurate	A	A	A	A	C	C	D	D	A	A	A	A	D	
8. Tributyltin penta chlorophenolate	A	A	A	A	C	D	D	D	A	A	A	A	D	
9. Tri- <i>n</i> -octyltin chloride	B	C	D	D	D	D	D	D	B	B	D	D		
10. Tri- <i>n</i> -octyltin oxide	D	D	D	D	D	D	D	D	B	C	D	D		
11. Tributyltin maleate	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	S	B
12. Triphenyltin oxide	A	A	A	A	B	B	D	D	A	A	A	A	C	B
13. Dibutyltin oxide	B	B	D	D	C	C	D	D	A	B	C	D		
14. Monobutyltin oxide	B	C	D	D	C	D	D	D	C	D	D	D		
15. Dibutyltin dichloride	C	C	D	D	B	C	D	D	A	B	C	D		
16. Tributyltin acetate	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	S	D
17. Tributyltin fluoride	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A		
18. Tributyltin sulfate	A	A	A	A	B	C	D	D	A	A	A	A	D	
19. Tributyltin cinnamate	A	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A	A	S	
20. Tributyltin rosinate	A	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A	A	S	D
21. Tributyltin phthalate	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A	A	A	S	
22. Trimethyltin acetate	A	A	A	A	A	B	B	C	A	A	A	A	S	D
23. Triethyltin acetate	A	A	A	A	A	B	B	C	A	A	A	A	S	D
24. Tri- <i>n</i> -propyltin acetate	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	
25. Tri- <i>iso</i> -propyltin acetate	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	
26. Trihexyltin acetate	A	A	B	B	A	B	D	D	A	A	B	D		
27. Tri- <i>n</i> -octyltin acetate	A	A	B	C	A	B	D	D	A	B	B	C		
Standard														
Cu ₂ O *1	A	B	C	D	C	D	D	D	B	C	D	D		
HgO *2	A	B	C	D	B	C	D	D	B	C	C	D		
Blank	C	D	D	D	C	D	D	D	C	D	D	D		

*1. 20 parts of cuprous oxide by total weight were incorporated.

*2. 10 parts of mercuric oxide by total weight were incorporated.

The symbols used in expressing the experimental results are :

*	Grade	Fouling percent (%)
	A	0~3
	B	5~10
	C	10~50
	D	60

** The performance of the paint film is described as :

- S Softening of paint film
- D Very fast solubilizing of paint film
- B Blisters
- C Cracks on paint film

この目的のためにこれまで、亜酸化銅が使用されてきた。塗料中に配合された亜酸化銅は塗膜表面に溶出し、付着生物の付着を防止する。実際に亜酸化銅は良好な成果を上げてきた。それゆえに新規な毒物を用いることにより生じるかもしれない問題を心配する場合には、一般に亜酸化銅が使用されてきた。しかしながら、亜酸化銅の持つ欠点は塗膜の色と亜酸化銅による鉄面の腐蝕である²⁾。腐蝕を防ぐために良好な防食塗料を塗装する必要がある。更に近年銅の価格が急上昇しているので亜酸化銅に代る船底用毒物の開発は重要となってきた。それと同時にこのような防汚塗料の配合時、塗装時、使用期間中に生じる環境汚染を防止しなければならない。そこで著者らは毒物を高分子鎖に付加することにより活性毒物を一時的に不活性化し、海中にて高分子鎖に付加された毒物が加水分解を受けて徐々に活性毒物となって溶出する活性持続型高分子害物駆除剤の検討をしてきた³⁻⁷⁾。本報では従来から亜酸化銅と併用して使用されて来たスズ系毒物についてその長期防汚性を検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

市販品または薬品会社より提供を受けたものをそのまま使用した。

2.2 トリブチルスズ系高分子害物駆除剤の一般合成

高分子基体 (100g) をジオキサン (200 ml) に分散後トリブチルスズオキシド (200 ml) を加え、約 10 時間還流加熱をすることによりトリブチルスズオキシド基を高分子基体に付加した。溶剤と未反応のトリブチルスズオキシドを減圧加熱することにより除去し、エーテル (300 ml) で洗浄した。減圧乾燥後得た試料を用いて表-1 に示す配合の塗料を試作した。

Table 1. A, B, and C three different bases were prepared

Base	A	B	C
Toxicant	10	10	10
Xylene	40	40	20
Methyl ethyl ketone	—	—	20
Talc	10	15	10
Red iron oxide	10	15	15
Zinc oxide	5	5	5
Rosin	25	—	10
Vinyl resin	—	—	10
Phenolic resin modified by rosin	—	15	—
	100	100	100

2.3 防汚性の検討

試験方法および防汚性の評価は前報³⁾ に準じて行なった。

3. 結果及び考察

表-2 に従来の浸海試験結果を示す。ただし表に示されているスズ系毒物はいずれも高分子体ではない。これら毒物の防汚効果は用いたビヒクル組成により影響を受けることがわかった。スズ系毒物はかなり良好な防汚性を持っているが、塗膜状態に影響を及ぼすことがわかった。すなわち、塗膜が柔軟になったり、塗膜が浸セキ中にかかり溶解したり、またフクレ、ワレを生じたりした。

表-3 にアルキル基の数がどのように防汚性に影響をおよぼすかをまとめた。アルキル基を三つ持つ場合において、最も防汚効果を持つことを認めた。しかし同時に LD₅₀ で示されている毒性も高くなることがわかった。

次にトリアルキル基中の炭素数と防汚性について調べた結果、炭素数が 8 以上になればほとんど防汚効果を持たなくなることがわかった (表-4 参照)。その毒性についてみると、炭素数の増加に従い一般に毒性も低下する

Table 3. Effect of number of alkyl group
(Example: Butyl Tin Oxide)

Toxicant	LD ₅₀ *	Antifouling effect**
Monobutyltin oxide	1,000	D
Dibutyltin oxide	1,000	C~D
Tributyltin oxide	250	A
Tetrabutyltin	1,000	C~D

* The test of toxicity was conducted with the help of: Department of Bio.Chem. of University of Osaka City.

** The average of results on A and C systems after 30 days immersion was taken.

Table 4. Effect of alkyl group
(Example: (R)₃Sn OCO CH₃)

R group	Number of Carbon in R	LD ₅₀	Antifouling effect*
Methyl	1	9.1	A
Ethyl	2	4.0	A
n-Propyl	3	118.3	A
Iso-Propyl	3	44.1	A
n-Butyl	4	380.2	A
n-Hexyl	6	1,000	B
n-Octyl	8	1,000	C

* The average of results on A and C systems after 60 days immersion in Table 2 was taken.

Table 5. The effect of Y (Example : (Bu)₃ SnY)

Group of Y	Antifouling effect
Halide	A
Phenoxy	A
Alkoxy	A
Carboxy	A

傾向が認められた。

(Bu)₃Sn-Y においてグループ Y を変えた場合に、どのように防汚性に影響を与えるかについて調べた。その結果を表-5, 6 にまとめた。表-1, 5 の結果とあわせて考えてみるとグループ Y をかえたとしても防汚性はあまり影響を受けないことがわかった。むしろ防汚性はアルキル基の数、およびその炭素数により強く影響を受けることがわかった。このことからたとえグループ Y に高分子を持って来たとしても、それほど防汚性は低下しないことが期待出来る。

すなわちトリブチルスズオキシドを高分子鎖に付加することによりその毒性が低下し、一方防汚性はそこなわれることがなく、しかも低分子量体のスズ系毒物にみられたような塗膜状態を悪化することなくすることが予想された。このことから長期防汚性にとっても重要と考えられる。以上の知見にもとづき次にトリブチルスズオキシドと合成および天然高分子とのアダクトを作りその防汚性を調べた。その結果を表-7 に示す。従来の低分子量毒物は溶出速度が早いために長期間にわたって防汚することは出来ないし、配合量も塗膜状態を考慮すれば限度がある。さらにトリブチルスズ系毒物は低分子量の場合に特有のにおいを持っている。このような欠点はトリブチルスズを高分子鎖にアダクトすることにより補うことができることがわかった。毒性については、従来の低分子化合物よりも低下させることがわかったが、皮膚障害を完全に消去することはできなかった。

Table 6. The toxicity of tributyltin derivatives

Name of toxics	Antifouling effect			Performance of dry film	Toxicity**			
	Inde- pendent	Use together with			1)Dosage mg/kg	2)Fatality	3)Increase liver- weight	4)Skin trouble
		Cu ₂ O	TMTD					
Tributyltin oxide	B	A	A	good	50 100 200	1 2 6	3.0 3.6 2.8	卅
Tributyltin chloride	B	A	A	good	50 100 200	1 5 7	2.7 3.2 3.0	+
Tributyltin- <i>p</i> -chloro phenoxide	A ⁻	A	A	soft	50 100 200	0 1 1	2.7 3.4 3.4	+
Tributyltin-2, 4, 6-tri chloro phenoxide	A ⁻	A	A	good	50 100 200	0 0 2	2.2 2.6 3.4	+
Tributyltin penta chloro phenoxide	A	A	A	good	50 100 200	0 3 1	1.1 1.2 2.7	+
Tributyltin-2, 4, 6-tri-bromo phenoxide	A ⁻	A	A	good	50 100 200	0 0 1	1.3 1.4 3.5	+

** Toxicity was measured with help of : Department of Bio. Chem. of University of Osaka City.

* Antifouling properties using A system were observed after submersion for 4 months.

Notes : 1. Dosage.....mg of toxics/kg of rat weight

2. Fatality.....X number of dead rats/8 number of rats

3. Increment of liver weight
$$\frac{\text{liver weight after dosage} - \text{normal liver weight}}{\text{Body weight}} \times 100$$

4. Skin trouble.....low +, medium, ++ strong, +++ very strong.

5. TMTD.....Tetra methylthiuram disulfide.

Table 7. Antifouling properties of polymeric toxicants (February 1970 to August 1971)

Name *	Structure	*** antifouling properties (months)			
		3.	6.	12.	18.
1. Tributyltin oxide	$\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-\text{Bu}_3$	A	B	D	D
2. Tributyltin acetate	$\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{OCO}\cdot\text{CH}_3$	A	C	D	D
3. Tributyltin laurate	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-\text{SnBu}_3$	A	B	D	D
4. Tributyltin phenolate		A	B	D	D
5. Tributyltin poly-Acrylate	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COO}\cdot\text{SnBu}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$ **1	A	A	A	A
6. Tributyltin adduct with copolymer of styrene-Maleic anhydride		A	A	A	B
7. Tributyltin-polyamide adduct	$\left[\text{R}-\underset{\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHNH}\cdot\text{SnBu}_3}{\text{CH}} \right]_n$ **3	B	D	D	D
8. Tributyltin alkyd resin adduct	$\text{RCOO}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{CO}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOSnBu}_3$ **4	A	A	A	A
9. Tributyltin adduct with fatty acid modified phenolic resin		A	A	B	B
10. Fiber fine adducted with Tributyltin oxide		A	B	D	***
11. Kraft lignin adducted with tributyltin oxide	$\text{Lig}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ OSnBu ₃ **7	A	A	A	-
12. Argaenic acid adducted with tributyltin oxide		A	A	A	-
13. Polyphenarsazine chloride		A	A	A	A
14. Cuprous oxide	Cu_2O	A	B	C	D

* All tributyltin adducted polymers were obtained by refluxing with excess amount of tributyltin oxide.

** Analyzed tin content in polymer : 1. 27%, 2. 28%, 3. 25%, 4. 21%, 5. 23%, 6. 14%, 7. 23%, 8. 25%

*** 1. The amount of tin concentration in vehicle was adjusted to 15% by nonvolatile weight. Rosin was used for the adjustment and these vanishes were three times coated on glass panels (surface area : 400cm²) and other conditions were the same as mentioned before.

2. The amount of cuprous oxide used in the standard was 30% by total weight and the vehicle system was rosin.

3. The amount of polyphenarsazine chloride was 20% by total weight.

**** The samples of No. 10, 11, and 12 were immersed on June, 1970.

文 献

- 1) C. J. Evans : *Quarterly Review of the Tin Research Institute*, No. 85, 3 (1970)
- 2) 長久, 赤金 : 化学と工業, 20, 509 (1967)
- 3) 赤金, 松浦 : 色材, 45, 69 (1972)
- 4) 赤金, G. G. Allan : 色材, 45, 480 (1972)
- 5) 赤金, G. G. Allan : 色材, 46, 7 (1973)
- 6) 赤金, G. G. Allan : 色材, 46, 371 (1973)
- 7) 赤金, G. G. Allan : 色材, 46, 438 (1973)

色 材 協 会 誌 Vol. 46 No. 12 (予告)

報 文

- 塗膜の付着強さに及ぼす顔料効果……………カシエー(株) 植 木 憲 二 他
 顔料の変退色とその防止に関する研究(第2報)……………近 畿 大 学 伊 藤 征 司 郎 他
 二種顔料の混合摩砕による表面物性の変化……………東 京 理 科 大 学 川 島 徳 道 他

資 料

- 混合顔料の異常分散……………日 本 油 脂 (株) 吉 田 豊 彦

特 許 公 告

文 献 抄 録