

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 155303 B

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0450/79

(22) Indleveringsdag: 02 feb 1979

(41) Alm. tilgængelig: 04 aug 1979

(44) Fremlagt: 28 mar 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 feb 1978 CH 1212/78

(51) Int.Cl.⁴

A 01 N 43/70

C 07 D 251/52

C 09 D 5/14

(71) Ansøger: *CIBA-GEIGY AG; 4002 Basel, CH

(72) Opfinder: Dagmar *Berrer; CH, Joachim *Lorenz; DE, Reinhardt *Grade; DE

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) **Anvendelse af 2-methylthio-s-triaziner til beskyttelse mod havalger, samt 2-methylthio-s-triaziner til brug som havalgicid, ferskvandsalgicid og herbicid**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

450-79

Middel mod havvandsalger.

Havalgicid stofsammensætning indeholder en triazin valgt blandt 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-(α , β -dimethylpropyl-amino)-s-triazin (I), 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-t.butylamino-s-triazin (II) og 2-methylthio-4-ethylamino-6-(α , β -dimethylpropylamino)-s-triazin.

DA 155303 B

Den foreliggende opfindelse angår et havalgicid og et beskyttelsesovertræksmateriale, som indeholder visse triaziner, samt anvendelsen af disse triaziner som hav-
5 vandsalgicider. Opfindelsen angår desuden 2-methylthio-4-cyclo-propylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin til anvendelse som havalgicid, ferskvandsalgicid og herbi-
cid.

Det er f.eks. fra DE-offentliggørelsesskrift nr. 1.914.014
10 kendt at anvende 2-alkylthio-4,6-diamino-s-triaziner som selektivt middel til bekæmpelse af ukrudt og ugræs. I den senere tid har man også erkendt den gode virkning af sådanne triaziner mod ferskvandsalger. I JP-offentlig-
gørelsesskrift nr. 49.061-336 er deres anvendelse som
15 algicider mod ferskvandsalger, såsom spirogyra, hydro-diction og oedogeniales således eksempelvis beskrevet. I JP-offentliggørelsesskrift nr. 52.021-331 og US-patent-
skrift nr. 4.012.503 berettes det, at beslægtede triaziner også har en vis aktivitet mod havvandsalger. På trods af
20 en lav minimal hæmningskoncentration (MIC) er de nævnte triaziner kun utilstrækkeligt virksomme mod havvandsalger, da de først udvikler deres fulde aktivitet (der kommer til udtryk i de lave MIC-værdier) efter lang indvirkningstid. Alger behøver roligt vand i et bestemt tidsrum for rigtigt
25 at kunne sætte sig fast på en beskyttende overflade, såsom skibsskrog. Det har vist sig, at et tidsrum på 2 til 4 timer er tilstrækkeligt til, at havvandsalger kan vokse så fast, at de ikke kan spules væk af turbulens. Af et havvandsalgicid kræves derfor, at det særdeles hurtigt
30 viser en høj virkning.

Der er nu overraskende fundet en lille gruppe triaziner, der i sammenligning med de kendte triazin-algicider ved jævnbyrdige MIC-værdier hurtigere viser deres virkning, hvilket giver dem stor praktisk betydning.

35 Den foreliggende opfindelse angår derfor et havalgicid,

som er ejendommeligt ved, at det indeholder en triazin valgt blandt 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin (I), 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-t-butylamino-s-triazin (II) og 2-methylthio-4-ethylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin (III). Triazinerne (II) og (III) er kendte forbindelser med herbicid virkning, medens triazinen (I) er en hidtil ukendt forbindelse.

- 10 Fremstillingen af de ifølge opfindelsen anvendte forbindelser sker på kendt måde og er beskrevet i DE-offentliggørelsesskrift nr. 1.914.014.

Ved denne fremgangsmåde omsættes cyanurchlorid med en amin valgt blandt cyclopropylamin, t-butylamin, ethylamin og α,β -dimethylpropylamin, og den som mellemprodukt opnåede dichloramino-s-triazin med methylmercaptan eller et salt deraf omdannes til et methylthio-chloramino-s-triazin-derivat, der derefter omsættes med den i første trin ikke anvendte amin for at indføre den anden i formlerne I, II og III forekommende aminsubstituent. Det er også muligt at ombytte rækkefølgen af 2. og 3. trin i det ovenfor beskrevne reaktionsforløb. Methylthiogruupperne indføres i dette tilfælde som beskrevet i DE-offentliggørelsesskrift nr. 1.914.014 ved hjælp af thiourinstof og dimethylsulfat i nærværelse af basiske stoffer. Fortrinsvis anvendes der i alle reaktionstrin et syrebindende middel, såsom en tertiær amin, et alkalimetallhydroxid eller et alkali-metalalkoholat, og reaktionerne gennemføres i et inaktivt organisk opløsningsmiddel. Derved anvendes især ketoner, såsom acetone eller methylethylketon.

De omhandlede forbindelser kan anvendes overalt, hvor for havvand udsatte genstande skal beskyttes mod bevoksning af alger. Det drejer sig derved især om skibsskrog, vandbygningsværker, bøjer og fiskenet, men også om køle- og rør-systemer, der gennemstrømmes af havvand. De nævnte tri-

aziner beskytter i almindelighed alle materialer, der kommer i kontakt med havvand, mod algebevoksning, f.eks. træ, cellulose, tekstiler og læder, farver, lakker, f.eks. 5 antifoulingmaling og lignende overtræksstoffer, optiske og andre glasarter, formstoffer, gummi og klæbestoffer samt andre materialer.

Forbindelserne anvendes alt efter anvendelsesformål i de for fagmanden kendte koncentrationsområder. Grænserne for 10 de sædvanlige koncentrationer bestemmes af følgende værdier: Medens allerede koncentrationer i ppm-området er tilstrækkelige i kølevand, er koncentrationer på indtil 40 vægt-% sædvanlig i antifoulingformuleringer.

Forbindelserne kan anvendes i ren form eller sammen med 15 bærestoffer, såsom støve-, strø- eller spray-middel. De kan også være opløst eller suspenderet i flydende medier, idet befugtningsmiddel eller emulgeringsmiddel eventuelt til dannelsen af ensartede dispersioner kan fremme den ensartede fordeling af virksomt stof. Der er fortrinsvis 20 tilsat et yderligere biocid.

Et særligt foretrukket anvendelsesområde er i beskyttelsesovertræksmaterialer, især antifoulingmaling, der foruden de sædvanlige basis- og tilsætningsstoffer indeholder 0,5-40 vægt-%, fortrinsvis 3-15 vægt-%, 25 beregnet på hele blandingen af en forbindelse med formlen I, II eller III eller deres blandinger.

Sædvanlige basisstoffer til antifoulingmaling er de som bindemidler betegnede, kendte lakråstoffer, såsom naturlige og kunstige harpikser, homo- og copolymere produkter 30 med monomert vinylchlorid, vinylidenchlorid, styren, vinyltoluen, vinylestere, acrylsyre og methacrylsyre samt deres estere, eller chlorkautsjuk, natur- og kunstkautsjuk, der eventuelt er chloreret eller cycliseret, samt reaktionsharpikser, ssom epoxidharpikser, polyurethanhar-

pikser, umættede polyestere, der eventuelt ved tilsætning af hærde kan omdannes til filmdannende højmolekylære produkter.

- 5 Bindemidlerne kan være flydende eller foreligge i opløst form. Ved opløste bindemidler, herunder termoplaststoffer, kan en beskyttelsesfilm også dannes ved fordampning af opløsningsmidlet. Faste overtræksmidler kan f.eks. påføres på genstande ved pulverovertræksmetoden. Andre sædvanlige
10 basisstoffer er f.eks. tjære, modifikatorer, farvestoffer, uorganiske eller organiske pigmenter, fyldstoffer og hærde.

- De omhandlede forbindelser kan endvidere også finde anvendelse i elastomere belægninger eller kan indarbejdes
15 i formstoffer.

- I praksis anvendes algicidvirkende stoffer ofte med andre biocider. I det foreliggende tilfælde viser det sig fordelagtigt at kombinere med et biocid, der virker mod animalske bevoksningsorganismer. Der kan f.eks. anvendes
20 Cu_2O , zinkoxid, triorganotinforbindelser, såsom tributyltinoxid, tributyltinfluorid eller triphenyltinchlorid, eller i almindelighed sådanne stoffer, der er fagmanden bekendte som virksomme mod animalsk bevoksning. I mange tilfælde er det også fordelagtigt at kombinere med
25 yderligere algicider.

Opfindelsen angår derfor også et beskyttelsesovertræksmateriale og en antifoulingmaling, der er ejendommelig ved, at de indeholder et havalgicid ifølge opfindelsen.

- Triazinerne I, II og III er virksomme algicider mod alge-
30 arter, der forekommer i havvand. Som den vigtigste og hyppigste art kan nævnes Enteromorpha.

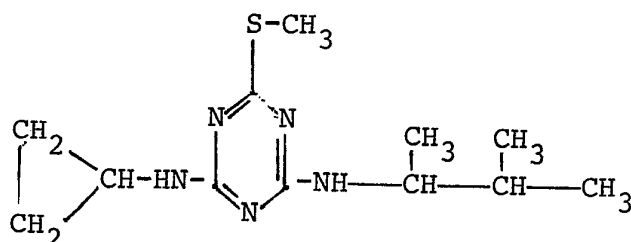
Desuden angår den foreliggende opfindelse triazinen 2-

methylthio-4-cyclopropylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin (I), der er en hidtil ukendt forbindelse, til anvendelse som havalgicid, ferskvandsalgicid og herbicid.

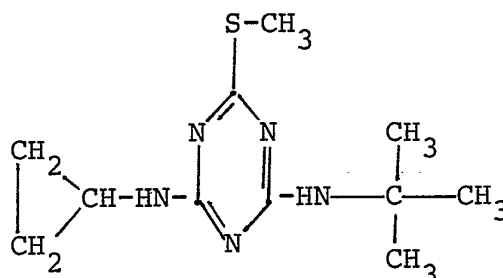
- 5 Triazinen (I) har foruden de nævnte gode egenskaber til bekæmpelse af havalger også virkning mod ferskvandsalger, hvilket muliggør dens anvendelse i diverse vandssystemer, såsom kølevandsanlæg eller svømmehaller. Desuden egner denne triazin sig som herbicid.

- 10 De følgende eksempler belyser opfindelsen nærmere.

Eksempel 1



- 15,1 g 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-chlor-s-triazin opløses i 150 ml toluen, og ved stuetemperatur tildryppes der 6,1 g α,β -dimethylpropylamin. Efter 1 times omrøring
 15 tilsættes 9,2 g 30,4%'s natriumhydroxidopløsning, og blandingen opvarmes til 45-50°C i 2 timer. Toluenet fra-
 skilles, og remanensen vaskes neutral og tørres. Det
 opnåede 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-(α,β -dimethyl-
 propylamino)-s-triazin destilleres (kp. 146-147°C/0,001 mm
 20 Hg).

Eksempel 2

10,4 g 2-methylthio-4-t-butylamino-6-chlor-s-triazin op-
 løses i 40 ml toluen, og ved 22-32°C tildryppes der 2,57 g
 5 cyclopropylamin. Efter 1 times omrøring tilsættes 5,92 g
 30%'s natriumhydroxidopløsning, og der opvarmes til 35°C i
 2 timer. Toluenet fraskilles, og remanensen vaskes neu-
 tral og tørres. Det opnåede 2-methylthio-4-t-butylamino-
 6-cyclopropylamino-s-triazin omkrystalliseres fra meth-
 10 anol/vand (smp. 121-123°C).

Eksempel 3

2-Methylthio-4-ethylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-
 triazin (kp. 143-145°C/0,001 mm Hg) kan fremstilles på
 lignende måde.

15

Eksempel 4

Undersøgelse af virkningen mod de ved havvand-fouling
 vigtigste grønalger Enteromorpha sker i sterilt filtre-
 ret havvand, der indeholder en Erd-Schreiber-opløsning.
 Denne opløsning består af en næringsstofekstrakt, phosphat
 20 og nitrat. Dyrkning af Enteromorpha intestinalis sker i
 lystermotater ved 18°C under en 14 timers lys og 10
 timers mørk cyclus.

De på denne måde dyrkede alger udsættes i kort tid (2 hhv.

4 timer) i havvand for algiciderne, der skal undersøges. Den minimale aflivningskoncentration (MKC) bestemmes ved, at man efter indvirkningstiden af en bestemt mængde
 5 algicid i havvand fjerner algerne fra vandet, vasker dem og efter 6-8 ugers fornyet dyrkning i frisk havvand undersøger for vækst hhv. aflivning.

Den minimale aflivningskoncentration (MKC) er den stofmængde, der er nødvendig for inden for et bestemt tidsrum
 10 at beskadige algerne således, at de i frisk havvand ikke længere kan komme sig og dø.

Resultaterne af undersøgelserne efter 4 timer og 2 timer er gengivet i tabel 1 hhv. tabel 2. De særdeles lave MKC-værdier for triazinerne I, II og III viser den overraskende
 15 hurtige virkning af disse forbindelser.

Tabel 1

Algicid	MKC i ppm (4 timer)
20 2-methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin (ifølge US-pat. nr. 4.012.503)	5
2-methylthio-4,6-diethylamino-s-triazin (ifølge JP-OS nr. 49.061-336)	5
2-methylthio-4,6-diisopropylamino-s-triazin (ifølge JP-OS nr. 52.021-331)	5
25 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-isopropylamino-s-triazin	5
2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-(1',3'-dimethyl-butylamino)-s-triazin	5
30 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-sek-butylamino-s-triazin	5
2-methylthio-4-n-propylamino-6-t-butylamino-s-triazin	5
2-methylthio-4-ethylamino-6-t-butylamino-s-triazin	5

Tabel 1 (fortsat)

<u>Algicid</u>	MKC i ppm (4 timer)
5 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin (I)	0,5-1
2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-t-butylamino-s-triazin (II)	0,5
10 2-methylthio-4-ethylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin (III)	1

Tabel 2

<u>Algicid</u>	MKC i ppm (2 timer)
15 2-methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin (ifølge US-pat. nr. 4.012.503)	7
2-methylthio-4,6-diethylamino-s-triazin (ifølge JP-OS nr. 49.061-336)	7
2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-(1',3'-dimethyl-butylamino)-s-triazin	7
20 2-methylthio-4-ethylamino-6-t-butylamino-s-triazin	7
2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin (I)	1-2
2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-t-butylamino-s-triazin (II)	1-2
25 2-methylthio-4-ethylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin (III)	2-3

P A T E N T K R A V

1. Havalgicid, kendetegnet ved, at det indeholder en triazin valgt blandt 2-methylthio-4-cyclopropylamino-
5 6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin (I), 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-t-butylamino-s-triazin (II) og 2-methylthio-4-ethylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin (III).
2. Beskyttelsesovertræksmateriale, kendetegnet ved,
10 at det indeholder et havalgicid ifølge krav 1.
3. Antifoulingmaling, kendetegnet ved, at den indeholder et havalgicid ifølge krav 1.
4. 2-Methylthio-4-cyclopropylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin til anvendelse som havalgicid,
15 ferskvandsalgicid og herbicid.
5. Anvendelse af 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin (I), 2-methylthio-4-cyclopropylamino-6-t-butylamino-s-triazin (II) og 2-methylthio-4-ethylamino-6-(α,β -dimethylpropylamino)-s-triazin
20 (III) som algicider mod havalger.
6. Anvendelse ifølge krav 5, kendetegnet ved, at algen er Enteromorpha.
7. Anvendelse ifølge krav 5 til beskyttelse af materialer mod havalgebevoksning.
- 25 8. Anvendelse ifølge krav 7 til beskyttelse af skibsskrog, bøjler, vandbygningsværker og fiskenet.
9. Anvendelse ifølge krav 7 til beskyttelse af havvandskølesystemer.