

PATENT SCHRIFT 158502

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 158 502 (44) 19.01.83 3(51) A 01 N 33/12
A 01 N 47/30
(21) WP A 01 N / 229 929 2 (22) 11.05.81

(71) siehe (72)

(72) Bombach, Frank, Dr.agr. Dipl.-Biol.; Beyme, Burkhard, Dr.agr. Dipl.-Landw.; Hartung, Lutz; Henning, Ulrich; Buckow, Jürgen, Dipl.-Chem.; Spengler, Dieter, Dr.nat. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

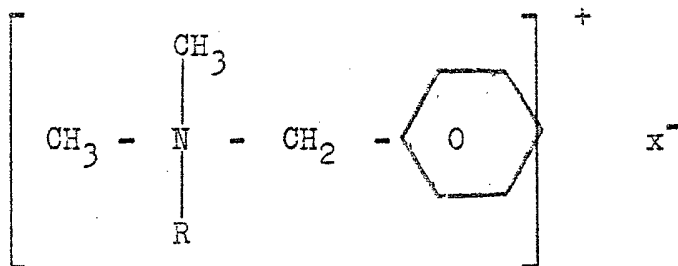
(74) VEB Fahlberg-List, Gruppe Neuererwesen, Patente und Lizenzen, 3011 Magdeburg, Alt-Salbkke 60-63

(54) Mittel zur Bekämpfung unerwünschten Algenwachses

(57) Die Erfindung betrifft Mittel zur Beseitigung des unerwünschten Algenwachses und Bekämpfung von Algen und Mikroorganismen in Wasserbädern, indirekten Wärmeaustauschsystemen, Kühltürmen, Rohren, Swimming-Pools und anderen ähnlichen Wassersystemen, die in verschiedenen industriellen Anlagen und Einrichtungen des Erholungswesens zu finden sind sowie evtl. stehenden Gewässern. Die erfindungsgemäßen Mittel verhindern nicht nur das Wachstum verschiedener Algenarten in diesen Systemen, sondern besitzen außerdem eine gute bakterizide Wirkung. Es wurde gefunden, daß Kombinationen oder Tankmischungen, die als Wirkstoffe Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid) mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 15 Kohlenstoffatomen ($R=C_{12}-C_{18}$) und N-Phenyl-N', N'-dimethylharnstoff enthalten, eine weitaus bessere algizide Wirkung besitzen als die Einzelkomponenten. Überraschenderweise werden durch die erfindungsgemäßen algiziden Tankmischungen oder Kombinationen nicht nur das Wirkungsspektrum erweitert, sondern wie dem angeführten Beispiel zu entnehmen ist, synergistische Effekte erzielt. Dadurch wird es möglich, die Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe zu reduzieren, ohne daß ein Verlust an algizider Wirkung eintritt. Die Anwendung des erfindungsgemäßen Algizids erfolgt zweckmäßig als Emulsionskonzentrat, in dem Benzalkoniumchlorid und Fenuron gemeinsam mit den üblichen Verdünnungsmitteln und Emulgatoren formuliert sind und zur Anwendung in die entsprechenden Wassersysteme gegeben werden.

Mittel zur Bekämpfung unerwünschten Algenwachses

Die Erfindung betrifft Mittel zur Beseitigung des unerwünschten Algenwachses und Bekämpfung von Algen und Mikroorganismen in Wasserbädern, indirekten Wärmeaustauschsystemen, Kühltürmen, Rohren, Swimming-Pools und anderen ähnlichen Wassersystemen, die in verschiedenen industriellen Anlagen und Einrichtungen des Erholungswesens zu finden sind sowie evtl. stehenden Gewässern. Die erfindungsgemäßen Mittel verhindern nicht nur das Wachstum verschiedener Algenarten in diesen Systemen, sondern besitzen außerdem eine gute bakterizide Wirkung. Das neue Algizid vorliegender Erfindung ist gekennzeichnet durch eine Kombination oder Tankmischung von einem Gemisch homologer Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchloride der allgemeinen Formel



mit N-Alkyl-N'-arylharnstoffen. Die erfindungsgemäßen Kombinationen oder Mischungen bieten gegenüber der alleinigen Anwendung den Vorteil, daß die Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe soweit gesenkt werden können, daß eine Gefährdung der Vorfluter oder bei Verregnung von landwirtschaftlichen Kulturen nicht zu erwarten ist.

Anwendungsgebiete der Erfindung:

Die Erfindung betrifft Mittel zur Beseitigung des unerwünschten Algenwachses und Bekämpfung von Algen und Mikroorganismen in Wasserbädern, indirekten Wärmeaustauschsystemen, Kühltürmen, Rohren, Swimming-Pools und anderen ähnlichen Wassersystemen,

die in verschiedenen industriellen Anlagen und Einrichtungen des Erholungswesens zu finden sind. Die erfindungsgemäßen Mittel verhindern nicht nur das Wachstum verschiedener Algenarten in diesen Systemen, sondern besitzen außerdem eine gute bakterizide Wirkung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Kupfersulfat gehört zu den am häufigsten eingesetzten chemischen Algenbekämpfungsmitteln. Kupfersulfat besitzt zwar beträchtlich bakterizide Eigenschaften, jedoch sind diese für Schwimmbäder nicht ausreichend. Die algizide und fungizide Wirkung von Kupfersulfat ist seit Jahren bekannt, jedoch ist der Einsatz nicht unbedenklich. Kupfersulfat gehört auf Grund seiner hohen Giftigkeit gegenüber Wasserorganismen, insbesondere Fischen, zu den Wasserschadstoffen der Kategorie I. Man muß ferner in Betracht ziehen, daß Algen größere Mengen Kupfer aufnehmen können, ohne geschädigt zu werden. Die Relation zwischen Toxizität und Speicherung sind noch ungeklärt. Damit führt Kupfer zu einer Belastung.

Auch aus technischen Überlegungen bestehen gegen Kupfersulfat erhebliche Bedenken. Nach Verwendung von Kupfersulfat treten verstärkt Korrosionsschäden auf, da sich das edlere Metall Kupfer auf den Rohrwandungen ablagert und so zu einer Lochfraßkorrosion führt. Bei pH-Werten $> 7,5$ und karbonathaltigem Wasser bilden sich außerdem basische Kupferkarbonate, die weitgehend unwirksam sind.

Bei den Silber enthaltenen Verbindungen ist diese Problematik auf Grund des edleren Metalles nicht gegeben, jedoch wird die Verfügbarkeit dadurch beeinflusst. Nach einer Silbernitrat-Behandlung sind je Woche Nachbehandlungen mit 5g/m^3 Wasser notwendig. In eigenen Versuchen erwies sich Silbernitrat stets den quartären Ammoniumverbindungen unterlegen.

Es ist bekannt, daß viele PSM algizide Wirkung besitzen. So haben die wichtigsten Triazine und Harnstoffe durchaus beachtlich algizide Nebenwirkung. Weiterhin ist bekannt, daß sich die algizid-wirksamen Herbizide, Insektizide, Fungizide aus den verschiedensten Gründen nicht durchsetzen konnten,

sondern daß sie durch moderne Algizide abgelöst wurden.

Weiterhin ist bekannt, daß die quartären Ammoniumbasen mit 2-8 C und 2-5 N-Atomen eine sehr gute algizide Wirkung besitzen (US-Patent 3 166 471).

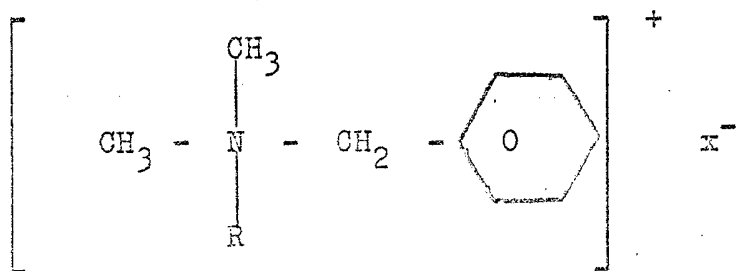
Einige weitere quartäre Ammoniumsalze werden genannt (BG P. 1 120 523). Unter den Ammoniumverbindungen sind besonders das Di-(alkyl-oxypropyl)-dimethylammoniumchlorid mit C₈₋₁₀ im Alkylrest und das Dimethylalkyl-benzylammoniumsalz interessant. Zur Beseitigung des verbrauchten Wassers über den Vorfluter ist jedoch eine Verdünnung im Verhältnis 1 : 20 notwendig.

Ziel der Erfindung:

- die hohen Aufwandmengen von Silbernitrat durch wirkungsvollere organische Verbindungen zu ersetzen
- die hohe Toxizität und technischen Nachteile von Kupfersulfat abzulösen
- die Aufwandmengen für die einzelnen Wirkstoffe beträchtlich zu senken und damit unbedenklichere Präparate zu entwickeln
- die Aufwandmengen so niedrig zu halten, daß eine gefahrlose Beseitigung des verbrauchten Wassers möglich ist.

Wesen der Erfindung:

Es wurde gefunden, daß Alkyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid) mit der allgemeinen Formel



eine gute algizide Wirkung besitzt. Dabei handelt es sich beim Radikal R um eine durchschnittliche Kettenlänge von 15 Kohlen-

stoffatomen ($R=C_{12}.....C_{18}$) und $X=Chlor$ mit einer mittleren Molmasse von 380. Diese gute algizide Wirkung wird noch wesentlich verbessert, wenn man Lösungen von N'-Alkyl-N-arylharnstoffen zugibt.

Es wurde nunmehr gefunden, daß Kombinationen oder Tankmischungen, die als Wirkstoffe Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid) und N-Phenyl-N', N'-dimethylharnstoff (Fenuron) enthalten, eine weitaus bessere algizide Wirkung besitzen als die Einzelkomponenten.

Überraschenderweise werden durch die erfindungsgemäßen algiziden Tankmischungen oder Kombinationen nicht nur das Wirkungsspektrum erweitert, sondern, wie dem angeführten Beispiel zu entnehmen ist, synergistische Effekte erzielt. Dadurch wird es möglich, die Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe zu reduzieren ohne daß ein Verlust an algizider Wirkung eintritt.

Applikation 5. 11. 80

Beispiel 1:	Boniturwerte nach						
	5	10	15	20	30	60	Tagen
1. Kontrolle	1	4	5	5	5	5	
2. Fenuron 5 mg/l	0	1	1	1	1	5	
3. Fenuron 7,5 mg/l	0	1	1	1	0	5	
4. Fenuron 10 mg/l	0	1	1	1	0	5	
5. Präparat auf Basis von Silbernitrat	1	3	5	5	5	5	
6. Kupfersulfat 2,5 mg/l	1	2	2	2	1	2	

Applikation 5. 11. 80

Beispiel 2:	Boniturwerte nach						
	5	10	15	20	30	60	Tagen
1. Kontrolle	1	3	4	5	5	5	
2. BAC ^x 0,25 mg/l	0	0	0	1	3	5	
3. BAC 0,50 mg/l	0	0	0	0	1	3	
4. BAC 0,75 mg/l	0	0	0	0	0	0	
5. BAC 1,0 mg/l	0	0	0	0	0	0	
6. BAC 1,25 mg/l	0	0	0	0	0	0	

BAC^x = Benzalkoniumchlorid

Beispiel 3

Applikation 16. 12. 80

	Boniturwerte und Veralgung (%) nach											
	5		10		15		30		60		90	
	BN	%	BN	%	BN	%	BN	%	BN	%	BN	%
1. Kontrolle	1	2	5	80	5	90	5	90	5	90	5	100
2. Fenuron 2 mg/l	0	0	2	20	3	45	3	50	4	75	5	80
3. BAC 0,5 mg/l	0	0	1	5	2	10	2	15	3	25	3	25
4. Fenuron 2 mg/l + BAC 0,5 mg/l	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-

Boniturskala in Anlehnung an BRAUN - BLANQUET

- 5 = Besatz über 75 %
- 4 = Besatz von 50 bis 75 %
- 3 = Besatz von 25 bis 50 %
- 2 = Besatz von 5 bis 25 %
- 1 = Besatz unter 5 %

Tab. 1 Berechnung der Kombinationswirkung nach COLBY
(Grundlage sind die Boniturwerte nach 90 Tagen)

$$E_1 = \frac{x_1 \cdot y_1}{100}$$

Aufwandmenge A:B			Algenbesatz bonitiert nach BRAUN-BLANQUET						
			A	B	A + B (ER)	E ₁	E ₁ - E _R		
A+B	A	B	BN	%	BN	%	BN	%	
2.5	2.0	0,5	4:1	5	80	3	25	0	0
									20
									20

Nach der Berechnungsmethode von COLBY (Weeds 15, 1967, 1 S. 20-22) kann der Synergismus nach folgender Formel berechnet werden:

$$E_1 = \frac{x_1 \cdot y_1}{100}$$

- x₁ = Algenbesatz der Verbindung A mit der Dosis p
- y₁ = Algenbesatz der Verbindung B mit der Dosis q
- E₁ = Zu erwartender Algenbesatz nach der Applikation der Verbindung A+B mit den Dosen p+q

E_R = ermittelter Algenbesatz nach der Applikation der Verbindungen A+B mit den Dosen p+q

Ist dabei $E_1 > E_R$, so liegt ein Synergismus vor

Ist dabei $E_1 = E_R$, so ist die Wirkung additiv

Ist dabei $E_1 < E_R$, so ist die Wirkung antagonistisch

Die erfindungsgemäßen algiziden Kombinationen oder Tankmischungen zeigen bei Aufwandmengen, die an der unteren Grenze der Wirksamkeit der Einzelkomponenten liegen auf Grund der Synergismen nicht nur eine bessere Wirkung allgemein, sondern auch eine bessere Dauerwirkung als die Vergleichspräparate.

Das Mischungsverhältnis der Wirkstoffe untereinander kann dabei je nach Verwendungszweck, unterschiedlich sein. Interessant ist dabei ebenfalls die bakterizide Wirkung des Benzalkoniumchlor

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Algizids erfolgt zweckmäßig als Emulsionskonzentrat, in dem Benzalkoniumchlorid und Fenur gemeinsam mit den üblichen Verdünnungsmitteln und Emulgatoren formuliert sind und zur Anwendung in die entsprechenden Wasserteile gegeben werden.

Patentansprüche:

1. Mittel zur Beseitigung des unerwünschten Algenwachses und der Bekämpfung von Mikroorganismen in Wasserbädern, indirekten Wärmeaustausssystemen, Kühltürmen, Rohren, Swimming-Pools u. a., dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkyl-dimethyl-^{benzyl}ammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid) und N-Alkyl-N'-aryl-harnstoffe enthalten.
2. Mittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Benzalkoniumchlorid um homologe Alkyl-dimethyl-benzylammoniumchloride mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 15 Kohlenstoffatomen ($R = C_{12} \dots C_{18}$) und einer Molmasse von 380 und beim N-Alkyl-N'-arylharnstoff um den N-Phenyl-N', N'-dimethylharnstoff (Fenuron) handelt.
3. Mittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Benzalkoniumchlorid zu N-Alkyl-N'-arylharnstoff 10:1 bis 1:10 beträgt, vorzugsweise jedoch 1:1.
4. Mittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß Benzalkoniumchlorid und Fenuron unter Verwendung üblicher Verdünnungsmittel und Emulgatoren gemeinsam formuliert und zur Anwendung in entsprechenden Wassersystemen eingesetzt werden.