



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 01.02.79 (P. 213134)

Pierwszeństwo: 03.02.78 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 03.12.79

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1983

Int. Cl.<sup>3</sup> A01N 43/66

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

## Środek do zwalczania glonów

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania glonów, a zwłaszcza glonów morskich.

Z opisu patentowego RFN DOS nr 1 914 014 znane jest stosowanie 2-alkilotio-4,6-dwuamino-s-triazyn jako selektywnych środków do zwalczania chwastów trawiastych. Niedawno stwierdzono także dobrą skuteczność tego rodzaju triazyn przeciwko glonom słodkowodnym. Tak więc na przykład w japońskim ogłoszeniowym opisie patentowym (JOP) nr 49061-336 opisano ich zastosowanie jako środków glonobójczych przeciwko takim glonom słodkowodnym jak Spirogyra, Hydrodictyon i Oedogeniales. W japońskim ogłoszeniowym opisie patentowym nr 52021-331 i w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 012 503 podano, że podobne triazyny wykazują także pewne działanie przeciwko glonom morskim. Pomimo niskich minimalnych stężeń hamujących (MIC) wspomniane triazyny są skuteczne przeciwko glonom morskim w stopniu niezadawalającym ponieważ swą pełną aktywność (która zaznacza się niskimi wartościami MIC) rozwijają dopiero po długim okresie oddziaływania.

Głony potrzebują spokojnej wody przez określony czas aby móc się należycie usadowić na chronionych powierzchniach takich jak kadłuby okrętów itd. Okazało się, że czas od 2 do 4 godzin jest dla glonów morskich wystarczający na to, aby tak mocno przyrosły, że nie może ich spłukać burzliwy ruch wody. Dlatego też od środka niszczącego glony morskie wy-

2

maga się żeby bardzo szybko rozwijał dużą skuteczność.

Obecnie stwierdzono niespodziewanie, że istnieje mała grupa triazyn, która w porównaniu do znanych triazynowych środków glonobójczych znacznie szybciej rozwija swą skuteczność przy porównywalnych wartościach MIC co nadaje im duże znaczenie praktyczne.

Środek według wynalazku zawiera co najmniej jedną triazynę taką jak 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6- $\alpha,\beta$ -dwumetylo-propyloamino)-s-triazyna (I), 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-III-rzęd.-butyloamino-s-triazyna (II) i 2-metylotio-4-etyloamino-6-( $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamino)-s-triazyna (III) jako substancję glonobójczą przeciwko glonom morskim. Triazyny II i III są związkami znanymi jako środki chwastobójcze zaś triazyna I jest związkiem nowym.

Triazyny stosowane zgodnie z wynalazkiem wytwarza się w znany sposób. Jest on przedstawiony w opisie patentowym RFN DOS nr. 1 914 014.

Tak więc można chlorek cyjanuru poddać reakcji z aminą wybraną z grupy którą stanowi cyklopropyloamina, III-rzęd. butyloamina, etyloamina lub  $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamina i otrzymaną jako produkt pośredni dwuchloroamino-s-triazynę, za pomocą merkaptanu metylowego lub jego soli, przekształcić w pochodną metyloamino-chloroamino-s-triazyny, którą następnie poddaje się reakcji z aminą nie użytą w pierwszym etapie aby wprowadzić drugi podstaw-

nik aminowy wymieniony w nazwach związków I, II i III. Możliwa jest również zmiana kolejności 2-ego i 3-ego etapu w wyżej opisanym przebiegu reakcji. W takim przypadku, jak to opisano w opisie patentowym RFN DOS nr 1 914 014, grupy metylotio wprowadza się za pomocą tiomocznika i siarczanu dwumetylowego w obecności substancji zasadowych. We wszystkich etapach reakcji korzystnie jest stosować środek wiążący kwas jak np. trzeciorzędową aminę, wodorotlenek lub alkohol metalu alkalicznego i reakcje przeprowadzać w obojętnym rozpuszczalniku organicznym. Szczególnie korzystne jest przy tym użycie ketonów jak acetonu lub metyloetyloketonu.

Środki według wynalazku mają zastosowanie wszędzie tam gdzie przedmioty, które mają być chronione przed porastaniem glonami, są wystawione na działanie wody morskiej. Chodzi tu przy tym zwłaszcza o kadłuby okrętów, budowle wodne, boje lub sieci rybackie a także o układy chłodzące lub rurowe poprzez które przepływa woda morska. Ogólnie biorąc wymienione triazyny chronią przed porastaniem glonami wszystkie materiały stykające się z wodą morską jak np. drewno, celulozę, materiały tekstylne oraz skórę, farby, lakiery np. farby przeciwporostowe i podobne substancje powłokowe, szkła optyczne oraz inne, tworzywa sztuczne, gumę i kleje jak też inne materiały.

W zależności od celu stosowania związki używa się w zakresach stężeń znanych fachowcom. Granice stężeń określają następujące wartości: podczas gdy w wodzie chłodzącej wystarczają już stężenia w zakresie ppm to w recepturach farb przeciwporostowych stężenia wynoszą do 40% wagowych.

Związki można stosować w postaci czystej lub wraz z nośnikami jako środki do rozpylania, rozsiawiania lub jako środki do zamglawiania. Mogą one być także rozpuszczone w ciekłych substancjach lub stanowić zawiesiny w cieczach przy czym ewentualnie do utworzenia jednorodnych zawiesin należy w celu równomiernego rozdziału substancji czynnej stosować środki zwilżające lub emulgujące. Korzystnie można też dodawać inne środki biobójcze.

Szczególnie korzystną dziedziną zastosowania są powłoki ochronne, zwłaszcza farby przeciwporostowe, zawierające obok zazwyczaj używanych substancji podstawowych i pomocniczych od 0,5 do 40% wagowych, korzystnie od 3 do 15% wagowych, w odniesieniu do całej mieszaniny, związku I, II lub III albo ich mieszanin.

Zazwyczaj stosowanymi substancjami podstawowymi dla farb przeciwporostowych są, określone jako środki wiążące i znane fachowcom, surowce lakiernicze jak np. żywice naturalne i syntetyczne, produkty homopolimeryczne i kopolimeryczne z monomerami takimi jak chlorek winylu, chlorek winylidenu, styren, winylotoluen, estry winylowe, kwas akrylowy i kwas metakrylowy jak też ich estry, ponadto chlorokauczuk, kauczuk naturalny i syntetyczny ewentualnie chlorowany lub cyklizowany, a także reaktywne żywice jak żywice epoksydowe, żywice poliuretanowe, nienasycone poliestry, które ewentualnie przez dodatek utwardzaczy mogą być przekształcone w powłokotwórcze produkty wysokociepłoteczne.

Środki wiążące mogą być ciekłe lub w postaci rozpuszczonej. W przypadku rozpuszczonych środków wiążących, także termoplastów, można warstwę ochronną utworzyć również przez odparowanie rozpuszczalnika. Stałe środki powłokowe można nanosić na przedmioty np. metodą powlekania proszkami. Dalszymi zwykle stosowanymi substancjami podstawowymi są np. smoła, modyfikatory, barwniki, pigmenty nieorganiczne lub organiczne, wypełniacze i utwardzacze.

Związki I, II i III mogą wreszcie mieć zastosowanie także w powłokach elastomerycznych lub też mogą być wprowadzane do tworzyw sztucznych.

W praktyce substancje o działaniu glonobójczym stosuje się niejednokrotnie z innymi środkami biobójczymi. Korzystne okazuje się w danym wypadku połączenie ze środkiem biobójczym działającym przeciwko zwierzęcym organizmom powodującym zarastanie. Wchodzi przy tym w rachubę np.  $\text{Cu}_2\text{O}$ , tlenek cynku, związki cynoorganiczne, jak tlenek trójbutylocynowy, fluorek trójbutylocynowy, lub chlorek trójfenylocynowy albo ogólnie substancje, które są znane fachowcom jako skuteczne przeciwko porastaniu organizmami zwierzęcymi. W wielu wypadkach korzystne jest także połączenie z innymi środkami glonobójczymi.

Środek według wynalazku, zawierający triazynę I, II lub III, jest to przede wszystkim środek do wytwarzania powłok ochronnych a w szczególności chodzi tu o farbę przeciwporostową zawierającą triazynę I, II lub III.

Triazyny I, II i III są skutecznymi substancjami glonobójczymi przeciwko rodzajom glonów występujących w wodzie morskiej. Jako najważniejszy i najczęściej występujący rodzaj należy tutaj wymienić *Enteromorpha*.

Triazyna I, 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-( $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamino)-s-triazyna, jest nowym związkiem. Związek ten oprócz wymienionych dobrych właściwości zwalczania glonów morskich jest także skuteczny przeciwko glonom słodkowodnym co umożliwia jego stosowanie z różnych urządzeń wodnych jak np. w instalacjach wody chłodzącej lub na pływalniach. Ponadto triazyna ta nadaje się jako środek chwastobójczy.

Wynalazek objaśniają bliżej następujące przykłady.

**P r z y k ł a d I.** 15,1 g 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-chloro-s-triazyny rozpuszcza się w 150 ml toluenu i w temperaturze pokojowej wkrapla się do tego 6,1 g  $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloaminy. Po 1 godzinie mieszanina dodaje się 9,2 g 30,4%-owego roztworu sodowego i mieszaninę ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 45–50°C. Oddziela się toluen a pozostałość przemywa do odczynu obojętnego i suszy. Otrzymaną 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-( $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamino)-s-triazynę o wzorze 1 destyluje się (Temperatura wrzenia 146–147°C (0,001 mm)).

**P r z y k ł a d II.** 10,4 g 2-metylotio-4-III-rzęd-butylamino-6-chloro-s-triazyny rozpuszcza się w 40 ml toluenu i w temperaturze 22–32°C wkrapla się 2,57 g cyklopropyloaminy. Po 1 godzinie mieszanina dodaje się 5,92 g 30%-owego roztworu sodowego i ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 35°C.

Oddziela się toluen a pozostałość przemywa do odczynu obojętnego i suszy. Otrzymaną 2-metylotio-4-III-rzęd.-butyloamino-6-cyklopropyloamino-s-triazynę o wzorze 2 przekształca się z mieszaniny metanolu i wody. (Temperatura topnienia 121—123°C).

**Przykład III.** Analogicznie można wytworzyć 2-metylotio-4-etyloamino-6-( $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamino)-s-triazynę (Temperatura wrzenia 143—145°C 0,001 mm).

**Przykład IV.** Badania dotyczące działania przeciwko najważniejszemu w wypadku zanieczyszczenia wody morskiej zielonemu glonowi Enteromorpha przeprowadza się w sterylnie przesączonej wodzie morskiej zawierającej roztwór Erd-Schreibera. Roztwór ten składa się z ekstraktu pożywki, fosforanu i azotanu. Enteromorpha intestinalis hoduje się w termostacie świetlnym w temperaturze 18°C. W cyklu 14 godzin światła i 10 godzin ciemności. Wyhodowane w ten sposób glony poddaje się w wodzie morskiej działaniu badanych środków glonobójczych w ciągu krótkiego okresu czasu (2 lub 4 godziny). Minimalne stężenie zabójcze (MKC) oznacza się w ten sposób, że glony po okresie oddziaływania wody morskiej, zawierającej określoną ilość środka glonobójczego, usuwa się z niej, przemywa i po trwającej 6—8 tygodni ponownej hodowli w świeżej wodzie morskiej bada się na wzrost lub obumarciu.

Minimalne stężenie zabójcze (MKC) podaje ilość substancji która konieczna jest żeby w ciągu określonego czasu tak uszkodzić glon, aby nie mógł już w świeżej wodzie morskiej zregenerować się i uległ zniszczeniu.

Wyniki tych badań po 4 godzinach są zestawione w tabelicy 1 a po 2 godzinach w tabelicy 2. Nadzwyczaj niskie wartości MKC dla triazyn I, II i III wskazują na niespodziewanie szybką skuteczność tychże związków.

T a b l i c a I

| Substancja glonobójcza   | MKC w ppm po 4 godzinach |
|--|--------------------------|
| 1  | 2                        |
| 2-metylotio-4-etyloamino-6-izopropyloamino-s-triazyna (według opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. Płn. nr 4 012 503) | 5                        |
| 2-metylotio-4,6-dwuetyloamino-s-triazyna (według japońskiego ogłoszeniowego opisu patentowego nr 49 061-336)         | 5                        |
| 2-metylotio-4,6-dwuzopropyloamino-s-triazyna (według japońskiego ogłoszeniowego opisu patentowego nr 52 021-331)     | > 5                      |
| 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-izopropyloamina-s-triazyna   | > 5                      |
| 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-(1',3'-dwumetylobutyloamino)-s-triazyna  | 5                        |

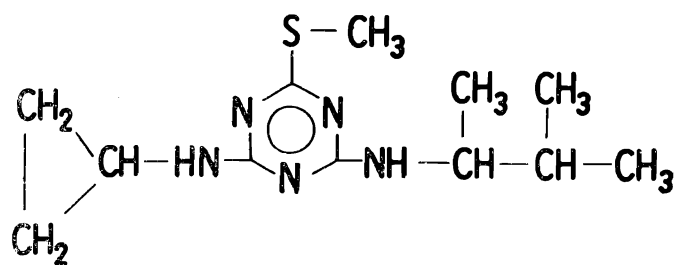
| 1   | 2     |
|---|-------|
| 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-II-rzęd.butyloamino-s-triazyna                          | > 5   |
| 2-metylotio-4-n-propyloamino-6-III-rzęd. butyloamino-s-triazyna                           | > 5   |
| 2-metylotio-4-etyloamino-6-III-rzęd.-butyloamino-s-triazyna                               | 5     |
| 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-( $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamino)-s-triazyna (I) | 0,5—1 |
| 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-III-rzęd.butyloamino-s-triazyna (II)                    | 0,5   |
| 2-metylotio-4-etyloamino-6-( $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamino)-s-triazyna (III)      | 1     |

T a b l i c a 2

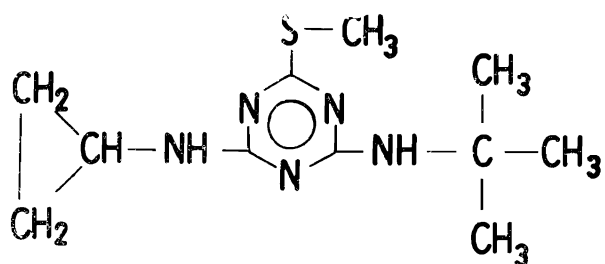
| Substancja glonobójcza   | MKC w ppm po 2 godzinach |
|--|--------------------------|
| 2-metylotio-4-etyloamino-6-izopropyloamino-s-triazyna (według opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. Płn. nr 4 012 503) | > 7                      |
| 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-(1',3'-dwumetylobutyloamino)-s-triazyna  | > 7                      |
| 2-metylotio-4,6-dwuetyloamino-s-triazyna (według japońskiego ogłoszeniowego opisu patentowego nr 49 061-336)         | > 7                      |
| 2-metylotio-4-etyloamino-6-III-rzęd.butyloamino-s-triazyna   | > 7                      |
| 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6( $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamino)-s-triazyna (I)                             | 1—2                      |
| 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-III-rzęd.butyloamino-s-triazyna (II)   | 1—2                      |
| 2-metylotio-4-etyloamino-6-( $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamino)-s-triazyna (III)                                 | 2—3                      |

## Zastrzeżenie patentowe

Środek do zwalczania glonów morskich, **znamienny** tym, że zawiera co najmniej jedną triazynę z grupy obejmującej 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-( $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamino)-s-triazynę, 2-metylotio-4-cyklopropyloamino-6-III-rzęd.butyloamino-s-triazynę i 2-metylotio-4-etyloamino-6-( $\alpha,\beta$ -dwumetylopropyloamino)-s-triazynę.



Wzór 1



Wzór 2