

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 572 624**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 16435**

⑤1 Int Cl⁴ : A 01 N 43/70, 25/04; C 09 D 5/14.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 6 novembre 1985.

③0 Priorité : CH, 7 novembre 1984, n° 5360/84.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 19 du 9 mai 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : CIBA-GEIGY AG, Société
par actions. — CH.

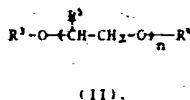
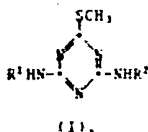
⑦2 Inventeur(s) : Hans Pischky.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Armengaud Jeune, Cabinet Lepeudry.

⑤4 Compositions pâteuses contenant une s-triazine et des composés éthoxylés, procédé pour les préparer et
application comme algicides.

⑤7 Composition pâteuse qui contient une s-triazine I et un
condensat de polyéthylèneglycol-poly-propylèneglycol ou un
composé éthoxylé II :



Dans cette formule R¹ et R² représentent un radical alkyle
en C₂-C₆ ou un radical cycloalkyle en C₃-C₆, R³ et R⁴ représen-
tent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène,
un radical alkyle, un radical phényle éventuellement substitué
ou un radical acyle en C₆-C₂₀, R⁵ représente un atome d'hydro-
gène ou un radical méthyle et n est un nombre entier compris
entre 1 et 10.

Application de cette préparation comme algicide dans les
peintures contenant de l'eau ou des solvants, en particulier
dans les peintures au latex et les peintures antisalissures.

FR 2 572 624 - A1

La présente invention concerne des compositions pâteuses qui contiennent une s-triazine et des composés polyéthoxylés, un procédé de préparation de ces compositions et leur application comme algicide.

5 Les diamino-2,6 méthylthio-4 s-triazines sont des algicides et des herbicides connus. Ces substances sont insolubles dans l'eau et on les ajoute à des systèmes contenant de l'eau à l'état solide sous forme d'une poudre fine, ce qui donne naissance à des suspensions qu'il n'est
10 pas possible de conserver indéfiniment. Le brevet allemand n° 100 143 décrit par exemple des suspensions efficaces d'herbicides qui sont constituées d'une triazine, d'une lessive de sulfite, d'eau et de nonylphénolpolyglycoléther.

Les compositions de peintures qui contiennent un solvant peuvent être traitées avec des substances
15 actives biocides dissoutes ou empâtées. Ainsi on connaît déjà une pâte à base de fluorure de tributyl-étain/xylol. Il n'est d'ailleurs pas possible d'introduire cette composition à forte concentration dans les systèmes aqueux ou
20 contenant de l'eau.

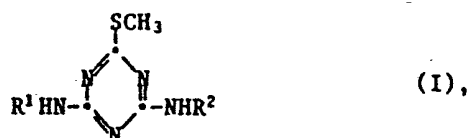
Comme il se pose généralement des problèmes d'hygiène industrielle lors de la manipulation des poudres on apprécie particulièrement les préparations sous forme de pâtes comme adjuvants de formulation. Contrairement aux
25 substances entreposées sous forme de poudre elles n'ont pas tendance à former des agglomérats, elles peuvent être dosées simplement et être introduites dans le substrat. De plus il n'apparaît pas lors du dosage de difficultés à cause de la poussière. Ainsi il est possible d'agiter simplement la sub-
30 stance active biocide et de la répartir uniformément.

Il existe donc un besoin de pâtes biocides qui soient applicables dans les compositions de laques aqueuses

et contenant des solvants et qui puissent être préparées par broyage simple des constituants.

La présente invention a trait à des compositions sous forme de pâtes qui contiennent :

- 5 a) une s-triazine de formule I :



10

dans laquelle R^1 et R^2 indépendamment l'un de l'autre représentent un radical alkyle en C_2-C_6 ou un radical cycloalkyle en C_3-C_6 et

15

- b) au moins un condensat de polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou un composé de formule II :



20

dans laquelle R_3 et R_4 indépendamment l'un de l'autre représentent un radical monovalent acyle d'un acide carboxylique en C_6-C_{20} saturé ou insaturé, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20} , un radical phényle ou un radical phényle ou un radical phényle substitué par un ou deux radicaux alkyles en C_1-C_{12} , dans laquelle R^5 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et dans laquelle l'indice n représente un nombre entier compris entre 1 et 10. Le rapport pondéral du constituant a) et du constituant b) est compris entre 30:70 et 70:30.

30

Les radicaux alkyles en C_2-C_6 représentés par R^1 et R^2 sont par exemple l'éthyle, le propyle, l'isopropyle, le butyle, le sec-butyle, le pentyle, l'isopentyle, l'hexyle, le diméthyl-1,2 propyle, le diméthyl-1,2 butyle et le diméthyl-2,3 butyle.

35

On apprécie particulièrement les radicaux alkyles en C_3-C_6 ramifiés tels que par exemple l'isopropyle, le diméthyl-1,2 propyle et le tert-butyle.

Les radicaux cycloalkyles en C_3-C_6 représentés par R^1 et R^2 sont par exemple le cyclopropyle, le cyclobutyle, le cyclopentyle et le cyclohexyle ; on apprécie particulièrement le cyclopropyle.

5 Les radicaux acyles monovalents d'acides carboxyliques en C_6-C_{20} proviennent pour R^3 et éventuellement pour R^4 de par exemple l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachique et l'acide oléique ; on apprécie parti-
10 culièrement les dérivés d'acides carboxyliques en $C_{12}-C_{20}$ et en particulier d'acide oléique.

Les radicaux alkyles en C_1-C_{20} représentés par R^3 et éventuellement R^4 sont de préférence linéaires ;
15 ils peuvent être alors par exemple le radical méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, n-pentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, n-nonyle, n-dodécyle, n-tétradécyle, n-hexadécyle, n-octadécyle ou n-éicosyle. On apprécie pour R^4 et/ou R^3 les radicaux alkyles en C_8-C_{18} linéaires et
20 particulièrement les radicaux alkyles en $C_{12}-C_{18}$ linéaires.

Si R^3 et éventuellement R^4 représentent un radical phényle substitué par un radical alkyle en C_1-C_{12} , ces derniers sont par exemple le o-méthylphényle, le m-méthylphényle, le p-méthylphényle, le butylphényle, l'hexylphényle, l'octylphényle, le nonylphényle, le décylphényle et le dodécylphényle. On apprécie particulièrement les dérivés para et tout particulièrement le p-nonylphényle. R^3 et éventuellement R^4 représentent de préférence le radical phé-
25 nyle.
30 nyle.

Les radicaux phényles disubstitués par des groupements alkyles en C_1-C_{12} sont des homologues des radicaux phényles monosubstitués mentionnés ci-dessus, dans lesquels les groupements alkyles se trouvent par exemple dans
35 les positions 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- et 3,4-.

On apprécie particulièrement les s-triazines de formule I dans laquelle R^1 est un radical alkyle

ramifié en C_3-C_6 tel que par exemple l'isopropyle, le diméthyl-1,2 propyle ou le tert-butyle, ou dans laquelle R^1 représente le radical cyclopropyle.

On apprécie également les composés de formule I dans laquelle R^1 représente le radical éthyle ou cyclopropyle et dans laquelle R^2 représente le radical tert-butyle, diméthyl-1,2 propyle ou l'isopropyle.

On apprécie tout particulièrement comme constituant b) les composés de formule II, en particulier ceux de formule II dans laquelle R^4 représente un atome d'hydrogène et/ou R^3 est un radical acyle monovalent d'un acide carboxylique en $C_{12}-C_{20}$.

Les composés de formule II dans lesquels R^5 représente un atome d'hydrogène sont également intéressants dans les compositions conformes à l'invention.

Selon un mode de réalisation de l'invention particulièrement apprécié les pâtes contiennent comme constituant a) de 50 à 60 % en poids de tert-butylamino-2 méthylthio-4 cyclopropylamino-6-s-triazine et comme constituant b) de 40 à 50 % en poids d'oléate de polyéthylèneglycol.

Les constituants a) et b) des pâtes conformes à l'invention sont en général des produits disponibles dans le commerce ou susceptibles d'être préparés par des méthodes connues.

On apprécie tout particulièrement comme constituant b) l'oléate de polyéthylèneglycol qui est commercialisé sous le nom de IRGASTAT^(R) 33.

Le composé de formule II est liquide à température ambiante.

Les compositions conformes à l'invention sont pratiquement des dispersions. La s-triazine qui forme la phase dispersée y est finement répartiedans un dispersant (le constituant polyéthoxylé). Le terme "finement réparti" exprime que le biocide se trouve dans la pâte sans former d'agglomérats.

La phase dispersée est sous la forme de fins cristaux. On peut avantageusement préparer la pâte de

la façon suivante : on mélange la matière en gros cristaux qui apparaît lors de la préparation de la triazine avec le dispersant et on broie le mélange de ces deux composants, par exemple dans un moulin à cylindres, un moulin à boule ou
5 un broyeur à disques de corindon.

On laisse de préférence le dispersant agir quelques heures ou quelques jours sur la triazine en gros cristaux avant de passer à l'opération suivante de broyer l'ensemble pour obtenir une pâte. Cette façon d'opérer fa-
10 cilite considérablement le processus d'empatement, car les agglomérats de triazine imbibés se décomposent en particu- les très petites de façon surprenante sans grande dépense d'énergie. Mais il est également possible de préparer la
15 pâte en mélangeant de façon intime la triazine en fins cris- taux et le dispersant, par exemple au moyen d'un agitateur. Dans cette opération, comme également lors de l'empâtage dans un moulin il est possible de travailler à une tempéra- ture élevée, cette température se réglant en général d'après la viscosité du dispersant.

20 Par suite l'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition sous forme de pâte caractérisé en ce qu'on broie une triazine de formule I, d'après la définition donnée précédemment, avec un con- densat de polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou avec
25 un composé de formule II, d'après la définition précédente, le rapport de la triazine aux constituants polyéthoxylés étant compris entre 30:70 et 70:30.

Avant la préparation de la pâte il est approprié de sécher la triazine dans un récipient, par exem-
30 ple un récipient comportant un agitateur, dans lequel on effectue par la suite la préparation de la pâte. Mais on peut également procéder de la façon suivante : on traite immédiatement pour faire une pâte le produit encore humide auquel adhère un liquide suite à un traitement précédent et
35 on le soumet ensuite à une sorte de procédé de purification par voie sèche, dans lequel - par exemple grâce à une agi- tation sous vide de la pâte à des températures allant jusqu'à

100°C ou à l'aide d'une cascade d'extraction de gaz - l'humidité ou les résidus des produits annexes liquides sont séparés du produit de synthèse.

En procédant de cette façon on s'assure de
5 façon certaine d'éviter toute gêne de personne par la triazine pulvérulente, pendant la synthèse de la triazine, la préparation qui suit de la pâte et la conservation de cette dernière jusqu'à son incorporation dans le substrat correspondant.

10 Les pâtes de l'invention trouvent une application partout où des substrats et éventuellement des objets doivent être protégés contre la salissure d'algues ou de diatomées. Ces substrats sont par exemple des peintures au latex, des peintures anti-salissures et des peintures contenant un
15 solvant. Mais ils peuvent être également des matières synthétiques en dispersion.

Un avantage particulier des pâtes de l'invention est la possibilité de leur utilisation aussi bien pour les systèmes qui contiennent de l'eau que pour ceux qui con-
20 tiennent des solvants.

Les pâtes sont faciles à doser et elles peuvent être réparties sans problème en les délayant dans le substrat correspondant.

On introduit la pâte de triazine selon
25 l'application dans les domaines de concentration connus de l'homme du métier. Les limites des concentrations usuelles sont données par les valeurs suivantes :

Dans l'eau, par exemple dans l'eau de refroidissement ou dans les réservoirs d'eau, des concentrations
30 dans le domaine des ppm suffisent ; des concentrations jusqu'à 60 % en poids sont par contre habituelles dans les peintures et les préparations d'enduction.

La pâte de triazine contient éventuellement d'autres additifs, par exemple des agents mouillants
35 et émulsionnants qui permettent la formation de dispersions uniformes et qui assurent une bonne répartition de la triazine lors de l'empâtage ou plus tard dans le substrat. On

ajoute de préférence d'autres biocides. Il se révèle avantageux d'utiliser dans les peintures anti-salissures une combinaison comprenant un biocide qui a une action contre les organismes de salissure animaux. Celui-ci peut être du cuivre métallique (poudre), Cu_2O , l'oxyde de zinc, les composés triorganostanniques, tels que l'oxyde de tributylétain, le fluorure de tributylétain et le chlorure de triphénylétain, ou en général une substance qui est connue de l'homme du métier pour son efficacité contre la salissure animale. Pour les peintures et les enduits de latex il est indiqué d'utiliser une combinaison comprenant un fongicide. Pour le conditionnement d'eau on utilise de préférence une combinaison comprenant un bactéricide qui combat les bactéries qui forment le mucilage ; la substance active triazine a pour sa part une action en particulier contre les algues qui forment le mucilage. Dans beaucoup de cas il est avantageux d'utiliser une combinaison comprenant d'autres algicides.

Les matières de base habituelles pour les peintures anti-fouling sont les matériaux bruts de laques connus de l'homme du métier et désignés sous le terme de liants tels que les résines naturelles et synthétiques, les produits homo et copolymériques avec les monomères chlorure de vinylidène, styrène, vinyltoluène, vinylester, acide acrylique, acide méthacrylique, leurs éthers, le caoutchouc chloré, le caoutchouc naturel et synthétique, éventuellement chloré ou cyclisé, et tel que les résines composites comme les résines époxydiques, les polyméthanés et les polyesters non saturés, qui peuvent éventuellement être transformés en produits de haut poids moléculaire filmogènes par addition de durcisseurs.

Un domaine d'application particulièrement apprécié est constitué par les peintures de protection, en particulier les peintures anti-salissures telles que les peintures au latex ou les enduits au latex, qui contiennent, en plus des habituels matériaux de base et des additifs, de 0,3 à 60 % en poids, de préférence de 0,3 à 25 % en poids, par rapport au mélange total, de la pâte de triazine con-

forme à l'invention ou un mélange de ces pâtes.

L'invention concerne également l'application des pâtes de triazine définies ci-dessus dans les substrats contenant des solvants ou de l'eau qui doivent être protégés
5 contre la salissure des algues ou des diatomées.

Les substrats garnis avec les pâtes conformes à l'invention sont utilisables comme agents efficaces contre les algues d'eau douce et d'eau de mer et les diatomées.

10 Avec les substrats mentionnés ci-dessus on peut protéger tous les matériaux qui sont en contact avec l'eau, ceux qui contiennent de l'eau et sont sensibles à la salissure des algues, et ceux dans lesquels la salissure des algues est favorisée par l'humidité, par exemple provenant de l'air. Ces matériaux sont par exemple le bois, la
15 pâte chimique, les textiles, le cuir, les verres optiques et autres, les matières synthétiques, le caoutchouc, les colles, le béton et d'autres matériaux de construction tels que les pièces métalliques.

20

EXEMPLES

1. On agite et on laisse réagir pendant 12 heures le mélange de 60 g de tert-butylamino-2 méthylthio-4 cyclopropylamino-6-s-triazine (IRGASAFE^(R) 1051)
25 sous forme de granulés et 40 g d'oléate de polyéthylèneglycol (IRGASTAT^(R) 33). Le granulat est alors prétrempé et on le désagrège ensuite dans un mortier avec un pilon. Puis on fait passer la substance désagrégée deux fois dans un tricylindre pour crèmes de laboratoire. On obtient une pâte
30 uniforme de couleur crème.

2 à 5. Comme dans l'exemple précédent on utilise 60 g d'IRGASAFE^(R) 1051 (en granulés) et 40 g d'un des composés éthoxylés listés dans le tableau suivant. Le
35 temps de prétrempage est de 2 jours. On obtient dans chaque cas des pâtes d'une grosseur de grain entre 10 et 40 µm. La taille de la particule de triazine dépend de la longueur de fente du rouleau à crème utilisé pour fabriquer la pâte.

Tableau

N° de l'ex.	Type de composé	Nom commercial
5 2	Polyéthylèneglycol	Polyethylenglykol 400
3	Ether de mono- ou diméthylphénolpolyglycol	Marlophen ^(R) X
4	Phénol éthoxylé	Marlophen ^(R) P
10 5	Ether de polyéthylèneglycol/polypropylèneglycol	-

6. On traite de façon à obtenir une pâte un mélange IRGASAFE^(R) 1051 et d'IRGASTAT^(R) 33 dans différentes proportions de mélanges en utilisant la façon d'opérer décrite dans l'exemple 1. On obtient des produits de consistance inégale. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Tableau

Concentration de triazine (% en poids)	Concentration en constituant polyéthylèneglycol (% en poids)	Consistance de la pâte
25 70	30	très ferme ; caractère d'une vaseline très ferme
30 60	40	ferme ; pas encore coulante
50	50	juste fluide
40	60	fluide
30	70	fluide

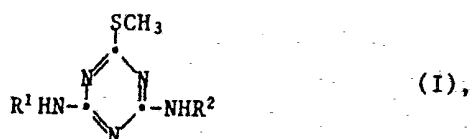
7. Influence de la porosité des granulés de triazine sur l'empâtage.

On fond l'IRGASAFE^(R) 1051 à la flamme. On obtient ainsi une masse fondue claire de couleur jaune or
5 qui, après refroidissement, conserve son aspect clair et sa couleur en se solidifiant en une masse solide. On désagrège cette dernière en la frappant avec un pilon de porcelaine de façon à obtenir seulement des petits cristaux. Ceux-ci sont imbibés d'IRGASTAT^(R) 33. Après une durée d'action de
10 2 jours le substrat se comporte en ce qui concerne ses propriétés de transformation comme les échantillons qui ont été préparés à partir de la substance granulée.

REVENDICATIONS

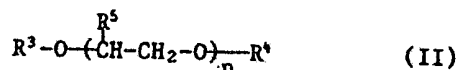
1. Compositions pâteuses, qui contiennent :

5 a) une s-triazine de formule I :



10 dans laquelle R^1 et R^2 indépendamment l'un de l'autre représentent un radical alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_6$ ou un radical cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_6$, et

15 b) au moins un condensat de polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou un composé de formule II :



20 dans laquelle R^3 et R^4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical acyle monovalent d'un acide carboxylique en $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ saturé ou non saturé, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un radical phényle ou un radical phényle substitué par un ou deux radicaux alkyles en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, dans laquelle R^5 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et dans laquelle l'indice n est un nombre entier compris entre 1 et 10 et en ce que le rapport pondéral du constituant a) et du constituant b) est compris entre 30:70 et 70:30.

30

2. Compositions pâteuses selon la revendication 1, dans laquelle R^1 est un radical alkyle en $\text{C}_3\text{-C}_6$ ramifié ou un radical cyclopropyle.

35

3. Compositions pâteuses selon la revendication 1, dans laquelle R^1 est un radical éthyle ou cyclopropyle et dans laquelle R^2 est un radical tert-butyle, diméthyl-1,2 propyle ou isopropyle.

4. Compositions pâteuses selon la revendication 2, qui contiennent comme composants b) un composé de formule II.

5 5. Compositions pâteuses selon la revendication 4, dans laquelle R^4 représente un atome d'hydrogène.

10 6. Compositions pâteuses selon la revendication 4, dans laquelle R^3 est un radical acyle monovalent d'un acide carboxylique en $C_{12}-C_{20}$.

15 7. Compositions selon la revendication 4, dans laquelle R^5 représente un atome d'hydrogène.

8. Application des compositions pâteuses selon la revendication 1 comme algicide dans les peintures au latex, les laques et les peintures anti-salissures.

20

9. Procédé de préparation de compositions pâteuses selon la revendication 1.