



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 08 078 T2 2004.09.23

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 163 210 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 08 078.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP00/02118

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 910 806.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/55117

(86) PCT-Anmeldetag: 10.03.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 21.09.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 19.12.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 04.02.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 23.09.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C07C 233/02

C09D 5/16, C07C 331/24, C07C 265/08

(30) Unionspriorität:

99105349 16.03.1999 EP

(73) Patentinhaber:

Bayer Chemicals AG, 51373 Leverkusen, DE;  
Université Libre de Bruxelles, Brüssel/Bruxelles,  
BE; Nederlandse Organisatie voor toegepast  
natuurwetenschappelijk onderzoek, Eindhoven,  
NL; Sigma Coatings B.V., Uithoorn, NL

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

KUNISCH, Franz, D-51519 Odenthal, DE; KUGLER,  
Martin, D-42799 Leichlingen, DE; BRAEKMAN,  
Claude, Jean, B-1640 Rhode Saint Genese, BE;  
PLEHIERS, Mark, B-1000 Bruxelles, BE; FERRARI,  
Gabriele M., NL-5612 AV Eindhoven, NL; VOS,  
Marcel, NL-1275 AD Huizen, NL

(54) Bezeichnung: ROSINAMINDERIVATE UND IHRE ANWENDUNG ALS ANTIFOULINGMITTEL

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue und bekannte Verbindungen sowie Verfahren zur Verhütung der Anhaftung von aquatischen Organismen auf Oberflächen, die für eine längere Zeitdauer in Wasser getaucht werden. Insbesondere betrifft diese Erfindung den Schutz von eingetauchten Oberflächen mit neuen Antifouling-Mitteln vom Isonitrit-, Formamid-, Isocyanat- und Isothiocyanat-Typ.

### Hintergrund der Erfindung

[0002] Das immer wiederkehrende Wachstum von Bewuchsorganismen auf Unterwasserstrukturen wie Schiffen, Docks, Piers, Pfahlwerken, Fischernetzen, Wärmeaustauschern, Dämmen, Leitungsstrukturen, Einlaufrosten, Kühltürmen und dergleichen ist ein teures und gefährliches Problem sowohl bei Meer- als auch Süßwasserunternehmungen. Die Gegenwart von Bewuchsorganismen, wie Rankenfüßer, Miesmuscheln, Algen, Kieselalgen, Hydroide, Bryozoa, Ascidiaceae, Schlauchwürmer, Asia-Muscheln und dergleichen verursacht auf verschiedenen Wegen ökonomischen Schaden: zum Beispiel reduziert die Anhaftung auf Schiffsrümpfen die Treibstoffeffizienz und verursacht aufgrund der Notwendigkeit der Reinigung der Rümpfe den Verlust an wirtschaftlicher Fahrzeit. Gleichermassen verhindert die Anhaftung dieser Organismen auf Kühlwasseranreicherungen die Wärmeleitfähigkeit, wodurch letztendlich die Kühlleistung der Einrichtung reduziert oder blockiert wird und die Kosten nach oben getrieben werden.

[0003] Eine Vielzahl an Mitteln, die zum unter Kontrolle halten von Bewuchsorganismen in Süßwasser oder Meerwasser nützlich sind, wurden verwendet, um die Anhaftung und Überwucherung dieser Organismen zu verhindern. Ein übliches Verfahren zur Steuerung der Gegenwart oder Anhaftung von Bewuchsorganismen ist es, die Unterwasserstruktur mit einer Zusammensetzung, die Gemische aus toxischen Verbindungen wie Tri-n-butylzinn oder Kupferverbindungen zu beschichten. Antifoulingmittel in Form eines Anstrichs können bis zu 60 Gew.-% der Wirkstoffe enthalten und zum Bestreichen von Oberflächen wie Schiffsrümpfen verwenden werden. Der Anstrich verhindert das Anhaften und Wachstum von Bewuchsorganismen durch kontinuierliches Freisetzen von Antifoulingmitteln unter Wasser. Der Nachteil von vielen der gegenwärtigen Antifoulingmittel ist, dass sie in der Umwelt schwer abbaubar, häufig akut toxisch sind und sich in aquatischen Umgebungen zu langsam zersetzen und deshalb ökologisch schädlich sind. Gefährliche Antifoulingmittel können letztendlich bioakkumulieren und in die Nahrungskette eintreten und stellen deshalb eine Bedrohung für das Leben im Meerwasser und menschliches Leben dar.

[0004] Zum Beispiel ist es nachgewiesen, dass sich Schwermetallverbindungen, insbesondere Organozinnverbindungen, die weit verbreitet als Antifoulingmittel verwendet werden, in Muscheln anreichern.

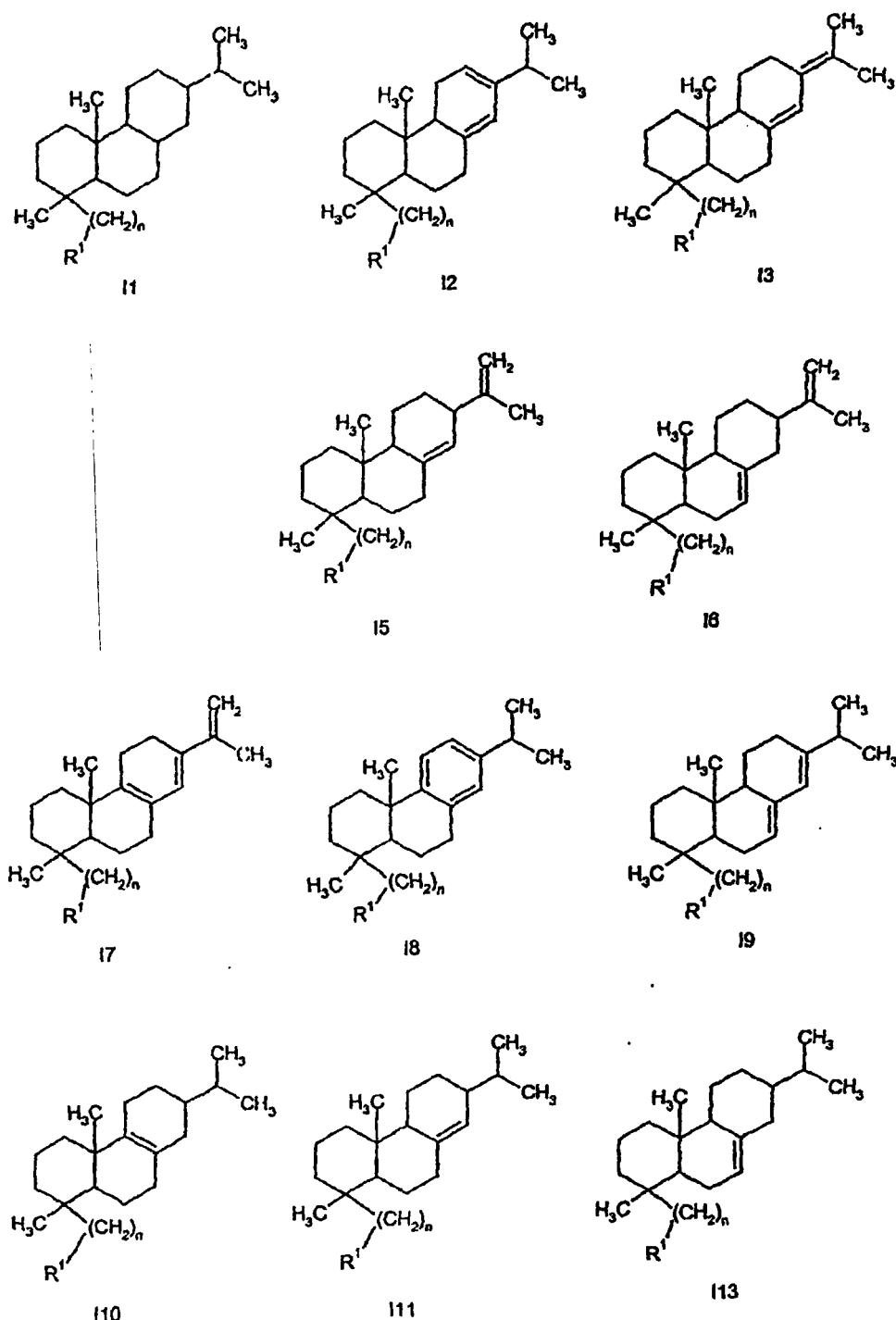
[0005] Es ist eine Aufgabe dieser Erfindung, ein umweltfreundliches und ökologisch schonendes Verfahren zum Bekämpfen oder unter Kontrolle halten von Meer- und Süßwasser verschmutzenden Organismen bereitzustellen.

[0006] Es ist eine andere Aufgabe dieser Erfindung, eine wirksame Menge zum Schützen von aquatischen Strukturen gegen die Bewuchs durch Meer- oder Süßwasser verschmutzende Organismen bereitzustellen.

[0007] Es ist eine weitere Aufgabe dieser Erfindung, bewuchsverhindernde Zusammensetzungen bereitzustellen, die bestimmte Derivate von Rosinverbindungen als Wirkstoffe umfassen.

### Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt neue und bekannte Verbindungen und ein Verfahren zum Verhindern der Besiedelung von Oberflächen durch Meer- oder Süßwasser verschmutzende Bewuchsorganismen bereit, das das In-Kontakt-Bringen des Organismus oder dessen Aufenthaltsort mit einer bewuchsverhindernden wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der Formel I1–I13 umfasst.



Formel I1-I13

wobei

$\text{R}^1 \text{NR}^2\text{R}^3$  darstellt, wobei

$\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom, C1-C8-Alkyl darstellt und

$\text{R}^3 \text{C=OR}^4$  darstellt, wobei

$\text{R}^4$  ein Wasserstoffatom oder eine der Gruppen  $\text{OR}^5$  oder  $\text{NHR}^5$  darstellt, wobei

$\text{R}^5$  C1-C8-Alkyl oder -Aryl bezeichnet, die jeweils gegebenenfalls mit Halogen substituiert sind, oder

$\text{R}^1 \text{N=CR}^6\text{R}^7$  darstellt, wobei

$\text{R}^6$  ein Wasserstoffatom, C1-C6-Alkyl oder -Aryl darstellt und

$\text{R}^7$  C1-C6-Alkyl oder -Aryl darstellt, die jeweils gegebenenfalls mit Halogen substituiert sind, oder

$\text{R}^1$  eine Isonitril-, Isocyanat-, Isothiocyanat- oder Guanidinogruppe darstellt; und

n 0 oder 1 darstellt.

[0009] In der Beschreibung und den Ansprüchen bedeutet der Begriff:

Halogen Cl, Br, I oder F;

Alkyl geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; Aryl aromatische, mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffringe, wie zum Beispiel und bevorzugt: Naphtyl, Anthranyl, Phenanthryl, insbesondere Phenyl.

[0010] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I1–I13, wobei  
 R<sup>1</sup> NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> darstellt, wobei  
 R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder C1-C4-Alkyl darstellt und  
 R<sup>3</sup> C=OR<sup>4</sup> darstellt, wobei  
 R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom oder eine der Gruppen OR<sup>5</sup> oder NHR<sup>5</sup> darstellt, wobei  
 R<sup>5</sup> C1-C4-Alkyl oder -Aryl darstellt, die jeweils gegebenenfalls mit Halogen substituiert sind, oder  
 R<sup>1</sup> N=CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> darstellt, wobei  
 R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom, Methyl oder gegebenenfalls mit Halogen substituiertes Aryl darstellt, und  
 R<sup>7</sup> C1-C4-Alkyl oder gegebenenfalls mit Halogen substituiertes Aryl darstellt; oder  
 R<sup>1</sup> eine Isonitril-, Isocyanat-, Isothiocyanat- oder Guanidinoeinheit darstellt.

[0011] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I1–I13, wobei  
 R<sup>1</sup> NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> darstellt, wobei  
 R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom darstellt und  
 R<sup>3</sup> C=OR<sup>4</sup> darstellt, wobei  
 R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom darstellt.

[0012] Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I1–I13, wobei  
 R<sup>1</sup> NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> darstellt, wobei  
 R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom darstellt und  
 R<sup>3</sup> C=OR<sup>4</sup> darstellt, wobei  
 R<sup>4</sup> OR<sup>5</sup> oder NHR<sup>5</sup> darstellt, wobei  
 R<sup>5</sup> Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder n-, s-, i- oder t-Butyl, oder Phenyl, das gegebenenfalls mit Halogen substituiert ist, darstellt.

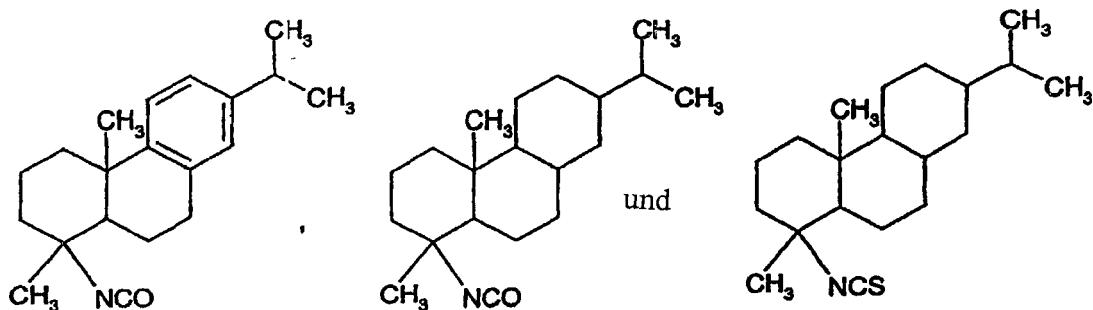
[0013] Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I1–I13, wobei  
 R<sup>1</sup> N=CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> darstellt, wobei  
 R<sup>6</sup> Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, s-, i- oder t-Butyl, oder bevorzugt ein Wasserstoffatom darstellt und  
 R<sup>7</sup> Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, s-, i-, oder t-Butyl oder Phenyl darstellt.

[0014] Besonders bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I1–I13, wobei  
 R<sup>1</sup> eine Isonitril-, Isocyanat-, Isothiocyanat- oder Guanidinoeinheit darstellt.

[0015] Bevorzugt sind Verbindungen, wobei n 1 darstellt.

[0016] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I8.

[0017] Die Verbindungen der Formeln I1–I13, in welchen R<sup>1</sup> die vorstehend angegebenen allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen aufweist, sind neu und ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung, wobei die Verbindungen



ausgenommen sind.

[0018] Die Herstellung von Tetrahydroabietinisocyanat durch Bestrahlung von Tetrahydroabietinsäureamid ist in Brian E. Cross et al., Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction 1, Band 12, 1981, S. 3158–3160 offenbart.

[0019] Aus J. Chem. Tech. Biotechnol., 1994, 59, 271–277 ist die Herstellung der Isocyanate aus Dehydroabietinsäureamid und Tetrahydroabietinsäureamid durch Hofmann-Reaktion bekannt.

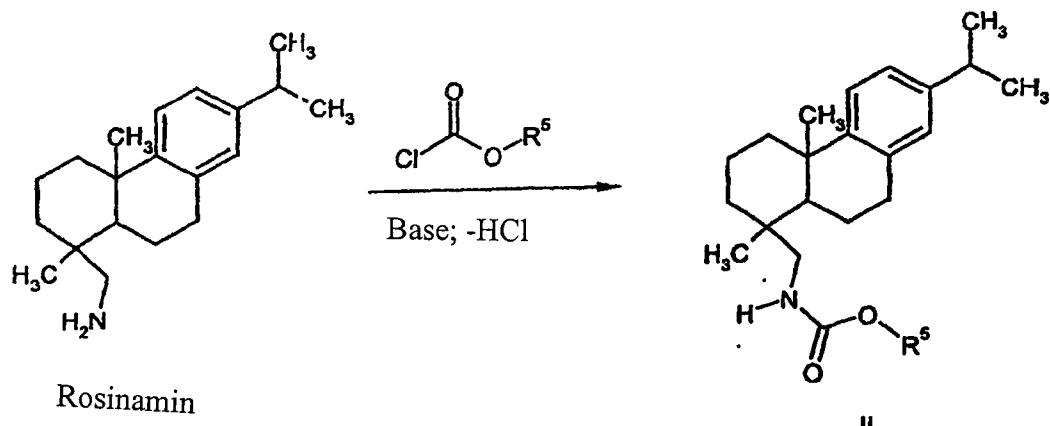
[0020] WO 00/07982 offenbart gesättigte und ungesättigte Abietanderivate einer allgemeinen Formel und deren Verwendung in diagnostischen Zusammensetzungen.

[0021] Die vorstehend erwähnten Verbindungen sind durch Standardverfahren der organischen Chemie zugänglich, die an die Rosineinheit angepasst werden können. Das Ausgangsrosin, das von Tallöl, Kautschuk oder Holz abgeleitet ist, ist im Handel erhältlich; z. B. Rosinamin als Hercules® Amin D. Eine Übersicht über die verschiedenen Isomere von Abietinsäure sowie deren Herstellung ist von Gang-Fung Chen in Progress in Organic Coatings 20, 1992, 139–167, bereitgestellt. In den folgenden allgemeinen Schemata ist die Synthese

der verschiedenen Rosinaminderivate umrissen. Aus Gründen der Vereinfachung sind die Synthesewege für die Unterstruktur I8, wobei  $n = 1$  gilt, umrissen. Der Reaktionsablauf kann leicht auf andere reine Isomere und Rosinoxidations-/reduktionsprodukte und auch auf Gemische davon angepasst werden.

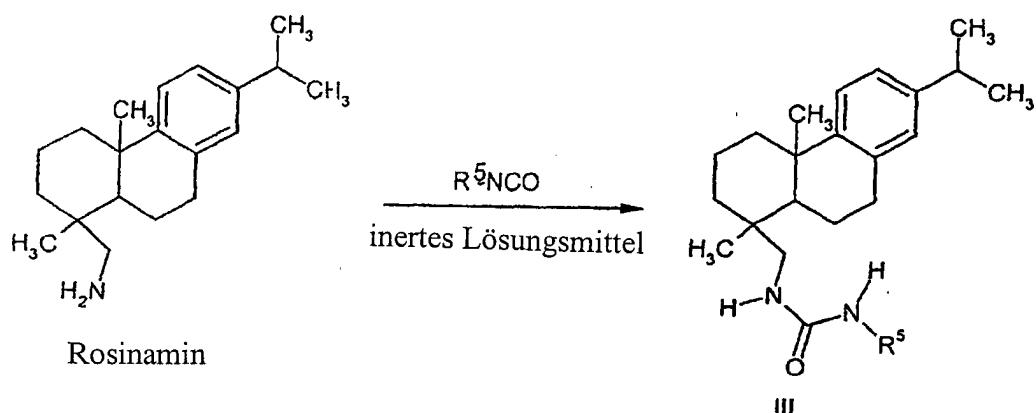
Schema 1

[0022] Verbindungen der Formel I8 sind über Acylierung von Rosinamin mit einem Chlorameisensäureester in einem inerten Lösungsmittel mit einer Base als HCl-Akzeptor zugänglich (siehe Houben-Weyl, Bd. 8, 1952, 137–140; ebd. Bd. 11/2, 1958, 27–37).



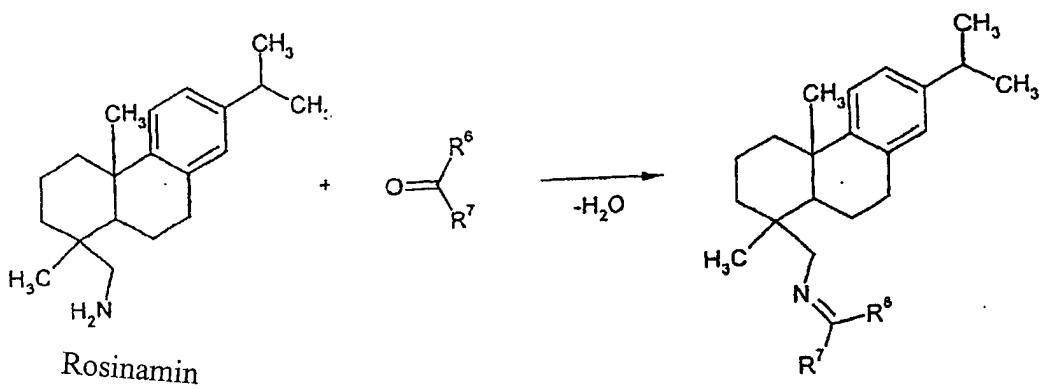
Schema 2

[0023] Harnstoffe der Formel III können durch Umsetzen von Rosinamin mit einem Isocyanat in einem inerten Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Kohlenwasserstoffe usw.), siehe Houben-Weyl, Band E4, 1983, 352–357, oder alternativ über Umsetzung von Rosinisocyanat (siehe nachstehend) mit einem aliphatischen oder aromatischen Amin synthetisiert werden.



Schema 3

[0024] Schiff'sche Basen von Rosinamin sind über Kondensation von Rosinamin mit einem Aldehyd oder Keton zugänglich (Houben-Weyl, Bd. 11/2, 1958, 74–85).



- [0025] Die Synthese von Rosinisocyanid wurde veröffentlicht (T. Ohsawa et al., Tetrahedron Lett., 1989, 845–846).
- [0026] Rosinisothiocyanat (CAS-Nr.: 115 269–93–7) kann aus Rosinamin durch Umsetzung mit Thiophosgen (siehe analogen Ablauf mit Phosgen: Ozaki, Chem. Rev. 72, 457–460) oder in einer anderen Ausführungsform mit einem Thiophosgeneratz, d. h. Thiocarbonyldiimidazol (siehe Beispiel 3) synthetisiert werden.
- [0027] Die Herstellung von Rosinisocyanat wurde beschrieben (E. Corey et al., Tetrahedron Lett., 1981, 299–302).
- [0028] Im Fall von Verbindungen der Formel 1, wobei  $n = 0$  gilt, kann das erforderliche Ausgangsmaterial Dehydroabietan-1-ylamin gemäß Stockel et al., Can. J. Chem. 1963, 834–836 erhalten werden.
- [0029] Die Synthese von Dehydroabietan-1-yl-isocyanat ist in Chem. Pharm. Bull. 1985, 1472–1487 beschrieben.
- [0030] Alle anderen Derivate (Formel I,  $n = 0$ ) können in analoger Weise wie für Rosinamin beschrieben synthetisiert werden.

#### Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

- [0031] Ein Bewuchsorganismus, der durch das Verfahren der Erfindung bekämpft oder unter Kontrolle gehalten werden kann, kann ein beliebiger Meer- oder Süßwasserorganismus sein, der auf einer Innen- oder Außenfläche einer Struktur haften kann, die in Wasser getaucht oder in dauerndem Kontakt mit Wasser ist. Beispieldhafte Organismen schließen ein: Algen, einschließlich Vertreter der Stämme Chlorophyta, Phaeophyta und Rhodophyta; Tunicate, einschließlich Vertreter der Klasse Ascidiacea wie Ciona intestinalis, Diplosoma listerianum und Botryllus sclosseri, und Vertreter der Klasse Hydrozoa einschließlich Clava squamata, Hydractinia echinata, Obelia geniculata und Tubularia larynx;
- [0032] Zweischalige Weichtiere einschließlich Mytilus edulis, Cassostrea virginica, Ostrea edulis, ostrea chilensis, Lasaea rubra und Vertreter der Familie Dreissenidae (oder Miesmuscheln) und Vertreter der Familie Corbulidae (oder Asia-Muscheln), Bryozoa einschließlich Electra pilosa, Conopeum reticulatum, Bugula neritina und Bowerbankia gracilis;
- [0033] Polychaete-Würmer einschließlich Hydroides norvegica, Pomatoceros triqueter, Mercierella enigmata und Spirorbis spp.;
- [0034] Schwämme und Vertreter der Klasse Cirripedia (Rankenfüßer) wie Balanus amphitrite, Lepas anatifera, Balanus Balanus, Balanus balanoides, Balanus hameri, Balanus creatus, Balanus improvisus, Balanus galatheatus, Balanus eburneus, Elminius modestus, Balanus tulipiformis und Balanus perforatus.
- [0035] Organismen der Gattung Balanus sind häufig Bewuchsbildner von aquatischen Strukturen. Spezifische Bewuchsorganismen, auf welche die Erfindung besonders gerichtet ist, schließen Rankenfüßer, Miesmuscheln, Algen, Kieselalgen, Hydroide, Bryozoa, Ascidiae, Rohrwürmer und Asia-Muscheln, jedoch auch den Bakterienschlamm ein.
- [0036] Unter den aquatischen Strukturen, die durch das Verfahren der Erfindung geschützt werden können, befinden sich beliebige eingetauchte oder teilweise eingetauchte Strukturen, entweder mobil oder stationär, wie ein Fischernetz, Boot, Schiff, Pfahlwerk, Kühlurm, eine Pipeline, ein Steigrohr, Wärmeaustauscher, Damm, Einlaufrost oder dergleichen.
- [0037] In der eigentlichen Praxis kann eine Verbindung der Formel I1–I13 mit einem Bewuchsorganismus in Kontakt gebracht werden durch:
- Beschichtung der zu schützenden aquatischen Struktur mit einer bewuchsverhindernden wirksamen Menge des Rosinaminderivats so, dass die Antifoulingverbindung auf dem zu schützenden Oberflächenbereich unmittelbar in die aquatische Umgebung freigesetzt wird.
  - Einschließen einer bewuchsverhindernden wirksamen Menge des Rosinaminderivats in einem zu einer

aquatischen Struktur geformten Material, das dann die Verbindung freisetzt,

– Freisetzen einer bewuchsverhindernden wirksamen Menge der Verbindung direkt in die aquatische Umgebung, die die zu schützende Struktur umgibt,

– oder ein beliebiges anderes Verfahren, bei welchem das Rosinaminderivat mit dem Bewuchsorganismus in Kontakt kommt.

[0038] Die Menge an in dem Verfahren der Erfindung zu verwendenden Rosinaminderivat variiert gemäß der verwendeten spezifischen Verbindung, der Identität des unter Kontrolle zu haltenden Bewuchsorganismus, dem Grad an Bewuchsdruck der umgebenden aquatischen Umgebung, der Wassertemperatur, der Kontaktart und dergleichen.

[0039] Die Rosinaminderivate können als einzelne Wirkverbindungen oder andernfalls in Kombination mit gewöhnlich im Antifoulinggebiet eingesetzten Wirkverbindungen verwendet werden. Bei diesen kann es sich vorzugsweise Schwermetalle wie Cu oder Schwermetallverbindungen wie z. B. Bis(trialkylzinn)sulfide, Tri-n-butyllaurat, Tri-n-butylchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymeres Butyltitanat, Phenyl(bispyridin)bismuthchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisdiethiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdiethiocarbamat, das Zinksalz oder Kupfersalz von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisdiethiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylenbisdiethiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogenide handeln.

[0040] Das Wirkungsspektrum der Rosinaminderivate wird durch diese Kombinationen von Wirkverbindungen weiter verlängert, oder besondere Wirkungen werden dadurch erzielt. Synergistische Wirkungen werden in vielen Fällen erhalten. Die synergistische Wirkung selbst ist offensichtlich besonders deutlich, wenn die Wirkverbindungskombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorliegen. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkverbindungen in den Wirkverbindungskombinationen innerhalb eines relativ breiten Bereiches variieren.

[0041] Bevorzugte Kombinationspartner für die Rosinaminderivate sind Algizide wie Diuron, Dichlorphen, Endothal, Fentinacetat oder Chinoclamin, Molluscizide wie Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb, Fungizide wie Dichlofluanid, Tolyfluanid, Iodpropargylbutylcarbamat, Fluorfolpet und Azole wie Propiconazol, Metconazol, Cyproconazol und Tebuconazol oder herkömmliche Antifoulingwirkverbindungen wie 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Tetrabutyldistannoxyan, 2-tert-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, 4,5-Dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on, 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Tetramethylthiuramdisulfid, 2,4,6-Trichlorphenylmaleimid, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, Diiodmethylparatrylsulfon, Thiabendazol, Tetraphenylborpyridinsalz und das Kupfer- und Natriumsalz von 2-Pyridinthiol-1-oxid.

[0042] Die Antifoulingzusammensetzung umfasst vorzugsweise die Rosinaminderivate in Konzentrationen von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 bis 25 Gew.-%.

[0043] Zusammensetzungen der Erfindung umfassen einen aquatisch verträglichen inerten Träger und eine bewuchsverhindernde wirksame Menge eines Rosinaminderivates der Formel I. Zur Anwendung auf Strukturoberflächen schließen die bevorzugten Zusammensetzungen der Erfindung eine filmbildende Komponente wie eine Polymerharzlösung ein. Beispielhafte Polymerharze schließen ungesättigte Polyesterharze ein, die gebildet sind aus: a) ungesättigten Säuren oder Anhydriden wie Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure und dergleichen; b) gesättigten Säuren oder Anhydriden wie Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäureanhydrid, Terephthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahalogenphthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Sebacinsäure und dergleichen; c) Glykolen wie Ethylenglykol und dergleichen; d) Vinylmonomeren wie Styrol, Vinyltoluol, Chlorstyrol, Bromstyrol, Acrylaten wie Methylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat und dergleichen. Andere geeignete Harze schließen Harze auf Vinylester-, Vinylacetat-, und auf Vinylchlorid basierende, elastomere Komponenten, vulkanisierte Kautschuke, Rosine, Metallresinate und Harze auf Urethanbasis ein.

[0044] Für eine weitere Beschreibung von Komponenten, die in Antifoulinganstrichen üblich sind, siehe Ungerer in Chem. Ind. 1985, 37, 730–732 und Williams in Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973.

#### Beispiel 1

##### N-Formylrosinamin (1)

[0045] Das Ausgangsmaterial Rosinamin (Hercules® Amin D) ist ein Gemisch aus primären Aminen, die von modifiziertem Rosin abgeleitet sind. Es ist als Dehydroabietylamin technischen Grads beschrieben und wurde in den folgenden Synthesen ohne weitere Reinigung verwendet.

[0046] Einer Lösung von Rosinamin in Ethylacetat werden 5 Äquiv. Ethylformiat bei Raumtemperatur unter kontinuierlichem Rühren zugesetzt. Nach 16 Std. bei RT wird das Lösungsmittel zur Trockene abgedampft und der Rückstand durch eine kurze Silicagelsäule filtriert, um N-Formylrosinamin in Form eines kompakten Harzes

zu erhalten (Ausbeute 86%).

Charakterisierung: viskoses Öl;  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$ (ppm): 7,94–8,23 (1H); 7,15 (1H); 6,99 (1H); 6,89 (1H); 5,46 (1H); 2,76–3,27 (5H); 1,22 (6H); 1,21 (3H); 0,95 (3H).

### Beispiel 2

#### Rosinisocyanid (2)

[0047] Diisopropylamin (2,7 Äquiv) und Phosphoroxychlorid (1,1 Äquiv) wurden nacheinander einer gerührten Lösung von N-Formylrosinamin in Dichlormethan bei 0°C unter trockener Stickstoffatmosphäre zugetropft. Nach 1 Std. bei 0°C wurde eine 20%ige Lösung von Natriumcarbonat zugesetzt, und man ließ das Reaktionsgemisch für eine Dauer von 1 Std. auf Raumtemperatur kommen. 20%iges Natriumcarbonat und Wasser wurden zugesetzt, wobei durch Extraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan, gefolgt von Filtration des Rückstandes durch eine Silicagelsäule Rosinisocyanid als farbloses Öl erhalten wurde (Ausbeute 85%).

Charakterisierung: viskoses Öl;  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$ (ppm): 7,16 (1H); 7,00 (1H); 6,88 (1H); 2,76–3,34 (5H); 1,22 (6H); 1,21 (3H); 0,98 (3H).

### Beispiel 3

#### Rosinisothiocyanat (3)

[0048] Eine Lösung von Thiocarbonyldiimidazol (1,5 Äquiv.) in Dichlormethan wurde einer gerührten Lösung von Rosinamin in Dichlormethan bei 0°C unter trockener Stickstoffatmosphäre zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei 45°C für eine Dauer von 16 Stunden erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der feste Rückstand durch eine Silicagelsäule filtriert, um Rosinisothiocyanat als Öl zu erhalten (Ausbeute: 87%).

Charakterisierung: Öl;  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$ (ppm): 7,16 (1H); 6,99 (1H); 6,89 (1H); 3,37 (2H); 2,90 (2H); 2,82 (1H); 1,22 (6H); 1,21 (3H); 0,96 (3H).

### Bewertung der bewuchsverhindernden Wirkung von Testverbindungen in Meerwasser

[0049] Die Besiedelungsgeschwindigkeit von im Labor aufgezogenen Cypridlarven des Rankenfüßers *Balanus amphitrite* wurde zum Testen der Aktivität der Testantifoulingverbindungen bestimmt.

### Besiedelungsversuch

[0050] Die Tests werden mit vier Wiederholungen in sterilen Multimuldenplatten aus Polystyrol durchgeführt. Zwischen 25 und 40 Cypridlarven werden in die Schalen, enthaltend entweder 2 ml Testlösung (siehe nachstehend), Lösungsmittelkontrolle oder eine positive Kontrolle (Dichlor-n-octylisothiazolinon), injiziert.

[0051] Die Schalen werden über eine Dauer von 24 Stunden bei einer Temperatur von  $27^\circ\text{C} \pm 2$  inkubiert. Nach Inkubation werden die Cypride auf Anzeichen von Toxizität gescreent. Die Larven werden in drei Kategorien eingeteilt: a) lebend und schwimmend; b) lebend jedoch nicht aktiv; c) tot. Der Test wird durch Zugabe eines Tropfens 20%igen Formaldehyds beendet und die Anzahl an besiedelten und nicht angesiedelten Larven gezählt.

[0052] Die Besiedelung wird wie folgt bewertet: 1) nicht angesiedelt: nicht anhaftende freischwimmende Cypride; 2) angesiedelte Cypride: anhaftende, jedoch nicht metamorphosierte Cypride; 3) Rankenfüßer: anhaftende jugendliche Rankenfüßer.

[0053] Die Kategorien 2 und 3 gelten als angesiedelt. Die prozentuale Besiedelung in der Testlösung wird mit Kontrollen verglichen. Schätzungen der mittleren Wirkkonzentration (EC-50) nach 50 Stunden werden unter Verwendung des Spearman-Kärber-Verfahrens berechnet.

[0054] Das gesamte verwendete Meerwasser ist natürlichen Ursprungs und wird auf 0,2 Mikron filtriert. Stammlösungen von Testverbindungen werden durch Lösen einer Menge von Testsubstanz in einem geeigneten Lösungsmittel und anschließender Zugabe von Meerwasser hergestellt.

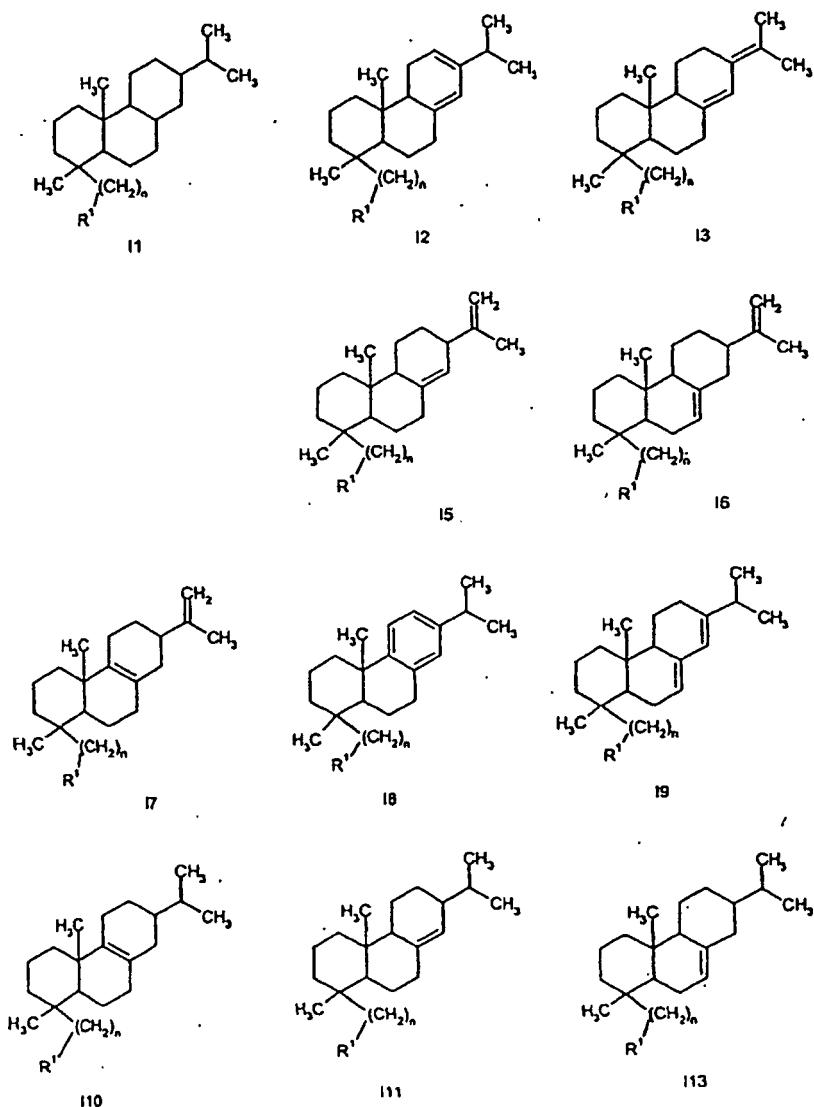
[0055] Die Stammlösungen werden verwendet, um verschiedene Verdünnungsreihen in Meerwasser herzustellen. Kontrollen sind aus Meerwasser oder gegebenenfalls aus einem Gemisch aus Meerwasser und Lösungsmittel hergestellt. Die Lösungsmittelkonzentration in den Kontrollen ist gleich der höchsten Konzentration in der Testlösung. Als interner Standard (positive Kontrolle) ist ein Konzentrationsbereich von 0 bis 5 ppm Dichlor-n-octylisothiazolinon in jedem Test eingeschlossen.

## Testergebnisse

Verbindung	EC50 für Besiedlungshemmung in ppm
1	2,6
2	0,12
Bezug*	0,37
* = 4,5-Dichlor-n-octylisothiazolinon	

## Patentansprüche

## 1. Verbindungen der Formel I:

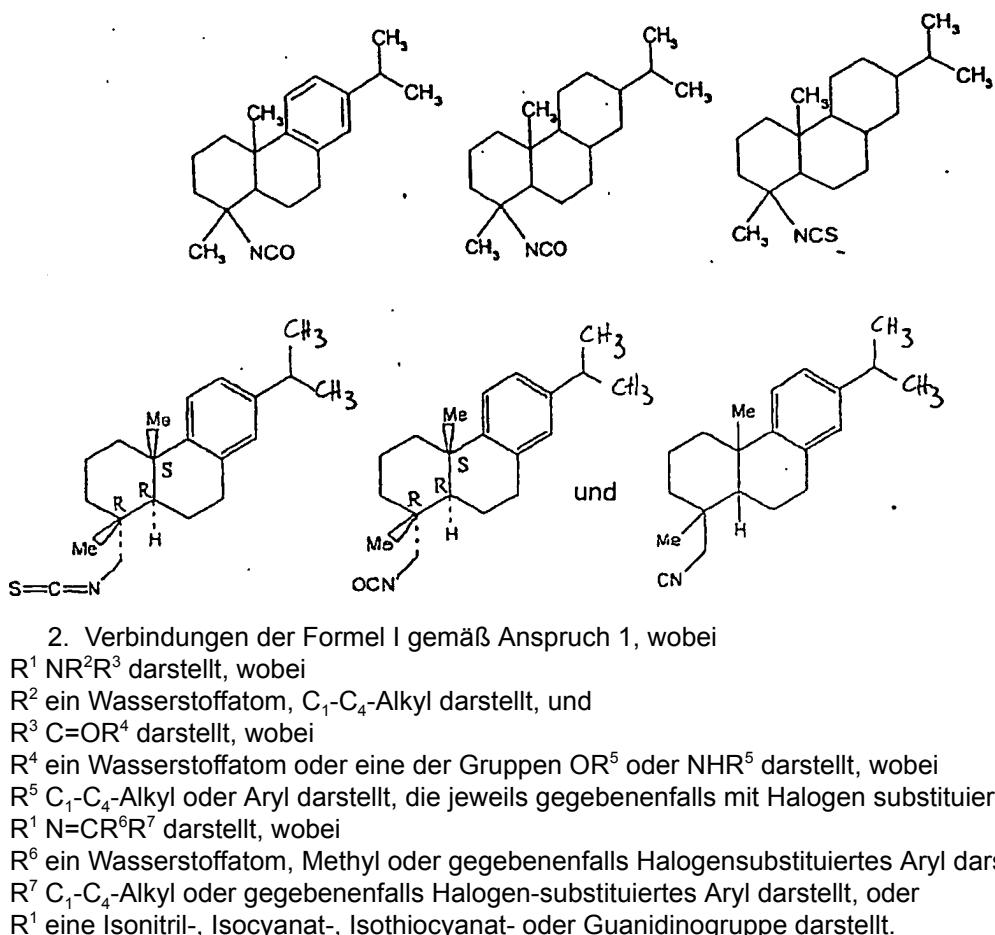


wobei

R<sup>1</sup> NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> darstellt, wobeiR<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl darstellt, undR<sup>3</sup> C=OR<sup>4</sup> darstellt, wobeiR<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom oder eine der Gruppen OR<sup>5</sup> oder NHR<sup>5</sup> darstellt, wobeiR<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder Aryl bezeichnet, die jeweils gegebenenfalls mit Halogen substituiert sind, oderR<sup>1</sup> N=CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> darstellt, wobeiR<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Aryl darstellt, undR<sup>7</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Aryl darstellt, die gegebenenfalls mit Halogen substituiert sind, oderR<sup>1</sup> eine Isonitril-, Isocyanat-, Isothiocyanat- oder Guanidinogruppe darstellt, und

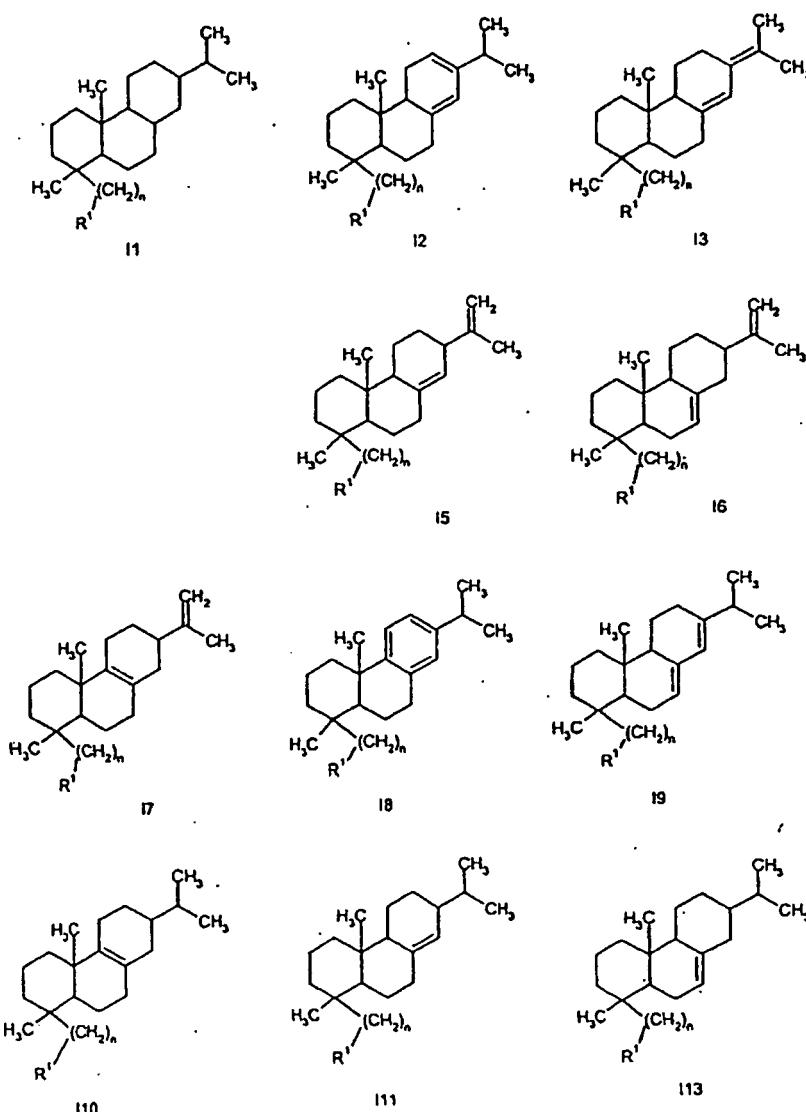
n 0 oder 1 darstellt,

mit Ausnahme der Verbindungen



3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei  
 $R^1 NR^2R^3$  darstellt, wobei  
 $R^2$  ein Wasserstoffatom darstellt, und  
 $R^3 C=OR^4$  darstellt, wobei  
 $R^4$  ein Wasserstoffatom darstellt.

4. Verfahren zum Steuern oder Bekämpfen eines Meer- oder Süßwasser verschmutzenden Organismus, umfassend das In-Kontakt-Bringen des Organismus oder des Ortes desselben mit einer bewuchsverhindern-den wirksamen Menge wenigstens einer Verbindung der Formel I:



wobei

R<sup>1</sup> NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> darstellt, wobei

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl darstellt, und

R<sup>3</sup> C=OR<sup>4</sup> darstellt, wobei

R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom oder eine der Gruppen OR<sup>5</sup> oder NHR<sup>6</sup> darstellt, wobei

R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Aryl darstellt, die jeweils gegebenenfalls mit Halogen substituiert sind, oder

R<sup>1</sup> N=CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> darstellt, wobei

R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Aryl darstellt, und

R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Aryl darstellt, die gegebenenfalls mit Halogen substituiert sind, oder

R<sup>1</sup> eine Isonitril-, Isocyanat-, Isothiocyanat- oder Guanidinogruppe darstellt, und

n 0 oder 1 darstellt.

5. Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine bewuchsverhindernde, wirksame Menge wenigstens einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 4 und einen aquatisch annehmbaren inerten Träger umfassen.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 4 oder von Mitteln gemäß Anspruch 5, um einen Meer- und/oder Süßwasser verschmutzenden Organismus zu steuern und zu bekämpfen.

7. Verfahren zur Herstellung von Antifoulingmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 4 mit einem aquatisch annehmbaren Träger vermischt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen