



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer.

0 011 789
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 79104557.8

Int. Cl.³: **D 06 M 16/00**
A 01 N 53/00, C 07 C 69/74

Anmeldetag: 19.11.79

Priorität: 01.12.78 DE 2852028

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.80 Patentblatt 80 12

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL

Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

Erfinder: **Fuchs, Rainer, Dr.**
Roeberstrasse 8
D-5600 Wuppertal 1(DE)

Erfinder: **Fuss, Arnold**
Mozartstrasse 17
D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Haas, Johannes**
Im Bend 11
D-4048 Grevenbroich(DE)

Mittel gegen Keratinschädlinge und Verfahren zur Behandlung von Wolle mit diesen Mitteln.

Mittel zum Schutz von Wolle gegen Befall und Fraßschäden durch Keratinschädlinge enthalten einen fluor-substituierten 3-Vinyl-2, 2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(3-phenoxybenzyl)-ester; vorzugsweise 3-Vinyl-2, 2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure- (3-phenoxy-4-fluorbenzyl)-ester.

Behandlung der Wolle mit diesen Mitteln.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
MI-by

Mittel gegen Keratinschädlinge und Verfahren zur Be-
handlung von Wolle mit diesen Mitteln

Die Erfindung betrifft Mittel, die fluorsubstituierte
3-Vinyl-2,2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(3-phenoxy-
benzyl)-ester-Derivate enthalten und zum Schutz von
Wolle gegen Befall und Fraßschäden durch keratinver-
5 dauende Schädlinge geeignet sind, sowie Verfahren zur
Behandlung von Wolle mit diesen Mitteln.

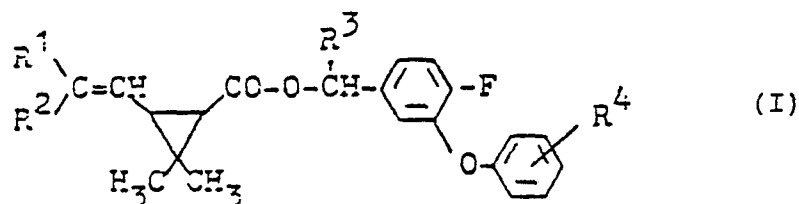
Es ist bekannt, daß fluorsubstituierte Cyclopropan-car-
bonsäurephenoxybenzylester, z.B. 3-(2,2-Dichlorovinyl)-
2,2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(4-fluoro-3-phenoxy-
10 benzyl)-ester, starke insektizide und akarizide Eigen-
schaften aufweisen (vgl. Deutsche Offenlegungsschriften
2 709 264 und 2 730 515).

Weiter ist bereits bekannt, daß bestimmte Cyclopropan-
carbonsäure-phenoxybenzylester, z.B. 3-(2,2-Dichloro-
15 vinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(3-phenoxy-

- benzyl)-ester ("Permethrin"), (vgl. Pestic., Sci. 1977, 8, 279-283) und z.B. 3-(2,2-Dimethylvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(3-phenoxybenzyl)-ester (vgl. JP-058341) zur Bekämpfung von Textilschädlingen verwendet werden können.

Die Wirkung von Permethrin gegen Textilschädlinge ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandsmengen nicht zufriedenstellend und wird zudem durch Waschen oder chemische Reinigung der Textilien vermindert.

- 10 Es wurde nun gefunden, daß fluoriierte 2-Vinyl-2,2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(3-phenoxyphenyl)-ester-Derivate, insbesondere solche der Formel



in welcher

- 15 R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen,
- R^2 für Alkyl, Halogen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Phenyl,

R^3 für Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl oder

R^4 für Wasserstoff oder Halogen stehen,

sehr gut zur Behandlung von Wolle, Wolltextilien und
wollhaltigen Textilien als Fraßschutz gegen Keratin-
5 schädlinge geeignet sind.

Die Formel (I) schließt alle Stereoisomeren, optischen
Isomeren und deren Mischungen ein.

Überraschenderweise zeigen die Cyclopropan-carbonsäure-
phenoxybenzylester der Formel (I) einerseits eine erheb-
10 lich höhere Wirkung gegen Keratinschädlinge als die aus
dem Stand der Technik bekannte Verbindungen analoger
Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung, und anderer-
seits bleibt ihre Schutzwirkung auch bei wiederholtem
Waschen oder Chemischreinigen praktisch unvermindert
15 erhalten.

In Formel (I) haben die Alkylreste vorzugsweise 1 bis 4
Kohlenstoffatome. Halogen steht im Fall von R^1 und R^2
bevorzugt für Chlor oder Brom und im Fall von R_4 bevor-
zugt für Fluor oder Chlor.

20 Besonders hervorzuheben sind Verbindungen der Formel (I)
in der

R^1 und R^2 gleich sind und für Methyl, Chlor oder Brom
stehen,

R^3 für Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl und

R^4 für Wasserstoff oder Fluor stehen.

Die Verbindungen der Formel (I) sind bereits bekannt
(vgl. DE-OS 2 709 264 und deutsche Anmeldungen P

5 27 30 515 und P 27 39 854). Die Verbindungen können
nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt
werden. Als Beispiele für besonders bevorzugte Ver-
bindungen seien genannt:

10 3-(2-Methyl-propen(1)yl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarbon-
säure-(4-fluoro-3-phenoxy-benzyl)-ester und -(4-fluoro-
3-phenoxy- α -cyano-benzyl)-ester,

3-(2,2-Dichloro-vinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarbon-
säure-(4-fluoro-3-phenoxy-benzyl)-ester, -(4-fluoro-3-
phenoxy- α -cyano-benzyl)-ester und -(4-fluoro-3-phenoxy-
15 α -äthynyl-benzyl)-ester sowie

3-(2,2-Dibromo-vinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarbon-
säure-(4-fluoro-3-phenoxy-benzyl)-ester, -(4-fluoro-3-
phenoxy- α -cyano-benzyl)-ester und -(4-fluoro-3-phenoxy-
 α -äthynyl-benzyl)-ester.

20 Von Interesse sind ferner:

3-(2-Methyl-propen(1)yl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarbon-
säure-(4-fluoro-3-(4-fluoro-phenoxy)- α -cyano-benzyl)-
ester,

3-(2,2-Dichloro-vinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarbon-
25 säure-(4-fluoro-3-(3-fluoro-phenoxy)-benzyl)-ester,
-(4-fluoro-3-(3-fluoro-phenoxy)- α -cyano-benzyl)-ester,

- (4-fluoro-3-(4-fluoro-phenoxy)-benzyl)-ester und - (4-fluoro-3-(4-fluoro-phenoxy)- α -cyano-benzyl)-ester, 3-(2,2-Dibromo-vinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarbonsäure-(4-fluoro-3-(3-fluoro-phenoxy)-benzyl)-ester, 5 (4-fluoro-3-(3-fluoro-phenoxy)- α -cyano-benzyl)-ester und - (4-fluoro-3-(4-fluoro-phenoxy)- α -cyano-benzyl)-ester sowie 3-(2-Chloro-2-(4-chloro-phenyl)-vinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarbonsäure-(4-fluoro-3-phenoxy- α -cyano-benzyl)-ester.

10 Zu den Keratinschädlingen gehören

aus der Ordnung der Tineidae (echte Motten)
z.B. *Tineola bisselliella* (Kleidermotte),
Tinea pellionella (Pelzmotte) und
Hofmannophila pseudopretella (Samenmotte)

15 und aus der Reihe der Käfer die Larven zweier Gattungen der Dermestidae (Speckkäfer),

z.B. *Anthrenus verbasci* (Wollkraut-Blütenkäfer),
Anthrenus pimpinellae (Bibernell-Blütenkäfer),
Anthrenus scrophulariae (Gemeiner Teppichkäfer),
20 *Anthrenus fasciatus* (Bebänderter Teppichkäfer),
Attagenus Pellio (Gefleckter Pelzkäfer) und
Attagenus piceus (Dunkler Pelzkäfer).

Die Anwendung kann praktisch in allen Bearbeitungszuständen und allen in der Textilindustrie üblichen

- Naßprozessen an Wolle, Wolltextilien und wollhaltigen Textilien erfolgen. Das Wollschutzmittel kann beispielsweise dem Färbebad vor dem üblichen Färbeprozess zugesetzt werden, es kann aber auch beim Waschen von
- 5 Wolle appliziert werden. Bevorzugt wird die Behandlung in wässrigem Medium durchgeführt.

Beispiel 1

1000 kg Rohwolle werden nach dem Kontinue-Waschprozeß pro Stunde in einem Leviathan gewaschen und mottenecht ausgerüstet. Dazu wird im letzten Bottich des Leviathans die Flotte
5 mit verdünnter Essigsäure auf einen pH-Wert unterhalb 7 eingestellt und mit 0,02 g/l der Verbindung der DE-OS 2 709 264, Beispiel 6, versetzt. Die Behandlung erfolgt bei 40-45°C,

Zur Aufrechterhaltung der Wirkstoffkonzentration im Be-
10 handlungsbad erfolgt ein Nachsatz von 0,02 % Wirkstoff, bezogen auf Warengewicht. Dieser Nachsatz wird als wäßrige Lösung während der gesamten Behandlungszeit dem Bad kontinuierlich zugegeben. Die so behandelte Roh-
15 wolle besitzt einen guten Schutz gegen Motten - und Käferfraß, der auch gegen wiederholte Wäschen beständig ist. Die Wolle kann so ohne Beeinträchtigung ihrer technologischen Eigenschaften allen in der Textilindustrie üblichen Weiterverarbeitungsprozessen zugeführt werden.

Beispiel 2

20 Wollgarn wird bei 40°C im Flottenverhältnis 1:10 in ein Behandlungsbad gebracht, das pro Liter Wasser

3 g Essigsäure 60 %ig
10 g Natriumsulfat
1,5 g eines Polyethylenglykoläthers
25 0,01 g der Verbindung der DE-OS2 709 264 Beispiel 6
und
2 g C.I. Acid Yellow 155

enthält. Anschließend wird auf Siedetemperatur erhitzt und die Färbung auf übliche Weise fertiggestellt. Es wird eine gelbgefärbte Wolle erhalten, die einen guten Schutz gegen Motten- und Käferfraß besitzt, der auch
5 gegen wiederholte Wäschen beständig ist.

Beispiel 3

Teppichgarn, das aus einer Wolle-Polyamid-Mischung im Verhältnis 80:20 besteht, wird bei 40°C im Flottenverhältnis 1:25 in ein Behandlungsbad gebracht, das pro
10 Liter Wasser

0,4 g Essigsäure 60 %ig
1,2 g Ammoniumsulfat
0,6 g eines Kondensationsproduktes aus Phenol-
sulfonsäure, Dihydroxydiphenylsulfon und
15 Formaldehyd
0,8 g eines Kondensationsproduktes aus Naphthalen-
sulfonsäure und Formaldehyd
0,006 g der Verbindung der DE-OS 2 709 264,
Beispiel 6 und
20 0,8 g C.I. Acid Yellow 155

enthält. Anschließend wird auf Siedetemperatur erhitzt und die Färbung auf übliche Weise fertiggestellt. Der gelbgefärbte Wollanteil des so behandelten Teppichgarnes besitzt einen guten Schutz gegen Motten- und Käferfraß,
25 der gegen wiederholte Wäschen beständig ist.

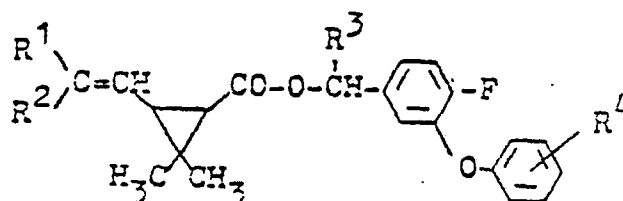
Beispiel 4

Ein Wolle-Polyester-Mischgewebe (Verhältnis 45:55) wird bei 40°C im Flottenverhältnis 1:25 in ein Behandlungsbad gebracht, das pro Liter Wasser

- 5 0,4 g Essigsäure 60 %ig
 0,8 g eines Kondensationsproduktes aus Naphthalin-
 sulfonsäure und Formaldehyd
 1,0 g o-Kresotinsäuremethylester
 0,2 g eines Reaktionsproduktes aus Phenylethyl-
10 phenol und Ethylenoxid
 0,004 g der Verbindung der DE-OS 2 709 264,
 Beispiel 6
 0,12 g C.I. Dispers Blue 56 und
 0,06 g C.I. Acid Blue 205
- 15 enthält. Anschließend wird auf Siedetemperatur erhitzt
 und die Färbung in üblicher Weise fertiggestellt. Der
 Wollanteil des Ton-in-Ton gefärbten Gewebes besitzt einen
 guten Schutz gegen Motten- und Käferfraß, der auch gegen
 wiederholte Wäschen beständig ist. Die Farbstoffangaben
20 beziehen sich auf Colour-Index (1971) Band 1 und 2.

Patentansprüche

1. Mittel zum Schutz von Wolle gegen Befall und Fraß-
schäden durch Keratinschädlinge, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an einem fluorsubstituierten 3-Vinyl-2,2-
5 dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(3-phenoxybenzyl)-
ester.
2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an einem Ester der Formel



- 10 in welcher
- R¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen,
- R² für Alkyl, Halogen oder für gegebenenfalls durch
Halogen substituiertes Phenyl,
- R³ für Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl und
- 15 R⁴ für Wasserstoff oder Halogen stehen.

3. Mittel nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Ester der Formel des Anspruchs 2, in der

5 R^1 und R^2 gleich sind und für Methyl, Chlor oder Brom stehen,

R^3 für Wasserstoff, Cyano oder Äthynyl und

R^4 für Wasserstoff oder Fluor stehen.

10 4. Verfahren zur Behandlung von Wolle zum Schutz gegen Befall und Fraßschäden durch Keratinschädlinge, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wolle mit einem fluorsubstituierten 3-Vinyl-2,2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(3-phenoxybenzyl)-ester behandelt.

15 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wolle mit einem Ester des Anspruchs 2 behandelt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung in wäßrigem Medium vornimmt.



Europäisches
Patentamt

RECHERCHENBERICHT

0011789

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 1557

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (int. Cl. 7)
Art	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DX	DE - A - 2 709 264 (BAYER) * Ansprüche; Seite 17, Zeile 21 bis Seite 24, Zeile 22 *	1-6	D 06 M 53/00 A 01 N 53/00 C 07 C 69/74
DX	DE - A - 2 730 515 (BAYER) * Ansprüche; Seite 15, Zeile 24 bis Seite 20, Zeile 26 *	1-6	
	JOURNAL OF THE TEXTILE INSTITUTE, Band 70, Nr. 2, The Textile Institute, Manchester M35 DR, GB, R. MAYFIELD et al.: "A comparison of new synthetic pyrethroids for the industrial insectproofing of wool", Seiten 53-61 * Ganz *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (int. Cl. 7) D 06 M 53/00 A 01 N 53/00 C 07 C 69/74
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13-03-1980	Prüfer HELLEMANS