



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **243 845 A5**

4(51) **A 01 N 25/02**  
**A 01 N 25/30**  
**A 01 N 25/10**  
**A 01 N 53/00**

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 287 767 8  
 (31) P3508643.2  
 P3512917.4

(22) 11.03.86  
 (32) 12.03.85  
 11.04.85

(44) 18.03.87  
 (33) DE

(71) siehe (73)  
 (72) Wirth, Wolfgang, Dr.; Niessen, Heinz J., Dr.; Klinksiek, Bernd, Dipl.-Ing., DE  
 (73) Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

**(54) Makroemulsionen**

(57) Gegenstand der Erfindung sind neue Makroemulsionen, die mindestens ein festes Pyrethroid, aromatisches Verdünnungsmittel, Polyvinylalkohol, Wasser und Säure sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten, und in denen die Ölphase in Form von Tröpfchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,1 und 3,0  $\mu$  in der wäßrigen Phase verteilt ist, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Makroemulsionen und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen. Die erfindungsgemäßen Makroemulsionen zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. So lassen sie sich in einfacher Weise unter Verwendung von gängigen Hilfsmitteln herstellen. Die Zugabe von Verdickungsmitteln und Emulgatoren ist nicht erforderlich. Ferner besitzen die erfindungsgemäßen Makroemulsionen eine niedrige Viskosität, so daß eine volumetrische Dosierung ohne Schwierigkeiten vorgenommen werden kann. Hervorzuheben sind darüber hinaus auch die günstigen toxikologischen Eigenschaften, die leichte Dispergierbarkeit in Wasser und die sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen vorhandene gute physikalische Stabilität der erfindungsgemäßen Emulsionen.

**Erfindungsanspruch:**

1. Makroemulsionen, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie
  - 0,0001 bis 30 Gew.-% an mindestens einem festen Pyrethroid, 0,0005 bis 50 Gew.-% an einem aromatischen Verdünnungsmittel, 0,0001 bis 15 Gew.-% Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 5000 und 60000 und einem Acetatgruppen-Gehalt zwischen 2 und 30 Mol.-%, gegebenenfalls im Gemisch mit Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 70000 und 150000 und einem Acetatgruppen-Gehalt zwischen 2 und 30 Mol.-%, sowie Wasser und Säure sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten, sowie dadurch, daß
  - die Ölphase in Form von Tröpfchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,1 und 3,0  $\mu$  in der wäßrigen Phase verteilt ist.
2. Makroemulsionen gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als feste Pyrethroide 2,2-Dimethyl-3-( $\beta,\beta$ -dichlorvinyl)-cis/trans-cyclopropancarbonsäure- $\alpha$ -cyano-3'-phenoxy-4'-fluor-benzylester und/oder 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarboxylat enthalten sind.
3. Makroemulsionen gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als aromatische Verdünnungsmittel Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Xylole, alkylierte Benzole mit durchschnittlich 9 Kohlenstoffatomen und/oder gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiertes Naphthalin enthalten sind.
4. Makroemulsionen gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 20000 und 50000 und einem Acetatgruppen-Gehalt von 2 bis 30 Mol.-% sowie gegebenenfalls an Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 75000 und 125000 und einem Acetatgruppen-Gehalt von 2 bis 30 Mol.-%.
5. Makroemulsionen gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Säuren Phosphorsäure, Zitronensäure und/oder Benzoesäure enthalten sind.
6. Makroemulsionen gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Farbstoffe, Konservierungsmittel, Entschäumer, Frostschutzmittel, Kristallisationshemmer und/oder Geruchsverbesserungsmittel als Zusatzstoffe enthalten sind.
7. Makroemulsionen gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ölphase in Form von Tröpfchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,4  $\mu$  und 2,5  $\mu$  in der wäßrigen Phase verteilt ist.
8. Verfahren zur Herstellung von Makroemulsionen, **gekennzeichnet dadurch**, daß man
  - eine Lösung aus mindestens einem festen Pyrethroid in einem aromatischen Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 10 und 30°C mit einer wäßrigen Lösung versetzt, die zwischen 1 und 25 Gew.-% an Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 5000 und 60000 und einem Acetatgruppen-Gehalt zwischen 2 und 30 Mol.-% enthält, sowie gegebenenfalls mit einer wäßrigen Lösung versetzt, die zwischen 1 und 15 Gew.-% an Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 70000 und 150000 und einem Acetatgruppen-Gehalt zwischen 2 und 30 Mol.-% enthält,
  - dann die resultierende Emulsion, gegebenenfalls nach vorherigem Versetzen mit Zusatzstoffen, bei Temperaturen zwischen 10 und 70°C mit einer geeigneten Vorrichtung homogenisiert und
  - anschließend mit Säure sowie gegebenenfalls mit weiteren Zusatzstoffen versetzt und mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auffüllt.
9. Verwendung von Makroemulsionen gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man sie zur Bekämpfung von Schädlingen einsetzt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Makroemulsionen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es sind bereits zahlreiche wäßrige Emulsionen von agrochemischen Wirkstoffen bekannt geworden. Derartige Zubereitungen lassen sich zum Beispiel dadurch herstellen, daß man die in Wasser meist unlöslichen Wirkstoffe in einer solchen Menge an organischen Solvenzien löst und mit einer solchen Menge an Emulgatoren versetzt, daß sich beim Verdünnen dieser Formulierungen mit Wasser auf die Anwendungskonzentrationen ausreichend stabile Emulsionen bilden. Durch die enthaltenen Lösungsmittel ergeben sich für die Konzentrate jedoch häufig Nachteile in bezug auf die Brennbarkeit, die toxikologischen Eigenschaften, die Pflanzenverträglichkeit und den Geruch.

Bei agrochemischen Wirkstoffen, die bei Einstellung eines bestimmten pH-Wertes durch Wasser nicht hydrolysiert werden, oder die von sich aus gegenüber einer Hydrolyse nicht empfindlich sind, lassen sich die organischen Lösungsmittel oder auch Gemische organischer Solventien bei der Herstellung von Pflanzenschutz-Formulierungen ganz oder zumindest teilweise durch Wasser ersetzen. Bei Zugabe geeigneter Emulgatoren erhält man dabei Mikroemulsionen, also Öl-in-Wasser-Emulsionen, in denen die Ölphase in Form von Tröpfchen mit einem Durchmesser von unter 0,1  $\mu$  in der wäßrigen Phase verteilt sind (vgl. EP-OS 0062181, EP-OS 0107009 und EP-OS 0107023). Nachteilig an diesen Mikroemulsionen ist, daß die enthaltenen Wirkstoffe im allgemeinen sehr schnell freigesetzt werden, wodurch die Toxizität der Präparate nicht günstiger, sondern oft sogar ungünstiger ist als bei den Konzentraten, in denen größere Mengen an organischen Lösungsmitteln enthalten sind. Ferner sind derartige Mikroemulsionskonzentrate oft nur in einem engen Temperaturbereich gegen Phasentrennung stabil. Weiterhin sind auch Makroemulsionen von agrochemischen Wirkstoffen bekannt, also Öl-in-Wasser-Emulsionen, in denen die Ölphase in Form von Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 200  $\mu$  in der wäßrigen Phase verteilt ist. In den bekannten Makroemulsionen sind zur Stabilisierung Zusätze von Verdickungsmitteln vorhanden (vgl. US-PS 4303640). Wegen

Dosierung der Präparate erschwert wird, und daß in den entleerten Behältern erhebliche Restmengen an Pflanzenschutzmitteln verbleiben können.

Schließlich sind auch Öl-in-Wasser-Emulsionen von bestimmten agrochemischen Wirkstoffen bekannt, die Polyvinylalkohol als Stabilisierungsmittel neben herkömmlichen Emulgatoren enthalten (vgl. EP-OS 0 111 580). Die toxikologischen Eigenschaften derartiger Emulsionen, deren mittlere Tröpfchengröße  $< 1 \mu$  ist, sind jedoch ungünstiger als diejenigen von entsprechenden Emulsionen, in denen nur Polyvinylalkohol als Stabilisierungsmittel vorhanden ist. Insbesondere tritt in manchen Fällen beim Ausbringen der auf die Anwendungskonzentration verdünnter Spritzbrühen eine unerwünschte haut- und schleimhautreizende Wirkung auf.

### Ziel der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Makroemulsionen zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. So lassen sie sich in einfacher Weise unter Verwendung von gängigen Hilfsmitteln herstellen. Die Zugabe von Verdickungsmitteln und Emulgatoren ist nicht erforderlich. Ferner besitzen die erfindungsgemäßen Makroemulsionen eine niedrige Viskosität, so daß eine volumetrische Dosierung ohne Schwierigkeiten vorgenommen werden kann. Hervorzuheben sind darüber hinaus auch die günstigen toxikologischen Eigenschaften, die leichte Dispergierbarkeit in Wasser und die sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen vorhandene gute physikalische Stabilität der erfindungsgemäßen Emulsionen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Makroemulsionen zur Verfügung zu stellen, die sich zur Bekämpfung von Schädlingen eignen.

Es wurden nun neue Makroemulsionen gefunden,

— die

0,0001 bis 30 Gew.-% an mindestens einem festen Pyrethroid,  
0,0005 bis 50 Gew.-% an einem aromatischen Verdünnungsmittel,  
0,0001 bis 15 Gew.-% Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 5000 und 60000 und einem Acetatgruppen-Gehalt zwischen 2 und 30 Mol-%, gegebenenfalls im Gemisch mit Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 70000 und 150000 und einem Acetatgruppen-Gehalt zwischen 2 und 30 Mol-%, sowie Wasser und Säure sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten

und

— in denen die Ölphase in Form von Tröpfchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von  $0,1$  bis  $3,0 \mu$  in der wäßrigen Phase verteilt ist.

Weiterhin wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Makroemulsionen dadurch herstellen lassen, daß man

- eine Lösung aus mindestens einem festen Pyrethroid in einem aromatischen Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen  $10$  und  $30^\circ\text{C}$  mit einer wäßrigen Lösung versetzt, die zwischen  $1$  und  $25$  Gew.-% an Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen  $5000$  und  $60000$  und einem Acetatgruppen-Gehalt zwischen  $2$  und  $30$  Mol-% enthält, sowie gegebenenfalls mit einer wäßrigen Lösung versetzt, die zwischen  $1$  und  $15$  Gew.-% an Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen  $70000$  und  $150000$  und einem Acetatgruppen-Gehalt zwischen  $2$  und  $30$  Mol-% enthält,
- dann die resultierende Emulsion, gegebenenfalls nach vorherigem Versetzen mit Zusatzstoffen, bei Temperaturen zwischen  $10$  und  $70^\circ\text{C}$  mit einer geeigneten Vorrichtung homogenisiert und
- anschließend mit Säure sowie gegebenenfalls mit weiteren Zusatzstoffen versetzt und mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auffüllt.

Schließlich wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Makroemulsionen sehr gut zur Bekämpfung von Schädlingen eingesetzt werden können.

Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, daß die erfindungsgemäßen Makroemulsionen weniger haut- und schleimhautreizend sind als entsprechende vorbekannte Emulsionen, die organische Solvenzien und herkömmliche Emulgatoren enthalten. Unerwartet ist auch, daß die erfindungsgemäßen Formulierungen über einen relativ großen Temperaturbereich hinweg in bezug auf Wirkstoffabbau, Wirkstoffkristallisation und Entmischung stabil sind.

Als aktive Komponenten sind in den erfindungsgemäßen Makroemulsionen einer oder mehrere bei Raumtemperatur feste, insektizid und/oder akarizid wirksame Stoffe aus der Klasse der Pyrethroide enthalten. Unter festen Wirkstoffen sind in diesem Zusammenhang auch solche Komponenten zu verstehen, die bei Raumtemperatur semikristallin sind. Beispielhaft genannt seien 2,2-Dimethyl-3-( $\beta,\beta$ -dichlorvinyl)-cis/trans-cyclopropancarbonsäure- $\alpha$ -cyano-3'-phenoxy-4'-fluor-benzylester und 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropancarboxylat.

In den erfindungsgemäßen Makroemulsionen können alle üblichen aromatischen Solventien oder Solventien-Gemische vorhanden sein, die zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $290^\circ\text{C}$  siedend. Bevorzugt in Frage kommen Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Xylol, alkylierte Benzole mit durchschnittlich 9 Kohlenstoffatomen, wie die unter der Bezeichnung Solvesso® bekannten Lösungsmittel-Typen, ferner gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituierten Naphthalin.

Die erfindungsgemäßen Makroemulsionen enthalten Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen  $5000$  und  $60000$ , vorzugsweise zwischen  $20000$  und  $50000$ , und einem Acetatgruppen-Gehalt zwischen  $2$  und  $30$  Mol-%, sowie gegebenenfalls Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen  $70000$  und  $150000$ , vorzugsweise zwischen  $75000$  und  $125000$ , und einem Acetatgruppen-Gehalt zwischen  $2$  und  $30$  Mol-%.

Als Beispiele für derartige Polyvinylalkohole seien genannt:

Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von  $47000$  und einem Acetatgruppen-Gehalt von  $12$  Mol-%,  
Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von  $99000$  und einem Acetatgruppen-Gehalt von  $12$  Mol-%,  
Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von  $81000$  und einem Acetatgruppen-Gehalt von  $12$  Mol-%,  
Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von  $25000$  und einem Acetatgruppen-Gehalt von  $12$  Mol-%,  
Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von  $82000$  und einem Acetatgruppen-Gehalt von  $17$  Mol-%,

Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von 27 000 und einem Acetatgruppen-Gehalt von 29 Mol-%, Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von 75 000 und einem Acetatgruppen-Gehalt von 4 Mol-%, Der Acetatgruppen-Gehalt stellt jeweils ein Maß für den Verseifungsgrad des aus Polyvinylacetat hergestellten Polyvinylalkohols dar.

Als Säuren, die in den erfindungsgemäßen Makroemulsionen enthalten sind, kommen anorganische und organische Säuren in Betracht. Beispielhaft genannten seien Phosphorsäure, Zitronensäure und Benzoesäure.

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Makroemulsionen enthalten sein können, kommen Farbstoffe, Konservierungsmittel, Entschäumer, Frostschutzmittel, Kristallisationshemmer und Geruchsverbesserungsmittel in Betracht.

Als Farbstoffe seien in dieser Zusammensetzung Anthrachinon-, Azo- und Phthalocyanin-Farbstoffe beispielhaft genannt.

Als Beispiele für Konservierungsmittel seien 2-Hydroxybiphenyl, Sorbinsäure, p-Hydroxybenzaldehyd, p-Hydroxybenzoesäuremethylester, Benzaldehyd, Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäurepropylester, p-Nitrophenol und das unter der Bezeichnung Preventol® auf dem Markt befindliche Konservierungsmittel genannt.

Als Entschäumer kommen Siliconöle in Frage.

Als Beispiele für Frostschutzmittel seien Glycerin, Glykol, Harnstoff, Zucker und Polyethylenglykol genannt.

Beispiele für Kristallisationshemmer sind Alkylphenole, die pro Mol mit 1 bis 8 Mol Ethylenoxid kondensiert sind. Speziell genannt sei in diesem Zusammenhand Nonylphenol, das pro Mal mit 2 Mol Ethylenoxid kondensiert ist.

Als Geruchsverbesserungsmittel können Parfümöle eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Makroemulsionen enthalten Wasser als kontinuierliche Phase. Handelt es sich um Konzentrate, so ist die Menge an Wasser relativ gering. Im Falle stark verdünnter Emulsionen sind erhebliche Mengen an Wasser enthalten.

In den erfindungsgemäßen Makroemulsionen ist die Ölphase (= disperse Phase) in Form von Tröpfchen in der wäßrigen Phase verteilt. Die Größe der Öltröpfchen kann dabei innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen liegt der mittlere Teilchendurchmesser zwischen 0,1 und 3,0  $\mu$ , vorzugsweise zwischen 0,4 und 2,5  $\mu$ .

In den erfindungsgemäßen Makroemulsionen können die prozentualen Anteile der enthaltenen Komponenten innerhalb größerer Bereiche variiert werden. Der Anteil an Pyrethroid liegt im allgemeinen zwischen 0,0001 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,001 und 20 Gew.-%. Der Anteil an aromatischem Verdünnungsmittel beträgt im allgemeinen zwischen 0,0005 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,005 und 40 Gew.-%, und der Anteil an Polyvinylalkohol liegt im allgemeinen zwischen 0,0001 und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,001 und 10 Gew.-%. Säuren sind im allgemeinen in Anteilen von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 Gew.-% enthalten. Zusatzstoffe sind gegebenenfalls in Anteilen zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.-% enthalten. Der prozentuale Anteil an Wasser in den erfindungsgemäßen Makroemulsionen errechnet sich jeweils als Differenz aus 100 Gew.-% und der Summe der prozentualen Anteile der übrigen Komponenten.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Makroemulsionen können vorzugsweise alle diejenigen Komponenten verwendet werden, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Makroemulsionen vorzugsweise oder beispielhaft genannt wurden.

Polyvinylalkohol wird bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im allgemeinen in Form von wäßrigen Lösungen eingesetzt. Die Konzentrationen dieser Lösungen können innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Im allgemeinen verwendet man wäßrige Lösungen, die zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 25 Gew.-%, an Polyvinylalkohol enthalten.

Sowohl in der ersten als auch in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Reaktionstemperaturen innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Bei der Durchführung der ersten Stufe arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10 und 30°C, vorzugsweise zwischen 15 und 25°C. Bei der Durchführung der zweiten Stufe arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10 und 70°C, vorzugsweise zwischen 15 und 65°C.

Die Homogenisierung erfolgt in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise mit Hochdruckhomogenisatoren oder Strahldispersatoren. Vorzugsweise arbeitet man mit mehrstufigen Strahldispersatoren, in denen der Druckabfall pro Strahldispersierdüse zwischen 10 und 50 bar liegt. Derartige Strahldispersatoren sind bereits bekannt (vgl. EP-OS 0 101 007).

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im allgemeinen so vor, daß man

- in der ersten Stufe eine Lösung von mindestens einem festen Pyrethroid in einem aromatischen Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 10°C und 30°C unter Rühren mit einer oder mehreren wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösungen sowie gegebenenfalls mit Zusatzstoffen versetzt,
- dann in einer zweiten Stufe die resultierende Voremulsion bei Temperaturen zwischen 10°C und 70°C mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung homogenisiert und
- anschließend mit Säure sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen versetzt und mit Wasser auf die gewünschte Konzentration auffüllt.

Die Mengen der Komponenten werden dabei so gewählt, daß Makroemulsionen entstehen, in denen die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile in den oben angegebenen Bereichen liegen.

Die erfindungsgemäßen Makroemulsionen weisen sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften auf. Sie können deshalb zur Bekämpfung von Insekten und Spinnentieren in der Landwirtschaft, im Gartenbau, im Haushalts- und Hygienebereich sowie im veterinärmedizinischen Bereich eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Makroemulsionen können entweder in der zubereiteten Form oder nach vorheriger Verdünnung appliziert werden. Die Aufwandmenge richtet sich dabei nach der Konzentration der Wirkstoffe in der Formulierung und nach der jeweiligen Indikation.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Makroemulsionen erfolgt, gegebenenfalls nach vorheriger Verdünnung, nach den üblichen Methoden, also zum Beispiel durch Spritzen, Sprühen oder Gießen.

### Ausführungsbeispiele

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Makroemulsionen geht aus den folgenden Beispielen hervor.

## Herstellungsbeispiele

### Beispiel 1

5 Gewichtsteile 2,2-Dimethyl-3-( $\beta,\beta$ -dichlorvinyl)-cis/trans-cyclopropan-carbonsäure- $\alpha$ -cyano-3'-phenoxy-4'-fluorbenzylester werden in 9 Gewichtsteilen eines unter der Bezeichnung Solvesso 100<sup>®</sup> bekannten aromatischen Lösungsmittels gelöst. Hierzu gibt man bei Raumtemperatur und unter Rühren 32 Gewichtsteile einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Polyvinylalkohols mit einem mittleren Molekulargewicht von 47 000 und einem Acetatgruppen-Gehalt von 12 Mol.-% sowie 8 Gewichtsteile einer 10 gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung eines Polyvinylalkohols mit einem mittleren Molekulargewicht von 99 000 und einem Acetatgruppen-Gehalt von 12 Mol.-%. Die resultierende Voremulsion wird bei Raumtemperatur mit einem zweistufigen Strahldispersgator, bei dem der Druckabfall pro Strahldispersgierdüse 40 bar beträgt, homogenisiert. Anschließend füllt man mit entmineralisiertem Wasser und 40 gewichtsprozentiger wäßriger Zitronensäure so auf 100 Gewichtsteile auf, daß der pH-Wert der Emulsion bei 3,5 liegt. Man erhält auf diese Weise eine Makroemulsion, in der die Ölphase in Form von Tröpfchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1,3  $\mu$  in der wäßrigen Phase verteilt ist.

Die erhaltene Makroemulsion blieb auch nach achtwöchiger Lagerung im Temperaturwechselschrank bei Temperaturen zwischen -15°C und +30°C sowie bei +50°C stabil.

### Beispiel 2

Die im Beispiel 1 beschriebene Makroemulsion wird durch weitere Zugabe von Wasser und 40 gewichtsprozentiger wäßriger Zitronensäure so verdünnt, daß eine Makroemulsion entsteht, in welcher der pH-Wert 3,5 beträgt und 0,015 Gewichtsteile an 2,2-Dimethyl-3-( $\beta,\beta$ -dichlorvinyl)-cis/trans-cyclopropan-carbonsäure- $\alpha$ -cyano-3'-phenoxy-4'-fluorbenzylester enthalten sind. Die so erhaltene Makroemulsion blieb auch nach achtwöchiger Lagerung im Temperaturwechselschrank bei Temperaturen zwischen -15°C und +30°C sowie bei +50°C stabil.

### Beispiel 3

1,66 Gewichtsteile 2,2-Dimethyl-3-( $\beta,\beta$ -dichlorvinyl)-cis/trans-cyclopropan-carbonsäure- $\alpha$ -cyano-3'-phenoxy-4'-fluorbenzylester und 3,33 Gewichtsteile 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carboxylat werden in 11 Gewichtsteilen eines unter der Bezeichnung Solvesso 100<sup>®</sup> bekannten aromatischen Lösungsmittels gelöst. Hierzu gibt man bei Raumtemperatur und unter Rühren 77,2 Gewichtsteile einer 10 gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung eines Polyvinylalkohols mit einem mittleren Molekulargewicht von 47 000 und einem Acetatgruppen-Gehalt von 12 Mol.-%. Die resultierende Voremulsion wird auf 50°C aufgeheizt und mit einem zweistufigen Strahldispersgator, bei dem der Druckabfall pro Strahldispersgierdüse 40 bar beträgt, homogenisiert.

Anschließend füllt man mit entmineralisiertem Wasser und 40 gewichtsprozentiger wäßriger Zitronensäure so auf 100 Gewichtsteile auf, daß der pH-Wert der Emulsion bei 3,5 liegt. Man erhält auf diese Weise eine Makroemulsion, in der die Ölphase in Form von Tröpfchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 1,1  $\mu$  in der wäßrigen Phase verteilt ist.

Die erhaltene Makroemulsion blieb auch nach achtwöchiger Lagerung im Temperaturwechselschrank bei Temperaturen zwischen -15°C und +30°C sowie bei +50°C stabil.