



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

259535
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 25/04
A 01 N 53/00

(22) Přihlášeno 11 03 86

(21) [PV 1662-86.B]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 11 04 85
(P 35 12 917.4)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 15 05 89

(72)
Autor vynálezu

WIRTH WOLFGANG dr., HENNEF, NIESSEN HEINZ JOSEF dr.,
BERGISCH-GLADBACH, KLINSIEK BERND, BERGISCH-GLADBACH
(NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Makroemulze a způsob jejich výroby

1

Předložený vynález se týká nových makroemulzí, způsobu jejich výroby a jejich použití k boji proti škůdcům.

Jsou již známy četné vodné emulze agrochemických účinných látek. Takovéto přípravky se dají připravovat například tím, že se účinné látky, které jsou většinou nerozpustné ve vodě, rozpustí v takovém množství organických rozpouštědel a přidá se takové množství emulgátorů, aby při ředění takovýchto přípravků vodou na koncentrace používané při aplikaci vznikly dostatečně stabilní emulze. V důsledku obsahu rozpouštědel mají však tyto koncentráty často nevýhody vzhledem k hořlavosti, toxikologickým vlastnostem, snášenlivosti rostlinami a zápachu.

V případě agrochemických účinných látek, které se při úpravě určité hodnoty pH vodou nehydrolyzují, nebo které nejsou samy o sobě citlivé vůči hydrolýze, se dají organická rozpouštědla nebo také směsi organických rozpouštědel při výrobě prostředků k ochraně rostlin nahradit zcela nebo alespoň částečně vodou. Přídavkem vhodných emulgátorů se přitom získají mikroemulze, tj. emulze oleje ve vodě, ve kterých je olejová fáze dispergována ve formě kapek o průměru pod 0,1 μm ve vodné fázi (srov. EP-OS 0 062 181, EP-OS 0 107 009 a

2

EP-OS 0 107 023). Nevýhodou těchto mikroemulzí je skutečnost, že v nich obsažené účinné látky se obecně velmi rychle uvolňují, v důsledku čehož je toxicita přípravků nikoli příznivější, nýbrž dokonce často nepříznivější než u koncentrátů, ve kterých je obsaženo větší množství organických rozpouštědel. Dále jsou takovéto koncentráty mikroemulzí stále často jen v úzkém rozmezí teplot vůči dělení jednotlivých fází.

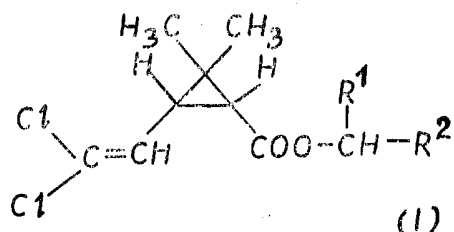
Dále jsou známé také makroemulze agrochemických účinných látek, tj. emulze oleje ve vodě, ve kterých je olejová fáze dispergována ve formě kapek o středním průměru 1 až 200 μm ve vodné fázi. Ve známých makroemulzích se ke stabilizaci používá přísad zahušťovadel (srov. americký patentový spis č. 4 303 640). Vzhledem k obsahu zahušťovadel je však viskozita těchto makroemulzí tak vysoká, že ztěžuje volumetrické dávkování přípravků, a že ve vyprázdňených nádobách mohou zůstat značná množství zbytků prostředků k ochraně rostlin.

Konečně jsou známy také emulze oleje ve vodě určitých agrochemických účinných látek, které obsahují polyvinylalkohol jako stabilizátor vedle obvyklých emulgátorů (srov. EP-OS 0 111 580). Toxikologické vlastnosti takovýchto emulzí, u nichž činí střed-

ní velikost částic méně než $1\ \mu\text{m}$, jsou však méně příznivé než toxikologické vlastnosti odpovídajících emulzí, ve kterých je jako stabilizátor přítomen pouze polyvinylalkohol. V těchto případech dochází při aplikaci postříkových suspenzí, které byly zředěny na koncentraci, které se používá při aplikaci, mnohdy k nežádoucímu dráždivému účinku na kůži a sliznici.

Nyní byly nalezeny nové makroemulze, které obsahují

0,0001 až 30 % hmotnostních alespoň jednoho pevného pyrethroidu obecného vzorce I



ve kterém

R^1 znamená vodík nebo kyanoskupinu a

R^2 znamená fenylovou skupinu, která je substituována alespoň jedním atomem fluoru a která je navíc popřípadě substituována fenoxyskupinou,

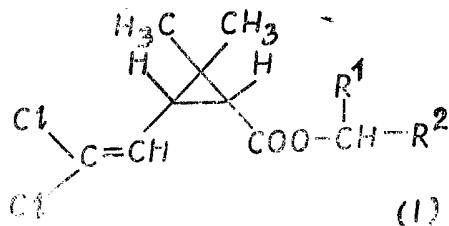
0,0005 až 50 % hmotnostních aromatického rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel s teplotou varu mezi 100°C a 290°C ,

0,0001 až 15 % hmotnostních polyvinylalkoholu s průměrnou molekulovou hmotností mezi 5 000 a 60 000 a s obsahem acetátových skupin mezi 2 a 30 % molárními, popřípadě ve směsi s polyvinylalkoholem s průměrnou molekulovou hmotností mezi 70 000 a 150 000 a obsahem acetátových skupin mezi 2 a 30 % molárními,

jakož i vodu a kyselinu, jakož i popřípadě další přísady, a ve kterých je olejová fáze dispergována ve formě kapiček o středním průměru částic od 0,1 do $3,0\ \mu\text{m}$ ve vodné fázi.

Dále bylo zjištěno, že se makroemulze podle vynálezu mohou vyrábět tím, že se

— k roztoku sestávajícímu z alespoň jednoho pevného pyrethroidu obecného vzorce I



ve kterém

R^1 znamená vodík nebo kyanoskupinu a

R^2 znamená fenylovou skupinu, která je substituována alespoň jedním atomem fluoru a která je navíc popřípadě substituována fenoxyskupinou,

v aromatickém rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel s teplotou varu mezi 100°C a 290°C přidá při teplotách mezi 10°C a 30°C vodný roztok, který obsahuje mezi 1 a 25 % hmotnostními polyvinylalkoholu se střední molekulovou hmotností mezi 5 000 a 60 000 a s obsahem acetátových skupin mezi 2 a 30 % molárními, jakož i popřípadě vodný roztok, který obsahuje mezi 1 a 15 % hmotnostními polyvinylalkoholu se střední molekulovou hmotností mezi 70 000 a 150 000 a s obsahem acetátových skupin mezi 2 a 30 procenty molárními,

— poté se výsledná emulze, popřípadě po předchozím přidavku přísad, homogenizuje při teplotách mezi 10°C a 70°C pomocí vhodného zařízení a

— potom se přidá kyselina a popřípadě další přísady a směs se doplní vodou na požadovanou koncentraci.

Konečně bylo zjištěno, že makroemulze podle vynálezu se mohou velmi dobře používat k potírání škůdců.

Nutno označit za mimořádně překvapující tu skutečnost, že makroemulze podle vynálezu méně dráždí pokožku a sliznici než odpovídající dříve známé emulze, které obsahují organická rozpouštědla a obvyklé emulgátory. Neočekávaná je rovněž okolnost, že prostředky podle vynálezu jsou stále při relativně širokém rozsahu teplot pokud jde o odbourávání účinné látky, krystalizaci účinné látky a rozmíšení.

Makroemulze podle vynálezu se vyznačují celou řadou výhod. Tak se dají vyrábět jednoduchým způsobem za použití běžných pomocných prostředků. Přídavek zahušťovadel a emulgátorů není potřebný. Dále mají makroemulze podle vynálezu nízkou viskozitu, takže je možno bez potíží provádět objemové dávkování. Zdůraznit nutno kromě toho také příznivé toxikologické vlastnosti, snadnou dispergovatelnost ve vodě a dobrou fyzikální stálost jak při nízkých, tak i při vysokých teplotách emulzí připravených postupem podle vynálezu.

Jako aktivní složky jsou v makroemulzích podle vynálezu obsaženy jedna nebo několik insekticidně nebo/a akaricidně účinných látek ze skupiny pyrethroidů, které jsou definovány obecným vzorcem I a které jsou při teplotě místnosti pevnými látkami. Pevnými účinnými látkami nutno v této souvislosti rozumět i takové složky, které jsou při teplotě místnosti polokrystalickými látkami. Jako příklad lze uvést α -kyan-3'-fenoxy-4'-fluorbenzylester 2,2-dimethyl-3-(β , β -di-

chlorvinyl]-cis/trans-cyklopropankarboxylové kyseliny a 2,3,4,5,6-pentafluorbenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát.

Jako aromatická rozpouštědla nebo směsí rozpouštědel s teplotou varu mezi 100 °C a 290 °C, která slouží jako další složka makroemulzí podle vynálezu, mohou přicházet v úvahu zejména toluen, ethylbenzen, chlorbenzen, xyleny, alkylované benzeny průměrně s 9 atomy uhlíku, jako jsou rozpouštědla známá pod označením „Solvesso^(R)“, dále popřípadě alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku substituovaný naftalen.

Makroemulze podle vynálezu obsahují polyvinylalkohol o průměrné molekulové hmotnosti mezi 5 000 a 60 000, výhodně mezi 20 000 a 50 000, a s obsahem acetátových skupin mezi 2 a 30 % molárními, jakož i popřípadě polyvinylalkohol se střední molekulovou hmotností mezi 70 000 a 150 000, výhodně mezi 75 000 a 125 000, a s obsahem acetátových skupin mezi 2 a 30 % molárními.

Jako příklady takovýchto polyvinylalkoholů lze uvést:

polyvinylalkohol se střední molekulovou hmotností 47 000 a s obsahem acetátových skupin 12 % molárních,

polyvinylalkohol se střední molekulovou hmotností 99 000 a s obsahem acetátových skupin 12 % molárních,

polyvinylalkohol se střední molekulovou hmotností 81 000 a s obsahem acetátových skupin 12 % molárních,

polyvinylalkohol se střední molekulovou hmotností 25 000 a s obsahem acetátových skupin 12 % molárních,

polyvinylalkohol se střední molekulovou hmotností 82 000 a s obsahem acetátových skupin 17 % molárních,

polyvinylalkohol se střední molekulovou hmotností 85 000 a s obsahem acetátových skupin 23 % molárních,

polyvinylalkohol se střední molekulovou hmotností 27 000 a s obsahem acetátových skupin 29 % molárních,

polyvinylalkohol se střední molekulovou hmotností 75 000 a s obsahem acetátových skupin 4 % molární.

Obsah acetátových skupin představuje vždy míru stupně zmýdelnění polyvinylalkoholu vyrobeného z polyvinylacetátu.

Jako kyseliny, které jsou obsaženy v makroemulzích podle vynálezu, přicházejí v úvahu anorganické a organické kyseliny. Jako příklady lze uvést fosforečnou kyseli-

nu, citrónovou kyselinu a benzoovou kyselinu.

Jako přísady, které mohou být obsaženy v makroemulzích podle vynálezu, přicházejí v úvahu barviva, konzervační prostředky, prostředky proti pění, prostředky proti mrazu, prostředky inhibující krystalizaci a prostředky ke zlepšení pachových vlastností.

Jako barviva lze v této souvislosti uvést například anthrachinonová barviva, azobarviva a ftalocyaninová barviva.

Jako příklady konzervačních prostředků lze jmenovat 2-hydroxybifenyl, sorbovou kyselinu, γ -hydroxybenzaldehyd, methylester p-hydroxybenzoové kyseliny, benzaldehyd, benzoovou kyselinu, propylester p-hydroxybenzoové kyseliny, p-nitrofenol a konzervační prostředky nacházející se na trhu pod označením Preventol^(R).

Jako prostředky proti pění přicházejí v úvahu silikonové oleje.

Jako prostředky proti mrazu lze uvést glycerin, glykol, močovinu, cukr a polyethylenglykol.

Jako příklady prostředků inhibujících krystalizaci lze uvést alkyfenoly, které obsahují na 1 mol 1 až 8 molů nakondenzovaného ethylenoxidu. Zvláště nutno v této souvislosti uvést nonylfenol obsahující na 1 mol nakondenzované 2 moly ethylenoxidu.

Jako prostředky ke zlepšení pachových vlastností se mohou používat parfemické oleje.

Makroemulze podle vynálezu obsahují vodu jakožto spojitou fázi. Jedná se o koncentráty, takže množství vody je relativně nízké. V případě silně zředěných emulzí obsahují pak emulze značná množství vody.

V makroemulzích podle vynálezu je olejová fáze (= disperzní fáze) rozptýlena ve formě kapiček ve vodné fázi. Velikost kapiček oleje se přitom může měnit v určitém rozsahu. Obecně činí střední průměr částic mezi 0,1 a 3,0 μm , výhodně mezi 0,4 a 2,5 μm .

V makroemulzích podle vynálezu se mohou procentuální podíly obsažených složek pohybovat v rámci značných rozsahů. Podíl pyrethroidu se pohybuje obecně mezi 0,0001 a 30 % hmotnostními, výhodně mezi 0,001 a 20 % hmotnostními. Podíl aromatických ředidel činí obecně mezi 0,0005 a 50 procenty hmotnostními, výhodně mezi 0,005 a 40 % hmotnostními, a podíl polyvinylalkoholu se pohybuje mezi 0,0001 a 15 % hmotnostními, výhodně mezi 0,001 a 10 % hmotnostními. Kyseliny jsou obsaženy v množství od 0,0001 do 0,5 % hmotnostního, výhodně od 0,001 do 0,1 % hmotnostního. Obsah přísad činí popřípadě mezi 0,01 a 15 % hmotnostními, výhodně mezi 0,1 a 10 % hmotnostními. Procentuální podíl vody v makroemulzích podle vynálezu se vypočte vždy jako rozdíl mezi 100 % hmotnostními a součtem podílů ostatních složek.

Při výrobě makroemulzí podle vynálezu

se mohou výhodně používat ty složky, které již byly uvedeny jako výhodné v souvislosti s popisem makroemulzí podle vynálezu nebo byly v této souvislosti uvedeny jako příklady.

Polyvinylalkohol se při provádění postupu podle vynálezu používá obecně ve formě vodných roztoků. Koncentrace těchto roztoků se mohou pohybovat v určitém rozmezí. Obecně se používá vodných roztoků, které obsahují polyvinylalkohol mezi 0,1 a 30 % hmotnostními, výhodně mezi 1 a 25 % hmotnostními.

Jak v prvním, tak i ve druhém stupni postupu podle vynálezu se mohou reakční teploty měnit v určitém rozsahu. Při provádění prvního stupně se pracuje obecně při teplotách mezi 10 a 30 °C, výhodně mezi 15 a 25 °C. Při provádění druhého stupně se pracuje obecně při teplotách mezi 10 a 70 °C, výhodně mezi 15 a 65 °C.

Homogenizace se provádí ve druhém stupni postupu podle vynálezu výhodně pomocí vysokotlakých homogenizátorů nebo proudového dispergátoru. Výhodně se pracuje za použití víceetapových proudových dispergátorů, ve kterých se pokles tlaku na jednu trysku dispergátoru pro přívod proudu vzduchu pohybuje mezi 1,0 a 5,0 MPa. Takovéto proudové dispergátory jsou již známy (srov. například EP-OS 0 101 007).

Při provádění postupu podle vynálezu se obecně postupuje tak, že se

— v prvním stupni k roztoku alespoň jednoho pevného pyrethroidu v aromatickém ředidle přidá při teplotách mezi 10 °C a 30 stupňů Celsia za míchání jeden nebo několik vodných roztoků polyvinylalkoholu, jakož i popřípadě s přísadami,

— potom se ve druhém stupni vzniklá předběžná emulze homogenizuje při teplotách mezi 10 °C a 70 °C pomocí vhodného zařízení a

— pak se přidá kyselina a popřípadě další přísady a vodou se emulze doplní na požadovanou koncentraci.

Množství složek se přitom volí tak, aby vznikly makroemulze, ve kterých se koncentrace jednotlivých složek pohybují ve shora uvedených mezích.

Makroemulze podle vynálezu mají velmi dobré insekticidní a akaricidní vlastnosti.

Tyto makroemulze se mohou tudíž používat k potírání hmyzu a svluškovitých v zemědělství, v zahradnictví, v domácnostech a v oblasti hygieny, jakož i ve veterinární oblasti.

Makroemulze podle vynálezu se mohou aplikovat buď v připravené formě, nebo po předchozím zředění. Aplikované množství se přitom řídí podle koncentrace účinných látek v přípravku a podle příslušné indikace.

Aplikace makroemulzí podle vynálezu, popřípadě po předchozím ředění, se provádí pomocí obvyklých metod, tj. například postříkem nebo zaléváním.

Výrobu makroemulze podle vynálezu blíže objasňují následující příklady. Tyto příklady však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuji.

Příklady provedení:

Příklad 1

5 dílů hmotnostních α -kyan-3'-fenoxy-4'-fluorbenzylesteru 2,2-dimethyl-3-(β,β -dichlorvinyl)-cis/trans-cyklopropankarboxylové kyseliny se rozpustí v 9 dílech hmotnostních aromatického rozpouštědla známého pod obchodním názvem Solvesso^(®). K získanému roztoku se přidá při teplotě místnosti za míchání 32 dílů hmotnostních 10 % vodného roztoku polyvinylalkoholu se střední molekulovou hmotností 47 000 a s obsahem acetátových skupin 12 % molárních, jakož i 8 dílů hmotnostních 10% [% hmotnostní] vodného roztoku polyvinylalkoholu se střední molekulovou hmotností 99 000 a s obsahem acetátových skupin 12 % molárních. Takto získaná primární emulze se homogenizuje ve dvoustupňovém proudovém dispergátoru, u něhož činí pokles tlaku mezi jednotlivými tryskami pro přívod vzduchu 4,0 MPa. Potom se získaná emulze doplní demineralizovanou vodou a 40% vodnou citrónovou kyselinou na 100 dílů hmotnostních tak, aby hodnota pH emulze činila 3,5. Tímto způsobem se získá makroemulze, ve které je olejová fáze ve formě kapiček o střední velikosti částic 1,3 μ m rozptýlená ve vodné fázi.

Získaná makroemulze zůstala i po osmítýdenním skladování při různých teplotách mezi -15 °C a +30 °C, jakož i při teplotě 50 °C stabilní, jak prokazují výsledky uvedené v následující tabulce 1.

Tabulka 1

Test na stabilitu makroemulze při skladování

teplota skladování	vlastnosti	nulová hodnota	po 4 týdnech	po 8 týdnech
—10 °C	analýza HPLC střední velikost kapiček v μm mikroskopický vzhled		4,9 0,7 beze změny	5,1 0,7 beze změny
20 °C	analýza HPLC střední velikost kapiček v μm mikroskopický vzhled	5,0 0,5	5,1 1,4 beze změny	5,1 1,5 beze změny
40 °C	analýza HPLC střední velikost kapiček v μm mikroskopický vzhled		4,9 2,0 beze změny	5,3 2,0 beze změny
50 °C	analýza HPLC střední velikost kapiček v μm mikroskopický vzhled		4,6 2,3 beze změny	5,1 2,2 beze změny

Legenda:

HPLC = vysoce účinná kapalinová chromatografie. Velikost kapiček byla stanovována pomocí laserové korelační spektroskopie. Udává se kromě jiného také tzv. nulová hodnota při 20 °C.

Analýzou HPLC se stanovuje obsah účinné látky v procentech.

Z výsledků je patrné, že ani po osmitýdenním skladování nedošlo u skladované makroemulze k žádným změnám.

Příklad 2

Makroemulze popsaná v příkladu 1 se dalším přidáním vody a 40% [% hmotnostní] vodné citrónové kyseliny zředí tak, aby vznikla makroemulze, jejíž hodnota pH činí 3,5 a která obsahuje 0.015 dílu hmotnostního α -kryan-3'-fenoxy-4'-fluorbenzylesteru 2,2-

-dimethyl-3-[(β,β -dichlorovinyl)-cis/trans-cyklopropankarboxylové kyseliny.

Takto získaná makroemulze zůstala stálá i po osmitýdenním skladování při proměnných teplotách v rozsahu mezi —15 °C a +30 °C, jakož i při 50 °C, jak prokazují výsledky uvedené v následující tabulce 2.

Tabulka 2

Test na stabilitu makroemulze při skladování

teplota skladování	vlastnosti	nulová hodnota	po 4 týdnech	po 8 týdnech
—10 °C	analýza HPLC hodnota pH vzhled			0,024 3,24 mléčný
0 °C	analýza HPLC hodnota pH vzhled		3,25 mléčný	3,30 mléčný
20 °C	analýza HPLC hodnota pH vzhled	0,024 3,0 mléčný		
30 °C	analýza HPLC hodnota pH vzhled		0,026 3,22 mléčný	0,026 3,32 mléčný
50 °C	analýza HPLC hodnota pH vzhled		0,024 3,24 mléčný	0,023 3,31 mléčný

Z výsledků je patrné, že ani po osmitýdenním skladování nedošlo u skladované makroemulze k žádným změnám.

Příklad 3

1,66 dílu hmotnostního α -kyan-3'-fenoxy-4'-fluorbenzylesteru 2,2-dimethyl-3-[[β,β -dichlorvinyl]-cis/trans-cyklopropankarboxylové kyseliny a 3,33 dílu hmotnostního 2,3,4,5,6-pentafluorbenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylátu se rozpustí v 11 dílech hmotnostních aromatického rozpouštědla, které je známé pod obchodním označením Solvesso 100^(R). K takto získanému roztoku se přidá při teplotě místnosti a za míchání 77,2 dílu hmotnostního 10% (% hmotnostní) vodného roztoku polyvinylalkoholu o střední molekulové hmotnosti 47 000 a s obsahem acetátových skupin 12 % molárních. Takto získaná výsledná primární emulze se zahřeje na

teplotu 50 °C a potom se homogenizuje ve dvoustupňovém proudovém dispergátoru, u něhož činí pokles tlaku mezi jednotlivými tryskami pro přívod proudu vzduchu 4,0 MPa.

Potom se emulze doplní demineralizovanou vodou a 40% (% hmotnostní) vodnou citrónovou kyselinou na 100 dílů hmotnostních tak, aby hodnota pH emulze činila 3,5. Tímto způsobem se získá makroemulze, ve které je olejová fáze dispergována ve formě kapiček se středním průměrem částic 1,1 μm ve vodné fázi.

Získaná makroemulze zůstala stálá i po osmitýdenním skladování při proměnných teplotách mezi -15 °C a +30 °C, jakož i při 50 °C, jak prokazují výsledky uvedené v následující tabulce 3.

Tabulka 3

Test na stabilitu makroemulze při skladování

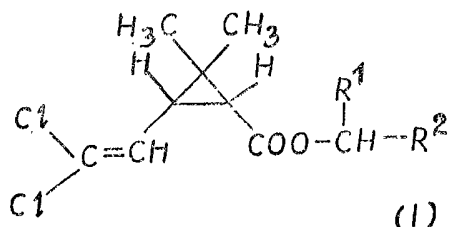
teplota skladování	vlastnosti	nulová hodnota	po 4 týdnech	po 8 týdnech
-15 °C	analýza HPLC střední velikost kapiček v μm vzhled		0,7 bílá makroemulze	0,8 bílá makroemulze
0 °C	analýza HPLC střední velikost kapiček v μm vzhled			1,1 bílá makroemulze
20 °C	analýza HPLC střední velikost kapiček v μm vzhled	1,75	1,70	1,70
40 °C	analýza HPLC střední velikost kapiček v μm vzhled	0,8 bílá makroemulze	0,6 bílá makroemulze	0,7 bílá makroemulze
50 °C	analýza HPLC střední velikost kapiček v μm vzhled		1,75 0,8 částečné krémovatění	1,70 1,10 částečné krémovatění

Z výsledku je patrné, že ani po osmitýdenním skladování nedošlo u skladované makroemulze k žádným změnám.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Makroemulze, vyznačující se tím, že obsahují

0,0001 až 30 % hmotnostních alespoň jednoho pevného pyrethroidu obecného vzorce I



ve kterém

R¹ znamená atom vodíku nebo kyanoskupinu a

R² znamená fenylovou skupinu substitovanou alespoň jedním atomem fluoru a popřípadě navíc fenoxyskupinou,

0,0005 až 50 % hmotnostních aromatického rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel s teplotou varu mezi 100 °C a 290 °C,

0,0001 až 15 % hmotnostních polyvinylalkoholu se střední molekulovou hmotností mezi 5 000 a 60 000 a s obsahem acetátových skupin mezi 2 a 30 % molárními, popřípadě ve směsi s polyvinylalkoholem o střední molekulové hmotnosti mezi 70 000 a 150 000 a s obsahem acetátových skupin mezi 2 a 30 % molárními, jakož i vodu a kyselinu a popřípadě další přísady, přičemž olejová fáze je dispergována ve formě kapiček o středním průměru částic mezi 0,1 a 3,0 μm ve vodné fázi.

2. Makroemulze podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako pevný pyrethroid obecného vzorce I obsahují α-kyan-3'-fenoxy-4'-fluorbenzylester 2,2-dimethyl-3-(β,β-dichlorvinyl)-cis/trans-cyklopropankarboxylové kyseliny nebo/a 2,3,4,5,6-pentafluorbenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát.

3. Makroemulze podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako aromatické rozpouštědlo nebo směsi rozpouštědel s teplotou varu mezi 100 a 290 °C obsahují toluen, ethylbenzen, chlorbenzen, xyleny, alkylované benzeny s průměrně 9 atomy uhlíku nebo/a naphthalen, který je popřípadě substituován alkylovou skupinou s 1 až 3 atomy uhlíku.

4. Makroemulze podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahují polyvinylalkohol se střední molekulovou hmotností mezi 20 000 a 50 000 a obsahem acetátových skupin od 2 do 30 % molárních, jakož i popřípadě polyvinylalkohol se střední molekulovou

hmotností mezi 75 000 a 125 000 a s obsahem acetátových skupin od 2 do 30 % molárních.

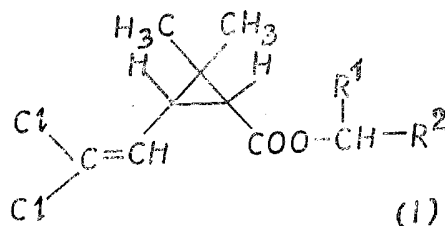
5. Makroemulze podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahují jako kyseliny kyselinu fosforečnou, kyselinu citrónovou nebo/a kyselinu benzoovou.

6. Makroemulze podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahují barviva, konzervační prostředky, prostředky proti pění, prostředky proti mrazu, prostředky inhibující krystalizaci nebo/a prostředky ke zlepšení pachových vlastností jakožto přísady.

7. Makroemulze podle bodu 1, vyznačující se tím, že olejová fáze je rozptýlena ve formě kapiček o středním průměru částic mezi 0,4 μm a 2,5 μm ve vodné fázi.

8. Způsob výroby makroemulze podle bodu 1, vyznačující se tím, že se

— k roztoku sestávajícímu z alespoň jednoho pevného pyrethroidu obecného vzorce I



ve kterém

R¹ znamená atom vodíku nebo kyanoskupinu a

R² znamená fenylovou skupinu, která je substituována alespoň jedním atomem fluoru a popřípadě navíc fenoxyskupinou, v aromatickém rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel vroucích od 100 °C do 290 °C a přidá při teplotách mezi 10 °C a 30 °C vodný roztok, který obsahuje mezi 1 a 25 % hmotnostními polyvinylalkoholu se střední molekulovou hmotností mezi 5 000 a 60 000 a s obsahem acetátových skupin mezi 2 a 30 % molárními, jakož i popřípadě vodný roztok, který obsahuje mezi 1 a 15 % hmotnostními polyvinylalkoholu se střední molekulovou hmotností mezi 70 000 a 150 000 a s obsahem acetátových skupin mezi 2 a 30 procenty molárními,

— poté se výsledná emulze, popřípadě po předchozím přidavku přísad, homogenizuje při teplotách mezi 10 a 70 °C a

— potom se přidá kyselina a popřípadě další přísady a směs se doplní vodou na požadovanou koncentraci.