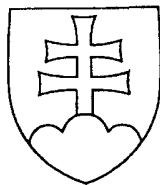


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287567

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. (2011.01):

A01G 7/00
A01N 25/00
A01N 33/00
A01N 37/00
A01N 43/00

- (21) Číslo prihlášky: **849-2003**
(22) Dátum podania prihlášky: **5. 12. 2001**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **4. 2. 2011**
Vestník ÚPV SR č.: **2/2011**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **100 60 383.1**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **5. 12. 2000**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DE**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **2. 12. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **12/2003**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **21. 1. 2011**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP01/14289**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/45504**
(96) Číslo podania európskej patentovej prihlášky:

(73) Majiteľ: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;**

(72) Pôvodca: **Kober Reiner, Fussgönheim, DE;**
Rademacher Wilhelm, Limburgerhof, DE;
Fricke Hans-Michael, Limburgerhof, DE;

(74) Zástupca: **ŽOVICOVÁ & ŽOVIC IP, s. r. o., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Kompozície na báze homogénnej fázy a ich stabilizácia dusičnanom amónnym, spôsob ich prípravy a použitie týchto kompozícií ako bioregulátorov**

(57) Anotácia:
Opísané sú kompozície na báze homogénnej vodnej fázy obsahujúcej aspoň jednu aktívnu zložku z triedy kvarternizovaných zlúčenín, etylénoxid-propylénoxidových blokových kopolymérov a dusičnanu amónneho. Zahnuté môžu byť aj ďalšie aktívne zložky. Homogénna fáza sa stabilizuje dusičnanom amónnym. Je taktiež opísaný spôsob ich prípravy a použitie kompozícií ako bioregulátorov.

SK 287567 B6

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka kompozícií na báze homogénnej vodnej fázy obsahujúcej aspoň jednu aktívnu zložku z triedy kvarternizovaných amóniových zlúčenín, etylénoxid-propylénoxidových blokových kopolymérov a dusičnanu amónneho. Zahrnuté môžu byť aj ďalšie aktívne zložky. Homogénna fáza sa stabilizuje dusičnanom amónnym. Je opísaný spôsob ich prípravy a použitie kompozícií ako bioregulátorov.

Doterajší stav techniky

S výhľadom na výrobu v priemyselnom meradle a aplikáciu týchto aktívnych zložiek je vývoj účinnej kompozície popri optimalizácii vlastností účinnej zložky osobitne dôležitý. Formuláciou aktívnych zložiek vhodným spôsobom treba dosiahnuť optimálnu rovnovahu medzi - v niektorých prípadoch protichodnými - vlastnosťami ako biologická aktivita, toxikológia, možné účinky na životné prostredie a náklady. Okrem toho má formulácia podstatný účinok na trvanlivosť kompozície a jej priateľskosť voči používateľovi.

Niektoré z rastovoregulačných aktívnych zložiek, ktoré sa používajú v oblasti poľnohospodárstva, sú kvarternizované zlúčeniny, ktorých najvýznamnejšími zástupcami sú N,N,N-trimetyl-N- α -chlóretylamónium chlorid (CCC, chlórcholínchlorid, chlormequat chlorid, DE 12 94 734), N,N-dimetylmorfolínium chlorid (DMC, DE 16 42 215) a N,N-dimetylpiperidínium chlorid (DPC, MQC, mepiquat chlorid, DE 22 07 575). Tieto účinné zložky, najmä chlormequat chlorid a mepiquat chlorid, sa spravidla používajú vo výrobe obilnín pri pomerne vysokých aplikačných koncentráciách. Miera aplikácie týchto aktívnych zložiek pri jednej aplikácii je spravidla 0,3 - 1,5 kg/ha. Tieto produkty sú komerčne dostupné ako vodné koncentráty aktívnych zložiek, ako tablety alebo ako granuly (napríklad značky PIX[□], Cycocel[□] DF a Terpal ako SL zmesi, BASF).

Tieto aktívne zložky z triedy kvarternizovaných amóniových zlúčenín možno použiť spolu s ďalšími bioregulačnými aktívnymi zlúčeninami. Napríklad EP 0 344 533 opisuje synergické kombinácie s rastovoregulačnými derivátmi kyseliny 3,5-dioxo-4-propionylcyklohexánkarboxylovej, napríklad prohexadión-kalcium. Ale potrebu čo najkonzentrovanejších prípravkov týchto aktívnych zložiek z triedy kvarternizovaných amóniových zlúčenín možno splniť len do istej miery v dôsledku ich elektrolytického charakteru. Spravidla to vedie k nevýhodám.

Napríklad vysokokonzentrované, solné alebo elektrolyt obsahujúce kvapalné prípravky, napríklad prípravky opísané v US 4,525,200, ktoré sú založené na konkrétnych kationových a neiónových tenzidoch, často nemôžu obsiahnuť požadované množstvá aktivity zlepšujúcich prísad v dostatočných množstvách a ostat' pritom homogénne. V dôsledku toho dochádza k nehomogenite, napríklad separácii fáz, a možnosti chýb pri aplikácii.

Na druhej strane vysoká hygroskopickosť zástupcov tejto triedy aktívnych zložiek, najmä chlormequat chloride a mepiquat chloride, neumožňuje lacné a vysokokonzentrované prípravky tuhých látok, ktoré by okrem toho obsahovali veľké množstvá prísad zlepšujúcich aktivitu. Také prípravky sú možné len vo veľmi obmedzenej forme, napríklad vo vrecku z filmu rozpustného vo vode, ak vôbec.

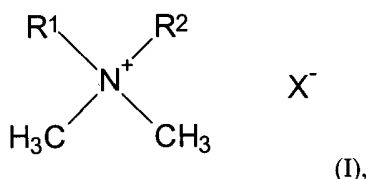
Ako alternatívu možno pripraviť prípravky typu EW alebo O/W (olej vo vode). Ale vysoké množstvá elektrolytov znamenajú, že reologická stabilizácia je problematická a vo všeobecnosti ju nemožno dosiahnuť vo vode rozpustnými zahusťovadlami na báze cukru, napríklad xantánovou gumou alebo celulózoými derivátmi. Výsledkom je krémovatenie, ktoré môže viesť k chybným aplikáciám.

Tento komplex problémov sa rieši podľa WO 00/07445, podľa ktorého použitie konkrétnych pomocných látok, najmä alkylglukozidov a kationových tenzidov s dlhým reťazcom, vedie k prevažne homogénnym SL prípravkom. Ukazuje sa, že zmesi N,N,N-trimetyl-N- α -chlóretylamónium chloridu a PO/EO blokových kopolymérov vo vode, ktoré sú samy osebe dvojfázové, možno skonvertovať na homogénne až mierne kalné zmesi pridaním 2-etylhexylglukozidu alebo propylamidotrimetylamónium metosulfátu kyseliny ricínolejovej. Ale množstvo PO/EO blokových polymérov, ktoré možno použiť pri zachovaní homogénnosti, je nevýhodne obmedzené.

Podstata vynálezu

Cieľom predloženého vynálezu je poskytnúť stabilné kvapalné prípravky na báze vodnej, homogénnej fázy s dostatočnými množstvami aspoň jednej aktívnej zložky z triedy kvarternizovaných amóniových zlúčenín a etylénoxid-propylénoxidových blokových kopolymérov. Zistili sme, že tento cieľ možno dosiahnuť pridaním dusičnanu amónneho.

Predložený vynález sa teda týka kompozícií na báze homogénnej fázy zahŕňajúcich (a) aspoň jednu účinnú zložku vzorca (I)



kde R¹, R² a X majú nasledujúce významy:

R¹ je alkyl;

R² je alkyl, cyklopentenyl, haloalkyl; alebo R¹ a R² sú spolu radikálom -(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- alebo

5 -(CH₂)-CH=CH-(CH₂)-NH-;

X je aniónová skupina;

(b) vodu;

(c) aspoň jeden voliteľne zakončený etylénoxid/propylénoxidový blokový kopolymér;

(d) dusičnan amónny.

10 Homogénna fáza podľa vynálezu je spravidla tekutá, výhodne kvapalná. Homogénna podľa vynálezu znamená najmä rovnomernú distribúciu obsahu aktívnej zložky vo fáze. V tomto zmysle sa vlastnosť homogénnosti, ktorá je žiaduca podľa vynálezu, dosahuje, keď nemožno v praxi očakávať chybnú aplikáciu v dôsledku nehomogénnosti. V konkrétnych prípadoch môže homogénna fáza zahŕňať viacero fáz za predpokladu, že sú navzájom v sebe dostatočne jemne rozptýlené. V tomto kontexte treba spomenúť najmä mikrofázové

15 zmesi. Vzhľad homogénnej fázy je výhodne priehľadný alebo priehľadný, ale môže byť aj priesvitný, slabokalný alebo kalný. Zákal môže byť dôsledkom napríklad mikročasticových pomocných látok, napríklad silikónov alebo minerálnych zložiek. Aj viskozita fázy sa môže pohybovať v širokom rozmedzí. Homogénne fázy podľa vynálezu sú výhodne mierne viskózne, viskózne alebo vysoko viskózne. Je osobitne výhodné, keď je homogénna fáza tekutá. Podľa tohto aspektu sú zdanlivé viskozity, ktoré možno určiť podľa smernice

20 OECD 114 pomocou prístroja Viscolab LC 10 od firmy Physica alebo Rheomat 115, v rozmedzí od približne 5 mPas do 2 000 mPas, výhodne od približne 10 mPas do 500 mPas a s najväčšou výhodou od približne 20 mPas do 300 mPas.

Podľa ďalšieho aspektu má homogénna fáza podľa vynálezu hustotu najmenej 1,04 g/l a výhodne najmenej 1,07 g/l. Maximálna hustota tekutých a najmä kvapalných homogénnych fáz je určená prechodom do tuhého stavu.

25 Podľa konkrétneho uskutočnenia je stav homogénnej fázy podľa vynálezu gélovitý. Homogénna fáza zahŕňa najmenej 4 komponenty (a), (b), (c) a (d). Taký 4-zložkový systém je podľa vynálezu výhodne 1-fázový. Kompozície podľa vynálezu sú založené na takom 4-zložkovom systéme a môžu teda tiež byť 1-fázové. Okrem toho môžu kompozície zahŕňať ďalšie zložky, napríklad komponenty (e), (f) a (g) podľa vynálezu. V tomto kontexte môžu byť tieto ďalšie komponenty distribuované v homogénnej fáze v zásade v akejkoľvek forme, môžu v nej byť napríklad rozpustené, rozptýlené alebo suspendované. V konkrétnych prípadoch toto môže viesť k vytvoreniu jednej alebo viacerých ďalších fáz, takže také prípady tiež zahŕňajú viacfázové, najmä 2- a 3-fázové kompozície.

30 Kompozície podľa vynálezu patria do skupiny kvapalných prípravkov. Tieto zahŕňajú najmä vo vode rozpustné koncentráty (SL prípravky), suspenzné koncentráty (SC prípravky), suspoemulzie (SE prípravky) a mikroemulzie.

Podľa výhodného uskutočnenia sa poskytujú vo vode rozpustné koncentráty (SL prípravky). Sú na báze homogénnej fázy podľa vynálezu, ktorá súc tekutou alebo kvapalnou fázou zahŕňa možné ďalšie zložky v rozpustenej forme.

40 Podľa ďalšieho špeciálneho uskutočnenia predloženého vynálezu sa poskytujú suspenzné koncentráty (SC). Také suspenzné koncentráty sú na báze homogénnej fázy podľa vynálezu, ktorá súc tekutou alebo kvapalnou fázou je zmiešaná s tuhú fázou. Tuhá látka je výhodne prítomná v dispergovanej forme. Výhodná je tvorba stabilných disperzií.

45 Tuhá aktívna zložka je spravidla prítomná v časticovej forme. Stredná veľkosť častíc aktívnej zložky je výhodne menej ako 10 μm a s väčšou výhodou menej ako 5 μm. Výhodné veľkosti častíc sú v rozmedzí od 0,1 μm do 10 μm a najmä od 0,5 μm do 5 μm. Podľa ďalšieho aspektu možno výhodné kumulatívne frekvenčné distribúcie veľkostí častíc opísať tak, že aspoň 50 % častíc má veľkosť menej ako 100 μm, výhodne menej ako 50 μm a s najväčšou výhodou menej ako 10 μm. Osobitne výhodné sú suspenzné koncentráty s kumulatívnymi frekvenčnými distribúciami veľkosti častíc, podľa ktorých najmenej 90 % častíc aktívnej zložky má veľkosť menej ako 10 μm a výhodne menej ako 5 μm. Uvedené výroky s veľkosťami častíc sa vzťahujú na merania pri teplote miestnosti pomocou granulometra Cilas 715 firmy Cilas, Marcoussis, Francúzsko, ktorý meria tuhú látku nasýtené vzorky, ktoré sa v prípade potreby riedia tekutou homogénnou fázou SC podľa vynálezu.

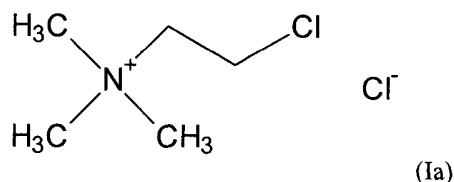
Kompozície podľa vynálezu vykazujú vynikajúcu stabilitu, čo ponúka najmä jednoduché používanie. Kompozície podľa vynálezu by si mali za podmienok použitia v zásade zachovať konkrétny stav aspoň počas aplikačného obdobia spravidla niekoľkých hodín. Je osobitne výhodné, keď fáza kompozícií, ktorá zahŕňa komponenty (a) až (d), je homogénna aspoň počas 5, výhodne 8 a s najväčšou výhodou 12 hodín. Z hľadiska stability sú osobitne výhodné kompozície tie, pri ktorých sa nepozoruje žiadne postrehnutelné oddeľovanie fáz homogénnej fázy podľa vynálezu v priebehu 2 týždňov skladovania pri 54 °C (CIBAC 1-MT46,1.3), 1 týždňa skladovania pri 0 °C (CIPAC 1-MT39) a/alebo 2 mesiacov skladovania pri 45 °C, alebo kde za istých okolností, napríklad pri teplote vyššej ako pokusné teploty, dochádza k oddeľovaniu fáz, ale kompozície možno znova homogenizovať ochladením a v prípade potreby pohybom (reverzibilné oddelenie fáz). Podľa tohto aspektu sú výhodnými fázami také homogénne fázy s priesvitným, slabo kalným, mierne kalným alebo kalným vzhľadom, ktoré vykazujú tieto stability.

Vzhľadom na celkovú hmotnosť kompozície môže homogénna fáza tvoriť 100 % hmotnostných. V prípade suspenzných koncentrátov vo všeobecnosti tvorí 10 až 99 % hmotnostných, výhodne 30 až 95 % hmotnostných a s najväčšou výhodou 40 až 80 % hmotnostných.

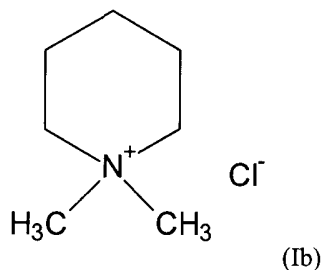
Špeciálne aktívne zložky vzorca (I) sa získajú, keď alkyl je metyl, etyl, izopropyl. Výhodnou haloalkylovou skupinou je 2-chlóretyl. Ak substituenty spolu s atómom dusíka, na ktorý sú naviazané, tvoria cyklický radikál, R¹ a R² sú výhodne skupina morfolino alebo piperidino, X je napríklad halogenid, napríklad bromid a výhodne chlorid; sulfát; alkyl sulfát, napríklad metylsulfát; alkylsulfonát, napríklad metylsulfonát; alebo iná poľnohospodársky vhodná aniónová skupina. V zásade sú vhodné aj dvojsýtné aniónové skupiny a tieto sa používajú v stechiometrických množstvách, ktoré zodpovedajú amónnemu kationu.

Aktívna zložka vzorca (I) je výhodne vybraná spomedzi nasledujúcich:

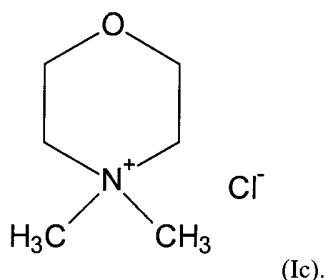
(a1) N,N,N-trimetyl-N- α -chlóretylamónium chlorid (CCC) vzorca (Ia).



(a2) N,N-dimethylpiperidínium chlorid (MQC) vzorca (Ib),



a
(a3) N,N-dimethylmorfolínium chlorid (DMC) vzorca (Ic)



Osobitne výhodné sú aktívne zložky (a1) a/alebo (a2).

Podľa uskutočnenia predloženého vynálezu aktívna zložka (a) v zásade pozostáva zo zlúčeniny vzorca (Ia) alebo Ib alebo z ich zmesi.

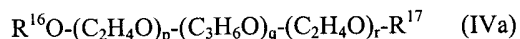
Predložený vynález sa najmä týka kompozícií s vysokými množstvami aktívnych zložiek (koncentrátov). Komponent (a) vo všeobecnosti tvorí viac ako 10 % hmotnostných, výhodne viac ako 20 % hmotnostných a s najväčšou výhodou viac ako 25 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície. Na druhej strane spravidla zložka (a) výhodne tvorí menej ako 70 % hmotnostných, s väčšou výhodou menej ako 60 % hmotnostných a s najväčšou výhodou menej ako 50 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Ak nie je uvedené inak, množstvá v tejto prihláške sa vo všeobecnosti vzťahujú na celkovú hmotnosť kompozície. Pojem „v podstate“ sa podľa vynálezu vzťahuje na percentuálny pomer najmenej 90 %, výhodne najmenej 95 % a s najväčšou výhodou najmenej 98 %.

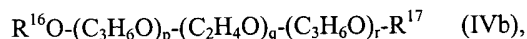
Kompozície podľa vynálezu obsahujú vodu. Voda pôsobí najmä ako rozpúšťadlo pre aktívnu zložku (a). Okrem toho vysoké množstvá vody podporujú homogénnosť a tekutosť zmesi aktívnej zložky (a) a EO/PO blokových kopolymérov. Spravidla je výhodné, keď voda tvorí viac ako 10 % hmotnostných, výhodne viac ako 20 % hmotnostných a s najväčšou výhodou viac ako 25 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície. Na druhej strane vysoké množstvá vody môžu nepriaznivo ovplyvniť stabilitu kompozícií, najmä keď sa do homogénnej fázy zavedú ďalšie aktívne zložky, ktoré sú citlivé na hydrolýzu, napríklad vo forme tuhej fázy, ako je to napríklad pri SC prípravkoch. Vysoké množstvá vody môžu tiež mať nepriaznivý vplyv na sedimentáciu tuhých zložiek v dôsledku zníženej viskozity. Podľa týchto aspektov je výhodné, keď voda tvorí menej ako 60 % hmotnostných, výhodne menej ako 55 % hmotnostných a s najväčšou výhodou menej ako 45 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Etylénoxid/propylénoxidové blokované kopolyméry alebo ich zakončené deriváty, ktoré sa majú použiť, sú samy osebe známe; pozrite napríklad Fiedler H. P., Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete [slovník pomocných látok pre farmáciu, kozmetiku a príbuzné oblasti], Editio Cantor Verlag Aulendorf, 4. vydanie, 1996, položky „Pluronic“, „poloxamer“. Sú to neiónové tenzidy široko používané vo farmácii, kozmetike, ochrane plodín a súvisiacich oblastiach.

Výhodné podľa vynálezu sú voliteľne zakončené etylénoxid/propylénoxidové blokované kopolyméry vybrané spomedzi polymérov vzorca (IVa)



alebo polyméry vzorca (IVb)



kde p, q, r navzájom nezávisle zodpovedajú hodnote v rozmedzí od 2 do 300, výhodne od 5 do 200 a s najväčšou výhodou od 10 do 150 a R^{16} , R^{17} sú navzájom nezávisle vodík alebo C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkyl-CO, najmä metyl, t-butyl a acetyl, a ďalšie skupiny, ktoré sú vhodné ako koncové skupiny reťazca polyméru.

V porovnaní s blokovými kopolymérmí vzorca (IVa) sa blokované kopolyméry vzorca (IVb) označujú aj ako inverzné blokované kopolyméry.

Hmotnostne priemerná molekulová hmotnosť blokovaných kopolymérov na použitie podľa vynálezu je výhodne najmenej 500, s väčšou výhodou najmenej 1 000 a s najväčšou výhodou najmenej 2 000. Spravidla sa používajú blokované kopolyméry, ktorých hmotnostne priemerná molekulová hmotnosť je menej ako 50 000, výhodne menej ako 25 000 a s najväčšou výhodou menej ako 15 000. Výhodné rozmedzia hmotnostne priemerných molekulových hmotností sú 500 až 15 000, výhodne 1 000 až 15 000, s najväčšou výhodou 2 000 až 10 000.

Blokované kopolyméry tohto typu, ktoré sa používajú v praxi, vo všeobecnosti zahŕňajú zmesi rôznych polymérnych reťazcov, ktorých molekulová hmotnosť a najmä distribúcia EO/PO sa mení v určitých rozmedziach; p, q a r, teda indikujú stredný stupeň alkoxylácie daného molekulového segmentu.

Povrchovo aktívne vlastnosti EO/PO blokovaných kopolymérov závisia od veľkosti a usporiadania EO alebo PO blokov. EO bloky tvoria hydrofilnú časť molekuly, zatiaľ čo PO bloky tvoria hydrofóbnú časť molekuly.

V EO/PO blokovaných kopolyméroch vzorca (IVa) je percento EO vzhľadom na celkovú hmotnosť blokovaného kopolyméru spravidla 10 až 80 % hmotnostných, pričom vyššie molekulové hmotnosti sú výhodné so zvyšujúcimi sa percentami EO.

V inverzných EO/PO blokovaných kopolyméroch vzorca (IVb) je percento EO vzhľadom na celkovú hmotnosť blokovaného kopolyméru výhodne viac ako 10 % hmotnostných a s najväčšou výhodou viac ako 20 % hmotnostných.

EO/PO blokované polyméry možno pripraviť známym spôsobom podrobením etylénoxidu adičnej reakcii s propylénglykolmi a/alebo propylénoxidu adičnej reakcii s etylénglykolmi. Vzhľadom na to je vo všeobecnosti výsledkom zhoda hodnôt p a r, ktorá je spôsobená prípravou.

Okrem toho je veľký počet zástupcov takých blokovaných kopolymérov a inverzných blokovaných kopolymérov dostupných komerčne; EO/PO blokované kopolyméry, ktoré treba spomenúť ako príklad v tomto kontexte, sú kopolyméry vzorca (IVa), ktoré sú dostupné od BASF pod obchodným názvom Pluronic, najmä uskutočnenia L 121 s 10 % hmotnostnými EO a hmotnostne priemernou molekulovou hmotnosťou 4 400 a $p + r = 10$; $q = 68$; 10 R 5 s 50 % hmotnostnými EO a hmotnostne priemernou molekulovou hmotnosťou 1 950 a $p + r = 22$; $q = 17$; 17 R 5 so 40 % hmotnostnými EO a hmotnostne priemernou molekulovou hmotnosťou 2 650 a $p + r = 24$; $q = 27$; 25 R 4 so 40 % hmotnostnými EO a hmotnostne priemernou molekulovou hmot-

nosťou 3 600 a $p + r = 33$; $q = 37$; PE 6400 so 40 % hmotnosťami EO a hmotnostne priemernou molekulovou hmotnosťou 2 900 a $p + r = 26$; $q = 30$; PE 6800 s 80 % hmotnosťami EO a hmotnostne priemernou molekulovou hmotnosťou 8 000 a $p + r = 145$; $q = 28$; PE 10500 s 50 % hmotnosťami EO a hmotnostne priemernou molekulovou hmotnosťou 6 500 a $p + r = 74$; $q = 56$, EO/PO blokové kopolyméry sú známe aj pod CTFA názvom poloxamér. Poloxaméry, ktoré možno použiť podľa vynálezu, sú uvedené napríklad v práci H. P. Fiedler: Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete; Editio Cantor Verlag, Aulendorf, 4. revidované a rozšírené vydanie (1996), 1203. Ďalšie, ktoré treba spomenúť, sú EO/PO blokové kopolyméry, ktoré sú dostupné od Uniqema/ICI pod obchodným názvom Synperonics, konkrétne typy PE F, PE L a PE P, a tie, ktoré sú dostupné od firmy Clariant pod obchodným názvom Genapol, konkrétne Genapol PF 20, 80 a 10 s 20, 80 a 10 % hmotnostných EO. Ďalej možno spomenúť inverzné EO/PO blokové kopolyméry vzorca (IVb) dostupné od BASF pod obchodným názvom Pluronic.

EO//PO blokové kopolyméry s koncovými skupinami sú založené spravidla na opísaných blokových kopolyméroch. Pri takých blokových kopolyméroch s koncovými skupinami sú koncové hydroxylové skupiny zreagované s vhodnými skupinami, výhodne éterifikované alebo esterifikované so skupinami C_1 - C_4 -alkyl alebo -alkoyl, najmä metyl, t-butyl a acetyl.

Výhodné sú EO/PO blokové kopolyméry vzorca (IVa).

EO/PO blokové kopolyméry majú pomocnú, konkrétne aktivitu zlepšujúcu funkciu. Teda prídanie takých prísad ako zmáčadiel umožňuje zrýchlenie absorpciu aktívnych zložiek rastlinou. Výhodné sú množstvá zložky (a) viac ako 5 % hmotnostných, výhodne viac ako 7,5 % hmotnostných a s najväčšou výhodou viac ako 10 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície. Na druhej strane sú spravidla výhodné množstvá zložky (c) menej ako 50 %, s väčšou výhodou menej ako 35 % a s najväčšou výhodou menej ako 30 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Charakteristikou kompozícií podľa vynálezu je najmä to, že homogénna fáza obsahuje dusičnan amónny ako zložku (d). Prídanie dusičnanu amónneho prekvapujúco umožňuje formuláciu homogénnej zmesi zložiek (a), (b) a (c) podľa vynálezu. Je osobitne výhodné, že toto možno urobiť úspešne aj vtedy, keď je obsah vody relatívne nízky.

Predložený vynález sa preto týka aj použitia dusičnanu amónneho na homogenizáciu zmesi zahŕňajúcej

(a) aspoň jednu účinnú zložku vzorca (I),

(b) vodu;

(c) aspoň jeden voliteľne zakončený etylénoxid/propylénoxidový blokový kopolymér.

Táto homogenizácia sa týka najmä konverzie heterogénnych, najmä 2-fázových zmesí na homogénne, najmä 1-fázové zmesi uvedenej kompozície. Prídanie dusičnanu amónneho prispieva k stabilizácii homogénnej fázy podľa vynálezu. Použitie dusičnanu amónneho umožňuje reologickú stabilizáciu zmesí zložiek (a), (b) a (c) podľa vynálezu. Takto možno modulovať viskozitu podľa potreby. Hustota sa zvýši, čo pôsobí najmä proti sedimentácii tuhej fázy a je preto osobitnou výhodou v prípade SC prípravkov. Navyše kombinácia podľa vynálezu zložky (c) a (d) umožňuje prípravky, z ktorých sa amónne soli, najmä chlorid amónny, v podstate nevyzrážajú, ani keď je obsah vody relatívne nízky. Navyše použitie dusičnanu amónneho má pozitívny účinok, najmä účinok zlepšujúci aktivitu, na biologickú aktivitu bioregulátorov formulovaných podľa vynálezu.

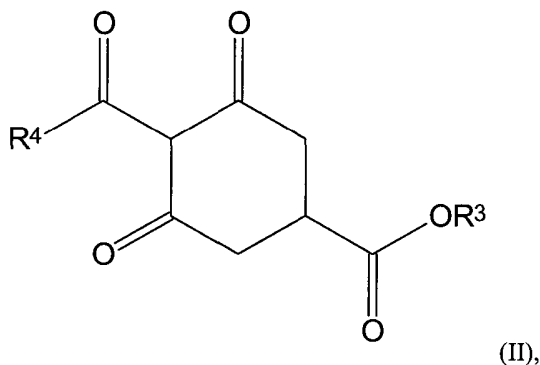
Zložka (d) tvorí spravidla od 5 do 40 % hmotnostných, výhodne od 10 do 35 % hmotnostných a s najväčšou výhodou od 15 do 30 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Podľa konkrétneho uskutočnenia predloženého vynálezu kompozície zahŕňajú aspoň jeden ďalší bioregulátor ako zložku (e).

Medzi vhodné bioregulátory patria napríklad deriváty kyseliny 3,5-dioxo-4-propionylcyklohexánkarboxylovej, napríklad tie, ktoré sú opísané v EP 0 598 404 A1.

Podľa výhodného uskutočnenia kompozície podľa vynálezu zahŕňajú

(e1) aspoň jednu účinnú zložku vzorca (II)



kde R^3 a R^4 majú nasledujúci význam:

R^3 je vodík, alkyl, alkyl-S-alkyl, fenyl, substituovaný fenyl, pričom substituenty sú výhodne vybrané zo skupiny, ktorú tvorí alkyl, halogén a alkoxy;

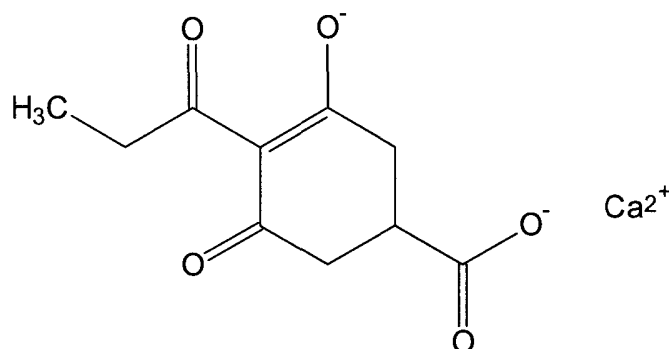
R^4 je alkyl, cykloalkyl, benzyl, substituovaný benzyl, fenetyl, fenoxymetyl, 2-tienylmetyl, alkoxyetyl, alkyltiometyl, pričom substituenty sú výhodne vybrané zo skupiny, ktorú tvorí alkyl, halogén a alkoxy;

5 alebo jej poľnohospodársky užitočnú soľ.

Radikál R^4 výhodne predstavuje etyl a radikál R^3 predstavuje vodík, alkyl alebo poľnohospodársky užitočný kation, napríklad ión alkalického kovu, ión kovu alkalických zemin, mono-, di- alebo trialkylamónium alebo podobne.

10 Treba poznamenať, že látky označované vzorcom (II) zahŕňajú aj izomérmie, najmä tautomérmie formy uvedenej štruktúry. Toto je ilustrované napríklad s odkazom na vzorec (IIa).

Osobitne výhodné sú aktívne zložky definované v tabuľkách 1 až 4 EP 0 598 404 A1, ktoré aktívne zložky sú súčasťou tohto opisu. Veľmi osobitne výhodná ako aktívna zložka vzorca (II) je prohexadiónová soľ, najmä vápenatá soľ vzorca (IIa)



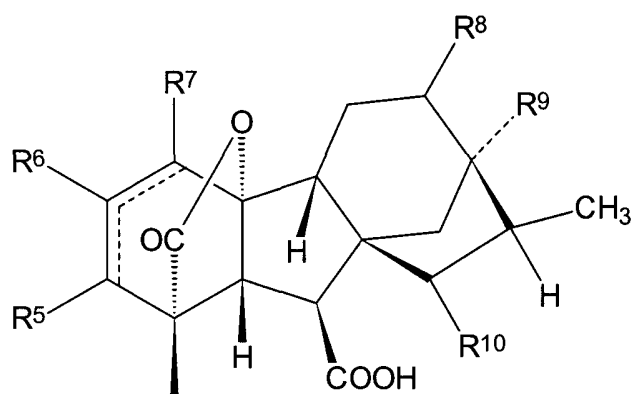
(IIa).

15 Zložka (e1), ak je prítomná, spravidla tvorí od 0,5 do 30 % hmotnostných, výhodne od 2 do 25 % hmotnostných a s najväčšou výhodou od 4 do 20 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Celkové množstvo zložky (e1) prítomnej v kompozícii je výhodne aspoň čiastočne prítomné ako tuhá látka. Ďalšie množstvo, spravidla menšie, môže byť rozpustené v homogénnej fáze. Rozpustená zložka (e1) výhodne tvorí menej ako 1 % hmotnostné, výhodne menej ako 0,5 % hmotnostného a s najväčšou výhodou menej ako 0,3 % hmotnostného celkového množstva prítomného v kompozícii.

20

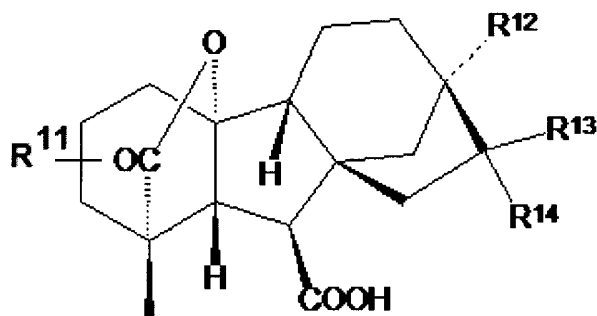
Ďalšími príkladmi bioregulatorov, ktoré sú užitočné ako zložka (e2), sú giberelíny, najmä aktívne zložky vzorca (IIIa)



(IIIa),

25 kde radikály R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 a R^{10} sú navzájom nezávisle vodík alebo hydroxyl a prerušovaná čiara označuje voliteľnú dvojitú väzbu buď medzi atómami uhlíka v polohách 1 a 2 alebo medzi atómami uhlíka v polohách 2 a 3;

a aktívne zložky vzorca (IIIb)



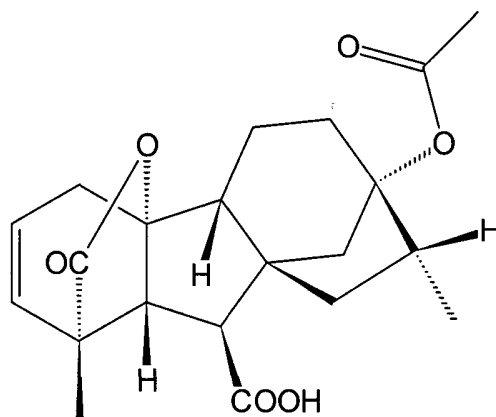
(IIIb),

kde R¹¹ indikuje, že kruh A (i) nemá žiadnu ďalšiu funkcionálnu, alebo (ii) má 1,2-dvojitú väzbu alebo 2,3-dvojitú väzbu alebo (iii) má OH, F, Cl alebo Br v polohe 3 α alebo 3 β , pričom je možné, aby 1,2-dvojitá väzba bola prítomná alebo nie, alebo (iv) má OH, F, Cl alebo Br v polohe 1 α alebo 1 β , pričom je možné, aby

5 2,3-dvojitá väzba bola prítomná alebo nie;
 R¹² je H alebo OH, OC(=O)R¹⁵ alebo OR¹⁵;
 R¹³, R¹⁴ sú navzájom nezávisle H, F, Cl, Br, alkyl, alkenyl, cykloalkyl alebo CH₂X, kde X je F, Cl alebo Br;
 R¹⁵ je alkyl.

Také 16,17-dihydrogiberelíny a ďalšie giberelíny, ktoré sú užitočné podľa vynálezu, sú uvedené napríklad vo WO 93/03616, WO 96/06090 a najmä vo WO 00/02454. Konkrétne zlúčeniny vzorca (IIIa) sú definované vo WO 00/02454 na stranách 4 a 5 ako zlúčeniny vzorcov (II) až (IX). Tieto giberelíny sú tiež súčasťou predloženého opisu.

Osobitne výhodná je aktívna zložka exo-16,17-dihydro-GA5-13-acetát vzorca (IIIc)



(IIIc).

15 Zložka (e2), ak je prítomná, spravidla tvorí od 0,1 do 5 % hmotnostných, výhodne od 0,2 do 3 % hmotnostných a s najväčšou výhodou od 0,25 do 1,5 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Celkové množstvo zložky (e2) prítomnej v kompozícii je spravidla aspoň čiastočne rozpustené v homogénnej fáze. Ďalšie množstvo, spravidla menšie, môže byť prítomné ako tuhá látka v homogénnej fáze.

20 Podľa konkrétneho uskutočnenia predloženého vynálezu kompozície zahŕňajú nielen aktívnu zložku (a), ale aj aktívnu zložku (e1), teda konkrétne chlormequat chlorid a/alebo mepiquat chlorid vzorcov (Ia) a (Ib) spolu s prohexadión-kalciom vzorca (IIa). Toto uskutočnenie sa teda týka kompozícií na báze bioregulačne aktívnej kombinácie zložiek (kombinačného produktu). Táto bioregulačne aktívna kombinácia zložiek môže byť doplnená najmä aktívnou zložkou (e2).

25 Relatívne množstvá aktívnej zložky v kombinačných produktoch sú veľmi variabilné. Podľa jedného aspektu kompozície obsahujú relatívne väčšie hmotnostné množstvá aktívnej zložky (a) ako aktívnej zložky (e1). Tento hmotnostný pomer (a) ku (e1) je spravidla v rozmedzí od 1,5 : 1 do 20 : 1, výhodne od 2 : 1 do 20 : 1 a s najväčšou výhodou od 2,5 : 1 do 10 : 1.

30 Podľa konkrétneho uskutočnenia predloženého vynálezu kompozície zahŕňajú aspoň jeden ďalší tenzid ako povrchovo aktívnu zložku (f). V tomto kontexte pojem „tenzid“ označuje prostriedky, ktoré znižujú povrchové napätie, alebo povrchovo aktívne látky.

Zložka (f) slúži podobnému účelu ako zložka (c). Konkrétne sa (f) pridáva ako dispergátor alebo emulgátor, najmä na dispergovanie tuhej zložky v suspenzných koncentrátoch. Zložka (f) môže ďalej slúžiť čiastočne ako zmáčadlo.

5 Tenzidy, ktoré možno použiť, sú v zásade aniónové, kationové a amfotérne tenzidy, polymérové tenzidy a tenzidy s heteroatómami v zahrnutej hydrofóbnej skupine.

Medzi aniónové tenzidy patria napríklad karboxyláty, najmä soli alkalických kovov, soli kovov alkalických zemín a amónne soli mastných kyselín, napríklad stearan draselný, ktoré sa konvenčne tiež označujú ako mydlá; acylglutamáty; sarkozináty, napríklad lauroylsarkozinát sodný; tauráty; metylcelulózy; alkylfosfáty, najmä alkylmonofosforečné estery a alkyl difosforečné estery; sulfáty, najmä alkylsulfáty a alkylétersulfáty; sulfonáty, ďalej alkylsulfonáty a alkylarylsulfonáty, najmä soli alkalických kovov, soli kovov alkalických zemín a amónne soli arylsulfónových kyselín a alkyl-substituovaných arylsulfónových kyselín, alkylbenzénsulfónových kyselín, ako je napríklad kyselina lignosulfónová a kyselina fenylsulfónová, naftalén- a dibutylnaftalénsulfónových kyselín, alebo dodecylbenzénsulfonáty, alkylnaftalénsulfonáty, alkylmetyléstersulfonáty, kondenzáty sulfónovaného naftalénu a ich deriváty s formalehydrom, kondenzáty naftalénsulfónových kyselín, fenol- a/alebo fenolsulfónových kyselín s formaldehydom alebo s formaldehydom a močovinou, mono- alebo dialkylsulfosukcináty; a proteínové hydrolyzáty a ligno-siričitanové odpadové kaly. Uvedené sulfónové kyseliny sa výhodne používajú vo forme svojich neutrálnych alebo prípadne bázických solí.

Medzi kationové tenzidy patria napríklad kvarternizované amóniové zlúčeniny, najmä alkyltrimetylamóniumhalogenidy, alkyltrimetylamóniumalkylsulfáty, dialkyldimetylamóniumhalogenidy a dialkyldimetylamóniumalkylsulfáty, a deriváty pyridínu a imidazolínu, najmä alkylpyridíniumhalogenidy.

Neiónové tenzidy zahŕňajú napríklad zlúčeniny vzorca (V), ďalej alkoxylyáty a najmä etoxylyáty, a neiónové tenzidy, najmä

- polyoxyetylénové estery mastných alkoholov, napríklad laurylalkoholpolyoxyetyléneteracetát,
- alkylpolyoxyetylénétery a alkylpolyoxypropylénétery, napríklad od izotridecylalkoholu, a polyoxyetylénétery mastných alkoholov; polyoxyetylénétery alkylarylalkoholov, napríklad oktylfenolpolyoxyetylénéter,
- 25 - alkoxylované živočíšne a/alebo rastlinné tuky a/alebo oleje, napríklad etoxylyáty kukuričného oleja, etoxylyáty ricínového oleja, etoxylyáty lojového tuku,
- glycerolestery, napríklad glycerolmonostearát,
- alkoxylyáty mastných alkoholov a alkoxylyáty oxoalkoholov, najmä typu RO-(R₁₉O)_x(R₂₀O)_yR₂₁, kde R₁₉ a R₂₀ navzájom nezávisle = C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ a R₂₁ = H, alebo C₁-C₁₂-alkyl, R = C₃-C₃₀-alkyl alebo C₆-C₃₀-alkenyl, x a y sú navzájom nezávisle 0 až 50, pričom nemôžu byť obe 0, napríklad izotridecylalkohol a oleylalkoholpolyoxyetylénéter,
- alkoxylyáty alkylfenolov, napríklad etoxylovaný izooktyl-, oktyl- alebo nonylfenol, a tributylfenolpolyoxyetylénéter,
- 35 - alkoxylyáty mastných amínov, alkoxylyáty amidov mastných kyselín a alkoxylyáty dietanolamidov mastných kyselín, najmä ich etoxylyáty,
- tenzidy na báze cukrov, estery sorbitolu ako napríklad sorbitanové estery mastných kyselín (sorbitan monooleát, sorbitan tristearát), polyoxyetylénosorbitanové estery mastných kyselín, alkylpolyglykozidy a M-alkylglukónamidy,
- 40 - alkylmetylsulfoxidy,
- alkyl dimetylfosfín oxidy, napríklad tetradecyldimetylfosfín oxid.

Amfotérne tenzidy zahŕňajú napríklad sulfobetáiny, karboxybetáiny a alkyl dimetylamín oxidy, napríklad tetradecyldimetylamín oxid.

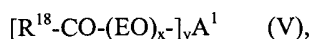
Polymérne tenzidy zahŕňajú napríklad di-, tri- a multiblokové polyméry typu (AB)_x, ABA a BAB, napríklad polystyrén blok polyetylén oxid, a AB hrebeňové polyméry, napríklad polymetakrylát comb polyetylén oxid.

Ďalšie tenzidy, ktoré tu treba uviesť ako príklad, sú perfluórové tenzidy, silikónové tenzidy, fosfolipidy ako napríklad lecitín alebo chemicky modifikované lecitíny, aminokyselinové tenzidy, napríklad N-lauroylglutamát, povrchovo aktívne homo- a kopolyméry, napríklad polyvinylpyrolidón, polyakrylové kyseliny vo forme svojich solí, polyvinylalkohol, polypropylén oxid, polyetylén oxid, maleínanhydrid/izobuténové kopolyméry a vinylpyrolidón/vinylacetátové kopolyméry.

Ak nie je uvedené inak, alkylové reťazce uvedených tenzidov sú lineárne alebo rozvetvené radikály majúce obyčajne 8 až 20 atómov uhlíka.

55 Ďalší tenzid pre zložku (f) je výhodne vybraný spomedzi neiónových tenzidov. Výhodné spomedzi týchto sú

(f1) neiónové tenzidy vzorca (V),



kde R^{18} je lineárny alebo rozvetvený, nasýtený alebo nenasýtený, nehydroxylovaný, monohydroxylovaný alebo dihydroxylovaný alifatický radikál majúci 8 až 30 atómov uhlíka, pričom súčet všetkých x je nula až 100, y je 1 až 7, A^1 je hydroxyl alebo alkoxy, ak y je 1, alebo A^1 je odvodené od polyolu, ak y je 2 až 7.

Sú to voliteľne etoxylované karboxylové kyseliny a estery mono- alebo polyfunkčných alkoholov (polyolov).

Radikál R^{18} je odvodený najmä zo zvyškov mastných kyselín, napríklad skôr uvedených, takže R^{18} je výhodne lineárny alebo rozvetvený, najmä raz alebo dvakrát rozvetvený, nasýtený alebo nenasýtený, najmä mono-, di- alebo trinenasýtený, voliteľne mono- alebo dihydroxylovaný alifatický radikál majúci 8 až 30, výhodne 12 až 24 a najmä 10 až 24 atómov uhlíka. Sem patrí najmä palmityl, stearyl, arachidyl, hexadecenyl, oleyl, linolyl, linolenyl, ricínoleyl, eikozanyl a mono- a dihydroxystearyl, z ktorých sú výhodné ricínoleyl a oleyl.

Ak sú neiónové tenzidy vzorca (V) etoxylované, súčet všetkých x dáva stredné etoxylačné číslo s hodnotou spravidla 3 až 100 a výhodne 5 až 50.

Ak je A^1 hydroxyl, $y = 1$ a stredné etoxylačné číslo je výhodne 5 až 50 a výhodne 15 až 40. Vhodné polyetoxyláty, ktoré treba spomenúť v tomto kontexte, sú najmä polyetoxyláty ricínového oleja a polyetoxyláty kyseliny olejovej.

Ak je A^1 voliteľne rozvetvený alkyloxyl majúci 1 až 4, výhodne 1 alebo 2 atómy uhlíka, $y = 1$ a stredné etoxylačné číslo je 3 až 100 a výhodne 20 až 50.

Ak je A^1 odvodené od polyolu s 3 až 7 a najmä 6 atómami uhlíka, hodnota $y = 2$ až 7 a výhodne 3 až 6. Tu sú y hydroxy vodíkové atómy radikálu A^1 nahradené v každom prípade jedným radikálom R^{18} -CO-(EO) $_x$, pričom je možné, aby dva alebo viacero radikálov R^{18} a dva alebo viac indexov x bolo rovnakých alebo rôznych. Výhodne sú dva alebo viaceré radikály R^{18} totožné, zatiaľ čo indexy x môžu byť rôzne a spravidla sa riadia normálnou distribúciou. Konkrétne A^1 je odvodené od cukrového alkoholu, napríklad sorbitolu alebo glycerolu. Výhodným významom A^1 je sorbitol. Ak je etoxylované, stredné etoxylačné číslo je 5 až 50 a výhodne 15 až 40. Látky, ktoré treba spomenúť v tomto kontexte, sú najmä zodpovedajúce polyetoxyleáty sorbitolu a poly(izo)stearáty sorbitolu.

Veľmi osobitne výhodné ako zložka (f1) sú polyetoxyláty ricínového oleja, polyetoxyleáty sorbitolu a ich zmesi.

Zložka (f) a najmä zložka (f1), ak je prítomná, spravidla tvorí od 0,5 do 30 % hmotnostných, výhodne od 1 do 25 % hmotnostných a s najväčšou výhodou od 5 do 15 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Podľa konkrétneho uskutočnenia predloženého vynálezu kompozície zahŕňajú aspoň jednu ďalšiu pomocnú látku ako zložku (g).

Zložka (g) môže mať celý rad účelov. Vhodné pomocné látky vyberie odborník všeobecne zvyčajnými metódami tak, aby vyhovovali požiadavkám.

Ďalšie pomocné látky sa napríklad vyberú spomedzi nasledujúcich:

(g1) vápenaté soli;

(g2) chelačné prostriedky;

(g3) močovina;

(g4) ďalšie rozpúšťadlá alebo riedidlá.

Vápenaté soli zahŕňajú soli anorganických a organických kyselín, najmä hydroxidy, dusičnany a halogenidy anorganických kyselín, alebo uhličitaný a sulfonáty organických karboxylových kyselín a sulfónových kyselín. Vápenaté soli sú výhodne rozpustné v homogénnej fáze.

Zložka (g1), ak je prítomná, spravidla tvorí od 0,1 do 7,5 % hmotnostných, výhodne od 0,2 do 5 % hmotnostných a s najväčšou výhodou od 0,4 do 3 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Výhodnými chelačnými prostriedkami sú zlúčeniny, ktoré tvoria komplexy s ťažkými kovmi a najmä s prechodnými kovmi, napríklad EDTA a jej deriváty.

Zložka (g2), ak je prítomná, spravidla tvorí od 0,001 do 0,5 % hmotnostných, výhodne od 0,005 do 0,2 % hmotnostných a s najväčšou výhodou od 0,01 do 0,1 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Zložka (g3), ak je prítomná, spravidla tvorí od 2 do 30 % hmotnostných, výhodne do 25 % hmotnostných a s najväčšou výhodou do 20 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Okrem vody môžu kompozície obsahovať ďalšie rozpúšťadlá rozpustných zložiek alebo riedidlá nerozpustných zložiek kompozície.

Látky, ktoré možno v zásade použiť, sú napríklad minerálne oleje, syntetické oleje a rastlinné a živočíšne oleje a tiež nízkomolekulové hydrofilné rozpúšťadlá, napríklad alkoholy, étery, ketóny a podobne.

Látky, ktoré treba spomenúť, sú na jednej strane aprotické alebo nepolárne rozpúšťadlá alebo riedidlá, napríklad frakcie minerálneho oleja stredného až vysokej teploty varu, napríklad petrolej a nafta, ďalej oleje uhoľného dechtu, uhľovodíky, kvapalné parafíny, napríklad C_8 - až C_{30} -uhľovodíky n - alebo izo-alkánových sérií alebo ich zmesi, voliteľne hydrogenované alebo čiastočne hydrogenované arómaty alebo alkylarómaty z benzenovej alebo naftalénovej série, napríklad aromatické alebo cykloalifatické C_7 - až C_{18} -uhľovodíkové zlúčeniny, estery alifatických alebo aromatických karboxylových kyselín alebo dikarboxylových kyselín, tu-

ky alebo oleje rastlinného alebo živočíšneho pôvodu, napríklad mono-, di- a triglyceridy, v čistej forme alebo ako zmes, napríklad vo forme olejových extraktov prírodných materiálov, napríklad olivový olej, sójový olej, slnečnicový olej, ricínový olej, olej zo sezamového semena, kukuričný olej, arašidový olej, repkový olej, ľanový olej, mandľový olej, ricínový olej, svetlicový olej, ich rafináty, napríklad ich hydrogenované alebo čiastočne hydrogenované produkty a/alebo ich estery, najmä metyl- a etylestery.

Príkladmi C₈- až C₃₀-uhl'ovodíkov n- alebo izoalkánovej série sú n- a izo-oktán, -dekán, -hexadekán, -oktadekán, -eikozán a výhodne uhl'ovodíkové zmesi, napríklad kvapalný parafín (ktorý v technickej čistote môže obsahovať až približne 5 % aromátov) a zmes C₁₈-C₂₄, ktorá je komerčne dostupná od firmy Texaco pod názvom Spraytex oil.

Aromatické alebo cykloalifatické C₇-C₁₈ uhl'ovodíkové zlúčeniny zahŕňajú najmä aromatické alebo cykloalifatické rozpúšťadlá zo série alkylaromátov. Tieto zlúčeniny môžu byť nehydrogenované, čiastočne hydrogenované alebo úplne hydrogenované. Také rozpúšťadlá zahŕňajú najmä mono-, di- alebo trialkylbenzény, mono-, di-, alebo trialkyl-substituované tetralíny a/alebo mono-, di-, tri- alebo tetraalkyl-substituované naftalény (alkyl je výhodne C₁-C₆-alkyl). Príkladmi takých rozpúšťadiel sú toluén, o-, m-, p-xylén, etylbenzén, izopropylbenzén, terc-butylbenzén a zmesi, napríklad produkty firmy Exxon predávané pod názvom Shellsol a Solvesso, napríklad Solvesso 100, 150 a 200.

Príkladmi vhodných monokarboxylových esterov sú olejové estery, najmä metyloleát a etyloleát, estery kyseliny laurovej, najmä 2-etylhexyllaurát, oktyllaurát a izopropylaurát, izopropylmyristát, estery kyseliny palmitovej, najmä 2-etylhexylpalmitát a izopropylpalmitát, estery kyseliny stearovej, najmä n-butylstearát a 2-etylhexyl 2-etylhexanoát.

Príkladmi vhodných dikarboxylových esterov sú estery kyseliny adipovej, najmä dimetyladipát, di-n-butyladipát, di-n-oktyladipát, di-izo-oktyladipát, tiež označovaný ako bis(2-etylhexyl)adipát, di-n-nonyladipát, di-izo-nonyladipát a ditridecyldipát; estery kyseliny jantárovej, najmä di-n-oktylsukcinát a di-izo-oktylsukcinát, a di(izo-nonyl)cyklohexán 1,2-dikarboxylát.

Opísané aprotické rozpúšťadlá alebo riedidlá spravidla tvoria menej ako 30 % hmotnostných, výhodne menej ako 20 % hmotnostných a s najväčšou výhodou menej ako 5 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Niektoré z týchto aprotických rozpúšťadiel alebo riedidiel majú pomocnú, konkrétne aktivitu zlepšujúcu funkciu. Toto platí najmä pre uvedené mono- a dikarboxylové kyseliny. V rámci tohto aspektu také pomocné látky tvoria ďalší prípravok (samostatný produkt) možno zmiešať s kompozíciami podľa vynálezu vo vhodnom čase, spravidla krátko pred aplikáciou.

Na druhej strane treba spomenúť protické alebo polárne rozpúšťadlá alebo riedidlá, napríklad C₂-C₈-monoalkoholy, napríklad etanol, propanol, izopropanol, butanol, izobutanol, terc-butanol, cyklohexanol a 2-etylhexanol, C₃-C₈-ketóny, napríklad dietylketón, t-butyl metylketón a cyklohexanón, a aprotické amíny, napríklad N-metyl- a N-oktylpyrolidón.

Opísané protické alebo polárne rozpúšťadlá alebo riedidlá spravidla tvoria menej ako 30 % hmotnostných, výhodne menej ako 20 % hmotnostných a s najväčšou výhodou menej ako 15 % hmotnostných celkovej hmotnosti kompozície.

Možno použiť aj inhibitory sedimentácie, najmä pre suspenzné koncentráty. Tieto slúžia najmä na reologickú stabilizáciu. Produkty, ktoré možno spomenúť konkrétne v tomto prípade, sú minerálne produkty, napríklad bentonity, talcity a hectority.

Ďalšie prísady, ktoré môžu byť užitočné, možno nájsť napríklad medzi roztokmi minerálnych solí, ktoré sa používajú na doplnenie nutričných a stopových prvkov, nefytotoxickými olejmi a olejovými koncentrátmi, prostriedkami proti unášaniu, odpeňovačmi, najmä silikónového typu, napríklad Silicon SL, ktorý je dostupný od firmy Wacker, a podobne.

Podľa konkrétneho uskutočnenia sa predložený vynález týka suspenzných koncentrátov obsahujúcich

(a) 10 až 70 % hmotnostných aspoň jednej aktívnej zložky vybranej zo skupiny, ktorú tvorí (a1) N,N,N-trimetyl-N- α -chlóretylamónium chlorid vzorca (Ia) a (a2) N,N-dimetylpiiperidínium chlorid vzorca (Ib);

(b) 10 až 60 % hmotnostných vody;

(c) 5 až 50 % hmotnostných aspoň jedného voliteľne zakončeného etylénoxid/propylénoxidového blokového kopolyméru vzorca (IVa);

(d) 5 až 40 % hmotnostných dusičnanu amónneho;

(e1) 0,5 až 30 % hmotnostných prohexadión-kalcia vzorca (IIa).

Toto uskutočnenie môže výhodne voliteľne zahŕňať jednu alebo viacero zložiek spomenutých neskôr:

(f1) 0,5 až 30 % hmotnostných aspoň jedného neiónového tenzidu vzorca (V), najmä polyetoxylovaný ester mastnej kyseliny a sorbitolu;

(g1) 0,1 až 7,5 % hmotnostných aspoň jednej vápenatej soli.

Kompozície podľa vynálezu možno pripraviť známym spôsobom. S týmto cieľom sa skombinujú aspoň niektoré zo zložiek. V tomto kontexte treba spomenúť, že možno použiť produkty, najmä komerčne dostupné produkty, ktorých zložky môžu prispieť rôznymi komponentmi. Napríklad konkrétny tenzid možno rozpuštiť

v aprotickom rozpúšťadle, takže tento produkt môže prispieť rôznymi komponentmi. Navyše možno s komerčne dostupnými produktmi zaviesť malé množstvá nežiaducich látok. Napríklad produkty na spracovanie za vzniku kompozícií podľa vynálezu sa vyberajú s prihliadnutím na čo najmenší obsah aniónov, ktoré môžu tvoriť slabo rozpustné soli s kationmi prítomnými v kompozíciách, napríklad amónnymi a najmä vápenatými iónmi. Ako zmes sa produkty po skombinovaní vo všeobecnosti intenzívne spolu miešajú, aby sa získala homogénna zmes a v prípade potreby sa melú, napríklad v prípade suspenzií.

Miešanie možno uskutočniť známym spôsobom, napríklad homogenizovaním pomocou vhodných zariadení, napríklad miešačiek KPG alebo magnetických miešadiel.

Aj mletie je postup, ktorý je známy sám osebe. Mlecie prvky, ktoré možno použiť, sú sklené mlecie prvky alebo iné minerálne alebo kovové mlecie prvky, spravidla s veľkosťou 0,1 - 30 mm a najmä 0,6 - 2 mm. Zmes sa spravidla melie, kým sa nedosiahne požadovaná veľkosť častíc.

Vo všeobecnosti možno mletie uskutočniť ako cirkulačnú operáciu, t. j. SC sa cirkuluje čerpaním alebo ako priebežná operácia, t. j. SC várka sa úplne a opakovane prečerpáva alebo pretláča cez mlyn.

Mletie možno uskutočniť konvenčnými guľovými mlynni, perličkovými mlynni alebo miešacími mlynni, napríklad v mlyne Dyno (Bachofen), s veľkosťami várok napríklad 0,5 až 1 liter v operácii, ktorá je známa ako prietoková operácia. Po niekoľkých - spravidla 4 až 6 - cykloch (čerpanie suspenzie cez mlyn pomocou valčekového čerpadla) sa dosahujú stredné veľkosti častíc od 0,5 do 10 µm podľa vyhodnotenia pod mikroskopom.

Podľa konkrétneho uskutočnenia sa predložený vynález týka postupu na prípravu kompozície kombináciou zložiek, pričom sa použije zmes dusičnanu amónneho a uhličitanu vápenatého. Tento postup má nielen tú výhodu, že možno použiť konvenčné a/alebo komerčne dostupné granuly hnojív, ale že súčasne prispieva k zložke (g1). Zmesi obsahujúce dusičnan amónny a uhličitan vápenatý, najmä zmesi hnojív, ktoré sa výhodne používajú, sú tie, v ktorých uhličitan vápenatý tvorí 0,5 až 7,5 % hmotnostných, výhodne 1 až 5 % hmotnostných a s najväčšou výhodou 2 až 4 % hmotnostných celkovej hmotnosti zmesi. Aspoň časť uhličitanu vápenatého výhodne zreaguje s kyselinou, keď sa uskutočňuje tento postup. Výsledkom je zodpovedajúca vápenatá soľ, ktorá prispieva k zložke (g1). Je výhodné použiť kyselinu v mierne substechiometrickom množstve alebo v ekvivalentnom množstve vzhľadom na uhličitan vápenatý, napríklad približne 0,8 až 1 molárny ekvivalent.

Predložený vynález sa týka aj použitia kompozícií podľa vynálezu ako bioregulatorov pre rad rôznych možných použití, napríklad v rastlinnej výrobe, poľnohospodárstve a záhradníctve.

Bioregulačné aktívne zložky môžu napríklad ovplyvňovať rast rastlín (rastové regulátory). Možno ovplyvniť prakticky všetky vývojové štádiá rastliny.

Možno napríklad značne ovplyvniť vegetatívny rast rastlín, čo sa prejavuje najmä v zníženom pozdĺžnom raste. Ošetrované rastliny vzhľadom na to vykazujú zakrpatený rast; okrem toho farba listov je tmavšia. V praxi je výhodná znížená intenzita rastu tráv na krajniciach, živých plotoch, brehoch tokov a na trávnikoch v parkoch, na športových plochách a záhradách, ozdobných trávnikoch a letiskách, takže možno znížiť pracne a drahé kosenie trávy.

Ekonomicky zaujímavá je aj znížená políhavosť plodín, ktoré sú citlivé na políhanie, napríklad obilniny, kukurica a slnečnice. Skratenie a zosilnenie stonky, ktoré spôsobuje tento postup, znižuje alebo eliminuje nebezpečenstvo políhania (ohýbania) rastlín za priaznivých poveternostných podmienok pred žatvou. Dôležité je tiež použitie rastových regulátorov na inhibíciu pozdĺžneho rastu sa modifikovanie procesu zrenia v priebehu času pri bavlně. To umožňuje úplnú mechanickú žatvu tejto kultúrnej rastliny. Pri ovocných a iných stromoch možno použitím rastových regulátorov ušetriť náklady na prerezávanie. Navyše sa možno pomocou rastových regulátorov vyhnúť dvojročnej periodicite plodenia ovocných stromov. Pomocou rastových regulátorov je tiež možné zvýšiť alebo inhibovať laterálne vetvenie rastlín. To je zaujímavé, keď treba inhibovať tvorbu laterálnych výhonkov (vlkov) v prospech rastu listov, napríklad v prípade tabakových rastlín.

Pomocou rastových regulátorov je tiež možné značne zvýšiť odolnosť proti mrazu, napríklad v prípade zimnej repky olejnej. Tu sa inhibuje pozdĺžny rast a vývoj prihustého olistenia alebo rastlinnej biomasy (ktorá je potom osobitne citlivá na mráz). Na druhej strane sa mladé rastliny repky olejnej zachovávajú vo vegetatívnom rozvoji po vysiatí a pred príchodom zimných mrazov napriek priaznivým rastovým podmienkam. Takto sa eliminuje aj riziko poškodenia mrazom na tých rastlinách, ktoré majú tendenciu predčasne prekonať inhibíciu kvitnutia a vstúpiť do generatívnej fázy. Aj pri iných plodinách, napríklad pri ozimínach, je výhodné, keď je odnožovanie porastov dobré na jeseň vďaka ošetrovaniu rastovými regulátormi, zatiaľ čo porasty nie sú príliš bujné pri nástupe zimy. Takto možno predísť zvýšenej citlivosti na mráz a - vďaka relatívne nízkemu olisteniu rastlinnej biomasy - ataku rôznych chorôb (napríklad plesňových chorôb). Navyše inhibícia vegetatívneho rastu umožňuje pri mnohých kultúrnych rastlinách väčšiu hustotu rastlín na pôde, takže možno dosiahnuť vyššie výnosy vzhľadom na plochu pôdy.

Pomocou rastových regulátorov možno tiež dosiahnuť zvýšené výťažky rastlinných častí a tiež rastlinných zložiek. Takto je napríklad možné aj indukovať rast väčších množstiev pukov, kvetov, listov, plodov, jadier, koreňov a hlúz, zvýšiť obsah cukru v cukrovej repe, cukrovej trstine a citrusových plodoch, zvýšiť

obsah proteínov v obilninách alebo sóji alebo stimulovať kaučukovníky, aby sa získal zvýšený tok latexu. V tomto kontexte môžu aktívne zložky viesť k zvýšeným výnosom zapojením sa do metabolizmu rastlín alebo podporou alebo inhibíciou vegetatívneho a/alebo generatívneho rastu. Pomocou regulátorov rastu rastlín možno nakoniec dosiahnuť nielen skrátené alebo predĺžené vývojové štádiá, ale aj urýchlené alebo oneskorené zrenie zberaných rastlinných častí pred zberom alebo po ňom.

Hospodársky zaujímavý je napríklad aj uľahčený zber, ktorý je umožnený skoncentrovaním dehiscencie alebo zníženej adhézie na strom v priebehu určitého času v prípade citrusových plodov, olív alebo iných druhov a variet jadrového ovocia, kôstkovitého ovocia a orechov. Ten istý mechanizmus, teda podpora tvorby zhadzovacieho tkaniva medzi ovocím a listom a výhonkovou časťou rastliny, je tiež podstatný pri ľahko kontrolovateľnej defoliácii užitočných rastlín, napríklad bavlny.

Navyše možno pomocou rastových regulátorov znížiť spotrebu vody rastlinami. Toto je osobitne významné pre poľnohospodárske oblasti, ktoré treba umelo zavlažovať, čo je veľmi drahé, napríklad v aridných alebo semiaridných oblastiach. Pomocou rastových regulátorov možno znížiť intenzitu zavlažovania a zvýšiť ekonomickosť hospodárenia. Pod účinkom rastových regulátorov je lepšie využitie existujúcej vody, keďže sa medzi iným znižuje stupeň otvorenia priechodov, tvorí sa hrubšia epiderma a kutikula, zlepšuje sa penetrácia koreňov do pôdy, znižuje sa transpirujúca plocha listu, alebo sa priaznivo ovplyvňuje mikroklima v poraste kultúrnej rastliny kompaktnjším rastom.

Kompozície podľa vynálezu sa používajú najmä ako bioregulátory vo výrobe obilnín a najmä pre pšenicu, jačmeň, ovos a raž alebo kukuricu a ryžu.

S týmto cieľom sa kompozície podľa vynálezu pred použitím konvertujú zvyčajným spôsobom riedením na formu, ktorá je vhodná na aplikáciu. Výhodné je riedenie vodou alebo aprotickými rozpúšťadlami, napríklad metódou miešania v nádrži. Výhodné je použitie vo forme postrekovej zmesi. Aplikácia sa spravidla uskutočňuje pred vzídením alebo po vzídení.

Pre zvyčajnú nádržovú postrekovú zmes sa 0,2 až 5,0, výhodne 0,3 až 3,0 a s najväčšou výhodou 0,35 až 2,0 l kompozície podľa vynálezu zriedi vodou na 50 až 2 000 l a výhodne 100 až 1 000 l (na hektár). V prípade potreby sa do nádržovej postrekovej zmesi pridá od 0,1 % hmotnostného až 5 % hmotnostných (vzhľadom na postrekovú zmes) ďalších aniónových, kationových alebo neiónových tenzidov, pomocných látok, polymérov a/alebo skôr uvedených iných herbicídne aktívnych zložiek. Príklady látok pre také tenzidy a ďalšie pomocné látky už boli opísané. Látky, ktoré treba spomenúť osobitne, sú škrob a škrobové deriváty, napríklad karboxyl- a sulfo-škrob (Nu-Film od firmy Union Carbide) a natieracie prostriedky a plnivá, napríklad Vapor Guard od firmy Miller Chemical & Fertilizer Corp.

Na účely predloženej vynálezu pojmy ako alkyl, alkoxy a podobne zahŕňajú lineárne alebo rozvetvené uhl'ovodíkové skupiny ako metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, sek-butyl, t-butyl, n-pentyl, n-hexyl, n-oktyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, izo-nonyl, n-decyl, izo-decyl, n-undecyl, izo-undecyl, n-dodecyl, izo-dodecyl, n-tridecyl, izo-tridecyl, stearyl, n-eikozyl, výhodne majúce - pokiaľ nie je uvedené inak - 1 až 8, výhodne 1 až 6 a s najväčšou výhodou 1 až 4 atómy uhlíka v prípade radikálov s krátkym reťazcom a 6 až 30, výhodne 8 až 24 a s najväčšou výhodou 12 až 24 atómov uhlíka v prípade radikálov s dlhým reťazcom.

Pojem „cykloalkyl“ zahŕňa mono- alebo bicyklické nasýtené uhl'ovodíkové skupiny, ktoré sú voliteľne mono-, di- alebo trisubstituované skupinou C₁-C₄-alkyl, napríklad cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl a najmä cyklohexyl a podobne, výhodne majúce - pokiaľ nie je uvedené inak - 3 až 10, výhodne 3 až 6 a s osobitnou výhodou 6 atómov uhlíka. Uvedené platí analogicky na „cykloalkylén“ ako zodpovedajúci dvojvalentný radikál, z ktorých sú výhodné cykloalk-1-ylény.

Pojem „alkenyl“ zahŕňa lineárne alebo rozvetvené nenasýtené uhl'ovodíkové skupiny, ktoré majú výhodne jednu, dve alebo tri dvojité väzby, napríklad etenyl, prop-2-en-1-yl, oleyl a podobne, výhodne majúce - pokiaľ nie je uvedené inak - 3 až 8, výhodne 2 až 6 a s najväčšou výhodou 2 až 4 atómy uhlíka v prípade radikálov s krátkym reťazcom a 6 až 30, výhodne 8 až 24 a s najväčšou výhodou 12 až 24 atómov uhlíka v prípade radikálov s dlhým reťazcom.

Pojem „alkylén“ zahŕňa lineárne alebo rozvetvené dvojvalentné radikály ako metylén, et-1,1-ylén, et-1,2-ylén, prop-1,1-ylén, prop-1,2-ylén, prop-1,3-ylén, prop-2,2-ylén, but-1,1-ylén, but-1,2-ylén, but-1,3-ylén, but-1,4-ylén, but-2,2-ylén, 2-metylprop-1,3-ylén, pent-1,1-ylén, pent-1,2-ylén, pent-1,3-ylén, pent-1,4-ylén, pent-1,5-ylén, pent-2,2-ylén, pent-2,3-ylén, pent-2,4-ylén, pent-3,3-ylén, 1-metylbut-1,4-ylén, 2-metylbut-1,4-ylén, a podobne, majúce výhodne - pokiaľ nie je uvedené inak - 2 až 18, výhodne 2 až 10 a s osobitnou výhodou 2 až 6 atómov uhlíka.

Pojem „halogén“ výhodne predstavuje fluór, chlór, bróm a jód, výhodne fluór a s osobitnou výhodou chlór.

Vynález je teraz podrobnejšie ilustrovaný na nasledujúcich príkladoch:

Príklady uskutočnenia vynálezu

Referenčný príklad 1: SL prípravky

- 5 SL prípravky opísané v príkladoch sa pripravujú zmiešaním rôznych zložiek pomocou magnetického miešadla. Aktívna zložka - chlormequat chlorid, ďalej v skratke CCC (chlórcholín chlorid), sa použil ako vodný koncentrát aktívnej zložky s 750 g/l CCC. Mepiquat chlorid, ďalej v skratke MQC, sa používa ako vodný koncentrát aktívnej zložky so 610 g/l MQC.

Referenčný príklad 2: SC prípravky

- 10 Pri príprave SC prípravkov opísaných v príkladoch sa ku koncentrátom aktívnej zložky pridávajú vhodné množstvá dusičnanu amónneho a 50 g vody. Dusičnan amónny sa rozpúšťa s miešaním. Potom sa postupne pridávajú ďalšie zložky uvedené v každom prípade, vmieša sa prohexadión-kalcium, kým aktívna zložka nedosiahne 50 g/l, a zmes sa doplní do 1 l vodou (približne 50 ml).

- 15 Zmes sa potom podrobí piatim cyklom mletia v 0,5 l stolnom mlyne Dyno použitím 1 mm sklenených perličiek, pri nastavení chladenia na 15 °C a najviac 25 °C na bode výstupu produktu (valčekové čerpadlo na 5 l/h), kým približne 80 % častíc nemá veľkosť menej ako 2 mm. Nakoniec sa primieša odpeňovač Silikon SRE do koncentrácie 1,0 g/l.

Príklady 1 až 45: SL prípravky

- 20 Použitím postupu prípravy z referenčného príkladu 1 sa pripravujú SL prípravky podľa tabuliek 1 a 2 nižšie (príklady 1 až 45).

Tabuľka 1: Aktívne zložky a pomocné látky konkrétnych SL prípravkov sú uvedené ako [názov/diely], ak nie je uvedené inak

Pr.	Zložka			
	(a)	(b)	(c)	(d) alebo NH ₄ ⁺ X
1	CCC/3,5	PE 6400/1,5	1,82 (26,7%)	-
2	CCC/3,5	PE 6400/1,5	2,32 (31,7%)	-
3	CCC/3,5	PE 6400/1,5	2,82 (36,1%)	-
4	CCC/3,5	PE 6400/1,5	3,32 (39,1%)	-
5	CCC/3,5	PE 6400/1,5	3,82 (43,3%)	-
6	CCC/3,5	PE 6400/1,5	4,22 (45,8%)	-
7	CCC/3,5	PE 6400/1,5	4,72 (48,6%)	-
8	CCC/3,5	PE 6400/1,5	1,82 (20,6%)	NH ₄ NO ₃ /2,0
9	CCC/3,5	PE 6400/1,5	2,32 (24,9%)	NH ₄ NO ₃ /2,0
10	CCC/3,5	PE 6400/1,5	2,82 (28,7%)	NH ₄ NO ₃ /2,0
11	CCC/3,5	PE 6400/1,5	3,32 (32,2%)	NH ₄ NO ₃ /2,0
12	CCC/3,5	PE 6400/1,5	3,82 (35,3%)	NH ₄ NO ₃ /2,0
13	CCC/3,5	PE 6400/1,5	4,22 (37,6%)	NH ₄ NO ₃ /2,0
14	CCC/3,5	PE 6400/1,5	4,72 (40,3%)	NH ₄ NO ₃ /2,0
15	CCC/2	PE 6400/1,5	4,2	NH ₄ NO ₃ /2,0
16	CCC/2	PE 6400/1,5	4,2	NH ₄ HCOO/2,0
17	CCC/2	PE 6400/1,5	4,2	NH ₄ Cl/2,0
18	CCC/2	PE 6400/1,5	4,2	(NH ₄) ₂ SO ₄ /2,0
19	CCC/2	PE 6400/1,5	4,2	(NH ₄) ₃ PO ₄ /2,0
20	CCC/2	PE 6400/1,5	4,2	(NH ₄) ₃ citrát/2,0
21	CCC/2	PE 6400/1,5	4,2	NH ₄ CH ₃ COO/2,0
22	CCC/2	PE 6800/1,5	4,2	NH ₄ NO ₃ /2,0
23	CCC/2	PE 6800/1,5	4,2	NH ₄ HCOO/2,0
24	CCC/2	PE 6800/1,5	4,2	NH ₄ Cl/2,0
25	CCC/2	PE 6800/1,5	4,2	(NH ₄) ₂ SO ₄ /2,0
26	CCC/2	PE 6800/1,5	4,2	(NH ₄) ₃ PO ₄ /2,0
27	CCC/2	PE 6800/1,5	4,2	(NH ₄) ₃ citrát/2,0
28	CCC/2	PE 6800/1,5	4,2	NH ₄ CH ₃ COO/2,0
29	CCC/2	PE 10500/1,5	4,2	NH ₄ NO ₃ /2,0
30	CCC/2	PE 10500/1,5	4,2	(NH ₄) ₃ PO ₄ /2,0
31	CCC/2	PE 10500/1,5	4,2	(NH ₄) ₃ citrát/2,0

Príklady 1 až 7 ukazujú, že zmesi, ktoré sú 2-fázové pri nižších obsahoch vody, podliehajú prechodu na 1-fázové zmesi len od relatívne vysokého obsahu vody 45 % a viac. Ale aj tieto 1-fázové zmesi sú kalné a pri dlhšom skladovaní podliehajú prechodu na 2-fázové systémy.

5 Zodpovedajúce príklady 8 až 14 ukazujú, že keď sa pridá dusičnan amónny, získavajú sa 1-fázové homogénne systémy, už keď je obsah vody podstatne nižší. Zatiaľ čo sa podľa príkladov 8 a 9 ešte pozoruje zrážanie chloridu amónneho a systémy sú vysoko viskózne alebo pastovité, v príkladoch 10 až 14 sa získavajú viskózne systémy alebo systémy s nízkou viskozitou s rastúcim obsahom vody. Napríklad viskozity príkladov 10 až 12 sú približne 680, 168 a 45 mPas.

10 Naproti tomu príklady 16 až 21, 23 až 28, 30 a 31 ukazujú, že s amónnymi soľami inými ako dusičnan amónny sa získavajú 2-fázové systémy, zatiaľ čo pridanie dusičnanu amónneho podľa príkladov 15, 22 a 29 vedie k 1-fázovým a najmä tekutým systémom za inak identických podmienok.

15 Bez pridania dusičnanu sodného nemožno dosiahnuť 1-fázové systémy, ani keď sa použijú ďalšie povrchovo aktívne zlúčeniny, napríklad (glycerolové) etoxyláty mastných kyselín, alkylglykozidy alebo polyetoxylované sorbitolové estery poly-mastných kyselín v príkladoch 32 až 38 nižšie spoločne s EO/PO blokovými kopolymérmi podľa vynálezu. Pridaním dusičnanu amónneho však presne tieto zmesi možno skonvertovať na 1-fázové systémy (porovnajcie príklady 39 až 45).

Tabuľka 2: Aktívne zložky a pomocné látky konkrétnych SL prípravkov sú uvedené ako [názov/diely], ak nie je uvedené inak

Pr.	Zložka				
	(a)	(b)	(c)	(d)	(f)
32	MQC/5,12	PE 6400/1,0	1,1	-	WO-CE/0,5 AG 6202/0,5 G 1086/0,5
33	MQC/5,12	PE 6400/1,0	1,0	-	WO-CE/0,5 AG 6202/0,5 G 1086/0,5
34	MQC/5,12	PE 6400/1,5	1,35	-	G 1086/0,75
35	MQC/5,12	PE 6400/1,5	1,25	-	G 1086/0,75
36	MQC/5,12	PE 6400/1,5	1,25	-	G 1049/0,75
37	MQC/5,12	PE 6400/1,5	0,76	-	ELP/0,75 AG 6202/0,5
38	MQC/5,12	PE 6400/1,5	1,25	-	HE/0,75
39	MQC/5,12	PE 6400/1,0	1,1	NH ₄ NO ₃ /2,0	WO-CE/0,5 AG 6202/0,5 G 1086/0,5
40	MQC/5,12	PE 6400/1,0	1,0	NH ₄ NO ₃ /2,0	WO-CE/0,5 AG 6202/0,5 G 1086/0,5
41	MQC/5,12	PE 6400/1,5	1,35	NH ₄ NO ₃ /2,0	G 1086/0,75
42	MQC/5,12	PE 6400/1,5	1,25	NH ₄ NO ₃ /2,0	G 1086/0,75
43	MQC/5,12	PE 6400/1,5	1,25	NH ₄ NO ₃ /2,0	G 1049/0,75
44	MQC/5,12	PE 6400/1,5	0,76	NH ₄ NO ₃ /2,0	ELP/0,75 AG 6202/0,5
45	MQC/5,12	PE 6400/1,5	1,25	NH ₄ NO ₃ /2,0	HE/0,75

20

Príklady 46 až 52: SC prípravky

Použitím postupu prípravy z referenčného príkladu 2 sa pripravujú SC prípravky podľa tabuľky 3 uvedenej nižšie (príklady 46 až 52).

25

Tabuľka 3: Aktívne zložky a pomocné látky konkrétnych SC prípravkov sú uvedené ako [názov (g/l)], ak nie je uvedené inak

Pr.	Zložka						
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
46	MQC (300)	PE 6400 (100)	ad 11	NH ₄ NO ₃ (200)	PC (50)	WO-CE (50) AG 6202 (50) G 1086 (50)	-
47	MQC (300)	PE 6400 (100)	ad 11	NH ₄ NO ₃ (200)	PC (50)	WO-CE (50) AG 6202 (50)	CaCl ₂ (10)

Pr.	Zložka						
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
						G 1086 (50)	
48	MQC (300)	PE 6400 (150)	ad 11	NH ₄ NO ₃ (200)	PC (50)	G 1086 (75)	
49	MQC (300)	PE 6400 (150)	ad 11	NH ₄ NO ₃ (200)	PC (50)	G 1086 (75)	CaCl ₂ (10)
50	MQC (300)	PE 6400 (150)	ad 11	NH ₄ NO ₃ (200)	PC (50)	G 1049 (75)	CaCl ₂ (10)
51	MQC (300)	PE 6400 (150)	ad 11	NH ₄ NO ₃ (200)	PC (50)	ELP (75) AG 6202 (50)	CaCl ₂ (10)
52	MQC (300)	PE 6400 (150)	ad 11	NH ₄ NO ₃ (200)	PC (50)	HE (75)	CaCl ₂ (10)

Fyzikálne vlastnosti: stabilita

- 5 Stabilita suspenzných koncentrátov (príklady 46 až 52) sa hodnotí v rýchlom teste skladovania. S týmto cieľom sa vzorky skladujú 14 dní v zatavených sklenených nádobách pri 54 °C. Potom sa určí koncentrácia aktívnej zložky. Táto hodnota vo vzťahu k pôvodnému obsahu aktívnej zložky je mierou pre stabilitu suspenzného koncentráту.

Tabuľka 5: Stabilita SC prípravkov

Pr.	Zvyškový obsah aktívnej zložky v % vzhľadom na východiskové množstvo	
	MQC	PC
46	99,2	96,7
47	100	97,5
48	100	96,9
49	98,4	98,2
50	99,4	100
51	98,9	97,2
52	100	96,5

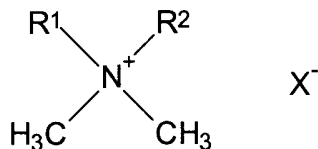
- 10 SC prípravky opísané v príkladoch 46 až 52, ktoré sú založené na homogénnej fáze, boli fyzikálne a emulzne bezchybné a homogénne pred skladovaním počas 14 dní pri 54 °C aj po ňom. Stabilita počas skladovania, ktorá sa hodnotila na báze rozkladu dvoch aktívnych zložiek, bola uspokojivá vo všetkých prípadoch so zvyškovým obsahom aktívnej zložky najmenej 95 %. Pridanie chloridu vápenatého viedlo k ďalšej stabilizácii prohexadión-kalcia.
- 15 Aktívne zložky a pomocné látky použité v uvedených príkladoch sú ilustrované v nasledujúcej tabuľke 4.

Tabuľka 4:

Názov (skratka)	Štruktúrny typ/surovina	Výrobca
Zložka (a)		
CCC	Chlórcholín chlorid, chlormequat chlorid	BASF AG
MQC	Mepiquat chlorid	BASF AG
PC	Prohexadión-kalcium	BASF AG/Kumiai
Zložka (b)		
Pluronic PE 6400	EO/PO blokový kopolymér; 40 % hmotnostných EO; 2900	BASF
Pluronic PE 6800	EO/PO blokový kopolymér; 80 % hmotnostných EO; 8000	BASF
Pluronic PE 10500	EO/PO blokový kopolymér; 50 % hmotnostných EO; 6500	BASF
Zložka (f)		
Cremonophor WO-CE 5115	Olejl glyceroléter etoxylát; CAS-No. 104376-61-6	BASF
Emulan ELP	Ricínový olej x 11 EO	BASF
AG 6202	2-Etylhexylglukozid	Witco
Atlas G 1086	Polyoxyetylén sorbitol hexaoleát	Uniqema
Atlas G 1049	Polyoxyetylén sorbitol heptaizostearát	Uniqema
Glycerox HE	Ester mastnej kyseliny z kokosových orechov a etoxylovaného glycerolu; CAS-No. 68553-03-7	Croda

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kompozícia na báze homogénnej fázy, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že zahŕňa (a) aspoň jednu účinnú zložku vzorca (I)



5 (I),

kde R^1 , R^2 a X majú nasledujúce významy:

R^1 je C_1 - C_4 -alkyl;

R^2 je C_1 - C_4 -alkyl, cyklopentenyl, halo- C_1 - C_6 -alkyl; alebo R^1 a R^2 sú spolu radikál $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-}$, $-(\text{CH}_2)_2-$ alebo $-(\text{CH}_2)\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)-NH-}$;

10 X je aniónová skupina;

(b) vodu;

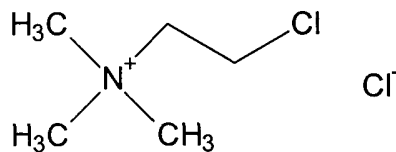
(c) aspoň jeden voliteľne zakončený etylénoxid/propylénoxidový blokový kopolymér;

(d) dusičnan amónny.

2. Kompozícia podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že homogénna fáza má hustotu najmenej 1,04 g/l a výhodne najmenej 1,07 g/l.

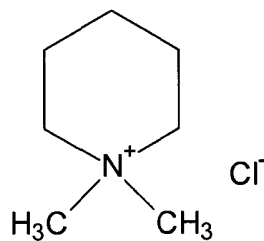
3. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že aktívna zložka vzorca (I) je vybraná spomedzi nasledujúcich:

(a1) N,N,N-trimetyl-N- α -chlóretylamónium chlorid vzorca (Ia),



(Ia),

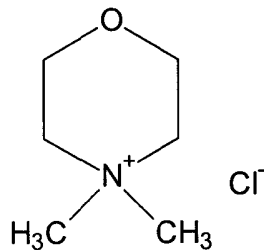
20 (a2) N,N-dimetylpiperidínium chlorid vzorca (Ib),



(Ib)

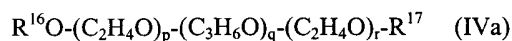
a

(a3) N,N-dimetylmorfolínium chlorid vzorca (Ic)



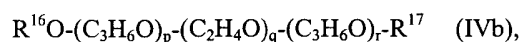
(Ic).

25 4. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že voliteľne zakončený etylénoxid/propylénoxidový blokový kopolymér je vybraný spomedzi polymérov vzorca (IVa)



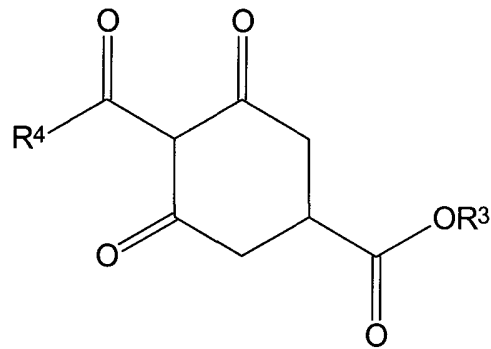
30

alebo polymérov vzorca (IVb)



kde p, q, r navzájom nezávisle zodpovedajú hodnote v rozmedzí od 3 do 250, výhodne od 5 do 200 a s najväčšou výhodou od 10 do 150 a R^{16} , R^{17} sú navzájom nezávisle vodík alebo C_1 - C_4 -alkyl a C_1 - C_4 -alkyl-CO.

- 5 5. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že zahŕňa
 (e) aspoň jeden ďalší bioregulátor.
 6. Kompozícia podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že zahŕňa
 (e1) aspoň jednu účinnú zložku vzorca (II)



(II),

10 kde R^3 a R^4 majú nasledujúci význam:

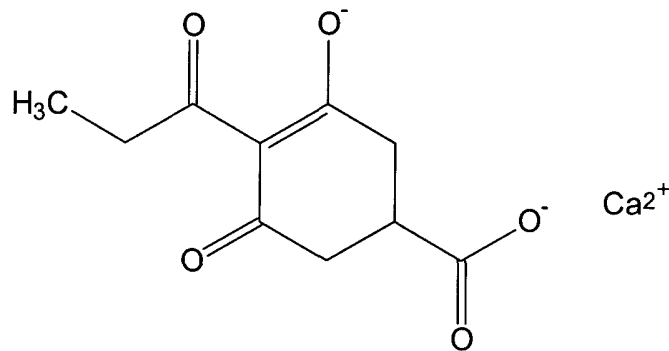
R^3 je vodík, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkyl- S - C_1 - C_4 -alkyl, fenyľ, substituovaný fenyľ;

R^4 je C_1 - C_4 -alkyl, C_3 - C_6 -cykloalkyl, benzyl, substituovaný benzyl, fenetyl, fenoxymetyl, 2-tienylmetyl, C_1 - C_4 -alkoxymetyl, C_1 - C_4 -alkyltiometyl;

15 alebo jej poľnohospodársky užitočnú soľ.

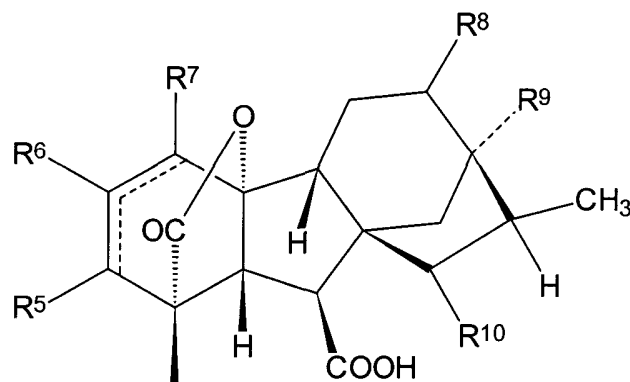
7. Kompozícia podľa nároku 6, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že radikál R^4 predstavuje etyl a radikál R^3 predstavuje vodík, C_1 - C_4 -alkyl alebo poľnohospodársky užitočný kation.

8. Kompozícia podľa nároku 7, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že aktívna zložka vzorca (II) je prohexadión-kalcium vzorca (IIa)



(IIa).

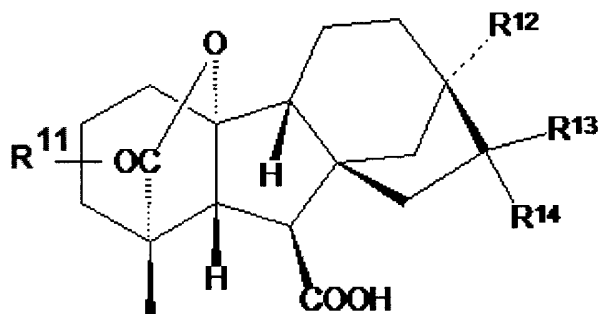
- 20 9. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 5 až 8, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že zahŕňa
 (e2) aspoň jednu účinnú zložku vzorca (IIIa)



(IIIa),

kde radikály R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 a R^{10} sú navzájom nezávisle vodík alebo hydroxyl a prerušovaná čiara označuje voliteľnú dvojitú väzbu buď medzi atómami uhlíka v polohách 1 a 2 alebo medzi atómami uhlíka v polohách 2 a 3;

a/alebo aspoň jednu účinnú zložku vzorca (IIIb)



5

(IIIb),

kde R^{11} indikuje, že kruh A (i) nemá žiadnu ďalšiu funkčialitu, alebo (ii) má 1,2-dvojitú väzbu alebo 2,3-dvojitú väzbu alebo (iii) má OH, F, Cl alebo Br v polohe 3α alebo 3β , pričom je možné, aby 1,2-dvojitá väzba bola prítomná alebo nie, alebo (iv) má OH, F, Cl alebo Br v polohe 1α alebo 1β , pričom je možné, aby 2,3-dvojitá väzba bola prítomná alebo nie;

10

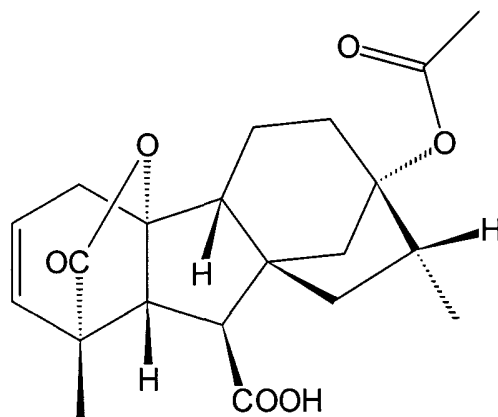
R^{12} je H alebo OH, $OC(=O)R^{15}$ alebo OR^{15} ;

R^{13} , R^{14} sú navzájom nezávisle H, F, Cl, Br, C_1 - C_6 -alkyl, C_2 - C_6 -alkenyl, C_3 - C_6 -cykloalkyl alebo CH_2X , kde X je F, Cl alebo Br;

R^{15} je C_1 - C_6 -alkyl.

15

10. Kompozícia podľa nároku 9, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že aktívna zložka vzorca (IIIb) je exo-16,17-dihydro-GA5-13-acetát vzorca (IIIc)



(IIIc).

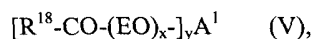
11. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že zahŕňa

(f) aspoň jeden ďalší tenzid.

20

12. Kompozícia podľa nároku 11, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že tenzid je vybraný spomedzi nasledujúcich:

(f1) neiónové tenzidy vzorca (V),



25

kde R^{18} je lineárny alebo rozvetvený, nasýtený alebo nenasýtený, nehydroxylovaný, monohydroxylovaný alebo dihydroxylovaný alifatický radikál majúci 8 až 30 atómov uhlíka, pričom súčet všetkých x je nula až 100, y je 1 až 7, A^1 je hydroxyl alebo C_1 - C_4 -alkoxy, ak y je 1, alebo A^1 je odvodené od C_3 - C_7 -polyolu, ak y je 2 až 7.

30

13. Kompozícia podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že zložka (f1) je vybraná spomedzi polyetoxylátov ricínového oleja, polyetoxylátov sorbitolu, polyetoxizostearátov sorbitolu a ich zmesi.

14. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že zahŕňa

(g) aspoň jednu ďalšiu pomocnú látku vybranú spomedzi nasledujúcich:

(g1) vápenaté soli,

5 (g2) chelačné prostriedky,

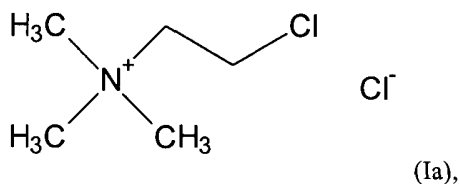
(g3) močovina,

(g4) ďalšie rozpúšťadlá alebo riedidlá.

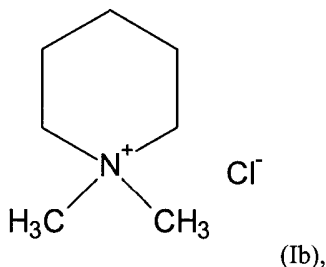
15. Kompozícia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že zahŕňa

(a) 10 až 70 % hmotnostných aspoň jednej účinnej zložky vzorcov (Ia) a/alebo (Ib)

10 (a1) N,N,N-trimetyl-N- α -chlóretylamónium chlorid vzorca (Ia),

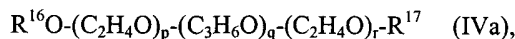


(a2) N,N-dimetylpiridínium chlorid vzorca (Ib),



(b) 10 až 60 % hmotnostných vody;

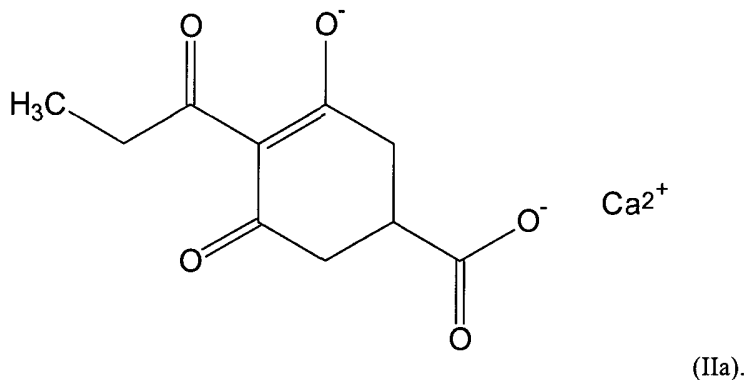
15 (c) 5 až 50 % hmotnostných aspoň jedného voliteľne zakončeného etylénoxid/propylénoxidového blokového kopolyméru vzorca (IVa);



20 kde p, q, r, R¹⁶ a R¹⁷ majú význam podľa nároku 8;

(d) 5 až 40 % hmotnostných dusičnanu amónneho; a

(e1) 0,5 až 30 % hmotnostných aktívnej zložky vzorca (IIa)



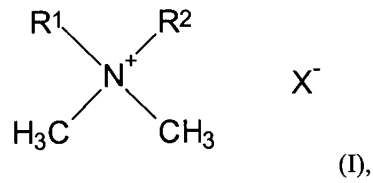
25 16. Spôsob prípravy kompozície podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov kombináciou zložiek, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa použije zmes dusičnanu amónneho a uhličitanu vápenatého.

17. Spôsob prípravy kompozície podľa nároku 16, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa použijú granuly hnojiva.

18. Spôsob podľa nároku 16, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že aspoň časť uhličitanu vápenatého zreaguje s kyselinou.

30 19. Použitie dusičnanu amónneho na homogenizáciu zmesi zahŕňajúcej

(a) aspoň jednu účinnú zložku vzorca (I)



kde R^1 , R^2 a X majú význam podľa nároku 1;

(b) voľu;

(c) aspoň jeden voliteľne zakončený etylénoxid/propylénoxidový blokový kopolymér.

5 20. Použitie kompozície podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov ako bioregulátora v rastlinnej výrobe, v poľnohospodárstve a v záhradníctve.

10

Koniec dokumentu