



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 100526

(13) C2

(51) МПК

A01C 1/06 (2006.01)

A01N 25/24 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

|   |                                  |  |   |
|---|----------------------------------|--|---|
| (21) Номер заявки:  | а 2010 02971                     | (72) Винахідник(и):                                      | Ізраельс Рафель (NL/DE),<br>Ландес Андреас (DE),<br>Фьосте Дірк (DE),<br>Штефан Доріс (DE),<br>Зова Крістіан (DE),<br>Брухманн Бернд (DE),<br>Шьонфельдер Даніель (DE),<br>Клаусс Йоахім (DE) |
| (22) Дата подання заявки:   | 14.08.2008                       | (73) Власник(и):   | БАСФ СЕ,<br>D-67056 Ludwigshafen, Germany (DE)  |
| (24) Дата, з якої є чинними<br>права на винахід:  | 10.01.2013                       | (74) Представник:  | Петров Андрій Володимирович, реєстр.<br>№139  |
| (31) Номер попередньої<br>заявки відповідно до<br>Паризької конвенції:                        | 07114464.6                       | (56) Перелік документів, взятих до уваги<br>експертизою: | GB 2110518 A, 22.06.1983<br>US 6121193 A, 19.09.2000  |
| (32) Дата подання<br>попередньої заявки<br>відповідно до<br>Паризької конвенції:              | 16.08.2007                       |  |   |
| (33) Код держави-учасниці<br>Паризької конвенції,<br>до якої подано<br>попередню заявку:      | EP                               |  |   |
| (41) Публікація відомостей<br>про заявку:   | 12.04.2010, Бюл.№ 7              |  |   |
| (46) Публікація відомостей<br>про видачу патенту:   | 10.01.2013, Бюл.№ 1              |  |   |
| (86) Номер та дата<br>подання міжнародної<br>заявки, поданої<br>відповідно до<br>Договору РСТ | PCT/EP2008/060673,<br>14.08.2008 |  |   |

## (54) СПОСІБ І КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ОБРОБКИ НАСІННЯ

### (57) Реферат:

Винахід стосується способу обробки насіння, який включає нанесення на партію непророслого насіння ефективної кількості композиції для обробки насіння, яка включає активний інгредієнт і надрозгалужений полімер, причому надрозгалужений полімер вибраний з: надрозгалужених полікарбонатів, надрозгалужених поліестерів, надрозгалужених полієфіркарбонатів, надрозгалужених полієфірестерів, надрозгалужених поліестеркарбонатів та надрозгалужених полієфірестеркарбонатів.

UA 100526 C2



Винахід стосується композицій для обробки насіння і способів обробки насіння. Даний винахід стосується також використання надрозгалужених полімерів у композиціях для обробки насіння.

5 Обробка насіння це процес нанесення активних інгредієнтів на насіння з метою підтримки проростання і/або росту великої розмаїтості культур. Типові приклади включають застосування пестицидів, таких як фунгіциди, інсектициди і регуляторів росту рослин.

Будучи альтернативою традиційним засобам розпилення пестицидів, композиції для обробки насіння повинні виконувати ряд спеціальних вимог, які включають їх застосовність до насіння у комерційному встаткуванні, адгезію активних інгредієнтів в обробленому насінні, а також гарну сипучість, обробленого насіння. Звичайно, оброблене насіння як і раніше повинно бути здатним до проростання.

3 Метою поліпшення адгезії активних інгредієнтів у насіння, розчинні або диспергувальні у воді, плівкоутворювальні полімери можуть бути додані до композиції для обробки насіння. EP-A 1 139 738 описує ряд таких полімерів.

15 По даним US 6,121,193, обробка насіння рису є особливо складною, оскільки насіння рису поливають водою від 24 до 48 годин перед посівом. Цей етап обприскування водою свідчить про недолік вилугування активного агрохімічного матеріалу в насінні. Для рішення цієї проблеми, US 6,121,193 пропонує використовувати надрозгалужені поліетиленіміни для поліпшення адгезії активних інгредієнтів насіння рису.

20 У насінних покриттях полімери можуть також впливати на біодоступність активних інгредієнтів і, отже, забезпечувати ефект повільного вивільнення. Цей ефект може бути позитивним, якщо це приводить до тривалої діяльності активного інгредієнта(ів). Крім того, покриття повільного вивільнення можуть поліпшити проростання насіння шляхом скорочення випуску активних фітотоксичних інгредієнтів на ранній стадії розвитку рослин. Ефекти повільного вивільнення можуть бути відкоректовані шляхом об'єднання плівкоутворювальних полімерів з інертними наповнювачами, такими як глина. Ці ефекти можуть бути більш точно відрегульовані із застосуванням багатошарових покриттів (WO 2004/049778).

Недоліком використання полімерів для твердих діючих речовин насіння є те, що насіння часто стає клейкими. Клейке насіння проявляє знижену сипучість. Це може бути проблематичним, наприклад, під час посіву.

Також використання полімерів у складі добрив для насіння добре відомий спосіб, де звичайно використовуються полімери, які прагнуть забезпечити композиції добрив насіння, які повністю не є задовільними. Головним чином це стосується сполучення особливих і загальних вимог до складів добрив для насіння, яких важко досягти.

35 Метою даного винаходу було: забезпечити композиції для обробки насіння, які є ефективними для адгезії активного інгредієнта(ів) у насіння і оброблене насіння буде демонструвати гарну сипучість і проростання.

40 Було виявлено, що певні надрозгалужені полімери можна бажано використовувати у композиціях для обробки насіння. Такі композиції є дуже ефективними для прилипання активних речовин до насіння. Проте, оброблене насіння показують прийнятні властивості сипучості і проростання. Надрозгалужені полімери можна додавати у звичайні композиції для обробки насіння або перемішати з ними безпосередньо перед застосуванням.

Тому винахід стосується композиції для обробки насіння, що містять активні речовини і надрозгалужений полімер. Окремі варіанти здійснення композицій описані у формулі і розкриваються у даному документі.

45 Композиції даного винаходу показують гарну адгезію активного інгредієнта(ів) для насіння і насіння, оброблене композицією даного винаходу, демонструє гарну сипучість. Проростання обробленого насіння не зачіпається.

50 Застосовуваний в даному документі термін "композиція", включає, принаймні, один активний інгредієнт і, принаймні, одну допоміжну речовину.

У даному винаході, "активний інгредієнт" є сполукою, яка безпосередньо справляє біологічно важливу дію, бажано пестицидну дію, як описується у даному документі.

Інгредієнти, як використовується у даному документі, включають активні речовини і допоміжні засоби.

55 Термін "допоміжний речовина" стосується сполуки або комбінації сполук, які не справляють біологічно істотної дії само по собі, але підтримують дію активного інгредієнта. Коли використовують допоміжні речовини, їх вибір залежить від активних інгредієнтів і від методів, вибраних для обробки насіння.

60 Зазвичай, композиції, таким чином, включають активний інгредієнт - компонент ("А") і допоміжна речовина - компонент ("Б"). Активний інгредієнт - компонент ("А") композиції

складається з одного або більше активного інгредієнта(ів). Допоміжна речовина - компонент ("Б") включає одну або декілька допоміжних речовин.

Використаний у цьому документі термін "принаймні один" стосується 1,2, 3 або більше членів групи, і включає суміші 2, 3 або більше різних членів цієї групи.

5 Якщо не вказано інше, всі суми в % від маси стосуються маси всієї композиції (або препаративної форми).

Загалом, композиції включають від 0.005 мас. % до 95 мас. %, бажано від 0.1 мас. % до 90 мас. %, зокрема від 5 мас. % до 50 мас. %, активного інгредієнта - компонента "А", інша частина формується компонентом "Б". У цьому контексті активні інгредієнти використані із чистотою від 10 90 % до 100 %, бажано 95 % до 100 % (відповідно до ЯМР- спектра).

Згідно винаходу, активний інгредієнт спеціально вибраний з активних речовин для захисту рослин (пестицидів). Такі речовини використовуються з метою або дією щодо запобігання зараження рослин будь-яким шкідником або відштовхування, стримування або знищення шкідників або скорочення будь-якої іншої шкоди, заподіяної ними. Шкідники рослин можуть належати до різних груп організмів, вищих тварин, зокрема, комах і кліщів-паразитів, включаючи 15 в себе численних важливих шкідників, яких як нематоди і равлики; хребетних, таких як ссавці і птахи, які мають сьогодні другорядне значення у промислово розвинених країнах. Численні групи мікроорганізмів, включаючи гриби, бактерії, включаючи мікоплазми, віруси і віроїди, включаючи комах-шкідників, і навіть бур'яни, які змагаються з корисними рослинами за 20 обмежене місце проживання і інші ресурси, можуть бути віднесені до шкідників у широкому сенсі. Пестициди включають, зокрема, афіциди, акарициди, осушувачі, бактерициди, хемотрікисатори, дефоліанти, антифіданти, фунгіциди, гербіциди, антидоти для гербіцидів, приманки для комах, інсектициди, репеленти, молюскіциди, нематоциди, руйнівники спарювання, рослинні активатори, регулятори росту рослин, родентициди, репеленти від 25 ссавців, синергісти, репеленти від птахів і віруциди.

Наступний перелік пестицидів, які можуть бути використані згідно винаходу, призначений для ілюстрації можливих активних інгредієнтів, але не для встановлення будь-яких обмежень:

А. Інсектициди і акарициди

30 А.1. Органо(тіо)фосфати: ацефат, азаметіфос, азинфос-метил, хлорпірифос, хлорпірифос-метил, хлорфенвінфос, діазинон, дихлорвос, дикротофос, диметоат, дисульфотон, етіон, фенітротіон, фентіон, ізоксатіон, малатіон, метамідофос, метідатіон, метил-паратіон, мевінфос, монокротофос, оксидеметон-метил, параоксон, паратіон, фентоат, фосалон, фосмет, фосфамідон, форат, фоксим, піриміфос-метил, профенофос, протіофос, сульфофос, тетрафлорвінфос, тербуфос, триазофос, трихлорфон;

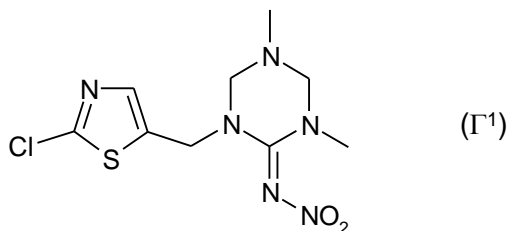
35 А.2. Карбамати: аланікарб, альдікарб, бендіокарб, бенфуракарб, карбарил, карбофуран, карбосульфат, феноксикарб, фураціокарб, метіокарб, метоміл, оксаміл, піримікарб, пропоксур, тіодикарб, триазамат;

40 А.3. Піретроїди: алетрин, біфентрин, цифлутрин, цигалотрин, цифенотрин, циперметрин, альфа-циперметрин, бета-циперметрин, зета-циперметрин, дельтаметрин, есфенвалерат, етофенпрокс, фенпропатрин, фенвалерат, іміпротіон, лямбда-цигалотрин, перметрин, праллетрин, піретрин I і II, ресметрин, силафлуофен, тау-флувалінат, тефлутрин, тетраметрин, тралометрин, трансфлутрин, профлутрин, димефлутрин;

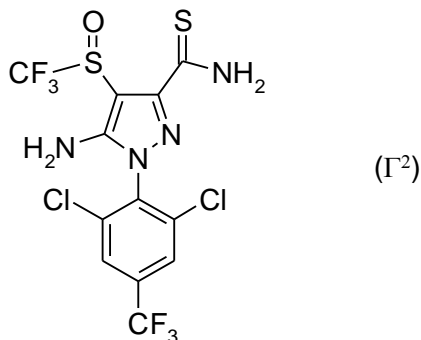
45 А.4. Регулятори росту: а) інгібітори синтезу хітину: бензоїлсечовини: хлорфлуазурон, дифлубензурон, флуциклоксурон, флуфеноксурон, гексафлумурон, лufenулон, новалурон, тефлубензурон, трифлумурон; бупрофезин, діофенолун, гекситіазокс, етоксазол, клофентазин; б) антагоністи екізону: галофенозид, метоксифенозид, тебуфенозид, азадирахтін; в) ювеніди: пірипроксифен, метопрен, феноксикарб; г) інгібітори біосинтезу ліпідів: спіродиклофен, спіромесифен, спіротетрамат;

50 А.5. Сполуки - агоністи/антагоністи нікотинного рецептора: клотіанідин, динотефуран, імідаклопрід, тіаметоксам, нітенпірам, ацетаміпрід, тіаклопрід;

тіазольна сполука формули Г<sup>1</sup>

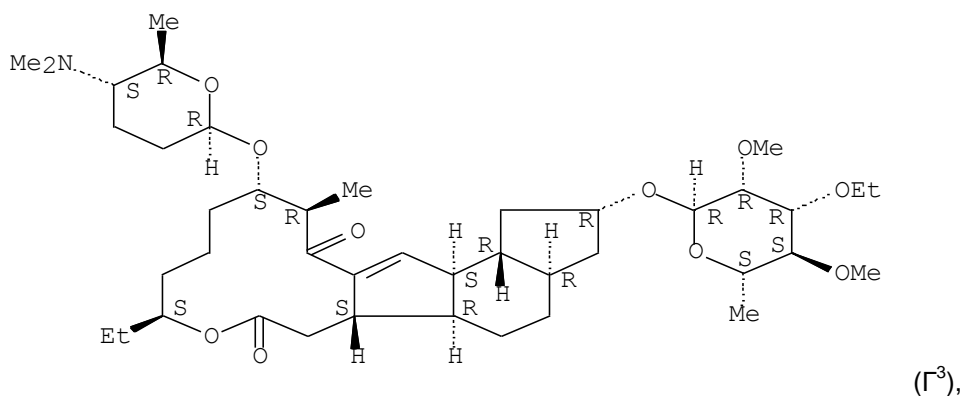


A.6. Сполуки - ГАМК-антагоністи: ацетопрол, ендосульфам, етипрол, фіпроніл, ваніліпрол, пірафлупрол, піріпрол, фенілпіразольна сполука формули  $\Gamma^2$



5

A.7. Інсектициди - макроциклічні лактони: абамектин, емабектин, мілбекмектин, лепібектин, спіносад, сполука формули ( $\Gamma^3$ ) (CAS No. 187166-40-1)



10

A.8. METI I сполуки: феназахін, піридабен, тебуфенпірад, толфенпірад, флуфенерим;

A.9. METI II і III сполуки: ацехіноцил, флуациприм, гідраметилнон;

A.10. Роз'єднувальні сполуки: хлорфенапір;

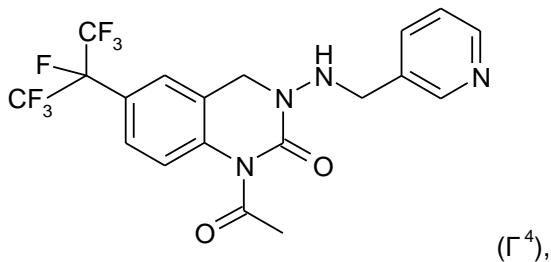
15 A.11. Сполуки - інгібітори окисного фосфорилування: цигексатин, діафентіурон, фенбутатиноксид, пропаргіт;

A.12. Сполуки, що порушують процес ліньки: циромазин;

A.13. Сполуки - інгібітори оксидаз зі змішаними функціями: піперонілбутоксид;

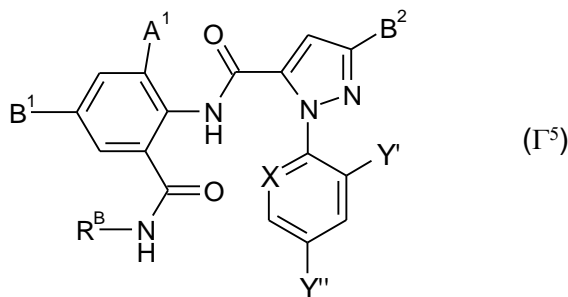
A.14. Сполуки - блокатори натрієвих каналів: індоксакарб, метафлумізон,

20 A.15. Різні: бенклотіаз, біфеназат, картап, флонікамід, піридаліл, піметрозин, сірка, тіоциклам, флубендіамід, циенопірафен, флупіразофос, цифлуметофен, амідофлумет, амінохінолінонові сполуки формули ( $\Gamma^4$ )



25

N-R'-2,2-дигало-1-R''цикло-пропанкабоксамід-2-(2,6-дихлор- $\alpha,\alpha,\alpha$ -три-фтор-п-толіл)гідразон або N-R'-2,2-ди(R''')пропіонамід-2-(2,6-дихлор- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифтор-п-толіл)-гідразон, де R' означає метил або етил, гало означає хлор і бром, R'' означає водень або метил і R''' означає метил або етил, антраніламідні сполуки формули ( $\Gamma^5$ )



в якій A<sup>1</sup> означає CH<sub>3</sub>, Cl, Br, I, X означає C-H, C-Cl, C-F або N, Y'' означає F, Cl, або Br, Y' означає водень, F, Cl, CF<sub>3</sub>, B<sup>1</sup> означає водень, Cl, Br, I, CN, B<sup>2</sup> означає Cl, Br, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>H, і R<sup>B</sup> означає водень, CH<sub>3</sub> або CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, і малонітрильні сполуки, як описано у JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, JP 2004 99597, WO 05/68423, WO 05/68432, або WO 05/63694, особливо малонітрильні сполуки

CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>H,  
 CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>,  
 CF<sub>3</sub>H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>,  
 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, та CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H.

Доступні для придбання сполуки із групи А можуть бути знайдені, поряд з іншими публікаціями, у довіднику The Pesticide Manual, 13<sup>th</sup> Edition, British Crop Protection Council (2003) серед решти публікацій. Тіоаміди формули (I<sup>2</sup>) і їх одержання описано у WO 98/28279. Лепіметин відомий з Agro Project, PJB Publications Ltd, November 2004. Бенклотіаз і його одержання описано в EP-A1 454621. Ацетопрол і його одержання описано в WO 98/28277. Метафлумізон і його одержання описано в EP-A1 462 456. Флупіразофос описаний в Pesticide Science 54, 1988, p.237-243 і в US 4822779. Пірафлупрол і його одержання описано в JP 2002193709 і в WO 01/00614. Пірипрол і його одержання описано в WO 98/45274 і в US 6335357. Амідофлумет і його одержання описано в US 6221890 і в JP 21010907. Флуфенерим і його одержання описано в WO 03/007717 і в WO 03/007718. Цифлуметофен і його одержання описано в WO 04/080180.

Антрапіламіді формули (I<sup>5</sup>) і їх одержання описано у WO 01/70671; WO 02/48137; WO 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528; WO 04/33468; і WO 05/118552. Малонітрильні сполуки

CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>H,  
 CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>,  
 CF<sub>3</sub>H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>,  
 CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, та CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H були описані у WO 05/63694.

#### В. Фунгіциди:

В.1. Стробілурини, такі як азоксистробін, димоксистробін, енестробін, енестроурин, флуоксистробін, крезоксим-метил, метоміностробін, оризастробін, пікоксистробін, піраклостробін, трифлуксистробін, оризастробін метил-(2-хлор-5-[1-(3-метилбензилоксиіміно)етил]бензил)карбамат, метил-(2-хлор-5-[1-(6-метилпіридин-2-іл)метоксиіміно)етил]бензил)карбамат; метил 2-орто-[(2,5-диметилфенілоксиметил)ен]феніл-3-метоксиакрилат;

#### В.2. Карбоксаміди такі як:

карбоксаніліди: беналаксил, беноданіл, боскалід, карбоксин, мепроніл, фенфурам, фенгексамід, флутоланіл, фураметпір, металаксил, офурас, оксаксидил, оксикарбоксин, пентіопірад, тифлузамід, тіадиніл, N-(4'-бромбіфеніл-2-іл)-4-дифторметил-2-метилтіазол-5-карбоксамід, N-(4'-трифторметилбіфеніл-2-іл)-4-дифторметил-2-метилтіазол-5-карбоксамід, N-(4'-хлор-3'-фторбіфеніл-2-іл)-4-дифторметил-2-метилтіазол-5-карбоксамід, N-(3',4'-дихлор-4-фторбіфеніл-2-іл)-3-дифторметил-1-метилпіразол-4-карбоксамід; N-(2-ціанофеніл)-3,4-дихлорізотіазол-5-карбоксамід;

морфоліди карбонової кислоти: диметоморф, флуморф;

бензаміди: флуметовер, флупіколід (ікобензамід), зоксамід;

інші карбоксаміди: капропамід, дикломет, мандипропамід, N-(2-(4-[3-(4-хлорфеніл)проп-2-інілокси]-3-метоксифеніл)етил)-2-метансульфоніламіно-3-метилбутирамід, N-(2-(4-[3-(4-хлорфеніл)проп-2-інілокси]-3-метоксифеніл)етил)-2-етансульфоніламіно-3-метилбутирамід;

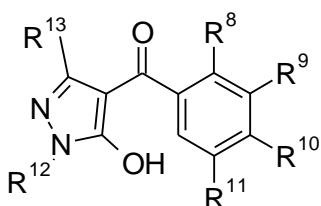
#### В.3. Азоли такі як

- бітертанол, бромуконазол, ципроконазол, дифеноконазол, диніконазол, енілконазол, епоксиконазол, фенбуконазол, флусилазол, флукінконазол, флутріафол, гексаконазол, імібенконазол, іпконазол, метконазол, міклобутаніл, пенконазол, пропіконазол, протіоконазол, симеконазол, тебуконазол, тетраконазол, триадименол, триадимефон, тритіконазол;
- імідазоли: циазофамід, імазаліл, пефуразоат, прохлораз, трифлумізол;  
бензімідазоли: беноміл, карбендазим, фуберидазол, тіабендазол;  
інші: еабоксам, еридізол, гімексазол;
- В.4. Гетероциклічні азотисті сполуки, такі як  
піридини: флуазинам, пірифенокс, 3-[5-(4-хлорфеніл)-2,3-диметилізоксазолідин-3-іл]-піридин;  
піримідини: бупіримат, ципродиніл, феримзон, фенаримол, мепанірим, нуаримол, піриметаніл;  
піперазини: трифорин;  
піроли: флудіоксоніл, фенпідлоніл;  
морфоліні: альдиморф, додеморф, фенпропіморф, тридеморф;  
дикарбоксиміди: іпродіон, процимедон, вінклозолін;  
інші: ацибензохлор-S-метил, анізалін, каптан, каптафол, дазомет, дикломезитин, феноксанил, фолет, фенпропидин, фамоксадон, фенамідон, октилінон, пробеназол, покіназид, пірокілон, кіноксифен, трициклазол, 5-хлор-7-(4-метилпіперидин-1-іл)-6-(2,4,6-трифторфеніл)-[1,2,4]тріазоло[1,5-а]піримідин, 2-бутоксид-6-йодо-3-пропілхлоромен-4-он, N, N-диметил-3-(3-бром-6-фтор-2-метиліндол-1-сульфоніл)-[1,2,4]тріазол-1-сульфонамід;
- В.5. Карбамати і дитіокарбамати такі як  
дитіокарбамати: фербам, манкозеб, манеб, метирам, метам, пропінеб, тирам, зинеб, зирам;  
карбамати: діетофенкарб, флубентіавалікарб, іпровалікарб, пропамокарб, метил 3-(4-хлорфеніл)-3-(2-ізопропоксикарбоніламіно-3-метилбутиріламіно)пропіонат, 4-фторфеніл N-(1-(1-(4-ціанофеніл)етансульфоніл)бут-2-іл)карбамат;
- В.6. Інші фунгіциди такі як  
гуанідини: додин, іміноктадин, гуазатин;  
антибіотики: касугаміцин, поліоксини, стрептоміцин, валідаміцин А;  
металорганічні сполуки: фентин солі;  
сірковміщуючі гетероциклічні сполуки: ізопротіолан, дитіанон;  
фосфорорганічні сполуки: едифенфос, фосетил, фосетил-алюміній, іпробенфос, піразофос, толклофос-метил, фосфорна кислота і її солі;
- хлорорганічні сполуки: тіофанат-метил, хлорталоніл, дихлорфлуанід, толилфлуанід, флусульфамід, фталід, гексахлорбензен, пенцикурон, квінтозин;  
нітрофеніл похідні: бінапакрил, динокап, динобутон;  
неорганічні активні сполуки: Бордо суміші, ацетат міді, гідроксид міді, хлорооксид міді, основний сульфат міді, сірка;
- інші: спіроксамін, цифлуфенамід, цимоксаніл, метрафенон.
- С. Гербіциди:
- С.1 Інгібітори біосинтезу ліпідів такі як хлоразифоп, клодинафоп, клофоп, цигалофоп, диклофоп, феноксапроп, феноксапроп-р, фентіапроп, флуазифоп, флуазифоп-Р, галоксифоп, галоксифоп-Р, ізоксапірифоп, метаміфоп, пропакізафоп, кізалофоп, кізалофоп-Р, трифоп, алоксидим, бутроксидим, клетодим, клопроксидим, циклоксидим, профоксидим, сетоксидим, тепралоксидим, тралоксидим, буталат, циклоат, діалат, димепиперат, ЕРТС, еспрокарб, етфолат, ізополінат, метіобенкарб, молінат, орбенкарб, пебулат, просульфоккарб, сульфалат, тіобенкарб, тіокарбазил, триалат, вернолат, бенфуресат, етофумесат і бенсулід;
- С.2 Інгібітори ALS такі як амідосульфурон, азимсульфурон, бенсульфурон, хлоримурон, хлорсуфурон, циносульфурон, циклосульфамурон, етаметсульфурон, етоксисульфурон, флазасульфурон, флупірсульфурон, форамсульфурон, галосульфурон, імазосульфурон, йодосульфурон, мезосульфурон, метсульфурон, нікосульфурон, оксасульфурон, примісульфурон, просульфурон, піразосульфурон, римсульфурон, сульфометурон, сульфосульфурон, тіфенсульфурон, триасульфурон, трибенурон, трифлорисульфурон, трифлуосульфурон, тритосульфурон, імазаметабенз, імазамокс, імазапід, імазапід, імазакін, імазетапід, клорансулам, диклосулам, флоросулам, флуметсулам, метосулам, пенокксулам, біспірібак, пірімінобак, пропоксикарбазон, флукарбазон, пірибензоксим, пірифталід і піртіобак;
- С.3 Інгібітори фотосинтезу такі як атратон, атразин, аметрин, азіпротрин, ціаназин, ціанатрин, хлоразин, ципразин, десметрин, диметаметрин, дипропетрин, егліназин, іпазин,

мезопразин, метометон, метопротрин, проциазин, прогліназин, прометон, прометрин, пропазин, себутилазин, секбуметон, симазин, симетон, симетрин, тербуметон, тербутилазин, тербутрин, триетазин, аметридіон, амібюзин, гексазинон, ізометіозин, метамітрон, метрибузин, бромацил, ізоцил, ленацил, тербацил, бромпіразон, хлоридазон, димідазон, десмедифам, фенісофам, фенмедифам, фенмедифам-етил, бензтіазурон, бутіурон, етідимурон, ізоурон, метабензтіазурон, моноізулон, тебутіурон, тіазафлулон, анісурон, бутурон, хлорбромурон, хлоретурон, хлоротолурон, хлороксурон, дифеноксурон, димефурон, діурон, фенурон, флуометурон, флуотіурон, ізопротурон, лінулон, метіурон, метобензулон, метобромурон, метоксурон, монолінулон, монурон, небурон, парафлулон, фенобензулон, сидурон, тетрафлулон, тідіазурон, циперкат, діетамкат, дифензокат, дикат, морфамкат, паракват, бромобоніл, бромоксиніл, хлороксиніл, йодобоніл, іоксиніл, амікарбазон, бромфеноксим, флумезин, метазол, бентазон, пропаніл, пентанохлор, піридат і піридафол;

C.4 Інгібітори протопорфіриноген-IX оксидази такі як ацифлуорфен, біфенокс, хлорметоксифен, хлорнітрофен, етоксифен, фтордифен, фторглікоген, фторнітрофен, фомесафен, фурилоксифен, галосафен, лактофен, нітрофен, нітрофлуорфен, оксифлуорфен, флуазолат, пірафлуфен, цинідон-етил, флуміклорак, флуміоксазин, флуміпропін, флутіацет, тіадіазимін, оксадіазон, оксадіаргіл, азафендин, карфентразон, сульфентразон, пентоксазон, бензфендізон, бутафенацил, піраклоніл, профлуазол, флуфенпір, флупропацил, ніпіраклофен і етніпромід;

C.5 Відбілюючі гербіциди, такі як метфлуразон, норфлуразон, флуфенікан, дифлуфенікан, піколінафен, бефлбутамід, флуридон, флуорохлоридон, флуртамон, мезотрион, сулкотрион, ізоксахлортол, ізоксафлутол, бензофенап, піразолінат, піразоксифен, бензобіциклон, амітрол, кломазон, аклоніфен, 4-(3-трифторметилфенокси)-2-(4-трифторметилфеніл)піримідин, а також 3-гетероцикліл-заміщені бензоіл прохідні формули II (див., у WO 96/26202, WO 97/41116, WO 97/41117 і WO 97/41118)



в яких змінні  $R^8$ - $R^{13}$  є такими, як зазначено нижче:

$R^8$ ,  $R^{10}$  означають водень, галоген,  $C_1$ - $C_6$ -алкіл,  $C_1$ - $C_6$ -галоалкіл,  $C_1$ - $C_6$ -алкокси,  $C_1$ - $C_6$ -галоалкокси,  $C_1$ - $C_6$ -алкілтіо,  $C_1$ - $C_6$ -алкілсульфініл або  $C_1$ - $C_6$ -алкілсульфоніл;

$R^9$  означає гетероциклічний радикал вибраний з групи, що включає такі як тіазол-2-іл, тіазол-4-іл, тіазол-5-іл, ізоксазол-3-іл, ізоксазол-4-іл, ізоксазол-5-іл, 4,5-дигідроізоксазол-3-іл, 4,5-дигідроізоксазол-4-іл і 4,5-дигідроізоксазол-5-іл, де дев'ять зазначених радикалів можуть бути незамещені або моно- або полізамещені, наприклад, моно-, ди-, три- або тетразамещені, галогеном,  $C_1$ - $C_4$ -алкілом,  $C_1$ - $C_4$ -алкокси,  $C_1$ - $C_4$ -галоалкілом,  $C_1$ - $C_4$ -галоалкокси або  $C_1$ - $C_4$ -алкілтіо;

$R^{11}$  означає водень, галоген або  $C_1$ - $C_6$ -алкіл;

$R^{12}$  означає  $C_1$ - $C_6$ -алкіл;

$R^{13}$  означає водень або  $C_1$ - $C_6$ -алкіл.

C.7 Інгібітори EPSP синтази такі як гліфосат;

C.8 Інгібітори глютамін синтази такі як глюфосинат і біланафос;

C.9 Інгібітори DHP синтази такі як асулам;

C.10 Інгібітори мітози такі як бенфлуралін, бутралін, динитрамін, еталфлуралін, флухлоралін, ізопропалін, метапропалін, нітралін, оризалін, пендиметалін, продіамін, профлуралін, трифлуралін, аміпрофос-метил, бутафос, дитіопір, тіазопір, пропізамід, тебутам, хлортал, карбетамід, хлорбуфам, хлорпрофам і профам;

C.11 Інгібітори VLCFA такі як ацетохлор, алахлор, бутахлор, бутенахлор, делахлор, діетатил, диметахлор, диметенамід, диметенамід-Р, метазахлор, метолахлор, S-метолахлор, претилахлор, пропахлор, пропізохлор, принахлор, тербухлор, тенілахлор, ксилахлор, алідохлор, CDEA, епроназ, дифенамід, напропамід, напроанілід, петоксамід, флуфенасет, мефенасет, фентразамід, анілофос, піперфоз, кафенстрол, інданофан і тридифан;

C.12 Інгібітори біосинтезу целюлози такі як дихлобеніл, хлортиамід, ізоксабен і флупоксам;



C.13 Розрізняючі гербіциди, такі як динофенат, динопроп, диносам, диносеб, динотерб, DНОС, етинофен і мединотерб;

C.14 Ауксин гербіциди, такі як кломеппроп, , 2,4-D, 2,4,5-T, МСРА, МСРА тіоетил, дихлорпроп, дихлорпроп-Р, мекопроп, мекопроп -Р, 2,4-DB, МСРВ, хлорамбен, дикамба, 2,3,6-TBA, трикамба, кінклорак, кінмерак, клопіралід, флуороксіпір, піклорам, триклопір і беназолін;

C.15 Інгібітори транспорту ауксинів такі як напталам, дифлуфензопір;

C.16 Бензоілпроп, флампроп, флампроп-М, бромбутид, хлорфлуренол, цинметилін, метилдимрон, етобензадин, фосамін, метам, пірибутикарб, оксацикломефон, дазомет, триазифлам і метил бромід.

D. Антидоти:

Беноксакор, клокунтоцет, циометриніл, дихлормід, дициклонон, діетолат, фенхлоразол, фенклорим, флуразол, флуксофеним, фурилазол, ізоксадифен, мефенпір, мефанат, нафталановий ангідрид, 2,2,5-триметил-3-(дихлороацетил)-1,3-оксазолідин (P-29148), 4-(дихлороацетил)-1-окса-4-азаспіро[4,5]декан (AD-67; МОН 4660) і оксабетриніл.

Бажані інсектициди вибрані з:

ацетаміприд, альфа-циперметрин, бета-циперметрин, біфентрин, карбофуран, карбосульфат, клотіанідин, циклопротрин, цифлутрин, циперметрин, дельтаметрин, дифлубензурон, динотефуран, етофенпрокс, фенбутатин-оксид, фенпропатрин, фенопатрин, фіпроніл, флуцитринат, імідаклоприд, лямбда-цигалотрин, нітенпірам, феромони, спіносад, тефлубензурон, тефлутрин, тербуфос, тіаклоприд, тіаметоксам, тіодикарб, тралометрин, триазамат, зета-циперметрин, спіротетрамат, флупуразофос, NC 512, толфенпірад, флубендіамід, бістрифлурон, бенклотіаз, DPX-E2Y45, HGW86, пірафлупрол, пірипрол, F-7663, F-2704, амідофлумет, флуфенерим, цифлуметофен. Особливо бажані клотіанідин, фіпроніл, імідаклоприд і тіаметоксам.

Бажані фунгіциди вибрані з:

металаксил, оксадиксил, гуазатин, піриметаніл, стрептоміцин, дифеноконазол, епоксиконазол, флукіконазол, флутриафол, гімексазол, імазаліл, метконазол, прохлораз, протіконазол, тебуконазол, тіабендазол, триадименол, тритіконазол, іпродіон, манеб, манкозеб, метирам, тирам, беноміл, боскалід, карбендазим, карбоксин, дазомет, силтіофам, мідьвміщуючі фунгіциди, флудіоксаніл, сірка, дазомет, азоксистробін, кресоксим-метил, орисастробін, піраклостробін, трифлуксистробін, каптан, диметоморф. Особливо бажані піраклостробін, тритіконазол і флукіконазол.

В окремому варіанті здійснення винаходу, композиція для обробки може складатися з одного або більше репелентів для теплокровних тварин, наприклад, птахів, собак і їжаків, наприклад нонанової кислоти ванілілліл амід. Кількість репелентів бажано становить від 0,1 до 5 % від маси, на основі загальної маси композиції.

У контексті даного винаходу, термін "надрозгалужений полімер" у самому загальному виді стосується полімерів, які відрізняються розгалуженою структурою і високою функціональністю. Для загального визначення надрозгалуженого полімеру можна також посилатися на P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2718 і H. Frey et al., Chem. Eur. J., 2000, 6, No. 14, 2499, які включені в даний документ в якості посилання в повному обсязі. "Надрозгалужені полімери" за змістом винаходу містять у собі зіркоподібні полімери, дендримери, молекулярні і структурно неоднорідні надрозгалужені полімери і високомолекулярні полімери, що відрізняються від них, такі, наприклад, як гребінчасті полімери. "Зіркоподібні полімери" являють собою полімери, у яких три або більше ланцюжки починаються в одному центрі. В зв'язку з цим центром може бути окремий атом або група атомів. "Дендримери" (каскадні полімер, ізотропно розгалужені полімери, ізорозгалужені полімери, зіркоподібні полімери) є на молекулярному рівні однаковими макромолекулами з високою симетричною структурою. Структурно, дендримери походять від зіркоподібних полімерів, у яких кожний ланцюг зі своєї сторони розгалужений на зіркоподібний шлях. Вони виникають, починаючи від малих молекул через постійно повторювану послідовність реакцій, вишиковуючи усе більше розгалужень, на кінцях яких щораз зустрічаються функціональні групи, які у свою чергу, є відправною точкою для подальших розгалужень. Таким чином, число кінцевих груп мономера росте в геометричній прогресії з кожною реакцією, вибудовуючись наприкінці у шароподібну деревовидну структуру. Характерною рисою дендримерів є число стадій реакції (покоління), за допомогою якої вони з'являються. Завдяки своїй однорідній структурі, дендримери, як правило, мають певну молярну масу. Молекулярно і структурно-неоднорідні надрозгалужені полімери схожі на дендримери, але вони мають як побічні ланцюги різної довжини і розгалуженості, так і розподіл молярної маси.

Молекулярно і структурно-неоднорідні надрозгалужені полімери, бажано використовувати згідно даного винаходу. Їх, як правило, простіше й, отже, більш економічно готувати, ніж

дендримери. Однак, звичайно, також можуть бути використані структурно і молекулярно однорідні дендримери-полімери і зіркоподібні полімери.

Надрозгалуженим полімером, згідно даного винаходу, є будь-який полімер, що (i) має середню молекулярну масу ( $M_w$ ) більше, ніж 500 г/моль і (ii) ступінь розгалуження (CP) більше, ніж 5 %.

Бажано, надрозгалужені полімери, використовувані згідно даного винаходу, мають середню молекулярну масу ( $M_w$ ) більше, ніж 1000 г/моль, бажано, більше, ніж 1500 г/моль. Особлива перевага надається полімерам, які мають середню молекулярну масу у діапазоні приблизно від 500 до 200 000 г/моль, бажано від 750 до 150 000 г/моль, зокрема, від 1000 до 100 000 г/моль.

Средньочислова молекулярна маса ( $M_n$ ) надрозгалужених полімерів, використовуваних згідно винаходу, як правило, перевищує 400 г/моль, бажано більше 500 г/моль. Особлива перевага надається полімерам, середньочислова молекулярна маса яких знаходиться у діапазоні приблизно від 400 до 100 000 г/моль, бажано від 500 до 80 000 г/моль, зокрема, від 1000 до 50 000 г/моль.

Полідисперсність надрозгалужених полімерів, використовуваних згідно винаходу в цілому повинна бути від 1,2 до 50, бажано від 1,4 до 40, зокрема, бажано від 1,5 до 30 і дуже бажано від 2 до 30.

Дані про полідисперсність і середню молекулярну масу і середньочислову молекулярну масу  $M_n$  і  $M_w$  стосуються тут вимірюванням гель-хроматографії, поліметилметакрилату, які використовувалися в якості стандарту і тетрагідрофурану, диметилформаміду, диметилацетаміду або гексафторізопропанолу – у якості елюента. Метод описаний у *Analytiker Taschenbuch Vol. 4*, стор. з 433 до 442, Берлін 1984.

Ступінь розгалуженості (CP) відбиває середню кількість дендритних зв'язків і кінцевих елементів на одну молекулу. Бажано, щоб у надрозгалужених полімерів, використовуваних згідно винаходу ступінь розгалуженості (CP) була, принаймні, 10, 20, 30 або навіть 35 %. Перевага надається полімерам, які мають CP з 20 до 99 %, бажано від 30 до 95 %, зокрема, від 35 до 75 %. Для визначення "ступеня розгалуження" можна послатися *Degree of Branching*", to H. Frey et al., *Acta Polym.*, 1997, 48, 30, включений тут у повному обсязі.

Згідно одного аспекту, надрозгалужені полімери звичайно мають температуру стрілкування - 80 °C або вище, -70 °C або вище, або - 60 °C або вище. Згідно іншого аспекту, температура стрілкування надрозгалужених полімерів, як правило, не більше 150 °C, не більше 100 °C або більше 50 °C. Температура стрілкування визначається за методом ASTM D 3418-03 з використанням DSC.

Коефіцієнт кислотності надрозгалужених полімерів згідно даного винаходу, як правило, складає від 0 до 500, бажано від 0 до 400, більш бажано від 0 до 300 і, зокрема, від 0 до 200 мг KOH/г, як це визначено згідно DIN 53240, частина 2.

Гідроксильне число надрозгалужених полімерів згідно даного винаходу, як правило, складає від 0 до 1000, бажано від 0 до 750, і зокрема від 0 до 500 мг KOH/г, як це визначено згідно DIN 53240, частина 2.

Надрозгалужені полімери згідно даного винаходу, як правило, розчиняються або диспергуються у воді, тобто можна приготувати чистий розчин (без гелевих часток, видних неозброєним оком) або дисперсії, що включає, принаймні 1 % від маси, бажано принаймні 5 % від маси і, зокрема, принаймні 10 % від маси, надрозгалуженого полімеру у воді при температурі приблизно в 23 °C і близько 1 атм.

Згідно одного з варіантів здійснення даного винаходу, в'язкість 10 %-го маси розчину надрозгалуженого полімеру у воді повинна бути приблизно 23 °C нижче, ніж 1000 мПа, бажано нижче 750 мПа і особливо бажано нижче 500 мПа, як визначено TA Instruments CSL 500 Carri Med Rheometer з системою "конус-плита" при швидкості зсуву 100 1/с.

Згідно даного винаходу серед надрозгалужених полімерів перевага надається амфіфільним полімерам. Амфіфільні надрозгалужені полімери звичайно мають показник гідрофільно-ліпофільного балансу від 1 до 20, бажано від 3 до 20 і, зокрема, від 4 до 20.

Значення гідрофільно-ліпофільного балансу є одиницею виміру для гідрофільних і ліпофільних часток структури. Визначення гідрофільно-ліпофільного балансу описано, наприклад, у W. C. Griffin в *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1949, 1,311 і W. C. Griffin у *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1954, 5, 249, включене у даний документ в якості посилання. Для цього 1 г зразка матеріалу розчиняють у суміші 4 % бензолу і 96 % діоксану і додають воду поки не з'явиться осад. Визначає таким чином значення, як правило, пропорційне величині гідрофільно-ліпофільного балансу.

Якщо у надрозгалужений полімер входить група етилен оксиду(поліетиленгліколь) величина гідрофільно-ліпофільного балансу може бути визначена згідно методу, описаного C. D. Moore,

M. Bell, SPC Soap, Perfum. Cosmet. 1956, 29. 893 (який включений в якості посилання у повному обсязі), у такий спосіб:  $ГЛБ = (\text{число груп етилен оксиду}) * 100 / (\text{число атомів вуглецю у ліпофільних частках молекули})$ .

У контексті даного винаходу, надрозгалужений полімер варто розуміти як, продукт, що, на додаток до функціональних груп, які є частиною полімерного кістяка (наприклад, у випадку надрозгалужених полікарбонатів, карбонатної групи; у випадку надрозгалужених поліестерів, групи складних ефірів; у випадку надрозгалужених поліефірів, групи простих ефірів і т.п.), включає, крім того, принаймні чотири, а бажано принаймні вісім, функціональних кінцевих або бічних груп (наприклад, у випадку надрозгалужених полікарбонатів, карбонатні і/або ОН групи, у випадку надрозгалужених поліефірів, ОН і/або карбоксильні групи, у випадку надрозгалужених поліефірів, ОН-групи, тощо). Крім того, надрозгалужені полімери можуть включати подальші функціональні групи на додаток до функціональних груп, уже одержаних у результаті реакції полімеризації.

У принципі, не існує межі для кількості функціональних кінцевих або бічних груп, але і продукти з дуже великою кількістю функціональних груп можуть мати небажані властивості, такі, наприклад, як висока в'язкість або погана розчинність. Надрозгалужені полімери даного винаходу, як правило, мають не більше 500 функціональних кінцевих або бічних груп, бажано, мають не більш, ніж 100, зокрема, не більш, ніж 30, функціональних кінцевих або бічних груп. Кількість функціональних кінцевих або бічних груп бажано становить від 4 до 100, особливо від 5 до 30 і особливо від 6 до 20 на одну молекулу.

Термін "функціональні" являє собою, тут і далі, середнє число відповідних функціональних кінцевих або бічних груп на одну молекулу або на один полімерний ланцюг.

Надрозгалужені полімери бажано вибирають зі надрозгалужених полікарбонатів, надрозгалужених поліестерів, надрозгалужених поліефірів і змішаних форм таких як, надрозгалужені поліестеркарбонати, надрозгалужені поліефіркарбонати, надрозгалужені поліефірестери і надрозгалужені поліефірестеркарбонати. Особливо бажані надрозгалужені полімери зі надрозгалужених полікарбонатів, надрозгалужених поліестерів, надрозгалужених поліефіркарбонатів, надрозгалужених поліефірестерів, надрозгалужених поліестеркарбонатів і надрозгалужених поліефірестеркарбонатів, з надрозгалужених полікарбонатів, надрозгалужених поліестерів, надрозгалужені поліефіркарбонатів і надрозгалужені поліестеркарбонатів є особливо бажаними. Крім того, надрозгалужені полімери, вибрані зі надрозгалужених поліуретанів, надрозгалужених полісечовин, надрозгалужених поліамідів, надрозгалужених поліамінів і їх змішаних форм таких, як надрозгалужені поліуреауретани, надрозгалужені поліестераміди, надрозгалужені поліестераміни і особливо, надрозгалужені поліефіраміни, можуть бути придатні згідно даного винаходу, з акцентом на надрозгалужені поліуретани, надрозгалужені полісечовини, надрозгалужені поліуреуреатани, надрозгалуженого поліестераміди, і необов'язково надрозгалужені поліефіраїмни. В іншому аспекті, надрозгалуженим полімером згідно даного винаходу не є надрозгалужений поліетиленамін, поліамідоамід, поліетиленімін або поліефір, або його співполімери.

До надрозгалужених полімерів включають, зокрема ті, які розкриті нижче і/або можуть бути одержані методами розкритими нижче.

Так звані  $AB_x$ , бажано  $AB_2$  або  $AB_3$ , мономер, особливо придатні для синтезу надрозгалужених полімерів. Вони мають дві різні функціональні групи А і В у молекулі, які можуть вступати в міжмолекулярні реакції один з одним з утворенням зв'язку. Функціональна група А включена тільки один раз у молекулі, а функціональна група В два або більше раз. Згадана реакція  $AB_x$  мономерів один з одним приводить до утворення незшитих полімерів з регулярно організованими точками розгалуження. Полімери практично мають винятково групи В на кінцях ланцюга.

Крім того, надрозгалужені полімери можуть бути утворені через синтез маршрут  $A_x + B_y$ . Тут,  $A_x$  і  $B_y$  – два різних мономерів з функціональними групами А і В і індексами  $x$  і  $y$  для числа функціональних груп на мономер. У випадку синтезу  $A_x + B_y$ , представлені тут як приклад для  $A_2 + B_3$  синтезу, дифункціональний мономер  $A_2$  реагує із трифункціональним мономером  $B_3$ . Продукт приєднання 1:1 А і В має в середньому одну функціональну групу А і дві функціональні групи В, які формуються спочатку і можуть аналогічним чином реагувати щоб зробити надрозгалужений полімер. Надрозгалужені полімери, одержані в такий спосіб, також мають бажано групи В в якості кінцевих груп.

Спочатку дані функціональні групи (зокрема, групи А і В) можуть бути замінені полімер-аналоговою реакцією з приданими структурами. Таким чином, зокрема, можуть бути одержані добре пристосовані надрозгалужені полімери для використання згідно даного винаходу.

Трансфункціоналізація надрозгалуженого полімеру може бути здійснена в ході підготовки полімерів, відразу ж після реакції полімеризації або в окремій реакції.

Якщо компоненти, які мають інші функціональні групи, поряд із групами А і В, додають до або під час синтезу полімерів, надрозгалужені полімери здобувають хаотично розподілені інші функціональні групи, тобто виникають функціональні групи, що відрізняються від груп А або В.

Сполуки, використовувані для трансфункціоналізації можуть включати по-перше бажану знову введену функціональну групу і другу групу, що здатна реагувати із групами В надрозгалуженого полімеру, використовуваного в якості вихідного матеріалу при формуванні зв'язків. Прикладом цього є реакція ізоціанатної групи з оксикарбоною кислотою або амінокарбоксильною кислотою з утворенням функціональної кислоти або реакції групи ОН з акриловою кислотою з утворенням реакційно-здатних акрилових подвійних зв'язків.

Приклади відповідних функціональних груп, які можуть бути введені з допомогою відповідних реагентів включають, зокрема, кислі або основні групи, що мають Н-атоми і їх похідні, такі  $\text{OC(O)OR}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CONHR}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}$ ,  $-\text{NHCOOR}$ ,  $-\text{NHCONH}_2$ ,  $-\text{NHCONHR}$ , без наявності будь-якого наміру обмежити їх перелік. Якщо необхідно, функціональні групи можуть бути перетворені у відповідні солі за допомогою відповідних кислот і основ. Більше того, наприклад, галоідалкілі також можуть бути використані для кватернізації існуючих первинних, вторинних і третинних аміногруп. Таким чином, можуть бути одержані, наприклад, розчинні або диспергуювальні у воді надрозгалужені полімери.

Радикали R зазначеної групи мають, як правило, прямий або розгалуженою ланцюг алкільних радикалів або арильних радикалів, які можуть бути замінені далі. Наприклад, ними є  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -алкіл радикали або  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -арил радикали. Можна також використовувати інші функціональні групи, такі як, наприклад,  $-\text{CN}$  або  $-\text{OR}$ .

Для використання надрозгалужених полімерів згідно з цим винаходом, може бути корисним, якщо гідрофільні і гідрофобні фрагменти молекул будуть мати певні співвідношення між собою. Надрозгалужений полімер можна зробити гідрофобним, наприклад, за допомогою гідрофобних монофункціональних сполук, за допомогою яких були раніше змінені існуючі реактивні групи, під час або після полімеризації. Таким чином, полімери, згідно з винаходом можуть виявитися гідрофобними, наприклад, за рахунок реакції з монофункціональними, насиченими або ненасиченими аліфатичними або ароматичними амінами, спиртами, карбоновими кислотами, епоксидами або ізоціанатами.

Більше того, наприклад, дифункціональні або мономери підвищеної функціональності з гідрофобними групами також можуть бути включені у вигляді полімеризованих одиниць при збільшенні молекулярної маси. Для цього можуть використовуватися, наприклад, дифункціональні або високо-функціональні спирти, дифункціональні або високо-функціональні аміни, дифункціональні або високо-функціональні ізоціанати, дифункціональні або високо-функціональні карбонові кислоти, дифункціональні або високо-функціональні епоксиди, які несуть ароматичні радикали або довголанцюгові алкани, алкени або алкіни радикали на додаток до реактивної групи.

Прикладами таких мономерів є спирти, такі як гліцерил моностеарат, гліцерил монолеат, гексанедіол, октандіол, деканедіол, доданекадеол, октадеканедіол або димерні жирні спирти, аміни, такі як гексаметилендіамін, октанедіамін або додеканедіамін, ізоціанати, такі, як аліфатичні або ароматичні ди-і поліізоціанати, наприклад, діізоціанат дифенілметану і його більш високі олігомерні види, толілен діізоціанат, нафтілен діізоціанат, ксилілен діізоціанату, гексаметилен діізоціанат, тример гексаметилендіізоціанат, ізофорон діізоціанату, біс(діізоціанатоциклогексил) метану або біс(ізоціанатометил)-циклогексан, і кислоти, такі як адипінова кислота, октандикарбонова кислота, дооктандикарбонова кислота, октадеканова кислота і димерні жирні кислоти.

Крім того, полімери, згідно з винаходом можуть бути гідрофільними шляхом перетворення, наприклад, надрозгалужених полімерів у складі гідроксильних груп або аміногруп у високо функціональні полііоли полімеру шляхом реакції з алькіленоксидами, наприклад, з етилен оксидом, пропілен оксидом або бутилен оксидом, бажано використовувати етилен оксид. В якості ще одного варіанту, як компоненти для синтезу полімерів можуть бути також використані дифункціональні або високо-функціональні алькіленоксиди спиртів або алкіленоксид-аміни.

Також можливо одержувати надрозгалужені полімери, які мають різні типи функціональних можливостей. Це може бути здійснено, наприклад, за рахунок реакції з сумішшю різних сполук для трансфункціоналізації або реакцією лише деяких з первинних функціональних груп.

Крім того, сполуки, що мають змішані функціональні можливості, можуть бути виготовлені з використанням мономерів типу ABC або AB<sub>2</sub>C для полімеризації, де С - це функціональна група, яка не реагує з А або В відповідно до умов обраної реакції.

ОН-, COOH- і/або -OC(O)OR-кінцеві надрозгалужені полімери виявилися особливо бажані для використання згідно з даним винаходом. Використання надрозгалужених полімерів, які мають групи ОН і COOH або ОН і -OC(O)OR або ОН, COOH і OC(O)OR, особливо бажано використовувати.

Надрозгалужені полікарбонати і їх виготовлення розкривається, наприклад, у WO 2005/026234 і DE 102005009166, які включені у даний документ в якості посилання.

Зокрема, надрозгалужені полікарбонати можуть бути одержані шляхом:

а) реакції, принаймні одного органічного карбонату (А) із загальної формули RO(CO)OR з принаймні одним аліфатичних спиртом (В), який має принаймні 3 ОН-групи, шляхом ліквідації спирту ROH, щоб надати один або більше конденсатів (К), R, які в кожному випадку незалежно один від одного, мають прямий ланцюг або є розгалуженими аліфатичними, араліфатичними або ароматичними вуглеводневими радикалами, які мають від 1 до 20 атомів вуглецю, і

б) міжмолекулярної реакції конденсатів (К), щоб дати надрозгалужений полікарбонат, де співвідношення ОН-груп карбонатів у реакційній суміші вибирається так, що конденсат (К) у середньому мав або одну карбонатну групу або більш, ніж одну ОН-групу або одну ОН-групу і більш, ніж одну карбонатну групу.

Радикали R органічних карбонатів (А) загальної формули RO(CO)OR, які використовуються в якості вихідного матеріалу, у кожному випадку незалежно один від одного, є радикалами з прямим або розгалуженим ланцюгом аліфатичних, араліфатичних або ароматичних вуглеводнів і мають від 1 до 20 атомів вуглецю. Два радикала R можуть бути також пов'язані один з одним, утворюючи кільце. Бажано щоб це був аліфатичний вуглеводневий радикал або особливо бажано прямий або розгалужений ланцюг аліфатичного радикала, що має від 1 до 5 атомів вуглецю.

Діалкіл або діарил карбонати можуть бути одержані, наприклад, з реакції аліфатичних, араліфатичних або ароматичних спиртів, бажано моноспиртів з фосгеном. Крім того, вони також можуть бути одержані шляхом окислювального карбонілювання спиртів і фенолів за допомогою присутності СР благородних металів, кисню або NO<sub>x</sub>. Що стосується методів одержання діарил або діалкіл карбонатів, див. також "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Приклади відповідних карбонатів складають аліфатичні або ароматичні карбонати, такі як етилен карбонат, 1,2 - або 1,3-пропілен карбонат, дифеніл карбонату, дітоліл карбонат, діксиліл карбонат, дінафтіл карбонат, етилфеніл карбонат, дибензо карбонат, диметил-карбонат, діетилкарбонат, діпропіл карбонат, дибутилфталат карбонат, дізобутил карбонат, діпентилкарбонат, дигексилкарбонат, дициклогексил карбонат, дигептил карбонат, діоктилкарбонат, дидецил карбонат і дідодецил карбонат.

Бажано використовувати аліфатичні карбонати, зокрема ті, в яких кожен з радикалів незалежно складає від 1 до 5 атомів вуглецю, такі як, наприклад, диметил-карбонат, діетил карбонат, діпропіл карбонат, дибутил карбонат або дізобутил карбонат.

Органічні карбонати реагують, принаймні з одним аліфатичних спиртом (В), який має принаймні 3 ОН-групи.

Прикладами аліфатичних спиртів, що мають принаймні три ОН-групи є: гліцерин, триметилполметан, триметилполетан, триметилполпропан, 1,2,4-бутанотриол, трис(гідроксиметил)амін, трис(гідроксиетил)амін, трис(гідроксипропіл)амін, пентаеритрит, біс(триметилполпропан) або сахароза, така як, наприклад, глюкоза, трифункціональні або високо-функціональні поліетири на основі трифункціональних або високо-функціональних спиртів і етилен оксиду, пропілен оксиду або бутилен оксиду, або поліестеролу. Особливо бажаними є гліцерин, триметилполетан, триметилполпропан, 1,2,4-бутанотриол, пентаеритрит і поліетероли, які засновані на етилен оксиді і пропілен оксиді.

Ці поліфункціональні спирти також можуть бути використані у суміші з біфункціональними спиртами (В'), за умови, що середня функціональність використання ОН всіх спиртів більше, ніж 2. Приклади відповідних сполук, що мають дві ОН-групи складають етиленгліколь, діетилгліколь, триетилгліколь, 1,2 - і 1,3-пропандіол, дипропіленгліколь, трипропілен гліколь, неопентилгліколь, 1,2 -, 1,3 - і 1,4-бутандіол, 1,2 -, 1,3 - і 1,5-пентандіол, гександіол, циклопентандіол, циклогександіол, циклогександиметанол і біфункціональні поліефіри або поліестери.

Реакція карбонату зі спиртом або спиртовою сумішшю дає надрозгалужений полікарбонат, що виникає шляхом ліквідації монофункціональних спиртів або фенолу з карбонату молекули.

У ході підготовки надрозгалужених полікарбонатів, необхідно скорегувати співвідношення сполуки в складі групи OH до карбонату так, щоб у результаті найпростіший конденсат (далі йменується конденсат (K)) містив у середньому одну карбонатну групу і більше однієї OH групи або одну групи OH і більше однієї карбонатної групи. Найпростіша структура конденсату (K) з карбонату (A) і ди- або поліспиртів (B) дає структуру  $XY_n$  або  $YX_n$ , де X – карбонатна група, Y – гідроксильна група і n – як правило, число від 1 до 6, бажано від 1 до 4, зокрема, бажано від 1 до 3. Реактивна група, що виникає як окрема група, нижче називається в цілому "цільова група".

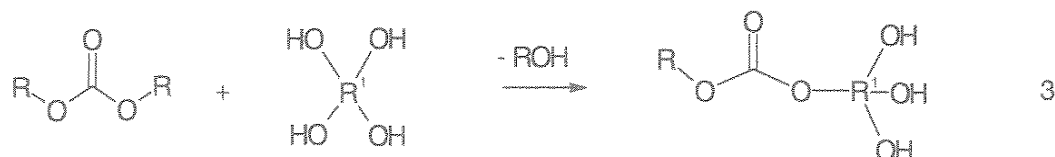
Якщо, наприклад, співвідношення реакції 1:1 при приготуванні найпростішого конденсату (K) з карбонату і двоатомного спирту, молекула типу XY перетворюється на середнє, що показано у загальній формулі 1.



При приготуванні конденсату (K) з карбонату і трьохатомного спирту зі співвідношенням реакції 1:1, молекула типу  $XY_2$  XY перетворюється на середнє, що показано у загальній формулі 2. Центральна група тут - карбонатна група.

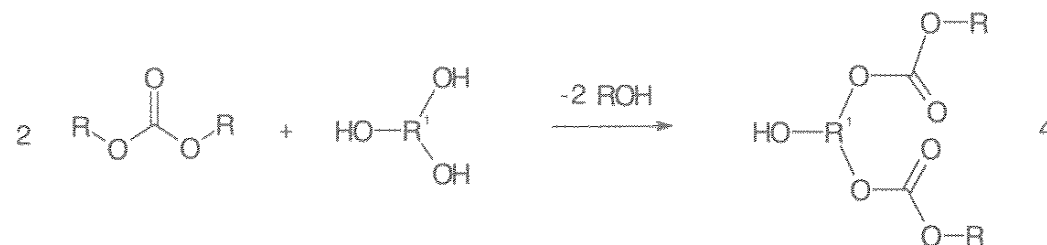


При приготуванні (K) з карбонату і чотириатомного спирту, також зі співвідношенням реакції 1:1, молекула типу  $XY_3$  XY перетворюється на середнє, що показано у загальній формулі 3. Центральна група тут - карбонатна група.

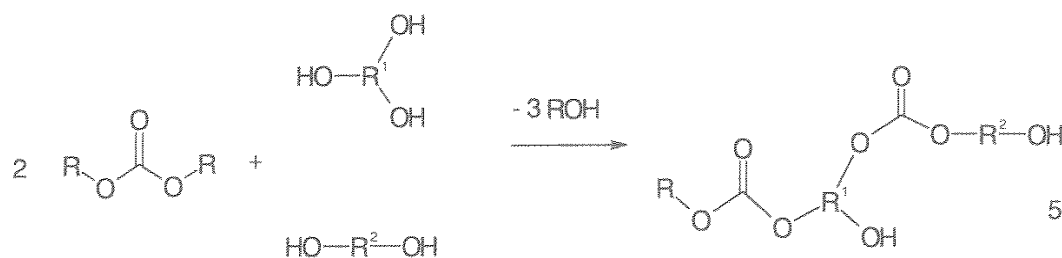


У формулах 1-3, R має значення, визначене на початку і  $R'$  є, бажано аліфатичним вуглецевим радикалом.

Крім того, приготування конденсату (K) також може бути здійснене, наприклад, з карбонату і трьохатомного спирту, про що свідчить загальна формула 4, де молярне співвідношення реакції складає 2:1. Тут молекули типу  $X_2Y$  переходять у середнє, а центральна група тут – OH-група. В формулі 4, R і  $R'$  мають те ж значення, що і у формулах 1-3.



Якщо дифункціональні сполуки, наприклад, дикарбонат або діол, додавати на додаток до компонентів, це приводить до подовження ланцюжків, про що, наприклад, свідчить загальна формула 5. Де знову молекули типу  $XY_2$  переходять у середнє, а центральна група є карбонатною групою.



У формулі 5,  $\text{R}^2$  є органічним, бажано аліфатичним радикалом, а  $\text{R}$  і  $\text{R}^1$  визначається як описано вище.

Прості конденсати (К) описані між іншим у прикладі у формулах 1-5, бажано проходять, згідно винаходу, міжмолекулярну реакцію з утворенням надрозгалужених поліконденсатів, що називаються нижче поліконденсатами (Р).

Реакція, якій піддається конденсат (К) і поліконденсат (Р), як правило, проходить при температурі від 0 до 250 °С, бажано від 60 до 160 °С, при відсутності розчинника або у розчині. Загалом, можна використовувати всі розчинники, які є інертними стосовно відповідних вихідних матеріалів. Бажано використовувати такі органічні розчинники як, наприклад, декан, додекан, бензол, толуол, хлорбензол, ксилол, диметилформамід, диметилацетамід або сольвент.

У бажаному варіанті реакція конденсації здійснюється при відсутності розчинника. Монофункціональні спирти  $\text{ROH}$  або фенол, що звільняються у реакції можуть бути вилучені з реакції рівності шляхом дистиляції, якщо це доречно при зниженому тиску, щоб прискорити реакцію.

Якщо виникає необхідність у дистиляції, як правило, рекомендується використовувати такі карбонати, які звільняють у ході реакції, спирти  $\text{ROH}$  з температурою кипіння менше 140 °С.

З метою прискорення реакції можуть бути додані каталізатори або суміші каталізатора. Приданими каталізаторами є сполуки, які каталізують для етерифікації або трансестерифікації реакції, наприклад гідроксиди лужних метала, карбонати лужних металів, бікарбонати лужних металів, бажано натрію, калію або цезію, третинні аміни, гуанідини, амонію, фосфонієві сполуки, органічний алюміній, олово, цинк, титан, цирконій або сполуки вісмуту, а крім того, так звані подвійні метал-ціанідні (DMC) каталізатори, як описано, наприклад, у DE 10138216 або DE 10147712, які включені у даний документ в якості посилання.

Бажано використовувати гідроксид калію, карбонат калію, калій, бікарбонат діазабіциклооктан (ДАБЦО), діазабіциклононен (ДБН), діазабіциклоундецен (ДБУ), імідазоли, такі, як імідазол, 1-метилімідазол або 1,2-диметилімідазол, тетрабутилат титану, тетраізопропілат титану, дибутилоловооксид, дибутилтин дилаурат, діоктат олова, цирконію ацетилацетонат або їхньої суміші.

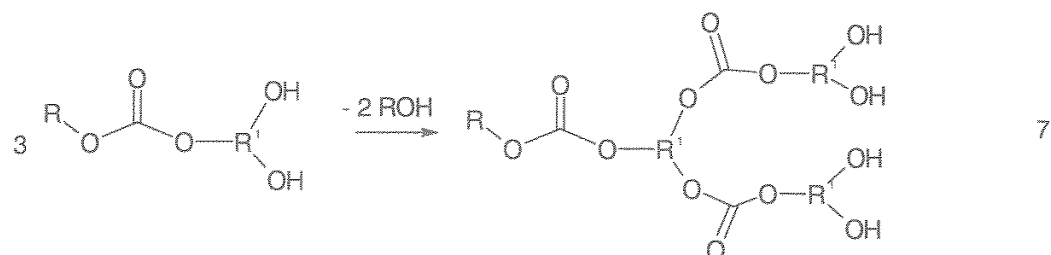
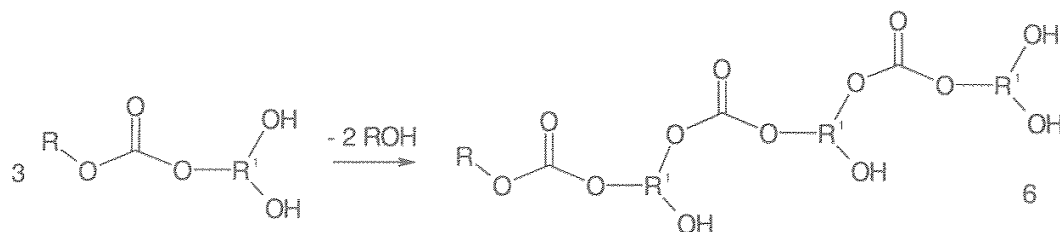
Крім того катализатор, як правило, береться в розмірі від 50 до 10 000, бажано від 100 до 5000, част/млн. від маси, залежно від використаної кількості спирту або суміші спирту.

Крім того, це також можливо управляти міжмолекулярною реакцією поліконденсації, додаванням придатного катализатора, а також вибираючи придатну температуру. Крім того, середня молекулярна маса полімеру (Р) може бути створена за допомогою композиції вихідних компонентів і в залежності від часу перебування.

Конденсати (К) або поліконденсати (Р), які готуються при підвищеній температурі, є, як правило, стабільними протягом тривалого часу при кімнатній температурі.

Через характеристики конденсатів (К), цілком можливо, що поліконденсати (Р), що мають різні структури, які мають зв'язки, але не зшиті, можуть бути результатом реакції конденсації. Крім того, в ідеалі поліконденсати (Р) мають або карбонатні групи в якості центральної групи і більше двох  $\text{OH}$ -груп або групу  $\text{OH}$  в якості центральної групи і більше двох карбонатних груп. Кількість активних груп впливає з характеристик використаних конденсатів (К) і ступеня поліконденсації.

Наприклад, конденсат (К) згідно загальної формули 2 може реагувати з міжмолекулярними триконденсатами і дати два різних поліконденсати (Р), які відтворюються у загальних формулах 6 і 7.



У формулах 6 і 7, R і R<sup>1</sup>, є такими, як визначені вище.

5 Існують різні можливості для припинення міжмолекулярної реакції поліконденсації. Наприклад, температура може бути скорочена до діапазону, у якому реакція припиняється і продукт (K) або поліконденсат (P) залишається стабільним.

В одному з варіантів здійснення винаходу продукти, що мають групи, які реагують щодо центральної групи (P), можуть бути додані у продукт (P), для припинення реакції, як тільки поліконденсат (P), що має необхідний ступінь поліконденсації, стає результатом міжмолекулярної реакції конденсату (K). Таким чином, у випадку, коли карбонатна група виступає в якості центральної групи, можуть бути додані, наприклад, моно-, ди- або поліаміни. У випадку, коли гідроксильна група виступає як центральна група, наприклад, моно-, ди- або поліізоціанат, сполука, що включає епоксидну групу або похідну кислоту з OH-групами можуть бути додані.

Підготовка полікарбонатів згідно винаходу, як правило, здійснюється у діапазоні тиску від 0,1 мбар до 20 бар, бажано від 1 мбар до 5 бар, у реакторах або реакторних каскадах, які експлуатуються в пакетному режимі, напівбезупинно або безупинно.

До вищезгаданих коректувань умов реакції і, при необхідності, на вибір придатного розчинника, продукти можуть бути додатково оброблені після підготовки без додаткового очищення.

В іншому бажаному варіанті здійснення винаходу, полікарбонати можуть включати інші функціональні групи на додаток до функціональних груп, вже одержаних у результаті реакції. Функціоналізація може бути здійснена при збільшенні молекулярної ваги або пізніше, тобто після закінчення фактичної поліконденсації.

Якщо компоненти, які мають ще високо-функціональні груп або функціональні елементи на додаток до гідроксильних груп або карбонатних груп додати до або під час збільшення молекулярної маси, полікарбонатний полімер з хаотично розподіленими функціональними можливостями буде вирізнятися від одержаних карбонатних або гідроксильних груп.

30 Такі ефекти можуть бути досягнуті, наприклад, додаванням ході поліконденсації на додаток до гідроксильних груп або груп карбонату, сполуки, які несуть подальші функціональні групи і функціональні елементи, такі як меркаптогрупи, первинні, середні або вищі аміногрупи, ефірні групи, похідні карбонових кислот, похідні сульфенової кислоти, похідні фосфорної кислоти, радикали арилу або алкільні радикали з довгими ланцюжками. Для модифікації за допомогою карбаматних груп можуть бути використані, наприклад етаноламін, пропаноламін, ізопропаноламін, 2-(бутиламіно)етанол, 2-циклогексаламіно)етанол, 1-бутанол, 2-(2'-аміноетокси)етанол і вищі продукти алкоксиляції аміаку, 4-гідроксипіперидин, 1-гідроксиетилпіперазин, діетаноламін, дипропаноламін, діізопропаноламін, трис(гідроксиметил)-амінометан, трис(гідроксиетил)амінометан, етилендіамін, пропілендіамін, гексаметилендіамін або ізофорндіамін.



Для модифікації з меркаптогрупи може бути використаний, наприклад, меркаптоетанол. Третинні аміногрупи можуть бути одержані, наприклад, шляхом включення N-метилдіетаноламіну, N-метилдипропаноламіну або N, N -диметилетаноламіну. Проста ефірна група може бути створена, наприклад, шляхом включення дифункціональних або високо-

5

функціональних поліефірів шляхом конденсації. При реакції довголанцюговим алкандіолом, можна включити довголанцюгові алкільні радикали, і реакції з алкіл- або арилдіізоціанатом генерує полікарбонати з алкіл-, арил- і уретановими групами.

10

Наступна функціоналізація може бути одержана шляхом реакції одержаного надрозгалуженого полікарбонату з придатним функціональним реагентом, що може реагувати з OH і/або карбонатною групою полікарбонату.

Надрозгалужені полікарбонати у складі гідроксильних груп можуть бути змінені, наприклад, з додаванням до складу молекул кислотних або ізоціанатних груп. Наприклад, полікарбонати у складі кислотних груп можуть бути одержані за рахунок реакції із сполуками в складі групи ангідриду.

15

Крім того, надрозгалужені полікарбонати у складі гідроксильних груп також можуть бути перетворені у високо функціональні полікарбонат-поліефірполіолі реакцією з оксидами алкілену, наприклад, з етилен оксидом, пропілен оксидом або бутилен оксидом.

Надрозгалужені полікарбонати утворені згідно описаного процесу, легко розчинні у різних розчинниках, наприклад, у воді, спиртах, таких як метанол, етанол або бутанол, суміші спирту/води, ацетону, 2-бутанон, етилацетат, бутилацетат, метоксипропіл ацетат, метоксиетил ацетат, тетрагідрофуран, диметилформамід, диметилацетаміду, N-метилпіролідон, етилен- або пропіленкарбонату.

20

Згідно конкретного варіанту здійснення винаходу, одержаний надрозгалужений полікарбонат є надрозгалуженим полікарбонатом, одержаним шляхом реакції діалкіл карбонату, наприклад, діетилкарбонату і поліоксиетилен триолу. Поліоксиетилен триол є бажаним продуктом етоксильовання триметилпропану з від 2 до 25, наприклад, 3 або 12 одиниць етилен оксиду.

25

Надрозгалужені поліефіри і їх приготування розкриваються, наприклад, у WO 93/17060, WO 01/46296, WO 03/54204, WO 03/93343, WO 05/037893, WO 04/020503, WO 05/118677, які були включені тут в якості посилання.

30

Зокрема, надрозгалужені поліефіри одержані шляхом взаємодії принаймні однієї алифатичної, циклоаліфатичної, ариліфатичної або ароматичної дикарбонової кислоти ( $A_2$ ) або її похідної з

а) принаймні з одним трифункціональним аліфатичним, циклоаліфатичним, ариліфатичним або ароматичним спиртом ( $B_3$ ), або

35

б) принаймні з одним двоосновним аліфатичним, циклоаліфатичним, ариліфатичним або ароматичним спиртом ( $B_2$ ) і принаймні з одним х-функціональним аліфатичним, циклоаліфатичним, ариліфатичним або ароматичним спиртом ( $C_x$ ), що має більше, ніж дві OH-групи, де x являє собою число, більше 2, бажано від 3 до 8, зокрема, бажано від 3 до 6, і дуже бажано – 3 або 4, і, зокрема, 3,

40

або шляхом взаємодії принаймні однієї алифатичної, циклоаліфатичної, ариліфатичної або ароматичної карбонової кислоти ( $D_y$ ) або її похідної, що має більше двох кислотних груп, де y - число більше 2, бажано від 3 до 8, зокрема, бажано від 3 до 6, особливо бажано 3 або 4, і, зокрема, 3, із

45

с) принаймні одним дифункціональним аліфатичним, циклоаліфатичним, ариліфатичним або ароматичним спиртом ( $B_2$ ), або

D), принаймні з одним двоосновним аліфатичним, циклоаліфатичним, ариліфатичним або ароматичним спиртом ( $B_2$ ) і принаймні з одним х-функціональним аліфатичним, циклоаліфатичним, ариліфатичним або ароматичним спиртом ( $C_x$ ), що має більше, ніж дві OH-групи, де x являє собою число, більше 2, бажано від 3 до 8, зокрема, бажано від 3 до 6, і дуже бажано – 3 або 4, і, зокрема, 3,

50

е) якщо буде потреба у присутності подальших функціоналізованих будівельних блоків E, і F) необов'язково, наступної реакції з кислотою або з похідними моно карбонової карбонової кислоти F,

співвідношення реактивної групи у реакційній суміші вибирається так, що молярне співвідношення OH-груп до карбоксильних груп або їх похідних, становить від 5:1 до 1:5, бажано від 4:1 до 1:4, особливо бажано від 3:1 до 1:3 і дуже бажано від 2:1 до 1:2.

55

Дикарбонові кислоти ( $A_2$ ) включають, наприклад, аліфатичні дикарбонові кислоти, такі як щавлева кислота, малінова кислота, бурштинова кислота, глутарова кислота, адипінова кислота, пимелінова кислота, суберинова кислота, азелаїнова кислота, себацінова кислота, ундеканом- $\alpha,\omega$ -дикарбонова кислота, додекан- $\alpha,\omega$ -дикарбонова кислота, цис- і транс-

60

циклогексан-1,2-дикарбонова кислота, цис- і транс-циклогексан-1,3-дикарбонова кислота, цис- і транс-циклогексан-1,4-дикарбонова кислота, цис- і транс-циклопентан-1,2-дикарбонова кислота, цис- і транс-циклопентан-1,3-дикарбонова кислота. Крім того, також можуть використовуватися ароматичні дикарбонові кислоти, таких як, наприклад, фталева кислота, ізофталева кислота або терефталева кислота. Також можуть бути використані ненасичені дикарбонові кислоти, такі як малеїнова кислота або фумарова кислота.

Позначається, що дикарбонові кислоти можуть бути замінені одним або декількома радикалами вибраними з  $C_1$ - $C_{25}$  груп,  $C_3$ - $C_{12}$ -циклоалкіл груп,  $C_2$ - $C_{30}$ -алкеніл груп або  $C_5$ - $C_{14}$ -арил груп. Як типові приклади заміників дикарбонових кислот можуть бути згадані: 2-метилмалонова кислота, 2-етилмалонова кислота, 2-фенілмалонова кислота, 2-метилбурштинова кислота, етил-бурштинова кислота,  $C$  алкеніл-бурштинова кислота, феніл-бурштинова кислота, ітаконова кислота і 3, диметил-глутарна кислота.

Дикарбонові кислоти можуть бути використані або як такі, або у вигляді їхніх похідних.

Похідними є відповідні ангідриди мономерних або полімерних форм, моно-або діалкіл ефіри, бажано моно- або ди- $C_1$ - $C_4$ -алкіл ефіри, зокрема, бажано моно- або диметилкові ефіри і відповідні моно- або діетилкові ефіри, а крім того, моно - дивініл і складні ефіри і змішані складні ефіри, бажано змішані ефіри з різними  $C_1$ - $C_4$ -алкіл компонентами, особливо бажано змішані метили складних ефірів, а також їхні ангідриди.

Крім того, можуть бути використані суміші двох або більше з вищезгаданих дикарбонових кислот.

Крім того, можна використовувати суміш дикарбонової кислоти і однієї або більше її похідними. так само можна використовувати суміш із безлічі різних похідних від однієї або більше дикарбонових кислот.

Особливо бажано використовувати малонову кислоту, бурштинову кислоту, глутарову кислоту, адипинову кислоту, 1,2-, 1,3- або 1,4-циклогександикарбонову кислоту (гексагідрофталілову кислоту), фталеву кислоту, ізофталеву кислоту, терефталеву кислоту або моно- або діалкіл ефіри.

Трикарбоновими кислотами або багатоосновними кислотами ( $D_y$ ), які можуть вступати у реакції, є, наприклад, аконітова кислота, 1,3,5-циклогексантрикарбонова кислота, 1,2,4-бензолтрикарбонова кислота, 1,3,5- бензолтрикарбонові кислоти, 1,2,4,5-бензолтрикарбонова кислота (піромелітова кислота) і мелітова кислота і низькомолекулярні поліакрилові кислоти.

Трикарбонові або багатоосновні кислоти ( $D_y$ ) можуть бути використані або як такі або у вигляді похідних.

Крім того, можна використовувати суміш із трьох- або багатоосновної кислоти і однієї або більше її похідних, наприклад, суміш піромелітової кислоти і піромелітового ангідриду. Крім того, можна використовувати суміш із безлічі різних похідних від одного або більше трьох- або багатоосновних кислот, наприклад, суміші 1,3, 5-5- циклогексантрикарбоновою кислоти і піромелітового діангідриду.

Прикладами використовуваних діолів ( $B_2$ ), є етиленгліколь, пропан-1,2-діол, пропан-1,3-діол, бутан-1,2-діол, бутан-1,3-діол, бутан-1,4-діол, бутан-2, 3-діол, пентан-1,2-діол, пентан-1,3-діол, пентан-1,4-діол, пентан-1, 5-діол, пентан-2,3,пентан-2, 4-діола, гексан-1,2-діол, гексан-1,3-діол, гексан-1,4-діол, гексан-1, 5-діол, гексан-1, 6-діол, гексан-2, 5-діол, гептан-1,2-діол, 1, 7-гептандіол, 1,8-октандіол, 1,2-октандіол, 1,9-нонандіол, 1,2-декандіол, 1,10-декандіол, 1,2-додекандіол, 1,12-додекандіол, 1,5-гексадієн-3,4-діол, 1,2 - або 1,3-циклопентандіол 1,2 -, 1,3 - або 1,4-циклогександіол 1,2 -, 1,3 - або 1,4-біс(гідроксиметил)циклогексан, біс(гідроксиетил)циклогексан, неопентил гліколь, (2)-метил-2,4-пентандіол, 2,4-диметил-2,4-пентандіол, 2-етил-1,3-1,3-гександіол, 2,5-диметил-2,5-гександіол 2,2,4-триметил-1,3-пентандіол, пінаколь, діетиленгліколь, триетиленгліколь, дипропіленгліколь, трипропілен гліколь, поліетилен гліколі  $HO(CH_2CH_2O)_n-H$  або поліпропілен гліколі  $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ , де  $N$  ціле і  $N \geq 4$ , поліетиленполіпропілен гліколі, при цьому для можлива послідовність одиниць етилен оксиду пропілен оксиду буде поклітинною або випадковою, політетраметилен гліколі, бажано молекулярною масою до 5000 г/мол, полі-1,3-пропандіол, бажано з молекулярною масою до 5000 г/моль, поликапролактони або суміші двох або більше членів зазначених сполук. Одна або обидві гідроксильні групи вищезгаданих діолів можуть бути замінені групами  $SH$ . Бажано використовувати діоли етиленгліколь, 1,2-пропандіол, 1,3-пропандіол, 1,4-бутандіол, 1, 5-пентанедіол, 1,6-гексанедіол, 1,8-октандіол, 1,2 -, 1,3 - і 1,4-циклогексанедіол, 1,3 - і 1,4-біс(гідроксиметил) циклогексан і діетиленгліколь, триетиленгліколь, дипропіленгліколь, трипропілен гліколь, поліетилен гліколь  $HO(CH_2CH_2O)_n-H$  або поліпропілен гліколь  $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ , де  $n$  – ціле і  $n \geq 4$ , поліетиленполіпропілен гліколі, при цьому для

можлива послідовність одиниць етилен оксиду пропілен оксиду буде поклітинною або випадковою, політетраметилен гліколі, бажано молекулярною масою до 5000 г/моль.

Двосновні  $B_2$  спирти можуть додатково включати також подальші функції, такі як, наприклад, карбонільні, карбоксильні, алкоксикарбонильної або сульфонил функції, наприклад, диметилпропіонової кислоти або диметилполмасляної кислоти,  $C_1$ - $C_4$ -алкіл ефіри, гліцерил моностеарат або гліцерил монолеат.

Спирти ( $C_x$ ), що мають 3 і більше ОН-групи становлять гліцерол, триметилполметан, триметилполетан, триметилполпропан, 1,2,4-бутантриол, трис(гідроксиметил)амін, трис(гідроксиетил)амін, трис(гідроксипропіл)амін, пентаеритрит, дигліцерол, тригліцерол або більше конденсатів гліцерину, ди(триметилполпропан), ди(пентаеритрит), трисгідроксиметил ізоціанурат, трис(гідроксиетил)ізоціанурат (THEIC), трис(гідроксипропіл)ізоціанурат, гексагідрогексаоксибензол або цукор, такі, наприклад, як глюкоза, фруктоза і сахароза, цукрові спирти, такі як, наприклад, сорбітол, маннітол, треїтол, еритрит, адонітол (рибітол), арабіт (ликсїтол), ксилїт, дульцит (галактїтол), мальтїт, ізомальт, трифункціональні або з більше функціональні поліефіри на основі трифункціональних або більше - функціональних спиртів і етилен оксиду, окису пропілен і/або бутїлен оксид.

Особливо кращими є гліцерин, дигліцерин, тригліцерин, триметилполетан, триметилполпропан, 1,2, 4-бутантриол, пентаеритрит, трис(гідроксиетил)ізоціанурати і поліетероли на основі етилен оксиду і/або оксиди пропілен.

Згідно конкретного варіанту здійснення винаходу, надрозгалужений полімер є надрозгалуженим поліестером, що одержаний за допомогою реакції  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичених карбонових кислот і їхніх похідних з багатофункціональними спиртами.  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичені карбонові кислоти і їхні похідні є бажано дикарбоновими кислотами і їхніми похідними. Особлива перевага надається дикарбоновим кислотам і їхнім похідним, у яких подвійний зв'язок перебуває в близькості до обох груп карбонових кислот. Ці кращі  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичені карбонові кислоти і їхні похідні включають малеїнову кислоту, малеїновий ангїдрид кислоти, малеїновий дихлорид кислоти, фумарової кислоти, фумарову дихлоридну кислоту, ітаконову кислоту і ітаконовий дихлорид кислоти. Малеїновий ангїдрид кислоти є особливо кращим. Скажемо,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичені карбонові кислоти і їхні похідні можуть бути використані окремо або в сполученні з наступними карбоновими кислотами і їхніми похідними, бажано ди- або багатоосновними кислотами і їхніми похідними, наприклад, адипинової кислотою, для підготовки надрозгалужених поліефірів. надрозгалуженим поліефірів на основі малеїнового ангїдриду кислоти розкриваються в, наприклад, WO 05/037893, що включено тут у вигляді посилань у повному обсязі.

Згідно подальшого варіанту здійснення винаходу, зокрема, надрозгалужений полімер є надрозгалуженим поліестером, одержаний за допомогою  $AB_2$  мономеру діоксикарбоненої кислоти, наприклад, диметилполпропіонової кислоти. " $AB_x$  мономери" особливо придатні для синтезу надрозгалужених полімерів. Ці " $AB_x$  мономери" представляють дві різні функціональні групи А і В, які можуть реагувати один з одним для формування зв'язків. Функціональна група А в цього зв'язку присутня тільки один раз на одну молекулу, а функціональна група В – двічі або кілька разів. Сказано, що реакція  $AB_x$  мономерів один з одним, створює по суті незшиті полімери з регулярно організованими позиціями розгалуження. Полімери вишиковують майже винятково В групи на кінцях ланцюга. Більше докладну інформацію можна знайти, наприклад, у журналі молекулярних наук, Rev Macromol. Chem. Phys., C37 (3), 555-579 (1997), що включений у даний документ в якості посилання.

Реакція може бути здійснена з або без розчинника. Приданими розчинниками є, наприклад, вуглеводні, такі як парафіни, ароматичні вуглеводні, ефіри і кетони. Реакція бажано здійснюватися без розчинників. Реакція може бути здійснена з осушувачем, як добавкою, що додається на початку реакції. Наприклад, молекулярні сита, зокрема, молекулярні сита  $4A$ ,  $MgSO_4$  та  $Na_2SO_4$ , є придатними. Вода або спирт утворені в ході реакції також можуть бути дистильовані і можливо використання, наприклад, сепаратора, у якому вода віддаляється за допомогою агента навантаження.

Реакція може бути здійснена і без каталізатора. Однак, бажано, здійснювати цю процедуру при наявності, принаймні, одного каталізатора. Перевага надається кислотним неорганічним, або органічним металоорганічним каталізаторам або суміші з безлічі неорганічних кислот, або органічних металоорганічних каталізаторів.

Наприклад, можуть бути використані сірчана кислота, сульфати і гідрогенсульфати, такі як натрій гідрогенсульфат, фосфорна кислота, фосфорна кислота, фосфорнонова кислота, гідрат сульфату алюмінію, квасці, кислотний кремнієвий гель (із рН води  $\leq 6$ , зокрема  $\leq 5$ ) і кислотний алюмооксид. Також можливе використання, наприклад, алюмінієвих сполук загальної формули

$\text{Al}(\text{OR}^2)_3$  і титанатів загальної формули  $\text{Ti}(\text{OR}^2)_4$ , у якості кислотних неорганічних каталізаторів, де  $\text{R}^2$  радикали можуть бути однаковими або різними, і незалежними від вибраного бутілолу, ізопропілу або 2-етилгексилу. Кращими кислотними металоорганічними каталізаторами є, наприклад, вибрані з діалкілтин оксидів  $\text{R}^3_2\text{SnO}$  або діалкілтин ефірів  $\text{R}^3_2\text{Sn}(\text{OR}^4)_2$ , де  $\text{R}^3$  і  $\text{R}^4$  можуть бути вибрані з  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -алкіл або  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -циклоалкіл і можуть бути однаковими або різними. Найбільш кращими представниками кислотних металоорганічних каталізаторів є дибутилін оксид і дибутилін дилаурат.

Реакція здійснюється при температурах від 60 до 250 °C.

Згідно конкретного варіанту здійснення винаходу, добутий надрозгалужений поліефір є надрозгалуженим поліефіром одержаним шляхом реакції вибірково заміщеного ангідриду бурштинової кислоти і поліоксиетилена триолу. Необов'язково ангідрид замінити бурштинової кислоти, бажано а  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{25}$ -алкеніл ангідрид бурштинової кислоти, наприклад,  $\text{C}_{18}$ -алкеніл ангідрид бурштинової кислоти. Поліоксиетилена триол є, бажано, продуктом етоксидування триметилпропану з 2 до 25, наприклад, 3 або 12 одиниці етилен оксиду.

Розкриваються надрозгалужені поліефіри і їх приготування розкрито, наприклад, в WO 03/062306, WO 00/56802, DE 102 11 664 або DE 199 47 631, які включені у даний документ у вигляді посилання.

Змішані форми надрозгалужених полікарбонатів, складних поліефірів і простих поліефірів, таких як надрозгалужених поліестеркарбонатів, надрозгалужених поліетеркарбонатів, поліетерестерів, поліетерестеркарбонатів, можуть бути добути за аналогією зі надрозгалуженими полікарбонатами, складними поліефірами і простими поліефірами шляхом об'єднання реагентів придатним чином. Наприклад, поліестеркарбонати і їх приготування розкриваються в DE 102005009166, що включене сюди у вигляді посилань.

Надрозгалужені поліуретани і їх приготування розкрито, наприклад, в WO 97/02304 або DE 199 04 444, які включені у даний документ в якості посилання.

Надрозгалужені полемочевини і їх приготування розкрито, наприклад, в WO 03/066702, DE 10351401,5 або DE 102004006304,4, які включені у даний документ в якості посилання.

Надрозгалужені поліуреауретани і їх приготування розкрито, наприклад, в WO 97/02304 або DE 199 04 444, які включені у даний документ в якості посилання.

Термін "поліуретани" включає, у контексті цього винаходу не тільки ті полімери, чиї повторювані ланки зв'язуються один з одним через уретаніві групи, але і загальні полімери, які можуть бути одержані шляхом реакції, принаймні одного ди- і/або поліізоціанату із принаймні однією сполукою, що представляє, принаймні одну групу, що реагує з розглянутої ізоціанатною групою. Сюди відносять полімери, чиї повторювані ланки, на додаток до уретанівих груп, також зв'язані сечовиною, алофанатними, біуретними, карбодіімідними, амідними, уретонімінними, уретдіоніми, ізоціануратними або оксазолідоновими (оксазолідинон) групами (див., наприклад, , *Plastics Handbook*, Saechtling, 26th edition, p. 491ff, Carl Hanser Verlag, Munich, 1995, що включений тут у повному обсязі з посиланням на термін "поліуретани" і включає, зокрема, представлені полімери уретану і/або груп сечовини).

Вміст сечовини і/або груп сечовини (і, якщо присутні, то і додаткових груп, одержаних шляхом реакції ізоціанатної групи з відповідною реактивною групою з активним атомом водню), бажано перебуває в діапазоні від 0,5 до 10 моль/кг, особливо бажано від 1 до 10 моль/кг, особливо від 2 до 8 моль/кг.

Синтез надрозгалужених поліуретанів і полісечовин, які можуть бути використані згідно винаходу можна, наприклад, здійснювати, як описано нижче.

Використання бажано зробити в синтезі надрозгалужених поліуретанів і полісечовин, мономерів  $\text{AB}_x$ , що виражають як групу ізоціанату, так і груп, які можуть реагувати із групами ізоціанату, для формування зв'язків. X – натуральне число між 2 і 8. X бажано брати 2 або 3. Або А стосується групи ізоціанату, а В стосується груп, які реагують із ними, або навпаки.

Груп, які реагують із групами ізоціанату, бажано є OH,  $\text{NH}_2$ , NRH, SH або COOH групи.

$\text{AB}_x$  мономери можуть бути приготовлені відомим способом, використовувачи різні методи.

$\text{AB}_x$  мономери, можуть, наприклад, бути синтезовані залежно від способу розкрили в WO 97/02304, що включається у даний документ шляхом посилання на нього в повному обсязі, з використанням захисних методів до групи. Приміром, ця техніка була проілюстрована на підготовку  $\text{AB}_2$  мономери від 2, 4-толуїлен діізоціанату (TDI) і триметилпропану. Спочатку, одиниць із групи ізоціанату TDI блокується відомим способом, наприклад, за рахунок реакції з оксимом. Вільна група NCO вступає в реакцію із триметилпропаном, одна із трьох груп OH реагує із групою ізоціанату. Після розщеплення захисної групи, виходить молекула з однією групою ізоціанату і 2 групами OH.

Особливо вигідним способом,  $AB_x$  молекули можуть бути синтезовані залежно від способу, що розкривається в DE-A 199 04 444, що включено тут у вигляді посилань на нього в повному обсязі, у якому не потрібно ніяких захисних груп. В цьому способі, використовуються ди- або поліізоціанати і вони вступають у реакцію із сполуками, що мають принаймні дві групи, які

реагують із групою ізоціанату. Принаймні, одна з реакцій партнери представляє групи реактивності, що варіюється, стосовно іншого партнера реакції. бажано, щоб обоє реакційних партнера представляли групи реактивності, що варіюється, стосовно іншого партнера реакції. Умови реакції вибрані таким чином, що тільки певні реактивні групи можуть реагувати один з одним.

Крім того,  $AB_x$  молекули можуть бути добути, як зазначено в німецькій патентній заявці Р 102 04 979,3, що включена тут у вигляді посилань на неї в повному обсязі. В цьому випадку, група ізоціанату, захищена агентами блокування вступає в реакцію з поліамінами, що б одержати полісечовини.

Можливі ди- або поліізоціанати є аліфатичними, циклоаліфатичними, араліфатичними і ароматичними ди- або поліізоціанатами, які згодом згадується як приклад. Варто згадати в цьому зв'язку, 4,4'-дифенілметан діізоціанат, суміші мономерного дифенілметану діізоціанату і олігомерних діізоціанатів дифенілметану (полімер MDI), тетраметилен діізоціанат, тримери тетраметилен діізоціанат, гексаметилен діізоціанат, тримери гексаметилен діізоціанат, ізофорон діізоціанат тример, 4,4'-метиленбісциклогексан діізоціанат, ксилілен діізоціанат, тетраметилксилілен діізоціанат, додекана діізоціанат, лізин алкіл діізоціанат ефір, що представляє алкіл  $C_1$ - $C_{10}$ -алкіл, 1,4-діізоціанатоциклогексан або 4-іізоціанатометил-1,8-октаметилен діізоціанат.

Ди- або поліізоціанати що мають NCO групи різної реактивності придатні особливо бажано для синтезу поліуретанів і полісечовин. Можна згадати в цьому зв'язку, 2, 4-толуїлен діізоціанат (2, 4-4-TDI), 2,4'-дифенілметан діізоціанат (2,4'-MDI), тріізоціанатототуїлен, ізофорон діізоціанат (IPDI), 2-бутил-2-етилпенталметилен діізоціанат, 2,2,4 - або 2,4,4-триметил-1,6-гексаметилен діізоціанат, 2-ізоціанатопропілциклогексан ізоціанату, 3(4)-ізоціанатометил-1-метилциклогексан ізоціанату, 1,4-метилпентан, 2,4'-метиленбісциклогексан діізоціанат і 4-метилциклогексан 1,3-діізоціанат (H-TDI).

Ізоціанати, NCO груп, у які однаково реактивні, у яких, однак, перше додавання реагентів у групу NCO може викликати падіння реактивності в другій групі NCO, крім того, є приданими для синтезу поліуретанів і полісечовин. Прикладами їх є ізоціанати, NCO групи, які зв'язані через делокалізованні р-електронні системи, наприклад, 1,3 - і 1,4-феніленовий діізоціанат, 1, 5-нафталін діізоціанат, дифеніл діізоціанат, толидин діізоціанатуили 2, 6-толилуен діізоціанат.

Крім того, можна використовувати, наприклад, оліго- або поліізоціанати, які можуть бути приготовлені з вищезгаданих ди-або поліізоціанатів або їхніх сумішей шляхом зв'язування за допомогою уретану, аллофаната, сечовини, биурета, uretdione, амідів, ізоціанурату, карбодііміду, уретоніміну, оксадиазинетрионих або імінооксадиазинедіоних структур.

Багато використовувати сполуки, які мають принаймні дві групи, з реактивними ізоціанатами, ди-, три-або тетрафункціональні сполуки, функціональні групи, яких мають різну реактивність у відношенні NCO груп.

Перевага надається для підготовки поліуретанів і полісечовин-поліуретанів, щоб сполукам з принаймні однією первинної і принаймні однією вторинною гідроксильною групою, принаймні з однією гідроксильною групою і принаймні з однієї меркапто групою, зокрема, бажано принаймні з однією гідроксильною групою і принаймні з однієї аміногрупою у молекулі, зокрема з аміноспиртами, амінодіолами і аминотріолами, оскільки реакційна здатність аміногрупи явно вище в порівнянні з гідроксильною групою в реакції з ізоціанатом.

Прикладами вищезгаданих сполук із, принаймні, двома групами, які реагують із ізоціанатами є пропілен гліколь, гліцерин, меркаптоетанол, етаноламін, N-метилетаноламін, діетаноламін, етанолпропаноламін, дипропаноламін, ди-ізопропаноламін, 2-аміно-1,3-пропандіол, метил-1,3-пропандіол або трис(гідроксиметил)амінометан. Крім того, можуть також бути використані суміші вищезгаданих речовин.

Ізоціанат-активні продукти, що мають не менш двох аміногруп у молекулі бажано використовувати для підготовки полісечовин.

До них відносяться, наприклад, етилендіамін, N-алкілетилендіамін, пропілендіамін, N-алкілпропілендіамін, гексаметилендіамін, N-алкілгексаметилендіамін, діамінодициклогексилметан, фенілендіамін, ізофорондіамін, амін-завершений поліоксиалкіленполіолі (що називаються Jeffamines), біс(аміноетил)амін, біс(амінопропіл)амін, біс(аміногексил)амін, трис(аміноетил)амін, трис(амінопропіл)амін, трис(аміногексил)амін, трисаміногексан, амінометил-1, 8-октаметилендіамін, N'- (3-амінопропіл)-N, N-Диметил-1,3-

пропандіамін, трисамінононан або меламіном. Крім того, можуть також бути використані суміші вищезгаданих речовин.

Підготовка молекули  $AB_x$  для приготування поліуретану з діізоціанату і амінодіола проілюстрована тут в якості приклада. В зв'язку із цим, одного моля діізоціанат вступає в реакцію першим з одним молям амінодіолу при низькій температурі, бажано в діапазоні від  $-10$  до  $30^\circ$ . В цьому діапазоні температур, реакція утворення уретану практично повністю подавлена і NCO групи ізоціанату реагують винятково на аміногрупу амінодіола. Сформована молекула  $AB_x$ , у даному випадку це молекула типу  $AB_2$ , проявляє вільну NCO групу і дві вільних OH-групи і може бути використана для синтезу надрозгалуженого поліуретану.

Це молекула  $AB_2$  може реагувати міжмолекулярно, шляхом нагрівання і/або додавання каталізатора, щоб одержати надрозгалужений поліуретан. Синтез надрозгалужених поліуретанів може бажано відбуватися при підвищеній температурі, бажано в діапазоні від  $30$  до  $80^\circ$ , без ізоляції молекули  $AB_2$  у додатковий крок реакції. При використанні описаної молекули  $AB_2$  із двома OH-Групами і однією групою NCO, надрозгалужений полімер виробляється на одну молекулу, що проявляє одну вільну групу NCO і, залежно від ступеня полімеризації, більш-менш більше число OH-Груп. Реакція може здійснюватися до безлічі перегрупувань, через які добуваються структури високомолекулярної ваги. Проте, вона також може бути припинена, наприклад, шляхом додавання відповідних монофункціональних сполук або шляхом додавання одного з вихідних речовин для підготовки молекули  $AB_2$  по досягненні бажаної молекулярної ваги. Залежно від вихідного сполуки використаної для припинення, виробляються або повністю NCO-Завершені або повністю OH-Завершені молекули.

Крім того, молекула  $AB_2$  також може бути добута, наприклад, з 1 моль гліцерину і 2 моль 2, 4-4-TDI. При низькій температурі, бажано реагують основні групи спиртів і групи ізоціанату в 4-позиції і формується продукт приєднання, що проявляє одну групу OH і дві ізоціанат групи і який, як описано, може бути перетворений при більше високих температурах, щоб зробити надрозгалужений поліуретан. Спочатку виробляється надрозгалужений полімер, що проявляє одну вільну групу OH і, залежно від ступеня полімеризації, більш-менш більша кількість NCO груп.

Видобуток надрозгалужених поліуретанів і полісечовин у принципі може бути здійснена без розчинника, але бажано робити її у розчині. Всі сполуки стають рідкими при температурі реакції і інертними, тому мономери і полімери придатні як розчинник.

Інші продукти доступні за рахунок додаткової альтернативної синтетичної форми. Тут можна згадати, наприклад, про нижченаведене:

$AB_3$  молекули можуть, наприклад, бути одержані в реакції діізоціанатів із сполуками, принаймні 4 груп, які є реактивними стосовно ізоціанатів. Можна згадати, як приклад реакцію толіулену діізоціанату із трис(гідроксиметил)амінометаном.

Поліфункціональні сполуки можуть бути використані для припинення полімеризації, сполуки якої можуть реагувати з відповідними групами. Таким чином, трохи невеликих надрозгалужених молекул можуть бути зв'язані разом, щоб дати більше надрозгалужених молекул.

Надрозгалужені поліуретани і полісечовини з ланцюжком-розширених відгалужень можуть, наприклад, бути одержані шляхом додаткового використання реакції полімеризації, на додаток до  $AB_x$  молекул, де молярне співвідношення 1:1, діізоціанат і сполуки, які мають дві групи, які реагують із груп ізоціанату. Ці додаткові AA або BB сполуки можуть також мати доступні додаткові функціональні групи, які, згідно умов реакції, не можуть, однак, вступати в реакції із групами A і B. Таким чином, додаткові функції можуть бути уведені у надрозгалужений полімер.

Розкриваються надрозгалужені поліаміди і їхній видобуток, наприклад, в US 4 507 466, US 6 541 600, US-A-2003055209, US 6 300 424, US 5 514 764, WO 92/08749, і DE 102004039101.7, які були тут включені у вигляді посилання в їхній сукупності.

Придатна процедура підготовки надрозгалужених поліамідів починається з поліфункціональних амінів і багатоосновних кислот, з використанням, принаймні одного поліфункціонального, що має три або більше, ніж три (наприклад, 4, 5, 6 і т.п.) функціональних груп. Формально, у цій процедурі, перший клас мономерів і дві ідентичні  $A_2$  функціональні групи (наприклад, дикарбонових кислот або діамін) реагують потім із другим класом мономерів  $B_n$ , цей другий клас у містить принаймні одне сполуки з більше, ніж рівними функціональними групами (наприклад, принаймні одна трикарбонова кислота ( $n=3$ ) або вище, ніж тривалентні карбонові кислоти або, принаймні один триамін ( $n=3$ ) або вище, ніж тривалентний амін). Бажано, щоб другий клас мономерів включав принаймні один двовалентний мономер  $B_2$ , що має дві додаткові функціональні групи мономеру  $A_2$ . бажано, щоб мономерів  $B_n$  проявляв цю функціональність, принаймні 2.1 ( $n=2.1$ ). бажано, для підготовки надрозгалужених поліамідів згідно цієї альтернативної форми, використовувати мономери  $A_2$  у молярному надлишку в

обліком мономерів  $B_n$ . бажано, щоб молярне співвідношення мономерів  $A_2$  до мономерів  $B_n$  лежало в діапазоні від 1:1 до 20:1, особливо бажано 1:1 до 10:1, зокрема 1.2:1 до 5:1. В бажаному варіанті надрозгалужений преполімер з КОНцевою групою А, добувається першим і надалі реагує, принаймні з одного мономеру  $B_2$  і/або  $B_n$ . Щоб приготувати преполімер, бажано використання мономерів,  $A_2$  і мономерів  $B_n$  у молярному співвідношенні від 1:1 до 20:1, особливо бажано від 1.1:1 до 10:1, і ще від 1.2:1 до 5:1.

Ще одна придатна процедура для видобутку надрозгалужених поліамідів починається з поліфункціональної амінокарбоксильної кислоти, де використовується, принаймні одна поліфункціональна сполука, що має три або більше, ніж три (наприклад, 4, 5, 6 і т.п.) функціональні групи, тобто те, що називається мономер  $AB_x$  ( $x$  – більше або дорівнює 2). Вони можуть потім вступати в реакцію з додатковими мономерами АВ,  $A_2$  і/або  $B_2$ .

Приданими дикарбоновими кислотами є, наприклад, щавлева кислота, малінова кислота, бурштинова кислота, глутарова кислоти, адипінова кислота, пімелінова кислота, суберінові кислоти, азелаїнова кислота, себацінова кислота, ундекан- $\alpha,\omega$ -дикарбонова кислота, додекан- $\alpha,\omega$ -дикарбонова кислота, цис- і транс-циклогексан-1,2-дикарбонова кислота, цис- і транс-циклогексан-1,3-дикарбонова кислота, цис- і транс-циклогексан-1,4-дикарбонових кислот, цис- і транс-1,2-дикарбонових кислот, цис- і циклопентан, 3-дикарбонових кислот, фталева кислота, ізофталева кислота, терефталева кислота і їхньої суміші.

Зазначені дикарбонові кислоти також можуть бути замінені. Придатнізамінники дикарбонових кислот володіють одним або більше радикалом, бажано вибирають алкіл, арил циклоалкіл і арил, як визначено на самому початку. Придатнізамінники дикарбонових кислот: наприклад, 2-метилмалінова кислота, 2-етилмалінова кислота, 2-фенілмалінова кислота, 2-метилбурштинова кислота, 2-етилбурштинова кислота, 2-фенілбурштинова кислота, ітаконова кислота, 3,3-диметилглутарова кислотою тощо.

Дикарбонові кислот можуть бути використані або в якості як таких або у вигляді похідних. Приданими похідними є ангідриди і їх олігомери і полімери, моно- і діестери, бажано моно- і діалкілефіри, кислоти і галогениди, бажано хлориди. Приданими ефірами є моно-або диметилового ефірів, моно-або діетилового ефірів, моно-і діестерів вищі спирти, такі як, наприклад, N-пропанолу, ізопропанолу, н-бутанол, ізобутан, тре-бутанол, N-пентанол, N-гексанол, тощо, а також моно- і дивінілові ефіри і змішані складні ефіри, бажано етиловий ефір.

У контексті даного винаходу, також можна використовувати суміш дикарбонових кислот і однієї або більше їхніх похідних. Крім того, у контексті даного винаходу, можна використовувати суміш із декількох різних похідних від однієї або більше дикарбонових кислот.

Особливо бажане використання бурштинової кислоти, глутарової кислоти, адипінової кислоти, фталевої кислоти, ізофталевої кислота, терефталевої кислоти або їх моно-або диметилового ефіру. Також дуже бажане використання адипінової кислоти.

Придатні поліфункціональні аміни для підготовки надрозгалужених поліамідів, мають 2 або більше, ніж 2 (наприклад, 3, 4, 5, 6 і т.п.) первинної або вторинної аміногрупи, здатних амідоутворенню.

Приданими діамінами є прямоланцюгові і розгалужені аліфатичні і циклоаліфатичні аміни, які мають у цілому приблизно від 2 до 30, бажано від 2 до 20 атомів вуглецю. Приданими діамінами є, наприклад, ті із загальної формул  $R^1-NH-R^2-NH-R^3$ , де  $R^1$  і  $R^3$  являють, незалежно один від одного, водень, алкіл, циклоалкіл або арил, а  $R^2$  являє алкілен, циклоалкілен або арилен. До них відносяться етилендіамін, 1,2-діамінопропан, 1,3-діамінопропан, 1,4-діамінобутан, 1,5-діамінопентан, 1, 6-діаміногексан, 1, 7-діаміногептан, 1, 8-діамінооктан, 1,9-діамінононан, 1,10-діамінодекан, 1,11-діаміноундекан, 1,12-діамінододекан, N-алкилетилендіамін такі, як N-метилетилендіамін і N-етилетилендіамін, N, N'-діалкилетилендіамін, такі, як N, N'-диметилетилендіамін, N-алкилгексаметилендіамін, такі, як N-метилгексаметилендіамін, піперазин, біс(4-аміноциклогексил)метан, фенілендіамін, ізофорондіамін, біс(2-аміноетил)ефір, 1,2-біс(2-аміноетокси)етан і амін-завершений поліоксиалкіленполіол ("Jeffamіnes" або  $\alpha$ ,  $\omega$ -діамінополиестери, що можуть бути добуті, наприклад, шляхом амінування поліалкілен оксидів з аміаком.

Придатними триамінами є, наприклад, біс (2-аміноетил)амін (=діетилентриамін), N, N'-діетилдіетилентриамін, біс(3-амінопропіл)амін, біс(6-аміногексил)амін, амінометил-1,8-октаметилендіамін, N'-(3-амінопропіл)-N, N-диметил-1,3-пропандіамін, меламін, тощо.

Приданими амінами з вищою валентністю є N, N'-біс(2-аміноетил)етилендіаміну (=триетилентетраамін), N, N'-біс(2-аміноетил)-1,3-діамінопропан, N, N'-біс(3-амінопропіл)-1,4-діамінобутан (= сперміном), N, N'-біс(2-аміноетил)піперазин, N, N'-біс(3-амінопропіл)піперазин, трис(2-аміноетил)амін, трис(3)амін, трис(6)амін і тому подібне.

Також придатні полімерні поліаміни. Вони звичайно мають середню молекулярну масу близько 400 до 10 000, бажано приблизно від 500 до 8000. До них відносяться, наприклад, поліамін з кінцевої первинної або вторинної аміногрупою, поліалкіленіміни, бажано поліетиленіміни, вініламід, одержані шляхом гідролізу поли-N-вініламідів, таких як, поли-N-вінілацетамід, вищезгадані  $\alpha$ ,  $\omega$ -діаміни на основі амінованих полиалкіленових оксидів і співполімерів, що включають, співполімеризовані  $\alpha$   $\beta$ -етилен ненасичені мономери з відповідними функціональними групами, наприклад амінометил акрилат, аміноетил акрилат, (N-метил)аміноетил акрилат, (N-метил)аміноетил метакрилат тощо.

Описані вище надрозгалужені поліаміди, уже можуть бути використані в композиціях даного винаходу. Як доповнення, описані вище надрозгалужені поліаміди додатково також піддаються полімерним аналогічним реакціям, як це буде описано надалі. Приданими для цього є, наприклад, монокарбонові кислоти, моноаміни, моно- або полііоли, а також моно- і багатоосновні кислоти, амінокарбоксильні кислоти, моно- і поліаміни, моно- і полііоли зі спеціальними функціональними групами із властивостями надрозгалужених поліамідів.

Підготовка надрозгалужених поліамідів може проводитися за допомогою звичайних каталізаторів. До них відносяться, наприклад, металеві оксиди і карбонати, сильні кислоти, ефір терефталева кислота, титан галогенідів, алкоксиди і карбоксилати, тощо. Придатні каталізатори описані, наприклад, US 2 244 192, US 2 669 556, SU 775 106 і US 3 705 881. Додаткові придатні каталізатори згадуються згодом з поліестерамідами.

Розкриваються надрозгалужені поліестераміди і їхня підготовка, наприклад, в WO 99/16810, EP 1 036 106, WO 00/56804 і WO 06/018126, які включені у даний документ у якості посилання в їхній сукупності.

Поліестераміди – це в більшості випадків полімерні сполуки, що мають групи ефіру і амідів. Щоб добути надрозгалужені поліестераміди, можна використовувати, у принципі, принаймні двовалентні сполуки, вибрані із багатоосновної кислоти, оксикарбонової кислоти, амінокарбоксильної кислоти, аміноспиртів, поліамінів, поліолів і похідні від вищезгаданих сполук. В зв'язку із цим, по-перше, умова застосовується так, що сполуки вибираються таким чином, що одержані полімери, володіють як ефір-, так і амідними групами. В зв'язку із цим, крім того, що застосовується умова, що сполуки вибираються таким чином, що використовується принаймні одне поліфункціональні сполуки, що має три або більше трьох (наприклад, 4, 5, 6 і т.п.) функціональних груп.

Придатна процедура підготовки надрозгалужених поліестерамідів починається з поліфункціональних аміноспиртів і багатоосновних кислот, де створюється, принаймні одне поліфункціональне сполуки, що проявляє три або більше трьох (наприклад, 4, 5, 6 і т.п.) функціональних груп.

Додаткова придатна процедура підготовки надрозгалужених поліестерамідів починається з поліфункціональних амінів, поліфункціональних багатоосновних спиртів і кислот, створюючи принаймні одну поліфункціональну сполуку, що має три або більше трьох (наприклад, 4, 5, 6 і т.п.) функціональних груп.

Під поліфункціональні аміноспирти, що ходять, для підготовки надрозгалужених поліефірамідів, мають дві або більше двох (наприклад, 3, 4, 5, 6 і т.п.) функціональних груп, обраних з гідроксильних груп і первинної і вторинної аміногруп. Згідно визначення, аміноспирти в цьому зв'язку завжди мають принаймні одну гідроксильну групу і принаймні одну первинну або вторинну аміногрупу. Приданими аміноспиртами є прямоланцюгові і розгалужені аліфатичні і циклоаліфатичні аміноспирти, що мають у цілому від 2 до 30, бажано 2 до 20 атомів вуглецю.

До придатних двовалентних аміноспиртів відносяться, наприклад, 2-аміноетанол (= моноетанол-амін), 3-аміно-1-пропанол, 2-аміно-1-пропанол, 1-аміно-2-пропанол, 2-аміно-3-фенілпропанол, 2-аміно-2-метил-1-пропанол, 2-аміно-1-бутанол, 4-аміно-1-бутанол, 2-аміноізобутанол, 2-аміно-3-метил-1-бутанол, 2-аміно-3, 3 -диметилбутанол, 1-аміно-1-пентанол, 5-аміно-1-пентанол, 2-аміно-1-пентанол, 2-аміно-4-метил-1-пентанол, 2-аміно-3-метил-1-пентанол, 2-аміноциклогексанол, 4-аміноциклогексанол, 3-(амінометил)-3,5,5-триметилциклогексанол, 2-аміно-1,2-дифенілетанол, 2-аміно-1,1-дифенілетанол, 2-аміно-2-фенілетанол, 2-аміно-1-фенілетанол, 2-(4-амінофеніл)етанол, 2-(2-амінофеніл)етанол, 1-(3-амінофеніл)етанол, 2-аміно-1-гексанол, 6-аміно-1-гексанол, 6-аміно-2-метил-2-гептанола, N-метилізопропаноламін, аміносахари, такі як Д-глюкозамін, Д-галактозамін, 4-аміно-4,6- $\alpha$ -глюкопіранози і їх суміші.

Приданими тривалентними аміноспиртами і аміноспиртами вищої валентності є, наприклад, N-(2-гідроксиетил)етилендіамін, діетаноламін, дипропаноламін, діізопропаноламін, 2-аміно-1,3-пропандіол, 3-аміно-1,2-пропандіол і т.п.



Приданими багатоосновними кислотами для підготовки надрозгалужених поліестерамідів, є описані вище для підготовки надрозгалужених поліамідів. Можна послатися в сукупності на придатні кращі варіанти, згадані вище.

5 Приданими поліфункціональними амінами для підготовки надрозгалужених поліестерамідів є описані вище для підготовки надрозгалужених поліамідів. Можна послатися в сукупності на придатні кращі варіанти, згадані вище.

Придатні поліфункціональними спирти для підготовки надрозгалужених поліестерамідів, мають дві або більше двох (наприклад, 3, 4, 5, 6 і т.п.) гідроксильних група. В зв'язку із цим, гідроксильні групи також можуть бути частково або повністю замінені меркапто групами.

10 Приданими діолами є прямоланцюгові і розгалужені аліфатичні спирти із циклоаліфатичні, що мають у цілому приблизно від 2 до 30, бажано приблизно 2 до 20 атомів вуглецю. Сюди відносять: 1,2-етандіол, 1,2-пропандіол, 1,3-пропандіол, 1,2-бутандіол, 1,3-бутандіол, 1,4-бутандіол, 2, 3-бутандіол, 1,2-пентандіол, 1,3-пентандіол, 1,4-пентандіол, 5-пентандіол, 2,3-пентандіол, 2,4-пентандіол, 1,2-гександіол, 1,3-гександіол, 1,4-гександіол, 1,5-гександіол, 1,6-гександіол, 2,5-гександіол, 1,2-гептандіол, 1,7-гептандіол, 1,2-октандіол, 1,8-октандіол, 1,2-нонандіол, 1,9-нонандіол, 1,2-декандіол, 1,10-декандіол, 1,12-додекандіол, 2-метил-1,3-пропандіол, 2-метил-2-бутил-1,3-пропандіол, 2,2-диметил-1,3-пропандіол, 2,2-диметил-1,4-бутандіол, пінаколь, 2-етил-2-бутил-1,3-пропандіол, дипропіленгліколи, трипропілен гліколи, поліалкіленгліколи, циклопентандіолі, циклогександіолі і т.п.

20 Приданими триолами є, наприклад, гліцерин, бутан-1,2, 4-триол, пентан-1,2,5, н-пентан-1,3, 5-триол, н-гексан-1,2, 6-триол, н-гексан-1,2, 5-триол, і триметилпропан, триметилбутан. Приданими триолами є також триестери оксикарбонових кислот із тривалентними спиртами. В зв'язку із цим, ними бажано є тригліцериди оксикарбонових кислот, такі як, наприклад, молочна кислота, гідроксиглутарова кислота, рициолева кислота. Суміші, які зустрічаються в природі, що містять оксикарбонову тригліцеридну кислоту, зокрема, касторова олія, також є приданими. Приданими поліолами вищої валентності є, наприклад, цукрові спирти і їхні похідні, такі як еритрит, пентаеритрит, дипентаеритритол, трейтол, інозитол і сорбіт. Продукти реакції поліолів з алкіленовими оксидами, такими, як етилен оксид і/або оксид пропілену, також є приданими. Також можуть бути використані поліоли з відносно високою молекулярною вагою і середньою молекулярною масою в діапазоні приблизно від 400 до 6000 г/моль, бажано від 500 до 4000 г/моль. До них відносяться, наприклад, поліестероли на основі аліфатичних, циклоаліфатичних і/або ароматичних ди-, трьох- і/або багатоосновних кислот з ди-, трьох- і/або поліолами, а також поліестероли на основі лактону. Вони також включають поліестероли, які можуть бути одержані, наприклад, шляхом полімеризації циклічних ефірів або алкіленової реакції оксидів з молекулою-ініціатором. Вони також включають полікарбонати з КОНцевими гідроксильними групами, відомих спеціалістам у даній області техніки, які можуть бути одержані шляхом реакції діолу, як описано вище, або також бісфеноли, такі як бісфенол А, з фосгеном або вуглекислим діестером. Також є приданими  $\alpha,\omega$ -поліамідоли, полі (метил(мет)акрилат)  $\alpha,\omega$ -діол і/або, поли (бутил(мет)акрилат  $\alpha,\omega$ -діол, такі як, наприклад, MD-1000 та BD-1000 from Goldschmidt.

40 Підготовка надрозгалужених поліестерамідів може бути здійснена згідно звичайних процесів, відомих спеціалістам у даній області. В першому варіанті підготовка надрозгалужених поліестерамідів проводиться в один етап одного процесу, починаючи від поліфункціональних аміноспиртів і дикарбонових кислот, одержуючи принаймні один поліфункціональний аміноспирт, що має три або більше, ніж три (наприклад, 4, 5, 6 і т.п.) функціональні групи. Молярне відношення дикарбонових кислот до аміноспиртів бажано перебуває в діапазоні від 2:1 до 1.1:1, зокрема, бажано з 1.5:1 до 1.2:1. Якщо в ході цього одноетапного процесу, використовувати тільки дикарбонові кислоти, тобто мономеру типу  $A_2$  і трифункціональні аміноспирти, тобто мономерів тип  $B_3$ , бажано перервати реакцію до досягнення точки гелеутворення. Для визначення точки гелеутворення, див. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, pp. 387-398, що включено тут у вигляді посилання у повному обсязі. Точка гелеутворення може бути розрахована згідно теорії Флорі і визначена шляхом контролю в'язкості реакційної суміші. Практично, це означає перервати реакцію, як тільки буде спостерігається швидке зростання в'язкості.

55 У другому варіанті процес підготовки надрозгалужених поліестерамідів здійснюється у два етапи одного процесу. В зв'язку із цим, на першому етапі, спочатку готується преполімер з вільними групами карбонової кислоти і згодом ОН реагує на другому етапі з поліфункціональними сполуками, що мають функціональні групи, здатні до утворення ефіру або амідів. В підходящому злитті, карбонові кислоти  $A_2$  і аміноспирти  $B_3$  використовуються для підготовки преполімерів на першому етапі. Молярне відношення дикарбонових кислот до аміноспиртів бажано перебуває в діапазоні від 2:1 до 10:1, особливо бажано 2.5:1 до 5:1 і

особливо 2.7:1 до 4:1. В цій процедурі, гелеутворення реакційної суміші в цілому можна легко уникнути, навіть на високій швидкості реакції. Користь може бути зроблена для подальшої реакції преполімера на другому етапі вищезгаданих поліфункціональних амінів, аміноспиртів і поліамінів, при необхідності в сполученні з додатковими багатосновні кислотами. Посилаємося на придатні кращі варіанти цих сполук, що було сказано вище. бажано, щоб на другій стадії реакції, використовувалися в основному або винятково двовалентні сполуки згідно подовження ланцюжка.

Порівнянні полімери, одержані після двох етапів одного процесу також можуть бути одержані, якщо надрозгалужені поліестераміди одержані після одноступінчастого процесу, описаного вище, піддаються наступним змінам згідно аналогічної полімерної реакції, де можливе використання зазначених вище поліфункціональних амінів, спиртів, аміноспиртів карбонової кислоти і потім використовувати для цієї аналогічної полімерної реакції. Полімер-Аналогічна реакція, як для надрозгалужених поліестерамідів, одержаних після одного етапу процесу і надрозгалужених поліестерамідів одержаних після двох етапів, з монофункціональними сполуками, наприклад, моноспиртами, моноамінами і монокарбоновими кислотами, а більш конкретно, природно, можна описати нижче. Ці монофункціональні сполуки можуть проявляти додаткові функціональні групи для внесення додаткових змін у властивості полімеру. Приданими обмежниками є, наприклад, жирні кислоти, похідні жирних кислот, такі як ангідриди і складні ефіри, жирні спирти, кислоти і похідні кислот, які мають додаткові функціональні групи, а також спирти і аміни, які мають додаткові функціональні групи.

Реакції етерифікації і амідкування для підготовки надрозгалужених поліестерамідів, а також реакція амідкування для підготовки надрозгалужених поліамідів, можуть здійснюватися за допомогою принаймні одного каталізатора. Приданими каталізаторами є, наприклад, кислотні каталізатори, металоорганічні каталізатори, ферменти, тощо.

До придатних кислотних каталізаторів відносяться, наприклад, сірчана кислота, фосфорна кислота, фосфорова кислота, гіпофосфориста кислота, сульфат алюмінію гідрат, квасці, кисла силікагель і кислого глинозему. Також приданими каталізаторами є алюміній-органічні сполуки загальної формули  $Al(OR)_3$  і титаній-органічні сполуки загальної формули  $Ti(OR)_4$ , R залишків становить, незалежно один від одного, алкіл або циклоалкіл згідно визначення, даному на самому початку. Воліються R залишки, наприклад, вибрані з ізопропілу і 2-етилгексилу.

Кращими кислотними металоорганічними каталізаторами є, наприклад, вибраних з діалкілтіна оксиди із загальною формулою  $R_2Sn$ , R що представляють, незалежно один від одного, алкіл або циклоалкіл згідно визначення, даному на самому початку. Бажано включати ди-N-бутилін оксид, які можуть бути одержані як комерційний "оксо-тин".

Приданими кислотними органічними каталізаторами є також кислотні органічні сполуки, що мають принаймні одну кислотну групу, вибрану із групи фосфорної кислоти, групи фосфорової кислоти, сульфоксигрупи, групи сульфонової кислоти тощо. Наприклад, р-толуенсульфонова кислота є кращою. Приданими каталізаторами є також кислі іонно-обмінні матеріали, наприклад, полістирол модифікованих смол із сульфогрупою кислоти, які є зшитими звичайним способом, наприклад, з дивінілбензолом.

Розкриваються надрозгалужені поліаміни і їхня підготовка, наприклад, в: U. Steuerle, R. Feuerhake, "Aziridines", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH and in: G. Scherr, U. Steuerle, R. Fikentscher, "Imines, Cyclic", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley and Sons, 2004-2007, що включені тут у вигляді посилання в повному обсязі.

Надрозгалужені поліефіраміни і їх приготування розкрито, наприклад, у DE 10331770.8, що включено тут у вигляді посилання у повному обсязі.

Поліефіраміни (позначені також як поліефіраміни поліюлі) буде звичайно добуватися з триалканолімінів, наприклад, триетаноламін, трипропаноламін, триізопропаноламін, вибірково у вигляді суміші з моно- або діалканоламінами шляхом каталітичної етерифікації, наприклад, за допомогою кислоти або основного каталізу, ліквідація під водою.

Приготування цих полімерів описується, наприклад, в US 2,178,173, US 2,290,415, US 2,407,895 та DE 40 03 243, які включені в даний документ в якості посилання в повному обсязі. Процес полімеризації може здійснюватися статистично, або ж з однієї алканоламіни можуть бути одержані блок-структури, які будуть зв'язані один з одним у наступних кроках. Див. також US 4,404,362, що включено тут у вигляді посилання у повному обсязі.

Вихідним матеріалом може бути триетаноламін, трипропаноламін, триізопропаноламін або трибутаноламін, факультативно у сполученні з діалкіламінами як діетаноламін, дипропаноламін, діізопропаноламін, дибутаноламін, N, N'-дигідроксиалкіл піперидином (алкіл = C<sub>1-C<sub>4</sub></sub>), або в комбінації з ди- або вище поліефірифункціональної основі етилепоксид і/або

пропіленоксид. Бажано використання триетаноламін і триізопропаноламін або їхньої суміші як вихідний матеріал.

Після реакції, при цьому без додаткових змін, надрозгалужені поліефіраміни поліол, утворені в процесі, описаному вище, втрачають гідроксильні групи. Вони добре розчинні у різних розчинниках.

Приготування таких розчинників є ароматичні розчинники і/або (цикл) аліфатичні вуглеводні і їхньої суміші, галогеновані вуглеводні, кетони, прості і складні ефіри.

Приготування поліефірамінів поліолів здійснюється при відсутності розчинника або в розчині. Розчинники для розгляду були згадані вище. В бажаному варіанті реакція буде здійснюватися без розчинника.

Температура в ході підготовки повинна бути досить високої, щоб аміноалканол міг реагувати. Звичайно температура повинна бути в діапазоні 100-350 °C, бажано 150-300 °C, більш бажано 180-280 °C зокрема 200-250 °C.

У бажаному варіанті реакція конденсації здійснюється без розчинника. Вода або низькомолекулярні продуктів реакції, що утворюються в ході, можуть бути вилучені, наприклад, шляхом дистиляції, якщо це доречно при зниженому тиску, щоб збільшити швидкість реакції.

Поділ води або низькомолекулярних продуктів реакції може бути підвищене при проходженні через (зачищення) потоки газу, в основному інертного, при умовах реакції, наприклад азоту або інертного газу, наприклад, гелію, неону і аргону. Каталізатори або суміші каталізаторів можуть бути додані для збільшення швидкості реакції. Приданими каталізаторами є сполуки, які стимулюють реакції етерифікації і реетерфікації, наприклад, гідроксиди лужних металів, карбонати лужних металів, бікарбонати лужних металів, бажано бікарбонат натрію, бікарбонат калію або цезію бікарбонат, кислотних сполук, як залізо хлорид або цинк хлорид, мурашина кислота, щавлева кислота, або фосфор- і азотвміщуючих кислих сполук таких, як фосфорна кислота, поліфосфорна кислота, фосфорна кислота або фосфінова кислота. Кращим є використання фосфорної кислоти, фосфонової кислоти або фосфінової, які додатково розбавляють водою.

Крім того каталізатор, як правило, виступає у розмірі від 0,001 до 10, бажано від 0,005 до 7, більш бажано від 0,01 до 5 відсотків моль, засновані на кількості використаного алканоламін або суміші алканоламін.

Крім того, внутримолекулярну реакцію поліконденсації можна здійснювати також шляхом додавання придатного каталізатора, вибравши відповідну температуру. Цим також можливо регулювати середню молекулярну масу полімеру шляхом проведення складу вихідних компонентів і час утримання.

Полімери, які готуються при високій температурі, звичайно є стабільними при кімнатній температурі протягом більше тривалого періоду, наприклад, принаймні на 6 тижнів довше, без вказівки на помутніння, опади й/ або підвищення в'язкості.

Є кілька способів, щоб припинити внутримолекулярну реакцію поліконденсації. Температура може бути, наприклад, зниження в діапазон, що зупиняє реакцію і дає стабільний продукт зберігання поліконденсації. Це звичайно відбувається при температурі нижче 60 °C, бажано нижче 50 °C, більш бажано нижче 40 °C и, зокрема, при кімнатній температурі.

Крім того, каталізатором може бути дезактиватором, у випадку основних каталізаторів, наприклад шляхом додавання кислотних компонентів, таких, як кислота Льюїса або органічних або неорганічних протонних кислот, а також шляхом додавання основного компонента у випадку кислотного каталізатора, наприклад, бази Льюїса або органічних або неорганічних основ.

Крім того, реакцію можна зупинити шляхом розведення попередньо охолодженого розчинника. Це особливо бажано, якщо в'язкість реакційної суміші повинна бути скоректована шляхом додавання розчинників.

Приготування поліефірамінів поліолів, відбувається, як правило, у діапазоні тисків від 0,1 мбар до 20 бар, бажано від 1 мбар до 5 бар, у реакторах або в групі каскадних реакторів, підлоги-безперервним або безперервний процесом.

У зв'язку з вищезгаданими умовами реакції і вибору придатного розчинника, якщо буде потреба, продукти даного винаходу можуть бути оброблені після підготовки без додаткового очищення.

Реакційна суміш не може бути піддана знебарвлення, якщо буде потреба, обіг буде таким же як у випадку з вугіллям або оксидами металів, наприклад, оксид алюмінію, оксид кремнію, оксид магнію, оксид цирконію, оксиду бору або його суміші, у кількості, наприклад, від 0,1 до 50 % від маси, бажано від 0,5 до 25 % від маси, більш бажано від 1 до 10 % від маси, при температурі, наприклад, від 10 до 100 °C, бажано від 20 до 80 °C і більш бажано від 30 до 60 °C.

Реакційної суміші також можуть бути відфільтровані для видалення виділень, якщо це необхідно.

В іншому бажаному варіанті продукт буде виведений, тобто віддаляються низькомолекулярні летучі сполуки. Для цієї мети каталізатор по суті може бути деактивованим після досягнення бажаного ступеня конверсії і низькомолекулярних летучих компонентів, наприклад вода, аміноалканоли використані як вихідний матеріал, або летучі олігомерні або циклічні сполуки можуть бути вилучені шляхом дистиляції, на вибір, наприклад, введенням газу, бажано азоту або благородних газів, при зниженому тиску, якщо буде потреба.

Після реакції, без додаткових змін, надрозгалужені поліефіраміни приготовлені у відповідності зі способом, позбуваються від гідроксильних груп. Вони добре розчинні в різних розчинниках, наприклад, у воді, спиртах, таких як метанол, етанол, бутанол, суміші спирту/води, ацетон, 2-бутанон, етилацетат, бутилацетат, метоксипропіл ацетат, метоксиетил ацетат, тетрагідрофуран, диметилформамід, диметил ацетамід, N-Метилпир, етилен карбонат або пропіленкарбонат.

Надрозгалужені поліестераміни і їхня підготовка розкриваються, наприклад, в DE 10331770, що включено тут у вигляді посилання у повному обсязі.

У контексті даного винаходу, вираження "поліестераміни" описує в самому загальному виді полімерні сполуки що мають ефіргрупи і аміногрупи в ланцюжку, аміно-групи, що не є частиною амідогрупи. У принципі, принаймні двовалентні сполуки, що мають одну аміногрупу, що бажано не допускати для наступної реакції, можуть бути використані принаймні дві додаткові функціональні групи, здатні на приєднання або реакцію конденсації, для підготовки надрозгалужених поліестерамінів. До них відносять, наприклад, N-алкіл-N-(гідроксисалкіл)аміноалканкарбоксильна кислота і похідних карбонових кислот, N, N-ди(гідроксисалкіл)аміноалканкарбоксильна кислота і похідних карбонових кислот, N-алкіл-N-(аміноалкіл)аміноалканкарбоксильна карбонова кислота і похідних карбонових кислот, N, N-ди(аміноалкіл)аміноалканкарбоксильна кислота і похідних карбонових кислот тощо. На додаток до цих мономерів, надрозгалужені поліестераміни використані згідно винаходу можуть включати додаткові поліфункціональні сполуки, що мають дві або більше двох (наприклад, 3, 4, 5, 6 і т.п.) функціональних груп. До них відносяться описані вище багатоосновні кислоти, поліфункціональні аміни, поліфункціональні спирти і поліфункціональні аміноспирти, посилання на які тут робиться в повному обсязі.

Підготовка надрозгалужених поліестерамінів бажано здійснюватися з використанням мономерів  $AB_2$  і/або  $AB_3$ , які можуть бути одержані шляхом реакції залежно від типу реакції Майкла.

У першому варіанті для одержання мономеру  $AB_2$  по типу реакції Майкла, у аміноспирт, що мають другорядну аміногрупу і дві гідроксильні групи, вступає в реакцію із сполукою з активованим подвійним зв'язком, наприклад, з вінігілом карбонільних сполук.

Приданими аміноспиртами, що мають другорядну аміногрупу і дві гідроксильні групи, є, наприклад, діетаноламін, дипропаноламін, діізопропаноламін, аміно-1,3-пропандіол, аміно-1,2-пропандіол, діізобутаноламін, дициклогексаноламін тощо.

Придатні сполуки з активованим подвійним зв'язком бажано вибираються з ефіри  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичених етилен моно-і дикарбонових кислот з одновалентних спиртів.  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасичених етилен моно-і дикарбонових кислот бажано вибирається з акрилової кислоти, метакрилової кислоти, фумарової кислоти, малеїнової кислоти, ітаконової кислоти, кротонової кислоти, малеїновий ангідрид, монобутиловий малеат і їхніх сумішей. бажано, як компонент кислоти використовується акрилова кислота, метакрилова кислота і їхні суміші. Кращими вініловими сполуками є метил(мет)акрилат, метил етакрилат, етил(мет)акрилати, етил етакрилат, N-Бутил(мет)акрилат, тре-бутил(мет)акрилату, тре-бутил етакрилат, N-октил(мет)акрилат, 1,1,3, 3-тетраметилбутил(мет)акрилатів, етил(мет)акрилат, N-нонил(мет)акрилат, N-децил(мет)акрилат, N-ундецил(мет)акрилат, тридецил(мет)акрилатів, міристил(мет)акрилат, пентадецил(мет)акрилат, пальмітил(мет)акрилат, гептадецил(мет)акрилат, нонадецил(мет)акрилат, акаридил(мет)акрилат, бехеніл(мет)акрилат, лігноцерил(мет)акрилат, церил(мет)акрилат, N-мірицил(мет)акрилат, палмітолеїл(мет)акрилат, олеїл(мет)акрилат, лінолеїл(мет)акрилат, linolenyl(мет)акрилату, стеариловий(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилатів і суміші. Метил акрилат і N-бутилакрилат є особливо кращими.

У другому варіанті для підготовки  $AB_2$  мономеру по типу реакції Майкла, аміноспирт, що має первинну аміногрупу і гідроксильну групу, вступає в реакцію із сполукою з активированной подвійним зв'язком.

Приданими аміноспиртами, що мають первинну аміногрупу і гідроксильну групу, є двовалентні аміноспирти, про які згадувалося вище для підготовки надрозгалужених

полиамідоєфіров, посилання на які тут приводиться в повному обсязі. Приданими сполуками з активним подвійним зв'язком, є згадані вище, у першому втіленні для підготовки  $AB_2$  мономери по типу реакції Майкла.

У третьому варіанті для підготовки  $AB_3$  мономери по типу реакції Майкла, аміноспирт, що має первинні аміногрупи, середні аміногрупи і гідроксильні групи вступає в реакцію із сполукою із трьома активними подвійними зв'язками.

Придатним аміноспиртом з первинними аміногрупами, вторинними аміногрупами і гідроксильними групами є гідроксиетилендіамін. Приданими сполуками з активним подвійним зв'язком, є згадані вище, у першому втіленні для підготовки  $AB_2$  мономери по типу реакції Майкла.

Реакції по типу Майкла бажано здійснюватися у об'ємі або в розчиннику, що є інертним за умовами реакції. Приданими розчинниками є, наприклад, спирти високого кипіння, такі як гліцерин, ароматичні вуглеводні, такі, як бензол, толуол, ксилол, тощо. Реакцію бажано проводити при температурі в діапазоні від 0 до 100 °C, зокрема, бажано від 5 до 80 °C і особливо від 10 до 70 °C. Реакція бажано проводиться за допомогою інертних газів, таких як азот, гелій і аргон, і/або з додаванням радикального інгібітору. Загальні процедури для того, щоб додати аміноспирти до активними подвійними зв'язками, відомі спеціалістам у даній області. В бажаному варіанті, підготовка мономерів по типу реакції Майкла і їхня наступна реакція поліконденсації здійснюється у вигляді однієї реакції.

Підготовка надрозгалужених полієфірамінів з вищенаведеного або з інших мономерів  $AB_x$  здійснюється згідно звичайних процесів відомих спеціалістам у даній області. У застосовуваній процедурі, приготування придатних полієфірамінів згідно винаходу здійснюється з використанням описаних вище  $AB_2$  мономерів, які можуть бути одержані шляхом додавання по типу реакції Майкла. Вони можуть додатково вступити в реакцію в присутності поліфункціональних додаткових мономерів. Приданими поліфункціональними мономерами є поліфункціональні аміноспирти, поліфункціональні аміни, поліфункціональні багатоосновні спирти і кислоти, згаданих вище в підготовці надрозгалужених полієфірамінів, посилання на які тут подається в повному обсязі. При бажанні, оксикарбонові кислоти можуть бути додатково використані в якості додаткового ланцюга. До них відносяться, наприклад, молочна кислота, гліколева кислота, тощо.

У придатному варіанті, підготовка надрозгалужених полієфірних амінів здійснюється в присутності  $A_2B_2$  мономеру. Він бажано вибирається з 2-аміно-2-етил-1,3-пропандіол, 2-аміно-2-метил-1,3-пропандіол, 1-аміно-2,3-пропандіол, 2-аміно-1,3-пропандіол або 2-аміно-1-феніл-1,3-пропандіол.

У додатковому підходящому варіанті, підготовка надрозгалужених полієфірамінів здійснюється в присутності "основної молекули". Приданими основними молекулами є, наприклад, триметилпропан, етоксировані гліцерин, пропоксирований триметилпропан або пропоксирований гліцерин, поліаміни, такі як трис (2-аміноетил)амін, етилендіамін або гексаметилендіамін амін діетанол, діізопропаноламін, тощо. Крім основного формування мономерів, можливо їхнє формування на початку або в ході реакції.

У додатковому придатному варіанті, підготовка надрозгалужених полієфірамінів здійснюється з використанням ароматичних мономерів  $AB_2$ . До придатних ароматичних мономерів  $AB_2$  відносяться, наприклад, амідол, амінобензил спирту, 5-хлорбензил спирт, 9-fluorenone, тощо.

Реакції поліконденсації для підготовки надрозгалужених полієфірамінів можуть здійснюватися в присутності каталізатора. Приданими каталізаторами є каталізатори описані вище для підготовки надрозгалужених ефірів поліамідів, посилання на які тут виробляється у повному обсязі. Ферменти, такі як ліпази або естеразами придатні також для каталізаторів. Придатні ліпази або естеразами можуть бути одержані з *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *Pseudomonas* spp., *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii*, естерази з *Bacillus* spp. і *Bacillus thermoglucosidasius*. Кращими ензимами є *Candida antarctica* lipases B і особливо бажано іммобілізованої ліпази *Candida antarctica* lipases B, яка може бути одержана з комерційної Novozymes Biotech Inc. за назвою Novozyme 435.

В основному, з ферментативного каталізу, реакція можлива при низьких температурах у діапазоні приблизно від 40 до 90 °C, бажано від 60 до 70 °C. Ферментативні реакції

проводяться, бажано, у присутності інертних газів, таких як двоокис вуглецю, азоту, аргону або гелію.

Згідно кращого одного з варіантів здійснення даного винаходу, надрозгалужені полімери становлять гідрофобні фрагменти.

5 Гідрофобні фрагменти включають, зокрема, довголанцюгові аліфатичні вуглеводневі радикали, такі як довголанцюгові алкільні і алкенільні радикали, ароматичні вуглеводневі радикали або араліфатичні вуглеводневі радикали. Вони можуть бути включені у надрозгалужені полімери у процесі їх синтезу за допомогою придатних реагентів, або після синтезу надрозгалуженого кістяка, наприклад, у полімерної аналогічна реакція.

10 Наприклад, довгий ланцюг аліфатичних карбонових кислот, таких як октанова кислота, деканова кислота, додеканова кислота і тетраундеканова кислота; жирні кислоти, такі як стеаринова кислота, олеїнова кислота, лауринова кислота, пальмітинова кислота, лінолева кислота і ліноленова кислоти; ароматичні карбонові кислоти, такі як фталева кислота, ізофталева кислота, терефталева кислота і триметилова кислота; циклоаліфатичні карбонові кислоти, такі як циклогексан дикарбонові кислоти; дикарбонові кислоти, таких як октандіонова кислота, декандіонова кислота, додекандіонова кислота, тетрадекандіонова кислота і димерні жирні кислоти є придатні для підготовки надрозгалуженого полімеру з гідрофобними фрагментами. Аналогічним чином аліфатичні спирти, такі як октаноли, деканоли, додеканоли, додеканоли і тетрадеканоли; жирні спирти, такі як стеариловий спирт і олеїловий спирт; незаміщені спирти, такі як аліловий спирт і кротилловий спирт; ароматичні спирти, такі як бензиловий спирт; циклоаліфатичні спирти, такі як циклогексанол; моно жирні кислоти гліцириди такі, як гліцерил моностеарат, гліцерил моноолеат і гліцерил монопальмітатна кислота, кислота і тетрадекандіонова димерні жирні кислоти є придатні для підготовки надрозгалужених полімерів з гідрофобними фрагментами.

25 Придатні гідрофобні групи для полімер-аналогової реакції бажано вибирається з насичених або ненасичених вуглеводневих залишків з від 8 до 40, бажано від 9 до 35, зокрема 10 по 30 атомів вуглецю. Це, бажано, алкіл, алкенільний, циклоалкіл або арил залишків. Циклоалкіл або арил залишки можуть мати 1,2 або 3 замісники, бажано алкіліні або алкенільні замісників.

30 Наприклад, для полімер-аналогової реакції, можуть бути використані моновалентні спирти, що мають один з гідрофобних фрагментів, зазначених тут. Такі спирти і суміші спирту можуть бути одержані, наприклад, шляхом гідрування жирних кислот з натуральних жирів і масел або синтетичних жирних кислот, наприклад, з каталітичного окислювання парафінів. Придатні спирти і спиртові суміші також, можуть бути одержані шляхом гідроформілювання олефінів з одночасним гідруванням альдегідів, як правило, закінчуючи сумішшю первинних спиртів з прямим і розгалуженим ланцюгом (оксо спирти). Придатні спирти і спиртові суміші також, можуть бути одержані шляхом часткового окислювання Н-парафінів згідно відомих процесів, роблячи бажано лінійні вторинні спирти. В основному приданими є первинні, прямі і парні спирти Зіглера, одержані шляхом синтезу алюмінійорганічної сполуки.

40 Приданими одновалентними спиртами для полімер-аналогової реакції є, наприклад, монофункціональні спирти, такі як, наприклад, октанол, нонанол, деканол, ундеканол, додеканол, тридеканол, тетрадеканол, пентадеканол, гексадеканол, гептадеканол, октадеканол тощо, і їхньої суміші.

Згідно кращого варіанта, у надрозгалужені полімери входять гідрофобні фрагменти і досягається це за допомогою

45 а) або реагуючої принаймні однієї дикарбонової кислоти ( $A_2$ ), що має принаймні одну групу поліізобутилену або їхні похідні, якщо буде потреба в суміші з подальшою дикарбоновою кислотою ( $D_2$ ) або її похідними, принаймні з однією аліфатичною або ароматичною сполукою ( $C_x$ ), що має принаймні 3 однакових або різних групи реактивні до кислотних груп або їх похідних, або

50 б) взаємодії принаймні однієї дикарбонової кислоти ( $A_2$ ), що має принаймні одну групу поліізобутилена або його похідні, якщо буде потреба в суміші з подальшою дикарбоновою кислотою ( $D_2$ ) або її похідними, принаймні з одним аліфатичним або ароматичним сполукою ( $B_2$ ), що має принаймні 2 однакові або різні групи реактивної до кислотним групам або їхніх похідних, і по меншій однією аліфатичною або ароматичною сполукою ( $C_x$ ), що має більше двох однакових або різних груп реактивних до кислоти або похідні від них, з усуненням води або спиртів  $R^1OH$  де  $R^1$  з прямим або розгалуженим ланцюгом, аліфатичних, циклоаліфатичних, араліфатичних або ароматичних вуглеводнів радикалів, що мають від 1 до 20 атомів вуглецю, і  $x$  – більше 2, бажано між 3 і 8, або

с) взаємодія принаймні з однією аліфатичною або ароматичною сполукою ( $B_2$ ), що має принаймні 2 однакові або різні групи реактивної до кислотних груп або їх похідних, принаймні однієї дикарбонової кислоти ( $A_2$ ), що має принаймні одну групу поліізобутилену або їхні похідні, якщо буде потреба в суміші з подальшою дикарбоновою кислотою ( $D_2$ ) або її похідними, принаймні однієї аліфатичною або ароматичною карбоновою кислотою ( $D_V$ ) або її похідною, що має більше двох кислотних груп, з усуненням води або спиртів  $R^1OH$  де  $R^1$  є прямим або розгалуженим ланцюгом, аліфатичних, циклоліфатичних, араліфатичних або ароматичних вуглеводневих радикалів, що мають від 1 до 20 атомів вуглецю, і  $x$  – більше 2, бажано між 3 і 8, співвідношення учасників реакції у реакційній суміші було вибрані таким чином, щоб встановити молярне співвідношення молекул, що мають реактивні групи до кислотних груп до молекул, що мають кислотні групи від 2:1 до 1:2, бажано від 1,5:1 до 1:2, більш бажано від 0,9:1 до 1:1,5 і найбільше бажано 1:1.

Сполуки ( $A_2$ ) є сполуками, які мають принаймні одну, бажано поліізобутиленову групу і не менш двох, бажано дві, карбонових кислотних груп або їхніх похідних.

Продукти енореакції між поліізобутен і фумарилхлорид, фумарова кислота, ітаконова кислота, ітаконил хлорид, малеїл хлорид, малеїновий ангідрид і/або малеїнова кислота, і/або бажано складні ефіри кислот.

У бажаному варіанті здійснення винаходу, вони становлять 1:1 (моль/моль) продуктів ен реакції між поліізобутеном і фумарилхлоридом, фумаровою кислотою, ітаконовою кислотою, ітаконил хлоридом, малеїл хлоридом, малеїновий ангідрид і/або малеїнової кислотою, і/або складних ефірів кислот, бажано з малеїновим ангідридом або малеїл хлоридом, більш бажано з малеїновим ангідридом.

Поліізобутани бажано ті, які мають кінцеві групи, сформовані з ізомерів вінілу і/або вініліденового ізомеру в обсязі принаймні 60 мол%.

Середня молярна маса  $M_n$  сполук ( $A_2$ ), бажано принаймні 100 г/моль, більш бажано принаймні 800 г/моль. В цілому, середня молярна маса  $M_n$  сполуки ( $A_2$ ) до 5000 г/моль, більш бажано до 2000 г/моль.

В особливо бажаному варіанті сполуки ( $A_2$ ) мають ряд середньої молярної маси  $M_n$  1000 + / - 500 г/моль.

Дикарбонових кислоти ( $D_2$ ) мають рівно дві карбоксильні групи або їхні похідні. Ці сполуки можуть бути аліфатичними, циклоаліфатичними, араліфатичними або ароматичними і мати, бажано до 20 атомів вуглецю, більш бажано до 12 атомів вуглецю.

Дикарбонові кислоти ( $D_2$ ), включають, наприклад, аліфатичні дикарбонові кислоти, такі як щавлева кислота, маленова кислота, бурштинова кислота, глутарова кислота, адипинова кислота, пимелинова кислота, суберинова кислоти, азелаїнова кислота, себаїнова кислота, ундекадихарбоксильна кислота, додекадихарбоксильна кислота, цис- і транс-циклогексан-1,2-дикарбонових кислот, цис- і транс-циклогексан-1,3-дикарбонових кислот, цис- і транс-циклопентан-1,4-дикарбоновою кислоти, цис- і транс-1,2-дикарбонової кислоти, цис- і транс-циклопентан-1,3-дикарбонової кислоти. Крім того, можна використовувати ароматичні дикарбонові кислоти, наприклад фталеву кислоту, ізофталеву кислоту або терефталеву кислоту. Ненасичені дикарбонові кислоти, такі як малеїнова кислота або фумарова кислота.

Згадані дикарбонові кислоти також можуть бути замінені одним або декількома радикалами вибрані із

Прикладів заміників дикарбонових кислот, які містять у собі: 2-метилмаленова кислота, 2-етилмаленова кислота, 2-фенілмаленова кислота, 2-метилбурштинова кислота, 2-етилбурштинова кислота, 2-фенілбурштинова кислота, ітаконова кислота, 3,3-диметилглутарова кислота.

Можна також використовувати суміші двох або більше з вищезгаданих дикарбонових кислот.

Дикарбонові кислоти можуть бути використані як у протонованій або непротонованій формі, бажано в протонованій формі як такі або у вигляді похідних.

Під похідними бажано розуміють - ангідриди, у мономерній або полімерній формі, - моно-або діалкіл ефіри, бажано моно-або диметилів складні ефіри або відповідні моно-або діетилів складні ефіри, а також моно- і діалкіл ефіри, одержані від вищих спиртів, наприклад, N-пропанол, ізопропанол, n-бутанол, ізобутан, трет-бутанол, N-пентанол, N-гексанол, - а також моно-і складні ефіри і дивініл - змішані ефіри, бажано метиловий ефір естери.

У контексті даного винаходу, також можна використовувати суміш дикарбонових кислот і однією або більше з її похідними. Також можливо у контексті даного винаходу використання суміші двох або більше різних похідних від однієї або більше дикарбонових кислот.

Особлива перевага надається маленовій кислоті, бурштиновій кислоті, глутаровій кислоті, адипиновій кислоті, 1,2 -, 1,3 - або 1,4-циклогександихарбоксильній кислоті (гексагідрофталевій

кислоті), фталевій кислоті, ізофталевій кислоті, терефталевій кислоті або їх моно- або діалкіл складні ефіри.

5 Сполуки ( $D_v$ ) мають більше двох карбоксильних груп або їх похідних, бажано від 3 до 8, більш бажано від 3 до 6. Ці сполуки можуть бути аліфатичні, циклоаліфатичні, араніфатичні або ароматичні і мати бажано до 20 атомів вуглецю, більш бажано до 12 атомів вуглецю.

Трикарбоновими кислотами або багатоосновними кислотами ( $D_v$ ) є, наприклад, аконітова кислота, 1,3,5-циклогексантрикарбоксильна кислота, 1,2,4-бензенетрикарбоксильна кислота, 1,3,5-бензенетрикарбоксильна кислота, 1,2,4,5-бензенететракарбоксильна кислота (піромелітова кислота) і мелітової кислоти і поліакрилова кислота з низькою молекулярною вагою, наприклад, молярною масою до 2000 г/моль, бажано до 1000 г/моль і більш бажано до 500 г/моль.

Трикарбонові кислоти або багатоосновні кислоти ( $D_v$ ) можна використовувати у реакції або в якості таких, або у вигляді похідних.

Під похідними бажано розуміють

15 - ангідриди, у мономерній або полімерній формі,  
- моно-або триалкіл ефіри, бажано моно-або триметилів складні ефіри або відповідні моно-або триетилів складні ефіри триетилфосфіту, а також моно- і триестери, одержані від вищих спиртів, наприклад, N-пропанолу, ізопропанолу, n-бутанолу, ізобутану, тре -бутанолу, N-пентанол, N-гексанол, а також моно-, ди- або тривініл естери  
20 - і змішані складні метил етил ефіри.

Крім того, можна використовувати суміш із трьох- або багатоосновних кислот і однієї або більше її похідних, наприклад, суміш кислоти з піромелітовим діангідридом. так само в контексті даного винаходу використовувати суміш із безлічі різних похідних від однієї або більше трьох- або багатоосновних кислот, наприклад, суміші 1,3, 5-циклогексанетрикарбоксильної кислоти і піромелітовим діангідридом.

Групами, що вступають у реакцію з кислотними групами або їхніми похідними, є бажано гідроксил (OH), первинна аміно ( $-NH_2$ ), вторинна аміно ( $-NHR$ ) або тиол група ( $-SH$ ), більш бажано гідроксил або первинні аміногрупи і найбільше бажано гідроксильні групи.

30 Середня аміногрупа може бути замінена  $C_1$ - $C_{10}$ -алкілом,  $C_3$ - $C_{12}$ -циклоалкілом, аралкілом або  $C_3$ - $C_{14}$ -арилом в якості R радикалів.

Сполуками, які реагують із кислотними групами ( $B_2$ ), використовуваних згідно даного винаходу є, наприклад, бифункціональних спирти, такі як етиленгліколь, пропан-1,2-діол, пропан-1,3-діол, бутан-1,2-діол, бутан-1,3-діол, бутан-1,4-діол, бутан-2,3-діол, пентан-1,2-діол, пентан-1,3-діол, пентан-1,4-діол, пентан-1,5-діол, пентан-2,3-діол, пентан-2,4-діол, гексан-1,2-діол, гексан-1,3-діол, гексан-1,4-діол, гексан-1,5-діол, гексан-1,6-діол, гексан-2,5-діол, гептан-1,2-діол, 1,7-гептандіол, 1,8-октандіол, 1,2-октандіол, 1,9-нонандіол, 1,2-декандіол, 1,10-декандіол, 1,2-додекандіол, 1,12-додекандіол, 1,5-гексадіен-3,4-діол, 1,2 - або 1,3-циклопентандіол 1,2 -, 1,3 - або 1,4-циклогександіол, 1,2 -, 1,3 - або 1,4-бис(гідроксиметил) циклогексан, бис(гідроксиетил) циклогексанів, неопентил гліколь, 2-метил-2,4-пентандіол, 2,4-диметил-2,4-пентандіол, 2-метил-1,3-пентандіол, 2-етил-1,3-гександіол, 2-пропіл-1,3-гептандіол, 2,4 - діетилгексан-1,3-діол, 2,5-диметил-2,5-гександіол 2,2,4-триметил-1,3-пентандіол пинаколь, діетилгліколь, триетилгліколь, дипропіленгліколь, ітрипропілен гліколь, поліетилен гліколі  $HO(CH_2CH_2O)_n-H$  або поліпропілен гліколі  $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ , де N ціле число і  $N \geq 4$ , політетрагідрофурані з молярною масою до 2000, полікапролактони або суміші двох або 45 більше представників зазначених сполук. Це можливо одна або навіть обидві гідроксильні груп у вищезгаданих діолів будуть замінені групами SH. Перевага надається етиленгліколю, 1,2-пропандіол, 1,3-пропандіол, 1,4-бутандіол, 1, 5-пентандіол, 1, 6-гександіол, 1,8-октандіол, 1,3 - і 1,4-бис(гідроксиметил)циклогексан, а також діетилгліколю, триетилгліколю, дипропіленгліколю і трипропіленгліколю.

50 Також використовуваними сполуками ( $B_2$ ) можуть бути молекули, що мають одну гідроксильну і одну аміно групу, наприклад етаноламін, 2-амінопропанол, 3-амінопропанол, ізопропаноламін, 2 -, 3 - або 1-бутанол, 1-гексанол, N-метил-етаноламіни, 2-(етиламін)етанол, 1-(етиламін)-2-пропанол 2-(бутиламіно)етанол, 2-(циклогексиламіно)етанол, 2-аміно-2-метил-1-пропанол, 2-(2-аміноетокси)етанол, 9-аміно-3,6-діоксакнонан-1-ол або 2-(фениламіно)етанол.

55 Також використовуваними сполуками ( $B_2$ ) можуть бути (1,2-діамінопропан і 1,3-діамінопропан), 2,2-диметил-1,3-пропілендіамін, N-алкілпропілендіамін, піеразин, тетраметилендіамін (1,4-діамінобутан), N-алкілбутилендіамін, N, N'-диметилетилендіамін, пентандіамін, гексаметилендіамін, N-алкілгексаметилендіамін, гептандіамін, октандіамін, нонандіамін, декандіамін, додекандіамін, гексадекандіамін, 1,3-діаміно-2,2-дітилпропан, 1,3-бис(метиламіно)пропан, 1,5-діаміно-2-метилпентан, 3-(пропіламіно)пропіламин, N, N'-бис(3-



амінопропіл)піперазин, N, N'-біс(3-аміно-пропіл)піперазин, ізофорондіамін (IPDA), толендіамін, гексилендіамін, діамінодифенілметан, циклогексилепедіамін, бис(амінометил) циклогексан, діамінодифеніл сульфон, 2-бутил-2-етил-1,5-пентаметилендіамін, 2,2,4- або 2,4,4-триметил-1,6-гексаметилендіамін, 2-амінопропілциклогексиламін, 3(4)-амінометил-1-метилциклогексиламін, 1,4-діаміно-4-метилпентан, амін-завершені поліоксиалкілен поліолі (так званий Jeffamіnes від Huntsmann Corp., Х'юстон, Техас) і аміни-завершені політетраметилен гліколі.

Прикладами таких діамінів є так звані Jeffamіnes ® D або ED серії. Серія D є аміно-функціоналізованими поліпропинелідолом, що складається з 3-4 1,2-пропілен одиниць (Jeffamіne ® D-230, середня молярна маса 230), 6-7 1,2-пропілен одиниць (Jeffamіne ® D-400, середня молярна маса 400), у середньому бл. 34 1,2-пропілен одиниць (Jeffamіne ® D-2000, середня молярна маса 2000), або в середньому бл. 69 1,2-пропілен одиниць (Jeffamіne ® XTJ-510 (D-4000), середня молярна маса 4000). Ці продукти можуть також частково присутні у вигляді аміноспиртів. ED серія діамінів на основі оксиду поліетилену, які ідеалі були пропоксировані по обидва боки, наприклад Jeffamіne ® HK-511 (XTJ-511), що складається з 2 етилен оксиду і 2 одиниці пропілен оксиду із середньою молярною масою 220, Jeffamіne ® XTJ-500 (ED-600), що складається з 9 етилен оксиду і 3,6 одиниці пропілен оксиду із середньою молярною масою 600 і Jeffamіne ® XTJ-502 (ED-2003), що складається з 38,7 етилен оксид і 6 одиниць пропілен оксиду із середньою молярною масою 2000.

Сполуки (B<sub>2</sub>), можуть мати ще високо-функціональних груп, наприклад карбоксильні групи або групи ефіру. Прикладами таких сполук є диметилпропіонові кислоти, диметилмасляні кислоти або неопентил гліколь гідроксипивалат.

Проте, кращі сполуки (B<sub>2</sub>) не несуть ніякої подальшої функціональної групи крім карбоксильної або її похідних.

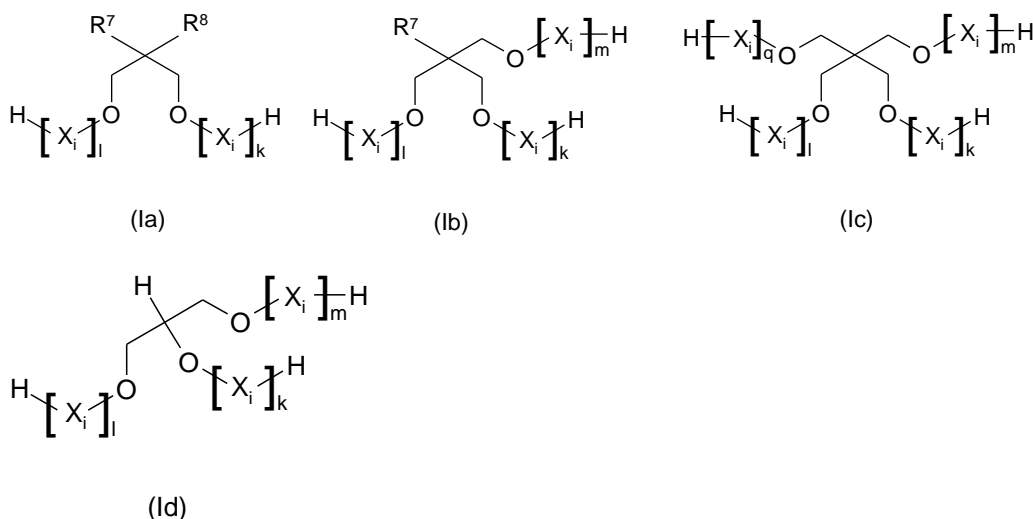
Кращі сполуки (B<sub>2</sub>) є спиртами або аміноспиртами, більш бажано спиртами.

Сполуки (C<sub>x</sub>) мають у середньому більше, ніж 2, бажано від 3 до 8, більш бажано від 3 до 6 груп реактивних до кислотних груп і їхніх похідних.

Вони можуть бути аліфатичні, циклоаліфатичні, араліфатичні або ароматичні й, що мають як правило, не більш, ніж 100, бажано не більше 50, більш бажано не більше 20 атомів вуглецю.

Принаймні трифункціональні сполуки, що мають групи реактивні до кислотних груп (C<sub>x</sub>) становлять трифункціональні або високо-функціональні спирти, такі як гліцерин, триметилметан, триметилетан, триметилпропан, 1,2,4-бутантриол, трис(гідроксиметил) ізоціанурат, трис(гідроксиетил) ізоціанурат (THEIC), пентаеритрит, дигліцерол, тригліцерол або вищі продукти конденсації гліцерину, ди(триметилпропан), ди(пентаеритрит), інозит, сорбітол або цукру, наприклад, глюкози, фруктози і сахарози, трифункціональних або високо-функціональних поліетероли на основі трифункціональних або високо-функціональних спиртів і етилен оксиду, пропілен оксиду бутилен оксиду. Особлива перевага надається гліцерину, дигліцерола, тригліцеролу, триметилетана, триметилпропану, 1,2, 4-бутантриолу, пентаеритриту, і їх поліефірам на основі етилен оксиду і пропілен оксиду.

Перевага надається сполуці (B<sub>2</sub>) або (C<sub>x</sub>) сполуці формули (Ia) до (Id),



R<sup>7</sup> і R<sup>8</sup> є кожний самостійним воднем або C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-алкіл бажано заміненим на арил, алкіл, арилокси, алкілоху, гетероатоми, і/або гетероциклів,

k, l, m, q – самостійні цілі числа від 1 до 15, бажано від 1 до 10 і більш бажано від 1 до 7, а для кожного  $X_i = 1$ -ДО, 1 л, 1 т і 1 Q кожний самостійно може бути вибраний із групи  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

5  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ ,  
 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHVin}-\text{O}-$ ,  $-\text{CHVin}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHPh}-\text{O}-$  та  $-\text{CHPh}-\text{CH}_2-\text{O}-$ , бажано з груп

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$  та  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ , і більш бажано  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

де Ph фенол і Vin означає вініл

10 У цих формулах,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ -алкіл необов'язково замінений на арил, алкіл, арилокси, алкілокси, гетероатоми, і/або гетероцикли, наприклад, метил, етил, пропіл, ізопропіл, n-бутил, втор-бутил, трет-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, 2-етилгексил, 2,4,4-триметилпентил, децил, додецилсульфата, тетрадецил, гептадецил, октадецил, 1,1-диметилпропіл, 1,1-диметилбутилперокси, 1,1,3,3-тетраметилбутил, бажано метил, етил або n-пропіл, найбільше бажано метил- або етил.

15 Перевага надається від одно до тридцятикратно, і особлива перевага від трьох до двадцятикратно етоксильованного, пропоксильованного або змішано етоксильованного і пропоксильованного і зокрема етоксильованного неопентил гліколя, триметилпропану, триметилетану або пентаеритру або гліцерину.

20 Принаймні трифункціональні сполуки, що мають групи реактивних до кислотних груп ( $\text{C}_x$ ) додатково включають трифункціональні або більше функціональні аміно спирти, такі як трис(гідроксиметил)амін, трис(гідроксиетил)амін, трис(гідроксипропіл)амін, діетаноламін, дипропаноламін, діізопропаноламін, ди - сік-бутаноламін, трис(гідроксиметил)амінометан, трис(гідроксиетил)амінометан, аміно-1,2-пропандіол, D-сорбітол і етил-1,3-пропандіол.

25 Принаймні трифункціональні сполуки, що мають групи реактивні до кислотних груп ( $\text{C}_x$ ) додатково включають трифункціональні або високо-функціональні аміно спирти, такі як трис (2-аміноетил)амін, трис (3-амінопропіл)амін, трис(аміногексил)амін, трисаміногексан, амінометил-1, 8-октаметилендіамін, трисамінононан, діетилентриамін (ДЕТА), дипропілентри-амін, дибутилнтриамін, дигексилнтриамін, N - (2-аміноетил)пропандіамін, меламін, триетилтетраамін (ТЕТА), тетраетилпентаамін (ТЕПА), ізопропілентриамін, 30 дипропілентриамін і N, N'-біс(3-амінопропіл)етилендіамін, олігомерні діамінодифенілметани, N, N'-біс(3-амінопропіл)етилендіамін, N, N'-біс(3-амінопропіл)бутандіамін, N, N, N', N'- тетра(3-амінопропіл)етилендіамін, N, N, N', N'-тетра(3-амінопропіл)бутилендіамін, трифункціональні або високо-функціональні амін-завершені поліоксидальні поліолі (так званий Jeffamіnes), трифункціональні або високо-функціональні або поліетиленіміни трифункціональні або з більш 35 високо-функціональними поліпропіленімінами.

Прикладами триамінів є Jeffamіne® T-403, триамін на основі модифікованого триметилпропану 5-6 1,2-пропілен одиниць, Jeffamіne® T-5000, триамін на основі гліцерину зміненого із прибл. 85 1,2-пропілен одиниць, а Jeffamіne® XTJ-509 (T-3000), триамін на основі гліцерину модифіковані 50 1,2-пропілен одиниць.

40 Бажаними сполуками( $\text{C}_x$ ) є спирти або аміноспирти, більш бажано спирти.

Процес здійснюється в речовині або за допомогою розчинника. Придатні розчинники, наприклад, вуглеводні, такі як парафіни або ароматичні вуглеводні. Особливо придатними є парафіни, n-гептан і циклогексан. Особливо придатними є ароматичні речовини толуол, орто-ксилол, позначка-ксилол, пара-ксилол, ксилол як суміш ізомерів, етилбензол, хлорбензолу і 45 орто- і мета-дихлорбензола. Також як розчинники придатні ефіри, для приклада діоксан або тетрагідрофуран і кетони, наприклад метилетилкетон і метилизобутилкетон.

Як вже зазначалось вище, необернені поліізобутани можуть також бути присутнім як інертний розріджувач.

50 Надалі використовуються ароматичні суміші вуглеводнів ті, які становлять бажано ароматичні  $\text{C}_7$ - до  $\text{C}_{14}$  вуглеводнів і можуть включати температуру кипіння від 110 до 300 °C, більш бажано, толуолу, про-о-, m- і p-ксилол, триметилбензол ізомери, тетраметилбензен ізомери, етилбензол, кумен, тетрагідронафтаген і сумішей, що містять їх.

Прикладами цього є Solvesso® брендів з ExxonMobil Chemical, особливо Solvesso® 100 (КАС № 64742-95-6, бажано  $\text{C}_9$  і  $\text{C}_{10}$  ароматики, температурою кипіння близько 154-178 °C), 150 (кипіння близько 182-207 °C) і 200 (КАС № 64742-94-5) і Shellsol® брендів з Shell. Вуглеводневі суміші парафінів, циклопарафінов і ароматичних речовин також комерційно доступні під іменами Kristallöl (наприклад Kristallöl 30, температурою кипіння близько 158-198 °C, або Kristallöl 60: КАС № 64742-82-1), нафтопродукти духу (наприклад, Аналогічним чином КАС № 64742-82-1) або розчинником нафту (Light: кипіння близько 155-180 °C, важкі: кипіння близько 60 225-300 °C). Зміст ароматичних вуглеводневих сумішей, як правило, є більше, ніж на 90 % від

маси, бажано більше, ніж на 95 % від маси, більш бажано, більше, ніж на 98 % від маси і найбільше бажано більше, ніж на 99 % від маси. Розумно використовувати вуглеводневі суміші з особливо зниженим змістом нафталіну.

5 Кількість розчинника, що додається, принаймні 0,1 % від маси на основі маси вихідних матеріалів для перетворення яких використовуються, бажано принаймні 1 % від маси і більш бажано принаймні 10 % від маси. Крім того, можна використовувати розчинники, що залишилися, на основі маси вихідних матеріалів для перетворення, які використовуються, наприклад, від 1,01 до 10 разів. Кількість розчинника більше, ніж в 100 разів більше маси вихідних матеріалів для перетворення, які використовуються не бажано, оскільки швидкість реакції значно знижується і у випадку більше низької концентрації реагуючих речовин, що

10 приводить до нерентабельності тривалих реакцій.  
Для здійснення цього процесу, варто працювати з агентом зневоднювання як добавки, що додається на початку реакції. Підходящий приклад молекулярних сит, особливо 4 молекулярні сита,  $\text{MgSO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Можна також додати додаткові дегідратуючі речовини в ході реакції або

15 замінити дегідратуючі засоби на нового агента зневоднювання. Можливо також, побудується від спирту або води утворених у ході реакції, і, наприклад, використовувати сепаратор, у цьому випадку вода віддаляється за допомогою азетопічного агента.

Процес може здійснюватися під час відсутності каталізаторів. Однак, коли використовуються каталізатори, перевага надається використанню кислотних неорганічних, або органічних

20 металоорганічних каталізаторів або суміші з безлічі кислотних неорганічних, або органічних металоорганічних каталізаторів.  
У контексті даного винаходу, кислотними неорганічними каталізаторами є, наприклад, сірчана кислота, сульфати і гідрогенсульфати, такі як натрій гідрогенсульфат, фосфорна кислота, фосфорова кислота, фосфорноватиста кислота, гідрат сульфату алюмінію, квасци, кислий силікагель (із рН у воді  $\leq 6$ , зокрема  $\leq 5$ ) і кислого глинозему. Це також можливо, наприклад, з використанням алюмінієвих сполук загальної формули  $\text{Al}(\text{OR}^2)_3$  і титанатах загальної формули  $\text{Ti}(\text{OR}^2)_4$ , у якості кислотних неорганічних каталізаторів, де  $\text{R}^2$  радикали кожний може бути однаковим або різним, і незалежно від вибраних бутила, ізопропіла або 2-етилгексила. Кращими кислотними неорганічними каталізаторами є, наприклад, вибрані з діалкітин оксидів  $\text{R}^3_2\text{Sn}$  або діалкітин ефірів  $\text{R}^3_2\text{Sn}(\text{OR}^4)_2$ , де  $\text{R}^3$  і  $\text{R}^4$  можуть бути вибрані з C 1-C20-алкіл або C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-циклоалкіл і можуть бути однаковими або різними. Найбільш кращими представниками кислотних металоорганічних каталізаторів є дибутилтін азоту і дибутилтін дилаурату.

Кращими кислотними органічними каталізаторами є органічні сполуки, що мають, наприклад, фосфатні групи, сульфонові кислотні групи, сульфатні групи або фосфонові кислотні групи. Особлива перевага надається сульфокислотам, наприклад, пари-толуолсульфоновим кислотам. Кислотні органічні каталізатори можуть бути кислотними вopідами, наприклад сульфокислотами утримуючий полістирол смолами, які були зшитий приблизно з 2 мол% дивінілбензолу.

40 Можна також використовувати комбінації із двох або декількох з вищезгаданих каталізаторів. Крім того, можна використовувати металоорганічні або неорганічні каталізатори, які присутні у вигляді окремих молекул в іммобілізованій формі, наприклад, на силікагелі або цеолітах.

Коли використання неорганічних кислотоутворюючих, або металоорганічних, або органічних каталізаторів є бажаним, від 0,1 до 10 % від маси, бажано від 0,2 до 2 % від маси каталізатора використовується згідно винаходу.

Процес, згідно винаходу, бажано здійснювати в атмосфері інертного газу, тобто, наприклад, у карбон діоксиді, азоті або інертному газі, серед яких слід особливо зазначити аргон.

Інертний газ в умовах реакції може бути бажано пропущений через реакційну суміш, у такий спосіб летучі сполуки віддаляються з реакційної суміші.

Процес згідно винаходу здійснюється при температурі від 60 до 250 °C. Перевага надається роботі при температурі від 80 до 200 °C, більш бажано від 100 до 180 °C.

Умови тиску для процесу, згідно винаходу, асми по собі є некритичними. Можна працювати при явно зниженому тиску, наприклад, на від 1 до 500 мбар. Процес, згідно винаходу, може також здійснюватися при тиску понад 500 мбар. З міркувань простоти, перевага надається реакціям при атмосферному тиску, але їх також можливість виконувати при трохи підвищеному тиску, наприклад, до 1200 мбар. Крім того, можна працювати при явно підвищеному тиску, наприклад, при тиску до 10 бар. Перевага надається реакціям при атмосферному тиску і при зниженому тиску.

Час реакції процесу згідно винаходу, як правило, коливається від 10 minut до 48 годин, бажано від 30 minut до 24 годин і більш бажано від 1 до 12 годин.

Після закінчення реакції, надрозгалужені полімери можуть бути легко ізольовані, наприклад, шляхом фільтрації каталізатора й, при необхідності, видалення розчинника, звичайне видалення розчинника здійснюється при зниженому тиску. Подальшими придатними способами обробки є, наприклад, осадження полімеру після додавання води і наступне промивання і сушіння.

Ці надрозгалужені полімери, на додаток до групи полізобутилену і ефіру або групи амідів, які утворюють полімерний каркас, наприкінці або збоку, а також принаймні три, бажано принаймні шість, більш бажано принаймні десять функціональних груп. Функціональні групи – це кислотні групи і/або амінокислотні або гідроксильні групи. В принципі, не існує верхньої межі по кількості кінцевих або бічних функціональних груп, але і продукти з дуже високим числом функціональних груп, можуть мати небажані властивості, наприклад, високу в'язкість. Надрозгалужені поліефіри, які є корисними у даному винаході, як правило, мають не більш, ніж 500 кінцевих або бічних функціональних груп, бажано не більше 100 кінцевих або бічних функціональних груп.

Надалі кращий варіант, добути полімери, на додаток до функціональних груп, уже одержаних у результаті реакції, можуть одержати додаткові функціональні групи. Функціоналізація може бути здійснена під час молекулярного нарощування ваги, або згодом, тобто після того, як фактична поліконденсація закінчилася.

Коли компоненти, які мають ще інші функціональні групи або функціональні елементи на додаток до гідроксил-, аміно- або карбоксильних груп, додаються до або під час молекулярного нарощування ваги, полімер одержує хаотично розподілені функціональні можливості крім карбоксильною, аміно-и гідроксильних груп.

Такі ефекти можуть бути досягнуті, наприклад, шляхом додавання сполук при поліконденсації, які на додаток до гідроксильних груп, первинним або вторинним аміногрупам і карбоксильним групам, несуть подальші функціональні групи або функціональні елементи, такі як меркапто групи, третинні аміногрупи, групи ефіру, зокрема оксид поліетилену і/або оксид групи пропілену, карбонільної групи, сульфокислоти або похідні сульфокислоти, сульфонових кислоти або похідні сульфинової кислоти, фосфонові кислоти і похідних фосфонові кислоти, фосфинові кислоти або похідні фосфинові кислоти, групи силану, силоксанові групи, арильних радикалів або довгостроковий ланцюг алкільних радикалів, або фторировані або перфторировані арил або алкіл радикали.

Для видозміни за допомогою меркапто групи, можна, наприклад, використовувати меркаптоетанол. Третинні аміногрупи можуть бути одержані, наприклад, шляхом включення метилдіетаноламін-N, N-Метилдипропаноламіна або N, N-Диметилетаноламіна. Групи ефіру можуть бути створені, наприклад, шляхом включення біфункціональних або високо-функціональних поліетеролів шляхом конденсації. Реакція із довголанцюговими алкандіолами дозволяє ввести довгоціпкові алкіл радикали; реакції з алкіл або арил діізоціанатами генерують полімери з алкіл, арил- і уретан або сечовина групами.

Для модифікації додатково можна використовувати композиції, які містять принаймні одну первинну і/або вторинну аміногрупу і принаймні одну карбоксильну, сульфонову кислоту або фосфорну кислоту групи.

Прикладами цього є амінокислоти, гідроксиалкільна або арилсульфонова кислота, наприклад таурін або N-Метилтаурін, або N-Циклогексиламінопропанова і етансульфонова кислоти.

Прикладами амінокислоти є гліцин, аланін, β-аланін, валін, лізин, лейцин, ізолейцин, тре-лейцин, фенілаланін, тирозин, триптофан, пролін, аспарагінова кислота, глутамінова кислота, аспарагін, глутамін, серин, треонін, цистеїн, метіонін, аргінін, гістидін, 4-аміномасляної кислоти, цистеїн, цитрулін, теанін, гомоцистеїна, 4-гідроксипролін, алліїн або орнітин.

Наступні функціоналізації можуть бути одержані шляхом реакції надрозгалуженого полімеру, у додатковому кроці процесу, з придатні функціоналізуючим реагентом, що може вступати в реакцію з OH і/або NH і/або карбоксильними групами полімеру.

Надрозгалужені полімери включають гідроксильні групи або аміно групи, які можуть бути змінені, наприклад, додаванням молекул, що включають ізоціанатні групи. Наприклад, полімерів уретаніві групи, що включають, або сечовинні групи можуть бути одержані шляхом взаємодії з алкіл або арил ізоціанатами.

Крім того, надрозгалужені полімери гідроксильні групи, що включають, або аміногрупи можуть також бути перетворені у високо-функціональні поліефір поліолі, реагуючи з алкілен оксидами, наприклад, етилен оксидом, пропілен оксидом або бутилен оксидом. Ці сполуки можуть бути одержані, наприклад, у водо-розчинній формі.

Можливо також включити додаткові гідрофільні залишки у надрозгалужений полімер винаходу. Наприклад, можуть бути використані моновалентні поліефірні спирти із середньою молекулярною масою в діапазоні від приблизно 500 до 10 000 г/моль, бажано від 1000 до 5000 г/моль. Моновалентні поліефірні спирти можуть бути одержані алкоксилуванням моновалентних молекул ініціатора, таких як, наприклад, метанол, етанол або бутанол, етилен оксид або суміші або етилен оксиду з іншими алкілен оксидами, зокрема, пропілен оксид, використовується в якості алкоксилуючого агента.

Композиції даного винаходу можуть містити один вид надрозгалуженого полімеру або суміші двох або більше, ніж двох різних видів надрозгалужених полімерів.

Згідно конкретного варіанта здійснення, композиція для обробки насіння даного винаходу включає принаймні 1 % від маси, бажано принаймні 2 % від маси, і зокрема принаймні 5 % від маси надрозгалуженого полімеру.

Згідно іншого варіанта здійснення винаходу, композиція для обробки насіння включає не більше 50 % від маси, бажано не більше 30 % від маси, і зокрема більше 20 % від маси надрозгалуженого полімеру.

Згідно одного аспекту, масове співвідношення надрозгалуженого полімеру до активного інгредієнта(ам) становить принаймні 0.1:1, бажано принаймні 0.2:1, і зокрема принаймні 0.5:1.

Згідно іншого аспекту, масове співвідношення надрозгалуженого полімеру до активного інгредієнта(ам) становить не більше 50:1, бажано не більше 10:1, і зокрема не більше 5:1.

У композиціях даного винаходу, надрозгалужений полімер використовується як засіб для покриття насіння, у частності, в якості сполучної речовини для сприяння адгезії активного інгредієнта(ів) у насінні. Адгезія активного інгредієнта(ів) для насіння може бути визначена шляхом зсуву обробленого насіння і визначення концентрації активного інгредієнта до і після зсуву.

Таким чином, сьогодення винахід також стосується використання надрозгалуженого полімеру, як визначено у даному документі, як засіб для покриття насіння.

Композиції даного винаходу є препаратом для обробки насіння. Препарат для обробки насіння згідно даного винаходу включає, принаймні, одну допоміжну речовину, яка бажано підходить для обробки насіння, тобто допоміжний засіб, який, зокрема, сприяє адгезії активного інгредієнта(ів) до насіння і/або проникненню в насіння і/або іншим способом поліпшує стабільність і/або легкість поводження з композицією або здійснення обробки насіння. Таким чином, даний винахід також стосується препарату для обробки насіння, який включає активний інгредієнт(и), принаймні, одну допоміжну речовину для обробки насіння, і необов'язково один або декілька додаткових допоміжних засобів.

Композиції можуть включати додаткові придатні допоміжні засоби для обробки, вибрані, тобто надрозгалужений полімер. Композиції можуть включати додаткові допоміжні агенти, вибрані, із групи, яка включає засоби, придатні для твердого матричного матеріалу, засоби, які підсилюють проникання, барвники, антифризи та гелеутворюючі засоби

Згідно з винаходом, матеріал для покриття насіння, включає надрозгалужений полімер у якості сполучної (клеючої) речовини. Таким чином, як правило, не потрібне додавання до композиції ніяких додаткових сполучних речовин. Однак, поєднання надрозгалужений полімер з однією або більше ніж однією звичайною сполучною речовиною може бути доцільним.

Сполучні речовини (або клейкі речовини) є звичайними сполучними речовинами (або клейкими речовинами), які можуть бути використані в препаратах для обробки насіння. Сполучні речовини (або клейкі речовини), придатні для даного винаходу, бажано включають адгезивний полімер, який може бути природним, або частково або повністю синтетичним і який не проявляє фітотоксичного ефекту на насіння, що покривають. Бажано, сполучна речовина (або клейка речовина) здатна до біологічного розкладання.

Сполучна речовина (або клейка речовина) може бути вибрана з поліефірів, поліефір-складних ефірів, поліангідридів, поліефіруретанів, поліефірамідів; полівінілацетатів; співполімерів полівінілацетату; полівінілових спиртів і тілози; співполімерів полівінілового спирту; полівінілпіролідонів; полісахаридів, включаючи крохмалі, модифіковані крохмалі та похідні крохмалю, декстрини, мальтодекстрини, альгінати, хітозани та целюлози, складні ефіри целюлози, прості ефіри целюлози та складні ефіри простих ефірів целюлози, включаючи етилцелюлози, метилцелюлози, гідроксиметилцелюлози, гідроксипропілцелюлози та карбоксиметилцелюлози; жирів; масел; білків, включаючи казеїн, желатин і казеїн; арабської камеді; шелаків; вініліденхлориду й співполімерів вініліденхлориду; лігносульфонату, зокрема лігносульфонату кальцію; поліакрилатів, поліметакрилатів і акрилових співполімерів; полівінілакрилатів; поліетиленоксидів полібутенів, поліізобутенів, полістиролу, поліетиленамінів,

поліетиленамідів; акриламідних полімерів і співполімерів; полігідроксіетилакрилатів, метилакриламідних мономерів; і поліхлоропрену.

В окремому варіанті здійснення винаходу препарат для обробки насіння містить принаймні один полієфір, який, зокрема, вибраний з полілактидів, частково ароматичних полієфірів (співполімерів терефталевої кислоти, адипінової кислоти й аліфатичних спиртів), поліглікозидів, полігідроксіалканоатів і політартратів.

Як правило, кількість сполучної речовини не буде перевищувати 5 % від маси і зокрема 1 % від маси, ґрунтуючись на загальній масі композиції. Згідно конкретного варіанта здійснення, композиції даного винаходу не містять значних кількостей додаткових сполучних, тобто вони не містять додаткову сполучну або їхню кількість менш 0,5 % від маси і бажано нижче 0,1 % від маси, ґрунтуючись на загальній масі композиції.

Необов'язково, матеріал покриття, також містить у собі одну або декілька додаткових допоміжних речовин для обробки насіння, вибраних із групи, що складає з наповнювачів і пластифікаторів.

Наповнювачем може бути абсорбент або інертний наповнювач, такі як відомі з галузі техніки, і можуть включати деревне борошно, зернове борошно, подрібнену деревну кору, деревне борошно та борошно з горіхової шкарлупи, цукор, зокрема полісахариди, активоване вугілля, тонкоподрібнені тверді неорганічні речовини, силікагелі, силікати, глини, крейда, кізельгур, карбонат кальцію, карбонат магнію, доломіт, оксид магнію, сульфат кальцію й т.п. Глини та тверді неорганічні речовини, які можуть бути використані, включають бентоніт кальцію, каолін, китайську глину, тальк, перліт, слюду, вермікуліт, силікати, кварцовий порошок, монтморилоніт, атапульгіт, вапняну глину, лес, вапняк, вапно і їх суміші. Цукри, які можуть бути використані, включають декстрин і мальтодекстрин. Зернове борошно включає пшеничне борошно, вівсяне борошно і ячмінне борошно. Наповнювач може також включати добрива, такі як, наприклад, сульфат амонію, фосфат амонію, нітрат амонію, сечовини і їх суміші.

Наповнювач вибирають таким чином, щоб він забезпечував необхідний мікроклімат для насіння, наприклад, наповнювач використовують для збільшення норми дозування активних інгредієнтів та регулювання контролю вивільнення активних інгредієнтів. Наповнювач може бути корисним на стадії одержання або в ході покриття насіння. Кількість наповнювача може змінюватися, але загалом інгредієнти наповнювача повинні становити від близько 0.05 до близько 75 % від загальної маси, більш бажано від близько 0.1 до близько 50 %, і ще більш бажано від близько 0.5 % до 15 %.

Бажано, таку сполучну речовину (або клейку речовину) вибирають таким чином, що вона є матрицею для активного інгредієнта(ів). Незважаючи на те, що всі описані вище сполучні речовини можуть бути придатними в якості матриці, бажано, щоб була сформована безперервна тверда фаза однієї або більше сполучних сполук, у якій був би розподілений як переривана фаза активний інгредієнт(и). Необов'язково, у матриці також можуть бути присутні наповнювач і/або інші інгредієнти. Термін "матриця", потрібно розуміти таким, який включає матричну систему, ємнісну систему або мікрокапсуловану систему. Загалом, матрична система складається з активного інгредієнта(ів) і наповнювача, рівномірно розподілених всередині полімеру, у той час як ємнісна система складається з окремої фази, яка включає активний інгредієнт(и) або його сіль, який(-и) фізично розподілений(-и) всередині навколишньої полімерної фази, яка лімітує дозування. Мікрокапсулювання включає покриття маленьких частинок або крапельок рідини, але також і диспергування у твердій матриці.

Бажано, якщо активний інгредієнт(и) використовується для покриття у вигляді композиції масляного типу, для прискорення процесу сушіння може бути корисним присутність незначних кількостей інертного або неінертного наповнювача. Ця необов'язкова стадія може бути виконана способами, добре відомими в галузі техніки, і може включати додавання карбонату кальцію, каоліну або бентонітової глини, перліту, кізельгуру, або будь-якого абсорбуючого матеріалу, який додають бажано одночасно з покривальним шаром активного інгредієнта(ів), щоб абсорбувати масло або зайву вологу. Кількість абсорбенту, необхідного для ефективного забезпечення сухого покриття, повинна знаходитися в діапазоні від близько 0.5 до близько 10 % від маси насіння.

Необов'язково, покривальний матеріал включає пластифікатор. Пластифікатори звичайно використовують, щоб зробити плівку, яка формується, покриття більш гнучкою, щоб поліпшити адгезію та здатність до розтікання, і щоб поліпшити швидкість обробки. Поліпшена гнучкість плівки важлива, щоб мінімізувати сколювання, розламування або розшарування під час зберігання, пророщення або посіву. Можуть використовуватися різні пластифікатори; однак, придатні пластифікатори включають поліетиленгліколь, олігомерні поліалкіленгліколи, гліцерин, алкілбензилфталати, зокрема бутілбензилфталат, глікольбензоати та споріднені сполуки.

Вміст пластифікатора в шарі покриття повинен знаходитися в діапазоні від близько 0.1 мас. % до близько 20 мас. %

Засоби, що придатні для твердого матричного матеріалу для ґрунтовки, які корисні в даному винаході, включають поліакриламід, крохмаль, глину, кремнезем, глинозем, землю, пісок, полісечовину, поліакрилат, або будь-які інші матеріали, здатні абсорбувати або адсорбувати активний інгредієнт(и) на якийсь час і вивільняти активний інгредієнт(и) в або на насіння. Необхідно впевнитися, щоб активний інгредієнт(и) і твердий матричний матеріал були сумісні один з одним. Наприклад, твердий матричний матеріал повинен бути вибраний так, щоб він міг вивільняти активний інгредієнт(и) з розумною швидкістю, наприклад протягом хвилин, годин, або днів.

Засоби, які посилюють проникання, придатні для активізації просочування насіння, включають сільськогосподарсько прийнятні поверхнево-активні речовини. Кількість засобів, які посилюють проникання, звичайно не перевищує 20 мас. %, у перерахунку на сумарну масу препарату. Бажано, кількість засобів, які підсилюють проникання, повинна знаходитися в діапазоні від 2 % до 20 мас. %.

Барвниками відповідно до винаходу є будь-які фарби та пігменти, звичайні для таких цілей. У цьому контексті можуть бути використані й помірно розчинні у воді пігменти та розчинні у воді фарби. Прикладами, які можуть бути згадані тут, є барвники, фарби та пігменти, відомі під назвами Rhodamin B, C. I. пігмент червоний 112 і C. I. розчинний червоний 1, пігмент синій 15:4, пігмент синій 15:3, пігмент синій 15:2, пігмент синій 15:1, пігмент синій 80, пігмент жовтий 1, пігмент жовтий 13, пігмент червоний 48:2, пігмент червоний 48:1, пігмент червоний 57:1, пігмент червоний 53:1, пігмент жовтогарячий 43, пігмент жовтогарячий 34, пігмент жовтогарячий 5, пігмент зелений 36, пігмент зелений 7, пігмент білий 6, пігмент коричневий 25, основний фіолетовий 10, основний фіолетовий 49, кислотний червоний 51, кислотний червоний 52, кислотний червоний 14, кислотний синій 9, кислотний жовтий 23, основний червоний 10, основний червоний 108. Кількість барвників звичайно не перевищує 20 мас. %. препарату й бажано знаходиться в діапазоні від 1 до 15 % мас., у перерахунку на сумарну масу препарату. Загалом, бажано, щоб барвники були також активними як репеленти проти теплокровних тварин, наприклад, оксид заліза,  $\text{TiO}_2$ , берлінська лазур, антрахінонові барвники, азобарвники та металофталоціанінові барвники.

Антифризи, які можуть бути використані, бажано для водних препаратів, являють собою в принципі всі ті речовини, які приводять до зниження точки плавлення води. Придатні антифризи включають спирти, такі як метанол, етанол, ізопропанол, бутаноли, гліколь, гліцерин, діетиленгліколь і т.п. Звичайно, кількість антифризу не перевищує 20 мас. %. і часто знаходиться в діапазоні від 1-15 мас. %, у перерахунку на сумарну масу препарату.

Придатними гелеоутворюючими засобами є всі речовини, які можуть бути використані для таких цілей в агрохімічних композиціях, наприклад, похідні целюлози, похідні поліакрилової кислоти, ксантан, модифіковані глини, зокрема, органічно модифіковані філосилікати та високодисперсні силікати. Зокрема, придатним гелеоутворюючим засобом є карагін (Satiagel®). Звичайно, кількість гелеоутворюючого агенту не повинна перевищувати 5 мас. % препарату й бажано знаходитися в діапазоні від 0.5 до 5 мас. %, у перерахунку на сумарну масу препарату.

Додаткові допоміжні засоби, які можуть знаходитися в препараті для обробки насіння, включають розчинники, змочувальні агенти, диспергатори, емульгатори, поверхнево-активні речовини, стабілізатори, антикоагулянти, антиспінювачі та консерванти.

Вода є бажаним розчинником. Згідно варіанту здійснення винаходу, композиції даного винаходу включають принаймні 5 % від маси, бажано принаймні 10 % від маси і, зокрема, принаймні 30 % від маси води. З іншого боку, в композиціях даного винаходу зазвичай міститься не більше 99 % від маси, бажано не більше 90 % від маси і зокрема не більше 80 % від маси води.

Прикладами придатних розчинників є вода або органічні розчинники, такі як ароматичні розчинники (наприклад, продукти Solvesso®, ксилол), парафіни (наприклад, фракції мінерального масла), спирти (наприклад, метанол, бутанол, пентанол, бензиловий спирт), кетони (наприклад, циклогексанон, гама-бутиролактон), піролідони (NMP, NOP), ацетати (гліколь діацетат), гліколі, диметиламіди жирних кислот, жирні кислоти та ефіри жирних кислот. В принципі, також можуть використовуватися суміші розчинників. Таким чином, Згідно окремого варіанта здійснення даного винаходу, препарати містять менш ніж 10 мас. % і бажано менш ніж 6 мас. % згаданих органічних розчинників.

Поверхнево-активними сполуками є всі поверхнево-активні речовини, які придатні для складання препаратів агрохімічних активних інгредієнтів, зокрема для активного інгредієнта(ів), і які можуть бути неіоногенними, катіоноактивними, аніоноактивними або амфотерними.

Відповідно до їх дії, поверхнево-активні речовини – що іноді називаються "добавки" - можуть підрозділятися на змочувальні агенти, диспергатори, емульгатори або антикоагулянти; однак, ці специфічні групи можуть перетинатися й не можуть бути однозначно розділені. Як правило, кількість поверхнево-активних речовин не буде перевищувати 20 % від маси і, якщо є присутня,

5 часто варіюється у діапазоні від 1 до 15 % від маси, ґрунтуючись на загальній масі композиції. Придатними змочувальними агентами є всі такі речовини, які поліпшують змочування і які звичайно використовують для складання препаратів агрохімічних активних інгредієнтів. Бажано, можуть бути використані алкілнафталінсульфонати, такі як діізопропіл- або діізобутилнафталінсульфонати.

10 Придатними диспергаторами і/або емульгаторами є всі неіоногенні, аніоноактивні та катіоноактивні диспергатори або емульгатори, звичайно використовувані для складання препаратів агрохімічних активних інгредієнтів. Бажано, можуть бути використані наступні: неіоногенні або аніоноактивні диспергатори і/або емульгатори або суміші неіоногенних або аніоноактивних диспергаторів і/або емульгаторів.

15 Придатними неіоногенними диспергаторами і/або емульгаторами, які можуть застосовуватися, є, зокрема, етиленоксид/алкіленоксидні блокспівполімери, алкілфенолполігліколеві ефіри і тристирилфенолполігліколеві ефіри, наприклад, поліоксietiленоктилфеноловий ефір, етоксирований ізооктилфенол, октилфенол, нонілфенол, алкілфенолполігліколевий ефір, трибутилфенілполігліколевий ефір, 20 тристеарилфенілполігліколевий ефір, алкілурилполіефірні спирти, конденсати спиртів і жирних спиртів/етиленоксиду, етоксирована рицинова олія, поліоксietiленалкіловий ефір, етоксирований поліоксипропілен, ацеталь полігліколевого ефіру лаурилового спирту, складні ефіри сорбітолу та метилцелюлоза.

25 Придатними аніоноактивними диспергаторами і/або емульгаторами, які можуть застосовуватися, є, зокрема, солі лужних, лужноземельних металів, амонію та лігнінсульфонової кислоти, нафталінсульфонової кислоти, фенолсульфонової кислоти, дибутилнафталінсульфонової кислоти, алкілурилсульфонати, алкілсульфати, алкілсульфонати, сульфати жирних спиртів, жирні кислоти та гліколеві ефіри сульфатованих жирних спиртів, до того ж арилсульфонат/формальдегідні конденсати, наприклад, конденсати сульфатованого 30 нафталіну та похідних нафталіну з формальдегідом, конденсати нафталіну або нафталінсульфонової кислоти з фенолом і формальдегідом, лігнінсульфонати, лігнінсульфітні щелоки, фосфатовані або сульфатовані похідні метилцелюлози і солі поліакрилової кислоти.

Загусники, як правило, є водорозчинними полімерами, які мають відповідні пластичні властивості у водному середовищі. Приклади включають аравійську камедь, камедь карайї, трагакант, гуарову смолу, камедь бобів ріжкового дерева, ксантанову камедь, карагенан, альгінат, казеїн, декстран, пектин, аргар, 2-гідроксиетил крохмаль, 2-аміноетил крохмаль, 2-гідроксиетил целюлозу, метил целюлозу, сіль карбоксиметилцелюлози, сульфатну сіль целюлози. Ксантанова камедь є найкращою. Як правило, кількість загуснику не буде перевищувати 20 % від маси і, якщо присутній, часто варіюється від 1 до 15 % від маси, 40 ґрунтуючись на загальній масі композиції.

Антикоагулянти є, як правило водорозчинними, амфифільними полімерами. Приклади включають білки та денатуровані білки, такі як казеїн, полісахариди, такі як водорозчинні похідні крохмалю та целюлози, зокрема гідрофобні модифіковані крохмалі та целюлози, крім цього полікарбоксилати, такі як поліакрилова кислота та співполімери акрилової кислоти, 45 полівініловий спирт, полівінілпіролідон, співполімери вінілпіролідону, полівініламіни, поліетиленіміни та поліалкіленові прості ефіри. Як правило, кількість антикоагулянтів не буде перевищувати 3 % від маси композиції, якщо такі є, бажано знаходяться в діапазоні від 0.1 до 2 % від маси, ґрунтуючись на загальній масі композиції.

Антиспінювачами, які можуть бути використані, є всі речовини, які зменшують утворення піни і які звичайно використовують для складання препаратів агрохімічних активних інгредієнтів. Силіконові антиспінювачі, тобто водні силіконові емульсії (наприклад, Silikon® SRE фірми Wacker або Rhodorsil® фірми Rhodia), довголанцюгові спирти, жирні кислоти і їх солі, наприклад, стеарат магнію, є бажано придатними. Звичайно, кількість антиспінювача не перевищує 3 мас. % препарату й бажано знаходиться в діапазоні від 0.1 до 2 мас. %, у 50 перерахунку на сумарну масу препарату.

Консервантами, які можуть бути використані, є всі консерванти, використовувані для таких цілей в агрохімічних композиціях. Прикладами таких речовин можуть бути дихлорофен, ізотіазолени та ізотіазолони, такі як 1,2-бензизотіазол-3(2H)-он, 2-метил-2H-ізотіазол-3-он-гідрохлорид, 5-хлор-2-(4-хлорбензил)-3(2H)-ізотіазолон, 5-хлор-2-метил-2H-ізотіазол-3-он, 5-хлор-2-метил-2H-ізотіазол-3-он, 5-хлор-2-метил-2H-ізотіазол-3-он-гідрохлорид, 4,5-дихлор-2- 60



циклогексил-4-ізотіазолін-3-он, 4,5-дихлор-2-октил-2Н-ізотіазол-3-он, 2-метил-2Н-ізотіазол-3-он, комплекс 2-метил-2Н-ізотіазол-3-ону та хлориду кальцію, 2-октил-2Н-ізотіазол-3-он і напівформаль бензилового спирту. Звичайно, кількість консервантів не перевищує 2 мас. % препарату та бажано знаходиться в діапазоні від 0.01 до 1 мас. %, у перерахунку на сумарну масу препарату.

Сільськогосподарські композиції активних інгредієнтів добре відомі спеціалістам у даній галузі техніки. Приклади включають розчинні у воді концентрати (SL, LS), здатні диспергуватися концентрати (DC), здатні емульгуватися концентрати (EC), емульсії (EW, EO, ES), суспензії (SC, OD, FS), грануляти, що диспергуються у воді (WG, SG), порошки, що диспергуються у воді або розчинні у воді порошки (WP, SP, SS, WS), дусти або пилоподібні порошки (DP, DS), грануляти (GR, FG, GG, MG), ULV розчини (UL) і гелеві сполуки (GF). З метою протруювання насіння, такі композиції можуть застосовуватися як такі або після додавання придатної рідини, зокрема води, для того, щоб розчинити, емульгувати, диспергувати, суспендувати або розбавити композицію. Таким чином, тип готового до застосування препарату, який наноситься на насіння, залежить від типу використовуваної композиції та способу, використовуваного для обробки насіння.

Такі композиції можуть бути приготовлені відомими способами (див. для огляду, наприклад, US 3,060,084, EP-A 707 445 (для текучих концентратів), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4-a ред., McGraw-Hill, New York, 1963, с. 8-57 і наст. WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance і ін., Weed Control Handbook, 8-a ред., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 і Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Germany), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8)), наприклад, шляхом розведення активних інгредієнтів одним або більшою кількістю допоміжних засобів.

Наступні приклади легко ілюструють згадані композиції з придатною кількістю надрозгалуженого полімеру, доданого до композиції:

А Водорозчинні концентрати, розчини (SL, LS)

10 мас. частин активного інгредієнта(ів) і необов'язково змочувального агента або іншої допоміжної речовини розчиняють в 90 мас. частинах води або водорозчинного розчинника, за допомогою чого одержують 10 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів). Розведення водою дає розчин.

Б Диспергувальні концентрати (DC)

20 мас. частин активного інгредієнта(ів) розчиняють в 70 мас. частинах циклогексанону з додаванням 10 мас. частин диспергатора, наприклад, полівінілпіролідону, за допомогою чого одержують 20 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів). Розведення водою дає дисперсію.

В Емульгувальні концентрати (EC)

15 мас. частин активного інгредієнта(ів) розчиняють в 7 мас. частинах ксилолу при додаванні додецилбензолсульфонату кальцію і етоксилату касторової олії (у кожному випадку до 5 мас. частин), за допомогою чого одержують 15 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів). Розведення водою дає емульсію.

Г Емульсії (EW, EO, ES)

25 мас. частин активного інгредієнта(ів) розчиняють в 35 мас. частинах органічного розчинника при додаванні додецилбензолсульфонату кальцію і етоксилату касторової олії (у кожному випадку до 5 мас. частин). Цю суміш уводять в 30 мас. частин води за допомогою емульгувального пристрою (наприклад, Ultraturrax) і доводять до гомогенної емульсії, за допомогою чого одержують 25 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів). Розведення водою дає емульсію.

Д Суспензії (SC, OD, FS)

У кульовому млині з мішалкою 20 мас. частин активного інгредієнта(ів) подрібнюють при додаванні 10 мас. частин диспергатора(ів), змочувального агента(ів) і 70 мас. частин води або органічного розчинника, одержуючи активну дрібнодисперсну суспензію сполуки(-к), за допомогою чого одержують 20 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів). Розведення водою дає стабільну суспензію активного інгредієнта(ів).

Е Диспергувальний у воді грануляти (WG, SG)

50 мас. частин активного інгредієнта(ів) тонко подрібнюють при додаванні 50 мас. частин диспергаторів і/або змочувальних агентів і за допомогою технічних пристроїв (наприклад, екструзійного пристрою, розпилювальної башти, псевдозріженого шару), за допомогою чого одержують 50 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів). Розведення водою дає стабільну

дисперсію або розчин активного інгредієнта(ів).

Є Здатні диспергуватися у воді порошки та розчинні у воді порошки (WP, SP, SS, WS)

75 мас. частин активного інгредієнта(ів) перемелюють у роторно-статорному млині при додаванні 25 мас. частин диспергаторів, змочувальних агентів і силікагелю, за допомогою чого одержують 75 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів). Розведення водою дає стабільну дисперсію або розчин активного інгредієнта(ів).

Ж Гелеві композиції (GF)

У кульовому млині з мішалкою, 20 мас. частин активного інгредієнта(ів) подрібнюють при додаванні 10 мас. частин диспергаторов, 1 мас. частини гелеобразующего агента, 5 змочувальних агентів і 70 мас. частин води або органічного розчинника, одержуючи активну дрібнодисперсійну суспензію сполуки(к), за допомогою чого одержують 20 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів). Розведення водою дає стабільну суспензію активного інгредієнта(ів).

З Дусті і порошки для розпилення (DP, DS)

5 мас. частин активного інгредієнта(ів) тонко подрібнюють і ретельно перемішують із 95 % тонкоподрібненого каоліну. Це дає продукт для розпилення, що має 5 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів).

І Гранулят (GR, FG, GG, MG)

0.5 мас. частин активного інгредієнта(ів) тонко подрібнюють і зв'язують із 95.5 мас. частинами носіїв, за допомогою чого одержують 0.5 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів). Звичайними методами, застосовуваними при цьому, є екструзія, розпилювальне сушіння або обробка в псевдозрідженому шарі

К ULV розчини (UL)

10 мас. частин активного інгредієнта(ів) розчиняють у 90 мас. частинах органічного розчинника, наприклад, ксилолу. Це дає продукт, що має 10 % (мас./мас.) активного інгредієнта(ів).

Композиції А-К можна розбавляти водою перед нанесенням або застосовувати безпосередньо.

Для обробки насіння згідно з даним винаходом бажаними є суспензії. Також, бажаними є гелеві композиції.

Згідно одного з варіантів здійснення даного винаходу, композиція для обробки насіння знаходиться у рідкому стані і застосовується у рідкому вигляді. Перевага надається суспензії і особливо водній суспензії. Зважені частинки є активним інгредієнтом(ми) або допоміжними речовинами, що мають температуру плавлення вище 30 °С.

Згідно з даним винаходом, такі склади є особливо бажаними: текучі концентрати (особливо FS). Також бажані гелеві препарати (особливо GF). Такі препарати можуть наноситися на насіння ц розведеному або нерозведеному вигляді.

Згідно окремого варіанта здійснення винаходу, FS препарати застосовують для обробки насіння. Звичайно, FS препарат може включати від 1 до 800 г/л активного інгредієнта(ів), від 1 до 200 г/л поверхнево-активної речовини, від 0 до 200 г/л антифризу, від 0 до 400 г/л сполучної речовини, від 0 до 200 г/л барвника та аж до 1 літра розчинника, бажано води.

Відповідно до наступного окремого варіанта здійснення даного винаходу, препарат для обробки насіння являє собою препарат для покриття насіння.

Такі препарати для покриття насіння, включають активний інгредієнт(и), принаймні, одну сполучну речовину (або клейку речовину) і необов'язково принаймні один додатковий допоміжний засіб, який вибраний із групи, яка включає наповнювачі та пластифікатори.

Препарати для покриття насіння, які включають сполучні речовини, наповнювачі і/або пластифікатори добре відомі з рівня техніки. Наприклад, препарати для покриття насіння розкриті, серед інших, у патентах US 5,939,356, US 5,882,713, US 5,876,739, US 5,849,320, US 5,834,447, US 5,791,084, US 5,661,103, US 5,622,003, US 5,580,544, US 5,328,942, US 5,300,127, US 4,735,015, US 4,634,587, US 4,383,391, US 4,372,080, US 4,339,456, US 4,272,417 та US 4,245,432.

Кількість активного інгредієнта(ів), що міститься у препараті для покриття, може змінюватись в залежності від виду насіння, але препарат для покриття обов'язково містить таку кількість активного інгредієнта(ів), яка є пестицидно ефективною. Загалом, кількість активного інгредієнта(ів) у препараті для покриття повинна знаходитися у діапазоні від близько 0.005 до близько 75 % від сумарної маси. Більш бажано, кількість активного інгредієнта(ів) знаходиться у діапазоні від близько 0.01 до близько 40 %; більш бажано від близько 0.05 до близько 20 %.

Точна кількість активного інгредієнта(ів), яка міститься в препараті для покриття може бути легко визначена спеціалістом у даній галузі техніки й добре змінюється залежно від розміру та інших характеристик (структура поверхні і т.д.) насіння, що підлягає покриттю. Активний

інгредієнт(и) у препараті для покриття не повинні негативно впливати на проростання насіння і повинні бути ефективними для захисту насіння і/або рослини у той проміжок часу в життєвому циклі патогенів, коли вони можуть викликати ураження насіння або рослини. Загалом, покриття повинно бути ефективним від приблизно 0 до 120 днів, бажано від приблизно 0 до 60 днів після посіву.

Препарати для покриття на основі активного інгредієнта(ів) здатні до ефективного повільного вивільнення активного інгредієнта(ів) шляхом дифузії або переміщення крізь матрицю в насіння або в навколишнє середовище.

Даний винахід також стосується використання композицій, як визначено вище, для обробки насіння.

Даний винахід також стосується способу обробки насіння за допомогою композицій, описаних вище, який включає нанесення ефективної кількості композиції, як описувалося вище, на насіння.

Термін "партія" або "група" означає групу насіння, яке знаходяться в обробці насіння. Кількість і маса насіння можуть варіюватися залежно від обробки.

Термін "концентрація" означає фактичний активний інгредієнт, який прилип до кожної насіннини, на основі об'ємної кількості насіння.

Застосовуваний тут термін "насіння" означає будь-яку стадію спокою рослини, що фізично відділена від вегетативної стадії рослини і/або може зберігатися протягом тривалих проміжків часу і/або може використовуватися, щоб повторно виростити іншу індивідуальну рослину тих же видів. Тут, термін "спокій" стосується стану, у якому рослина зберігає життєздатність, у розумних межах, незважаючи на відсутність світла, води і/або основних живильних речовин для вегетативного (тобто не насінневого) стану. Зокрема термін стосується справжнього насіння, але не обмежується рослинними черешками, такими як кореневі пагони, бульби-цибулини, плоди, бульби, зерна, відростки та пагони.

Застосовуваний тут термін "рослина" означає цілу рослину або її частини. Термін "ціла рослина" стосується повної індивідуальної рослини на вегетативній стадії, тобто не насінневої стадії, якій характерна наявність упорядкованого розташування коренів, пагонів та листя, залежно від стадії росту рослина може також мати квіти і/або плоди, усі із яких фізично зв'язані, щоб сформувати індивідуальну особину, яка при розумних умовах, є життєздатною без потреби в штучних заходах. Термін може також стосуватися всієї рослини, яка складається з таких же частин.

Термін "частини рослини" стосується коренів, пагонів, листків, квітів або інших частин вегетативної стадії рослини, які, коли зміщені та відділені від інших, є нездатними до виживання, якщо не підтримуються штучними заходами або здатні повторно виростити відсутні частини, щоб сформувати всю рослину. Як зазначено тут, плоди розглядають також як частину рослини.

Застосовуваний тут термін "коріння" стосується частин рослини, які розташовані нижче поверхні ґрунту й виконують їх звичайні фізіологічні функції. Бажано, термін означає частини рослини, які знаходяться нижче насіння і безпосередньо з'явилися від останнього, або від інших коренів, але не від пагонів або листя.

Застосовувані тут "пагони та листки" рослини потрібно розуміти як пагони, стебла, галузі, листки та інші придатки стебел і гілок рослини після проростання насіння, але крім коренів рослини. Бажано, щоб під пагонами та листям рослини, розуміли як некореневі частини рослини, які виростили від насіння і розташовані на відстані принаймні в один дюйм від насіння, від якого вони з'явилися (поза ділянки насіння), і більш бажано, щоб некореневі частини рослини знаходилися у або над поверхнею ґрунту.

Застосовувані тут "плоди" припускають частини рослини, які містять насіння і/або використовуються для поширення насіння, і/або які можуть бути відділені від рослини, не шкодячи її життєздатності.

Відповідно до даного винаходу, обробка насіння включає нанесення активного інгредієнта(ів) на насіння. Незважаючи на те, що даний спосіб може бути застосований до насіння у будь-якому фізіологічному стані, бажано, щоб насіння знаходилося в досить стійкому стані, для того щоб уникнути нанесення істотних уразень у процесі обробки. Як правило, насіння - це насіння, яке було зібране на полі; відділене від рослини; і/або виділене із плоду та будь-якого початку, стручка, стебла, зовнішньої лушпайки, та охоплюючої целюлози, або інших не насінневих матеріалів рослини. Насіння бажано також є біологічно стабільним до ступеня обробки, що не викликає біологічного ураження насіння. В одному варіанті здійснення, наприклад, обробка може бути застосована до насіння, яке зібране, очищене та висушене до вмісту вологи нижче близько 15 мас. %. В альтернативному варіанті здійснення, насіння може

бути спочатку висушене а потім залите водою і/або іншим матеріалом і потім повторно висушене перед або під час обробки активним інгредієнтом(и).

Згідно бажаного варіанта здійснення винаходу, насіння, що підлягає обробці є практично сухим. "Практично сухе" насіння включає насіння, що має вміст води, що проявляється, якщо  
5 насіння зберігає рівновагу в атмосфері від 20 до 30 °C і 30-90 % відносної вологості, наприклад, при 25 °C і 50 % відносній вологості.

Термін "обробка насіння" включає всі придатні методи обробки насіння і бажано методи протравлювання насіння, відомі в даній галузі техніки, такі як покриття насіння (наприклад, пелетування насіння), обпилювання насіння і просочування насіння (наприклад, вимочування  
10 насіння). Тут, "обробка насіння" стосується будь-яких методів, які забезпечують контактування насіння і активного інгредієнта(ів) один з одним, а "протравлювання насіння" - методів обробки насіння, які забезпечують насіння певною кількістю активного інгредієнта(ів), тобто які дозволяють одержати насіння, яке включає активний інгредієнт(и). В принципі, обробка може  
15 бути застосована до насіння у будь-який час від збирання насіння до посіву насіння. Насіння може бути оброблене безпосередньо перед, або під час посіву насіння, наприклад, використовувачи спосіб "обробки в банці висівного апарату". Однак, обробка може також проводитися за декілька тижнів або місяців, наприклад за 12 місяців, до посадки насіння, наприклад шляхом протруєння насіння, без істотного зменшення спостережуваної ефективності.

Доцільно застосовувати обробку до не висіяного насіння. Застосовуваний тут термін "не висіяне насіння" описує насіння в будь-який момент від збирання насіння до посіву насіння у землю з метою проростання та розвитку рослини.

Коли вищезгадане не висіяне насіння "обробляють", така обробка не включає таких практичних методів, у яких пестицид наноситься на ґрунт, а не безпосередньо на насіння.

Застосування обробки насіння перед висіванням насіння спрощує операцію. Цим способом насіння може бути оброблене, наприклад, у центральному приміщенні й потім розподілене для посіву. Це дозволяє сівачу уникнути контакту та використання активного інгредієнта(ів) і просто працювати та сіяти оброблене насіння способом, типовим для звичайного необробленого насіння, що зменшує контакт людини з речовиною.

Зокрема, обробка насіння є процедурою, в якій насіння піддається конкретно необхідній кількості препарату, що містить активний інгредієнт(и). Препарат може бути композицією даного винаходу, що застосовується як така або після попереднього розведення, наприклад, з водою; наприклад, може виявитися доцільним послабити обробку насіння композиції кратно 2-10 разів, що призведе до концентрації у готовій до використання композиції від 0,01 до 60 % маси  
35 активних сполук від загальної маси, бажано від 0,1 до 40 % від маси. У деяких випадках може бути доцільним додати диспергатори до цієї композиції винаходу, яка не має або має недостатню кількість диспергаторів. При додаванні диспергаторів і опційно розведенні водою в результаті композиція утворює дисперсію.

Концентрації активних інгредієнтів у готові до застосування препаратах можуть змінюватися в значних інтервалах. Загалом, вони знаходяться у діапазоні від 0.01 до 80 мас. %, часто в діапазоні від 0.1 до 50 мас. %, бажано в діапазоні від 0,5 до 20 мас. %, у перерахунку на сумарну масу препарату. Активні інгредієнти можуть також успішно використовуватися в концентрованій формі, це можливо при нанесенні на насіння препаратів з більш ніж 80 мас. % активного інгредієнта, або навіть активного інгредієнта без добавок. Кількість добавок у загальному не повинна перевищувати 30 мас. %, бажано 20 мас. %, і, зокрема, знаходиться в діапазоні від 0.1 до 20 мас. %, у кожному випадку в перерахунку на сумарну масу препарату.

Звичайно, пристрій, який підходить для цих цілей, наприклад, змішувач для твердих або твердих/рідких інгредієнтів, використовують доти, поки препарат не буде однорідно розповсюджений на насінні. Таким чином, препарат може бути нанесений на насіння за допомогою будь-якої стандартної методики обробки насіння, включаючи, але не обмежуючись  
50 змішуванням у ємності (наприклад, у бутілі, мішку або барабанному змішувачі), механічним нанесенням, змішуванням у барабані, розпиленням і зануренням. При необхідності, одержаний продукт сушать.

Окремий варіант здійснення даного винаходу включає покриття та просочування насіння (наприклад, вимочування). "Покриття" означає будь-який спосіб, який забезпечує зовнішні поверхні насіння частковим або суцільним шаром або шарами нерослинного матеріалу, а "просочування" - будь-який спосіб, який приводить до проникнення активного інгредієнта(ів) у зародкові частини насіння і/або його природну оболонку, (внутрішню) шкірочку, шкірку, оболонку, стручок і/або зовнішній покрив. Отже, винахід також стосується обробки насіння, яка

включає забезпечення насіння покриттям, яке включає активний інгредієнт(и), і обробки насіння, яка включає просочування насіння активним інгредієнтом(и).

5 Покриття бажано ефективно для забезпечення високого дозування активного інгредієнта(ів), яке може бути необхідне для обробки бажано стійких патогенних грибів, й, у той же час, запобігає неприйнятній фітотоксичності через зазначене високе дозування речовини.

10 Покриття може бути нанесене на насіння, з використанням звичайних методів покриття та машин, таких як методи з використанням псевдозрілого шару, вальцювального млина, ротостатичних оброблювачів насіння, і барабанних установок для нанесення покриттів. Також можуть бути корисними і інші способи, такі як метод фонтануючого шару. Насіння може бути попередньо класифіковане перед покриттям. Після покриття насіння звичайно сушать і потім направляють у калібрувальну машину для класифікації за розміром.

Такі методи добре відомі в даній галузі техніки. Способи покриття насіння і апарати для нанесення покриттів описані, наприклад, у патентах US 5,918,413, US 5,891,246, US 5,554,445, US 5,389,399, US 5,107,787, US 5,080,925, US 4,759,945 та US 4,465,017.

15 В іншому варіанті здійснення винаходу, твердий активний інгредієнт(и), наприклад, у вигляді твердого дрібнодисперсного препарату, наприклад порошку або дусту, може бути змішаний безпосередньо з насінням. Необов'язково, клейкий агент може використовуватися для забезпечення адгезії твердої речовини, наприклад порошку, до поверхні насіння. Наприклад, деяка кількість насіння може бути змішана з клейким агентом (який збільшує адгезію частинок до поверхні насіння), і необов'язково перемішана, щоб здійснити однорідне покриття насіння 20 клейким агентом. Наприклад, насіння може бути змішане з достатньою кількістю клейкого агенту, що приводить до часткового або повного покриття насіння клейким агентом. Насіння попередньо оброблене таким шляхом потім змішують із твердим препаратом, який містить активний інгредієнт(и), щоб досягти адгезії твердого препарату до поверхні насінного матеріалу. 25 Суміш може бути перемішана, наприклад, у барабанному змішувачі, що забезпечує контактування клейкого агенту, із твердим активним інгредієнтом(и), щоб приклеїти останній до насіння.

Іншим окремим способом обробки насіння активним інгредієнтом(и) є просочування. Наприклад, насіння може певний період змішуватися з водним розчином, який містить від 30 близько 1 мас. % до близько 75 мас. % активного інгредієнта(ів) у розчиннику, такому як вода. Бажано, концентрація розчину становить від близько 5 мас. % до близько 50 мас. %, більш бажано від близько 10 мас. % до близько 25 мас. %. Під час періоду, коли насіння змішують із розчином, насіння поглинає (всмоктує) принаймні частину активного інгредієнта(ів). 35 Необов'язково, суміш насіння і розчин можуть бути перемішані, наприклад, шляхом струшування, хитання, обертання в барабані, або іншими методами. Після процесу просочення, насіння може бути відділене від розчину й необов'язково висушене придатним способом, наприклад, у сушарці або на відкритому повітрі.

У ще одному варіанті здійснення даного винаходу, активний інгредієнт(и) може бути нанесений на або введений у насіння за допомогою ґрунтовки твердим матричним матеріалом. 40 Наприклад, певна кількість активного інгредієнта(ів) може бути змішана із твердим матричним матеріалом, і потім насіння може бути введене в контакт із цим твердим матричним матеріалом на певний період, щоб здійснити нанесення/введення речовини на/в насіння. Насіння може потім за бажанням бути відділене від твердого матричного матеріалу й збережене або використане, або, бажано, суміш твердого матричного матеріалу з насінням може бути 45 збережена або безпосередньо культивована/посіяна.

У кожному варіанті здійснення винаходу, бажано, щоб активний інгредієнт(и) наносився на насіння в ефективній кількості, тобто кількості, достатній для забезпечення захисту насіння і рослини, яка виростає з цього насіння, від шкідників. Зрозуміло, при здійсненні способу відповідно до винаходу від ураження шкідниками захищається не тільки насіння, але також і 50 рослини, що вирости з обробленого насіння.

Зазначений тут "захист" досягається, якщо відсоток ураження насіння і/або рослини за 10 днів після зараження (ДПЗ) шкідниками значно менший для обробленого насіння або рослин, вирощених з обробленого насіння, у порівнянні з необробленим насінням або рослинами, вирощеними з необробленого насіння. Щоб бути ефективним, активний інгредієнт(и) звичайно 55 використовують у кількості від 1 до 500 г, бажано від 10 до 200 г, на 100 кілограм насіння.

Згідно даного винаходу, одна з цілей згаданої обробки насіння полягає у контролі шкідників. Така обробка насіння пов'язана з пестицидною дією або пестицидною активністю, що забезпечує захист від шкоди, завданої шкідниками для насіння та/або рослин, вирощених з насіння. Обробка насіння може особливо бути використані для захисту насіння і саджанців від 60 ранніх хвороб і комах шкідників сільськогосподарських культур і зростання.

Використовуваний тут термін "пестицидна дія" і "пестицидна активність" означає будь-який прямий або опосередкований вплив на цільових шкідників, що призводить до зменшення шкоди на оброблених насінні, а також на плодах, коріння, пагонах і/або листі рослин, що вирощуються з обробленого насіння, в порівнянні з необробленим насінням або рослинами, вирощеними з необробленого насіння, відповідно. Термін "активність (первинна або вторинна) щодо патогену" має таке ж значення. Такі прямі або опосередковані дії включають знищення патогену, пригнічення зараження патогенним грибом насіння рослини, плодів, коренів, пагонів і/або листків, пригнічення або запобігання розмноженню патогенного гриба.

Шкідники, зокрема, відносяться до тих, що живуть на поверхні і в ґрунті, на стеблах і листі.

Зокрема гриби, які підлягають контролю включають наступні:

*Albugo* spp. (біла іржа) на декоративних рослинах, овочів (наприклад, *A. Candida*) і соняшника (наприклад, *A. tragorogonis*); *Alternaria* spp. (*Alternaria* плямистість листя) овочів, рапс (*A. brassicola* або *brassicae*), цукровий буряк (*A. tenuis*), фрукти, рис, соя, картопля (наприклад, *A. A. solani* або *alternata*), томати (наприклад, *A. solani* або *A. alternata*) і пшениці; *Arhanomycetes* spp. цукрових буряків і овочів; *Ascochyta* spp. на зернових культурах і овочах, наприклад, *A. tritici* (антракноз) пшениці і *A. hordei* ячменю; *Bipolaris* і *Drechslera* spp. (телеоморф: *Cochliobolus* spp.) кукурудзи (наприклад, *D. maydis*), зернових (наприклад, *B. sorokiniana*: темно-бура плямистість), рис (наприклад, *B. oryzae*) і дерен; *Blumeria* (раніше *Erysiphe*) *graminis* (мучниста роса) зернових (наприклад, пшениці і ячменю); *Botrytis cinerea* (телеоморф: *Botryotinia fuckeliana*: сіра цвіль) на фруктах і ягодах (наприклад, полуниці), овочах (наприклад, салат, морква, селера, капуста), ріпак, квіти, виноград, лісних рослинах і пшениці; *Bremia lactucae* (помилкова мучниста роса) на салат-латук; *Ceratocystis* (syn. *Ophiostoma*) spp. (гниль або в'янення) на листяних деревах і вічнозелених, наприклад, *C. ulmi* (голландська хвороба в'яза) на в'язі; *Cercospora* spp. (*Cercospora* плямистість) кукурудзи, рису, цукрових буряк (наприклад, *C. beticola*), цукрової тростини, овочів, кава, сої (наприклад, *C. sojae* або *C. kikuchii*) і рису; *Cladosporium* spp. на помідорах (наприклад, *C. fulvum*: листова пліснява) і зернових культур, наприклад, *C. herbarum* (чорний язичок) пшениці; *Claviceps purpurea* (ріжки) зернових; *Cochliobolus* (анаморфа: *Helminthosporium* з *Bipolaris*) spp. (плямистості) кукурудзи (*C. carbonum*), зернових (наприклад, *C. sativus*, анаморфа: *B. sorokiniana*) і рису (наприклад *C. miyabeanus*, анаморфа: *H. oryzae*); *Colletotrichum* (телеоморф: *Glomerella*) spp. (антракноз) бавовни (наприклад, *C. gossypii*), кукурудза (наприклад, *C. graminicola*), м'які фрукти, картопля (наприклад, *C. coccodes*: чорна точка), бобові (наприклад, *C. lindemuthianum*) і сої (наприклад, *C. truncatum* або *C. gloeosporioides*); *Corticium* spp., наприклад, *C. sasakii* (ножна плямистість) на рис; *Corynespora cassiicola* (плямистості) на соєвих бобах і декоративних рослин; *Cycloconium* spp., наприклад, *C. oleaginum* на оливкових деревах; *Cylindrocarpum* spp (наприклад, виразка фруктових дерев або рак молодого винограду, телеоморф: *Nectria* або *Neonectria* spp.) плодів дерев, винограду (наприклад, *C. liriodendri*, телеоморф: *Neonectria liriodendri*: Black Foot Disease) і декоративних рослин; *Dematophora* (телеоморф: *Rosellinia*) *necatrix* (корінь і ствольні гнилі) на соєвих бобах; *Diaporthe* spp., наприклад, *D. phaseolorum* (зарасання) на соєвих бобах; *Drechslera* (syn. *Helminthosporium*, телеоморф: *Pyrenophora*) spp. на зерні, крупах, такі як ячмінь (наприклад, *D. tepec*, чисте пляма) і пшениці (наприклад, *D. tritici-repentis*: tan spot), рису і торфу; *Esca* (загибель, крововилив у мозок) на винограді, викликані *Formitiporia* (syn. *Phellinus*) *punctata*, *F. mediterranea*, *Phaeomoniella chlamydospora* (раніше *Phaeoacremonium chlamydosporum*), *Phaeoacremonium aleophilum* та / або *Botryosphaeria obtusa*; *Elsinoe* spp. на зерняткових плодах (*E. pyri*), м'яких фруктах (*E. veneta*: антракноз) і виноград (*E. ampelina*: антракноз); *Entyloma oryzae* (головного листа) на рисі; *Episoccum* spp. (чорна цвіль) пшениці; *Erysiphe* spp. (мучниста роса) цукрових буряків (*E. betae*), овочі (наприклад, *E. Pisi*), такі як гарбуз (наприклад, *E. cichoracearum*), капуста, ріпак (наприклад, *E. cruciferarum*); *Eutypa lata* (*Eutypa* виразка або загибель, анаморфа: *Cytosporina lata*, син. *Libertella blepharis*) на фруктових деревах, виноградниках і декоративних лісах; *Exserohilum* (syn. *Helminthosporium*) spp ... кукурудзи (наприклад, *E. turcicum*); *Fusarium* (телеоморф: *Gibberella*) spp. (в'янення, кореня або стебла) на різних рослинах, такі, як *F. graminearum* або *F. culmorum* (кореневі гнилі, парша або глава плямистість) на зернових культурах (наприклад, пшениці або ячмінь), *F. oxysporum* на помідорах, *F. solani* на соєвих бобах *F. verticillioides* кукурудзи; *Gaeumannomyces graminis* (випрівання) на зернових культурах (наприклад, пшениці або ячмінь) і кукурудзи; *Gibberella* spp. на зернових культурах (наприклад, *G. zeae*) і рису (наприклад, *G. fujikuroi*: Ваканае хвороба); *Glomerella cingulata* на винограді, семечкові плоди і інші рослини і *G. gossypii* на бавовну; *Grainstaining* комплекс на рисі; *Guignardia bidwellii* (чорно-біла гниль) на лозі; *Gymnosporangium* spp... на розцвітних рослин і ялівців, наприклад, *G. sabinae* (іржі) на грушах; *Helminthosporium* spp... (syn. *Drechslera*, телеоморф: *Cochliobolus*) на зерні, крупах і рисі;

- Hemileia spp., наприклад, *H. vastatrix* (іржа листя кави) на каві; *Isariopsis clavispora* (syn. *Cladosporium Vitis*) на лозі, *Macrophomina phaseolina* (syn. *Phaseoli*) (кореня і стебла) на сої і бавовні; *Microdochium* (syn. *Fusarium*) *nivale* (рожевий плесневий сніг) на зернових культурах (наприклад, пшениці або ячмінь); *Microsphaera Diffusa* (мучниста роса) на соєвих бобах;
- 5 *Monilinia* spp., наприклад, *M. laxa*, *M. fruticola* і *M. fructigena* (квіти і гілки фітофтороз, бура гниль) на кісточкових плодів і інші рослини із сімейства розоцвітих; *Mycosphaerella* spp... зернових, бананах, м'яких фруктах і земляні горіхи, такі як, наприклад, *M. graminicola* (анаморфа: *Septoria tritici*, *Septoria* плямистість) пшениці або *M. fijiensis* (чорна хвороба Sigatoka) на бананах; *Peronospora* spp. (помилкова мучниста роса) на капусті (наприклад, *P. brassicae*), ріпаку (наприклад, *P. Parasitica*), цибулі (наприклад, *P. destructor*), тютюну (*P. tabacina*) і сої (наприклад, *P. destructor*); *Phialophora* spp і *P. meibomia* (іржа сої) на соєвих бобах; *Phialophora* spp ... наприклад, на виноградній лозі (наприклад, *P. tracheiphila* і *P. tetraspora*) і сої (наприклад, *P. gregata*: ствольні гнилі); *Phoma lingam* (кореневі і ствольні гнилі) рапсу і капусти і *P. betae* (кореневі гнилі, плямистості листя і затухання - вимкнено) на цукровий буряк; *Phomopsis* spp. на сояшниках, виноград (наприклад, *P. viticola*: може і плямистість листя) і сої (наприклад, ствольні гнилі: *P. Phaseoli*, телеоморф: *Diaporthe phaseolorum*); *Physoderma maydis* (коричневі плями) кукурудзи; *Phytophthora* spp. (в'янення, коріння, листя, плоди і стовбурових корінь) на різних рослинах, такі як паприка і баштанних (наприклад, *P. capsici*), сої (наприклад, *P. megasperma*, син. *P. sojae*), картоплі і помідорів (наприклад, *P. infestans*: фітофторозу) і листяні
- 10 дерева (наприклад, *P. ramorum*: раптова смерть дуба); *Plasmodiophora brassicae* (клуб корінь) на капусті, ріпак, редьці і інших рослинах; *Plasmopara* spp., наприклад, *P. viticola* (винограду пероноспороз) на лозі і *P. halstedii* сояшнику; *Podosphaera* spp... (мучниста роса) на рослинах сімейства розоцвітих, хміль, зерняткових і м'яких фруктів, наприклад, *P. leucotricha* на яблуках; *Polymyxa* spp., наприклад, зернових, таких як ячмінь і пшениця (*P. graminis*) і цукровий буряк (*P. betae*) і вірусних захворювань, що передаються; *Pseudocercospora herpotrichoides* (глазкова плямистість, телеоморф: *Tapesia yallundae*) на зерні, наприклад, пшениці або ячмінь; *Pseudoperonospora* (помилкова мучниста роса) на різних рослинах, наприклад, *P. cubensis* на баштанних або *P. humili* хмелю; *Pseudopezizicola tracheiphila* (червоний вогонь хвороба або, *rotbrenner* ', анаморфа: *Phialophora*) на лозі, *Puccinia* spp. (іржі) на різних рослинах, наприклад, *P. trititica* (коричнева або листова іржа), *P. striiformis* (смугова або жовта іржа), *P. hordei* (Dwarf іржі), *P. graminis* (стеблова або чорна іржа) або *P. Recondita* (коричнева або листова іржа) зернових культури, такі як, наприклад, пшениці, ячменю, жита, і спаржею (наприклад, *P. asparagi*); *Pyrenophora* (анаморфа: *Drechslera*) *tritici-repentis* (tan spot) пшениці або *P. tepes* (нетто плямистість) ячменю; *Pyricularia* spp., наприклад, *P. oryzae* (телеоморф: *Magnaporthe grisea*, пирикуляріоз на рисі і *P. grisea* на дерне і крупи; *Pythium* spp. (демпфування-off) на дерені, рисі, кукурудзі, пшениці, бавовна, ріпаку, сояшнику, сої, цукрового буряку, овочах і різних інших рослинах (наприклад, *P. ultimum* або *P. aphanidermatum*); *Ramularia* spp., наприклад, *R. collo-cygni* (*Ramularia* плямистості, фізіологічні плями листа) ячменю і *R. beticola* на цукровому буряку; *Rhizoctonia* spp. на бавовні, рисі, картоплі, траві, кукурудзі, ріпаку,
- 40 картоплі, цукрового буряку, овочах і різних інших рослинах, наприклад, *R. solani* (кореня і стебла) на соєвих бобах, *R. solani* (гниття і завядання) на рис або *P. cerealis* (*Rhizoctonia* весняна плямистість) пшениці і ячменю, *Rhizopus stolonifer* (чорна цвіль, гнилі) на полуниці, моркві, капусті, винограді і помідорах; *Rhynchosporium secalis* (опіки), ячменю, жита і тритикале; *Sarocladium oryzae* і *S. attenuatum* (гниль ложного стебла) на рисі; *Sclerotinia* spp. (стебла або біла цвіль) овочів і польових культур, таких як ріпак, сояшник (наприклад, *S. sclerotiorum*) і сої (наприклад, *S. rolfsii* або *S. sclerotiorum*); *Septoria* spp. на різних рослинах, наприклад, *S. glycines* (коричневі плями) на соєвих бобах, *S. tritici* (*Septoria* плямистість) пшениці і *S.* (syn. *Stagonospora*) *podorum* (*Stagonospora* плямистість) зернових; *Uncinula* (syn. *Erysiphe*) *pecator* (мучниста роса, анаморфа: *Oidium tuckeri*) на лозі, *Setosphaeria* spp. (плямистість листя) кукурудзи (наприклад, *S. turcicum*, син. *Helminthosporium turcicum*) і дерну; *Sphaerellotheca* spp. (головний) кукурудзи (наприклад, *S. reiliana*: головня сорго и сорго цукрового очерету; *Sphaerellotheca fuliginea* (мучниста роса) на гарбузі; *Spongospora subterranea* (порошиста парша) на картоплі і вірусних захворювань, що передаються; *Stagonospora* spp. на зернових культурах, наприклад, *S. nodorum* (*Stagonospora* пляма, телеоморф: *Leptosphaeria* [син. *Phaeosphaeria*] *nodorum*) пшениці; *Synchytrium endobioticum* картоплі (рак картоплі); *Taphrina* spp., наприклад, *T. deformans* (курчавість листя хвороба) на персиках і *T. pruni* (plum pocket) на сливах; *Thielaviopsis* spp. (чорний кореневої гнилі) на тютюну, зерняткових плодах, овочах, сої і бавовні, наприклад, *T. basicola* (син. *Chalara Elegans*); *Tilletia* spp. (мокра головня або тверда головня) зернових культури, такі як, наприклад, *T. tritici* (syn. *T. caries*, тверда головня пшениці) і *T. Controversa* (карикова головня) пшениці, *Typhula incarnata*. (сіра форма снігу), ячменю і пшениці; *Urocystis*
- 60

spp., наприклад, *U. occulta* (головня стебел зернових культур і злакових трав) на ржі; *Uromyces* spp. (іржа) овочів, таких, як квасоля (наприклад, *U. appendiculatus*, син. *U. Phaseoli*) і цукровий буряк (наприклад, *U. betae*); *Ustilago* spp. (курна головня) на зернових культурах (наприклад, *U. nuda* і *U. avenae*), кукурудза (наприклад, *U. maydis*: пухляча головня кукурудзи) і цукрового очерету; *Venturia* spp. (парша) на яблуках (наприклад, *V. inaequalis*) і грушах, а також *Verticillium* spp. (в'янення) на різних рослинах, таких як фрукти і декоративні рослини, виноград, плоди, овочів і польові культур, наприклад, *V. dahliae* на полуниці, ріпаку, картоплі і помідорах.

Зокрема комахи, які підлягають контролю включають наступні:

10 лускокрилі (Lepidoptera), наприклад, *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatilis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumetopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* і *Zeiraphera canadensis*;

25 твердокрилі (Coleoptera), наприклад, *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Aphthona euphoridae*, *Athous haemorrhoidalis*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Ceratomya trifurcata*, *Cetonia aurata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Ctenicera* spp., *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica semipunctata*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllorhiza* sp., *Phyllorhiza horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* і *Sitophilus granaria*;

40 мухи, комари (Diptera), наприклад, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Delia antiqua*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Geomyza tripunctata*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates* spp., *Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonella titillans*, *Mayetiola destructor*, *Musca autumnalis*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiae*, *Psila rosae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga* spp., *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, та *Tabanus similis*, *Tipula oleracea*, і *Tipula paludosa*;

трипси (Thysanoptera), наприклад, *Dichromothrips corbetti*, *Dichromothrips* spp., *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* і *Thrips tabaci*,



терміти (Isoptera), наприклад, *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes virginicus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes grassei*, *Termes natalensis*, і *Coptotermes formosanus*;

тапрани (Blattaria-Blattodea), *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*,  
5 *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, та *Blatta orientalis*

клопи, попелиці, кобилички, білокрилки, щитовки, цикадки *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*,  
10 *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis*, *Thyanta perditor*, *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraecola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Bemisia argentifolii*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosipha gossypii*,  
15 *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyraeae*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzus persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*,  
20 *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiand*, *Viteus vitifolii*, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., і *Arilus critatus*;

мурахи, бджоли, оси, пильщики (Hymenoptera), наприклад, *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Lasius niger*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Pheidole megacephala*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp., *Vespula*  
30 *squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, та *Linepithema humile*;

цвіркуни, коники, саранча (Orthoptera), наприклад, *Acheta domestica*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*,  
35 *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamoros*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, та *Locustana pardalina*;

павукоподібні, такі як павукоподібні (Acarina), наприклад, сімейства *Argasidae*, *Ixodidae* і  
40 *Sarcoptidae*, такі як *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Amblyomma maculatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Ornithodoros moubata*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata*, *Ornithonyssus bacoti*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei* і *Eriophyidae* spp. такі як *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* і *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae* spp. такі як *Phytonemus pallidus* і *Polyphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae* spp. такі як *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae* spp. такі як *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* і *Tetranychus*  
50 *urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, і *Oligonychus pratensis*; *Araneida*, наприклад, *Latrodectus mactans*, і *Loxosceles reclusa*;

блохи (Siphonaptera), наприклад, *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, і *Nosopsyllus fasciatus*

серебрянки, лускавиці (Thysanura), наприклад, *Lepisma saccharina* і *Thermobia domestica*,  
55 стоніжки (Chilopoda), наприклад, *Scutigera coleoptrata*,

двопарноногі (Diplopoda), наприклад, *Narceus* spp.,

щипавки (Dermaptera), наприклад, *forficula auricularia*,

воші (Phthiraptera), наприклад *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* і *Solenopotes capillatus*.  
60

ногохвістки (springtails), наприклад, *Onychiurus* ssp.

Нематоди, які паразитують на рослинах, такі як яванська галова нематода, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica* та інші види *Meloidogyne*; цистоутворюючі, *Globodera rostochiensis* та інші види *Globodera* *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, та інші види *Heterodera*; насіннєві галові нематоди, *Anguina* види; стеблові та листові нематоди, *Aphelenchoides* види; нематоди, що жалять, *Belonolaimus longicaudatus* та інші види *Belonolaimus*; соснові нематоди, *Bursaphelenchus xylophilus* та інші види *Bursaphelenchus*; кільцеві нематоди, види *Criconema*, види *Criconemella*, види *Criconemoides*, та види *Mesocriconema*; стеблові та цибулинні нематоди, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* та інші види *Ditylenchus*; шилоносі нематоди, види *Dolichodorus*; спіралеподібні нематоди, *Helicotylenchus multicinctus* та інші види *Helicotylenchus*, оболонкові нематоди, види *Hemicycliophora* та види *Hemicriconemoides*; види *Hirshmanniella*; ланцетоподібні нематоди, види *Hoplolaimus*; несправжні кореневі нематоди, *Nacobbus* види, голчасті нематоди, *Longidorus elongatus* та інші види *Longidorus*; нематоди, що ранять, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* та інші види *Pratylenchus*; норові нематоди, *Radopholus similis* та інші види *Radopholus*; ниркоподібні нематоди, *Rotylenchus robustus* та інші види *Rotylenchus*; види *Scutellonema*; нематоди щетинистих коренеплодів, *Trichodorus primitivus* та інші види *Trichodorus*; види *Paratrichodorus*; карликові нематоди, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* та інші види *Tylenchorhynchus* види; цитрусові нематоди, види *Tylenchulus*; совкові нематоди, види *Xiphinema*; та інші види паразитуючих на рослинах нематод.

Композиції даного винаходу також корисні для контролю паукоподібних (*Arachnoidea*), таких як акари (*Acarina*), наприклад: сімейства *Argasidae*, *Ixodidae* і *Sarcoptidae*, таких як *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, і *Eriophyidae* spp. такі як *Aculus schlehtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* і *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae* spp. такі як *Phytonemus pallidus* та *Polyphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae* spp. такі як *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae* spp. такі як *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* і *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, та *oligonychus pratensis*

Даний винахід також стосується насіння, яке оброблене способом, описаним вище. Також стосується насіння, яке одержане описаним вище способом.

Крім того, даний винахід також стосується насіння, яке оброблене препаратом для обробки насіння, описаним вище, і зокрема насіння, яке покрито препаратом або містить його. Також стосується насіння, яке одержане шляхом застосування описаних вище препаратів.

Згідно одного з варіантів здійснення винаходу, насіння, оброблене описаною у даному винаході композицією, має концентрацію активного інгредієнта(ів) від 0,1 до 500 г, переважно від 0,5 до 200 г, а зокрема від 0,75 до 100 г на 100 кг насіння.

Згідно одного з варіантів здійснення винаходу, насіння, оброблене описаною у даному винаході композицією, має концентрацію над розгалуженого полімера від 1 до 1000 г, переважно від 2 до 500 г, а зокрема від 5 до 250 г на 100 кг насіння.

Термін "покритий і/або містить" тут означає, що активний інгредієнт(и) знаходиться здебільшого на поверхні насіння під час застосування, хоча, більша або менша частина активного інгредієнту(ів) може проникнути в насіння, залежно від способу нанесення. Коли згадане насіння висівають/пересаджують, воно може абсорбувати активний інгредієнт(и).

Згідно одного варіанту здійснення винаходу, таке насіння, що містить активний інгредієнт(и), мають покриття, причому покриття включає активний інгредієнт(и). Згідно з іншим варіантом здійснення винаходу зародковому частину і/або природна оболонка, шкірка, стручок і/або зовнішній покрив містить активний інгредієнт(и) або його сільськогосподарсько прийнятну сіль. Також, активний інгредієнт(и) може знаходитися і у покритті і у зародковій частини і/або природної оболонці, шкірці, стручку та/або зовнішньому покриві насіння.

Бажано таке насіння містить ефективну кількість активного інгредієнта(ів). Відповідно, насіння покривають, просочують або покривають і просочують таким способом, який зменшує пошкодження шкідником під час проростання і сходження.

Насіння, оброблене активним інгредієнтом(ами), також може бути покрито зовнішньої плівкою для захисту покриття, що включає активний інгредієнт(и). Такі зовнішні покриття добре відомі в області техніки і можуть бути нанесені з використанням звичайних методів покриття з використанням псевдозрідженого шару і плівкового покриття барабанного типу.

Насіння згідно з цим винаходу може застосовуватися для розмноження рослин. Насіння може зберігатися, оброблятися, висаджуватися/висівати і вирощуватися.

У контексті даного винаходу, аліфатичні вуглеводневі радикали, зокрема, включають алкіл, алкілен, алкеніл і циклоалкіл радикали. Ароматичні вуглеводневі радикали включають, зокрема, арил- і арилен радикали. Араліфатичні вуглеводневі радикали включають, зокрема аралкіл радикали.

Вираз "алкіл" містить у собі алкільні групи з прямим або розгалужений ланцюг. Приданими алкільними групами з коротким ланцюгом є, наприклад,  $C_1$ - $C_7$ -алкіл із прямим або розгалуженим ланцюгом, бажано  $C_1$ - $C_6$ -алкіл, зокрема бажано  $C_1$ - $C_4$ -алкіл. До їх числа відносяться, зокрема, метил, етил, пропіл, ізопропіл, н-бутил, 2-бутил, сек-бутил, трет-бутил, н-пентил, 2-пентил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 1,2-диметилпропіл, 1,1-диметилпропіл, 2,2-диметилпропіл, 1-етилпропіл, н-гексил, 2-гексил, 2,3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,2-диметилбутилперокси, 1,3-диметилбутилперокси, 2,3-диметилбутилперокси, 1,1-диметилбутилперокси, 2,2-диметилбутилперокси, 3,3-диметилбутилперокси, 1,1,2-триметилпропіл, 1,2,2-триметилпропіл, 1-етилбутил, 2-етилбутил, 1-етил-2-метилпропіл, н-гептил, 2-гептил, 3-гептил, 2-етилпентил, 1-пропілбутил, октил і тому подібне. Приданими алкільними групами з довгим ланцюгом є  $C_8$ - $C_{30}$  алкільні або алкенільні групи із прямим або розгалуженим ланцюгом. В зв'язку із цим, бажані в основному лінійні алкільні залишки, такі, як присутні у натуральних або синтетичних жирних кислотах і жирних спиртах, а також оксо спиртах, які якщо буде потреба, додатково можуть бути моно-, ди- або поліненасиченими. До них відносяться, наприклад, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-ноніл, н-децил, н-анденцин, н-додецилсульфата, н-тридецил, н-тетрадецил, н-пентадецил, н-гексадецил, н-гептадецил, н-октадецил, н-нонадецил, тощо.

Вираз "алкілен" у контексті даного винаходу представляє алкандііл групи з прямим або розгалуженим ланцюгом, що містить від 1 до 7 атомів вуглецю (короткий ланцюг), наприклад: метилен, 1,2-етилен, 1,3-пропілен і т.д., або з від 8 до 40 атомів вуглецю (довгий ланцюг).

Алкеніл бажано являє собою алкенільну групу з прямим і розгалуженим ланцюгом, що містить від 2 до 40 атомів вуглецю, які можуть бути мононенасичені, поліненасичені і диненасичені. Вони бажано являються  $C_9$ - $C_{35}$ , зокрема,  $C_{10}$ - $C_{30}$  і особливо  $C_{12}$ - $C_{26}$  алкенільних груп. До їх числа відносяться, зокрема, октеніл, ноненіл, деценіл, андеценіл, додеценіл, тридеценіл, тетрадеценіл, пентадеценіл, гексадеценіл, гептадеценіл, октадеценіл, нонадеценіл, ліноліл, лінолеіл, елеостеарил, тощо, і зокрема олеіл (9-октадеценіл).

Циклоалкіл бажано представляє  $C_3$ - $C_{12}$  -циклоалкільні радикали, наприклад циклопропіл, циклобутил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононіл, циклодецил, циклоандецил і циклододецил; перевага надається циклопентил, циклогексил і циклогептил.  $C_5$ - $C_8$  циклоалкіл, такі як циклопентил, циклогексил, циклогептил або циклооктил, як правило, є бажанішими.

Арил включає незаміщені і заміщені арильні групи, що мають звичайно від 6 до 14 атомів вуглецю і, бажано, що представляють собою феніл, толил, ксиліл, мезитил, нафтил, флореніл, антраценіл, фенантреніл, нафтаценіл, зокрема феніл, толил, ксиліл або мезитил.

Аралкіл включає незаміщені і заміщені арильні групи, що мають звичайно від 6 до 14 атомів вуглецю, пов'язаного з алкіленом, що звичайно має від 1 до 7 атомів вуглецю.

#### Приклади

Винахід ілюструється наступними прикладами, які не повинні бути витлумачені як такі, що обмежують винахід.

Довідковий приклад: підготовка надрозгалуженого полімеру

#### Приклад 1:

Надрозгалужений полікарбонат з діетилкарбонату і поліоксиетилен триолу, з ОН-числом 265 мг КОН/м.

У колбі 6 л, оснащений мішалкою, внутрішнім термометром і зворотним холодильником, діетилкарбонат (1183 г, 10,0 моля) вступав у реакцію із триолом (2700 г, 10,0 моль; підготовлений етоксилуванням із триметилолопропану з 3 одиницями етиленоксиду) при 145 °C і нормальному тиску в атмосфері азоту в присутності карбонату калію (0,4 г). Етанол постійно утворювався в ході реакції як побічний продукт конденсації, тим самим знижуючи температуру кипіння до 100 °C протягом 5 годин. Після кипіння температура залишалася постійною, зворотний холодильник був замінений дистильційною установкою, що складається з 20 см насадочної колони, кулера направлено донизу, і приймача, і етанол, що утворився в ході реакції, постійно відганяли. Після того, як приблизно 810 г етанолу (у цілому) були вилучені, що відповідають перетворенню близько 88 % на основі етанолу, реакційну суміш прохолоджували до 100 °C і доводили 85 % фосфорною кислотою до pH<7, щоб нейтралізувати карбонат калію. Суміш перемішували при 140 °C протягом 1 години. Потім реакційний апарат був оснащений

трубкою газу на вході, і суміш десорбували азотом при температурі 180 °С протягом 3 годин. В такий спосіб були вилучені залишки етанолу або низькомолекулярних сполук (близько 10 г у цілому).

Потім продукт був охолоджений і проаналізований. Число ОН виявилось 265 мг КОН/м. Молекулярна маса, обумовлена GPC (елюент = DMAC, калібрування = PMMA):  $M_n=2150$  г/моль,  $M_w=7400$  г/моль. 10 % від маси розчину продукту у воді в'язкість 13 мПа, обумовленої по TA Instruments CSL 500 Carri Med Rheometer із системою "конус-плита" при швидкості зсуву 100 1/с.

Приклад 2:

Надрозгалужений поліестер з алкеніл ангідриду бурштинової кислоти (Pentasize 8) і поліоксиетилен триолу, з ОН-числом 70 мг КОН/г, і кислотним числом 28 мг КОН/м.

698 г (2 моля)  $C_{18}$ -алкенілбурштинової кислоти ангідрид (Pentasize 8, Trigon Chemie Gmb) з молекулярною масою 349 г/моль, 1340 г (2.0 моля) триметилпропан-основного поліефіру, статистично співполімеризованого з 12 одиницями етиленоксиду і 0,1 г дибутилінділауреату були зважені у 4 л скляну колбу, оснащену мішалкою, внутрішнім термометром, кулером зі спрямованим донизу трубчастим вакуумним сполучним елементом і повільно нагрівали до 180 °С при перемішуванні. Вакуум застосовували безупинно і внутрішній тиск в апараті було скорочено до 40 мбар. Через бульбашки газу утворюється незначно спінена суміш. Реакційну суміш перемішують при 180 °С протягом 4 год. при 40 мбар, і додатково 2 години при температурі 180 °С при 20 мбар, а воду, що утвориться в ході реакції, переганяли безупинно.

Зменшення кислотного числа періодично перевіряли, поки не було виявлено значення менше 30 мг КОН/м. Потім продукт був охолоджений і проаналізований.

Число ОН виявилось 70 мг КОН/г, кислотне число становило 28 мг КОН/м. Молекулярна маса визначається GPC (елюент = DMAC, калібрування = PMMA):  $M_n=3400$  г/моль,  $M_w=21000$  г/моль. 10 % від маси розчину продукту у воді в'язкість 216 мПа, обумовленої по TA Instruments CSL 500 Carri Med Rheometer із системою "конус-плита" при швидкості зсуву 100 1/с.

Приклад 3:

Надрозгалужений полікарбонат з діетилкарбонату і поліоксиетилен триолу, з ОН-числом 150 мг КОН/м.

У колбі 6 л, оснащеною мішалкою, внутрішнім термометром і зворотним холодильником, діетилкарбонат (590,7 г, 5.0 моль) вступав у реакцію з поліоксиетилен триолом (3350 г, 5.0 моль; підготовлений етоксидуванням із триметилпропану з 12 одиницями етиленоксиду) при 145 °С і нормальному тиску в атмосфері азоту в присутності карбонату калію (0,5г). Етанол постійно утворювався в ході реакції як побічний продукт конденсації, тим самим знижуючи температуру кипіння до 120 °С протягом 6 годин. Після кипіння температура залишалася постійною, зворотний холодильник був замінений дистиляційною установкою, що складається з 20 см насадочної колони, кулера направлено донизу, і приймача, і етанол, що утворився в ході реакції, постійно відганяли. Після того, як приблизно 405 г етанолу (у цілому) були вилучені, що відповідають перетворенню близько 88 % на основі етанолу, реакційну суміш проохолоджували до 100 °С і доводили 85 % фосфорною кислотою (близько 1,2 г) до pH<7, щоб нейтралізувати карбонат калію. Суміш перемішували при 140 °С протягом 1 години. Потім реакційний апарат був оснащений трубкою газу на вході, і суміш десорбували азотом при температурі 180 °С протягом 3 годин. В такий спосіб були вилучені залишки етанолу або низькомолекулярних сполук (близько 10 г у цілому).

Потім продукт був охолоджений і проаналізований. Число ОН виявилось 150 мг КОН/м. Молекулярна маса, обумовлена GPC (елюент = DMAC, калібрування = PMMA):  $M_n=2750$  г/моль,  $M_w=5700$  г/моль. 10 % від маси розчину продукту у воді в'язкість 2 мПа, визначеної по TA Instruments CSL 500 Carri Med Rheometer із системою "конус-плита" при швидкості зсуву 100 1/с.

Приклад 1-3: композиції для протравлювання насіння

Готові до використання суспензійні суміші були приготувані змішуванням всіх інгредієнтів, як зазначено:

|                     | 1    | 2   | 3    | Контроль |
|---------------------|------|-----|------|----------|
| REGENT 500 FS       | 40g  | 40g | 40g  | 40g      |
| Полімер приклада. 1 | 10g  |     |      |          |
| Полімер приклада 2  |      | 10g |      |          |
| Полімер приклада 3  |      |     | 10g  |          |
| ВОДА                | 50g  | 50g | 50g  | 60g      |
| Втрата а.і.         | 16   | 19  | 18   | 41       |
| плінність           | 24,0 | 23  | 19,5 | 20,5     |

REGENT 500 FS є комерційним продуктом для обробки насіння BASF, що містять 500 г/л інсектициду фіпронілу.

Експерименти по обробці насіння були проведені із суспензіями шляхом нанесення 10 г суспензії на 2 кг неопрацьованої кукурудзи в міні-Rotostat порціонний протравлювач із SATEC. 5 Плинність опрацьованої кукурудзи була визначена як час, необхідний 2 кг кукурудзи, для протікання через вібруючу металеву лійку з наступними розмірами: 290 мм (діаметр), 30 мм (вихід), 290 мм (довжина).

Адгезія насіння була визначена через 24 години після обробки зрушуванням, протравленого насіння протягом 30 секунд у "пустій" обробці в такий же Rotostat і 10 визначення концентрації фіпронілу до і після зсуву. Втрата а.і. визначається як різниця між цими двома значеннями.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 15 1. Спосіб обробки насіння, який включає нанесення на партію непророслого насіння ефективної кількості композиції для обробки насіння, яка включає активний інгредієнт і надрозгалужений полімер, причому надрозгалужений полімер вибраний з: надрозгалужених полікарбонатів, надрозгалужених поліестерів, надрозгалужених поліефіркарбонатів, надрозгалужених поліефірестерів, надрозгалужених поліестеркарбонатів та надрозгалужених
- 20 поліефірестеркарбонатів.
2. Спосіб за п. 1, в якому насіння є практично сухим перед нанесенням ефективної кількості композиції.
3. Спосіб за п. 1 або 2, в якому насінням є насіння кукурудзи, пшениці, ячменю, вівса, жита, полби, овочів, сої або рапсу.
- 25 4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому надрозгалужений полімер має ступінь розгалуження (СР) від 20 до 99 %.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому надрозгалужений полімер має середню молекулярну масу більше 1000 г/моль.
- 30 6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому надрозгалужений полімер має температуру склування від -80 °С до 50 °С.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, в якому надрозгалужений полімер є розчинним у воді або диспергованим у воді.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, в якому в'язкість 10 % від маси розчину надрозгалуженого полімеру у воді становить нижче 1000 мПа.
- 35 9. Спосіб за п. 8, в якому надрозгалужений полімер вибраний з надрозгалужених полікарбонатів та надрозгалужених поліестерів.
10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, в якому композиція включає принаймні 1 % від маси, бажано принаймні 2 % від маси і, зокрема, принаймні 5 % від маси надрозгалуженого полімеру та не більше 50 % від маси, бажано не більше 30 % від маси і, зокрема, не більше 20 % від маси
- 40 надрозгалуженого полімеру.
11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, в якому композиція додатково включає твердий матричний матеріал.
12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, в якому композиція додатково включає засіб, що підсилює проникнення.
- 45 13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, в якому композиція додатково включає барвник.
14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, в якому композиція додатково включає антифриз.
15. Спосіб за будь-яким з пп. 1-14, в якому композиція додатково включає гелеутворюючий засіб.
- 50 16. Спосіб за будь-яким з пп. 1-15, в якому композиція включає принаймні 5 % від маси, бажано принаймні 10 % від маси і, зокрема, принаймні 30 % від маси води та не більше 99 % від маси, бажано не більше 90 % від маси і, зокрема, не більше 80 % від маси води.
17. Непроросле насіння, покрите композицією для обробки насіння, за будь-яким з пп. 1-16.
18. Насіння за п.17, в якому насінням є насіння кукурудзи, пшениці, ячменю, вівса, жита, полби, овочів, сої та рапсу.
- 55 19. Застосування надрозгалуженого полімеру, який містить композиція для обробки насіння за будь-яким з пп. 1-16, як речовини для покриття непророслого насіння.
20. Застосування за п. 19, в якому насінням є насіння кукурудзи, пшениці, ячменю, вівса, жита, полби, овочів, сої та рапсу.

---

Комп'ютерна верстка В. Мацело

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601