

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

<b>(51) Int. Cl.<sup>6</sup></b>	<b>(45) 공고일자</b>	2000년03월02일
A01N 25/30	<b>(11) 등록번호</b>	10-0245515
A01N 57/20	<b>(24) 등록일자</b>	1999년11월30일
(21) 출원번호	(65) 공개번호	특1996-0706291
(22) 출원일자	(43) 공개일자	1996년12월09일
(86) 국제출원번호	(87) 국제공개번호	W0 95/16352
(86) 국제출원일자	(87) 국제공개일자	1995년06월22일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 말라위 수단 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐스타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 OA OAPI특허 : 베니 부르키나 파소 카메룬 중앙아프리카공화국 차드 콩고 코트디브와르 가봉 기니 말리 모리타니아 나이지리아 세네갈 토고 국내특허 : 아르메니아 호주 바바도스 불가리아 브라질 벨라루스 카나 다 중국 체코 에스토니아 핀란드 조지아 헝가리 일본 키르지스탄 대한민국 카자스탄 스리랑카 리베리아 리투아니아 라트비아 몰도바 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 러시아 슬로 베니아 슬로바키아 타지키스탄 트리니다드 앤 토바고 우크라이나 우즈 베키스탄 베트남	
(30) 우선권주장	169,805 1993년12월17일 미국(US) 342,271 1994년11월23일 미국(US)	
(73) 특허권자	몬산토 컴퍼니 존 에이치. 뷰센	
(72) 발명자	미합중국 미조리주 63167 세인트루이스시 노스린드버그 불바드 800 카세바움 제임스 웹 미합중국 인디아나주 46256 인디아나폴리스 리워드 코트 9221 샌드브링크 요셉 쥬드 미합중국 미조리주 63131 데스페레스 리카트 레인 12417 워너 제임스 마이클 미합중국 미조리주 63130 유니버시티 시티 퍼싱 에비뉴 6837	
(74) 대리인	김동엽, 임석재	

**심사관 : 최규환**

**(54) 제초제 제제의 효능향상 및/또는 강우밀착을 제공하는 계면활성제들**

**요약**

본 발명은 염면-살포 제초제 및 식물성장조절제의 효능 및/또는 강우밀착을 향상시키기 위한 2차 알콜 계면활성제의 새로운 이용방법에 관한 것이다.

좀 더 자세하게는 이러한 효능-향상 또는 강우밀착-향상 계면활성제를 함유하는 제제조성물, 특히 제초제 N-포르포노메틸글리신 또는 그의 염 또는 그들의 화합물에 관한 것이다.

**영세서**

[발명의 명칭]

제초제제제의 효능 향상 및/또는 강우밀착(rainfastness)을 제공하는 계면활성제들

본 출원은 1993년 12월 17일 출원된 출원 일련번호 08/169,805의 일부 계속 출원이다.

[본 발명의 분야]

본 발명은 염면-살포(foliar-applied) 제초제 및 식물성장 조절제의 효능 또는 강우밀착을 향상시키는, 상대적으로 코스트가 낮고 농업적으로 허용 가능한 계면활성제의 새로운 이용방법에 대한 것이다.

본 발명은 더 나아가서 이러한 제제(agents)의 신규하고도 유용한 조성물, 특히 계면활성제들의 효능과 강우밀착을 향상시키는, 제초제Y-포스포노메틸글리신 또는 그 염들 또는 그들의 혼합물에 관한 것이다.

## [본 발명의 배경]

엽면-살포 제초제와 식물성장 조절제는 농업분야, 공업분야, 휴양지(recreational areas), 거주지역(residential areas)등에서 광범위하게 사용된다. 이러한 화학제제들은 예를 들면 살충제, 살균제, 제초제, 식물성장 조절제 및 식물 영양제 등을 포함한다. 이러한 화학제제들은 초록의 살포에 분사하는 방식으로 살포되어 초록을 보호하고, 조절하고, 고사시키고, 변형시킨다. 그러나 로프-위크(rope-wick)와 같은 다른 살포방식들이 알려져 있다. 이러한 제제들중의 일부는 제제의 침전부위에서 접촉하여 표적 미생물의 성장을 변경시키거나 활성화, 고사(killing), 조절한다. 그밖의 화학제제들은 체계적(Systemic)이어서, 식물내에서 침전 부위로부터 멀리 떨어진 작용부위로 전좌(translocating)한다. 이 밖의 다른 화학제제들은 접촉과계통적 활성(Systemic action) 모두를 보여준다.

여러가지의 이러한 화학제제들에 있어서의 일반적인 걱정은 만일 분사나 그밖의 다른 방식으로 살포한 후 곧바로 비가 내리면 그 효능이 감소될 수 있다는 것이다. 이러한 걱정은 물에서의 용해도가 높은 화학제제들에 있어서 더욱 뚜렷하다. 강우에 기인한 효능 감소의 문제들을 극복할 수 있는 많은 방법들이 개시되어 왔다. 이러한 방법들은 엽면-살포 제제들의 '강우밀착(rainfastness)'을 향상시키는 것이 그 목적이다.

강우밀착을 향상시키는 방법에는, 나뭇잎에 살포된 제제의 전개(spreading)와 고착(sticking)을 향상시키는 오일 또는 다른 친유성물질, 중합체들 또는 그밖의 물질들의 분사용액을 첨가 및 다양한 계면활성제들을 첨가하는 것을 포함한다. 강우밀착을 향상시키는 계면활성제들 중에는 유기실리콘(organosilicone) 공중합체, 예를 들면 에톡실화 실록산인 유니온 카바이트사의 실웨트 L-77(Silwet L-77)이 있다. 이러한 계면활성제들과, 강우밀착을 향상시키는데 사용되어 왔던 이밖의 분사 첨가제들은 상대적으로 비싼경향이 있고 이들 중 많은 종류는 그외의 다른 결정들을 갖는다.

선택적으로 강우밀착 향상물질은 상기 재제의 조제성분으로서 엽면-살포제초제 또는 식물성장 조절제의 제조업자 또는 공급자에 의하여 제공될 수 있다.

살포직후 강우에 대하여 그의 효능이 민감하게 반응하는 엽면-살포 제제의 예로는 보통 글리포세이트(glyphosate)라 불리는 제초제H-포스포노메틸 글리신이 있다.

글리포세이트는 제제형태로서 1년생 및 다년생풀(glasses)과 광엽식물 및 이와 유사한 것들에 적용되고 이들은 일정기간 동안 잎사귀 내부로 흡수된후 식물의 전체부위로 전좌(translocate)된다.

이온형의 글리포세이트는 상대적으로 물에서의 용해도가 높고, 특히 염의 형태로 제조시 용해도가 높으며 살포직후 흡수기간동안에 글리포세이트는 강우나 살수(overhead watering) 또는 관개에 의하여 씻겨지기 쉽다. 실질적으로 글리포세이트는 토양에서 제초제로서의 활성이 없으므로 그 효능은 이러한 세척(washing)에 의하여 심하게 감소된다.

글리포세이트가 강우에 의한 영향을 받기 쉬운 기간의 길이는 많은 환경요소와 식물요소들, 그리고 강우의 강도와 기간에 의하여 좌우되나, 제제살포후 30분정도로 짧거나 12시간 또는 그 이상으로 길지는 않다.

대부분의 경우에 제제의 살포후 6시간이상 지난후 강우는 제초제의 성능에 심각한 영향을 미치지는 않는다. 보통, 글리포세이트는 수용성염의 형태로 상업적 조성물로 제조된다. 상업적으로 이용되는 염은 이소프로필염과 같은 알킬아민염, 소듐염, 암모늄염 및 트리메틸설포늄염과 같은 알칼리금속염을 포함한다. 그러나 글리포세이트는 산 형태(acid form)의 제제로도 또한 사용된다. 전형적인 글리포세이트염 제제들은 최종적으로 사용시 단순히 물에 희석시키는 것이 필요한 수성 농축액과, 제제살포에 앞서 물에 용해시키거나 분산시키는 것이 필요한 수용성 또는 물에서 확산되는(water-dispersible) 건상제제들, 특히 과립(granules)을 포함한다. 액상(liquid) 이든 건상(dry)이든간에 대개의 제제들은 또한 한개이상의 계면활성제를 함유한다. 제제내에 그러한 계면활성제가 함께 함유되어 있더라도 많은 경우에 있어 글리포세이트의 향상된 강우밀착이 필요하다.

상기에서 언급한 에톡실화된 실록산인 계면활성제실웨트 L-77(Silwet L-77)은 글리포세이트염 제제들의 강우밀착 향상제로서 많은 연구발표의 주제로 되어 왔다. 그것의 주요 활성 인자는 1,1,1,3,5.5,5-헵타메틸트리실록사닐프로필-오메가-에톡시폴리(에틸렌옥사이드)이다.

여기서 에틸렌 옥사이드 단위들의 평균수는 약 7이다. 이밖의 연관된 조성물의 실록산들이 또한 본 발명에 개시되어 있다. 실웨트 L-77의 높은 가격뿐만 아니라, 모든 실록산들에 있어서 공통적인, 많은 단점들, 특히 비가 내리지 않을때 몇 개의 종들에 대한 글리포세이트 활성도를 감소시키는 경향이 밝혀져 왔다. 이 문제점에 대한 기술적 해결은 호주특허 번호 제609,628호에 제공되어 있는데, 여기에서 글리세린과 같은 희석제를 분사용액에 첨가하여 이러한 단점을 극복하나, 대부분의 경우에 있어서 코스트는 아직 주요 걸림돌(deterrent)로 남아 있다.

글리포스페이트에 대하여 경제적인(cost-effective) 강우 밀착 향상에 있어 많은 발전이 미국특허번호 제5,258,354호에 제공되어 있는데, 여기에서 2,4,7,9-테트라메틸-5-데사이인 (decyne)-4,7-디올의 에톡실레이트로 예시되는 아세틸렌 디올계면활성제는 어떤 다른 계면활성제들의 존재하에서 사용될 때 적어도 실웨트 L-77과 같은 강우밀착을 제공하지만 비가 내리지 않을때의 단점은 발생시키지 않는다는 것이 알려졌다. 이러한 아세틸렌디올 계면활성제를 함유한 글리포세이트의 농축제제들이 광범위한 조건에 있어서 화학적으로나 물리적으로 모두 안정하다는 것이 개시되어 있다.

아세틸렌 디올 계면활성제는 효과적인 유기실리콘(organosilicons) 계면활성제들 보다 매우 낮은 코스트로 얻을 수 있지만, 많은 경우에 있어서 여전히 비싼편이다.

대개의 경우 최종 사용자는 제초제가 잎사귀 내부로 침투하기전에 빗물에 의하여 잎사귀로부터 씻겨져버릴 가능성에 대한 어느정도의 방지를 원한다. 최종 사용자는 비가 올지의 여부에 대하여 거의 알 수 없다. 이러한 방지목적을 위하여 경제적인 측면에서 좀더 낮은 코스트의 보조제 또는 제제성분을 사용한다.

때때로 다양한 저코스트의 계면활성제가 강우밀착 향상효과를 가져오는 것으로 주장되어 있는데 이러한 계면활성제는 옥틸페놀 에톡실레이트와 노닐페놀 에톡실레이트같은 에톡실화된 알킬페놀류를 포함한다. 이들은 많은 경우에 있어서 글리포세이트에 대반 일반 목적의 보조제로서 가장 광범위하게 사용되는 것이다.

E.H 브룸바우(Brumbaugh)(농약 보조제에 관한 제3차 국제심포지움, 케임브리지, U.K., 1992년 8월)는, 상당히 낮은 용적 (30.61/ha)의 물에 용해된 Roundup 제초제로서 적용되는, 향상된 강우밀착의 글리포세이트, 노녹시놀(nonoxytol)-9(노닐페놀1몰당 평균 약 9몰의 에틸렌 옥사이드를 갖는 노닐페놀 에톡실레이트)을 주제로한 80%의 비이온 계면활성제를 함유하는 것으로 알려진 제품인, APSA-30의 첨가를 제시하였다.

보조제의 농도는 분사용액의 0.1%~0.5% 범위에서 사용되었다. 강우밀착 향상효과는 모든종(species)들에 대하여 분명하게 나타나지는 않았다.

본 발명에서는 엽면 살포 제초제 및 식물 성장 조절제의 강우밀착 향상에 대하여 하기와 좀더 구체적으로 나타낸 분자구조의 2차 알콜 알콕실레이트의 새로운 이용방법이 제공된다.

또한 본 발명에서는 글리포세이트, 한개 이상의 그의 염들, 아래에 보여진 분자구조를 갖는 2차 알콜 알콕실레이트 및 한개 이상의 이 밖의 계면활성제들로 구성되는 새롭고도 저장안정성이 있는 액상(liquid), 또는 건상의 농축조성물이 제공되며, 여기에서 상기 조성물들은 상기 2차 알콜 알콕실레이트를 함유하지 않는 유사한 조성물들과 비교시 향상된 강우밀착을 보여주며, 에톡실화 실록산 또는 아세틸렌디올 계면활성제를 바탕으로 한 선행기술의 더 높은 코스트를 갖는 조성물들과 비교시 적어도 동등한 강우밀착을 보여준다.

모든 알콜 알콕실레이트류가 원하는 정도의 강우밀착향상을 제공하지는 않는다. 본 발명에 따라서 사용될 때 1차 알콜 알콕실레이트류가 예를 들면 선행기술에서의 1차 알콜알콕실레이트류 또는 알킬케놀 알콕실레이트류와 비교시 우수한 강우밀착을 부여하는 것으로 밝혀졌다.

또한 여기에 새롭고도 저장 안정성이 있는 액상의 또는 건상의 농축 조성물들이 제공되는데 이들은 글리포세이트 또는 1개 이상의 그것의 염, 하기와 나타낸 분자구조를 갖는 2차 알콜알콕실레이트와 한개 이상의 그밖의 계면활성제들로 이루어지며 상기 조성물들은 강우가 없을지라도, 선행기술에서 알려진 글리포세이트 조성물과 비교시 효능 향상을 보여준다.

위릴과 번시드(Wyrill and Burnside)는 Weed Science, Vol. 25(1977), PP.275-287에, 다양한 종류의 계면활성제에 대한 광범위한 연구에서 터지톨(Tergitol) 15-S-9와 터지톨 TMN-3이라 불리우는, 유니온 카바이드 회사로부터 얻은 두개의 2차 알콜 알콕실레이트류를 탱크-믹스(tank-mix)에서 글리포세이트와 함께 실험하였다(위릴과 번시드가 제시한 터지톨 TMN-3의 구조는 2차 알콜이 아니었다).

단독의 계면활성제로서 사용될때는 아주 높은 사용비율에서도 이들은(비가 내리지 않을때) 실험한 가장 효능있는 계면활성제와 필적할만한 성능을 보여주지는 못했다. 당분야의 통상의 전문가들에게는 이 계면활성제들을 평가할만한 동기가 더이상 제공되지 않는다.

본 발명의 조성물에서 2차 알콜 알콕실레이트류와 공동으로 사용되는 계면 활성제로서 에톡실화된 3차 및 4차 알킬아민류와 알킬아민 옥사이드류가 있다.

당 기술분야에서, 평균 알킬 사슬길이가 10~20 탄소원자수의 범위이고, 아민 1몰당 평균 에틸렌 옥사이드(EO) 몰수가 2~20인 에톡실화된 알킬아민 또는 알킬아민 옥사이드 계면활성제들은 글리포세이트 조성물들의 제초제활성을 증가시키는데 효과적이다.

예를 들면 유럽특허 제0 290 416호는 상기 기술의 범위내의 3차 알킬아민 계면활성제를 함유하는 글리포세이트 조성물들을 개시하고, 이러한 조성물들, 특히 상기 언급한 범위들중 EO 수준들이 낮은 것들은 높은 제초 단위 활성을 갖는 것으로 설명되어 있다.

유럽특허 제0 274 369호는 상기 기술한 범위내에서 4차 알킬아민 계면활성제를 함유하는 매우 효능있는 글리포세이트 조성물들을 개시한다. 양쪽 모두의 경우에 있어서, 가장 최상의 성능을 위해서는 조성물들은 또한 상당한 양의 무기 암모늄염, 예를 들면 황산 암모늄을 함유하여야 한다고 개시되어 있다.

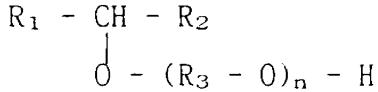
미국특허 제5,118,444호는 상기 기술한 범위내에서 에톡실화된 알킬아민옥이드 계면활성제를 개시하고 글리포세이트 제제의 성분으로서 그들의 유용성을 보여준다.

황산암모늄은 부피가 커서 활성성분인 글리포세이트의 함량을 상당히 감소시 킨 농축제제형태로 사용되는 경우에만 효과적인 수준으로 적용될 수 있다. 제제분야에서 글리포세이트 농축물의 상당한 발전은 에톡실화 알킬아민계면활성제를 함유하는 조성물들의 효능을 더욱 더 향상시키는 물질의 발견에 기인한 것으로, 이는 황산암모늄의 경우에 요구되는 것보다 더 낮은 농도에서 효과적이다. 이 물질은 글리포세이트 활성성분의 활성에 영향을 줄 정도로 희석함이 없이 농축제제에 혼합될 수 있다.

본 발명은 당기술분야에서 이러한 진척을 제공한다.

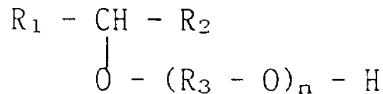
#### [발명의 개요]

본 발명은 엽면-살포 제초제 및 식물성장 조절제의 강우밀착을 향상시키기 위하여 하기의 구조와 같은 대표적인 화학구조를 갖는 2차 알콜을 사용하는 새로운 방법에 관한 것이다.



여기에서  $R_1$ 과  $R_2$ 는 독립적으로 직쇄(straight chain) 또는 분지쇄(branched chain)인  $C_1$ 에서 약  $C_{28}$ 을 갖는 알킬기, 아릴기 또는 알킬아릴기이고,  $R_1$ 과  $R_2$ 에서 탄소원자의 총수는 약 7~30이다.  $R_3$ 기는 독립적으로  $C_1$ 에서  $C_4$ 인 알킬렌기이고  $n$ 은 약 3~30의 평균수이다.

본 발명은 또한(3) 글리포세이트 또는 한개이상의 그것의 농업적으로 허용가능한 염들 (b) 하기와 같은 대표적인 화학구조를 갖는 1개이상의 2차 알콜계면활성제들 및 (C) 1개이상의 그밖의 계면활성제들로 이루어진, 새롭고도 저장안정성이 있는 액상의 또는 건상의 농축 조성물을 제공한다 :



여기에서  $R_1$ 과  $R_2$ 는 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄인  $C_1$ 에서  $C_{28}$ 의 알킬기. 아릴기 또는 알킬아릴기이고,  $R_1$ 과  $R_2$ 에서 탄소원자들의 총수는 약 7~30이다.  $R_3$ 기는 독립적으로  $C_1$ ~ $C_4$ 인 알킬렌기이며,  $n$ 은 약 3~30의 평균수이고, 알콜계면활성제의 구조에서  $R_3$ 가 에틸렌인 것이 바람직한 조성물이다.

본 발명의 조성물들은 당 기술분야에서 알려진 조성물에 대하여 하기의 잇점들중 최소한 하나를 갖고 있다. (1) 이들은 상기 2차 알콜 계면활성제들을 함유하지 않는 유사한 조성물들과 비교시 향상된 강우밀착을 보여준다. 그리고 에톡실화 실록산 또는 아세틸렌 디올 계면활성제들을 기초로한 선행기술의 더 높은 코스트를 갖는 조성물들과 비교시 적어도 실질적으로 동일한 강우밀착을 보여준다. (2) 이들은 상기 2차 알콜 계면활성제들을 함유하지 않는 유사한 조성물들과 비교시 비가 내리지 않을 때 조차도 향상된 제초제 효능을 보여준다. 제제를 살포한 직후에 비가 내리는지 여부에 관계 없이 잡초와 그밖의 잡목을 훌륭하게 조절하는 그러한 조성물들의 이용방법을 또한 제공한다.

#### [발명의 상세한 설명]

가장 광범위하게 사용되는 상업용 글리포세이트 조성물에서, 제초제글리포세이트는 그의 이소프로필아민 염으로서 제조된다. 대개의 식물종들은 글리포세이트-이소프로필아민이 0.1~10kg/ha 일 때 일반적으로 가장 잘 조절된다.

일반적으로 글리포세이트의 양은, 전통적으로 'a.e.'로 표시되는 글리포세이트 산 당량으로 환산하여 언급되는 것이 바람직하다.

식물에의 적용에 있어서는 물에 탄 글리포세이트 제초제용액을 분사하는 방식이 가장 일반적으로 이용된다.

대부분의 적용에 있어서, 글리포세이트의 효능은 계면활성제가 첨가시 상당히 향상된다. 그러나, 모든 계면활성제가 글리포세이트의 제초제의 활성을 향상시키는데 있어 똑같이 효과적인 것이 아니라, 몇몇의 계면활성제들은 효과가 없으며 심지어 글리포세이트의 활성을 감소시킬 수도 있다. 글리포세이트 활성을 향상시키는 선행기술의 계면활성제로서 가장 효과적인 것으로는 3차와 4차 아민 형태 양쪽모두를 포함하는 알콕실화 알킬아민 계면활성제가 있다. 비이온성 계면활성제들은 글리포세이트 활성을 향상시키는 그들의 능력에 있어서 매우 다양하고 대부분 예측할 수 없을 정도이다. 본 발명에서의 2차 알콜 알콕실레이트류는, 단독으로 계면활성제로서 사용될 때, 이점에 있어서 상대적으로 약하다.

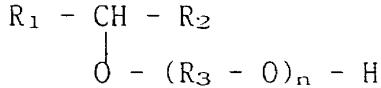
대부분의 상업용 글리포세이트 염 제제들은 이미 한개이상의 계면활성제들을 함유하며, 계면활성제의 대부분은 상기에서 언급한 3차 또는 4차의 알킬아민 알콕실레이트종이다. 예를 들면 몬산토사의 Roundup 제초제는 글리포세이트의 이소프로필아민염의 수성 농축 제제이다.

예를 들면 미국에서 시판되고 있는 Roundup 제초제는 360그램 a.e./liter의 글리포세이트뿐만 아니라, 아민 1몰당 평균 약 15몰의 EO를 갖는 에톡실화 탈로우아민을 기초로 한 계면활성제를 함유한다.

최종 사용자는 글리포세이트 분사용액에 추가의 계면활성제를 첨가할 수 있으며, 아민뿐만 아니라, 에톡실화 1차 알콜의 저-코스트(low-cost) 비이온계면활성제, 알킬페놀류 또는 지방산류가 이런 방법으로 특히 폭넓게 사용된다.

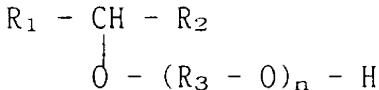
그러나 이러한 계면활성제의 효능의 변이가 다양하기 때문에 농축제제로 효과적인 계면활성제를 포함하는 것이 일반적으로 바람직하다. 2차 알콜 알콕실레이트가 글리포세이트와 함께 유일한 계면활성제로서 사용될 경우에는 이의 효능이 상대적으로 불충분할 뿐만 아니라, 적합한 제제가 함께 사용되는 경우 이외에는, 이들은 농업적으로 유용한 양의 글리포스페이트 염들과 함께 수성농축액의 형태로 제조될 수 없다는 결점을 갖게 된다. 상기 적합한 제제들은 다양한 종류의 3차와 4차 아민 계면활성제들, 및 알킬폴리글리코시드류와 그 밖의 물질들을 포함한다.

엽면-살포 제초제 및 식물성장조절제들의 강우밀착을 향상시키기 위하여, 하기의 화학구조를 갖는 2차 알콜 계면활성제들을 사용하는 새로운 방법이 제공된다 :



여기에서  $R_1$ 과  $R_2$ 는 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄로서  $C_1$ 에서  $C_{28}$ 까지의 알킬기, 아릴기 또는 알킬아릴기이고  $R_1$ 과  $R_2$ 에서 탄소원자들의 총수는 약 7~30이며,  $R_3$ 기는 독립적으로  $C_1$ 에서  $C_4$ 까지의 알킬렌기이고,  $n$ 은 약 3~30의 평균수이며, 바람직하게는 약 7~14이고, 가장 바람직하게는 약 9~12이다.  $R_1$ 과  $R_2$ 는 바람직하게는 탄소원자의 총수가 약 10~20인 직쇄 알킬기이고,  $R_3$ 는 바람직하게는 에틸렌이다.

본 발명은 또한 (a) 글리포세이트 또는 한개이상의 그것의 농업적으로 허용가능한 염들 ; (b) 하기의 화학구조를 갖는 한개 이상의 2차 알콜 계면활성제;



여기에서  $R_1$ 과  $R_2$ 는 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄로서 약  $C_1$ 에서  $C_{28}$ 인 알킬기, 아릴기 또는 알킬아릴기이고,  $R_1$ 과  $R_2$ 에서 탄소원자들의 총수는 약 7~30이며,  $R_3$ 기는 독립적으로  $C_1$ 에서  $C_4$ 인 알킬렌기이고  $n$ 은 약 3~30의 평균수이다 ;

및 (c) 한개이상의 그밖의 계면활성제로 이루어진 새롭고도 저장안정성이 있는 액상 또는 건상의 농축 조성물을 제공한다; 상기 조성물은 상기 2차 알콜 계면활성제를 함유하지 않는 유사한 조성물들과 비교시 향상된 효능 및/또는 강우밀착을 나타내고, 에톡실화 실록산 또는 아세틸렌 디올 계면활성제를 기초로한 선행기술의 더 높은 코스트를 갖는 조성물들과 비교시 최소한 실질적으로 동일한 효능 및/또는 강우 밀착을 나타낸다,

제제살포 직후에 비가 오는지의 여부에 관계없이 잡초 또는 그 이외의 잡목을 출렁하게 조절하는 그러한 조성물들의 이용방법 또한 제공된다.

본 발명의 일실시예는, (a)  $R_1$ 과  $R_2$ 는 총 탄소원자수가 10~20인 직쇄 알킬기들이고,  $R_3$ 는 에틸렌,  $n$ 은 7~14의 평균수, 가장 바람직하게는 약 9~12의 평균수인, 2차 알콜계면활성제와, (b) 아민 1몰당 평균 약 2~20몰의 에틸렌 옥사이드를 갖는, 에톡실화된 3차 또는 4차의 알킬아민 또는 알킬아민옥사이드 계면활성제로 이루어진 계면활성제조성을 ;로 이루어진 계면활성제조성을이다.

상기 계면활성제조성을은 수상 또는 건상(dry)의 농축 제제형태로 글리포세이트 제초제와 함께 공동 제조될 수 있다. 선택적으로 상기 계면활성제조성들은 살포 바로 직전에 최종사용자가 탱크 믹싱하여 사용할 수 있도록 글리포세이트 제초제와 개별적으로 제공될 수 있다.

직쇄 2차 알콜 계면활성제의 상업적 제조에 있어서는 전통적으로 에톡실화된 알콜기는 말단을 제외하고 알킬체인의 어느곳에라도 위치할 수 있으며 따라서 이러한 조제품은 알콜류의 혼합물이다. 또한 알킬사슬의 길이는 보통, 상업적 조제품에 따라 다양하다.

후술하는 실시예에서는 하나의 이러한 조제품을 'C<sub>11-15</sub> 2차 알콜 9E0'라 지칭한다. 이 제품은 알킬사슬에서 총 탄소원자수가 약 11~15이며 알콜 1몰당 평균 약 9몰의 에틸렌 옥사이드를 갖는다( $n=9$ ). 이와 같은 C<sub>11-15</sub> 2차알콜 에톡실레이트류는 유니온 카바이드사의 터지를 15-S 시리즈들과 같이 상업적으로 구입 가능하다.

본 발명에 따라 유용한 것으로 알려진 또 하나의 계면활성제는 C<sub>12</sub> 분지쇄 2차 알콜 에톡실레이트이다.

이러한 형태의 계면활성제는 유니온 카바이드사의 터지를 TMN 시리즈 등과같이 상업적으로 구입가능하다. 여기에서 언급된 실시예는 'C<sub>12</sub> 지난 2차 알콜 10E0'이다. 이 제품은 알콜 1몰당 에틸렌옥사이드를 평균 약 10몰( $n=10$ ) 갖는 2,6,8-트리메틸-4-노난올로 이루어진다.

염연-살포 제초제나 식물 성장 조절제의 바람직한 강우밀착 증강제를 제공하기 위하여 본 발명에서는 2차 알콜 알콕실레이트류가 분사 용액내에서 약 0.05~2부피%, 바람직하게는 약 0.1~1부피 %의 농도로 사용될 수 있으며, 경우에 따라서는 더 큰 농도 또는 더 작은 농도가 사용될 수 있다.

농축액 또는 바로 사용가능한 글리포세이트 제제에 있어서, 2차 알콕실레이트 계면활성제는 상기 계면활성제와 글리포세이트 a.e.와 중량대 중량비로 약 1 : 10에서 1 : 1, 바람직하게는 약 1 : 12에서 1 : 1, 좀 더 바람직하게는 약 1 : 6에서 1 : 3으로 유용하게 함유될 수 있다.

즉시 사용가능한 제제에 있어서 글리포세이트는 전형적으로 중량비로 약 0.5~2% a.e.로 존재한다. 본 발명의 수상 농축제제는 중량비로 약 5~40%의 글리포세이트를 함유한다.

본 발명의 건상(dry) 농축제제는 중량비로 약 10~75%의 글리포세이트 a.e.를 함유한다. 바람직하게는 건상 농축 제제는 중량비로 약 40~70%의 글리포세이트 a.e.를 함유하는 수용성의 과립(granules)이다.

본 발명의 수상 또는 건상의 제제에 사용되는 바람직한 글리포세이트 염들중에는 암모늄, 이소프로필아민과 같은 알킬아민, 트리메틸설포늄과 같은 알킬설포닐 및 알칼리 금속염이 포함된다 가장 일반적으로는 이 염들은 글리포세이트 음이온에 대한 양이온의 물분율이 약 1 : 1에서 약 2 : 1이다.

장기간 저장안정성(Long-term shelf stability)은 상업적 제초제와 식물성장 조절제등과 같은 농축제제에

있어서 요구되는 중요한 특성이다. 글리포세이트와 같은 수상 농축제제의 경우에 있어서, 제제내의 계면활성제가 그밖의 다른 성분들과 분리된 상으로(distinct phase) 분리되지 않는것이 특히 중요하다. 이러한 많은 수상 농축물은 고온에서 상분리되는 경향이 있다. 이러한 상분리가 일어나는 최저의 온도를 제제의 '클라우드 포인트(cloud point)'라 한다.

가장 비이온성 계면활성제인 에톡실화 알콜류가 글리포세이트 염류의 수상농축제제와 같은 고이온성(ionic strength) 용액에 대해 비교적 낮은 혼화성(compatibility)을 갖는 예로서 당업자들에게 잘 알려져 있다. 이러한 낮은 혼화성은 제제의 저장안정성을 허용할 수 없는 정도의 낮은 수준에 이르게 하는 낮은 클라우드 포인트(low cloud point)로서 나타난다.

본 발명에 따라서 2차 알콕 알콕실레이트는, 예를 들면 50°C 또는 그 이상의 허용가능한 수준까지 제제의 클라우드 포인트를 높이는 혼화제(compatibilizing agent)를 제제중에 더 포함시키므로써 글리포세이트의 수상 농축제제중에 유용한 수준으로 험유될 수 있다.

강우밀착향상이 요구되는 수상과 건상의 농축 글리포세이트 제제들 양쪽모두에 있어서, 비가 내리지 않을 때 만족스러운 제초제의 효능을 제공하고 2차 알콜 알콕실레이트로 하여금 바람직한 수준의 강우밀착향상을 나타내도록 하기 위하여 충분한 양의 추가의 계면활성제가 포함되어야 한다. 포함되는 2차 알콜 알콕실레이트 이외의 이러한 추가의 계면활성제의 양은 계면활성제의 화학적 조성과 목표로 하는 식물종 및 환경요소들에 따라 달라진다. 그러나 통상적으로 다른 계면활성제들의 전체중량에 대한 2차 알콜 알콕실레이트의 중량비는 약 1 : 20~5 : 1, 바람직하게는 약 1 : 10~2 : 10이고, 가장 바람직하게는 약 1 5~1 : 10이다.

본 발명의 글리포세이트 조성물중에 2차 알콜 알콕실레니트류외에 추가되는 계면활성제는 알킬 모노글리코시드류, 알킬 풀리글리코시드류, 슈크로스알킬에스테르류, 3차 또는 4차의 알킬아민 알콕실레이트류 3차 또는 4차의 비알콕실화 알킬아민류, 알킬옥시드류, 알킬베타인류 등으로 부터 선택된다. 예를 들면 코코아민 2E0와 5E0(예를 들면 에토민 C/12와 C/15, 악조화학회사), N-메틸탈로암모늄 클로라이드 5E0, 10E0 및 15E0, N-메틸옥타데실암모늄 클로라이드 15E0(예를 들면 에토콰드 18/25, 악조화학회사), N-메틸코코암모늄 클로라이드 2E0(예를 들면, 에토콰드 C/12W로서 물에서 35% 농도로 제조, 악조화학회사), N-메틸코코암모늄 클로라이드 15E0(예를 들면, 에토콰드 C/25, 악조화학회사), N, N-디에틸-N-메틸암모늄클로라이드 1E0+7PO(엠콜 CC-9, 윗코회사), N-N-디메틸데실아민(아민(armeen) DM12D, 악조화학회사), N,N,N-트리에틸코크암모늄 클로라이드(아콰드 C-33W로서 물에서 33% 농도로 제조, 악조화학회사), N,N,N-트리메틸탈로우암모늄 클로라이드(아콰드 T-27W로서 물에서 27% 농도로 제조, 악조화학회사), 포타슘 라우릴베타인, 알킬풀리글리코시드류(아그리울 PG 2076과 아그리울 PG 2069, 헨켈회사) C<sub>8-10</sub> 알킬 모노글루코시드 및 슈크로스 코코에이트(크로데스타 SL-40, 크로다회사)를 함께 사용하여 좋은 결과가 얻어졌다.

여기에서는 여러가지 실시예에서, 추가되는 계면활성제로서 2몰의 에틸렌 옥사이드를 갖는 N-메틸코코암모늄 클로라이드를 이용한다. 그 밖의, 실시예들에서는 추가되는 계면활성제로서 5몰의 에틸렌 옥사이드를 갖는 3차 코코아민 또는 탈로우아민(각각, '코코아민 5E0' 또는 '탈로우아민')을 이용한다.

글리포세이트 또는 그영 들과 아울러, 2차 알콜알콕실레이트 및 추가 계면활성제(들) 및 다양한 종류의 성분들 또는 보조제들중의 하나가, 글리포세이트 제초제의 활성 및/또는 2차 알콜 알콕실레이트의 효능 및/또는 강우 밀착-향상 활성을 현저히 상쇄 시키지 않는 범위내에서 본 발명의 제제에 포함될 수 있다. 다른 제초제들과 글리포세이트의 혼합물들도 또한 본 발명의 범위내에 속한다. 이러한 다른 제초제들의 예로서 비알라포스, 글루포시네이트, 2,4-D, MCPA, 디캄바, 디페닐에스테르류, 이미다졸리논류 및 셀포닐우레아류를 포함한다.

몇개의 글리포세이트 제제의 이용방법들이 당업자들에 잘 알려져 있다. 본 발명의 수상 농축제제들은 물에 희석되어 적당한 부피로 되어 예를 들면 분사방식으로 제초 또는 억제되어질 잡초나 그밖의 잡목들에 살포된다. 본 발명의 제제의 건상 농축물은 물에 적당한 부피로 용해되거나 분산되고 상기와 같은 방식으로 살포된다.

본 발명은 이하에 한정되는 것은 아니지만 하기의 실시예로서 예시된다. 실시예들의 농축물 조성의 기술에 있어서 다른 표시가 없으면 중량%가 사용된다. 분사용액내의 계면활성제들의 농도에 대한 기술에서는 부피%가 사용된다.

#### [실시예]

모조 강우(simulated rain)가 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우에 상대적인 제초제의 활성도가 그린하우스(greenhouse) 및 필드(field) 테스트로 결정되었다. 그린하우스 테스트를 위하여 선택된 종자나 번식체들에 비료를 첨가하여 10.2cm<sup>2</sup>의 토양의 화분에 이식되었다. 온도와 상대습도는 하기 실시예들에서 개시된 각 테스트에 규정된 범위내에서 가감되도록 하였다. 분사하기 위하여 식물들을 원하는 성장 단계 또는 크기까지 자라도록 하였다.

화분은 처리 전에 균등하게(for uniformity) 선택되었고, 3개의 화분들을 각각 처리하였다. 분사용액은 농축제초제 제제를 물에 희석 또는 용해시켜 제조되었다. 계면활성제조성물들의 '탱크믹스' 적용을 테스트하는 것이 필요할때 이들은 원하는 농도로 분사용액에 첨가되었다. 분사는, 약 207킬로파스칼의 압력에서 미세한 분사를 제공하는, 농장분사장비(agricultural field spraying equipment)와 비슷한 장치를 가지고 행하였다. 분사장치의 왕복운동(travel) 속도는 원하는 분사부피(각 테스트에서 규정된 것)를 제공하도록 조정되었다. 각처리의 3개 화분은 함께 분사되었다. '강우(rain)' 처리는 제초제분사후에 바람직한 시간간격으로 식물에 대하여 물을 분사하면서 반복적으로 이동시키는 것에 의해 행해졌다. '강우(rain)'의 지속시간 및 양이 기록되었다. 분사와 '강우' 처리후에 식물들을 그린하우스내로 돌려보냈다. 제초제의 효능은 처리후에 하나이상의 선택된 시간주기로 시각적 판단으로 평가되었으며 처리되지 않은 식물들과 비교하여 임의의 규모로 '퍼센트 컨트롤(percent control)'로서 기록되었다. 여기에서 규모(Scale) 0 이란 관측되는 효과가 없음을 뜻하고 100이란 모든 식물들이 고사하는 것을 뜻한다.

실시예들에서 주어진 퍼센트 컨트롤 값은 3개의 화분들의 평균값이다.

필드 테스트에서, 자연적으로 성장한 또는 일렬로 기계적으로 이식한 종자들로부터 성장한 식물들을 발아후(post-emergence)에 처리하였다. 3개의 화분을 갖는 무작위의 블록 디자인이 사용되었으며 플롯 크기(plot size)는 주위환경(local circumstances)에 따라 좌우되었다.

적용의 균일성을 극대화하기 위하여, 오버래핑 분사 패턴(overlapping spray pattern)을 제공하는 다중 노즐을 갖는 백팩 분무기(backpack sprayer)가 사용되었다. '강우(rain)'는 물이 균일하게 공급되어지도록 만들어진(tested) 오버헤드(overhead) 관개 장비에 의해 시뮬레이팅되었다. 퍼센트 컨트롤(percent control)은 상기 그린하우스 테스트에서 기술된 것과 유사한 방법으로 평가되었다.

#### [실시예 1]

하기의 계면활성제보조제들은 필드실험에서 글리포세이트의 강우밀착 증강에 대하여 테스트되었다.

#### [선행기술]

- 1 트리톤(Triton), AG-98
- 2 2,4,7,9-테트라메틸 -5-데사인(decyne)-4,7-디올 10E0

#### [본 발명]

- 3 C<sub>11-15</sub> 2차 알콜 9E0
- 4 보조제3 + 코코아민 쿠앗(quat) 2E0(1 : 1 비율)

본 실시예와 다른 실시예들에서, E0앞에 오는 숫자는 계면활성제1몰당 에틸렌 옥사이드의 평균몰수를 뜻한다. 글리포에이트는 계면활성제(온산도사에 의하여 Accord<sup>®</sup> 제조제로서 판매되는 글리포세이트 제제)가 없이 혹은 탈로우아민 에톡실레이트를 기초로한 계면활성제(온산도사에 의하여 Roundup제조제로서 판매되는 글리포세이트 제제)와 함께, 이소프로필아민 염으로서 적용된다. 트리톤 AG-98(유니온 카바이드사)은 기포발생이 적은 상업적 농약 보조제로서 광범위하게 사용되는데, 이것의 80%는 옥틸페놀 에톡실레이트이다. 총 11개의 초본식물종 및 광엽식물종이 열을 지어 이식되었다.

- A. 파니쿰 디코토미플로룸(훨(fall) 파니쿰, PANDI)
- B. 롤리움 SP.(1년생 독보리, LOLSS)
- C. 브로무스 텍토룸(다우니 브로메, BROTE)
- D. 소곰 불가르. (Sorghum Vulgare). (그레인 소곰 cv. 랙스오렌지, SORGR)
- E. 에치노콜라 크루스-갈리 바르. 후루매태(일본 기장, ECHCF)
- F. 에치노콜라 크루스-갈리(피(barnyardgrass). ECHCG)
- G. 세타리아 화베리(자이안트 뚝새풀(giant foxtail), SETFA)
- H. 아부틸론 터오프라스티 (벨벳리프, ABUTH)
- I. 체노포디움 알봄(명아주류(common lambsquarters), CHEAL)
- J. 코치아 스코파리아(코치아, KCHSC)
- K. 살솔라 칼리 (러시아 양경퀴, SASKR)

모든 적용에 있어서 분사용적은 10갈론/에이커 (93.5 l/ha)였다. 비가오지 않는 기간 동안의 변이를 최소화하기 위하여 모든 화분에서의 농약살포시간은 15분 이내로 하였다. 비(rain)는 고정 스프링클러를 이용하여 위로부터 관개(irrigation) 하므로써 모의 실험하였으며 스프링클러는 15-분 글리포세이트 적용기간의 중간시점(midpoint)의 60분 이후에 작동시켰다. 스프링클러는 적어도 0.5인치(12mm)의 강우를 목적으로 하여, 60분동안 작동방지하였다. 실험지역 도처에 위치하는 계기들은 실제의 비의 양이 11~18mm로 다양하게 공급되었음을 나타내었으며 평균은 14.5mm였다.

표 1의 데이터는 상기 개시된 바와 같은 '강우(rain)'가 존재할때와 존재하지 않을때, 글리포세이트를 0.25 lb a.e./에이커 (0.28kg a.e./ha)의 속도로 처리한지 15일후에 기록된 퍼센트 억제를 나타낸다.

모든 '강우(비)' 처리에 있어서 보조제는 분사용액에서 0.25%의 농도로 적용되었다. '무강우(no rain)' 처리에 있어서 보조제4는 0.25%로 적용되었으며 그 밖의 보조제들은 작동자(operator)의 실수로 인하여 0.125%로 적용되었다. 이 실수는 이 테스트에서 하기 도출된 결론에 어떠한 영향을 미치지 않는다.

[표 1]

글리포세이트 제품	보조제	강우	종(species)										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Roundup	무(none)	무(no)	86	96	98	95	67	53	100	88	90	81	62
	유(yes)	유	8	28	20	32	22	12	84	32	10	12	10
Roundup	1	무	87	100	100	88	73	68	100	80	92	80	91
	유	유	13	37	42	48	28	15	96	33	28	17	18
Roundup	2	무	82	100	100	90	85	72	100	88	94	88	75
	유	유	20	50	50	58	40	15	98	40	38	30	33
Roundup	3	무	35	89	100	94	83	80	100	79	92	87	87
	유	유	20	57	75	56	37	25	96	38	42	20	20
Roundup	4	무	96	99	100	99	84	77	100	73	93	90	77
	유	유	18	48	73	57	35	15	94	42	37	25	28
Roundup	4	유	13	59	58	67	42	22	98	42	37	25	28

이 테스트의 결과에 따르면 본 발명의 보조제3은 Roundup의 현저한 강우밀착 상승을 제공한다. 보조제3의 사용은 이 테스트의 극심한(severe) 조건들에서는 완전한 강우밀착을 부여하지는 않지만, 그런에도 불구하고 트리톤 AG-986(선행 기술의 보조제1) 보다 더 큰 강우밀착의 향상을 부여하며, 최소한 더 고가의 물질인 2,4,7-9-테트라메틸-5-데사인-4,7-디올 10EO(선행기술의 보조제 2) 만큼 전체적으로 효과적이다. 본 발명의 보조제4는 본 발명의 보조제3과 비슷한 정도의 강우밀착 향상을 제공하였으며 계면활성제가 첨가되지 않은 제품인 Accord에 첨가되면 계면활성제를 함유하는 제품인 Roundup에 첨가되었을 때 처럼, 비가올 때 비슷한 성능을 제공한다.

[실시예 2]

글리포세이트의 이소프로필 아민염의 수상 농축 제제들이 31%의 글리포세이트 a.e 농도(약 360g a.e/liter와 동량)로 제조되었다. 모두 3.5% 코코아민 쿠아트(quat) 2EO를 함유하였다. 본 발명의 2차 알콜 알콕실레이트류를 여러가지 농도로 함유시켜 제제의 클라우드 포인트를 결정하였다.

클라우드 포인트를 측정하기 위하여 테스트 튜브내의 각 제제의 샘플을 불투명(cloudy)해질 때까지 중탕 냄비에서 가열하였다 그 다음에 테스트 튜브는 중탕냄비글부터 제거되고 투명해질때까지 샘플을 온도계로 휴저었다. 샘플이 투명해지는 때의 온도가 제제의 클라우드 포인트로 기록되었다. 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

[표 2]

본 발명의 예시적인 3.5% 코코아민 쿠아트 2EO를 함유하는 여러 가지 농도의 2차 알콜 알콕실레이트류와 글리포세이트 제제들의 클라우드 포인트(°C)

2차 알콜	제제내의 2차 알콜%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
C <sub>11-15</sub> 3EO	>95	<25	<25	<25				
C <sub>11-15</sub> 5EO	>95	>95	>95	>95	<25			
C <sub>11-15</sub> 7EO	>95	>95	>95	>95	>95	<25	<25	
C <sub>11-15</sub> 9EO	>95	>95	>95	>95	39	81	32	<25
C <sub>11-15</sub> 12EO	>95	>95	88	77	67	56		
C <sub>11-15</sub> 15EO		86	71	57	42	35		
C <sub>12</sub> 지난 6EO				>95	>95	<25	<25	
C <sub>12</sub> 지난 10EO				>95	80	72	65	

C<sub>11-15</sub> 2차 알콜류에 대한 데이터는 알콜에 대한 EO 레벨(level)과 알콜을 용해하기 위한 코코아민 쿠아트의 능력 사이에 깊은 연관이 있음을 보여준다. 코코아민 쿠아트 2EO가 3.5% 존재시, 허용가능한 클라우드 포인트(>50°C)는 제제내의 C<sub>11-15</sub> 2차 알콜 9EO의 농도가 6%에 이를 때까지 얻어진다.

[실시예 3]

글리포세이트의 이소프로필아민 염의 수상 농축제제는 실시예 2에서와 같은 글리포세이트 a.e. 농도에서 제조되었지만 더 높은 수준의 코코아민 쿠아트 2EO를 함유한다. 본 발명의 2차 알콜 알콕실레이트류의 여러가지 농도에 따른 제제의 클라우드 포인트는 실시예 2에서와 같은 동일한 방법에 의하여 결정되었다.

결과는 표 3과 표 4에 나타난 바와 같다.

[표 3]

본 발명의 예시적인 여러가지 농도의 2차 알콜 알콕실레이트류와

5% 코코아민 쿠아트 2EO를 함유하는 글리포세이트 제제들의 클라우드 포인트(°C)

<u>2차 알콜</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
C <sub>11-15</sub> 7EO	>95	>95	>95	<26
C <sub>11-15</sub> 9EO	>95	87	81	75
C <sub>11-15</sub> 12EO	76	69	58	48
C <sub>12</sub> 가지난 6EO	>95	<25	<25	<25
C <sub>12</sub> 가지난 10EO	80	68	65	61

[표 4]

본 발명의 예시적인 여러가지 농도의 2차 알콜 알콕실레이트류와

7% 코코아민쿠아트 2EO를 함유하는 글리포세이트 제제의 클라우드 포인트(°C)

<u>2차 알콜</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
C <sub>11-15</sub> 7EO			<95	>95	<26	<26	
C <sub>11-15</sub> 9EO			85	80	70	65	
C <sub>11-15</sub> 12EO	80	78	66	56	51	42	36

데이터에 따르면, 허용가능한 클라우드 포인트(>50°C)는 코코아민 쿠아트 2EO가 5%존재할때 제제내의 C<sub>11-15</sub> 2차 알콜 9EO가 농도가 적어도 8%에 이를때까지 얻어지고, 코로아민 쿠아트 2EO가 51% 존재할때에는 제제내에 이와 동일한 이차알콜의 농도가 적어도 11%에 이를때까지 얻어진다.

[실시예 4]

글리포세이트의 이소프로필아민 염의 수상 농축제제가 18.4%의 글리포세이트 a.e. 농도(약 200g a.e./liter에 상당)로 제조되었다. 모두 7%의 코코아민 쿠아트 2EO와 10.2% 비이온 계면활성제를 함유하였다. 본 발명의 제제들은 비이온 계면활성제로서 여러개의 2차 알콜 에톡실레이트류를 함유하고; 그 밖의 제제들은 실웨트 L-77, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데사인-4,7-디올 10EO, 노닐페놀 8EO, 10EO와 12EO 및 C<sub>12-15</sub> 1차 알콜 7EO, 9EO 및 12EO와 같은 비이온성 계면활성제를 함유하도록 만들어졌다. 이러한 제제들은 그린하우스 테스트에서 강우밀착에 대한 테스트를 하였다. 테스트된 종은 파니쿰맥시움(기니아그래스(guineagrass), PANMA)이었다. 모든 글리포세이트 제제들은 분사용적(spray volume) 20갈론/에이커(185 l/ha)로 1.5 lb a.e./에이커(1.68kg a.e./ha)에서 적용되었다. 상업용 Roundup 제초제는 표본(standard)으로서 포함되었다. 모조강우(simulated rain)는 15분 주기로 6mm의 양으로 살포되었으며 글리포세이트 처리를 한 후 1시간 뒤에 살포하기 시작하였다.

'강우(rain)'가 존재할때와 존재하지 않을때의 퍼센트 억제(porcent inhibition)는 표 5에 나타난 바와 같다.

## [표 5]

## 모조강우가 있는 경우와 없는 경우의 기니아그래스(guineagrass)

## 15DAT의 퍼센트 억제(3개 화분의 평균)

Roundup	제제(표본)	강우존재		
		100	65	
<u>제제 내의 비이온성 계면활성제</u>				
<u>선행기술 :</u>				
실 럿 L-77				
30	2,4,7,9-테트라메틸-5-데사인-4,7-디올 10E0	100	70	
	노닐페놀 8E0	98	91	
	노닐페놀 10E0	100	97	
	노닐페놀 12E0	100	81	
	C <sub>12-15</sub> 1차 알콜 7E0	99	90	
35	C <sub>12-15</sub> 1차 알콜 9E0	98	81	
	C <sub>12-15</sub> 1차 알콜 12E0	99	68	
<u>본 발명</u>				
	C <sub>11-15</sub> 2차 알콜 7E0	100	89	
	C <sub>11-15</sub> 2차 알콜 9E0	100	99	
40	C <sub>11-15</sub> 2차 알콜 12E0	100	86	
	C <sub>11-15</sub> 2차 알콜 15E0	99	80	
	C <sub>12</sub> 가지난 2차 알콜 6E0	100	66	
	C <sub>12</sub> 가지난 2차 알콜 10E0	100	98	

이 테스트에서 강우 존재시의 만족스러운 결과(>85% 억제)는 선행기술의 2,4,7,9-테트라메틸-5-데사인-4,7-디올 10E0을 사용한 경우와, 두개의 저코스트 물질인 노닐페놀 8E0와 C<sub>12-15</sub> 1차 알콜 7E0을 함께 사용한 경우에 얻어졌다. 노닐페놀 또는 1차 알콜에서 E0 레벨(level)의 경미한 증가에 의해서도 제제의 강우밀착을 상당히 감소시키며, 12E0 레벨에서는 이러한 계면활성제중 어느것과 함께 사용하더라도 강우밀착의 효과(advantage)가 전혀 얻어지지 않는다는 것을 알 수 있을 것이다.

이와 대조적으로, 본 발명의 C<sub>11-15</sub> 2차 알콜 계면활성제는 폭 넓은 범위의 E0 레벨들에서 향상된 강우밀착을 부여하였다. 테스트된 C<sub>12</sub> 가지난 2차 알콜 계면활성제들중에서, 6E0 실시에는 이 테스트에서 상당한 강우밀착향상을 보여주지 않았지만 10E0 실시에는 아주 탁월한 강우밀착을 부여하였다.

## [실시예 5]

글리포세이트의 이소프로필아민염의 수상농축제제들이 31%의 글리포세이트 a.e.농도(약 360g a.e./l와 같은 값)로 제조되었다. 이들 모두는 7.5% 코코아민 쿠앗 2E0와 8.6% 비이온 계면활성제를 함유하였다. 본 발명의 제제는 비이온성으로서 C<sub>11-15</sub> 2차 알콜 9E0 또는 C<sub>12</sub> 가지난 2차 알콜 10E0을 함유하였으며, 이와 대조적으로 다른 재제들은 2,4,7,9-테트라메틸-5-데사인-4,7-디올 10E0 또는 노닐페놀 8E0와 같은, 선행기술에서 강우밀착 보조제로서 개시된 비이온성 물질을 함유하였다. 이러한 제제들은 그린하우스 테스트에서 강우밀착에 대하여 테스트 되었다. 테스트된 종(species)은 엘리무스리펜스(개밀(quackgrass), AGRRE)였다. 모든 글리포세이트 제제들은 20갈론/에이커 (187 l/ha)의 분사용적으로 0.75 lb a.e./에이커와 1.5 lb a.e./에이커 (0.84 및 1.68 kg a.e./ha) 두가지로 적용되었다.

상업용 라운드업 제초제는 표본(standard)으로서 포함되었다. 모조강우는 15분의 주기로 6mm의 양이 뿌려졌으며 글리포세이트 처리후 1시간 후에 시작되었다. '강우(rain)'가 존재시와 존재하지 않는 경우의 퍼센트 억제에 대한 데이터는 표 6에 나타난 바와 같다.

## [표 6]

## 모조강우가 있는 경우와 없는 경우의 개밀(quackgrass) 28 DAT의

## 퍼센트

## 억제(3개 화분의 평균)

적용비율 (kg a.e./ha) : 0.84 1.68

Roundup(표본)	강우 부존재		강우 존재	
	73	30	92	72
<u>제제에서의 비이온성 물질</u>				

2,4,7,9-테트라메틸-5-데사인-				
4,7-디올 10E0	94	78	98	94
노닐페놀 8E0	97	83	98	79
C <sub>11-15</sub> 2차 알콜 9E0	93	96	100	98
C <sub>12</sub> 가지난 2차 알콜	94	84	100	88

더 낮은 글리포세이트 비율에서, 본 발명의 제제들은 2,4,7,9-테트라메틸-5-데사인-4,7 디올 10E0를 함유하는 선행기술의 제제보다 우수한 강우밀착을 부여하며, C<sub>11-15</sub> 2차 알콜 9E0를 함유하는 본 발명의 제제는 선행기술 제제들의 어느것보다도 우수한 강우밀착을 부여한다. 더 높은 글리포세이트 비율에서 본 발명의 제제들은 노닐페놀 8E0를 함유하는 선행기술의 제제보다 우수한 강우밀착을 부여하고 2,4,7,9-테트라메틸-5-데사인-4,7-디올 10E0를 함유하는 더욱 높은 코스트의 제제와 거의 동등한 강우밀착을 부여한다.

실시예 4와 5를 고려해볼때, 본 발명의 C<sub>11-15</sub> 2차 알콜 9E0와 C<sub>12</sub> 가지난 2차 알콜 10E0가 선행기술의 노닐페놀 에톡실레이트류 보다 강우밀착 향상성능(performance)이 더 우수하다.

#### [실시예 6]

다음의 글리포세이트 제제들이 필드 실험에서 Roundup 제초제와 비교하여 제초제활성 및 강우 밀착에 대하여 실험되었다.

[제제A] (선행기술의 표본) : 이소프로필아민 염으로서 31% 글리포세이트 a.e, 7.5% 코코아민 쿠아트 2E0, 86% 노닐페놀 8E0.

[제제B] (본 발명의 표본), 이소프로필아민 염으로서 31% 글리포세이트 a.e, 7.5% 코코아민 쿠아트 2E0, 8.6% C<sub>11-15</sub> 2차 알콜 9E0.

총 7종의 초본식물과 광엽 식물을 열을 지어 이식하였다 :

L. 디지타리아 실리아리스(남부 왕바랭이 (southern crabgrass), DIGSP)

M. 브라키아리아 플라티필라(광엽 시그널그래스(signalgrass), BRAPP)

N. 소궁 할레펜스(존슨그래스, SORHA)

O. 에키노콜라 크루스-갈리(피 (barnyard glass), ECHCG)

P. 시다 스피노자(프리클리 시다, SIDSP)

Q. 에키노콜라 크루스-갈리 Var 프로멘태

(일본 기장, ECHCF)

R. 세스바니아 엑살타타(햄프 세스바니아, SEBEX)

모든 적용은 10갈론/에이커 (93.5 l/ha)의 분사용적으로 이루어졌다. 비가 없는 기간에 변이를 최소화하기 위하여, 모든 화분은 15분이내로 분사하였다. 강우는 한쪽면 이동 관개 시스템(overhead) 관개에 의하여 시뮬레이팅되었으며, 약 0.5인치 (12mm)의 '강우(rainfall)'를 제공하기 위하여 15분동안의 글리포세이트 적용 기간의 중간(점)이후 60분에 작동시켰다.

표 7의 데이터는, 상기에서 기술한 '강우'가 있을때와 없을때의 0.751b a.e/에이커(0.84kg a.e/ha)의 비율로 글리포세이트로 처리(DAT)한후 21일후에 기록된 것으로서의 퍼센트 억제를 나타낸다.

#### [표 7]

##### 모조강우(Simulating rain)가 있을때와 없을때의 퍼센트 억제

21DAT(3사본의 평균). 제제A와 B 및 L-R은 본문에 정의된 바와 같다.

제제	강우	종(species)						
		L	M	N	O	P	Q	R
Roundup(표본)	무(no)	98	95	99	86	75	90	77
	유(yes)	65	57	86	52	65	78	68
A (선행기술)	무	100	93	99	87	77	89	69
	유	79	70	93	62	68	82	75
B (본 발명)	무	100	92	95	79	73	89	72
	유	87	75	96	68	77	84	82

#### [실시예 7~8]

실시예 7과 8에서 단기간 전체 식물평가는 여러가지 농도와 서로 상대적인 비율에서의 C<sub>11-15</sub> 2차 알콜 및 탈로우아민 5E0를 함유하는 수상 글리포세이트 조성물들의 상대적인 효능을 평가하기 위하여 사용되었다.

동일한 용적의 균일한 크기의 바알리 씨브이. 펜코(barley cv. Pennco) 종자들(20~25개)을 4평방인치의 플라스틱 화분내에 모래/토양/토탄이 3 : 2 : 1로된 혼합물로 이루어진 성장 배양기(growing medium)내에 뿐렸다. 화분들을 14시간의 광주기, 야간과 주간의 온도가 각각 78°F 와 66°F이고, 상대습도가 30%~50% 범위인 주위환경이 조절된 성장챔버(chamber)내에 배치시켰다. 빛(light)은 할로겐화금속(metal halide) 및 나트륨 증기가 조합된 램프에 의하여 제공되었다. 모든 화분들을 첫날 12시에 바닥에 물을 급수하였으며 그결과 성장 배지의 포화가 빠르게 일어났다. 식물은 3일과 4일에 발생출현하였다. 7일째에 모든화분에 475PPM의 용해되는 질소를 함유한 피터스(peters) 20-20-20화학비료(fertilizer)와 함께 바닥으로 급

수를 하여 영양분을 공급하였다(fertilized). 8일째에 화분들은 식물크기에 따라서 6개의 블록(block)으로 분류되었다. 무-처리(no-treatment) 대조군을 포함하여, 화분 1개당 하나의 처리로 각 블록들을 무작위로 처리하였다.

식물들은 9일째 되는날 08 : 30분과 09 : 00사이에 글리포세이트 소성물들로 빠르게 연속적으로 처리되었으며, 이때 식물의 평균신장은 13~15cm이었고 두번째 잎이 막 뻗어나려고 할 때였다. 조성물들은 276 킬로파스칼에서 티젯(Teejet) 8001E 노즐을 통하여 187 l/ha에 공급되도록 눈금이 새겨진 단일 노즐트랙 분무기를 사용하여 적용되었다.

식물들은 처리하기 직전에 성장챔버로 부터 제거되었으며 처리직후에 같은 성장 챔버로 되돌려졌다. 화분들은 무작위의 완성블록 실험디자인으로 공간적으로 배치되었다. 처리한후 6시간 뒤에 모든 화분내의 식물들은 화분의 윗면 모서리위로 20mm 절단함으로써 손질되었다. 이에 의해 보리잎 면적의 약 90%가 제거되었다. 화분들은 다른 실험을 위하여 하루에 한번씩 하부로 급수되었다. 데이터 수집은 처리한후 7일째인 16번째날에 실시하였다. 각 화분에서 평균 보리의 재성장 높이는 최초의 화분의 가장자리위 20mm의 절단높이로 부터 대략 5mm증가된 것으로 측정되었다. 그 다음에 각 화분에 있는 모든 식물들은 화분의 가장자리 20mm 윗부분에서 절단되었으며 토탈 후례쉬 중량(total fresh weight)이 기록되었다.

#### [실시예 7]

본 실시예의 모든 조성물들은 0.42kg a.e /ha를 공급하도록 계산된 농도에서 이소프로필아민 염으로서 글리포세이트를 함유하였다. 폴리옥시에틸렌탈로우아민 5EO(T/Am 5) 농도는 아래표에 확실하게 나타난 바와 같이 C<sub>11-15</sub> 2차알콜 9EO(S/AI 9)농도에 관계없이 변화된다. 처리되지 않은 식물들은 175mm의 평균 재성장 높이 (height)를 가졌다.

#### 평균 재성장 높이 (mm)

T/Am S (% w/v)	S/AI 9 (% w/v)				
	0	0.15	0.3	0.45	0.6
0	148	101	112	124	120
0.05	149	52	39	51	55
0.1	64	51	49	51	60
0.15	65	53	50	47	46
0.2	58	50	45	52	54
0.25	57	47	45	43	47
(P = 0.05)					15

#### 평균 재성장 후례쉬 중량(fresh weight)(g)

T/Am S (% w/v)	S/AI 9 (% w/v)				
	0	0.15	0.3	0.45	0.6
0	1.92	1.24	1.34	1.46	1.43
0.05	1.80	0.70	0.54	0.61	0.77
0.1	0.83	0.75	0.68	0.69	0.80
0.15	0.78	0.68	0.72	0.65	0.61
0.2	0.73	0.61	0.62	0.71	0.68
0.25	0.76	0.56	0.56	0.59	0.68
(P = 0.05)					0.20

이 실험에서 S/AI 9가 유일한 계면활성제일때 가장 낮은 테스트 농도(0.15%)는 글리포세이트 활성을 증가시키는데 가장 효과적이었으며, 농도가 이 수준보다 높게 증가함에 따라서 성능이 저하되는 경향이 미세하게 존재하였다. T/Am 5가 유일한 계면활성제일때, 최저 테스트 농도(0.05%)는 글리포세이트 효능을 거의 증가시키지 않았으나 0.1%의 농도는 매우 현저하게 효능을 향상시켰다. T/Am 5농도가 0.1%를 초과함에 따라 더 이상의 증가는 발견되지 않았다.

T/Am 5농도가 0.1% 또는 그 이상일때, S/AI 9을 첨가하면 글리포세이트 효능에 더 이상의 향상을 부여하지 않았다. 그러나 0.05% T/Am 5에서 S/AI 9의 첨가는 S/AI 9 하나만의 미약한 성능으로부터 예측되었던 어떤 반응보다도 과다한 반응을 부여하였다. 따라서 이 연구(study)는 T/Am 5의 서브옵티멀 수준(suboptimal levels)에서 S/AI 9와 T/Am 5의 상호 상승 작용을 보여준다.

#### [실시예 8]

낮은 T/Am 5농도에 더 큰 관심을 기울여, 이와 같이 낮은 T/Am 5 농도에서 T/Am 5와 S/AI 9의 상호 상승 작용을 확인하기 위하여 또 다른 연구가 수행되었다. 이 연구에서 글리포세이트 비율도 또한 낮았다 (0.07, 0.14 및 0.28kg a.e./ha). 이 실시예에서 모든 조성물들은 모노이소프로필아민염으로서 글리포세이트를 함유하였다. T/Am 5농도는 하기 표에 명확히 나타난 바와 같이 S/AI 9 농도에 관계없이 변하며, 하기 표는 3개의 글리포세이트 비율을 평균낸 결과이다. 무처리 식물들은 168mm의 평균 재성장 높이를 가졌다.

## 평균 재성장 높이 (mm)

T/Am s (% w/v)	0	0.031	S/AI 9 (% w/v)			
			0.062	0.125	0.25	0.5
0	171	144	145	151	156	165
0.016	124	87	88	91	93	120
0.031	118	90	84	85	93	99
0.062	123	92	79	79	79	98
0.125	116	92	88	86	84	85
0.25	113	84	85	75	73	78
최소 표시 편차(least significant difference) (P = 0.05)						11

## 평균 재성장 후례쉬 중량(fresh weight)(g)

T/Am s (% w/v)	0	0.031	S/AI 9 (% w/v)			
			0.062	0.125	0.25	0.5
0	2.83	2.16	2.28	2.31	2.44	2.98
0.016	1.82	1.32	1.24	1.33	1.40	1.90
0.031	1.64	1.46	1.33	1.25	1.32	1.51
0.062	1.75	1.44	1.18	1.28	1.18	1.47
0.125	1.72	1.39	1.36	1.34	1.37	1.32
0.25	1.71	1.32	1.32	1.19	1.21	1.28
최소 표시 편차 (P = 0.05)						0.20

상기 연구(실시예 7)에서와 같이, S/AI 9가 유일한 계면활성제일 때, 가장 낮은 테스트농도가, 이 경우에서는 0.031%, 글리포세이트 활성을 증가시키는데 가장 효과적이었으며, 농도가 이 수준을 넘어 증가하였을 때 성능이 저하되는 경향이 약간 있었다. T/Am 5가 유일한 계면활성제일 때 모든 농도, 0.016과 같은 낮은 농도에서 조차 글리포세이트 효능에 있어서 상당한 증가를 부여하였다. T/Am 5농도가 0.016%를 넘어 증가되었을 때 더 이상의 상당한 증가는 발견되지 않았다.

S/AI 9를 T/Am 5에 첨가하게 되면 T/Am 5하나만을 가지고 얻을 수 있는 것 이상의 글리포세이트 효능의 향상을 가져왔다. 이 연구에서, 향상은 높은 S/AI 9와 낮은 T/Am 5 농도의 조합을 제외한 모든 조합에서 관찰되었다.

T/Am 5에 S/AI 9를 첨가한 모든 경우에 S/AI 9 하나만의 약한 성능으로부터 예측될 수 있던 어떠한 반응보다도 더 큰 반응을 나타내었다. 이 연구는 따라서 S/AI 9와 T/Am 5의 상호 상승 작용을 확인시켜준다.

다음 표에 동일한 총 계면활성제농도에서의, S/AI 9와 T/Am 5의 1 : 1 조합과 S/AI 9 또는 T/Am 5중 어느 하나만을 사용한 것 사이의 비교를 나타낸다.

## 평균 재성장 후례쉬 중량(fresh weight)(g)

총 계면활성제 농도	T/Am 5 alone	1:1		S/AI 9 alone
		조합	률	
0.062	1.75	1.46	2.28	
0.125	1.72	1.18	2.31	
0.252	1.71	1.34	2.44	

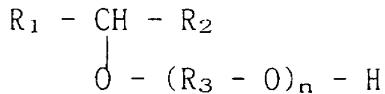
모든 경우에 있어서 후례쉬 중량감소는 같은 총 농도에서 각 계면활성제 하나를 사용할 때 보다 계면활성제들을 조합하여 사용할 때 더 크게 나타났다.

본 발명의 예시적인 구체예들이 상세하게 기술되었지만 이 밖의 여러가지 변형들이 가능하고 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않는 한도내에서 당업자들에 의하여 용이하게 이루어질 수 있을 것이다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

하기의 화학구조를 갖는 2차 알콜 계면활성제를 제초제 및 식물 성장조절제에 첨가하는 것을 포함하는, 엽면-살포(foliar-applied) 제초제 또는 식물성장 조절제의 강우밀착(rainfastness) 향상방법 :



여기에서  $R_1$ 과  $R_2$ 는 독립적으로 직쇄(straight chain) 또는 분지쇄(branched chain)인  $C_1$ 에서  $C_{28}$ 까지의 알킬기, 아릴기 또는 알킬아릴기이고,  $R_1$ 과  $R_2$ 에서 총탄소원자수는 7~30이며,  $R_3$ 기들은 독립적으로  $C_1$ 에서  $C_4$ 까지의 알킬렌 기들이고,  $n$ 은 3~30의 평균수이다.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 엽면-살포 제초제는 글리포세이트 또는 그것의 염 또는 그들의 혼합물로 이루어짐을 특징으로 하는 강우 밀착 향상방법.

## 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 알콜 계면활성제의 구조에서  $R_1$ 과  $R_2$  모두 총 7~30개의 탄소원자를 갖는 직쇄 알킬기들이고,  $R_3$ 기들은 에틸렌임을 특징으로 하는 강우밀착 향상 방법.

## 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 알콜 계면활성제의 구조에서  $n$ 은 7~14의 평균수임을 특징으로 하는 강우밀착 향상방법.

## 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 알콜 계면활성제의 구조에서  $n$ 은 9~12의 평균수임을 특징으로 하는 강우밀착 향상방법.

## 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 알콜 계면활성제는 각 말단을 제외한 사슬의 어느 위치에 에톡실화된 알콜기를 갖는  $C_{11-15}$ 의 가지나지 않은(unbranched) 알킬 사슬을 포함하고,  $n$ 은 9~12의 평균수임을 특징으로 하는 강우밀착 향상방법.

## 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 계면활성제는 0.05~2의 부피 퍼센트(Volume percent)농도로 분사용액에 첨가됨을 특징으로 하는 강우밀착 향상방법.

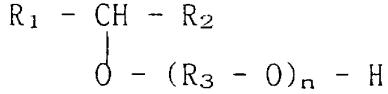
## 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 계면활성제는 0.1~1의 부피퍼센트농도로 분사용액에 첨가됨을 특징으로 하는 강우밀착 향상방법.

## 청구항 9

하기 (a),(b),(c)로 이루어지는 저장안정성이 있는 액상 또는 건상의 농업적으로 허용가능한 농축조성을 :

- (a) 글리포세이트 또는 그것의 한개 이상의 염들 또는 그들의 혼합물들;
- (b) 하기의 화학구조를 갖는 한개 이상의 2차 알콜 계면활성제;



여기에서  $R_1$ 과  $R_2$ 는 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄인  $C_1$ 에서  $C_{28}$ 까지의 알킬기, 아릴기 또는 알킬아릴기이고,  $R_1$ 과  $R_2$ 에서 총탄소원자수는 7~30이며,  $R_3$ 기들은 독립적으로  $C_1$ 에서  $C_4$ 까지의 알킬렌기들이고,  $n$ 은 3~30의 평균수이다 :

- (c) 한개 이상의 이밖의 계면활성제들.

## 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 알콜 계면활성제의 구조에서  $R_1$ 과  $R_2$ 는 모두 총 7~30개의 탄소원자를 갖는 직쇄 알킬기들이고,  $R_3$ 기들은 에틸렌임을 특징으로 하는 조성물.

## 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 알콜 계면활성제의 구조에서  $n$ 은 7~14의 평균수임을 특징으로 하는 조성물.

## 청구항 12

제10항에 있어서, 상기 알콜 계면활성제의 구조에서  $n$ 은 9~12의 평균수임을 특징으로 하는 조성물.

## 청구항 13

제9항에 있어서, 상기 알콜 계면활성제는 각 말단을 제외한 사슬의 어느 위치에 에톡실화된 알콜기를 갖는

C<sub>11-15</sub>의 가지나지 않은(unbranched) 알킬사슬을 포함하고. n은 9~12의 평균수임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 14

제9항에 있어서, 2차 알콜계면활성제이외의 한개 이상의 계면활성제(들)은 알킬모노글리코사이드류, 알킬풀리글리코사이드류, 슈크로스 알킬에스테르류, 3차 및 4차 알킬아민 알콕실레이트류, 비(non)-알콕실화 3차 및 4차 알킬아민류, 알킬아민 옥사이드류 및 알킬베타인류로 이루어진 군으로 부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 상기 알콜 계면활성제와 아민 1몰당 2~10몰의 에틸렌옥사이드를 갖는 3차 알킬아민 계면활성제로 이루어짐을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 16

제13항에 있어서, 상기 3차 알킬아민 계면활성제는 아민 1몰당 2~5몰의 에틸 렌옥사이드를 갖는 코코아민 또는 탈로우아민임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 17

제13항에 있어서, 상기 알콜계면활성제와 아민 1몰당 2~10몰의 에틸렌 옥사이드를 갖는 4차알킬아민 계면활성제로 이루어짐을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 4차 알킬아민 계면활성제는 아민 1몰당 2~5몰의 에틸렌옥사이드를 갖는 코코아민 또는 탈로우아민임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 19

제9항에 있어서, 5~40 중량% 범위의 글리포세이트 산 당량 농도(equivalent loading)를 갖는 수상의 농축제제임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 20

제9항에 있어서, 10~75중량% 범위의 글리포세이트 산 당량 농도를 갖는 건상의 농축 조성물임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 40~70 중량% 범위의 글리포세이트 산 당량 농도를 갖는 수용성 과립제제임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 22

제16항 또는 제18항에 있어서, 글리포세이트 산 당량에 대한 상기 알콜 계면활성제의 중량비는 1 : 20에서 1 : 1의 범위임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 23

제16항 또는 제18항에 있어서, 글리포세이트 산 당량에 대한 상기 알콜 계면활성제의 중량비는 1 : 12에서 1 : 2의 범위임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 24

제16항 또는 제18항에 있어서, 글리포세이트 산 당량에 대한 상기 알콜 계면활성제의 중량비는 1 : 6에서 1 : 3의 범위임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 25

제16항 또는 제18항에 있어서, 상기 3차 또는 4차 알킬아민 계면활성제에 대한 상기 알콜 계면활성제의 중량비는 1 : 20에서 5 : 1의 범위임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 26

제16항 또는 제18항에 있어서, 상기 3차 또는 4차 알킬아민 계면활성제에 대한 상기 알콜 계면활성제의 중량비는 1 : 10에서 2 : 1의 범위임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 27

제16항 또는 제18항에 있어서, 상기 3차 또는 4차 알킬아민 계면활성제에 대한 상기 알콜계면활성제의 중량비는 1 : 5에서 1 : 1의 범위임을 특징으로 하는 조성물.

#### 청구항 28

하기 (a),(b),(c)로 이루어지는 저장 안정성이 있는 수상의 농축 제초제조성물 :

(a) 글리포세이트의 암모늄염의 형태로된 최소한 240g/l의 글리포세이트산 당량,

여기에서 글리포세이트 음이온에 대한 암모늄 양이온의 몰분율은 1 : 1에서 2 : 1의 범위이다.

(b) 2차 알콜 1몰당 평균 9몰의 에틸렌 옥사이드를 갖는 에톡실화  $C_{11-15}$  2차 알콜 계면활성제;

및 (c) 아민 1몰당 5몰의 에틸렌 옥사이드를 갖는 에톡실화 3차 코코아민 또는 탈로우아민 계면활성제;

여기에서 2차 알콜과 코코아민 또는 탈로우아민 계면활성제의 총중량에 대하여, 산당량 중량(acid equivalent weight)으로 표현되는 글리포세이트의 비율은, 4 : 1에서 1.5 : 1의 범위이고. 코코아민 또는 탈로우아민 계면활성제에 대한 2차 알콜 계면활성제의 중량/중량 비율은 5 : 1에서 1 : 1의 범위이다.

### 청구항 29

하기 (a), (b) 단계로 이루어진 잡초 억제방법 :

(a) 제36항의 조성물을 분사 탱크내에서 물로 용해 또는 희석시켜 분사 용액을 만드는 단계 ;

(b) 상기 잡초의 엽면에 분사용액을 분사방식으로 적용하는 단계;

상기 방법은 비가오지 않을때 우수한 조절을 제공하고, 제제살포직후에 비가 올 경우에도 그 조절이 허용할 수 없을 정도로 감소하지는 않는다.

### 청구항 30

하기 (a), (b) 단계로 이루어지는 잡초 억제방법 :

(a) 제34항 또는 제46항의 조성물을 분사 탱크내에서 물로 용해 또는 희석시켜 분사용액을 만드는 단계 ;

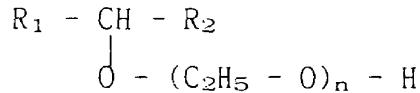
(b) 분사용액을 상기 잡초의 엽면에 분사 방식으로 적용하는 단계 ;

상기 방법은, 비가오지 않을때, 적용되는 글리포세이트 산당량 비율이 상기 2차 알콜계면활성제가 함유되지 않은 점만이 다른 유사한 조성물을 사용할때 요구되는 비율보다 적어도 25% 낮은 경우에도 우수한 조절을 제공한다.

### 청구항 31

하기 (a), (b) 물질로 이루어지는, 글리포세이트 제초제의 효능을 향상시키기 위한 계면활성제조성물.

(a) 하기 화학구조를 갖는 에톡실화 2차 알콜 계면활성제 :



여기에서  $R_1$ 과  $R_2$ 는 독립적으로 직쇄 알킬기들이고,  $R_1$ 과  $R_2$ 에서 총 탄소원자수는 10~20이며,  $n$ 은 7~14의 평균수이다 :

(b) 알킬 사슬의 평균길이가 10~20탄소수이고, 아민 1몰당 에틸렌옥사이드의 평균몰수가 2~20인 에톡실화 알킬아민 계면활성제;

여기에서 상기 알킬아민 계면활성제는 3차 알킬아민류, 4차 알킬아민류 및 알킬아민 옥사이드류로 이루어진 군으로부터 선택된다.

### 청구항 32

하기 (a), (b) 단계로 이루어지는 잡초 억제방법 :

(a) 제31항의 조성물과 글리포세이트 제초제의 혼합물을 분사탱크내에서 물로 용해하거나 희석하여 분사 용액을 만드는 단계;

(b) 분사용액을 분사방식으로 상기 잡초의 엽면에 적용하는 단계.