



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

(45) 공고일자 2010년09월20일  
 (11) 등록번호 10-0983437  
 (24) 등록일자 2010년09월14일

(51) Int. Cl.  
*A01N 25/30* (2006.01) *A01N 31/02* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2004-7017042  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월24일  
 심사청구일자 2008년03월12일  
 (85) 번역문제출일자 2004년10월22일  
 (65) 공개번호 10-2005-0003385  
 (43) 공개일자 2005년01월10일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2003/004276  
 (87) 국제공개번호 WO 2003/090531  
 국제공개일자 2003년11월06일  
 (30) 우선권주장  
 10218316.3 2002년04월24일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 W0200177276 A1\*  
 JP평성08333204 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**바스프 에스이**  
 독일 데-67056 루트빅샤펜  
 (72) 발명자  
**베르가우스, 라이너**  
 독일 67346 스파이어 로트켈헨벡 25  
**슈미트, 오스카르**  
 독일 67105 쉬퍼스타트 그라이펜가쎄 15  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**장수길, 김영**

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 최영희

**(54) 농업기술 분야에서의 아췌반트로서 특정 알콜알콕실레이트의 용도**

**(57) 요약**

본 발명은 농업기술 분야에 있어서의 활성 개선 아췌반트로서 특정한 양친매성 알콕실레이트의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상응하는 농업기술제에 관한 것이기도 하다. 이러한 알콕실레이트의 첨가는 식물에 의한 활성 성분의 흡수가 가속화되도록 할 수 있다. 사용되는 알콕실레이트는 2-프로필헵탄올, C<sub>13</sub>-옥소 알콜 및 C<sub>10</sub>-옥소 알콜과 같은 분지 알콜을 기재로 한다.

(72) 발명자

**퀵레, 하랄트**

독일 67273 보벤하임 암 뷔셀 13

**스티를, 라인하르트**

독일 67251 프라인샤임 얀스트라쎄 8

**바그너, 노르베르트**

독일 67112 무터스타트 프란켄스트라쎄 6

**클링겔회퍼, 파울**

독일 68165 만하임 프리드리히스플라쯔 15

---

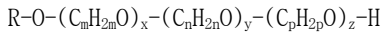
**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 1종 이상의 식물 처리용 활성 성분 및

(b) 식물 처리시의 아췌반트로서 1종 이상의 하기 화학식 (I)의 알콕실화된 2-프로필헵탄올을 포함하는 식물 처리용 조성물.

<화학식 I>



상기 식에서,

R은 2-프로필헵틸이고,

m, n, p는 서로 독립적으로 2 또는 3의 정수이며,

x + y + z는 1 내지 100의 값을 갖는다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, m = 2이고 x의 값이 0 초과이며 z = 0인 조성물.

**청구항 3**

제2항에 있어서, y가 0인 조성물.

**청구항 4**

제2항에 있어서, y가 0이고 x가 3 내지 10의 값인 조성물.

**청구항 5**

제2항에 있어서, n이 3이고 y의 값이 0 초과인 조성물.

**청구항 6**

제5항에 있어서, x:y의 비율이 1:1 내지 4:1인 조성물.

**청구항 7**

제5항에 있어서, x:y의 비율이 1.5:1 내지 3:1인 조성물.

**청구항 8**

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, x의 값이 4 내지 10인 조성물.

**청구항 9**

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, y의 값이 2 내지 5인 조성물.

**청구항 10**

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 전체 x 및 y의 값이 6 내지 15인 조성물.

**청구항 11**

제5항에 있어서, x의 값이 4 내지 10이고, y의 값이 2 내지 5이고, x:y의 비율이 1.5:1 내지 3:1이고, 전체 x 및 y의 값이 6 내지 15인 조성물.

**청구항 12**

제1항에 있어서, m이 2이고, n이 3이고, p가 2이며, x, y 및 z의 값이 각각 0 초과인 조성물.

**청구항 13**

제1항에 있어서, m이 3이고, n이 2이고, x 및 y의 값이 각각 0 초과이고, z가 0인 조성물.

**청구항 14**

제13항에 있어서, x:y의 비율이 1:10 내지 3:1인 조성물.

**청구항 15**

제13항에 있어서, x:y의 비율이 1.5:1 내지 1:6인 조성물.

**청구항 16**

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, x의 값이 1 내지 4인 조성물.

**청구항 17**

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, y의 값이 4 내지 10인 조성물.

**청구항 18**

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 전체 x 및 y의 값이 5 내지 14인 조성물.

**청구항 19**

제13항에 있어서, x의 값이 1 내지 4이고, y의 값이 4 내지 10이고, x:y의 비율이 1.5:1 내지 1:6이고, 전체 x 및 y의 값이 5 내지 14인 조성물.

**청구항 20**

제1항 내지 제7항, 제11항 내지 제15항 및 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 알콕실화된 2-프로필헵탄올의 양이 조성물 총 중량을 기준으로 5 중량% 초과인 조성물.

**청구항 21**

제1항 내지 제7항, 제11항 내지 제15항 및 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 알콕실화된 2-프로필헵탄올의 양이 조성물 총 중량을 기준으로 10 중량% 초과인 조성물.

**청구항 22**

제1항 내지 제7항, 제11항 내지 제15항 및 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 식물 처리용 활성 성분이 벤타존, 트리토솔푸론, 펜프로피모르프, 에폭시코나졸, 크레스옥심-메틸, 피라클로스트로빈, 디메토모르프 및 메트코나졸에서 선택된 것인 조성물.

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

명세서

- [0001] 본 발명은 특히 작물 보호 분야에서 농업기술적으로 사용하기 위한 상승작용성 아췌반트로서 특정 양친매성 알콜 알콕실레이트의 용도에 관한 것이다. 적합한 농업기술 조성물도 기재하였다.
- [0002] 활성 성분을 산업적으로 생산하고 사용한다는 관점에서 중요한 요소는 활성 성분의 성질을 최적화하는 것 뿐만 아니라 효능있는 조성물을 개발하는 것이다. 우수한 제제 또는 활성 성분(들)은 생물활성, 독성, 환경에 미칠 수 있는 영향 및 비용 등과 같이 일부는 서로 상반되는 성질 사이에서 이상적으로 균형이 잡혀야 한다. 또한, 조성물의 저장 기간 및 사용자의 편의도 주로 상기 제제에 의해서 결정된다.
- [0003] 농업기술 조성물의 활성에 특히 중요한 측면은 식물에 의한 활성 성분의 효과적 흡수에 있다. 흡수가 있을 통해 일어나는 경우, 사용된 활성 성분, 예를 들어 체초제가 우선 잎의 왁스상 큐티클(waxy cuticle)에 침투한 후에 그 큐티클을 통해 그의 아래쪽 조직 중의 실제 작용 부위로 확산되어야 하는 복잡한 수송 과정이 일어난다.
- [0004] 활성 개선을 위한 특정 보조제를 제제에 첨가하는 것은 통상적으로 공지된 농업기술 관행이다. 이는 제제 중 활성 성분의 양을 감소시키면서도 제제의 활성은 유지되도록 할 수 있기 때문에 비용을 가능한 한 낮게 하면서 이에 뒤따르는 어떠한 공식적인 규제에도 허용될 수 있다는 이점이 있다. 보조제 첨가 없이 특정 활성 성분을 처리한 경우에는 불충분한 성공을 거두었던 식물이 특정 보조제를 첨가한 경우에는 사실상 성공적으로 처리될 수 있기 때문에 각 경우에서의 작용 스펙트럼을 확장시킬 수도 있다. 또한, 환경 여건이 유리하지 않은 각 경우에 있어서도 적합한 제제에 의해 성능이 증가될 수 있다. 따라서, 여러가지 활성 성분들이 제제 중에서 서로와 상용성이지 않은 현상도 피할 수 있다.
- [0005] 이러한 보조제는 일반적으로 아췌반트라고 일컬어지기도 한다. 이들은 종종 표면-활성 화합물 또는 염과 유사한 화합물의 형태를 취한다. 이들은 그의 작용 방식에 따라 대략적으로 개질제, 작용제(actuator), 비료 및 pH 완충액으로 분류될 수 있다.
- [0006] 개질제는 제제의 습윤성, 점착성 및 산포성에 영향을 준다. 작용제는 식물의 왁스상 큐티클을 파괴하여 단기

(수 분) 및 장기 (수 시간) 모두에 있어서 큐티클로의 활성 성분 침투를 개선시킨다. 황산암모늄, 질산암모늄 또는 우레아 등과 같은 비료는 활성 성분의 흡수도 및 용해도를 개선시키고 활성 성분의 길항 거동을 감소시킬 수 있다. pH 완충액은 통상적으로 제제의 pH를 최적화시키는데 사용된다.

- [0007] 않으로의 활성 성분 흡수와 관련하여, 표면-활성 물질은 개질제 및 작용제로 작용할 수 있다. 통상적으로, 적합한 표면-활성 물질은 액체의 표면 장력을 감소시킴으로써 잎에 대한 그의 유효 접촉 면적을 증가시킬 수 있다고 여겨진다. 또한, 표면-활성 물질은 상큐티클 왁스(epicuticular wax)를 용해시키거나 파괴할 수 있어서, 활성 성분의 흡수를 용이하게 한다. 추가로, 몇몇 표면-활성 물질은 제제 중 활성 성분의 용해도를 개선시킬 수도 있으며, 이로써 결정화를 피하거나 적어도 지연시킬 수 있다. 마지막으로, 일부 경우에는 이들이 수분을 보유함으로써 활성 성분의 흡수에 영향을 미칠 수도 있다.
- [0008] 농업기술적 시용을 위한 계면활성제형 아췌반트는 수많은 방법으로 개발되어 왔다. 이들은 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 물질의 군으로 분류될 수 있다.
- [0009] 통상적으로 활성화 아췌반트로 사용되어 온 물질들은 석유-기체의 오일이다. 더욱 최근에는, 예컨대 대두, 해바라기 및 코코넛의 종자 추출물, 천연 오일 및 이들의 유도체도 이용되고 있다.
- [0010] 통상적으로 작용제로서 사용되는 합성 표면-활성 물질은 무엇보다도 알콜, 알킬페놀 또는 알킬아민과의 폴리옥시에틸렌 축합물 형태를 취하면서 HLB 값이 8 내지 13의 범위이다. 이와 관련하여, 예를 들어 WO 00/42847은 농업기술 살생물 제제의 활성을 증가시키기 위한 특별한 선형 알콜 알콕실레이트의 사용을 언급하고 있다. EP-A 0 356 812는 음이온성 계면활성제 뿐만이 아니라 비이온성 계면활성제까지도 포함한다고 하는 아췌반트를 기재하고 있다. 적합하다고 고려되는 비이온성 계면활성제는 폴리알콕실화된 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-알킬 에테르이다.
- [0011] 그러나, 알콜 알콕실레이트는 광범위한 스펙트럼을 갖는다. 이들은 주로 클리너 및 세정제, 금속가공 산업, 직물의 생산 및 가공, 가죽 산업, 제지, 인쇄 산업, 전기도금 산업 및 사진 산업, 수처리, 제약 제제, 수의용 제제 및 작물 보호 제제 또는 중합체 생산 및 중합체 가공 산업에서 계면활성제로서 사용된다. 특히, 알콜 잔기의 구조 및 몇몇 경우에는 알콕실레이트 잔기의 구조가 알콕실레이트의 성질에 영향을 미치기 때문에 상기 언급한 분야에서 여러가지 기술적 효과가 개발될 수 있다. 이러한 효과로는 습윤성, 산포성, 침투성, 접착성, 필름 형성성, 상용성 개선 성질, 유동(drift) 제어성 및 소포성 등이 있다.
- [0012] 따라서, 예를 들어 WO 01/77276, US-A 6,057,284 및 US-A 5,661,121은 발포 감소 계면활성제로서의 특정 알콜 알콕실레이트에 대해 기재하고 있다. 이들 계면활성제는 알콜 잔기가 분지된 블록 알콕실레이트이다.
- [0013] 본 발명의 목적은 분지 알콜 기체의 이러한 알콕실레이트에 대한 추가 용도를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명자들은 아췌반트로서 알콕실레이트를 사용하고 이러한 알콕실레이트를 포함하는 농업기술 조성물을 제공함으로써 상기 목적이 달성된다는 것을 알아냈다.
- [0015] 따라서, 본 발명은 식물 처리시의 아췌반트로서 1종 이상의 알콕실화된 분지 알콜의 용도를 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명에 따라 사용되는 알콕실레이트는 아췌반트 성질, 특히 상승작용 성질을 갖는다. 따라서, 이러한 알콕실레이트의 첨가는 활성 성분으로 처리한 식물이 상기 활성 성분을 흡수하는 것을 가속화시킬 수 있다. 1종 이상의 활성 성분으로 식물을 처리하는 경우에 있어서 아췌반트 작용으로 인한 측면은 특히 다음과 같다:
- [0017] -비교에 따르면, 소정 시용 비율에서 활성 성분의 활성이 더 높음,
- [0018] -비교에 따르면, 소정 효과를 위한 시용 비율이 더 낮음,
- [0019] -비교에 따르면, 식물에 의한 활성 성분의 흡수, 특히 잎을 통한 흡수가 더 양호하기 때문에, 발아후(post-emergence) 처리, 특히 식물의 분무 처리에 유리함.
- [0020] 본 발명에 따른 용도는 특히 식물 경작, 농업 및 원예업을 목표로 한다. 특히, 원치않는 식물 성장을 제어하려는 의도이다.
- [0021] 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 알콕실레이트를 적합한 양으로 사용하는, 상기 의도한 용도에 상응하는 식물 처리 방법에 관한 것이기도 하다.
- [0022] 특별한 이점은 특히 알리움 세파(*Allium cepa*), 아나나스 코모수스(*Ananas comosus*), 아라키스 하이포개아(*Arachis hypogaea*), 아스파라거스 오피시날리스(*Asparagus officinalis*), 베타 불가리스 종 알티씨마(*Beta vulgaris spec. altissima*), 베타 불가리스 종 라파(*Beta vulgaris spec. rapa*), 브라씨카 나푸스 바르. 나푸

스(*Brassica napus var. napus*), 브라씨카 나푸스 바르. 나포브라씨카(*Brassica napus var. napobrassica*), 브라씨카 라파 바르. 실베스트리스(*Brassica rapa var. silvestris*), 카멜리아 시넨시스(*Camellia sinensis*), 카르타무스 틴크토리우스(*Carthamus tinctorius*), 카리아 일리노이넨시스(*Carya illinoensis*), 시트루스 리몬(*Citrus limon*), 시트루스 시넨시스(*Citrus sinensis*), 코페아 아라비카(*Coffea arabica*) (코페아 카네포라(*Coffea canephora*)), 코페아 리베리카(*Coffea liberica*), 쿠쿠미스 사티부스(*Cucumis sativus*), 시노돈 다크틸론(*Cynodon dactylon*), 다우쿠스 카로타(*Daucus carota*), 엘레이크스 구이넨시스(*Elaeis guineensis*), 프라가리아 베스카(*Fragaria vesca*), 글리신 막스(*Glycine max*), 고씨피움 히르수툼(*Gossypium hirsutum*), (고씨피움 아르보레움(*Gossypium arboreum*), 고씨피움 헤르바세움(*Gossypium herbaceum*), 고씨피움 비티폴리움(*Gossypium vitifolium*)), 헬리안투스 안누스(*Helianthus annuus*), 헤베아 브라질리엔시스(*Hevea brasiliensis*), 호르데움 불가레(*Hordeum vulgare*), 후물루스 루풀루스(*Humulus lupulus*), 이포모에아 바타타스(*Ipomoea batatas*), 유글란스 레기아(*Juglans regia*), 렌스 쿨리나리스(*Lens culinaris*), 리눔 우시타티씨뭉(*Linum usitatissimum*), 리코페르시콘 리코페르시쿰(*Lycopersicon lycopersicum*), 말루스 종(*Malus spec.*), 마니호트 에스쿨렌타(*Manihot esculenta*), 메디카고 사티바(*Medicago sativa*), 무사 종(*Musa spec.*), 니코티아나 타바쿰(*Nicotiana tabacum*) (니코티아나 루스티카(*N. rustica*)), 올레아 유로파에아(*Olea europaea*), 오리자 사티바(*Oryza sativa*), 파세올루스 루나투스(*Phaseolus lunatus*), 파세올루스 불가리스(*Phaseolus vulgaris*), 피세아 아비에스(*Picea abies*), 피누스 종(*Pinus spec.*), 피숨 사티붐(*Pisum sativum*), 프루누스 아비움(*Prunus avium*), 프루누스 페르시카(*Prunus persica*), 피루스 콤무니스(*Pyrus communis*), 리베스 실베스트레(*Ribes sylvestre*), 리시누스 콤무니스(*Ricinus communis*), 사카룸 오피시나룸(*Saccharum officinarum*), 세칼레 세레알레(*Secale cereale*), 솔라눔 투베로숨(*Solanum tuberosum*), 소르굼 비콜로르(*Sorghum bicolor*) (소르굼 불가레(*s. vulgare*)), 테오브로마 카카오(*Theobroma cacao*), 트리폴리움 프라텐세(*Trifolium pratense*), 트리티쿰 에스티붐(*Triticum aestivum*), 트리티쿰 두룸(*Triticum durum*), 비시아 파바(*Vicia faba*), 비티스 비니페라(*Vitis vinifera*), 제아 마이스(*Zea mays*)의 생산시에 달성된다.

- [0023] 또한, 본 발명에 따라 사용되는 알콕실레이트는 제조제의 작용에 내성이 있는 작물에 사용될 수도 있다. 이러한 작물은 예를 들어 품종개량 및 또한 재조합 방법에 의해 수득될 수 있다.
- [0024] 사용되는 알콕실레이트의 적어도 일부는 그 자체가 공지되어 있는 것이다. 예를 들어 WO 01/77276 및 US 6,057,284 또는 EP 0 906 150은 적합한 알콕실레이트를 기재하고 있다. 이들 간행물에서 이러한 알콕실레이트에 대한 기재는 본원에서 명백하게 언급하고 있으며, 따라서 그에 개시된 알콕실레이트 그 자체 및 또한 이들의 제조법이 본 명세서에 도입된다.
- [0025] 일반적으로, 본 발명에 따라 사용되는 알콜 알콕실레이트의 알콜 잔기는 탄소 원자수 5 내지 30개, 바람직하게는 8 내지 20개, 특히 10 내지 13개의 그 자체가 공지된 알콜 또는 알콜 혼합물을 기재로 한다. 탄소 원자수가 대략 8 내지 20개인 지방 알콜이 특히 언급되어야 한다. 공지된 바와 같이, 이들 지방 알콜의 많은 것들은 비이온성 및 음이온성 계면활성제의 제조에 사용되며, 이 공정의 종료시에는 알콜을 예를 들어 알콕실화 또는 글리코시드화 등을 통해 적합하게 관능화시킨다.
- [0026] 사용되는 알콕실레이트의 알콜 잔기는 분지된 것이다. 따라서, 알콜 잔기의 주쇄는 일반적으로 분지가 1 내지 4개이며, 또한 분지 정도가 더 높거나 더 낮은 알콜이 다른 알콜 알콕실레이트들과의 혼합물로 존재하는 경우에 이 혼합물의 평균 분지 수가 상기 언급한 범위 내에 있는 한은 이러한 알콜도 사용할 수 있다.
- [0027] 일반적으로, 분지의 탄소 원자수는 서로 독립적으로 1 내지 10개, 바람직하게는 1 내지 6개, 특히 1 내지 4개이다. 특별한 분지는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필기이다.
- [0028] 따라서, 한 실시양태에 따르면 알콕실레이트의 기재가 되는 알콜 잔기는 평균 2개 이상의 말단 메틸기를 갖는다.
- [0029] 적합한 알콜 및 특히 지방 알콜은 예를 들어 필요하거나 원한다면 글리세리드 및 지방산의 가수분해, 에스테르 교환 및(또는) 수소첨가를 통해 얻음으로써 천연 공급원으로부터 수득할 수도 있고 예를 들어 탄소 원자수가 더 적은 출발 물질로부터 조립하는 합성 경로에 의해 수득할 수도 있다. 따라서, 예를 들어 SHOP 공정 (Shell Higher Olefin Process)은 에텐으로부터 출발하여, 계면활성제 제조를 위한 추가 가공에 적합한 수많은 탄소 원자를 갖는 올레핀 분획물을 제공한다. 올레핀을 관능화시켜 상응하는 알콜을 형성하는 공정은, 예를 들어 수소 포르밀첨가 및 수소첨가에 의해 수행된다.
- [0030] 또한, 적합한 알콜 생성을 위한 추가 가공에 적합한 수많은 탄소 원자를 갖는 올레핀은 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-알켄, 특히 프로펜

또는 부텐 또는 이들의 혼합물을 올리고머화시켜 수득할 수도 있다.

- [0031] 또한, 저급 올레핀을 불균일 산성 촉매, 예컨대 지지된 인산에 의해 올리고머화시킨 후에 관능화시켜 알콜을 생성할 수도 있다.
- [0032] 분지 알콜이 생성되도록 합성할 수 있는 일반적인 방법은 예를 들어 알데히드 또는 케톤과 그리냐르(Grignard) 시약의 반응 (그리냐르 합성)이다. 그리냐르 시약 대신에 더 높은 반응성에 의해 구별되는 아릴리튬 또는 알킬리튬 화합물을 사용할 수도 있다. 또한, 분지 알콜은 당업자에게 공지된 반응 조건하에서의 알돌 축합에 의해 수득할 수도 있다.
- [0033] 알콕실화는 일반적으로 2 내지 15개, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 적합한 알킬렌 옥시드와의 반응 결과이다. 특히, 이와 관련하여서는 다음을 언급할 수 있다: 에틸렌 옥시드 (EO), 프로필렌 옥시드 (PO), 부틸렌 옥시드(BO), 펜틸렌 옥시드 (PeO) 및 헥실렌 옥시드 (HO).
- [0034] 사용되는 알콜 알콕실레이트의 한 유형은 한가지 유형의 알킬렌 옥시드를 기재로 한다.
- [0035] 사용되는 추가 유형의 알콜 알콕실레이트는 2종 이상 상이한 유형의 알킬렌 옥시드를 기재로 한다. 이와 관련하여서는 블록으로서 한가지 유형의 알킬렌 옥시드 단위 여러개를 배열하여, 각각이 동일한 알킬렌 옥시드 단위 여러개에 의해 형성된 2종 이상의 상이한 알킬렌 옥시드 블록을 생성하는 것이 바람직하다. 이러한 블록 알콕실레이트가 사용되는 경우, 상기 알킬렌 옥시드 잔기는 3개, 특히 2개의 블록으로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0036] 한 측면에 따라서, 본 발명에 따라 사용되는 알콜 알콕실레이트는 에톡실화된 것이거나 1개 이상의 에틸렌 옥시드 블록을 보유하는 것이 바람직하다. 추가의 측면에 따라서, 에틸렌 옥시드 블록은 특히 프로필렌 옥시드 블록 또는 펜틸렌 옥시드 블록과 조합된다.
- [0037] 각각의 알콕실화 정도는 반응에 선택된 알킬렌 옥시드(들)의 양과 반응 조건의 함수이다. 상기 반응으로 인한 알콜 알콕실레이트의 알킬렌 옥시드 단위 수는 다양하기 때문에 이것은 일반적으로 통계적 평균치이다.
- [0038] 알콕실화 정도, 즉 본 발명에 따라 사용되는 알콜 알콕실레이트의 폴리에테르 쇠의 평균 쇠 길이는 알콜과 알킬렌 옥시드의 몰비에 의해 결정될 수 있다. 바람직한 알콜 알콕실레이트는 대략 1 내지 100개, 바람직하게는 대략 2 내지 15개, 특히 3 내지 12개, 주로 4 내지 12개, 특히 5 내지 12개의 알킬렌 옥시드 단위를 갖는다.
- [0039] 알콜 또는 알콜 혼합물을 알콜 또는 알콜 혼합물과 알킬렌 옥시드(들)과의 반응에 통상적으로 사용되는 장치에서 당업자에게 공지된 통상의 방법에 의해 알킬렌 옥시드(들)과 반응시킨다.
- [0040] 알콕실화는 강염기, 예컨대 알칼리 금속 수산화물 및 알칼리 토금속 수산화물, 브뢴스테드산 또는 루이스산, 예컨대  $AlCl_3$ ,  $BF_3$  등에 의해 촉매될 수 있다. 좁은 분포의 알콜 옥실레이트를 위해서는 촉매, 예컨대 히드로탈시트 또는 DMC가 사용될 수 있다.
- [0041] 알콕실화는 대략 80 내지 250°C, 바람직하게는 대략 100 내지 220°C의 온도 범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 압력 범위는 대기압 내지 600 bar인 것이 바람직하다. 원한다면, 알킬렌 옥시드는 불활성 기체의 혼합물, 예를 들어 불활성 기체 대략 5 내지 60%의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0042] 따라서, 사용되는 알콕실화된 분지 알콜은 특히 하기 화학식 (I)의 알콜 알콕실레이트 중에서 선택되는데, 화학식 (I)의 알콜 알콕실레이트의 실시양태는 앞서 기술한 내용을 고려한 것이다:

**화학식 I**

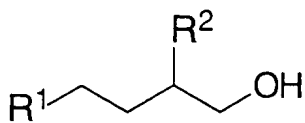
- [0043]  $R-O-(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_y-(C_pH_{2p}O)_z-H$
- [0044] 상기 식에서,
- [0045] R은 분지된  $C_5-C_{30}$ -알킬이고,
- [0046] m, n, p는 서로 독립적으로 2 내지 16의 정수, 바람직하게는 2, 3, 4 또는 5이며,
- [0047]  $x + y + z$ 는 1 내지 100의 값을 갖는다.
- [0048] 특별한 실시양태에서,  $m = 2$ 이고 x의 값이 0 초과인 화학식 (I)의 알콜 알콕실레이트가 사용된다. 이들은 EO형의 알콜 알콕실레이트이고, 주로 알콜 에톡실레이트 ( $m = 2; x > 0; y, z = 0$ ) 및 알콜 잔기에 EO 블록이 결합된 알콜 알콕실레이트 ( $m = 2; x > 0; y$  및(또는)  $z > 0$ )을 포함한다. 알콜 잔기에 EO 블록이 결합된 알콜 알



콕실레이트 중에서 언급되어야 하는 물질은 주로 EO/PO 블록 알콕실레이트 ( $m = 2; x > 0; y > 0; n = 3; z = 0$ ), EO/PeO 블록 알콕실레이트 ( $m = 2; x > 0; y > 0; n = 5; z = 0$ ) 및 EO/PO/EO 블록 알콕실레이트 ( $m, p = 2; x, z > 0; y > 0; n = 3$ )이다.

- [0049] 바람직한 물질은 EO과 PO의 비율 ( $x:y$ )이 1:1 내지 4:1, 특히 1.5:1 내지 3:1인 EO/PO 블록 알콕실레이트이다. 이와 관련하여, 에톡실화 정도 ( $x$ 의 값)는 일반적으로 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 15, 특히 4 내지 10이고, 프로폭실화 정도 ( $y$ 의 값)는 일반적으로 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 8, 특히 2 내지 5이다. 전체 알콕실화 정도, 즉 전체 EO 및 PO 단위는 일반적으로 2 내지 40, 바람직하게는 3 내지 25, 특히 6 내지 15이다.
- [0050] EO와 PeO의 비율 ( $x:y$ )이 2:1 내지 25:1, 특히 4:1 내지 15:1인 EO/PeO 블록 알콕실레이트가 더욱 바람직하다. 이와 관련하여, 에톡실화 정도 ( $x$ 의 값)는 일반적으로 1 내지 50, 바람직하게는 4 내지 25, 특히 6 내지 15이고, 펜톡실화 정도 ( $y$ 의 값)는 일반적으로 0.5 내지 20, 바람직하게는 0.5 내지 4, 특히 0.5 내지 2이다. 전체 알콕실화 정도, 즉 전체 EO 및 PeO 단위는 일반적으로 1.5 내지 70, 바람직하게는 4.5 내지 29, 특히 6.5 내지 17이다.
- [0051] 추가의 특별한 실시양태에서, 화학식 (I)에서  $n = 2$ 이고  $x$  및  $y$ 의 값이 둘다 0 초과이며  $z = 0$ 인 알콜 알콕실레이트가 사용된다. 이들 알콜 알콕실레이트 역시 EO형의 형태를 취하지만, EO 블록이 말단 결합된 형태이다. 이들은 주로 PO/EO 블록 알콕실레이트 ( $n = 2; x > 0; y > 0; m = 3; z = 0$ ) 및 PeO/EO 블록 알콕실레이트 ( $n = 2; x > 0; y > 0; m = 5; z = 0$ )을 포함한다.
- [0052] 바람직한 PO/EO 블록 알콕실레이트는 PO와 EO 비율 ( $x:y$ )이 1:10 내지 3:1, 특히 1.5:1 내지 1:6이다. 이와 관련하여, 에톡실화 정도 ( $y$ 의 값)는 일반적으로 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 15, 특히 4 내지 10이고, 프로폭실화 정도 ( $x$ 의 값)는 일반적으로 0.5 내지 10, 바람직하게는 0.5 내지 6, 특히 1 내지 4이다. 전체 알콕실화 정도, 즉 전체 EO 및 PO 단위는 일반적으로 1.5 내지 30, 바람직하게는 2.5 내지 21, 특히 5 내지 14이다.
- [0053] PeO와 EO의 비율 ( $x:y$ )이 1:50 내지 1:3, 특히 1:25 내지 1:5인 PeO/EO 블록 알콕실레이트가 더욱 바람직하다. 이와 관련하여, 펜톡실화 정도 ( $x$ 의 값)는 일반적으로 0.5 내지 20, 바람직하게는 0.5 내지 4, 특히 0.5 내지 2이고, 에톡실화 정도 ( $y$ 의 값)는 일반적으로 3 내지 50, 바람직하게는 4 내지 25, 특히 5 내지 15이다. 전체 알콕실화 정도, 즉 전체 EO 및 PeO 단위는 일반적으로 3.5 내지 70, 바람직하게는 4.5 내지 45, 특히 5.5 내지 17이다.
- [0054] 추가의 특별한 실시양태에서, 화학식 (I)에서  $x, y$  및  $z$ 의 값이 모두 0 초과인 알콜 알콕실레이트가 사용된다. 이들은 주로 PeO/EO/PO 블록 알콕실레이트 ( $m = 5; x > 0; n = 2; y > 0; m = 3; z > 0$ )을 포함한다.
- [0055] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따라 사용되는 알콜 알콕실레이트는 주로 하기 화학식 (II)의  $\alpha$ -분지된 1급 알콜을 기제로 한다:

**화학식 II**



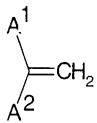
- [0056]
- [0057] 상기 식에서,  $R^1, R^2$ 는 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_{26}$ -알킬이다.
- [0058] 바람직하게는  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로  $C_1-C_6$ -알킬, 특히  $C_2-C_4$ -알킬이다.
- [0059] 2-프로필헥탄올을 기제로 하는 알콜 알콕실레이트가 매우 특히 바람직하다. 이들은, 특히 화학식 (I)에서 R이 2-프로필헥틸 라디칼인 알콜 알콕실레이트, 즉 화학식 (II)에서  $R^1$  및  $R^2$ 가 각각 n-프로필인 알콜 알콕실레이트를 포함한다.
- [0060] 이러한 알콜은 귀르베트(Guerbet) 알콜이라고도 지칭된다. 이들은 승온, 예를 들어 180 내지 300°C에서 수산화 칼륨과 같은 알칼리성 촉합제의 존재하에 상응하는 1급 알콜 (예를 들어  $R^{1,2}CH_2CH_2OH$ )의 이량체화를 통해 수득할 수 있다.

- [0061] 귀르베트 알콜을 기재로 하는 이러한 바람직한 실시양태를 목적으로 사용되는 알콕실레이트는 주로 E0형 알콕실레이트이다. 예특실화 정도가 1 내지 50, 바람직하게는 2 내지 20, 특히 대략 3 내지 10인 예특실레이트가 특히 바람직하다. 특히, 이 중에서도 상응하게 예특실화된 2-프로필헥탄올이 언급될 수 있다.
- [0062] 추가의 바람직한 실시양태에서, 사용되는 알콜 알콕실레이트는 C<sub>13</sub>-옥소 알콜을 기재로 한다.
- [0063] 일반적으로, 용어 "C<sub>13</sub>-옥소 알콜"은 주 성분이 1종 이상의 분지된 C<sub>13</sub>-알콜 (이소트리데칸올)에 의해 형성된 알콜 혼합물을 지칭한다. 이러한 C<sub>13</sub>-알콜로는 특히 테트라메틸노난올, 예컨대 2,4,6,8-테트라메틸-1-노난올 또는 3,4,6,8-테트라메틸-1-노난올 및 추가의 에틸디메틸노난올, 예컨대 5-에틸-4,7-디메틸-1-노난올 등이 있다.
- [0064] 일반적으로, 적합한 C<sub>13</sub>-알콜 혼합물은 수소포르밀첨가된 삼량체 부텐의 수소첨가에 의해 수득할 수 있다. 특히, 다음과 같이 진행시킬 수 있다:
- [0065] a) 부텐을 올리고머화에 적합한 촉매와 접촉시키고,
- [0066] b) 반응 혼합물로부터 C<sub>12</sub>-올레핀 분획물을 단리하고,
- [0067] c) C<sub>12</sub>-올레핀 분획물을 적합한 촉매의 존재하에 일산화탄소 및 수소와 반응시켜 수소포르밀첨가하고,
- [0068] d) 수소첨가한다.
- [0069] 유리한 C<sub>13</sub>-알콜 혼합물에는 할로젠이 본질적으로 존재하지 않으며, 즉 이들은 할로젠, 특히 염소를 3 중량ppm 미만, 특히 1 중량ppm 미만으로 함유한다.
- [0070] 부텐 삼량체화는 균일 또는 불균일 촉매를 사용하여 수행할 수 있다.
- [0071] 다이머졸(DIMERSOL) 공정 (문헌 [Revue de l'Institut Francais du Pétrole, vol. 37, No. 5, Sept./Oct. 1982, pp. 639ff] 참조)에서는 부텐을 전이 금속 유도체 및 유기금속 화합물을 포함하는 촉매 시스템 존재하에 균일상 올리고머화시킨다. 전형적인 촉매 시스템은 루이스산, 예컨대 AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub> 등과 조합된 Ni(0) 착물 또는 알킬알루미늄 할라이드와 조합된 Ni(II) 착물이다.
- [0072] 그러나, 니켈-함유 불균일 촉매를 사용하여 부텐을 그 자체가 공지된 방식으로 올리고머화하는 것도 가능하다 (공정 단계 a). 선택한 반응 조건에 따라, 부텐 이량체, 삼량체 및 더욱 고급의 올리고머가 여러 상대적인 양으로 수득된다. 본 발명의 목적상, 부텐 삼량체, 즉 C<sub>12</sub>-올레핀을 추가로 가공한다. 이소부텐 함량은 수소포르밀첨가/수소첨가 후에 수득될 C<sub>13</sub>-알콜 혼합물의 원하는 분지 정도에 따라 선택할 수 있다. 분지 정도가 상대적으로 낮을 수록 요구되는 이소부텐 함량이 상대적으로 낮고, 그 반대인 경우도 마찬가지이다. 예를 들어, C<sub>12</sub>-올레핀 분획물의 ISO 지수가 대략 1.9 내지 2.3이 되도록 하려면 선형 부텐을 우세하게 선택하는 것이 편리하고, 즉 일반적으로 사용되는 탄화수소 스트림이 부텐 분획물을 기준으로 이소부텐을 5 중량% 미만으로 함유해야 한다. 상기 부텐은 올리고머화 공정시에 희석제로서 작용하는 포화 C<sub>4</sub>-탄화수소 혼합물을 함유할 수 있다.
- [0073] 여러가지 구조의 니켈-함유 불균일 촉매를 사용할 수 있으며, 니켈 옥시드를 함유하는 촉매가 바람직하다. 문헌 [C. T. O'Connor et al., Catalysis Today, vol. 6 (1990), pp. 336-338]에 기재된 바와 같이 그 자체가 공지된 촉매가 적합하다.
- [0074] 일반적으로, 탄화수소 스트림 (바람직하게는 C<sub>4</sub>)은 부텐을 50 내지 100 중량%, 바람직하게는 60 내지 90 중량% 포함하고, 부탄을 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량% 포함한다. 부텐 분획물은 부텐 분획물을 기준으로 이소부텐을 5 중량% 미만, 특히 3 중량% 미만으로 함유한다. 부텐 분획물의 조성은 일반적으로 다음과 같다 (각 경우, 부텐 분획물을 기준으로 함):
- [0075] 1-부텐                                1 내지 50 중량%
- [0076] 시스-2-부텐                        1 내지 50 중량%
- [0077] 트랜스-2-부텐                    1 내지 99 중량%
- [0078] 이소부텐                                1 내지 5 중량%

- [0079] 출발 물질로는 FCC 설비 또는 스팀 크래커(steam cracker)로부터의 이소부텐-결핍 C<sub>4</sub> 분획물인 라피네이트 II로 공지된 것을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0080] 올리고머화 반응으로 수득한 물질로 출발한 C<sub>12</sub>-올레핀 분획물을 하나 이상의 분리 단계에서 단리한다 (공정 단계 b). 적합한 분리 장치는 당업자에게 공지된 통상의 기구이다. 이들로는 예를 들어 증류 컬럼, 예를 들어 원한다면 버블 캡, 체판, 체단, 밸브, 측면 채취기(side offtake) 등을 장착할 수 있는 단컬럼(tray column), 증발기, 예컨대 박막 증발기, 강하-경막 증발기, 와이퍼-블레이드 증발기, 삼보이(Sambay) 증발기 등 및 이들의 조합 등이 있다. C<sub>12</sub>-올레핀 분획물은 분별 증류를 통해 단리하는 것이 바람직하다.
- [0081] C<sub>12</sub>-올레핀 분획물의 ISO 지수는 평균 분지 수를 나타내고, 일반적으로는 1 내지 4, 바람직하게는 1.9 내지 2.3, 특히 2.0 내지 2.3이다. 예를 들어, ISO 지수는 C<sub>12</sub>-올레핀 분획물의 샘플을 수소첨가하여 도데칸을 수득하고, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 메틸기에 대한 신호 면적 및 전체 양성자에 대한 신호 면적을 구하고 이를 이용하여 평균 메틸기의 수를 결정함으로써 결정할 수 있다. ISO 지수는 평균 메틸기 수에서 2를 뺀 값이다.
- [0082] 본 발명에 따른 알콜 혼합물을 제조하기 위해, 단리된 C<sub>12</sub>-올레핀 분획물을 수소포르밀첨가하여 C<sub>13</sub>-알데히드를 수득 (공정 단계 c)한 후, 이들을 수소첨가하여 C<sub>13</sub>-알콜을 형성한다 (공정 단계 d). 알콜 혼합물의 제조는 단일 단계 또는 2개의 별개 반응 단계로 수행할 수 있다.
- [0083] 수소포르밀첨가 공정 및 적합한 촉매에 대한 개요는 문헌 [Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A 104 (1995), pp. 17-85]에서 찾을 수 있다.
- [0084] 수소포르밀첨가는 코발트 수소포르밀첨가 촉매의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 수소포르밀첨가 촉매의 양은 수소포르밀첨가할 올레핀의 양을 기준으로 하여 코발트 금속으로서 계산할 때 0.001 내지 0.5 중량%이다. 반응 온도는 일반적으로 약 100 내지 250°C, 바람직하게는 150 내지 210°C의 범위이다. 반응은 약 10 내지 650 bar의 초대기압(superatmospheric pressure)에서 수행할 수 있다. 수소포르밀첨가는 물의 존재하에 수행하는 것이 바람직하지만, 물 없이 수행할 수도 있다.
- [0085] 일반적으로, 일산화탄소 및 수소는 합성 기체라고 공지된 혼합물의 형태로 사용한다. 사용되는 합성 기체의 조성은 넓은 범위에 걸쳐 달라질 수 있다. 일산화탄소와 수소의 몰비는 일반적으로 대략 2.5:1 내지 1:2.5이다. 바람직한 비율은 약 1:1.5이다.
- [0086] 반응 매질 중에 균일하게 용해된 코발트 촉매는, 수소포르밀첨가 공정의 반응 생성물을 산성 수용액의 존재하에 산소 또는 공기로 처리하는 적합한 방식으로 수소포르밀첨가 생성물로부터 분리할 수 있다. 이는 산화에 의해 코발트 촉매를 파괴하여 코발트(II) 염을 제공한다. 코발트(II) 염은 수용성이고 수성상 내로 추출되며, 이를 분리해내어 수소포르밀첨가 공정으로 복귀시킬 수 있다.
- [0087] 원한다면, 수소포르밀첨가로 수득한 조 알데히드 또는 알데히드/알콜 혼합물을 당업자에게 공지된 통상의 방법에 따라 수소첨가 이전에 단리하고, 적절하다면 정제할 수 있다.
- [0088] 수소첨가를 위해서는, 수소포르밀첨가로 수득한 반응 혼합물을 수소첨가 촉매의 존재하에 수소와 반응시킨다.
- [0089] 일반적으로, 적합한 수소첨가 촉매는 전이 금속, 예컨대 Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru 등이거나 이들의 혼합물인데, 이들은 활성 목탄, 산화알루미늄, 구조토(kieselguhr) 등과 같은 지지체에 적용시켜 활성 및 안정성을 증가시킬 수 있다. 촉매 활성을 증가시키기 위해서는 표면적이 매우 큰 금속 스폰지로서 Fe, Co 및 바람직하게는 Ni를 사용할 수 있으며, 예를 들어 이들 금속을 라니(Raney) 촉매 형태로 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 계면활성제 알콜 제조에는 Co/Mo 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 촉매의 활성에 따라, 옥소 알데히드를 승온 및 초대기압에서 수소첨가하는 것이 바람직하다. 수소첨가 온도는 약 80 내지 250°C가 바람직하고, 압력은 대략 50 내지 350 bar가 바람직하다.
- [0090] 추가의 적합한 C<sub>13</sub>-알콜 혼합물은 다음과 같이 진행시켜 수득할 수 있다:
- [0091] a) C<sub>4</sub>-올레핀 혼합물을 상호교환시키고,
- [0092] b) 상호교환 혼합물로부터 C 원자수가 6개인 올레핀을 분리하고,
- [0093] c) 분리해낸 올레핀을 개별적으로 또는 혼합물로서 이량체화시켜 C 원자수가 12개인 올레핀 혼합물을 수득하고,

- [0094] d) 생성된 올레핀 혼합물을 적절하다면 분별화 후에 유도체화시켜 C<sub>13</sub>-옥소 알콜 혼합물을 수득한다.
- [0095] 공정 단계 a)에서 사용된 상호교환의 원리는 예를 들어 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A18, pp. 235/236]에 기재되어 있다. 이 공정의 수행 방법에 대한 추가 정보는, 예를 들어 문헌 ([K.J. Ivin, "Olefin Metathesis, Academic Press, London, (1983)], [Houben-Weyl, E18, 1163-1223], [R.L. Banks, Discovery and Development of Olefin Disproportionation, CHEMTECH (1986), February, 112-117])에서 찾을 수 있다.
- [0096] C<sub>4</sub>-올레핀 스트림에 존재하는 주요 구성요소인 부트-1-엔 및 부트-2-엔에 상호교환이 적용되는 경우, 적합한 촉매하에서 C 원자수가 5 내지 10개, 바람직하게는 C 원자수가 5 내지 8개인 올레핀, 특히 펜트-2-엔 및 헥스-3-엔이 형성된다.
- [0097] 적합한 촉매는 바람직하게는 몰리브덴, 텅스텐 또는 레늄 화합물이다. 불균일 촉매와의 반응을 수행하고 촉매 활성 금속을 특히 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 SiO<sub>2</sub> 지지체와 함께 사용하는 것이 특히 편리하다. 이러한 촉매의 예로는 SiO<sub>2</sub> 상의 MoO<sub>3</sub> 또는 WO<sub>3</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>이 있다.
- [0098] 레늄 촉매의 존재하에 상호교환을 수행하는 것은 이것이 특히 온화한 반응 조건이 이용되는 것을 허용하기 때문에 특히 유리하다. 따라서, 이 경우의 상호교환은 0 내지 50°C의 온도 및 대략 0.1 내지 0.2 MPa의 저압에서 수행할 수 있다.
- [0099] 상호교환 단계로 수득한 올레핀 또는 올레핀 혼합물을 이량체화할 때 주기율표의 VIIIB족 중 1종 이상의 원소를 함유하는 이량체화 촉매를 사용하고 하기 화학식 (III)의 구조 요소 (비닐리덴기)를 함유하는 화합물이 10 중량 % 미만인 이량체 혼합물이 수득되도록 하는 촉매 조성 및 반응 조건을 선택하는 경우에는, 계면활성제 알콜로 추가로 가공한다는 점에서 특히 유리한 성분, 특히 유리한 조성을 갖는 이량체화 생성물이 생성된다:

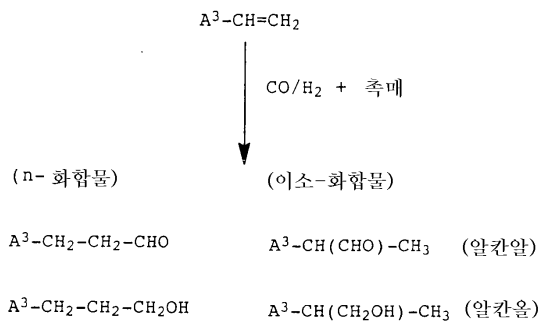
**화학식 III**



- [0100]
- [0101] 여기서, A<sup>1</sup> 및 A<sup>2</sup>는 지방족 탄화수소 라디칼이다.
- [0102] 상호교환 생성물 중에 존재하는 내부 선형 펜텐 및 헥센을 이량체화 반응에 사용하는 것이 바람직하다. 헥스-3-엔을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0103] 이량체화 반응은 균일 또는 불균일 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 다음과 같은 2가지 이유로, 불균일 공정이 바람직하다 - 첫째, 촉매의 분리가 간편하여 이 공정이 보다 경제적이기 때문이고; 둘째, 용해된 촉매를 예를 들어 가수분해에 의해 분리해내므로 일반적으로 발생하는 폐수 오염의 문제가 없기 때문이다. 불균일 공정의 추가 이점은 이량체화 생성물이 할로젠, 특히 염소 또는 불소를 함유하지 않는다는 점이다. 균일하게 용해된 촉매는 할라이드-함유 리간드를 함유하거나, 할로젠-함유 조촉매와 조합하여 사용하는 것이 일반적이다. 이러한 촉매 시스템으로부터의 할로젠이 이량체화 생성물에 혼입되는 수가 있는데, 이는 생성물의 품질 뿐만이 아니라, 추가의 가공 단계, 특히 계면활성제 알콜 생성을 위한 수소포르밀첨가에 상당한 악영향을 미친다.
- [0104] 편의에 따라, 불균일 촉매는 예를 들어 DE-A-43 39 713에 공지된 바와 같이 산화규소와 산화티탄으로 제조된 지지체 물질 상의 산화알루미늄과 VIIIB족 금속의 산화물과의 조합물을 사용하는 것을 포함한다. 불균일 촉매는 고체 층에서 바람직하게는 1 내지 1.5 mm의 펠렛으로서의 조립자로 사용되거나 또는 현탁액 중의 조립자 (입도 0.05 내지 0.5 mm)로 사용될 수 있다. 불균일 경로를 따를 경우, 이량체화는 80 내지 200°C, 바람직하게는 100 내지 180°C의 온도에서 상기 반응 온도에서 우세한 압력하 또는 적절한 경우에는 초대기압의 보호 기체하의 밀폐 시스템에서 수행하는 것이 바람직하다. 최적의 전환 속도 달성을 위해서는, 반응 혼합물을 반복해서 순환시키고, 순환 생성물의 특정 비율을 계속 취출해 내고 출발 물질로 대체한다.
- [0105] 이량체화는 1치환된 탄화수소들의 혼합물을 제공하며, 상기 성분의 쇠 길이는 우세하게는 출발 올레핀 쇠 길이

의 2배이다.

- [0106] 이량체화 촉매 및 반응 조건은, 이량체화 혼합물 성분들의 80% 이상이 이들의 주쇄가 쇠 길이의 1/4 내지 3/4, 바람직하게는 1/3 내지 2/3에 걸쳐서 인접 C 원자들의 분지 수를 1 또는 2개 갖도록 편의에 따라 선택된다.
- [0107] 이와 같이 제조된 올레핀 혼합물의 커다란 특징은 분지된 성분의 비율(%)이 높고 (일반적으로 75% 초과, 특히 80% 초과) 분지되지 않은 올레핀의 비율(%)이 낮다 (일반적으로 25% 미만, 특히 20% 미만)는 점이다. 추가의 특징은 주쇄의 분지 부위에 C 원자수가 (y - 4) 및 (y - 5)개인기가 우세하게 결합된다는 점이다 (여기서, y는 이량체화 공정에 사용되는 단량체의 탄소 원자수임). (y - 5)의 값이 0이라는 것은 측쇄가 존재하지 않음을 의미한다.
- [0108] 이와 같이 제조된 C<sub>12</sub>-올레핀 혼합물의 주쇄는 분지점에 메틸 또는 에틸기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0109] 주쇄 상의 메틸 및 에틸기의 위치도 또한 특징적이다. 1치환의 경우, 메틸 또는 에틸기는 주쇄의 위치 P = (n/2) - m에 존재하지만 (여기서, n은 주쇄의 길이이고, m은 측기의 탄소 원자수임), 2치환 생성물의 경우에는 치환기 중 하나는 위치 P에 위치하고, 나머지 하나는 인접한 탄소 원자 P+1에 위치한다. 본 발명에 따라 제조된 올레핀 혼합물 중 1치환 생성물 (단일 분지)의 비율(%)은 특징적으로 모두가 40 내지 75 중량%의 범위이고, 이중 분지된 성분의 비율(%)은 5 내지 25 중량%의 범위이다.
- [0110] 추가로, 이량체 혼합물은 이중 결합의 위치가 특정 요건을 충족시키는 경우에 추가의 유도체화에 특히 이용가능하다는 것이 밝혀졌다. 이러한 유리한 올레핀 혼합물에서, 분지에 대한 이중 결합의 상대적인 위치는, "지방족" 수소 원자수와 "올레핀" 수소 원자수의 비율이 H<sub>지방족</sub>:H<sub>올레핀</sub> = (2 × n - 0.5):0.5 내지 (2 × n - 1.9):1.9의 범위인 점을 특징으로 한다 (여기서, n은 이량체화 공정으로부터 생성된 올레핀의 탄소 원자수임).
- [0111] ("지방족"으로 나타낸 수소 원자는 C=C-이중 결합 (Pi 결합)의 일부를 형성하지 않는 탄소 원자에 결합된 수소 원자이고; "올레핀" 수소 원자는 Pi 결합을 이루는 탄소 원자에 결합된 수소 원자임).
- [0112] 특히 바람직한 이량체화 혼합물은 상기 비율이 다음과 같다:
- [0113] H<sub>지방족</sub>:H<sub>올레핀</sub> = (2 × n - 1.0):1 내지 (2 × n - 1.6):1.6.
- [0114] 이와 같이 제조된 올레핀 혼합물은 적합한 촉매, 바람직하게는 코발트- 또는 로듐-함유 촉매의 존재하에 일산화탄소 및 수소와의 반응에 의해 1차로 수소포르밀첨가되어 분지된 1급 알콜인 계면활성제 알콜 (옥소 알콜)을 생성한다.
- [0115] 수많은 추가의 참고문헌을 비롯하여 수소포르밀첨가 방법에 대한 훌륭한 개요는, 예를 들어 문헌 [Beller et al. in Journal of Molecular Catalysis, A104 (1995) 17-85]의 종합 에세이(comprehensive essay) 또는 문헌 [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A5 (1986), page 217 ff., page 333] 및 이들의 인용문헌에서 찾을 수 있다.
- [0116] 또한, 당업자라면 상기 문헌에서 제공되는 종합적인 정보를 참고하여 본 발명에 따른 분지된 올레핀을 수소포르밀첨가할 수 있다. 하기의 반응식에서 나타낸 바와 같이, 이 반응에서는 CO 및 수소를 올레핀 이중 결합에 첨가 반응시켜 알데히드와 알칸올의 혼합물을 생성한다.



(A<sup>3</sup> = 탄화수소 라디칼)

- [0117]
- [0118] 반응 혼합물 중 n- 및 이소-화합물의 몰비는 수소포르밀첨가를 위해 선택한 공정 조건 및 사용되는 촉매에 따라



일반적으로 1:1 내지 20:1의 범위에 있다. 수소포르밀첨가는 일반적으로 90 내지 200°C의 온도 및 2.5 내지 35 MPa (25 내지 350 bar)의 CO/H<sub>2</sub> 압력에서 수행한다. 일산화탄소와 수소의 혼합비는 상기 반응으로 알칸알 또는 알칸올 중 어느 쪽을 우세하게 수득하고자 하는가에 따라 달라진다. 상기 공정은 편의에 따라 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 3:1 내지 1:3의 CO:H 범위로 수행하는데, 알칸알을 제조하고자 하는 경우에는 보다 낮은 수소 부분압 범위를 선택하고 알칸올을 제조하고자 하는 경우에는 보다 높은 수소 부분압 범위, 예를 들어 CO:H<sub>2</sub> = 1:2 를 선택한다.

- [0119] 적합한 촉매는 주로 화학식 HM(CO)<sub>4</sub> 또는 M<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (여기서, M은 금속 원자, 바람직하게는 코발트, 로듐 또는 루테튬 원자임)의 금속 화합물이다.
- [0120] 일반적으로, 각 경우에 사용되는 촉매 또는 촉매 전구체는 수소포르밀첨가 조건하에서 화학식 H<sub>x</sub>M<sub>y</sub>(CO)<sub>z</sub>L<sub>q</sub> (여기서, M은 VIIIb족 금속이고, L은 포스핀, 포스파이트, 아민, 피리딘 또는 임의의 다른 공여체 화합물로서 중합체 형태일 수도 있는 리간드이고, q, x, y 및 z는 금속의 원자가, 금속 유형 및 리간드 L의 결합력에 따라 달라지는 정수이고, q의 경우에는 0일 수도 있음)의 촉매 활성 종을 제공한다.
- [0121] 금속 M은 바람직하게는 코발트, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 백금, 오스뮴 또는 이리듐이고, 특히 코발트, 로듐 또는 루테튬이다.
- [0122] 적합한 로듐 화합물 또는 착물의 예로는 로듐(II) 및 로듐(III) 염, 예컨대 로듐(III) 클로라이드, 로듐(III) 니트레이트, 로듐(III) 술페이트, 칼륨 로듐 술페이트, 로듐(II) 카르복실레이트, 로듐(III) 카르복실레이트, 로듐(II) 아세테이트, 로듐(III) 아세테이트, 로듐(III) 옥시드, 로듐(III)산의 염, 예컨대 트리스암모늄 헥사클로로로테이트(III) 등이 있다. 기타 적합한 것으로는 로듐 착물, 예컨대 로듐비스카르보닐 아세틸아세토네이트, 아세틸아세토네이트비스에틸렌로듐(I) 등이 있다. 로듐비스카르보닐아세틸아세토네이트 또는 로듐 아세테이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0123] 적합한 코발트 화합물의 예로는 코발트(II) 클로라이드, 코발트(II) 술페이트, 코발트(II) 카르보네이트, 코발트(II) 니트레이트, 이들의 아민 또는 수화물 착물, 코발트 카르보시클레이트, 예컨대 코발트 아세테이트, 코발트 에틸헥사노에이트, 코발트 나프타노에이트 및 코발트 카프롤락타메이트 착물이다. 또한, 이러한 목적을 위해서는 코발트의 카르보닐 착물, 예컨대 디코발트옥토카르보닐, 테트라코발트도데카카르보닐 및 헥사코발트헥사데카카르보닐을 사용할 수도 있다.
- [0124] 상기 언급한 코발트, 로듐 및 루테튬 화합물은 대체로 공지되어 있고, 문헌에 충분히 기재되어 있거나 공지된 화합물과 유사하게 당업자에 의해 제조될 수도 있다.
- [0125] 수소포르밀첨가는 불활성 용매 또는 희석제를 첨가하여 수행하거나 또는 이러한 첨가 없이 수행될 수 있다. 적합한 불활성 첨가물의 예로는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로헥산, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 메틸렌 클로라이드, 헥산, 석유 에테르, 아세토니트릴, 및 이량체화 생성물의 수소포르밀첨가로 수득된 고비점 분획물 등이 있다.
- [0126] 생성된 수소포르밀첨가 생성물 중의 알데히드 함량이 지나치게 높은 경우, 이는 수소첨가, 예를 들어 라니 니켈의 존재하에 수소를 사용하여 수소첨가하거나 또는 수소첨가 반응용으로 공지된 다른 촉매, 특히 구리, 아연, 코발트, 니켈, 몰리브덴, 지르코늄 또는 티탄을 함유하는 촉매의 존재하에 수소첨가함으로써 간단하게 제거해낼 수 있다. 존재하는 대부분의 알데히드 분획물은 수소첨가되어 알칸올을 생성한다. 반응 혼합물 중의 알데히드 분획물을 사실상 제거하고자 하는 경우, 원한다면 제2 수소첨가 공정, 예를 들어 특히 온화하고 경제적인 조건하에 알칼리 금속 붕수소화물을 사용하여 제2 수소첨가 공정을 수행함으로써 달성될 수 있다.
- [0127] 본 발명에 따른 순수한 C<sub>13</sub>-알콜 혼합물은 수소첨가 공정으로부터 생성되는 반응 혼합물로부터 당업자에게 공지된 통상의 정제 방법, 특히 분별 증류법으로 수득할 수 있다.
- [0128] 일반적으로, 본 발명에 따른 C<sub>13</sub>-알콜 혼합물의 평균 분지 정도는 1 내지 4, 바람직하게는 2.1 내지 2.5, 특히 2.2 내지 2.4이다. 분지 정도는 알콜 1개 분자의 메틸기 수에서 1을 뺀 값으로 정의된다. 평균 분지 정도는 샘플 분자들의 분지 정도에 대한 통계적 평균치이다. 샘플 분자들의 메틸기 평균 수는 <sup>1</sup>H-NMR 분광법으로 쉽게 측정할 수 있다. 이러한 목적을 위해, CH<sub>2</sub>-OH기인 경우에는 샘플의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 메틸 양성자에 상응하는 신호 면적을 3으로 나눈 후, 메틸렌 양성자의 신호 면적은 2로 나눈다.

- [0129] C<sub>13</sub>-옥소 알콜을 기재로 하는 상기 실시양태 중에서, 에톡실화된 알콜 알콕실레이트 또는 EO/PO형의 블록 알콕실레이트인 알콜 알콕실레이트인 경우가 특히 바람직하다.
- [0130] 본 발명에 따라 사용되는 에톡실화된 C<sub>13</sub>-옥소 알콜의 에톡실화 정도는 일반적으로 1 내지 50, 바람직하게는 3 내지 20, 특히 3 내지 10, 주로 4 내지 10, 특히 5 내지 10이다.
- [0131] 본 발명에 따라 사용되는 EO/PO 블록 알콕실레이트의 알콕실화 정도는 블록 위치에 따라 달라진다. PO 블록이 말단에 위치하는 경우, EO 단위와 PO 단위의 비율은 일반적으로 1 이상, 바람직하게는 1:1 내지 4:1, 특히 1.5:1 내지 3:1이다. 여기서, 에톡실화 정도는 일반적으로 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 15, 특히 4 내지 10이고, 프로폭실화 정도는 일반적으로 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 8, 특히 2 내지 5이다. 전체 알콕실화 정도, 즉 전체 EO와 PO 단위는 일반적으로 2 내지 40, 바람직하게는 3 내지 25, 특히 6 내지 15이다. 반면, EO 블록이 말단에 위치하는 경우, PO 블록과 EO 블록의 비율은 덜 중요하며 일반적으로 1:10 내지 3:1, 바람직하게는 1:1.5 내지 1:6이다. 이 경우, 에톡실화 정도는 일반적으로 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 15, 특히 4 내지 10이고, 프로폭실화 정도는 일반적으로 0.5 내지 10, 바람직하게는 0.5 내지 6, 특히 1 내지 4이다. 전체 알콕실화 정도는 일반적으로 1.5 내지 30, 바람직하게는 2.5 내지 21, 특히 5 내지 14이다.
- [0132] 추가의 바람직한 실시양태에서, C<sub>10</sub>-옥소 알콜을 기재로 하는 알콜 알콕실레이트를 사용한다.
- [0133] 앞서 설명한 용어 "C<sub>13</sub>-옥소 알콜"과 유사하게, 용어 "C<sub>10</sub>-옥소 알콜"은 주 성분이 1종 이상의 분지된 C<sub>10</sub>-알콜 (이소데칸올)에 의해 형성된 C<sub>10</sub>-알콜 혼합물을 대표한다.
- [0134] 일반적으로, 적합한 C<sub>10</sub>-알콜 혼합물은 수소포르밀첨가된 삼량체 프로펜의 수소첨가에 의해 수득할 수 있다. 특히, 다음과 같이 진행시킬 수 있다:
- [0135] a) 프로펜을 올리고머화에 적합한 촉매와 접촉시키고,
- [0136] b) 반응 혼합물로부터 C<sub>9</sub>-올레핀 분획물을 단리하고,
- [0137] c) C<sub>9</sub>-올레핀 분획물을 적합한 촉매의 존재하에 일산화탄소 및 수소와 반응시켜 수소포르밀첨가하고,
- [0138] d) 수소첨가한다.
- [0139] 상기 공정의 특정 실시양태는 수소포르밀첨가된 삼량체 부텐의 수소첨가에 대해 상기 기재한 실시양태와 유사해진다.
- [0140] 특히, 본 발명에 따라 사용되는 C<sub>13</sub>-옥소 알콜 또는 C<sub>10</sub>-옥소 알콜은 이미 분지 형태로 존재하는 올레핀을 기재로 한다고 앞서 언급하였다. 즉, 직쇄 올레핀을 수소포르밀첨가하는 경우에서와 같이, 오직 분지만이 수소포르밀첨가 반응에 단독으로 기여하는 것은 아니다. 이러한 이유 때문에, 본 발명에 따라 사용되는 알콕실레이트의 분지 정도는 일반적으로 1 초과이다.
- [0141] 일반적으로, 본 발명에 따라 사용되는 알콕실레이트는 상대적으로 작은 접촉각을 갖는다. 특히 바람직한 알콕실레이트는 파라핀 표면 상에서 알콕실레이트 2 중량%를 포함하는 수용액을 사용하는, 그 자체가 공지된 방식으로 측정되는 경우의 접촉각이 120° 미만, 바람직하게는 100° 미만이다.
- [0142] 한 측면에 따라, 알콕실레이트의 표면-활성 성질은 알콕실레이트기의 특성 및 분포에 따라 달라진다. "현적 (pendant drop)"법으로 측정될 수 있는, 본 발명에 따라 사용되는 알콕실레이트의 표면 장력은, 알콕실레이트를 0.1 중량% 포함하는 용액에 대하여 바람직하게는 25 내지 70 mN/m, 특히 28 내지 50 mN/m의 범위이고, 알콕실레이트를 0.5 중량% 포함하는 용액에 대하여는 25 내지 70 mN/m, 특히 28 내지 45 mN/m이다. 따라서, 본 발명에 따라 사용되는 알콕실레이트는 양친매성 물질로서 적절하다.
- [0143] 따라서, 본 발명은 또한
- [0144] (a) 1종 이상의 식물 처리용 활성 성분 및
- [0145] (b) 1종 이상의 알콕실화된 분지 알콜
- [0146] 을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0147] 조성물의 총 중량을 기준으로 성분 (b)의 양이 1 중량% 초과, 바람직하게는 5 중량% 초과, 특히 10 중량% 초

과인 경우가 유리하다. 한편, 일반적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 성분 (b)의 양이 50 중량% 미만, 바람직하게는 45 중량% 미만, 특히 40 중량% 미만인 경우가 편리하다.

[0148] 활성 성분 (성분 (a))은 제초제, 살진균제, 살충제, 살비제, 살선충제, 및 식물 성장을 조절하는 활성 성분 중에서 선택할 수 있다.

[0149] 제초 작물 보호 조성물은, 예를 들어 하기하는 제초 작물 보호제를 1종 이상 포함할 수 있다:

[0150] 1,3,4-티아디아졸, 예컨대 부티다졸 및 시프라졸, 아미드, 예컨대 알리도클로르, 벤조일프로프에틸, 브로모부티드, 클로르티아미드, 디메피페레이트, 디메텐아미드, 디펜아미드, 에토벤즈아미드, 플람프로프-메틸, 포스아민, 이속사벤, 모날리드, 나프탈람, 프론아미드, 프로파닐, 아미노인산, 예컨대 빌라나포스, 부미나포스, 글루포시네이트-암모늄, 글리포세이트, 숄포세이트, 아미노트리아졸, 예컨대 아미트룰, 아닐리드, 예컨대 아닐로포스, 메페나세트, 아틸옥시알칸산, 예컨대 2,4-D, 2,4-DB, 클로메프로프, 디클로르프로프, 디클로르프로프-P, 디클로르프로프-P, 페노프로프, 플루르옥시피르, MCPA, MCPB, 메코프로프, 메코프로프-P, 나프로프아미드, 나프로프아닐리드, 트리클로피르, 벤조산, 예컨대 클로람벤, 디감바, 벤조티아디아지논, 예컨대 벤타존, 표백제, 예컨대 클로마존, 디플루페니칸, 플루오로클로리돈, 플루복삼, 플루리돈, 피라졸레이트, 숄코트리온, 카르바메이트, 예컨대 카르베트아미드, 클로르부팜, 클로르프로팜, 테스메디팜, 펜메디팜, 베르놀레이트, 퀴놀린카르복실산, 예컨대 퀴놀로라, 퀴메락, 디클로로프로피온산, 예컨대 달라폰, 디히드로벤조푸란, 예컨대 에토펜세이트, 디히드로푸란-3-온, 예컨대 플루르타몬, 디니트로아닐린, 예컨대 베네펜, 부트랄린, 디니트르아민, 에탈플루랄린, 플루클로랄린, 이소프로팔린, 니트랄린, 오리잘린, 펜디메탈린, 프로디아민, 프로플루랄린, 트리플루랄린, 디니트로페놀, 예컨대 브로포펜옥심, 디노셉, 디노셉-아세테이트, 디노테르브, DNOC, 미노테르브-아세테이트, 디페닐 에테르, 예컨대 아시플루오르펜-나트륨, 아클로니펜, 비페녹스, 클로르니트로펜, 디페녹수론, 에톡시펜, 플루오로디펜, 플루오로글리코펜-에틸, 포메사펜, 푸릴옥시펜, 락토펜, 니트로펜, 니트로플루오르펜, 옥시플루오르펜, 디피리딜, 예컨대 시페르퀴트, 디펜조퀴트-메틸술페이트, 디퀴트, 파라퀴트-디클로라이드, 이미다졸, 예컨대 이소카르브아미드, 이미다졸리논, 예컨대 이마자메타피르, 이마자피르, 이마자퀸, 이마제타벤즈-메틸, 이마제타피르, 옥사디아졸, 예컨대 메타졸, 옥사디아르길, 옥사디아존, 옥시란, 예컨대 트리디판, 페놀, 예컨대 브롬옥시닐, 아이옥시닐, 페녹시페녹시프로피온산 에스테르, 예컨대 클로디나포프, 시할로포프-부틸, 디클로포프-메틸, 페녹사프로프-에틸, 페녹사프로프-p-에틸, 펜티아프로프에틸, 플루아지포프-부틸, 플루아지포프-p-부틸, 할록시포프-에톡시에틸, 할록시포프-메틸, 할록시포프-p-메틸, 이속사피리포프, 프로파퀴자포프, 퀴잘로포프-에틸, 퀴잘로포프-p-에틸, 퀴잘로포프-테푸릴, 페닐아세트산, 예컨대 클로르페낙, 페닐프로피온산, 예컨대 클로로펜프로프-메틸, ppi 활성 성분, 예컨대 벤조페나프, 플루미클로라-펜틸, 플루미옥사진, 플루미프로핀, 플루프로파실, 피라즈옥시펜, 숄펜트라존, 티아디아지민, 피라졸, 예컨대 니피라클로펜, 피리다진, 예컨대 클로리다존, 말레산 히드라지드, 노르플루라존, 피리데이트, 피리딘카르복실산, 예컨대 클로피랄리드, 디티오피르, 피클로람, 티아조피르, 피리미딜 에테르, 예컨대 피리티오박-산, 피리티오박-나트륨, KIH-2023, KIH-6127, 숄폰아미드, 예컨대 플루메트술람, 메토술람, 트리아졸카르복사미드, 예컨대 트리아조펜아미드, 우라실, 예컨대 브로마실, 레나실, 테르바실, 추가로 베나졸린, 벤푸레세이트, 벤솔리드, 벤조플루오르, 부타미포스, 카펜스테롤, 클로르탈-디메틸, 신메틸린, 디클로베닐, 엔도탈, 플루오르벤트래닐, 메플루이다이드, 퍼플루이돈, 피페로포스.

[0151] 바람직한 제초성 식물 보호제는 숄포닐우레아 유형, 예컨대 아미도술푸론, 아짐술푸론, 벤술푸론-메틸, 클로리무론-에틸, 클로르술푸론, 시노술푸론, 시클로술과무론, 에타메트술푸론-메틸, 플라자술푸론, 할로술푸론-메틸, 이마조술푸론, 메트술푸론-메틸, 니코술푸론, 피리미술푸론, 프로술푸론, 피라조술푸론-에틸, 림술푸론, 숄포메투론-메틸, 티펜술푸론-메틸, 트리아술푸론, 트리베누론-메틸, 트리플루술푸론-메틸, 트리토술푸론이다.

[0152] 바람직한 제초성 식물 보호제는 또한 시클로헥세논 유형의 보호제, 예컨대 알록시딴, 클레토딴, 클로프록시딴, 시클록시딴, 세톡시딴 및 트랄록시딴이다.

[0153] 시클로헥세논 유형의 매우 특히 바람직한 제초 활성 성분은 테프랄록시딴 (문헌 [AGROW, No. 243, 11.3.95, page 21]의 칼록시딴 참조) 및 2-(1-[2-{4-클로로페녹시}프로필-옥시이미노]부틸)-3-히드록시-5-(2H-테트라히드로티오피란-3-일)-2-시클로헥센-1-온이고, 숄포닐우레아 유형으로는 N-((4-메톡시-6-[트리플루오로메틸]-1,3,5-트리아진-2-일)아미노)카르보닐)-2-(트리플루오로메틸)벤젠숄폰아미드 등이 있다.

[0154] 살진균 조성물은 예컨대 하기하는 살진균 활성 성분을 1종 이상 포함한다: 황, 디티오카르바메이트 및 이들의 유도체, 예컨대 철 (III) 디메틸디티오카르바메이트, 아연 디메틸디티오카르바메이트, 아연 에틸렌비스디티오카르바메이트, 망간 에틸렌비스디티오카르바메이트, 망간 아연 에틸렌디아민비스디티오카르바메이트, 테트라메틸



티우람 디숄파이드, 아연 (N,N-에틸렌비스디티오카르바메이트)의 암모니아 착물, 아연 (N,N'-프로필렌비스디티오카르바메이트)의 암모니아 착물, 아연 (N,N'-프로필렌비스디티오카르바메이트), N,N'-폴리프로필렌비스(티오카르바모일)디숄파이드;

- [0155] 니트로 유도체, 예컨대 디니트로(1-메틸헵틸)페닐 크로토네이트, 2-sec-부틸-4,6-디니트로페닐 3,3-디메틸아크릴레이트, 2-sec-부틸-4,6-디니트로페닐이소프로필 카르보네이트, 디이소프로필 5-니트로이소프탈레이트;
- [0156] 헤테로시클릭 물질, 예컨대 2-헵타데실-2-이미다졸린 아세테이트, 2,4-디클로로-6-(o-클로로아닐리노)-s-트리아진, 0,0-디에틸 프탈이미도포스포노티오에이트, 5-아미노-1-[비스(디메틸아미노)-포스포닐]-3-페닐-1,2,4-트리아졸, 2,3-디시아노-1,4-디티오-안트라퀴논, 2-티오-1,3-디티올로[4,5-b]퀴놀살린, 메틸 1-(부틸카르바모일)-2-벤즈이미다졸카르바메이트, 2-메톡시카르보닐아미노벤즈이미다졸, 2-(2-푸릴)벤즈이미다졸, 2-(4-티아졸릴)-벤즈이미다졸, N-(1,1,2,2-테트라클로로에틸티오)테트라히드로프탈이미드, N-트리클로로메틸티오테트라히드로프탈이미드,
- [0157] N-트리클로로메틸티오프탈이미드, N-디클로로플루오로메틸티오-N',N'-디메틸-N-페닐술포디아미드, 5-에톡시-3-트리클로로메틸-1,2,3-티아디아졸, 2-티오시아네이트-메틸티오벤조티아졸, 1,4-디클로로-2,5-디메톡시벤젠, 4-(2-클로로페닐히드라조노)-3-메틸-5-이속사졸론, 피리딘-2-티올 1-옥시드, 8-히드록시퀴놀린 또는 그의 구리염, 2,3-디히드로-5-카르복시아닐리도-6-메틸-1,4-옥사틴, 2,3-디히드로-5-카르복시아닐리도-6-메틸-1,4-옥사틴 4,4-디옥시드, 2-메틸-5,6-디히드로-4H-피란-3-카르복시아닐리드, 2-메틸푸란-3-카르복시아닐리드, 2,5-디메틸푸란-3-카르복시아닐리드, 2,4,5-트리메틸푸란-3-카르복시아닐리드, N-시클로헥실-2,5-디메틸푸란-3-카르복시아미드, N-시클로헥실-N-메톡시-2,5-디메틸푸란-3-카르복시아미드, 2-메틸벤자닐리드, 2-요오도벤자닐리드, N-포르밀-N-모르폴린-2,2,2-트리클로로에틸 아세탈, 피페라진-1,4-디일비스-1-(2,2,2-트리클로로에틸)포름아미드, 1-(3,4-디클로로아닐리노)-1-포르밀아미노-2,2,2-트리클로로에탄, 2,6-디메틸-N-트리데실모르폴린 또는 그의 염, 2,6-디메틸-N-시클로도데실모르폴린 또는 그의 염, N-[3-(p-tert-부틸페닐)-2-메틸프로필]-시스-2,6-디메틸모르폴린, N-[3-(p-tert-부틸페닐)-2-메틸프로필]피페리딘, 1-[2-(2,4-디클로로페닐)-4-에틸-1,3-디옥솔란-2-일-에틸]-1H-1,2,4-트리아졸, 1-[2-(2,4-디클로로페닐)-4-n-프로필-1,3-디옥솔란-2-일-에틸]-1H-1,2,4-트리아졸, N-(n-프로필)-N-(2,4,6-트리클로로페녹시에틸)-N'-이미다졸릴우레아, 1-(4-클로로페녹시)-3,3-디메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-2-부탄올, 1-(4-클로로페녹시)-3,3-디메틸-1-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)-2-부탄올, (2RS,3RS)-1-[3-(2-클로로페닐)-2-(4-플루오로페닐)옥시란-2-일-에틸]-1H-1,2,4-트리아졸,  $\alpha$ -(2-클로로페닐)- $\alpha$ -(4-클로로페닐)-5-피리미딘메탄올, 5-부틸-2-디메틸아미노-4-히드록시-6-메틸피리미딘, 비스(p-클로로페닐)-3-피리딘메탄올, 1,2-비스(3-에톡시카르보닐-2-티오우레이도)벤젠, 1,2-비스(3-메톡시카르보닐-2-티오우레이도)벤젠,
- [0158] 스트로빌루린, 예컨대 메틸 E-메톡시이미노-[ $\alpha$ -(o-톨릴옥시)-o-톨릴]아세테이트, 메틸 E-2-{2-[6-(2-시아노페녹시)피리미딘-4-일옥시]페닐}-3-메톡시아크릴레이트, N-메틸-E-메톡시이미노-[ $\alpha$ -(2-페녹시페닐)]아세트아미드, N-메틸-E-메톡시이미노-[ $\alpha$ -(2,5-디메틸페녹시)-o-톨릴]아세트아미드,
- [0159] 아닐리노피리미딘, 예컨대 N-(4,6-디메틸피리미딘-2-일)아닐린, N-[4-메틸-6-(1-프로피닐)피리미딘-2-일]아닐린, N-[4-메틸-6-시클로프로필피리미딘-2-일]아닐린,
- [0160] 페닐피롤, 예컨대 4-(2,2-디플루오로-1,3-벤조디옥솔-4-일)-피롤-3-카르보니트릴,
- [0161] 신남아미드, 예컨대 3-(4-클로로페닐)-3-(3,4-디메톡시페닐)-아크릴로일모르폴린,
- [0162] 및 다양한 살진균제, 예컨대 도데실구아니딘 아세테이트, 3-[3-(3,5-디메틸-2-옥시시클로헥실)-2-히드록시에틸]글루타르아미드, 핵사클로로벤젠, 메틸 N-(2,6-디메틸페닐)-N-(2-푸로일)-DL-알라닌에이트, DL-N-(2,6-디메틸페닐)-N-(2'-메톡시아세틸)-알라닌 메틸 에스테르, N-(2,6-디메틸페닐)-N-클로로아세틸-D,L-2-아미노부티로락톤, DL-N-(2,6-디메틸페닐)-N-(페닐아세틸)알라닌 메틸 에스테르, 5-메틸-5-비닐-3-(3,5-디클로로페닐)-2,4-디옥소-1,3-옥사졸리딘, 3-[3,5-디클로로페닐-(5-메틸-5-메톡시메틸)-1,3-옥사졸리딘-2,4-디온, 3-(3,5-디클로로페닐)-1-이소프로필카르바모일히단토인, N-(3,5-디클로로페닐)-1,2-디메틸시클로프로판-1,2-디카르복시아미드, 2-시아노-[N-(에틸아미노카르보닐)-2-메톡시이미노]-아세트아미드, 1-[2-(2,4-디클로로페닐)헵틸]-1H-1,2,4-트리아졸, 2,4-디플루오로- $\alpha$ -(1H-1,2,4-트리아졸릴-1-메틸)벤즈히드릴 알콜, N-(3-클로로-2,6-디니트로-4-트리플루오로메틸페닐)-5-트리플루오로메틸-3-클로로-2-아미노피리딘, 1-((비스(4-플루오로페닐)메틸실릴)메틸)-1H-1,2,4-트리아졸.

- [0163] 유용한 성장 조절제는 예를 들어 지베렐린 균이다. 이들은 예를 들어 지베렐린 GA<sub>1</sub>, GA<sub>3</sub>, GA<sub>4</sub>, GA<sub>5</sub> 및 GA<sub>7</sub> 등, 및 상응하는 엑소-16,17-디히드로지베렐린 및 그의 유도체, 예컨대 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-카르복실산과의 에스테르를 포함한다. 본 발명에 따른 바람직한 지베렐린은 엑소-16,17-디히드로-GA<sub>5</sub>-13-아세테이트이다.
- [0164] 본 발명의 한 실시양태에서, 활성 성분인 성분 (a)는 본질적으로 하기하는 바람직한 활성 성분 1종 이상: 벤타존, 디펜조퀴트, 펜디메탈린, 퀴클로락, 시클록시딤, 퀴메락, 세톡시딤, 시니돈-에틸, 메코프로프, 메코프로프-P, 디클로르프로프, 클로리다존, 디캄바, 메토브로무론, 프로폭시딤, 트리토솔푸론, 디플루벤조피르, s-디메테나미드, 시아나진, 피콜리나펜, 시클로솔파무론, 이마자메타벤즈-메틸, 이마자퀸, 아시플루오르펜, 니코솔푸론, 황, 디티아논, 트리데모르프, 메티람, 니트로탈-이소프로필, 티오파네이트-메틸, 메톨라클로르, 트리포린, 세르벤다짐, 빈클로졸린, 도딘, 펜프로피모르프, 에폭시코나졸, 크레스옥심-메틸, 피라클로스트로빈, 디목시스트로빈, 시아조프아미드, 페녹살린, 디메토모르프, 메트코나졸, 디메토에이트, 클로르펜빈포스, 포레이트, 펜부타틴 옥시드, 크로르페나피르, 시마진, 벤솔포론, 플루페녹수론, 테르플루벤주론, 알파-시페르메트린, 시페르메트린, 히드라메틸논, 테르부포스, 테베포스, 할로페노지드, 플로코우마펜, 트리아자메이트, 플루시트리네이트, 헥시티아졸스, 다조메트, 클로로콜린 클로라이드, 메피퀴트-클로라이드, 프로헥사디온-갈슘 또는 하기하는 매우 특히 바람직한 활성 성분 1종 이상: 메타자클로르, 파라퀴트, 글리포세이트, 이마제탈피르, 테프랄옥시딤, 이마자퀸, 이마자목스, 아세토클로르, 아트라진, 테부펜피라드, 트리플루랄린, 피리다벤으로 이루어진다.
- [0165] 특히, 본 발명은 높은 비율(%)의 활성 성분 (농축액)를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 따라서, 일반적으로 성분 (a)의 양은 조성물 총량의 10 중량% 초과, 바람직하게는 15 중량% 초과, 특히 20 중량% 초과이다. 한편, 일반적으로, 성분 (a)의 양은 편의에 따라 조성물 총량의 80 중량% 미만, 바람직하게는 70 중량% 미만, 특히 60 중량% 미만이다.
- [0166] 또한, 본 발명에 따른 제제는 농업기술적 사용, 특히 작물 보호의 분야에서 사용하기 위한 제제의 제조시에 통상적으로 사용되는 보조제 및(또는) 첨가제를 포함할 수 있다. 이들은 예를 들어 계면활성제, 분산제, 습윤제, 증점제, 유기 용매, 보조용매, 발포억제제, 카르복실산, 보존제, 안정화제 등을 포함한다.
- [0167] 본 발명의 특별한 실시양태에서, 조성물은 표면-활성 성분 (c)로서 1종 이상의 (추가) 계면활성제를 포함한다. 이와 관련하여, 용어 "계면활성제"는 계면- 또는 표면-활성제를 의미한다.
- [0168] 성분 (c)는 특히 주로 현탁 농축액 중에 고체를 분산시키기 위해서, 분산제 또는 유화제 형태로 첨가된다. 또한, 성분 (c) 중 일부는 습윤제로서 작용할 수 있다.
- [0169] 사용될 수 있는 계면활성제는 대체로 중합체 계면활성제 및 소수성 기에 이중원자를 갖는 계면활성제를 비롯한 음이온성, 양이온성, 양쪽성 및 비이온성 계면활성제이다.
- [0170] 음이온성 계면활성제는 예를 들어 카르복실레이트, 특히 지방산의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 암모늄 염, 예를 들어 일반적으로 비누로서 또한 언급되는 칼륨 스테아레이트; 아실 글루타메이트; 사르코시네이트, 예컨대 나트륨 라우로일 사르코시네이트; 타우레이트; 메틸셀룰로스; 알킬 포스페이트, 특히 모노- 및 디인산의 알킬 에스테르; 술페이트, 특히 알킬 술페이트 및 알킬 에테르 술페이트; 술포네이트, 또한 알킬술포네이트 및 알킬 아릴술포네이트, 특히 아릴술포산 및 알킬-치환된 아릴술포산, 알킬벤젠술포산, 예컨대 리그노술포산 및 페놀술포산, 나프탈렌- 및 디부틸나프탈렌술포산의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 암모늄 염, 또는 도데실벤젠술포네이트, 알킬나프탈렌술포네이트, 알킬 메틸 에스테르 술포네이트, 포름알데히드와의 술포화 나프탈렌 및 그의 유도체의 축합물, 포름알데히드 또는 포름알데히드 및 우레아, 모노- 또는 디알킬 술포숙시네이트와의 나프탈렌술포산, 페놀- 및(또는) 페놀술포산의 축합물; 및 단백질 가수분해물 및 리그닌-술포아이트 폐액을 포함한다. 상기 언급한 술포산은 이들의 중성 형태로 또는 적절한 경우 염기성 염의 형태로 유리하게 사용된다.
- [0171] 양이온성 계면활성제는 예를 들어 4급화된 암모늄 화합물, 특히 알킬트리메틸암모늄 할라이드, 디알킬디메틸암모늄 할라이드, 알킬트리메틸암모늄 알킬 술페이트, 디알킬디메틸암모늄 알킬 술페이트 및 피리딘 및 이미다졸린 유도체, 특히 알킬피리디늄 할라이드를 포함한다.
- [0172] 비이온성 계면활성제는, 예를 들어 추가의 알콕실레이트, 주로 에톡실레이트 및 비이온성 계면활성제, 특히
- [0173] -지방 알콜 폴리옥시에틸렌 에스테르, 예를 들어 라우릴 알콜 폴리옥시에틸렌 에테르 아세테이트,
- [0174] -예를 들어 선형 지방 알콜의 알킬 폴리옥시에틸렌 에테르 및 알킬 폴리옥시프로필렌 에테르, 알킬아릴 알콜 폴리옥시에틸렌 에테르, 예컨대 옥틸페놀 폴리옥시에틸렌 에테르,

- [0175] -알콕실화된 동물성 및(또는) 식물성 지방 및(또는) 오일, 예컨대 옥수수유 에톡실레이트, 피마자유 에톡실레이트, 수지(獸脂)(tallow fat) 에톡실레이트,
- [0176] -글리세롤 에스테르, 예컨대 글리세롤 모노스테아레이트,
- [0177] -특히 선형 유형인  $R_5O-(R_3O)_r(R_4O)_sR_{20}$  (여기서,  $R_3$  및  $R_4$ 는 서로 독립적으로  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ 이고,  $R_{20}$ 은 H 또는  $C_1-C_{12}$ -알킬이고,  $R_5$ 는  $C_3-C_{30}$ -알킬 또는  $C_6-C_{30}$ -알케닐이고, r 및 s는 서로 독립적으로 0 내지 50이고, 이때 이들 중 하나는 0이 아니어야 함)의 지방 알콜 알콕실레이트 및 옥소 알콜 알콕실레이트, 및 올레일 알콜 폴리옥시에틸렌 에테르,
- [0178] -알킬페놀 알콕실레이트, 예컨대 에톡실화 이소옥틸페놀, 옥틸페놀 또는 노닐페놀, 트리부틸페닐 폴리옥시에틸렌 에테르,
- [0179] -지방 아민 알콕실레이트, 지방산 아마이드 알콕실레이트 및 지방산 디에탄올아מיד 알콕실레이트, 특히 이들의 에톡실레이트,
- [0180] -당 계면활성제, 소르비톨 에스테르, 예컨대 소르비탄 지방산 에스테르 (소르비탄 모노올레이트, 소르비탄 트리스테아레이트), 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 알킬폴리글리코시드, N-알킬글루콘아מיד,
- [0181] -알킬메틸 술폭시드,
- [0182] -알킬디메틸포스핀 옥시드, 예컨대 테트라데실디메틸포스핀 옥시드를 포함한다.
- [0183] 양쪽성 계면활성제는, 예컨대 술포베타인, 카르복시베타인 및 알킬디메틸아민 옥시드, 예컨대 테트라데실디메틸아민 옥시드를 포함한다.
- [0184] 중합체성 계면활성제는, 예를 들어  $(AB)_x$ , ABA 및 BAB 유형의 디-, 트리- 및 다중-블록 중합체, 예를 들어 임의로 말단-캡핑된(end-capped) 에틸렌 옥시드/프로필렌 옥시드 블록 공중합체, 예를 들어 에틸렌디아민-EO/PO 블록 공중합체, 폴리스티렌 블록 폴리에틸렌 옥시드, 및 AB 빗모양 중합체, 예컨대 폴리메타크릴레이트 빗모양 폴리에틸렌 옥시드를 포함한다.
- [0185] 본 명세서에서 예시를 위해 언급하는 추가의 계면활성제는 퍼플루오로 계면활성제, 실리콘 계면활성제, 예컨대 폴리에테르-개질된 실록산, 인지질, 예컨대 레시틴 또는 화학적으로 개질된 레시틴, 아미노산 계면활성제, 예컨대 N-라우로일글루타메이트, 및 표면-활성 단독중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리비닐피롤리돈, 염 형태로의 폴리아크릴산, 폴리비닐 알콜, 폴리프로필렌 옥시드, 폴리에틸렌 옥시드, 말레산 무수물/이소부텐 공중합체 및 비닐피롤리돈/비닐 아세테이트 공중합체이다.
- [0186] 명시하지 않는다면, 상기 언급한 계면활성제의 알킬쇄는 일반적으로 탄소 원자수가 8 내지 20개인 선형 또는 분지형 라디칼이다.
- [0187] 성분 (c)에 관하여서 추가의 계면활성제는 바람직하게는 비이온성 계면활성제 중에서 선택된다. 비이온성 계면활성제 중 HLB의 값이 2 내지 16, 바람직하게는 5 내지 16, 특히 8 내지 16의 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0188] 일반적으로, 성분 (c)의 양은 존재할 경우에 조성물 총량의 50 중량% 미만, 바람직하게는 15 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만이다.
- [0189] 본 발명의 특별한 실시양태에서, 조성물은 성분 (d)로서 1종 이상의 추가의 보조제를 포함한다.
- [0190] 성분 (d)는 다양한 목적을 수행할 수 있다. 적합한 보조제는 필요에 적합하도록 당업자에 의해 통상적인 방식으로 선택된다.
- [0191] 예를 들어, 추가의 보조제는
- [0192] (d1) 용매 또는 희석제;
- [0193] (d2) 유화제, 방출지연제, pH 완충액, 발포억제제 중에서 선택된다.
- [0194] 조성물은 물 외에도 조성물의 가용성 성분의 추가 용매 또는 불용성 성분의 희석제를 포함할 수 있다.
- [0195] 대체로, 유용한 예로는 광유, 합성유, 식물성유 및 동물성유 및 저분자량 친수성 용매, 예컨대 알콜, 에테르, 케톤 등이 있다.

- [0196] 따라서, 첫째로, 언급되어야 하는 것들은 비양성자성 또는 비극성 용매 또는 희석제, 예컨대 비점이 중간 내지 높은 광유 분획, 예컨대 등유 및 디젤유, 또한 콜타르유(coal tar oil), 탄화수소, 파라핀유, 예컨대 n- 또는 이소알칸 계열의 C<sub>8</sub>- 내지 C<sub>30</sub>- 탄화수소 또는 이들의 혼합물, 벤젠 또는 나프탈렌 계열로부터 임의로 수소첨가된 또는 부분적으로 수소첨가된 방향족 또는 알킬방향족, 예컨대 방향족 또는 시클로지방족 C<sub>7</sub>- 내지 C<sub>18</sub>-탄화수소 화합물, 지방족 또는 방향족 카르복실산 에스테르 또는 디카르복실산 에스테르, 또는 식물 또는 동물 발생의 지방 또는 오일, 예컨대 순수한 형태 또는 혼합물 형태, 예컨대 천연 물질의 오일성 추출물 형태의 모노-, 디- 및 트리글리세리드, 예컨대 올리브유, 대두유, 해바라기씨유, 피마자유, 참깨유, 옥수수유, 땅콩유, 평지씨유, 아마씨유, 아몬드유, 피마자유, 잇꽃유 및 이들의 라피네이트, 예컨대 수소첨가된 또는 부분적으로 수소첨가된 이들의 생성물 및(또는) 이들의 에스테르, 특히 메틸 및 에틸 에스테르이다.
- [0197] n- 또는 이소알칸 계열의 C<sub>8</sub>- 내지 C<sub>30</sub>-탄화수소의 예로는 n- 및 이소옥탄, -데칸, -헥사데칸, -옥타데칸, -에이코산, 바람직하게는 탄화수소 혼합물, 예컨대 액체 파라핀 (기술-등급 액체 파라핀은 대략 5% 이하의 방향족을 포함할 수 있음) 및 텍사코(Texaco)로부터 상품명 스프레이텍스 오일(Spraytex oil)로 시판되는 C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub> 혼합물 등이 있다.
- [0198] 방향족 또는 시클로지방족 C<sub>7</sub> 내지 C<sub>18</sub> 탄화수소 화합물은 특히, 알킬방향족의 계열로부터의 방향족 또는 시클로 지방족 용매를 포함한다. 이러한 화합물은 수소첨가되지 않거나, 부분적으로 수소첨가되거나 또는 전체적으로 수소첨가될 수 있다. 이러한 용매는 특히, 모노-, 디- 또는 트리알킬벤젠, 모노-, 디- 또는 트리알킬-치환된 테트라린 및(또는) 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라알킬-치환된 나프탈렌 (알킬은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬이 바람직함)을 포함한다. 이러한 용매의 예로는 톨루엔, o-, m-, p-자일렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, tert-부틸벤젠 및 혼합물, 예컨대 상품명 셸솔(Shellsol) 및 솔베쏘(Solvesso), 예컨대 솔베쏘 100, 150 및 200하에 시판되는 엑손(Exxon) 생성물 등이 있다.
- [0199] 적합한 모노카르복실산 에스테르의 예로는 올레산 에스테르, 특히 메틸 올레이트 및 에틸 올레이트, 라우르산 에스테르, 특히 2-에틸헥실 라우레이트, 옥틸 라우레이트 및 이소프로필 라우레이트, 이소프로필 미리스테이트, 팔미트산 에스테르, 특히 2-에틸헥실 팔미테이트 및 이소프로필 팔미테이트, 스테아르산 에스테르, 특히 n-부틸 스테아레이트 및 2-에틸헥실 2-에틸헥사노에이트 등이 있다.
- [0200] 적합한 디카르복실산 에스테르의 예로는 아디프산 에스테르, 특히 디메틸 아디페이트, 디-n-부틸 아디페이트, 디-n-옥틸 아디페이트, 비스(2-에틸헥실) 아디페이트로도 지칭되는 디-이소-옥틸 아디페이트, 디-n-노닐 아디페이트, 디이소노닐 아디페이트 및 디트리데실 아디페이트; 숙신산 에스테르, 특히 디-n-옥틸 숙시네이트 및 디이소옥틸 숙시네이트, 및 디(이소노닐)시클로hex산 1,2-디카르복실레이트 등이 있다.
- [0201] 일반적으로, 상기 기재한 비양성자성 용매 또는 희석제의 양은 조성물 총량의 80 중량% 미만, 바람직하게는 50 중량% 미만, 특히 30 중량% 미만이다.
- [0202] 이러한 비양성자성 용매 또는 희석제 중 일부는 또한 아주반트 성질, 즉, 특히 상승작용 성질을 가질 수 있다. 이것은 특히 상기 모노- 및 디카르복실산 에스테르에 적용된다. 이러한 관점에서, 추가 제제의 일부 형태 (독립형 생성물)일 수 있는 이러한 아주반트는 또한 적합한 편리한 시점, 일반적으로는 시용 직전에 본 발명에 따른 알콜 알콕실레이트 또는 이들을 포함하는 조성물과 혼합할 수 있다.
- [0203] 두번째로 언급되어야 할 용매 또는 희석제는 양성자성 또는 극성 용매 또는 희석제, 예컨대 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-모노알콜, 예컨대 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 시클로hex산올 및 2-에틸hex산올, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-케톤, 예컨대 디에틸 케톤, t-부틸 메틸 케톤 및 시클로hex사논 및 비양성자성 아민, 예컨대 N-메틸- 및 N-옥틸피롤리돈이다.
- [0204] 일반적으로, 상기 기재한 양성자성 또는 극성 용매 또는 희석제의 양은 조성물 총량의 80 중량% 미만, 바람직하게는 50 중량% 미만, 특히 30 중량% 미만이다.
- [0205] 특히 현탁 농축액을 위해서는 침강 억제제를 사용할 수도 있다. 이들의 주된 목적은 유동 안정성이다. 이와 관련하여 언급되어야 할 생성물은 특히, 광물 생성물, 예컨대 벤토나이트, 탈시트, 핵토라이트이다.
- [0206] 유용할 수 있는 다른 추가물을 예를 들어 영양분 및 미량 원소 결핍의 완화를 위해 사용되는 광물 염 용액, 비식물독소 오일 및 오일 농축액, 유동 억제제, 발포억제제, 특히 실리코겐형 생성물, 예를 들어 와커(Wacker)에 의



해 시판되는 실리콘 SL 등 중에서 찾을 수 있다.

- [0207] 제제는 유화성 농축액 (EC), 액상수화제 (SE), 수중유 에멀전 (O/W), 유중수 에멀전 (W/O), 수성 현탁 농축액, 오일 현탁 농축액 (SC), 미세에멀전 (ME) 등의 형태일 수 있다.
- [0208] 조성물은 그 자체가 공지된 방식으로 제조할 수 있다. 이를 위해, 성분의 적어도 일부를 합한다. 구성요소가 상이한 성분에 기여할 수 있는 생성물, 특히 시판되는 생성물을 사용할 수 있다는 것을 고려해야 한다. 예를 들어, 특정 계면활성제는 비양성자성 용매 중에 용해되어, 이 생성물은 상이한 성분에 기여할 수 있다. 또한, 일부 경우에는 소량의 덜 바람직한 물질을 시판되는 생성물과 함께 도입하는 것도 가능하다. 일반적으로, 그 다음에는 혼합물에 합하여진 생성물을 완전히 서로 혼합하여 균질 혼합물을 제공해야 하며, 적절한 경우, 예를 들어 현탁액의 경우에는 분쇄하여야 한다.
- [0209] 혼합은 그 자체가 공지된 방식, 예를 들어 적합한 장치, 예컨대 KPG 교반기 또는 자성 교반기로 균질화하여 수행할 수 있다.
- [0210] 분쇄 역시 그 자체가 공지된 공정이다. 유리로 제조된 분쇄 부재를 사용하거나, 일반적으로 크기가 0.1 내지 30 mm, 특히 0.6 내지 2 mm인 다른 광물 또는 금속성 분쇄 부재를 사용할 수 있다. 일반적으로, 혼합물을 원하는 입도 달성시까지 미분한다.
- [0211] 일반적으로, 분쇄는 재순환 공정, 즉 SC의 연속 순환 또는 배치 공정, 즉 배치의 완전 및 반복 가공으로서 수행될 수 있다.
- [0212] 분쇄는 통상적인 볼 분쇄, 비드 분쇄 또는 진탕(agitated) 분쇄, 예를 들어 배치 작동으로 공지된 것 중 예를 들어 배치 크기가 0.5 내지 1 L 이하인 디노뮐레 밀(Dynomuehle mill) (바호펜 (Bachofen) 제품)로 수행될 수 있다. 수 회와 통과 후, 특히 4 내지 6회 통과 후 (현탁액은 연동 펌프에 의해 밀을 통해 펌핑됨)에 현미경으로 평가하면, 평균 입도가 0.5 내지 10  $\mu\text{m}$ 로 나타난다.
- [0213] 일반적으로, 조성물은 사용하기 전에 통상적인 방식으로 회석하여 사용하기에 적합한 형태를 수득한다. 물 또는 그밖의 비양성자성 용매로의 회석, 예를 들어 탱크 혼합 방법이 바람직하다. 슬러리 제제물 형태의 사용이 바람직하다. 시용은 발아전(pre-emergence) 또는 발아후일 수 있다. 발아후 시용이 특히 유리한 결과를 가져온다.
- [0214] 본 발명에 따른 용도는 또한 "독립형" 생성물로서 본 발명에 따른 알콕실레이트의 용도를 포함한다. 이를 위해, 알콕실레이트는 적합한 방법으로 제조되며, 사용하기 직전에 시용할 조성물에 첨가된다.
- [0215] 특별한 이점은 주로 분무 처리를 수행할 때 발생한다. 탱크 혼합물로 사용되는 통상적인 분무 혼합물은 1종 이상의 알콕실화된 분지 알콜 (또는 "독립형" 생성물로서 1종 이상의 알콕실화된 분지 알콜에 더하여 추가의 식물 처리 생성물)을 물과 함께 이미 포함하는 본 발명에 따른 조성물을 회석하는 단계를 포함하는데 1 hr 당 본 발명에 따른 1종 이상의 알콕실레이트 대략 0.01 내지 10, 바람직하게는 대략 0.05 내지 5, 특히 0.1 내지 1 kg을 사용한다.
- [0216] 달리 명시하지 않는다면 본 명세서의 목적상 용어 알킬은, 바람직하게는 단쇄 라디칼의 경우에는 탄소 원자수가 1 내지 8개, 특히 1 내지 6개, 특히 바람직하게는 1 내지 4개이고, 장쇄 라디칼의 경우에는 탄소 원자수가 5 내지 30개, 특히 12 내지 24개, 특히 바람직하게는 8 내지 20개인 직쇄 또는 분지된 탄화수소기, 예컨대, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 이소노닐, n-데실, 이소데실, n-운데실, 이소운데실, n-도데실, 이소도데실, n-트리데실, 이소트리데실, 스테아릴, n-에이코실을 포함한다. 분지된 장쇄 라디칼은 주로 2-에틸헥실, 이소노닐, 이소데실, 예컨대 2-프로필헵틸, 이소운데실, 이소도데실 및 이소트리데실, 예컨대 2,4,8-테트라메틸-1-노닐, 3,4,6,8-테트라메틸-1-노닐 및 5-에틸-4,7-디메틸-1-노닐을 포함한다.
- [0217] 달리 명시하지 않는다면 본 명세서의 목적상, 양(quantity)은 일반적으로 조성물의 총량에 대한 것이다. 일반적으로, 용어 "본질적으로"는 본 발명에 관해서는 80% 이하, 바람직하게는 90% 이하, 특히 95% 이하의 비율(%)을 의미한다.
- [0218] 본 발명을 하기 실시예에 의해 보다 상세하게 설명한다.

**실시예**

- [0219] **제조 실시예**
- [0220] **참고 실시예 1 내지 5: 알콕실레이트 (a) 내지 (e)의 제조**
- [0221] 참고 실시예 1: 2-프로필헵탄올 + 7 EO (a)
- [0222] 알콕실화 촉매로서 수산화칼륨 2.0 g과 함께 2-프로필헵탄올 711 g (4.5 mol에 상응함)을 오프클레이브 중에 도입하였다. 상을 탈수한 후, 에틸렌 옥시드 1386 g (31.5 mol에 상응함)을 150℃에서 연속적으로 통과시켰다. 반응을 완료시키기 위해, 1 시간 동안 동일한 온도에서 계속 교반하였다. 상기 언급한 생성물 (a) 2080 g을 수득하였다.
- [0223] 참고 실시예 2: i-트리데칸올 (기본: 삼량체 부텐) + 6 EO + 3 PO (b)
- [0224] 알콕실화 촉매로서 수산화칼륨 4.0 g과 함께 i-트리데칸올 700 g (3.5 mol에 상응함)을 오프클레이브 중에 도입하였다. 상을 탈수한 후, 에틸렌 옥시드 924 g (21.0 mol에 상응함)을 110 내지 120℃에서 연속적으로 통과시켰다. 반응을 완료시키기 위해, 1 시간 동안 동일한 온도에서 계속 교반하였다. 그 다음, 온도를 150℃로 상승시키고, 프로필렌 옥시드 609 g (10.5 mol에 상응함)을 반응기에 연속해서 첨가하였다. 압력이 일정해졌을 때, 반응을 완료시키기 위해 온도를 2 시간 동안 유지시켰다. 상기 언급한 생성물 (b) 2210 g을 수득하였다.
- [0225] 참고 실시예 3: i-데칸올 + 10 EO + 1.5 펜텐 옥시드 (c)
- [0226] 알콕실화 촉매로서 수산화칼륨 4.5 g과 함께 i-데칸올 474 g (3.0 mol에 상응함)을 오프클레이브 중에 도입하였다. 상을 탈수한 후, 에틸렌 옥시드 1320 g (30.0 mol에 상응함)을 10 내지 120℃에서 연속적으로 통과시켰다. 반응을 완료시키기 위해, 1 시간 동안 동일한 온도에서 계속 교반하였다. 그 다음, 온도를 160℃로 상승시키고, 펜텐 옥시드 387 g (4.5 mol에 상응함)을 반응기에 연속해서 첨가하였다. 압력이 일정해졌을 때, 반응을 완료시키기 위해 온도를 2 시간 동안 유지시켰다. 상기 언급한 생성물 (c) 2180 g을 수득하였다.
- [0227] 참고 실시예 4: i-데칸올 + 3 EO (d)
- [0228] 알콕실화 촉매로서 수산화칼륨 1.0 g과 함께 i-데칸올 1106 g (7.0 mol에 상응함)을 오프클레이브 중에 도입하였다. 상을 탈수한 후, 에틸렌 옥시드 924 g (21.0 mol에 상응함)을 150℃에서 연속적으로 통과시켰다. 반응을 완료시키기 위해, 1 시간 동안 동일한 온도에서 계속 교반하였다. 상기 언급한 생성물 (d) 2010 g을 수득하였다.
- [0229] 참고 실시예 5: i-트리데칸올 (기본: 삼량체 부텐) + 3 EO (e)
- [0230] 알콕실화 촉매로서 수산화칼륨 2.0 g과 함께 i-트리데칸올 1200 g (6.0 mol에 상응함)을 오프클레이브 중에 도입하였다. 상을 탈수한 후, 에틸렌 옥시드 792 g (18.0 mol에 상응함)을 150℃에서 연속적으로 통과시켰다. 반응을 완료시키기 위해, 1 시간 동안 동일한 온도에서 계속 교반하였다. 상기 언급한 생성물 (e) 1970 g을 수득하였다.
- [0231] **실시예 1: 벤타존 제제의 제조 효능**
- [0232] 알콕실레이트를 바사그란(Basagran) (480 g/l 벤타존) 또는 BAS 635 H (트리토술푸론 71.4 중량%)와 함께 탱크 혼합 방법으로 사용하였다. 1 ha 당 사용량은 벤타존 0.250 kg 또는 트리토술푸론 8 g/ha 및 본 발명에 따른 알콕실레이트 a.s. 0.125 kg/ha 또는 비교용 아쥬반트 아트플러스(Atplus) 411F (광유/계면활성제 혼합물; 유니케마(Uniqema)) 0.250 kg/ha이다. 제조 효과는 온실 실험으로 평가하였다. 사용한 시험 식물은 흰 명아주 (케네포디움 엘범(Chenopodium album); CHEAL) 및 일반 나팔꽃 (파르비티스 엘범(Pharbitis album); PHAAL)이었다.
- [0233] 식물은 화분 당 3 내지 15개의 식물의 비율로 직접 파종하거나 또는 묘목을 이식하였다. 활성 성분 사용시의 식물 키는 5 내지 16 cm이었다. 사용한 시험 용기는 기질로서 대략 3% 부식토 및 물질의 모래를 함유하는 플라스틱 화분이었다. 계면활성제를 1 hr 당 400 L의 물 사용 비율로 자동 분무 캐비넷에서 발아후 분무 사용에 의해 탱크 혼합 방법으로 사용하였다. 실험 기간은 6일 내지 4 주였다. 평가를 0% 내지 100%의 등급을 사용하여 수행하였다. 0%는 손상 없음을 의미하고, 100%는 완전 손상을 의미한다.
- [0234] 평가한 결과를 하기 표 1 및 표 2에 컴파일하였다.

표 1

[0235]

아주반트	벤타존 (kg/ha)	아주반트 (kg/ha)	CHEAL
-	0.250	-	23%
a	0.250	0.125	92%
b	0.250	0.125	93%
c	0.250	0.125	92%
d	0.250	0.125	92%
e	0.250	0.125	96%
비교	0.250	0.250	50%

표 2

[0236]

아주반트	트리토술풀론 (kg/ha)	아주반트 (kg/ha)	CHEAL	PHAAL
-	0.250	-	35%	48%
a	0.250	0.125	90%	65%
b	0.250	0.125	92%	65%
c	0.250	0.125	90%	68%
d	0.250	0.125	92%	65%
e	0.250	0.125	90%	73%
비교	0.250	0.250	90%	62%

[0237]

본 발명에 따른 알콕실레이트를 포함하는 제제는 아주반트가 없는 비교 제제보다 또는 본 발명에 따른 알콕실레이트 대신에 아트플러스 411F만을 함유하는 비교 제제보다 상당히 더 효과적이라는 것을 분명하게 알 수 있다.