



УКРАЇНА

(19) UA (11) 82192 (13) C2

(51) МПК (2006)

A01N 25/30

A01N 31/02 (2006.01)

A01N 43/88 (2006.01)

A01N 47/36 (2006.01)

A01G 7/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ОБРОБКИ РОСЛИН, ЩО МІСТИТЬ АЛКОКСИЛОВАННИЙ СПИРТ ЯК АД'ЮВАНТ

1

2

(21) 20041109629

(22) 24.04.2003

(24) 25.03.2008

(86) РСТ/ЕР03/04276, 24.04.2003

(31) 102 18 316.3

(32) 24.04.2002

(33) DE

(46) 25.03.2008, Бюл.№ 6, 2008 рік

(72) БЕРГХАУС РАЙНЕР, ШМІДТ ОСКАР, КЬОЛЄ
ХАРАЛЬД, ШТІРЛЬ РАЙНХАРД, ВАГНЕР
НОРБЕРТ, КЛІНГЕЛЬХЬОФЕР ПАУЛЬ

(73) БАСФ АКЦІЄНГЕЗЕЛЛЬШАФТ

(56) WO 97 00010, A, 03.01.1997

WO 99 03345, A, 28.01.1999

WO 01 30147, A, 03.05.2001

WO 95 18531, A, 13.07.1995

US 6124301, A, 26.08.2000

WO 96 31121, A, 10.10.1996

EP 0473003, A, 04.03.1992

WO 01 77276, A, 18.10.2001

US 6057284, A, 02.05.2000

US 5661121, A, 26.08.1997

(57) 1. Композиція для обробки рослин, яка містить
(а) принаймні один активний інгредієнт для
обробки рослин та(б) принаймні один алкоксирований 2-
пропілгептанол формули (I)
$$R-O-(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_y-(C_pH_{2p}O)_z-H \text{ (I)},$$

у якій R є 2-пропілгептилом,

m, n, p - незалежно один від одного 2 або 3,

x є більшим ніж нуль,

у та z незалежно один від одного дорівнюють нулю
або є більшими ніж нуль,причому сума $x+y+z$ має значення від 1 до 100.2. Композиція за п. 1, де $m = 2$, значення x є
більшим ніж нуль і $z = 0$.3. Композиція за п. 2, де $y = 0$.4. Композиція за п. 2, де $y = 0$ та x має значення
від 3 до 10.5. Композиція за п. 2, де $n = 3$ та значення y є
більшим ніж нуль.6. Композиція за п. 5, де співвідношення x : y
становить від 1:1 до 4:1.7. Композиція за п. 5, де співвідношення x : y
становить від 1,5:1 до 3:1.8. Композиція за будь-яким з пп. 5, 6 або 7, де x
має значення від 4 до 10.9. Композиція за будь-яким з пп. 5, 6, 7 або 8, де y
має значення від 2 до 5.10. Композиція за будь-яким з пп. 5, 6, 7, 8 або 9,
де $x + y$ має значення від 6 до 15.11. Композиція за п. 5, де x має значення від 4 до
10, y - від 2 до 5, співвідношення x : y становить
від 1,5:1 до 3:1 та $x + y$ має значення від 6 до 15.12. Композиція за п. 1, де $m = 2$, $n = 3$, $p = 2$,
значення x є більшим ніж нуль, значення y є
більшим ніж нуль та значення z є більшим ніж
нуль.13. Композиція за п. 1, де $m = 3$, $n = 2$, значення x є
більшим ніж нуль, значення y є більшим ніж нуль
та $z = 0$.14. Композиція за п. 13, де співвідношення x : y
становить від 1:10 до 3:1.15. Композиція за п. 13, де співвідношення x : y
становить від 1,5:1 до 1:6.16. Композиція за будь-яким з пп. 13, 14 або 15, де
x має значення від 1 до 4.17. Композиція за будь-яким з пп. 13, 14, 15 або
16, де y має значення від 4 до 10.18. Композиція за будь-яким з пп. 13, 14, 15, 16
або 17, де $x + y$ має значення від 5 до 14.19. Композиція за п. 13, де x має значення від 1 до
4, y - від 4 до 10, співвідношення x : y становить
від 1,5:1 до 1:6 та $x + y$ має значення від 5 до 14.20. Композиція за будь-яким з пп. 1-19, яка містить
компонент (b) у кількості принаймні 5 % мас., у
перерахунку на загальну масу композиції.21. Композиція за будь-яким з пп. 1-19, яка містить
компонент (b) у кількості принаймні 10 % мас., у
перерахунку на загальну масу композиції.22. Композиція за будь-яким з пп. 1-21, у якій
активний інгредієнт вибрано з бентазону,
третосульфурону, фенпропіморфу,
епоксиконазолу, крезоксим-метилу,
піраклостробіну, диметоморфу та метконазолу.

(13) C2

(11) 82192

(19) UA

Даний винахід відноситься до застосування певних амфифільних алкоксилатів спиртів як синергічних ад'ювантів для агротехнічного застосування, особливо в галузі захисту врожаю. Також описані відповідні агротехнічні композиції.

Важливим фактором з погляду промислового виробництва і застосування активних інгредієнтів, крім оптимізації властивостей активного інгредієнта, є розробка ефективної композиції. Завданням високоякісної композиції активного інгредієнта(ів) є створення ідеальної рівноваги між її властивостями такими як біологічна активність, токсикологія, можливі впливи на навколишнє середовище і витрати, деякі з яких є протилежними. Крім того, строк придатності, а також зручність для застосування оператором композиції визначається у високому ступені композицією.

Аспектом, що має особливе значення для активності агротехнічної композиції, є ефективне поглинання активного інгредієнта рослиною. Якщо поглинання відбувається через листя, одержують комплексний процес переносу, у якому партія активного інгредієнта, наприклад гербіциду, повинна спочатку проникнути через воскову кутикулу листа і після цього дифундувати, через кутикулу, до фактичного місця дії в підлягаючих тканинах.

Додавання до композицій деяких допоміжних речовин для поліпшення активності в основному відомо і застосовується в сільськогосподарській практиці. Перевагою є те, що кількості активного інгредієнта в композиції можна понизити при збереженні активності останнього, таким чином, даючи можливість зберігати витрати настільки низько, наскільки можливо, і відповідати будь-яким офіційним вимогам. В окремих випадках також можливо розширити спектр дії, так як рослини, де обробка певним активним інгредієнтом без добавки була недостатньо успішною, можна дійсно успішно обробляти додаванням деяких допоміжних речовин. Крім того, ефективність може бути збільшена в окремих випадках відповідною композицією, коли умови навколишнього середовища є несприятливими. Тому, явища, при якому різні активні інгредієнти не сумісні один з одним у композиції, можна також уникнути.

Такі допоміжні речовини згадуються в основному також як активуючі добавки. Часто, вони приймають форму поверхнево-активних або солеподібних сполук. Залежно від їхнього способу дії, їх можна орієнтовно класифікуватися як модифікатори, стимулятори, добрива і рН буфери.

Модифікатори впливають на змочувальні властивості, властивості прилипання і розсіювання композиції. Стимулятори послаблюють воскову кутикулу рослини і поліпшують проникнення активного інгредієнта в кутикулу, як короткочасно (протягом хвилин), так і тривало (протягом годин). Добрива такі як сульфат амонію, нітрат амонію або сечовина поліпшують абсорбцію і розчинність

активного інгредієнта і можуть понизити антагоністичну поведінку активних інгредієнтів. рН буфери традиційно застосовуються для доведення композиції до оптимального рН.

Щодо поглинання активного інгредієнта в листі, поверхнево-активні речовини можуть діяти як модифікатори і стимулятори. В основному, передбачається, що відповідні поверхнево-активні речовини можуть збільшити ефективну контактну площу рідин на листі шляхом зниження поверхневого натягу. Крім того, поверхнево-активні речовини можуть розчинятися або руйнувати епікутикулярний віск, що полегшує поглинання активного інгредієнта. Крім того, деякі поверхнево-активні речовини можуть також поліпшити розчинність активних інгредієнтів у композиціях і, таким чином, виключити, або, принаймні, відстрочити, кристалізацію. Нарешті, вони можуть також впливати на поглинання активних інгредієнтів у деяких випадках шляхом утримання вологості.

Ад'юванти поверхнево-активного типу застосовуються великою кількістю способів для агротехнічних цілей. Вони можуть бути розділені на групи аніонних, катіонних, неіоногенних або амфотерних речовин.

Речовини, які традиційно застосовуються як ад'юванти, являють собою масла на нафтовій основі. Останнім часом також використовувалися екстракти насіння, природні масла і їх похідні, наприклад сої, соняшника і кокосового горіха.

Синтетичні поверхнево-активні речовини, які традиційно застосовуються як стимулятори, приймають форму, серед іншого, поліоксєтиленових конденсатів зі спиртами, алкілфенолами або алкіламінами зі значеннями HLB в інтервалі від 8 до 13. У цьому контексті [WO 00/42847], наприклад, описує застосування певних лінійних алкоксилатів спиртів для збільшення активності агротехнічних біоцидних композицій. [EP-A0 356 812] описує активуючі добавки, які, як зазначено, включають не лише аніонну поверхнево-активну речовину, але також і неіоногенну поверхнево-активну речовину. Неіоногенними поверхнево-активними речовинами, які вважають підходящими, є поліалкоксильовані C₆-C₂₂-алкільні ефіри.

Не дивлячись на те, що алкоксилати спиртів охоплюють широкий спектр, як поверхнево-активні речовини, вони переважно застосовуються в очисниках і мийних засобах, у промисловості, пов'язаній з обробкою металів, у виробництві і обробці текстилю, у шкіряній промисловості, у паперовому виробництві, у друкарській промисловості, у гальванотехнічній промисловості і у фотографічній промисловості, в обробці води, у фармацевтичних композиціях, композиціях для ветеринарного застосування і композиціях для захисту врожаю, або в промисловості виробництва і обробки полімерів. Зокрема, будова спиртового залишка, і в деяких випадках також

алкоксилатного залишка, впливають на властивості алкоксилатів, так щоб різні технічні ефекти могли застосовуватися в зазначених вище галузях. Які включають змочування, розсіювання, проникнення, адгезію, формування плівки, поліпшення сумісності, контроль переносу і піногасіння.

Таким чином, наприклад, [WO 01/77276, US-A6 057 284 та US-A 5 661 121] описують деякі алкоксилати спиртів як поверхнево-активні речовини, що гасять піну. Ці поверхнево-активні речовини являють собою блок алкоксилати, спиртовий залишок яких розгалужений.

Ціллю даного винаходу є забезпечення додаткових застосувань зазначених алкоксилатів, на основі розгалужених спиртів.

Нами було знайдено, що зазначена ціль досягається шляхом застосування алкоксилатів як ад'ювантів і забезпечення агротехнічних композицій, що включають ці алкоксилати.

Тому, даний винахід стосується застосування, принаймні, одного алкоксильованого розгалуженого спирту як ад'юванта при обробці рослин.

Алкоксилати, які застосовуються відповідно до винаходу, мають активуючі, особливо синергічні властивості. Так, додавання зазначених алкоксилатів робить можливим прискорене поглинання активних інгредієнтів рослиною, що обробляється активним інгредієнтом. Активуєча дія приводить особливо до наступних аспектів при обробці рослин одним або більше активними інгредієнтами:

- порівняно більш висока активність активного інгредієнта для даної швидкості застосування;
- порівняно більш низька швидкість застосування з даним ефектом; порівняно краще поглинання активного інгредієнта рослиною, особливо через листя, і в таким чином переваги для післясходової обробки, особливо обробки рослин розпиленням.

Застосування відповідно до винаходу спрямовано особливо на культивування рослин, сільське господарство і садівництво. Воно призначене особливо для контролю небажаного росту рослин.

Відповідно, даний винахід також стосується способів обробки рослин, які відповідають вищезгаданому призначеному використанню, причому з застосуванням відповідних кількостей алкоксилатів відповідно до винаходу.

Особливих переваг досягають зокрема у виробництві *Allium* *sepa*, *Ananas* *comosus*, *Arachis* *hypogaea*, *Asparagus* *officinalis*, *Beta* *vulgaris* *spec*, *altissima*, *Beta* *vulgaris* *spec*, *rapa*, *Brassica* *napus* *var. napus*, *Brassica* *napus* *var. napobrassica*, *Brassica* *rapa* *var. silvestris*, *Camellia* *sinensis*, *Carthamus* *tinctorius*, *Carya* *illinoisensis*, *Citrus* *limon*, *Citrus* *sinensis*, *Coffea* *arabica* (*Coffea* *canephora*, *Coffea* *liberica*), *Cucumis* *sativus*, *Cynodon* *dactylon*, *Daucus* *carota*, *Elaeis* *guineensis*, *Fragaria* *vesca*, *Glycine* *max*, *Gossypium* *hirsutum*, (*Gossypium* *arboreum*, *Gossypium* *herbaceum*, *Gossypium* *vitifolium*), *Helianthus* *annuus*, *Hevea* *brasiliensis*, *Hordeum* *vulgare*, *Humulus* *lupulus*, *Ipomoea* *batatas*, *Juglans* *regia*, *Lens* *culinaris*, *Linum* *usitatissimum*,

Lycopersicon *lycopersicum*, *Malus* *spec*, *Manihot* *esculenta*, *Medicago* *sativa*, *Musa* *spec*, *Nicotiana* *tabacum* (*N.rustica*), *Olea* *europaea*, *Oryza* *sativa*, *Phaseolus* *lunatus*, *Phaseolus* *vulgaris*, *Picea* *abies*, *Pinus* *spec*, *Pisum* *sativum*, *Prunus* *avium*, *Prunus* *persica*, *Pyrus* *communis*, *Ribes* *sylvestre*, *Ricinus* *communis*, *Saccharum* *officinarum*, *Secale* *cereale*, *Solanum* *tuberosum*, *Sorghum* *bicolor* (*s. vulgare*), *Theobroma* *cacao*, *Trifolium* *pratense*, *Triticum* *aestivum*, *Triticum* *durum*, *Vicia* *faba*, *Vitis* *vinifera*, *Zea* *mays*.

Крім того, алкоксилати, які застосовуються відповідно до винаходу, можуть також застосовуватися в зернових культурах, які переносять ефект гербіцидів. Такі зернові культури можуть бути одержані, наприклад, селекцією і також рекомбінантними методами.

Принаймні, деякі з використовуваних алкоксилатів є по суті відомими. Наприклад, [в WO 01/77276 і US-A6 057 284 або EP 0 906 150] описують, прийнятні алкоксилати. При цьому на опис цих алкоксилатів у цих публікаціях явно посилаються, відповідно до чого безпосередньо алкоксилати, які там розкриті, а також їх одержання внесені в даний опис.

Як правило, спиртовий залишок алкоксилатів спиртів, які застосовують відповідно до винаходу, ґрунтується на спиртах або сумішах спиртів, по суті відомих, що мають 5-30, переважно 8-20, особливо 10-13, атомів вуглецю. Жирні спирти, що містять приблизно 8-20 атомів вуглецю, особливо повинні бути відмічені. Як відомо, багато із цих жирних спиртів застосовуються при виробництві неіоногенних і аніонних поверхнево-активних речовин, для цієї цілі зазначені спирти піддають прийнятній функціоналізації, наприклад, алкоксильованню або глюкозидації.

Спиртовий залишок алкоксилатів, що застосовують, є розгалуженим. Так, основний ланцюг спиртової частини має, як правило, 1-4 відгалуження, причому також можливе застосування спиртів з більш високим або більш низьким ступенем розгалуженості в суміші з іншими алкоксилатами спиртів, у випадку, якщо середнє число відгалужень суміші знаходиться у вищезгаданому інтервалі.

В основному, відгалуження незалежно одне від одного мають 1-10, переважно 1-6, особливо 1-4 атоми вуглецю. Особливими відгалуженнями є такі групи як метил, етил, н-пропіл або ізопропіл.

Відповідно до одного втілення, спиртові залишки, на яких ґрунтуються алкоксилати, відповідно, мають в середньому, принаймні дві кінцевих метильних групи.

Прийнятними спиртами і, зокрема жирними спиртами, є доступні як із природних джерел, наприклад, шляхом одержання і, якщо необхідно або бажано, гідролізації, трансестерифікації та/або гідрогенізації гліцеридів і жирних кислот, так і синтетичними технологічними шляхами, наприклад, шляхом побудови з вихідних матеріалів, які мають менше число атомів вуглецю. Таким чином, наприклад, SHOP процес (Shell Higher Olefin Process) приводить до одержання, виходячи з етену, олефінової фракції, що має багато атомів вуглецю, що підходять для

подальшої обробки для одержання поверхнево-активних речовин. Функціоналізацію олефінів для утворення відповідних спиртів виконують, наприклад, шляхом гідроформілювання і гідрогенування.

Олефіни, що мають кількість атомів вуглецю, яка підходить для подальшої обробки, для одержання відповідних спиртів можуть також бути одержані олігомеризацією C_3 - C_6 -алкенів, особливо пропену або бутену або їх сумішей.

Крім того, нижчі олефіни можуть бути олігомеризовані за допомогою гетерогенних, кислотних каталізаторів, наприклад, фосфорної кислоти на носії, і потім функціоналізовані з одержанням спиртів.

Загальною можливістю синтезування для одержання розгалужених спиртів є, наприклад, реакція альдегідів або кетонів із реактивами Грін'яра (синтез Грін'яра). Замість реактивів Грін'яра, також можна застосовувати ариллітієві або алкіллітієві сполуки, які відрізняються більш високою реакційною здатністю. Крім того, розгалужені спирти можуть бути одержані альдольною конденсацією кваліфікованим фахівцем, що знайомий з умовами реакції.

Алкоксилювання є результатом реакції з відповідними алкіленоксидами, які, як правило, мають 2-15, переважно 2-6, атомів вуглецю. В цьому контексті можуть бути згадані особливо наступні: етиленоксид (EO), пропіленоксид (PO), бутиленоксид (BO), пентіленоксид (PeO) і гексиліленоксид (HO).

Один тип використовуваного алкоксилату спирту ґрунтується на одному типі алкіленоксиду.

Ще один тип використовуваного алкоксилату спирту ґрунтується, принаймні, на двох різних типах алкіленоксиду. Краще, в цьому контексті, мати декілька алкіленоксидних одиниць одного типу як блок, що приводить до одержання, принаймні, двох різних алкіленоксидних блоків, кожний з яких утворений декількома одиницями ідентичних алкіленоксидів. Якщо застосовуються такі блок алкоксилати, краще, щоб алкіленоксидний залишок складалася з 3, особливо 2, блоків.

Відповідно до одного аспекту, краще, щоб використовувані алкоксилати спиртів, які застосовують відповідно до винаходу, були етоксильовані або мали, принаймні, один блок етиленоксиду. Відповідно до ще одного аспекту, блоки етиленоксиду поєднують особливо із блоками пропіленоксиду або пентіленоксидними блоками.

Відповідний ступінь алкоксилювання являє собою функцію кількості(ей) алкіленоксиду(ів), вибраного(их) для реакції, і умов реакції. Як правило, це середнє статистичне значення, тому що число алкіленоксидних одиниць алкоксилатів спиртів слідує зі змін реакції.

Ступінь алкоксилювання, тобто середня довжина ланцюга поліефірних ланцюгів алкоксилатів спиртів, які застосовують відповідно до винаходу, може бути визначена молярним співвідношенням спирту до алкіленоксиду. Кращими алкоксилатами спиртів є ті, які мають приблизно 1-100, переважно приблизно 2-15,

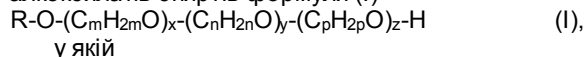
зокрема 3-12, головним чином 4-12 і особливо 5-12 алкіленоксидних одиниць.

Спирти, або суміші спиртів, вводять у реакцію з алкіленоксидом(ами) загальноприйнятими способами, з якими знайомий кваліфікований фахівець, і в апаратах, які традиційно застосовують для цієї цілі.

Алкоксилювання може каталізуватися сильними основами такими як гідроксиди лужних металів і гідроксиди лужноземельних металів, кислоти Бренстеда або кислоти Л'юїса, такі як $AlCl_3$, BF_3 і т.п.. Каталізатори типу гідроталькиту або DMC можуть застосовуватися для окислатів спиртів з вузьким розподілом.

Алкоксилювання переважно виконують при температурах в інтервалі від приблизно 80 до 250°C, переважно приблизно 100 до 220°C. Інтервал тисків знаходиться переважно між атмосферним тиском і 600 бар. Якщо необхідно, алкіленоксид може включати домішки інертного газу, наприклад приблизно від 5-60%.

Відповідно, використовувані алкоксильовані розгалужені спирти вибирають зокрема з алкоксилатів спиртів формули (I)



у якій

R являє собою розгалужений C_5 - C_{30} -алкіл;

m, n, p являють собою незалежно один від одного ціле число від 2 до 16, переважно 2, 3, 4 або 5;

x+y+z приймає значення від 1 до 100,

і втілень алкоксилатів спиртів формули (I), які одержують, беручи до уваги зазначене вище.

Відповідно до особливого втілення, застосовують алкоксилати спиртів формули (I), у якій m=2 і значення x більше ніж нуль. Вони являють собою алкоксилати спиртів EO типу, які включають головним чином етоксилати спирту (m=2; x>нуль; y, z=нуль) і алкоксилати спиртів з EO блоком, зв'язаним зі спиртовим залишком (m=2; x>нуль; y та/або z>нуль). Речовини, які необхідно відзначити серед алкоксилатів спиртів з EO блоком, зв'язаним зі спиртовим залишком, являють собою головним чином EO/PO блок алкоксилати (m=2; x>нуль; y>нуль; n=3; z=0), EO/PeO блок алкоксилати (m=2; x>нуль; y>нуль; n=5; z=0) і EO/PO/EO блок алкоксилати (m, p=2; x, z>нуль; y>нуль; n=3).

Кращими речовинами є EO/PO блок алкоксилати, у яких EO:PO співвідношення (x:y) становить від 1:1 до 4:1, особливо від 1,5:1 до 3:1. У цьому контексті, ступінь етоксильовання (значення x) становить, як правило, 1-20, переважно 2-15, особливо 4-10, і ступінь пропоксилювання (значення y) становить, як правило, 1-20, переважно 1-8, особливо 2-5. Повний ступінь алкоксилювання, тобто сума EO і PO одиниць становить, як правило, 2-40, переважно 3-25, особливо 6-15.

Крім того, кращими є EO/PeO блок алкоксилати, у яких EO:PeO відношення (x:y) становить від 2:1 до 25:1, особливо від 4:1 до 15:1. У цьому контексті, ступінь етоксильовання (значення x) становить, як правило, 1-50, переважно 4-25, особливо 6-15, і ступінь пентоксильовання (значення y) становить, як

правило, від 0,5 до 20, переважно від 0,5 до 4, особливо від 0,5 до 2. Повний ступінь алкоксилування, тобто сума ЕО і РеО одиниць становить, як правило, від 1,5 до 70, переважно від 4,5 до 29, особливо від 6,5 до 17.

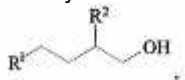
У відповідності з подальшим особливим втіленням, застосовують алкоксилати спиртів формули (I), у якій $n=2$, значення x і y обидва становлять більше ніж нуль і $=0$. Знову, однак, ці алкоксилати спиртів приймають форму ЕО типу, з ЕО блоком, прикріпленням до кінця. Вони включають головним чином РО/ЕО блок алкоксилати ($n=2$; $x>0$; $y>0$; $m=3$; $z=0$) і РеО/ЕО блок алкоксилати ($n=2$; $x>0$; $y>0$; $m=5$; $z=0$).

Кращими РО/ЕО блок алкоксилатами є ті, у яких РО:ЕО відношення ($x:y$) становить від 1:10 до 3:1, особливо від 1,5:1 до 1:6. У цьому контексті, ступінь етоксильовання (значення y) становить, як правило, 1-20, переважно 2-15, особливо 4-10, і ступінь пропоксильовання (значення x) становить, як правило, від 0,5 до 10, переважно від 0,5 до 6, особливо від 1 до 4. Повний ступінь алкоксилування, тобто сума ЕО і РО одиниць становить, як правило, від 1,5 до 30, переважно від 2,5 до 21, особливо від 5 до 14.

Крім того, кращими є РеО/ЕО блок алкоксилати, у яких РеО:ЕО відношення ($x:y$) становить від 1:50 до 1:3, особливо від 1:25 до 1:5. У цьому контексті, ступінь пентоксильовання (значення x) становить, як правило, від 0,5 до 20, переважно від 0,5 до 4, особливо від 0,5 до 2, і ступінь етоксильовання (значення y) становить, як правило, 3 - 50, переважно 4-25, особливо 5-15. Повний ступінь алкоксилування, тобто сума ЕО і РеО одиниць становить, як правило, від 3,5 до 70, переважно від 4,5 до 45, особливо від 5,5 до 17.

Відповідно до подальшого особливого втілення, застосовують алкоксилати спиртів формули (I), у яких значення x , y і z становлять більше ніж нуль. Вони включають головним чином РеО/ЕО/РО блок алкоксилати ($m=5$; $x>0$; $n=2$; $y>0$; $m=3$; $z>0$).

Відповідно до кращого втілення, алкоксилати спиртів, які застосовуються відповідно до винаходу, ґрунтуються на первинних, а-розгалужених спиртах формули (II)



(II)

у якій

R^1 , R^2 незалежно один від одного являють собою водень або C_1 - C_{26} -алкіл.

Переважно, R^1 і R^2 незалежно один від одного являють собою C_1 - C_6 -алкіл, особливо C_2 - C_4 -алкіл.

Особливо кращими є алкоксилати спиртів, які ґрунтуються на 2-пропілгептанолі. Вони включають, зокрема алкоксилати спиртів формули (I), у якій R являє собою 2-пропілгептильний радикал, тобто R^1 і R^2 у формулі (II) являють собою в кожному випадку n -пропіл.

Такі спирти згадуються також як спирти Губерта (Guebert alcohols). Вони можуть бути одержані, наприклад, димеризацією відповідних первинних спиртів (наприклад, $\text{R}^{1,2} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) при підвищеній температурі, наприклад, від 180 до

300°C, у присутності лужного конденсуючого агенту, такого як гідроксид калію.

Алкоксилати, які застосовуються для цілей цього кращого втілення, які ґрунтуються на спиртах Губерта, являють собою головним чином алкоксилати типу ЕО. Особливо кращим є етоксилати зі ступенем етоксильовання 1-50, переважно 2-20, особливо приблизно від 3 до 10. Серед яких можуть бути особливо згадані відповідно етоксильовані 2-пропілгептаноли.

Відповідно до ще одного кращого втілення, використовувати алкоксилати спиртів ґрунтуються на C_{13} -оксоспиртах.

Як правило, термін " C^{13} -оксоспирт" відноситься до суміші спирту, основний компонент якої утворений, принаймні, одним розгалуженим C_{13} -спиртом (ізотридеканол). Такі C_{13} -спирти включають, зокрема, тетраметилнонаноли, наприклад, 2,4,6,8-тетраметил-1-нонаноли або 3,4,6,8-тетраметил-1-нонаноли та, крім того, етилдиметилнонаноли такі як 5-етил-4,7-диметил-1-нонаноли.

Прийнятні C_{13} -спиртові суміші можуть бути в основному одержані гідратуванням гідроформільованого тримерного бутену. Зокрема, цей процес можна здійснити в такий спосіб:

a) бутени приводять у взаємодію з відповідним каталізатором для олігомеризації,

b) фракцію C_{12} -олефінів виділяють із реакційної суміші,

c) фракцію C_{12} -олефінів гідроформільють реакцією з монооксидом вуглецю і воднем у присутності відповідного каталізатора, і

d) гідрогенують.

Кращі суміші C_{13} -спирту не містять значних кількостей галогенів, тобто вони містять менше ніж 3ppm за масою, особливо менше ніж 1ppm за масою, галогену, особливо хлору.

Тримеризація бутену може бути виконана з гомогенним або гетерогенним каталізатором.

В DIMERSOL процесі [Revue de l'Institut Francais du Petrole, том 37, No. 5, Sept./Oct. 1982, стор. 639 і наступні], бутени олігомеризують у гомогенній фазі в присутності системи каталізатору, що включає похідну перехідного металу і металоорганічну сполуку. Типовими каталітичними системами є Ni (О) комплекси в комбінації з кислотами Л'юїса такими як AlCl_3 , BF_3 , SbF_5 і т.п., або Ni (II) комплексів у комбінації з галогенідами алкілалюмінію.

Однак, також можливо олігомеризувати бутени за допомогою способу, відомого per se, застосовуючи гетерогенний каталізатор, що містить нікель (стадія а способу). Залежно від обраних умов реакції, одержують різні відносні кількості бутенових димерів, тримерів і більш високих олігомерів. Бутенові тримери, тобто C_{12} -олефіни, далі обробляють для даних цілей. Вміст ізобутену може бути вибраний з погляду бажаного ступеня розгалуження суміші C_{13} -спирту, одержаної після гідроформільовання / гідрогенування. Відносно низькі ступені розгалуження вимагають відносно низького вмісту ізобутену і навпаки.

Якщо, наприклад, фракція C_{12} -олефіну повинна мати індекс ISO від приблизно 1,9 до 2,3,

то доцільно вибирати переважно лінійні бутени, тобто вуглеводневий потік, що в основному використовується, повинен містити менше ніж 5% за масою ізобутену, виходячи із фракції бутену. Бутени можуть містити домішку насичених C₄-вуглеводнів, які діють як розчинник у процесі олігомеризації.

Гетерогенні каталізатори, що містять нікель, які можуть застосовуватися, можуть мати різну будову, причому бажаними є каталізатори, що містять переважно оксид нікелю. Каталізатори, які відомі *per se*, як описані в С. Т. O'Connor і ін., *Catalysis Today*, том 6 (1990), стор. 336-338, є прийнятними.

Вуглеводневий потік (переважно C₄) включає, як правило, від 50 до 100% за масою, переважно від 60 до 90% за масою, бутенів і від 0 до 50% за масою, переважно від 10 до 40% за масою, бутанів. Бутенова фракція містить менше ніж 5% за масою, особливо менше ніж 3% за масою, ізобутену, виходячи з бутенової фракції. Бутенова фракція в основному має наступну композицію (у кожному випадку, виходячи з бутенової фракції):

1-бутен	від 1 до 50% за масою
цис-2-бутен	від 1 до 50% за масою
транс-2-бутен	від 1 до 99% за масою
ізобутен	від до 5% за масою

Особливо кращим вихідним матеріалом, що використовується, є той, який відомий як рафінат II, який є ізобутен-збідненою C₄ фракцією з FCC установки або парової крекінг-печі.

Виходячи з матеріалу, одержаного в реакції олігомеризації, C₁₂-олефінову фракцію виділяють в одну або більшу кількість стадій відділення (стадія b способу). Відповідними пристроями розділення є звичайні апарати, відомі кваліфікованому фахівцеві. Вони включають, наприклад, дистиляційні колони такі як тарілчасті колони, які, якщо бажано, можуть бути обладнані ковпачками барботажної ректифікаційної колони, ситовими полотнами, ситовими тарілками, клапанами, бічними відводами і т.п., випаровувачі такі як тонкоплівкові випаровувачі, випаровувачі з падаючою плівкою, щіткові випаровувачі, випаровувачі Самбея (Sambay) і т.п., та їх комбінації. Фракцію C₁₂-олефінів переважно виділяють фракційною перегонкою.

Індекс ISO фракції C₁₂-олефінів, що вказує на середнє число відгалужень, становить в основному від 1 до 4, переважно від 1,9 до 2,3, особливо від 2,0 до 2,3. Індекс ISO може бути визначений, наприклад, шляхом гідрогенізації зразку фракції C₁₂-олефінів з одержанням додеканів і визначення середнього числа метильних груп за допомогою площадки сигналу, що відноситься до метильних груп і площадки сигналу, що відноситься до суми протонів у спектрі ¹H-NMR. Індекс ISO являє собою середнє число метильних груп мінус два.

Щоб одержати спиртову суміш відповідно до винаходу, фракцію C₁₂-олефінів, яка була виділена, гідроформілюють з одержанням C₁₃-альдегідів (стадія c способу), і їх потім гідрогенують з одержанням C₁₃-спиртів (стадія d способу). Одержання спиртової суміші може бути

виконано в одну стадію або в дві окремі стадії реакції.

Короткий огляд процесів гідроформілювання і відповідних каталізаторів може бути знайдений в [Beller і ін., *Journal of Molecular Catalysis A* 104 (1995), стор.17-85.]

Гідроформілювання бажано виконують у присутності кобальтового каталізатора гідроформілювання. Кількість каталізатора гідроформілювання становить в основному від 0,001 до 0,5%, за масою, в перерахунку на метал кобальт і виходячи із кількості олефінів, яку необхідно гідроформілювати. Температура реакції знаходиться в основному в інтервалі приблизно від 100 до 250°C, переважно від 150 до 210°C. Реакція може бути виконана при надатмосферному тиску приблизно від 10-650 бар. Гідроформілювання переважно виконують у присутності води; однак, його можна також виконувати і при її відсутності.

Монооксид вуглецю і водень зазвичай застосовують у формі суміші, відомої як синтез-газ. Композиція використовуваного синтез-газу може змінюватися в межах широкого діапазону. Молярне співвідношення монооксиду вуглецю до водню в основному становить приблизно від 2,5:1 до 1:2,5. Краще співвідношення становить приблизно 1:1,5.

Кобальтовий каталізатор, який гомогенно розчиняють у реакційному середовищі, може бути відділений від продукту гідроформілювання відповідним способом, шляхом обробки продукту реакції процесу гідроформілювання киснем або повітрям у присутності кислого водного розчину. Це руйнує кобальтовий каталізатор окислюванням з одержанням солей кобальту (II). Солі кобальту (II) розчинні у воді і екстрагуються у водну фазу, яка може бути відділена і повернута в процес гідроформілювання.

Необроблені (сирі) альдегіди або суміші альдегід / спирт, одержані при гідроформілюванні, якщо бажано, можуть бути виділені перед гідруванням загальноприйнятими способами, відомими кваліфікованому фахівцеві, і, якщо необхідно, піддані очищенню.

Для гідрування, реакційні суміші, одержані при гідроформілюванні, вводять у реакцію з воднем у присутності каталізаторів гідрування.

Відповідні каталізатори гідрування являють собою в основному перехідні метали такі як, наприклад, Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru і т.п. або їх суміші, які можуть наноситися на основи такі як активоване деревне вугілля, оксид алюмінію, кізельгур і т.п., для підвищення активності і стабільності. Щоб підвищити каталітичну активність, можна застосовувати Fe, Co і, переважно, Ni як металеву губку, що має дуже високу площу поверхні, включаючи ці метали у формі каталізаторів Ренея. Co/Mo каталізатор переважно застосовують для одержання поверхнево-активних спиртів відповідно до винаходу. Залежно від активності каталізатора, оксоальдегіди переважно гідрогенізують при підвищених температурах і надатмосферних тисках. Температура гідрогенізації становить

переважно приблизно від 80 до 250°C, і тиск - переважно приблизно від 50 до 350 бар.

Крім того прийнятні суміші С-із-спиртів можуть бути одержані, здійсненням процесу у такий спосіб:

а) піддають суміш С₄-олефінів реакції обміну,
 б) відокремлюють олефіни, що мають 6 С атомів, з обмінної суміші,
 с) піддають олефіни, які були відділені, індивідуально або як суміш, димеризації з одержанням суміші олефінів, що мають 12 С атомів, і

д) піддають одержану суміш олефінів, якщо необхідно після ректифікації, дериватизації з одержанням С₁₃-оксоспиртової суміші.

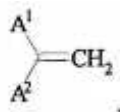
Правила реакції обміну, яку використовують на стадії а) процесу були описані, наприклад, в [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., том A18, стор. 235/236]. Більше інформації про те, як цей процес виконують, можна знайти, наприклад, в [K. J. Ivin, "Olefin Metathesis, Academic Press, London, (1983); Houben-Weyl, E18, 1163-1223; R. L. Banks, Discovery and Development of Olefin Disproportionation, CHEMTECH (1986), February, 112-117].

При застосуванні реакції обміну до основних компонентів бут-1-ену і бут-2-ену, що знаходяться в С₄-олефінових потоках, в присутності каталізаторів обміну утворюються олефіни, що мають 5-10 С атомів, переважно 5-8 С атомів, і особливо пент-2-ени і гекс-3-ени.

Прийнятними каталізаторами є переважно молібденові, вольфрамові або ренієві сполуки. Особливо переважно виконувати реакцію з гетерогенним каталізом, каталітично активні метали застосовують особливо на Al₂O₃ або SiO₂ підкладках. Прикладами таких каталізаторів є MoO₃ або WO₃ на SiO₂, або Re₂O₇ на Al₂O₃.

Особливо переважно виконувати реакцію обміну в присутності ренієвого каталізатора, тому що це дозволяє застосовувати особливо помірні умови реакції. Таким чином, реакція обміну може бути виконана в цьому випадку при температурі від 0 до 50°C і при низьких тисках від приблизно 0,1 до 0,2 МПа.

Димеризація олефінів або сумішей олефінів, одержаних на стадії реакції обміну, приводить до одержання продуктів димеризації, які мають особливо кращі компоненти і особливо кращі композиції з погляду подальшої обробки в поверхнево-активні спирти при застосуванні каталізатора димеризації, що містить, принаймні, один елемент із групи VIIIb Періодичної таблиці, і коли композицію каталізатора і умови реакції вибирають таким способом, що суміш димерів одержують із менше ніж 10 % за масою сполук, які містять структурний елемент формули III (вініліденова група)



(III)

у якій A¹ і A² являють собою вуглеводневі радикали аліфатичного ряду.

Внутрішні лінійні пентени і гексени, що присутні у продукті реакції обміну, переважно

застосовуються для реакції димеризації. Застосування гекс-3-ену є особливо бажаним.

Реакція димеризації може бути виконана при гомогенному або гетерогенному каталізі. Гетерогенна процедура є кращою з двох причин, по-перше, тому що спрощено відділення каталізатора, таким чином, роблячи процедуру більш економічною, і по-друге, тому що не виробляються ніякі забруднені стічні води, які зазвичай одержують при відділенні розчинених каталізаторів, наприклад, гідролізом. Ще одна перевага гетерогенної процедури полягає в тому, що продукт димеризації не містить ніяких галогенів, особливо хлору або фтору. Гомогенно розчинні каталізатори в основному включають ліганди, що містять галоген, або застосовуються в комбінації з співкаталізаторами, що містять галоген. Галоген з таких каталітичних систем може бути переходити у продукти димеризації, що приводить до значних несприятливих впливів не тільки на якість продукту, але також і на подальші стадії обробки, особливо гідроформілювання з одержанням поверхнево-активних спиртів.

Гетерогенний каталіз доцільно включає застосування комбінацій оксидів металів групи VIIIb з оксидом алюмінію на матеріалах підкладки, зроблених із кремнієвих оксидів і титанових оксидів як відомо, наприклад, з [DE-A-43 39 713]. Гетерогенний каталізатор може застосовуватися у вигляді суцільного шару, у випадку якого застосовуються переважно великі макрочастки у вигляді гранул від 1 до 1,5 мм, або в суспензії (розмір часток від 0,05 до 0,5 мм). При гетерогенному каталізі, димеризацію переважно виконують у замкнутій системі при температурах від 80 до 200°C, переважно від 100 до 180°C, під тиском, що переважає при температурі реакції, або, якщо прийнятно, під захисним газом при надатмосферному тиску. Щоб одержати оптимальні конверсійні швидкості, реакційну суміш неодноразово циркулюють, певну пропорцію циркулюючого продукту безперервно вилучають і замінюють вихідними речовинами.

Димеризація приводить до одержання суміші мононасичених вуглеводнів, причому з довжинами ланцюгів компонентів, що збільшилися переважно вдвічі в порівнянні з вихідними олефінами.

Каталізатори димеризації і умови реакції доцільно вибирають таким чином у межах контексту, як було сказано, що принаймні 80 % компонентів суміші димеризації мають одне відгалуження, або два відгалуження при суміжних С атомах, більше 1/4 до 3/4, переважно 1/3 до 2/3, довжини ланцюга їх головного ланцюга.

Високий відсоток - як правило більше ніж 75%, особливо більше ніж 80% - компонентів з відгалуженнями і низький відсоток - як правило менше ніж 25%, особливо менше ніж 20% - нерозгалужених олефінів є високо характерним для олефінових сумішей, одержаних у такий спосіб. Ще однією характеристикою є те, що переважно групи з (γ-4) і (γ-5) С атомами є прикріпленими до місць розгалуження головного ланцюга, у являє собою число атомів вуглецю мономеру, який застосовують в процесі

димеризації. Величина $(y-5)=0$ означає, що бічні ланцюги відсутні.

Головний ланцюг сумішей C_{12} -олефінів, одержаних таким чином, переважно має метильні або етильні групи в місцях розгалуження.

Положення метильної або етильної групи на головному ланцюзі є також характеристичним. У випадку монозаміщення, метильні або етильні групи знаходяться у положенні $P=(n/2)-m$ головного ланцюга, n являє собою довжину головного ланцюга і m являє собою число атомів вуглецю бічних груп, у той час як у випадку дизаміщення продуктів, один замісник розташовується в положенні P , а другий на суміжному атомі вуглецю $P+1$. Відсотки монозаміщених продуктів (одне відгалуження) в олефіновій суміші, одержаній відповідно до винаходу, характерно всі знаходяться в інтервалі від 40 до 75% за масою, і відсотки двозаміщених компонентів знаходяться в інтервалі від 5 до 25% за масою.

Крім того, було знайдено, що димеризаційні суміші особливо зручні для подальшої дериватизації, коли положення подвійного зв'язку відповідає деяким вимогам. У цих кращих олефінових сумішах, положення подвійних зв'язків щодо відгалужень характеризується тим, що відношення "аліфатичних" атомів водню до "олефінових" атомів водню знаходиться в інтервалі від $N_{аліф.}:N_{олеф.}=(2*n-0,5):0,5$ до $(2*n-1,9):1,9$, причому n являє собою число атомів вуглецю олефіну, одержаного в процесі димеризації.

(Атоми водню, згадані як "аліфатичні" являють собою атоми водню, які прикріплені до атомів вуглецю, які не формують частину $C=C$ -подвійного зв'язку (Пі-зв'язок), у той час як "олефінові" атоми водню являють собою ті, які прикріплені до атома вуглецю, що приймає участь в формуванні Пі-зв'язку).

Особливо кращими димеризаційними сумішами є ті, у яких співвідношення

$$N_{аліф.}:N_{олеф.}=(2*n-1,0):1 \text{ до } (2*n-1,6):1,6.$$

Суміші олефінів, одержані таким чином, спочатку гідроформілюють реакцією з монооксидом вуглецю і воднем у присутності відповідних каталізаторів, переважно каталізаторів, що містять кобальт або родій, з одержанням поверхнево-активних спиртів (оксоспиртів), розгалужених первинних спиртів.

Гарний огляд способу гідроформілювання, включаючи велику кількість додаткових посилань, може бути знайдений, наприклад, у всебічному аналізі [Beller і ін. в Journal of Molecular Catalysis, A104 (1995) 17-85 або в Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, том A5 (1986), стор. 217 і наступні, стор.333], а також література на яку посилаються.

Завдяки вичерпній інформації, наведеній там, кваліфікований фахівець може також гідроформілювати розгалужені олефіни відповідно до винаходу. У цій реакції, CO і водень піддаються реакції приєднання з олефіновим подвійним зв'язком з одержанням сумішей альдегідів і алканолів, як показано на схемі реакції нижче:



(A^{\cdot} = вуглеводневий радикал)

Молярне співвідношення n - і ізо-сполук у реакційній суміші знаходиться зазвичай в інтервалі від 1:1 до 20:1, залежно від умов реакції гідроформілювання і використовуваного каталізатора. Гідроформілювання зазвичай виконують в температурному інтервалі від 90 до 200°C і при C/Hg тиску від 2,5 до 35МПа (25-350 бар). Склад суміші монооксиду вуглецю і водню залежить від того, чи призначена реакція для одержання переважно алканалів чи алканолів. Процес доцільно виконувати в інтервалі $CO:H_2$ від 10:1 до 1:10, переважно від 3:1 до 1:3, причому інтервал більш низьких парціальних тисків водню вибирають, якщо необхідно одержати алканалі, і інтервал більш високих парціальних тисків водню, наприклад $CO:H_2=1:2$, вибирають, якщо необхідно одержати алканоли.

Прийнятними каталізаторами є, головним чином, сполуки металів загальної формули $HM(CO)_4$ або $M_2(CO)_8$, де M - атом металу, переважно атом кобальту, родію або рутенію.

В основному, каталізатори або прекурсори каталізаторів, які застосовують в кожному випадку, приводять до одержання, при умовах гідроформілювання, каталітично активних часток загальної формули $H_xM_y(CO)_zL_q$, у якій M є металом групи VIIIb, L - ліганд, що може бути фосфіном, фосфітом, аміном, піридином або будь-якою іншою донорною сполукою, також у полімерній формі, і q, x, y і z - цілі числа, які залежать від валентності і типу металу і від зв'язуючої здатності ліганду L , причому також можливо, що q являє собою 0.

Метал M являє собою переважно кобальт, рутеній, родій, паладій, платину, осмій або іридій, особливо кобальт, родій або рутеній.

Прикладами відповідних сполук родію або комплексів є солі родію (II) і родію (III) такі як хлорид родію (III), нітрат родію (III), сульфат родію (III), сульфат калій родію, карбоксилат родію (II), карбоксилат родію (III), ацетат родію (II), ацетат родію (III), оксид родію (III), солі родієвої (III) кислоти, такі як, наприклад, трисаммоніумгексахлорородат (III). Іншими прийнятними комплексами є комплекси родію такі як родійбіскарбонілацетилацетонат, ацетилацетонатобісетиленродій (I).

Переважно застосовуються родійбіскарбонілацетилацетонат або ацетат родію.

Прикладами прийнятних сполук кобальту є хлорид кобальту (II), сульфат кобальту (II), карбонат кобальту (II), нітрат кобальту (II), їх амінні або гідратні комплекси, кобальт карбоциклати такі

як ацетат кобальту, комплекси етилгексаноату кобальту, нафтаноату кобальту і капролактаму кобальту. Для цієї цілі можуть також застосовуватися карбонільні комплекси кобальту, такі як дикоальтоктокарбоніл, тетракоальтдодекакарбоніл і гексакоальтгексадекакарбоніл.

Вищезгадані сполуки кобальту, родію і рутенію в принципі відомі і достатньо описані в літературі або інакше можуть бути одержані кваліфікованим фахівцем за аналогією з відомими сполуками.

Гідроформілювання може бути виконане з додаванням або без додавання інертних розчинників або розріджувачів. Прикладами відповідних інертних добавок є ацетон, метилетилкетон, циклогексанон, толуол, ксилол, хлорбензол, метиленхлорид, гексан, петролейний ефір, ацетонітрил і високо-киплячі фракції, одержані при гідроформілюванні продуктів димеризації.

Якщо вміст альдегіду одержаного продукту гідроформілювання надмірно високий, це може бути виправлене простим гідруванням, наприклад, застосовуючи водень у присутності нікелю Ренея або застосовуючи інші каталізatori, які відомі для реакцій гідрування, зокрема каталізatori, що містять мідь, цинк, кобальт, нікель, молібден, цирконій або титан. Більшість присутніх альдегідних фракцій гідрогенують з одержанням алканолів. Якщо альдегідна фракція в реакційній суміші повинна бути повністю усунута, це може бути досягнуто, якщо необхідно, повторним процесом гідрування, наприклад, застосовуючи боргідрид лужного металу при особливо помірних і економічних умовах.

Чиста суміш C_{13} -спирту відповідно до винаходу може бути одержана з реакційної суміші, яку одержують в процесі гідрування, загальноприйнятими способами очищення, відомими кваліфікованому фахівцеві, особливо шляхом фракційної перегонки.

Як правило, суміші C_{13} -спирту відповідно до винаходу мають середній ступінь розгалуження від 1 до 4, переважно від 2,1 до 2,5, особливо від 2,2 до 2,4. Ступінь розгалуження визначають як число метильних груп в одній молекулі спирту мінус 1. Середній ступінь розгалуження - середнє статистичне значення ступенів розгалуження молекул зразка. Середнє число метильних груп у молекулах зразка може бути легко визначено за допомогою 1H -ЯМР спектроскопії. Для цього, область сигналу, що відповідає протонам метилу в спектрі 1H -ЯМР зразка, ділять на три і потім ділять на область сигналу метиленових протонів, якщо CH_2-OH група ділять на два.

Кращими в межах цього втілення, які ґрунтуються на C_{13} -оксоспиртах, є особливо ті алкоксилати спиртів, які є або етоксильованими або які є блок алкоксилатами ЕО/РО типу.

Ступінь етоксильовання етоксильованих C_{13} -оксоспиртів для застосування відповідно до винаходу становить, як правило, 1-50, переважно 3-20 і особливо 3-10, головним чином 4-10 і особливо 5-10.

Ступінь алкоксильовання ЕО/РО блок алкоксилатів для застосування відповідно до

винаходу, залежить від локалізації блоків. Якщо РО блоки розташовані на кінці, співвідношення між одиницями ЕО і РО одиницями становить, як правило, принаймні 1, переважно від 1:1 до 4:1 і особливо від 1,5:1 до 3:1. Ступінь етоксильовання у цьому випадку становить, як правило, 1-20, переважно 2-15 і особливо 4-10, і ступінь пропоксильовання становить, як правило, 1-20, переважно 1-8 і особливо 2-5. Повний ступінь алкоксильовання, тобто сума ЕО і РО одиниць становить, як правило, 2-40, переважно 3-25 і особливо 6-15. у тому випадку, якщо, навпаки, блоки ЕО розташовані на кінці, співвідношення між РО блоками і блоками ЕО є менш критичним і становить, як правило, від 1:10 до 3:1, переважно від 1:1,5 до 1:6. У цьому випадку, ступінь етоксильовання становить, як правило, 1-20, переважно 2-15, особливо 4-10, і ступінь пропоксильовання становить, як правило, від 0,5 до 10, переважно від 0,5 до 6, особливо 1-4. Як правило, повний ступінь алкоксильовання становить від 1,5 до 30, переважно від 2,5 до 21 і особливо від 5 до 14.

У відповідності із ще одним кращим втіленням, застосовують алкоксилати спиртів, які ґрунтуються на C_{10} -оксоспиртах.

Аналогічно терміну " C_{13} -оксоспирт", що уже був пояснений вище, термін " C_{10} -оксоспирт" представляє суміші C_{10} -спирту, основний компонент яких формується, принаймні, одним розгалуженим C_{10} -спиртом (ізодеканол).

Відповідні суміші C_{10} -спирту можна в основному одержувати гідруванням гідроформільованого тримерного пропену. Зокрема, процес можна виконати відповідно до наступної процедури:

- а) пропени приводять у взаємодію з відповідним каталізатором для олігомеризації,
- б) C_9 -олефінову фракцію виділяють з реакційної суміші,
- в) C_9 -олефінову фракцію гідроформілюють реакцією з монооксидом вуглецю і воднем у присутності відповідного каталізатора, і
- г) гідрогенізують.

Конкретні втілення цієї процедури приводять до результату по аналогії з варіантами втілень, описаними вище для гідрування гідроформільованого тримерного бутену.

Із сказаного вище випливає, що зокрема C_{13} -оксоспирти або C_{10} -оксоспирти для застосування відповідно до винаходу ґрунтуються на олефінах, які вже були в розгалуженій формі. Інакше кажучи, розгалуження не можуть бути віднесені тільки до однієї реакції гідроформілювання, як у випадку гідроформілювання прямо-ланцюгових олефінів. У зв'язку з чим ступінь розгалуження алкоксилатів, які застосовуються відповідно до винаходу, як правило, є більшим за 1.

Як правило, алкоксилати, які застосовують відповідно до винаходу, мають відносно невеликий крайовий кут. Особливо кращими алкоксилатами є ті, у яких крайовий кут становить менше ніж 120° , переважно менше ніж 100° , при визначенні способом, відомим per se, застосовуючи водний розчин, що містить 2% за масою алкоксилату на поверхні парафіну.

Відповідно до одного аспекту, поверхнево-активні властивості алкоксилатів залежать від природи і розміщення групи алкоксилату. Поверхневий натяг, який може бути визначений методом "вісячої краплі", алкоксилатів, які застосовують відповідно до винаходу, знаходиться переважно в інтервалі від 25 до 70 мН/м, особливо від 28 до 50 мН/м, для розчину, що містить 0,1% за масою алкоксилату, і в інтервалі від 25 до 70 мН/м, особливо від 28 до 45 мН/м, для розчину, що включає 0,5% за масою алкоксилату. Алкоксилати, які застосовують відповідно до винаходу, у таким чином кваліфікують як амфифільні речовини.

Відповідно, даний винахід також відноситься до композицій, що включають

(а) принаймні, один активний інгредієнт для обробки рослин; і

(b) принаймні, один алкоксильований розгалужений спирт.

Бажано, якщо компонент (b) становить більше ніж 1% за масою, переважно більше ніж 5% за масою і особливо більше ніж 10% за масою, у перерахунку на сумарну масу композиції. З іншого боку, доцільно, як правило, якщо компонент (b) становить менше ніж 50% за масою, переважно менше ніж 45% за масою і особливо менше ніж 40% за масою, у перерахунку на сумарну масу композиції.

Активний інгредієнт (компонент (a)) може бути вибраний із числа гербіцидів, фунгіцидів, інсектицидів, акарицидів, нематодцидів, і активних інгредієнтів, що регулюють ріст рослин.

Гербіцидні композиції захисту врожаю можуть містити, наприклад, один або більше наступних гербіцидних засобів захисту врожаю:

1,3,4-тіадіазоли такі як бутідазол і ципразол, аміди такі як алідохлор, бензоілпропетил, бромобутид, хлортіамід, димепіперат, диметенамід, дифенамід, етобензанід, флампроп-метил, фозамін, ізоксабен, моналід, напталам, пропаніл, амінофосфорні кислоти такі як біланафос, бумінафос, глюфозинат-амонію, гліфосат, сульфосат, амініотриазоли такі як амітрол, аніліди такі як анілофос, мефенацет, арилоксіалканова кислота така як 2,4-D, 2,4-DB, кломепроп, дихлорпроп, дихлорпроп-Р, дихлорпроп-Р, фенопроп, флуороксибір, МСРА, МСРВ, мекопроп, мекопроп-Р, напропамід, напропанілід, трихлорбір, бензойні кислоти такі як хлорамбен, дикамба, бензотіадіазинони такі як бентазон, відбілюючі засоби такі як кломазон, дифлуфенікан, флуорохлоридон, флупоксам, флуридон, піразолат, сулькотріон, карбамати такі як карбетамід, хлорбуфам, хлорпрофам, десмедифам, пенмедифам, вернолат, хінолін карбонові кислоти такі як квінклолак, квінмерак, дихлорпропіонові кислоти такі як далапон, дигідробензофурані такі як етофамезат, дигідрофуран-3-они такі як флуртамон, динітроаніліни такі як бенефін, бутралін, динітрамін, еталфлуралін, флухлоралін, ізопропалін, нітралін, оризалін, пендиметалін, продіамін, профлуралін, трифлуралін, динітрофеноли такі як бромфеноксим, динозоб, динозоб-ацетат, динотерб, DNOC, мінотерб-ацетат, дифенілові ефіри такі як ацифлуорфен-

натрію, аклоніфен, біфенокс, хлорнітрофен, дифеноксурон, етоксифен, флуоридифен, флуороглікофен-етил, фомезафен, фурилоксифен, лактофен, нітрофен, нітрофлуорфен, оксифлуорфен, дипіридили такі як циперкват, дифензокват-метилсульфат, дикват, паракват-дихлорид, імідазоли такі як ізокарбамід, імідазолінони такі як імазаметабір, імазабір, імазаквін, імазетабенз-метил, імазетабір, оксадіазоли такі як метазол, оксадіаргил, оксадіазон, оксірани такі як тридифан, феноли такі як бромоксиніл, іоксиніл, феноксифеноксипропіонові складні ефіри такі як клодінафоп, цигалофоп-бутил, дихлофоп-метил, феноксапроп-етил, феноксапроп-п-етил, фентіапропетил, флуазифоп-бутил, флуазифоп-п-бутил, галоксифоп-етоксіетил, галоксифоп-метил, галоксифоп-п-метил, ізоксапиріфоп, пропаквізафоп, квізалофоп-етил, квізалофоп-п-етил, квізалофоп-тефурил, фенілоцтові кислоти такі як хлорфенак, фенілпропіонові кислоти такі як хлорофенпроп-метил, ррі активні інгредієнти такі як бензофенап, флуміклолак-пентил, флуміоксазин, флуміпропін, флупропацил, піразоксифен, салфентразон, тідазімін, піразоли такі як ніпіраклофен, піридазини такі як хлоридазон, малеїновий гідразид, норфлуразон, піридат, піридинкарбоксильні кислоти такі як клопіралід, дитіопір, піклорам, тіазопір, піриміділові ефіри такі як піритіобак-кислоти, піритіобак-натрію, КІН-2023, КІН-6127, сульфонаміди такі як флуметсулам, метосулам, триазолкарбоксаміди такі як триазофенамід, урацили такі як бромацил, ленацил, тербаціл, окрім того беназолін, бенфурезат, бенсулід, бензофлуор, бутаміфос, кафенстрол, хлортал-диметил, цинметилін, дихлобеніл, ендотал, флуорбентраніл, мефлуїдид, перфлуїдон, піперофос.

Кращими гербіцидними засобами захисту рослин є засоби типу сульфоналсечовини такі як амідосульфурон, азимсульфурон, бенсульфурон-метил, хлоримурон-етил, хлорсульфурон, циносульфурон, циклосульфамурон, етаметсулфурон-метил, флазасульфурон, галосульфурон-метил, імазосульфурон, метсулфурон-метил, нікосульфурон, примісульфурон, просульфурон, піразосульфурон-етил, римсульфурон, сульфометурон-метил, тифенсалферон-метил, триасульфурон, трибенурон-метил, трифлусульфурон-метил, тритосульфурон.

Крім того, кращими гербіцидними засобами захисту рослин є засоби циклогексенонового типу такі як алоксидим, клетодим, клопроксидим, циклоксидим, сетоксидим і тралоксидим.

Особливо кращими гербіцидними засобами захисту рослин є засоби циклогексенонового типу такі як: тепралоксидим [порівн. AGROW, No. 243, 11.3.95, сторінка 21, калоксидим] і 2-(1-[2-{4-хлорофеноксипропілоксиіміно}бутил)-3-гідрокси-5-(2Н-тетрагідротіопіран-3-іл)-2-циклогексен-1-іл], і типу сульфонілсечовини такі як: Н-((4-метокси-6-[трифторметил]-1,3,5-триазин-2-іл)аміно)карбоніл)-2-(трифторметил)-бензенсульфонамід.

Фунгіцидні композиції включають один або більше, наприклад, наступних фунгіцидно активних інгредієнтів: сірка, дитіокарбамати та їхні похідні, такі як диметилдитіокарбамат заліза (III), диметилдитіокарбамат цинку, етиленбісдитіокарбамат цинку, етиленбісдитіокарбамат марганцю, марганець цинк етилендіамінебісдитіокарбамат, тетраметилтіурамдисульфід, аміачний комплекс цинк (N,N'-етиленбіс-дитіокарбамат), аміачний комплекс цинк (N,N'-пропіленбіс-дитіокарбамат), цинк (N,N'-пропіленбісдитіокарбамат), N,N'-поліпропіленбіс(тіокарбамоїл) дисульфід;

нітро похідні такі як динітро (1-метилгептил)феніл кротонат, 2-втор-бутил-4,6-динітрофеніл 3,3-диметилакрилат, 2-втор-бутил-4,6-динітрофенілізопропіл карбонат, діізопропіл 5-нітроізофталат;

гетероциклічні речовини, такі як 2-гептадецил-2-імідазолін ацетат, 2,4-дихлор-6-(о-хлораніліно)-s-триазин, О,О-діетил фталімідофосфоніоат, 5-аміно-1-[біс(диметиламіно)-фосфініл]-3-феніл-1,2,4-триазол, 2,3-диціано-1,4-дитіо-антрахінон, 2-тіо-1,3-дитіоло[4,5-b]хіноксалін, метил 1-(бутилкарбамоїл)-2-бензімідазолкарбамат, 2-метоксикарбоніл-амінобензімідазол, 2-(2-фурил)бензімідазол, 2-(4-тіазоліл)-бензімідазол, N-(1,1,2,2-тетрахлоретилтіо)тетрагідро-фталімід, N-трихлорметилтіотетрагідрофталімід, N-трихлорметилтіофталімід, N-дихлорфторметилтіо-N',N'-диметил-N-фенілсульфодіамід, 5-етокси-3-трихлорметил-1,2,3-тіадіазол, 2-тіоціанато-метилтіобензотіазол, 1,4-дихлор-2,5-диметоксибензен, 4-(2-хлорофенілгідрозоно)-3-метил-5-ізоксазолон, піридин-2-тіол 1-оксид, 8-гідроксифінолін або його мідна сіль, 2,3-дигідро-5-карбоксанілід-6-метил-1,4-оксатіін, 2,3-дигідро-5-карбоксанілід-6-метил-1,4-оксатіін 4,4-діоксид, 2-метил-5,6-дигідро-4Н-піран-3-карбоксанілід, 2-метилфуран-3-карбоксанілід, 2,5-диметилфуран-3-карбоксанілід, 2,4,5-триметилфуран-3-карбоксанілід, N-циклогексил-2,5-диметилфуран-3-карбоксамід, N-циклогексил-N-метокси-2,5-диметилфуран-3-карбоксамід, 2-метилбензанілід, 2-йодбензанілід, N-форміл-N-морфолін-2,2,2-трихлоретилацеталь, піперазин-1,4-діїлбіс-1-(2,2,2-трихлоретил)формамід, 1-(3,4-дихлораніліно)-1-форміламіно-2,2,2-трихлоретан, 2,6-диметил-N-тридецилморфолін або його солі, 2,6-диметил-N-циклододецилморфолін або його солі, N-[3-(п-трет-бутилфеніл)-2-метилпропіл]-цис-2,6-диметилморфолін, N-[3-(п-трет-бутилфент)-2-метилпропіл]піперидин, 1-[2-(2,4-дихлорофеніл)-4-етил-1,3-діоксолан-2-ілетил]-1Н-1,2,4-триазол, 1-[2-(2,4-дихлорофеніл)-4-н-пропіл-1,3-діоксолан-2-ілетил]-1Н-1,2,4-триазол, N-(н-пропіл)-N-(2,4,6-трихлорофеноксиетил)-N'-імідазолілсечовина, 1-(4-хлорофенокси)-3,3-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-іл)-2-бутанон, 1-(4-хлорофенокси)-3,3-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-іл)-2-бутанон, (2RS, 3RS)-1-[3-(2-хлорофеніл)-2-(4-фторфеніл)оксіран-2-ілметил]-1Н-1,2,4-триазол, α-(2-хлорофеніл)-α-(4-хлорофеніл)-5-піримідинметанол, 5-бутил-2-диметиламіно-4-гідрокси-6-метилпіримідин, біс(п-хлорофеніл)-3-піридинметанол, 1,2-біс(3-

етоксикарбоніл-2-тіоуреїдо)бензол, 1,2-біс(3-метокси-карбоніл-2-тіоуреїдо)бензол,

стробілурини такі як метил Е-метоксііміно-[α-(о-толілокси)-о-толіл] ацетат, метил Е-2-[2-[6-(2-ціанофенокси)піримідин-4-ілокси]феніл]-3-метоксіакрилат, N-метил-Е-метоксііміно-[α-(2-феноксифеніл)]ацетамід, N-метил-Е-метоксііміно-[α-(2,5-диметилфенокси)-о-толіл]ацетамід, анілінопіримідини такі як N-(4,6-диметилпіримідин-2-іл)анілін, N-[4-метил-6-(1-пропініл)піримідин-2-іл]анілін, M-[4-метил-6-циклопропілпіримідин-2-іл]анілін,

фенілпіроли такі як 4-(2,2-дифтор-1,3-бензодіоксол-4-іл)-пірол-3-карбонітрил,

цинамаміди такі як 3-(4-хлорофеніл)-3-(3,4-диметоксифеніл)-акрилоїлморфолін,

і велика кількість фунгіцидів таких як додекилгуанідин ацетат, 3-[3-(3,5-диметил-2-оксициклогексил)-2-гідроксіетил]глутарімід, гексахлорбензол, метил N-(2,6-диметилфеніл)-M-(2-фуроїл)-DL-аланінат, DL-N-(2,6-диметилфеніл)-N-(2'-метоксіацетил)-аланіну метиловий складний ефір, N-(2,6-диметилфеніл)-N-хлорацетил-D,L-2-амінобутиролактон, DL-N-(2,6-диметилфеніл)-N-(ацетилфеніл)аланін метиловий складний ефір, 5-метил-5-вініл-3-(3,5-дихлорофеніл)-2,4-діоксо-1,3-оксазолідин, 3-[3,5-дихлорофеніл-(5-метил-5-метоксиметил)-1,3-оксазолідин-2,4-діон, 3-(3,5-дихлорофеніл)-1-ізопропілкарбамоїлгідантоїн, N-(3,5-дихлорофеніл)-1,2-диметилциклопропан-1,2-ди-карбоксимід, 2-ціано-[N-(етиламінокарбоніл)-2-метоксііміно]-ацетамід, 1-[2-(2,4-дихлорофеніл)пентил]-1Н-1,2,4-триазол, 2,4-дифтор-а-(1Н-1,2,4-триазоліл-1-метил)бензгідриловий спирт, N-(3-хлор-2,6-динітро-4-трифторметилфеніл)-5-трифторметил-3-хлор-2-амінопіридин, 1-((біс(4-фторфеніл)метил-силіл)метил)-1Н-1,2,4-триазол.

Прийнятними регуляторами росту є, наприклад, група гіберелінів. Вони включають, наприклад, гібереліни GA₁, GA₃, GA₄, GA₅ і GA₇ і т.п., і відповідні екзо-16,17-дигідрогібереліни та їхні похідні, наприклад, складні ефіри із C₁-C₄-карбоновими кислотами. Кращим відповідно до винаходу є екзо-16,17-дигідро-GA₅-13-ацетат.

Відповідно до одного втілення даного винаходу, активний інгредієнт компонент (а) складається власне кажучи з одного або більше наступних кращих активних інгредієнтів: бентазон, дифензокват, пендиметалін, квінклорак, циклоксидим, квінмерак, сетоксидим, синідон-етил, мекопроп, мекопроп-Р, дихлорпроп, хлоридазон, дикамба, метобромурон, профоксидим, тритосульфурон, дифлуфензопір, s-диметенамід, ціаназин, піколінафен, циклосульфамурон, імазаметабенз-метил, імазаквін, ацифлуорфен, нікосульфурон, сірка, дитіанон, тридеморф, метирам, нітросал-ізопропіл, тіофанат-метил, метолахлор, трифорин, сирбендазим, вінклозолін, додин, фенпропіморф, епоксиконазол, крезоксим-метил, піраклостробін, димоксистробін, ціазофамід, феноксалін, диметоморф, метконазол, диметоат, хлорфенвінфос, фозат, фенбутатин оксид, хлорфенапір, симазин, бенсульфорон, флуфеноксурон, терфлубензурон, альфа-циперметрин, циперметрин, гідрамехіллон,

тербуфос, темефос, галофенозид, флокоумафен, трайзамат, флацитринат, гекситіазокс, дазомет, хлорохолін хлорид, мепікват-хлорид, прогексадіон-кальцій, або з одного або більшої кількості наступних особливо кращих активних інгредієнтів: метазахлор, паракват, глюфозат, імазетафір, тепралоксидим, імазапик, імазамокс, ацетохлор, атразин, тебуфенпірад, трифлуралін, піридабен.

Зокрема, даний винахід відноситься до композицій, що включають високий відсоток активного інгредієнта (концентрати). Таким чином, як правило, компонент (а) становить більше ніж 10% за масою, переважно більше ніж 15% за масою і особливо більше ніж 20% за масою сумарної маси композиції. З іншого боку, як правило, компонент (а) переважно становить менше ніж 80% за масою, переважно менше ніж 70% за масою і особливо менше ніж 60% за масою сумарної маси композиції.

Крім того, композиції відповідно до винаходу можуть включати допоміжні речовини та/або добавки, які традиційно застосовуються при одержанні композицій, які застосовують для агротехнічних цілей, особливо в області захисту врожаю. Вони включають, наприклад, поверхнево-активні речовини, диспергатори, зволожувачі, загусники, органічні розчинники, співсольвенти, протиспінювачі, карбонові кислоти, консерванти, стабілізатори і т.п..

Відповідно до особливого втілення даного винаходу, композиції включають, принаймні, одну (додаткову) поверхнево-активну речовину як поверхнево-активний компонент (с). У цьому контексті, термін "поверхнево-активна речовина" відноситься до міжповерхнево- або поверхнево-активних речовин.

Компонент (с) додають зокрема у формі диспергатора, або емульгатора, головним чином для диспергування твердої речовини в суспензійних концентратах. Крім того, частки інгредієнта (с) можуть діяти як зволожувачі.

Поверхнево-активні речовини, які можуть застосовуватися, у принципі є аніонними, катіонними, амфотерними і неіоногенними поверхнево-активними речовинами, включаючи полімерні поверхнево-активні речовини і поверхнево-активні речовини з гетероатомами в гідрофобній групі.

Аніонні поверхнево-активні речовини включають, наприклад, карбоксилати, зокрема лужних металів, лужноземельних металів і солей амонію жирних кислот, наприклад, стеарат калію, які також зазвичай згадуються як мила; акил глутамати; саркозинати, наприклад натрій лауроїл саркозинат; таурати; метилцелюлози; алкіл фосфати, особливо алкільні складні ефіри моно- і дифосфорної кислоти; сульфати, особливо алкільні сульфати і алкіл ефір сульфати; сульфонати, крім того, алкілсульфонати і алкіларилсульфонати, особливо арилсульфонові кислоти і алкіл-заміщені арилсульфонові кислоти лужних металів, лужноземельних металів і солей амонію, алкілбензолсульфонові кислоти, такі як, наприклад, лігносульфонова кислота і фенолсульфонова кислота, нафталін- і дибутілнафталінсульфонова кислота, або

додецилбензолсульфонати, алкілнафталінсульфонати, сульфонати алкіл метил складного ефіру, конденсати сульфонованного нафталіну та його похідних з формальдегідом, конденсати нафталенсульфонові кислоти, фенол- і/або фенолсульфонові кислоти з формальдегідом або з формальдегідом і сечовиною, моно- або діалкіл сульфосукцинати; і протеїн гідролізати і лігнін-сульфітні стічні води. Вищезгадані сульфонові кислоти переважно застосовуються у формі їх нейтральних або, якщо прийнято, основних солей.

Катіонні поверхнево-активні речовини включають, наприклад, кватернізовані амонієві сполуки, особливо алкілтриметиламоніум галогеніди, діалкілдиметиламоніум галогеніди, алкілтриметиламоніум алкілсульфати, діалкілдиметиламоніум алкілсульфати і піридинові і імідазолінові похідні, особливо алкілпіридиніум галогеніди.

Неіоногенні поверхнево-активні речовини включають, наприклад, додаткові алкоксилати, головним чином етоксилати, і неіоногенні поверхнево-активні речовини, особливо

- поліоксіетиленові складні ефіри жирних спиртів, наприклад поліоксіетиленовий ацетат лаурилового спирту,

- алкіл поліоксіетиленові ефіри і алкіл поліоксипропіленові ефіри, наприклад, лінійних жирних спиртів, поліоксіетиленові ефіри алкіларильних спиртів, наприклад, октилфенолполіоксіетиленовий ефір,

- алкоксильовані тваринні та/або рослинні жири та/або масла, наприклад, етоксилати кукурудзяного масла, етоксилати касторового масла, етоксилати твердих жирів,

- складні ефіри гліцерину такі як, наприклад, моностеарат гліцерину,

- алкоксилати жирних спиртів і алкоксилати оксоспиртів, зокрема лінійного типу $R_5O-(R_3O)_r(R_4O)_sR_{20}$, де R_3 і R_4 незалежно один від одного = C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 і $R_{20}=H$, або C_1-C_{12} -алкіл, $R_5=C_3-C_{30}$ -алкіл або C_6-C_{30} -алкеніл, r і s незалежно один від одного приймають значення від 0 до 50, де один з них повинен відрізнятися від 0, і поліоксіетиленовий ефіролеїлового спирту,

- алкоксилати алкілфенолів такі як, наприклад, етоксильований ізооктилфенол, октилфенол або нонілфенол, трибутилфенілполіоксіетиленовий ефір,

- алкоксилати жирних амінів, алкоксилати амідів жирних кислот і алкоксилати діетаноламідів жирних кислот, особливо їхні етоксилати, цукрові поверхнево-активні речовини, складні ефіри сорбітолу такі як, наприклад, сорбітанові складні ефіри жирних кислот (моноолеатсорбітану, тристеарат сорбітану), поліоксіетиленові сорбітанові складні ефіри жирних кислот, алкілполіглюкозиди, N-алкілглюконаміди,

- алкілметилсульфоксиди,

- алкілдиметилфосфіноксиди такі як, наприклад, тетрадецилдиметилфосфіноксид.

Амфотерні поверхнево-активні речовини включають, наприклад, сульфобетайни,

карбоксибетайни і алкілдиметиламіни оксиди, наприклад, тетрадецилдиметиламіноксид.

Полімерні поверхнево-активні речовини включають, наприклад, ди-, три- і мультіблочні полімери такі як (AB)_x, ABA і BAB, наприклад, необов'язково закриті на кінці етиленоксид/пропіленоксид блок співполімери, наприклад, етилендіамін-ЕО/РО блок співполімери, полістирол блок поліетиленоксид, і АВ гребенеподібні полімери, наприклад, поліметакрилат гребенеподібний поліетиленоксид.

Додатковими поверхнево-активними речовинами, які варто зазначити в даному контексті як приклад, є перфторовані поверхнево-активні речовини, кремній-органічні поверхнево-активні речовини, наприклад, поліефір-модифіковані силосани, фосфоліпіди такі як, наприклад, лецитин або хімічно модифіковані лецитини, амінокислотні поверхнево-активні речовини, наприклад, N-лауроілглутамат, і поверхнево-активні гомо- і співполімери, наприклад, полівінілпіролідон, поліакрилові кислоти у формі їхніх солей, полівініловий спирт, поліпропіленоксид, поліетиленоксид, малеїновий ангідрид/ізобутен співполімери і вінілпіролідон/вінілацетатні співполімери.

Якщо не зазначено інакше, алкільні ланцюги вищезгаданих поверхнево-активних речовин є лінійними або розгалуженими радикалами, які зазвичай мають від 8 до 20 атомів вуглецю.

Додаткову поверхнево-активну речовину, що стосується інгредієнта (с), переважно вибирають із числа неіоногенних поверхнево-активних речовин. Кращими із числа неіоногенних поверхнево-активних речовин, зокрема, є ті, які мають значення HLB у межах від 2 до 16, переважно від 5 до 16, особливо від 8 до 16.

Як правило, компонент (с) - якщо він присутній - становить менше ніж 50% за масою, переважно менше ніж 15% за масою і особливо менше ніж 5% за масою сумарної маси композиції.

В відповідності з особливим втіленням даного винаходу, композиції включають, принаймні, одну додаткову допоміжну речовину як компонент (d).

Компонент (d) може відповідати різним цілям. Кваліфікований фахівець загальноприйнятим способом вибирає прийнятні допоміжні речовини, які відповідали б необхідним вимогам.

Наприклад, додаткові допоміжні речовини вибирають із

(d1) розчинників або розріджувачів;

(d2) емульгаторів, агентів уповільненого вивільнення, рН буферів, протиспінювачів.

Крім води, композиції можуть включати додаткові розчинники розчинних компонентів або розріджувачі нерозчинних компонентів композиції.

Прикладами, які є в принципі прийнятними, є мінеральні масла, синтетичні масла, рослинні олії і тваринні масла, та низькомолекулярні гідрофільні розчинники такі як спирти, ефіри, кетони і т.п..

Тому, ті розчинники, які необхідно відзначити, являють собою, по-перше, апротонні або аполярні розчинники або розріджувачі, такі як фракції мінерального масла із точкою кипіння від середньої до високої, наприклад, гас і дизельне паливо, крім того, дьогтьові масла, вуглеводні,

парафінові масла, наприклад, C₈-C₃₀-вуглеводні n- або ізоалканового ряду або їх суміші, необов'язково гідрогеновані або частково гідрогеновані ароматичні сполуки або алкіл ароматичні сполуки бензолового або нафталінового ряду, наприклад, ароматичні або циклоаліфатичні C₇-C₁₈-вуглеводневі сполуки, аліфатичні або ароматичні складні ефіри карбонової кислоти або складні ефіри дикарбонової кислоти, або жири або масла рослинного або тваринного походження, такі як моно-, ди- і тригліцериди, у чистій формі або у формі суміші, наприклад, у вигляді масляних екстрактів природних матеріалів, наприклад, маслинової олії, олії сої, соняшникової олії, касторової олії, кунжутної олії, кукурудзяної олії, олії земляного горіха, рапсової олії, лляної олії, мигдальної олії, касторової олії, сафлорової олії, та їх рафінатів, наприклад, їх гідрогенізовані або частково гідрогенізовані продукти та/або їх складні ефіри, особливо метилові і етилові складні ефіри.

Прикладами C₈-C₃₀-вуглеводнів n- або ізоалканового ряду є n- і ізооктан, -декан, -гексадекан, -октадекан, -ейкозан, і переважно вуглеводневі суміші такі як вазелінове масло (вазелінове масло технічного сорту може містити приблизно до 5% ароматичних речовин) і C₁₈-C₂₄ суміш, що є комерційно доступною від Техасо за назвою Spraytex oil.

Ароматичні або циклоаліфатичні від C₇-C₁₈ вуглеводневі сполуки включають, зокрема, ароматичні або циклоаліфатичні розчинники з ряду алкілароматичних сполук. Ці сполуки можуть бути негідрогенізованими, частково негідрогенізованими або повністю негідрогенізованими. Такі розчинники включають, зокрема, моно-, ди- або триалкілбензоли, моно-, ди-або триалкіл-заміщені тетраліни, і/або моно-, ди-, три- або тетраалкіл-заміщені нафталіни (алкіли являє собою переважно C₁-C₆-алкіл). Прикладами таких розчинників є толуол, о-, м-, п-ксилол, етилбензол, ізопропілбензол, трет-бутилбензол і суміші, такі як Exxon продукти, які продають під назвами Shellsol і Solvesso, наприклад, Solvesso 100, 150 і 200.

Прикладами прийнятих монокарбоксильних складних ефірів є олеїнові складні ефіри, зокрема метилолеат і етил олеат, лаурилові складні ефіри, особливо 2-етилгексиллаурат, октиллаурат і ізопропіллаурат, ізопропілмірилат, пальмітинові складні ефіри, особливо 2-етилгексилпальмітат і ізопропілпальмітат, стеаринові складні ефіри, особливо n-бутилстеарат і 2-етилгексил 2-етилгексаноат.

Прикладами прийнятих дикарбонових складних ефірів є адипінові складні ефіри, особливо диметиладипат, ди-n-бутиладипат, ди-n-октиладипат, ди-ізо-октиладипат, також згадані як біс(2-етилгексил)адипат, ди-n-ноніладипат, діізононіладипат і дитридециладипат; сукцинові складні ефіри, особливо ди-n-октилсукцинат і діізооктилсукцинат, і ди(ізононіл)циклогексан 1,2-дикарбоксилат.

Як правило, зазначені вище апротонні розчинники або розріджувачі становлять менше ніж 80% за масою, переважно менше ніж 50% за

масою і особливо менше ніж 30% за масою сумарної маси композиції.

Деякі із цих апротонних розчинників або розріджувачів можуть також мати властивості ад'юванта, тобто зокрема синергічні властивості. Це стосується особливо зазначених моно- і дикарбонових складних ефірів. Із цього погляду, такі ад'юванти, можливо у формі частини додаткової композиції (автономний продукт), можуть також змішуватися з алкоксилатами спиртів відповідно до винаходу або з композиціями, що включають їх, у прийнятний час, як правило, незадовго до застосування.

По-друге, розчинники або розріджувачі, які слід зазначити, являють собою протонні або полярні розчинники або розріджувачі, наприклад C_2 - C_8 -моноспирти такі як етанол, пропанол, ізопропанол, бутанол, ізобутанол, трет-бутанол, циклогексанол і 2-етилгексанол, C_3 - C_8 -кетони такі як діетилкетон, трет-бутилметилкетон і циклогексанон, і апротонні аміни такі як N-метил- і N-октилпіролідон.

Як правило, зазначені вище протонні або полярні розчинники або розріджувачі становлять менше ніж 80% за масою, переважно менше ніж 50% за масою і особливо менше ніж 30% за масою сумарної маси композиції.

Можуть також застосовуватися інгібітори седиментації, особливо для суспензійних концентратів. Їхньою головною ціллю є реологічна стабілізація. Продукти, які повинні бути згадані в цьому контексті, являють собою зокрема мінеральні продукти, наприклад бентоніти, тальцити і геркторити.

Інші добавки, які слід зазначити, можуть бути знайдені, наприклад, серед мінеральних соляних розчинів, які застосовуються для відновлення дефіцитів живильних і мікро- елементів, нефітотоксичних масел, і масляних концентратів, протизрушних реагентів, протисліплювачів, особливо продуктів кремнійорганічного типу таких як, наприклад, Silicon SL, що пропонується Wacker, і т.п..

Композиції можуть бути присутнім у формі концентратів, які емульгуються (ЕК), суспензією (СЕ), емульсією масло-у-воді (М/В), емульсією вода-у-маслі (В/М), водного суспензійного концентрату, масляного суспензійного концентрату (СК), мікроемульсії (МЕ) і т.п..

Композиції можуть бути одержані способом, відомим *per se*. Для цього, принаймні, деякі з компонентів поєднують. Необхідно врахувати, що можуть застосовуватися продукти, особливо комерційно доступні продукти, складові частини яких можуть взаємодіяти з різними інгредієнтами. Наприклад, специфічна поверхнево-активна речовина може бути розчинена в апротонному розчиннику так, щоб цей продукт міг взаємодіяти з іншими інгредієнтами. Крім того, у деяких випадках також можна вводити незначні кількості менш бажаних речовин разом з комерційно доступними продуктами. Як правило, продукти, які були домішані до суміші, потім повинні бути змішані один з одним повністю, з одержанням гомогенної

суміші і, якщо прийнятно, здрібнені, наприклад, у випадку суспензій.

Змішування може бути виконано способом, відомим *per se*, наприклад, гомогенізацією із застосуванням відповідних пристроїв таких як KPG мішалки або магнітні мішалки.

Подрібнювання також є процесом, відомим *per se*. Подрібнюючі елементи, які застосовують можуть бути виготовлені зі скла або можуть бути іншими мінеральними або металевими подрібнюючими елементами, як правило з розміром від 0,1 до 30мм і особливо 0,6-2мм. Як правило, суміш подрібнюють, поки не буде досягнутий бажаний розмір часток.

В основному, подрібнювання може бути виконане як рециркуляційний процес, тобто, шляхом безперервної циклічної роботи SC, або як періодичний процес, тобто повний і повторюваний процес обробки партії.

Подрібнювання може бути виконане за допомогою звичайних грануляторів, кульових млинів або млинів з мішалкою, наприклад, в *Dynomühle mill (Bachofen)*, з обсягами партії, наприклад, від 0,5 до 1 літра в тому, що відомо як обробка партії. Після декількох проходів, особливо 4-6 проходів (суспензію прокачують через млин за допомогою перистальтичного насосу), оцінка під мікроскопом показує середні розміри часток від 0,5 до 10μm.

Як правило, композиції розбавляються загальноприйнятим способом до одержання форми, яка є придатною для застосування. Розведення водою або іншими апротонними розчинниками, наприклад, методом бакового змішування, є кращим. Застосування у формі суспензії є кращим. Нанесення може здійснюватися в до- або післясходовий період. Нанесення в післясходовий період має особливі переваги.

Застосування відповідно до винаходу також охоплює застосування алкоксилатів відповідно до винаходу як "автономних" продуктів. Для цього, алкоксилати одержують відповідним способом і додають незадовго до застосування до композиції, яку необхідно наносити.

Особливі переваги одержують головним чином при виконанні обробки у вигляді спрею. Загальноприйнята спреєва суміш, яку застосовують у вигляді бакової суміші, включає розведення композицій відповідно до винаходу, які вже включають, принаймні, один алкоксильований розгалужений спирт - або додаткові продукти обробки рослин з додаванням, принаймні, одного алкоксильованого розгалуженого спирту як "автономного" продукту - з водою для нанесення, на гектар, приблизно від 0,01 до 10, переважно приблизно від 0,05 до 5, особливо від 0,1 до 1кг, принаймні, одного алкоксилату відповідно до винаходу.

Для цілей даного опису, термін алкіл охоплює лінійні або розгалужені вуглеводневі групи такі як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізобутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-октил, 2-етилгексил, н-ноніл, ізононіл, н-децил, ізодецил, н-ундецил, ізоундецил, н-додецил, ізододецил, н-тридецил, ізотридецил,

стерил, н-ейкозил, переважно - якщо не зазначено інакше - що мають 1-8, особливо 1-6 і особливо переважно 1-4 атомів вуглецю у випадку радикалів з короткими ланцюгами, і 5-30, особливо 12-24 і особливо переважно 8-20 атомів вуглецю у випадку радикалів з довгими ланцюгами. Розгалужені радикали з довгими ланцюгами включають головним чином 2-етилгексил, ізононіл, ізодецил такі як 2-пропілгептил, ізоундецил, ізоододецил, і ізотридецил такі як 2,4,8-тетраметил-1-ноніл, 3,4,6,8-тетраметил-1-ноніл і 5-етил-4,7-диметил-1-ноніл.

Для цілей даного опису, кількості в основному відносяться до сумарної маси композиції, якщо не зазначено інакше. Як правило, термін "істотно" відносяться в, відповідності з винаходом, до процентного вмісту, принаймні, 80%, переважно, принаймні, 90% і особливо, принаймні, 95%.

Більш детально винахід проілюстрований прикладами, які наведено нижче:

Приклади одержання

Стандартні приклади 1-5:

Одержання алкоксилатів (а)-(є)

Стандартний приклад 1: 2-пропілгептанол + 7 ЕО (а) j

711г 2-пропілгептанолу (відповідає 4,5 молям) разом з 2,0г гідроксиду калію як каталізатору алкоксилування вводять в автоклав. Після стадії дегідратації, 1386г етиленоксиду (відповідає 31,5 молям) безперервно пропускають при 150°C. Щоб закінчити реакцію, перемішування продовжують протягом 1 години при тій же температурі. Це приводить до одержання 2080г зазначеного вище продукту (а).

Стандартний приклад 2: ізо-тридеканол (основа: тримерний бутен) + 6 ЕО + 3 РО (b)

700г ізо-тридеканолу (відповідає 3,5 молям) разом з 4,0г гідроксиду калію як каталізатору алкоксилування вводять в автоклав. Після стадії дегідратації, 924г етиленоксиду (відповідає 21,0 молям) безперервно пропускають при температурі від 110 до 120°C. Щоб закінчити реакцію, перемішування продовжують протягом 1 години при тій же самій температурі. Потім температуру піднімають до 150°C, і 609г пропіленоксиду (відповідає 10,5 молям) безперервно додають у реактор. При постійному тиску, температуру підтримують протягом двох годин, щоб закінчити реакцію. Це приводить до одержання 2210г зазначеного вище продукту (b).

Стандартний приклад 3: ізо-деканол + 10 ЕО + 1,5 пентеноксиду (с)

474г ізо-деканолу (відповідає 3,0 молям) разом з 4,5г гідроксиду калію як каталізатору алкоксилування вводять в автоклав. Після стадії дегідратації, 1320г етиленоксиду (відповідає 30,0 молям) безперервно пропускають при 10 до 120°C. Щоб закінчити реакцію, перемішування продовжують протягом 1 години при тій же самій температурі. Потім температуру піднімають до 160°C, і 387г пентеноксиду (відповідає 4,5 молям) безперервно додають у реактор. При постійному тиску, температуру підтримують протягом двох годин, щоб закінчити реакцію. Це приводить до одержання 2180 г зазначеного вище продукту (с).

Стандартний приклад 4: ізо-деканол + 3 ЕО (d)

1106г ізо-деканолу (відповідає 7,0 молям) разом з 1,0г гідроксиду калію як каталізатору алкоксилування вводять в автоклав. Після стадії дегідратації, 924г етиленоксиду (відповідає 21,0 молям) безперервно пропускають при 150°C. Щоб закінчити реакцію, перемішування продовжують протягом 1 години при тій же температурі. Це приводить до одержання 2010г зазначеного вище продукту (d).

Стандартний приклад 5: ізо-тридеканол (основа: тримерний бутен) + 3 ЕО(е)

1200 г ізо-тридеканолу (відповідає 6,0 молям) разом з 2,0 г гідроксиду калію як каталізатору алкоксилування вводять в автоклав. Після стадії дегідратації, 792 г етиленоксиду (відповідає 18,0 молям) безперервно пропускають при 150°C. Щоб закінчити реакцію, перемішування продовжують протягом 1 години при тій же температурі. Це приводить до одержання 1970г зазначеного вище продукту (е).

Приклад 1: Гербіцидна ефективність композицій бентазону

Алкоксилати застосовують методом бакових сумішей разом з Базаграном (Basagran) (480 г/л бентазону) або BAS 635 Н (71,4% за масою тритосульфурону). Норма внесення на га становить 0,250кг бентазону або 8г/га тритосульфурону і 0,125кг а.с./га алкоксилату відповідно до винаходу або 0,250кг/га порівняльного ад'юванта Atplus 411F (суміш мінеральне масло / поверхнево-активна речовина; Uniqema). Ефект гербіцидів оцінювали в тепличному експерименті. Використовуваною тестовою рослиною була біла лобода (*Chenopodium album*; CHEAL) і звичайний в'юнок пурпурний (*Pharbitis album*; PHAAL).

Рослини висівали безпосередньо або висаджували розсаду при нормах 3-15 рослин на горщик. Активний інгредієнт застосовують, коли рослини досягають 5-16см у висоту. Використаними тестовими контейнерами є пластмасові резервуари, що містять суглинний пісок і приблизно 3%-ий гумус як основу. Поверхнево-активні речовини застосовують методом бакових сумішей шляхом післясходового обпилення в автоматизованій камері для розпилення з поливом водою в нормі 400 літрів на гектар. Експериментальний період становив від 6 днів до 4 тижнів. Оцінку виконували, застосовуючи шкалу від 0% до 100%. 0% вказує на відсутність ушкодження, 100% вказує на повне знищення.

Результати оцінки зведені в таблиці 1 і 2, які наведено нижче.

Таблиця 1

Ад'ювант	Бентазон (кг/га)	Ад'ювант (кг/га)	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%
е	0,250	0,125	96%
Порівняння	0,250	0,250	50%

Таблиця 2

Ад'ювант	Тритосуль- фурон (кг/га)	Ад'ювант (кг/га)	CHEAL	PNAAL
-	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%
Порівняння	0,250	0,250	90%	62%

Можна чітко побачити, що композиції з алкоксилатами відповідно до винаходу значно більш ефективні, ніж порівняльна композиція без ад'юванта, або ніж порівняльна композиція, що містить тільки Atplus 411 F замість алкоксилатів відповідно до винаходу.