



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 561 T2** 2005.08.25

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 117 727 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 561.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/22490**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 954 681.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/18825**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.09.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.04.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **07.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.08.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 77/388**
C08G 77/46, C08G 65/02

(30) Unionspriorität:
102039 P 28.09.1998 US

(73) Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US;
Policello, George A., Ossining, N.Y., US

(74) Vertreter:
WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:
POLICELLO, A., George, Ossining, US; CZECH,
Anna, Cortlandt Manor, US; BURGAZLI, Jack,
Cardington, US

(54) Bezeichnung: **MODIFIZIERTE GRUPPEN ENTHALTENDES ORGANOSILOXAN IN PESTIZIDZUSAMMENSETZUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Viele Pestizide erfordern den Zusatz eines Hilfsmittels zu Sprühmischungen, um für eine Benetzung und Spreitung auf Blattoberflächen zu sorgen. Häufig ist das Hilfsmittel ein Tensid, das eine Anzahl von Funktionen erfüllen kann, wie eine vermehrte Sprühtröpfchen-Zurückhaltung auf schwierig zu benetzenden Blattoberflächen, oder um für eine Penetration des Herbizids in die Pflanzencuticula zu sorgen. Diese Hilfsmittel werden entweder als Zusatz für den Tank bereitgestellt oder als Komponente in Pestizidformulierungen verwendet.

[0002] Gaskin et al. (Pestic. Sci. 1993, 38, 185-192) demonstrierten, dass einige Trisiloxanethoxylate (TSE), wie Silwet L-77®-Tensid (erhältlich von Witco Corp., Greenwich, CT), die Cuticula-Penetration eines Herbizids in Gräser hinein antagonisieren können, verglichen mit dem Herbizid allein. Der Ausdruck Antagonismus wird verwendet, um anzuzeigen, dass die Behandlung von Herbizid plus Hilfsmittel weniger wirksam ist als die vergleichende Herbizid-Behandlung.

[0003] Sandbrink et al. (Pest. Sci. 1993, 38, 272-273) veröffentlichten, dass TSE die Glyphosat-Leistung relativ zu Glyphosat allein bei der Kontrolle von *Panicum maximum* Jacq. antagonisieren. Snow et al., Langmuir, 1993, 9, 424-30, erörtern die physikalischen Eigenschaften und die Synthese von neuen kationischen Siloxan-Tensiden. Diese Siloxane basieren auf der Reaktion eines Chlorpropyl-modifizierten Trisiloxans mit einem Alkanolamin, wie N-Methylethanolamin, das weiter mit einem Halogenid umgesetzt wurde, um ein quartäres Tensid herzustellen.

[0004] Petroff et al. (EP 92 116 658) beschreiben die Verwendung von kationischen quartären Trisiloxanen, um die Wirksamkeit von Glyphosat bei Grieswurz, einem breitblättrigen Unkraut, zu erhöhen. Henning et al. (DE 43 12 8537) beschreiben kationische Siloxanyl-modifizierte Polyhydroxykohlenwasserstoffe oder Kohlehydrate zur Verwendung mit Pflanzenschutzmitteln. Diese Verbindungen stammen von einem Saccharid ab, das 1 bis 10 Pentose- und/oder Hexose-Einheiten enthält, die mit einer quartären Ammoniumgruppe und einer Siloxan-Einheit modifiziert sind. Reid et al. (U.S. Patent 3,389,160) beschreiben Amino-modifizierte Siloxanalkoxylate, in denen die Amino-Funktionalität als die endständige Gruppe an der Alkylenoxid-Einheit entgegengesetzt zu der Siloxangruppe auftritt. Policello offenbart in der PCT WO 97/32475 Amino-modifizierte Siloxane, in denen das Amin durch eine Etherbindung an die Siloxan-Hauptkette gebunden ist, wobei das Amin endständig oder seitenständig zur Hauptkette vorliegen kann.

[0005] Dietz et al. beschreiben im U.S. Patent Nr. 5,891,977 Organopolysiloxane, die Polyhydroxyorganyl-Reste und Polyalkylen-Reste umfassen, deren Verfahren und Verwendung. Speziell wird beschrieben, dass diese Materialien in Beschichtungsmitteln, Anstrichmitteln und Druckfarben sowie als Emulgatoren für Wasser-in-Öl- und Öl-in-Wasser-Systeme, wie Haarpflegeformulierungen, nützlich sind. Obwohl erwähnt wird, dass diese Materialien für viele Anwendungen brauchbar sind, wurde nicht gezeigt, dass sie eine Nützlichkeit als Hilfsmittel für Pestizid-Anwendungen aufweisen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Organosiloxane zur Verwendung mit pestizid aktiven Zusammensetzungen und mit einer Nützlichkeit in Pestizidformulierungen, um Pflanzen und Tiere zu behandeln, sind diejenigen, die mit mindestens einer Aminoalkoxylatgruppe substituiert sind, bei denen es sich um neue Siloxan-Strukturen handelt. Zwischenprodukte für die Herstellung des Siloxans sind ebenfalls hierin offenbart.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0007] Die hierin beschriebenen Aminoalkoxylatorganosiloxane sind als Hilfsmittel für Pestizidformulierungen nützlich, einschließlich, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, für Anwendungen, die verwendet werden können, um Pflanzen oder Tiere zu behandeln. Die Pestizidformulierungen umfassen (a) mindestens ein modifiziertes Organosiloxan und (b) mindestens eine pestizid aktive Komponente, können aber fakultative Bestandteile enthalten.

(A) ORGANOSILOXANE

[0008] Bevorzugt weisen die modifizierten Organosiloxane der vorliegenden Erfindung die durchschnittliche allgemeine Formel:



auf, in der f zwischen 0 bis 50, bevorzugt 1 bis 5, bevorzugter 1 bis 2, am bevorzugtesten 1 ist, d = 0 bis 2, am bevorzugtesten 0, e = 0 bis 3, am bevorzugtesten 0, wenn das Siloxan nicht cyclisch ist, g = 2 + 4 + 2d, und wenn das Siloxan cyclisch ist, g = 0, und f ≥ 1, e + d + f + g = 2 bis 50, wenn das Siloxan nicht cyclisch ist, und = 4 bis 8, wenn das Siloxan cyclisch ist, und Q entweder ein Aminoalkoxylat der Formel $-BN[BO(C_aH_{2a}O)_bR^1]_{2-z}T_z$ oder R^2 ist, wobei mindestens ein Q nicht R^2 ist, jedes a für 2 bis 4, bevorzugt 2 bis 3 steht, jedes b für 2 bis 15, bevorzugt 2 bis 8 steht, jedes B eine zweiwertige Verbrückungsgruppe bis zu C8, bevorzugt C3 bis C4, jeweils gegebenenfalls OH-substituiert, ist, z = 0 bis 1, bevorzugt 0, R^1 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffen ist, R^2 entweder ein Polyether der Struktur $-BO(C_aH_{2a}O)_cR^1$, Wasserstoff, ein Alkylrest, der 1 bis 18 Kohlenstoffe enthält, bevorzugt Methyl, ist, c für 0 bis 15 steht und T eine einwertige organische Einheit ist.

[0009] Vorzugsweise sind die meisten Gruppen R^2 Methyl, aber einige können Polyether der Struktur $-B(C_aH_{2a}O)_bR^1$, wie oben definiert, sein, z.B. $-C_3H_6(C_2H_4O)_8OH$ und $-C_3H_6(C_2H_4O)_6(C_3H_6O)_2OCH_3$. Beispiele für B sind $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ und $-CH_2CH(OH)CH_2-$ und $-CH_2C_6H_9(OH)CH_2-$. Beispiele für R^1 sind $-H$ und $-CH_3$. Am bevorzugtesten sind alle Gruppen Q, die endständig sind, Methyl und gibt es mindestens eine Aminoalkoxy- lat-Seitengruppe, obwohl alternativ die endständigen Gruppen Aminoalkoxylate sein können und die seiten- ständigen Gruppen Q alle Methyl sein können. Ein besonders bevorzugtes Siloxan ist ein $(CH_3)_3SiOSiCH_3(Q)OSi(CH_3)_3$, worin das Q ein Aminoalkoxylat ist.

[0010] Bevorzugt ist a derart, dass eine Mischung von Ethylenoxid- (EO-), Propylenoxid- (PO-) Einheiten und Butylenoxid- (BO-) Einheiten vorliegt. Bei wässrigen Anwendungen liegt vorzugsweise ein Überwiegen der EO-Einheiten vor, am bevorzugtesten jedes a = 2. Bei nicht-wässrigen Anwendungen, wie Feldfruchtöl-Kon- zentrat, können mehr PO- und BO-Einheiten vorliegen. Wenn Q eine Mischung von Oxyalkylenen enthält, können diese in Blöcken oder statistisch vorliegen. Der Fachmann versteht die Vorteile der Position des Oxy- ethylens relativ zum Oxypropylen, wenn die Alkylenoxidgruppe als Block vorliegt.

[0011] Die Gruppen T sind bevorzugt Alkyle (die verzweigt, linear oder cyclisch sein können) mit weniger als 8 Kohlenstoffen. Ein weiteres bevorzugtes T ist ein Alkylamin-Funktionalität, $-BNR^2_2$, die weiter substituiert (z.B. mit einem Alkyl) oder weiter alkoxyliert sein kann, z.B. $-BN(C_aH_{2a}O)_cR^1$. Alternativ kann T ein Aminoalkyl- siloxan oder ein Aminoalkylhydroxysiloxan sein, z.B. $-B-N-B-(SiO_{1/2}R^6)-X^1$, worin X^1 ein Siloxan pro Formel I oben ist (wobei die Gruppe $-B-N-B-(SiO_{1/2}R^6)-X^1$ als $[O_{1/2}MeSi(Q)O_{1/2}]$ oder $[O_{1/2}SiMe_2Q]$ genommen wird) und R^6 für $O_{1/2}$ oder $-CH_3$ steht. Wenn T ein Siloxan enthält, ist es vorzugsweise dieselbe Hauptkette wie das Silo- xan, an dem Q angebracht ist.

[0012] Die Gruppen Q können protonierte Amine einschließen, d.h. in denen ein Wasserstoffion am Stickstoff in der Gruppe Q angebracht ist, was bei den Aminosiliconalkoxylaten unter sauren Bedingungen stattfinden kann. Ebenfalls hierin in Betracht gezogen werden quartäre Versionen von Q, d.h., worin es eine dritte Gruppe T am Stickstoff in Q gibt, aber diese quartären Verbindungen sind zur Verwendung in der vorliegenden Erfin- dung nicht bevorzugt, da sie dazu tendieren würden, phytotoxisch zu sein.

[0013] Bevorzugte Strukturen Q sind diejenigen, in denen R^4 Wasserstoff oder Methyl ist, a für 2 steht und b 4 bis 6 beträgt. Spezielle Gruppen Q sind $-C_2H_4N[C_2H_4O(EO)_5CH_3]_2$; $-C_2H_4N[C_2H_4O(EO)_5H]_2$; $-C_3H_6N[C_3H_6O(EO)_3(PO)_2H](C_2H_5)$. Bevorzugte Aminosiliconalkoxylate sind Trisiloxane, worin R^5 Methyl ist, B bevorzugt ein C1- bis C4-Alkylen, am bevorzugtesten Propylen oder 2-Hydroxypropylen ist.

PESTIZIDE

[0014] Die Pestizid-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen auch mindestens ein Pesti- zid, insbesondere Säure-funktionalisierte, d.h. Verbindungen, die mindestens eine Carbon-, Sulfon- oder Phos- phonsäure-Gruppe oder deren Salz oder Ester enthalten. Der Ausdruck Pestizid bedeutet jede Verbindung, die verwendet wird, um Schädlinge zu zerstören, z.B. Rodentizide, Fungizide und Herbizide. Erläuternde Beispiele für Pestizide, die verwendet werden können, umfassen, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Wachstums- regulatoren, Photosynthese-Inhibitoren, Pigment-Inhibitoren, Mitose-Zerstörer, Lipidbiosynthese-Inhibitoren, Zellwand-Inhibitoren und Zellmembran-Zerstörer. Die Menge an Tensid, die in Zusammensetzungen der Erfin- dung verwendet wird, variiert mit der Art des verwendeten Pestizids. Speziellere Beispiele für Pestizid-Verbin- dungen, die mit den Zusammensetzungen der Erfindung verwendet werden können, sind: Phenoxyessigsäu- ren, Phenoxypropionsäuren, Phenoxybuttersäuren, Benzoesäuren, Triazine und s-Triazine, substituierte Harn- stoffe, Uracile, Bentazon, Desmedipham, Methazol, Phenmedipham, Pyridat, Amitrol, Clomazon, Fluridon, Norflurazon, Dinitroaniline, Isopropalin, Oryzalin, Pendimethalin, Prodiamin, Trifluralin, Glyphosat, Sulfonyl- harnstoffe, Imidazolinone, Clethodim, Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-p-butyl, Haloxypop-methyl,

Quizalofop, Sethoxydim, Dichlobenil, Isoxaben und Bipyrdylium-Verbindungen.

[0015] Das Pestizid kann eine Flüssigkeit oder ein Festkörper sein. Wenn es ein Festkörper ist, ist es vorzuziehen, dass es vor der Anwendung in einem Lösungsmittel löslich ist, und das Silicon kann als Tensid für eine derartige Löslichkeit wirken, oder zusätzliche Tenside können diese Funktion ausüben.

[0016] Es ist vorzuziehen, dass das Pestizid von einem Lösungsmittel verschieden ist. Beispielsweise ist es vorzuziehen, dass das Pestizid nicht Lösungsmittel einschließt, die zeitweise ebenfalls als pestizid aktive Verbindungen eingeordnet worden sind. Derartige Lösungsmittel umfassen Paraffine, Öle, einschließlich Tier-, Mineral-, Pflanzen-, Siliconölen usw.; Fettsäuren, Ester und Amide von Fettsäuren; Alkane; Ketone; Alkohole; Glycole; Alkyl/Arylalkoxylate; Diöle; Acetate.

HILFSSTOFFE

[0017] Puffer, Konservierungsmittel und andere Standard-Hilfsstoffe, die in der Technik bekannt sind, können ebenfalls in die Zusammensetzung eingeschlossen werden. Wenn die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in destilliertem Wasser unlöslich sind, kann eine Spreitung durch die Zugabe einer geringen Menge einer Säure, wie Essigsäure, erzielt werden, um die Amin-Funktionalität zu protonieren, wodurch die Wasserlöslichkeit erhöht wird.

[0018] Lösungsmittel können ebenfalls in Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingeschlossen werden. Diese Lösungsmittel befinden sich bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand. Beispiele umfassen Wasser, Alkohole, aromatische Lösungsmittel, Öle (d.h. Mineralöl, Pflanzenöl, Siliconöl usw.), Niederalkylester von Pflanzenölen, Fettsäuren, Ketone, Glycole, Polyethylenglycole, Diöle, Paraffine. Spezielle Lösungsmittel wären 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol und alkoxylierte (insbesondere ethoxylierte) Versionen desselben, siehe das U.S. Patent 5,674,832 an Keyes, oder N-Methylpyrrolidon.

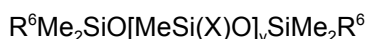
[0019] Darüber hinaus können andere Cotenside, die kurzkettige hydrophobe Teile aufweisen, welche nicht störend auf ein Superspreading einwirken, eingeschlossen werden. Siehe das U.S. Patent Nr. 5,558,806 an Policello et al.

[0020] Die hierin nützlichen Cotenside umfassen nichtionische, kationische, anionische, amphotere, zwitterionische, polymere Tenside oder irgendeine Mischung derselben. Tenside basieren typisch auf Kohlenwasserstoffen, Siliconen oder Fluorkohlenstoffen.

[0021] Nützliche Tenside umfassen Alkoxylate, insbesondere Ethoxylate, die Block-Copolymere enthalten, einschließlich Copolymeren von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und deren Mischungen; Alkylarylalkoxylate, insbesondere -ethoxylate oder -propoxylate, und deren Derivate, einschließlich Alkylphenolethoxylat; Arylarylalkoxylate, insbesondere -ethoxylate oder -propoxylate, und deren Derivate; Aminalkoxylate, insbesondere Aminethoxylate; Fettsäurealkoxylate; Fettalkoholalkoxylate; Alkylsulfonate; Alkylbenzol- und Alkyl-naphthalinsulfonate; sulfatierte Fettalkohole, Amine oder Säureamide; saure Ester von Natriumisethionat; Ester von Natriumsulfosuccinat, sulfatierte oder sulfonierte Fettsäureester; Erdölsulfonate; N-Arylsarcosinate; Alkylpolyglycoside; ethoxylierte Alkylamine.

[0022] Spezielle Beispiele umfassen alkylacetylenische Diöle (SURFONYL – Air Products), Tenside auf Pyrrolidon-Basis (z.B. SURFADONE – LP 100 – ISP), 2-Ethylhexylsulfatisodecylalkoholethoxylate (z.B. RHODA-SURF DA 530 – Rhodia), Ethylendiaminalkoxylate (TETRONICS – BASF) und Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere (PLURONICS – BASF) und Tenside vom Gemini-Typ (Rhodia).

[0023] Bevorzugte Tenside umfassen Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere (EO/PO); Aminethoxylate; Sorbitolethoxylate. Die fakultativen Silicon-Tenside umfassen Trisiloxanalkoxylate (TSAs) der allgemeinen Formel:



in der $y = 0$ bis 2, bevorzugt 1, X wie oben ist und R^6 für G oder ein Alkyl mit einem bis vier Kohlenstoffen steht. Die bevorzugten nichtionischen Siloxanalkoxylate sind Trisiloxanalkoxylate, worin $y = 1$, $a = 3$, $q = 4$ bis 8, $r = 0$, R^6 für Me steht, R^3 für H oder Me steht.

[0024] Ein Suspensionshilfsmittel wird bevorzugt verwendet, wenn ein Pestizid-Konzentrat mit den modifizierten Siloxanen hergestellt wird, um die physikalische Stabilität zu verbessern.

HERSTELLUNG VON SILOXANEN

[0025] Die Amin-modifizierten Organosiloxane der vorliegenden Erfindung können durch die Hydrosilylierung eines Hydridosiloxans mit einer Epoxy-Zwischenstufe, wie Allylglycidylether, Vinylcyclohexenmonoxid oder einem Epoxy-terminierten Allylpolyalkylenoxid, gefolgt von einer Ringöffnung des Epoxids mit der geeigneten Aminoalkoxylatgruppe, hergestellt werden. Die beschriebenen Hydridosiloxane sind im Handel erhältlich und können hergestellt werden, wie es in der Technik bekannt ist. Die Hydrosilylierungs-Bedingungen hängen von den Reaktanten ab, liegen aber innerhalb der allgemeinen Bedingungen, die in Marciniac (*Comprehensive Handbook of Hydrosilylation*, herausgegeben von Bogdan Marciniac, Pergamon Press) gelehrt werden.

[0026] Epoxy-terminiertes Allylpolyethylenoxid kann durch das Verfahren, das von Xue-Ping Gu et al. (*Synthesis for Glycol Diglycidyl Ethers Using Phase-Transfer Catalysis*; in *Synthesis Communications* June/July 1985, S. 649-651) dargelegt wird, aus einem Epoxid und im Handel erhältlichen Allylgestarteten Polyalkylenoxiden hergestellt werden.

[0027] Aminoalkoxylate, die mit dem Epoxid umzusetzen sind, können mit einem Alkyl oder Hydroxyl endgestoppt sein oder können mit einem Amin endgestoppt sein, so dass das Alkoxylat ein Diamin ist. Derartige Diamine sind unter dem Handelsnamen JEFFAMINE erhältlich. In einem derartigen Fall würde das Diamin viele der Siloxane vernetzen, und deshalb ist es vorzuziehen, mit Diaminen Siloxane mit nur einer Epoxyfunktionalität pro Molekül zu verwenden. Das resultierende Produkt wären zwei Siloxan-Ketten, die durch eine Aminoalkoxylatamino-Brücke verknüpft wären. Kurzkettige Siloxane, z.B. Trisiloxane, wären dafür vorzuziehen.

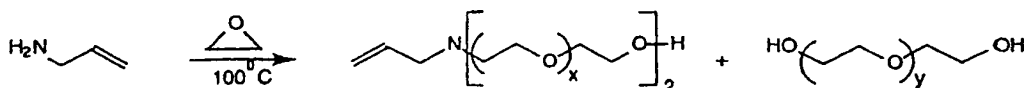
[0028] Alternativ kann man, um die Amin-modifizierten Siloxane herzustellen, vom Reaktionsprodukt eines Allyl- oder Methallylchlorids und einer alkoxylierten Amin-Verbindung ausgehen und dieses allylische mehrere Hydroxygruppen enthaltende Amin an Hydridosiloxane hydrosilylieren. Die Hydrosilylierungs-Bedingungen hängen von dem Amin und dem Siloxan ab, liegen aber wiederum innerhalb der allgemeinen Bedingungen, die in Marciniac gelehrt werden.

[0029] Wenn ein Siloxan ein Terpolymer ist, d.h. zwei verschiedene Funktionalitäten aufweist, die an die Hauptkette hydrosilyliert sind (z.B. ein Aminoalkoxylat, Polyethersiloxan), können derartige Hydrosilylierungen nacheinander oder gleichzeitig vorgenommen werden, abhängig von den Reaktivitäten der zu hydrosilylierenden Spezies sowie dem gewünschten Endprodukt. Die Reaktionsbedingungen für die Hydrosilylierung eines Allyl-gestarteten Polyethers sind in der Technik wohlbekannt.

[0030] Die mit den Hydridosiloxanen umzusetzenden Alkenylaminopolyalkylenoxid-Zwischenstrukturen weisen die Formel $B'N[BO(C_aH_{2a}O)_bR']_{2-z}T_z$ auf, in denen alle Formeln wie oben sind, außer dass B' ein Alkenyl mit einer α,β -Unsättigung am Ende des Alkenyls entgegengesetzt zum Stickstoffatom ist. Das Alkenyl könnte bis zu C18, bevorzugt bis zu C6 und am bevorzugtesten Allyl oder Methallyl sein. Um dieses Alkenylaminalkoxylat herzustellen, wird ein Alkenyl-Salz, z.B. Allylbromid, mit Ammoniak oder einem sekundären oder primären Amin umgesetzt. Dieses Amin-Produkt wird dann alkoxyliert.

[0031] Ein beispielhaftes Alkoxylierungsverfahren wäre wie folgt (mit der nachstehend angemerktten Chemie) – Man führe Allylamin in den Reaktor ein. Man entgase und setze mit Stickstoff unter Druck. Man erwärme auf 105 °C und gebe dann $1,7 \times 10^5$ Pa (25 psig) Stickstoff über den Druck hinzu, der vom Allylamin ausgeübt wird. Man gebe allmählich EO dazu, um die Temperatur unterhalb von 115 °C und den Druck unterhalb von $5,5 \times 10^5$ Pa (80 psig) zu halten. Die Bildung des tertiärenamins verursacht einen großen Abfall des Reaktordrucks, zu diesem Zeitpunkt könnte eine kontinuierliche Zugabe von EO bei 105 – 110°C und einem Druckbereich von $4,1 \times 10^5$ Pa bis $5,5 \times 10^5$ Pa (60 bis 80 psig) stattfinden. Nachdem die erforderlichen Mengen an EO zugesetzt sind, lässt man die Reaktion 30 Minuten altern, rückständiges EO wird durch Vakuum entfernt, der Reaktor wird abgekühlt, und das Produkt wird durch leichte Druckbeaufschlagung des Reaktors entfernt.

[0032] Alle Glycole, die aufgrund der Verwendung eines teilweise nassen Amins hätten erzeugt werden können, können durch Vakuum abgezogen werden.



[0033] Die Allylaminopolyalkylenoxide können auch durch Umsetzung eines Allylglycidylethers (oder eines ähnlich ungesättigten Epoxids) mit einem Aminalkoxylat hergestellt werden (was eine Ether-Bindung zum Ergebnis hat). Wenn ein Diamin für eine derartige Reaktion verwendet wird, wird eine diallylische Spezies gebil-

det, die als Vernetzer wirkt und bevorzugt mit einem Monohydridosiloxan verwendet werden sollte. Ein alternatives Verfahren unter Verwendung von Aziridin, das aus Toxizitätsgründen nicht bevorzugt ist, ist in der WO 97/32475 offenbart.

[0034] Das nichtionische Siloxan und die Pestizide sind im Handel erhältlich, und ihre Herstellung ist in der Technik bekannt.

VERWENDUNG

[0035] Die modifizierten Organosiloxane könne in landwirtschaftlichen Anwendungen, wie als Hilfsmittel für Pestizide, verwendet werden, wobei das Siloxan in einer Pestizid-Formulierung für landwirtschaftliche Produkte oder zur Behandlung von Tieren angewendet wird. Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist als Additiv für den Behälter in einem Tiershampoo oder als Komponente in einer Herbizid-Formulierung nützlich. Zusätzlich sind die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung als Hilfsmittel für andere Pestizide, wie beispielsweise Fungizide, Insektizide, Pflanzenwachstumsregulatoren, Akarizide und dergleichen, nützlich. Die Pestizid-Formulierungen könne nass, trocken, Aufschlämmungen oder andere Formulierungen sein, wie sie in der Technik bekannt sind. Die Siloxane werden zusammen mit einem sauren funktionellen Pestizid oder als Teil einer Pestizid-Formulierung direkt zu dem Sprühbehälter gegeben. Wenn sie als Additiv für den Behälter verwendet werden, liegt das Siloxan in Gewichtungskonzentrationen zwischen 0,001 % und 5,0 %, bevorzugt zwischen 0,025 % und 0,5 % vor. Wenn die modifizierten Organosiloxane in einer Pestizid-Formulierung verwendet werden (In-Can), liegen sie gleichermaßen in Gewichtungskonzentrationen vor, die der Endverwendungs-Verdünnung zwischen 0,001 % und 5,0 %, bevorzugt zwischen 0,025 % und 0,5 % der Endverwendungs-Verdünnung, zuführen.

[0036] Es wird angemerkt, dass die meisten Verdünnungen mit Wasser vorgenommen werden, aber im Fall von Feldfrucht-Ölkonzentraten sind Öle (Mineral-, Silicon-, Tier- oder Pflanzenöle) die Verdünnungsmittel.

[0037] Wenn die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in Verbindung mit einem TSA verwendet werden, liegt das Gewichtsverhältnis des TSA zu den modifizierten Organosiloxanen zwischen 5 : 95 und 95 : 5, bevorzugt zwischen 5 : 95 und 40 : 60. Die Mischung kann erzielt werden, indem man die zwei Komponenten vor der Verwendung physikalisch mischt oder indem man sie getrennt zum Zeitpunkt der Verwendung zu einer Sprühmischung gibt.

[0038] Wenn die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in Verbindung mit Nicht-Silicon-Tensiden verwendet werden, liegt das Gewichtsverhältnis des Nicht-Silicon-Tensids zum modifizierten Organosiloxan zwischen 1 : 99 und 99 : 1, bevorzugt zwischen 99 : 1 und 40 : 60.

[0039] Zusätzlich können die Aminoalkoxylatororganosiloxane auch allgemein als oberflächenaktive Mittel in wässrigen Formulierungen verwendet werden, wenn dort eine Säure-funktionalisierte Komponente vorliegt. Diese Organosiloxane können auch als oberflächenaktive Mittel verwendet werden, einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein, als Tenside, Benetzungsmittel und Weichmacher für Textilien, Verlaufs- und Egalisierungsmittel in Beschichtungsmitteln, in Haarpflegeprodukten, Hautpflegeanwendungen und Cremes für Körperpflegeanwendungen und als antistatische Mittel, Detergentien und Weichmacher für Waschmittelprodukte.

Beispiele

[0040] Falls nicht anders angegeben, sind alle Teile und Prozentsätze auf Gewicht bezogen und basieren auf dem Gewicht in dem speziellen Stadium der Verarbeitung, das beschrieben wird.

Beispiel 1 - Alkoxylierung von Allylamin

[0041] In einen Zweiliter-Parr-Druckreaktor wurden 200,4 g Allylamin eingeführt. Der Reaktor wurde auf 60°C erwärmt, was einen Druck von $6,8 \times 10^4$ Pa (10 psig) zur Folge hatte. Zu dem System wurden $1,7 \times 10^5$ Pa (25 psig) Stickstoff und 50 g EO gegeben. Der Reaktor wurde allmählich erwärmt, bis eine exotherme Reaktion bemerkt wurde. Dies fand bei 103 °C statt und verursachte einen Drucksprung auf $7,24 \times 10^5$ Pa (105 psig). Nachdem die Reaktion abgeklungen war, wurde die Temperatur bei 103 °C gehalten und mehr EO zwischen $2,8 \times 10^5$ Pa bis $4,1 \times 10^5$ Pa (40 bis 60 psig) dazugegeben. Nachdem etwa 100 g dazugegeben worden waren, fand eine weitere exotherme Reaktion auf 130 °C statt und verursachte eine Erhöhung des Drucks auf $4,8 \times 10^5$ Pa (70 psig). Nachdem diese exotherme Reaktion abgeklungen war, benahm sich die Reaktion sehr gut, und eine kontinuierliche Zugabe von EO war möglich. Eine Katalyse nach der Bildung eines tertiären Amins

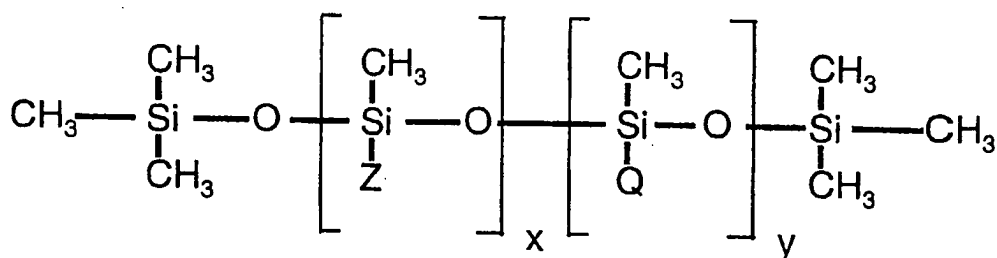
war für eine anschließende Addition von EO nicht erforderlich. Der Temperaturbereich der Reaktion betrug 103 – 110 °C bei einem Druckbereich von $2,8 \times 10^5$ Pa bis $3,1 \times 10^5$ Pa (40 bis 45 psig) (einschließlich $1,7 \times 10^5$ Pa (25 psig) Stickstoff) und einer Zugabegeschwindigkeit von 20 – 25 g/min EO.

Beispiel 2

[0042] Aminosiliconalkoxylate wurden durch die langsame Zugabe des gewünschten Allylaminopolyalkylenoxids in ein Reaktionsgefäß hergestellt, das Heptamethyltrisiloxan enthielt (in einem Molverhältnis 1,3 : 1). Deshalb wurden 25,7 g Heptamethyltrisiloxan (0,1155 Mol), 39,3 g Allylaminethoxylat, 4,6 EO, (0,1501 Mol) zusammen mit 30 g Isopropanol (Lösungsmittel) in einen 250 ml-Rundkolben eingewogen, der mit einem Zugabetrichter, einem Rückflusskühler und einem mechanischen Rührer ausgestattet war. Der Kolbeninhalt wurde auf 65 °C erwärmt und mit 0,3 g Kaliumtrichlorethylenplatinat(III)-Lösung (1%-ig in Isopropanol) katalysiert und 6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Reaktionsmischung wurde auf 75 °C erwärmt, und zusätzliche 0,56 g Katalysator-Lösung wurden dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zusätzliche 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, als weitere 0,26 g Katalysator-Lösung in die Reaktionsmischung gegeben wurden, die eine zusätzliche Stunden gerührt wurde. Die Reaktion wurde durch Einführen einer Probe der Reaktionsmischung in ein Fermentationsrohr überwacht, das KOH/Wasser/Ethanol-Lösung enthielt. Die Erzeugung von Wasserstoff zeigt eine unvollständige Reaktion an. Der Kolbeninhalt wurde gemischt, bis das SiH-Zwischenprodukt aufgebraucht war. Die Mischung wurde auf 45 °C abgekühlt, durch ein feines Filterkissen filtriert und 1,5 Stunden bei 70 °C und 1,0 mm Hg auf einem Rotationsverdampfer abgezogen, was ein dunkles bernsteinfarbenes Produkt mit einer Viskosität von 78 cPs (Spindel LV-3 bei 100 U/min), einem Brechungsindex von 1,4520 (25 °C) und einer wässrigen Oberflächenspannung von 21,1 mN/m (0,1 Gew.-%, Wilhelmy-Platte) lieferte. Das resultierende Aminosiliconalkoxylat ist in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Beschreibung von modifizierten Organosiloxanen



Bezug	x	y	Beschreibung
MSIL-1	0	1	$\text{Q} = \text{C}_2\text{H}_4\text{N}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_a\text{H}_3]_2$, worin $a = 4,6$

Beispiel 3

[0043] Dieses Beispiel demonstriert die Nützlichkeit der Organosilicon-Verbindung der vorliegenden Erfindung als Tensid. Wässrige Lösungen dieses Siloxans lieferten eine signifikante Verringerung der Oberflächenspannung relativ zu Wasser. Die Oberflächenspannung wurde unter Verwendung einer Cahn-Mikrowaage mit einer sandgestrahlten Platin-Klinge als Messfühler gemessen. Lösungen der verschiedenen Komponenten wurden zu 0,1 Gew.-% in 0,005 M NaCl-Wasser (deionisiert) als Gleichgewichtshilfe hergestellt.

[0044] Die Spreitung wurde bestimmt, indem man ein 10 µl-Tröpfchen Tensid-Lösung auf eine Polyester-Folie (3 M, IR 1140 Transparenzfolie) auftrug und den Spreitungsdurchmesser nach 30 Sekunden maß.

[0045] Die Lösung wurde mit einer automatischen Pipette aufgetragen, um Tröpfchen mit reproduzierbarem Volumen bereitzustellen. Deionisiertes Wasser, das weiter mit einem Millipore-Filtrationssystem gereinigt war, wurde verwendet, um die Tensid-Lösungen herzustellen.

Tabelle 2 – Vergleich von wässrigen Oberflächenspannungs-Eigenschaften

Tensid	Oberflächenspannung (mN/m)	Spreitungsdurchmesser (mm)	
		0,1 Gew.-%	0,2 Gew.-%
MSIL-1	21,1	27	34

a. Oberflächenspannung in mN/m bei 25 °C.

b. Oberflächenspannung von Wasser aus CRC Handbook of Chemistry and Physics; 63. Auflage, 1982-1983.

* Spreitungsdurchmesser von destilliertem Wasser = 4 mm.

Patentansprüche

1. Modifiziertes Organosiloxan der vorliegenden Erfindung mit der durchschnittlichen allgemeinen Formel:



in der f zwischen 0 bis 50 ist, d = 0 bis 2, e = 0 bis 3, wenn das Siloxan nicht cyclisch ist, g = 2 + e + 2d, wenn das Siloxan cyclisch ist, g = 0 und f ≥ 1, e + d + f + g = 2 bis 50, wenn das Siloxan nicht cyclisch ist, und = 4 bis 8, wenn das Siloxan cyclisch ist, und Q entweder ein Aminoalkoxylat der Formel -BN[BO(C_aH_{2a}O)_bR¹]_{2-x}T_x oder R² ist, wobei mindestens ein Q nicht R² ist, jedes a für 2 bis 4 steht, jedes b für 2 bis 15 steht, jedes B eine zweiwertige Verbrückungsgruppe mit bis zu C8 ist, von denen jedes gegebenenfalls OH-substituiert ist, z = 0 bis 1, R¹ Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffen ist, R² entweder ein Polyether der Struktur -BO(C_aH_{2a}O)_bR¹, Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, der 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, c = 0 bis 15 und T eine einwertige organische Einheit ist.

2. Siloxan nach Anspruch 1, in dem T ein Alkyl (das verzweigt, linear oder cyclisch sein kann) mit weniger als 8 Kohlenstoffen, eine Alkylamin-Funktionalität, -BNR¹₂ oder B-N-B-(SiO_{1/2}R⁶)-X¹ ist, worin X¹ ein Siloxan laut Formel I ist und R⁶ für O_{1/2} oder -CH₃ steht.

3. Siloxan nach Anspruch 1, in dem f = 1 bis 5, d = 0, e = 0 und g = 2.

4. Zusammensetzung, umfassend ein modifiziertes Organosiloxan nach Anspruch 1 und zusätzlich ein Pestizid umfassend.

5. Siloxan nach Anspruch 3, in dem T ein Alkyl ist und z = 1.

6. Verfahren zur Aufbringung eines Pestizids, umfassend das Aufbringen einer Zusammensetzung, die ein modifiziertes Organosiloxan mit der durchschnittlichen allgemeinen Formel:



umfasst, in der f zwischen 0 bis 50 ist, d = 0 bis 2, e = 0 bis 3, wenn das Siloxan nicht cyclisch ist, g = 2 + e + 2d, wenn das Siloxan cyclisch ist, g = 0 und f ≥ 1, e + d + f + g = 2 bis 50, wenn das Siloxan nicht cyclisch ist, und = 4 bis 8, wenn das Siloxan cyclisch ist, und Q entweder ein Aminoalkoxylat der Formel -BN[BO(C_aH_{2a}O)_bR¹]_{2-x}T_x oder R² ist, wobei mindestens ein Q nicht R² ist, jedes a für 2 bis 4 steht, jedes b für 2 bis 15 steht, jedes B eine zweiwertige Verbrückungsgruppe mit bis zu C8 ist, von denen jedes gegebenenfalls OH-substituiert ist, z = 0 bis 1, R¹ Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffen ist, R² entweder ein Polyether der Struktur -BO(C_aH_{2a}O)_bR¹, Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, der 1 bis 18 Kohlenstoffe enthält, und T eine einwertige organische Einheit ist, auf ein Tier oder eine Pflanze.

7. Verfahren nach Anspruch 6, zusätzlich umfassend das Aufbringen eines Co-Tensids.

8. Verfahren nach Anspruch 6, in dem f = 1 bis 5, d = 0, e = 0 und g = 2 und T ein Alkyl (das verzweigt, linear oder cyclisch sein kann) mit weniger als 8 Kohlenstoffen, eine Alkylamin-Funktionalität, -BNR¹₂ oder B-N-B-(SiO_{1/2}R⁶)-X¹ ist, worin X¹ ein Siloxan laut Formel I ist und R⁶ für O_{1/2} oder -CH₃ steht.

9. Amin der Formel B'N[BO(C_aH_{2a}O)_bR¹]_{2-z}T_z, in der B' ein Alkenyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen mit einer α,β-Unsättigung am zum Stickstoffatom entgegengesetzten Ende des Alkenyls ist, a = 2 bis 4, b = 2 bis 15, z = 0 bis 1, B eine zweiwertige Verbrückungsgruppe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen ist, von denen jedes gegebenenfalls OH-substituiert ist, R¹ Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffen ist und

T ein Alkyl (das verzweigt, linear oder cyclisch sein kann) mit weniger als 8 Kohlenstoffen, eine Alkylamin-Funktionalität oder -BNR_2^1 ist.

10. Amin nach Anspruch 9, in dem $z = 0$.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen