

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/202296 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 23/56 (2022.01) C05G 3/70 (2020.01) ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/010072 (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2022年3月8日(08.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-048786 2021年3月23日(23.03.2021) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤田 一郎 (FUJITA, Ichiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 内田 博 (UCHIDA, Hiroshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 齋藤 信 (SAITO, Makoto); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SPREADING AGENT, FERTILIZER COMPOSITION AND AGRICULTURAL CHEMICAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 展着剤、肥料組成物、及び農業用薬剤組成物

(57) Abstract: Provided is a spreading agent that has a high water solubility and can effectively enhance the adhesion force of a fertilizer component or an agricultural chemical to a plant. This spreading agent contains at least one oligosaccharide selected from the group consisting of a chitin oligosaccharide, a cello-oligosaccharide and a xylo-oligosaccharide.

(57) 要約: 水への溶解性が高く、植物に対する肥料成分又は農業用薬剤の付着力を効果的に高めることができる展着剤を提供する。キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖を含む展着剤。



WO 2022/202296 A1

明 細 書

発明の名称：展着剤、肥料組成物、及び農業用薬剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、オリゴ糖を含む展着剤、肥料組成物、及び農業用薬剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 農業における展着剤は、主剤である殺虫剤、殺菌剤、除草剤などの農薬を散布する際に現場で添加される薬剤である。展着剤は主剤の物理化学的性状を改善して生物活性を安定化させたり、高めたりするために用いられる。

[0003] 展着剤の代表的な有効成分としては界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、例えば、非イオン（ノニオン）界面活性剤単独、ノニオン界面活性剤に陰イオン（アニオン）界面活性剤を配合したもの、ノニオン界面活性剤に陽イオン（カチオン）界面活性剤を配合したものなどが挙げられる（非特許文献1）。実際に使用されている界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリエーテル変性シリコーン等の非イオン界面活性剤（特許文献1）、ポリビニルアルコール（特許文献2）、アルキルスルホコハク酸アルカリ塩、ジナフチルメタンスルホン酸アルカリ塩等の陰イオン界面活性剤が挙げられる。

[0004] 天然由来の糖質を用いた農薬調製物としては、繰り返し基本単位として主鎖中に4種の糖分子（グルコース、グルクロン酸、グルコース、ラムノース）を含むアニオン性多糖を配合した例が報告されている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2000-1404号公報
特許文献2：特開2015-134704号公報
特許文献3：特表2011-528674号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：植物防疫 第68巻、第11号、2014年、p. 60～63

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の展着剤組成物は、水への溶解性が低く、アルコール溶媒を使用する必要があった。特許文献2の農業用液状散布剤は、水への溶解性が低く、長時間放置するとポリビニルアルコールが沈殿する問題があった。特許文献3の農薬調製物では、多糖が増粘剤として用いられており、浸透促進剤としてポリアルコキシトリグリセリドを配合する必要があった。

[0008] 本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、水への溶解性が高く、植物に対する肥料成分又は農業用薬剤の付着力を効果的に高めることができる展着剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ね、水への溶解性が高く、環境及び人体に優しい化合物である、オリゴ糖を展着剤として用いることを考えた。

[0010] その結果、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖を含む展着剤が、植物に対して優れた付着力を発揮することを見出した。

[0011] すなわち、本発明は以下の[1]～[15]を包含する。

[0012] [1]

キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖を含む展着剤。

[2]

前記オリゴ糖としてキチンオリゴ糖を含み、前記キチンオリゴ糖が、グリコシド結合の少なくとも一部に $\alpha-1, 6$ -グリコシド結合を含むキチンオリゴ糖である、[1]に記載の展着剤。

[3]

前記キチンオリゴ糖に含まれる全重合結合に対する、前記 $\alpha-1, 6$ -グリコシド結合の割合が1~50%である、[2]に記載の展着剤。

[4]

前記キチンオリゴ糖の数平均分子量が420~2050である、[2]又は[3]のいずれかに記載の展着剤。

[5]

前記オリゴ糖としてセロオリゴ糖を含み、前記セロオリゴ糖が、グリコシド結合の少なくとも一部に $\alpha-1, 6$ -グリコシド結合を含むセロオリゴ糖である、[1]に記載の展着剤。

[6]

前記セロオリゴ糖に含まれる全重合結合に対する、前記 $\alpha-1, 6$ -グリコシド結合の割合が1~50%である、[5]に記載の展着剤。

[7]

前記セロオリゴ糖の数平均分子量が340~1640である、[5]又は[6]のいずれかに記載の展着剤。

[8]

前記オリゴ糖としてキチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される2種以上を含む、[1]~[7]のいずれかに記載の展着剤。

[9]

前記オリゴ糖としてキチンオリゴ糖及びセロオリゴ糖を含む、[8]に記載の展着剤。

[10]

前記オリゴ糖としてキチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖を含む、[9]に記載の展着剤。

[11]

キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖の合計含有量100質量%に対する各オリゴ糖の割合が、キチンオリゴ糖10~50質量%、セ

ロオリゴ糖 10～50質量%、キシロオリゴ糖 10～60質量%である、[10]に記載の展着剤。

[12]

窒素、リン酸、及びカリウムからなる群より選択される少なくとも1種の肥料成分と、[1]～[11]のいずれかに記載の展着剤とを含む、肥料組成物。

[13]

肥料組成物 100質量%に対して、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖の合計含有量が1～15質量%である、[12]に記載の肥料組成物。

[14]

殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、倒伏防止剤、及び植物栄養剤からなる群より選択される少なくとも1種の農業用薬剤と、[1]～[11]のいずれかに記載の展着剤とを含む、農業用薬剤組成物。

[15]

農業用薬剤組成物 100質量%に対して、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖の合計含有量が1～15質量%である、[14]に記載の農業用薬剤組成物。

発明の効果

[0013] 本発明の展着剤は、水への溶解性が高く、植物に対する肥料成分又は農業用薬剤の付着力を効果的に高めることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]キチンオリゴ糖の¹H-NMRチャートである。

[図2]セロオリゴ糖(1)の¹H-NMRチャートである。

[図3]セロオリゴ糖(2)の¹H-NMRチャートである。

[図4]比較例1及び実施例5の展着性試験の写真である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下に説明する実施形態は本発明の代表的な例を示したものであり、それらに限定されるものではない。

[0016] 一実施形態の展着剤は、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖を含む。

[0017] [キチンオリゴ糖]

キチンオリゴ糖は、N-アセチルグルコサミンが数個連なったオリゴ糖類であり、一部脱アセチル化したキトサンオリゴ糖を含む。一般的には、甲殻類等由来のキチンを加水分解することにより得られ、オリゴ-N-アセチルグルコサミンとも称される。

[0018] キチンオリゴ糖としては、N-アセチルキトビオース、N-アセチルキトトリオース、N-アセチルキトテトラオース、N-アセチルキトペンタオース、N-アセチルキトヘキサオース、N-アセチルキトヘプタオース、N-アセチルキトオクタオース等から選ばれる一種又は複数の混合物が好ましく用いられる。これらの中では、N-アセチルキトトリオース、N-アセチルキトテトラオース、及びN-アセチルキトペンタオースが好ましい。

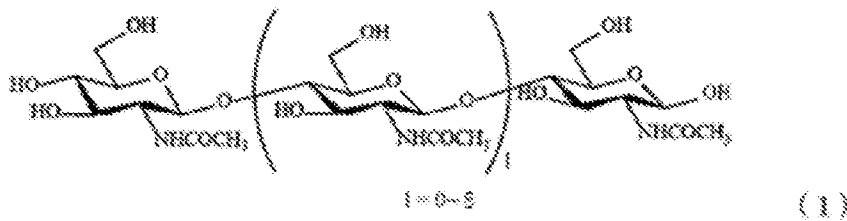
[0019] キチンオリゴ糖の数平均分子量は、420~2050であることが好ましく、520~1650であることがより好ましく、620~1240であることが更に好ましい。数平均分子量が420以上であると、植物への肥料成分又は農薬成分の付着力を高めることができる。数平均分子量が2050以下であると、キチンオリゴ糖の水への溶解度がより高いため、キチンオリゴ糖が沈殿析出しにくくなる。キチンオリゴ糖の数平均分子量は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0020] キチンオリゴ糖に、N-アセチルグルコサミンのアセチル基(-COCH₃)が一部脱離して、NH₂になったキチンオリゴ糖も含まれていてもよい。このような脱アセチル化したグルコサミン単位の割合は、キチンオリゴ糖全体のグルコサミン単位の30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、15モル%以下であることが更に好ましい。

[0021] キチンオリゴ糖は、N-アセチルグルコサミンが β -1, 4-グリコシド結合で連なった直鎖型のキチンオリゴ糖（以下、「直鎖型キチンオリゴ糖」と呼ぶ場合がある。）であってもよく、グリコシド結合の少なくとも一部に α -1, 6-グリコシド結合を含む、分岐型のキチンオリゴ糖（以下、「分岐型キチンオリゴ糖」と呼ぶ場合がある。）であってもよい。

[0022] 直鎖型キチンオリゴ糖としては、具体的には、下記式（1）で表されるものを用いることができる。

[化1]



[0023] 分岐型キチンオリゴ糖において、 α -1, 6-グリコシド結合の位置は特に限定されず、キチンオリゴ糖を構成する、いずれのN-アセチルグルコサミン単位の6位の水酸基から分岐していてもよい。分岐型キチンオリゴ糖において、 α -1, 6-グリコシド結合の数は特に限定されず、1つのみであってもよく、2つ以上であってもよい。

[0024] 一実施形態の展着剤がキチンオリゴ糖を含む場合、分岐型キチンオリゴ糖を含むことがより好ましい。展着剤が分岐型キチンオリゴ糖を含むことにより、植物への付着力がより一層向上する。キチンオリゴ糖として分岐型キチンオリゴ糖を含む場合、キチンオリゴ糖の全重合結合に対する α -1, 6-グリコシド結合の割合（以下、キチンオリゴ糖の「分岐度」と呼ぶ場合がある。）は、1~50%であることが好ましく、3~40%であることがより好ましく、5~30%であることが更に好ましく、5~20%であることが特に好ましい。本開示において「重合結合」とは、単糖同士を連結してオリゴ糖を形成する結合、代表的にはグリコシド結合を指す。分岐度が1%以上であると、植物への肥料成分又は農薬成分の付着力を高めることができる。

分岐度が50%以下であると、分解性が下がり展着効果の持続性を延ばすことができる。分岐度は、後述する実施例に記載の方法により、NMRスペクトルの面積比から決定される。

[0025] キチンオリゴ糖は、市販品を用いてもよく、製造したものをを用いてもよい。キチンオリゴ糖の製造方法としては、キチンを化学的又は酵素的に部分加水分解する方法が挙げられる。例えば、特開2012-217396号公報等に記載の方法を用いることができる。具体的には、キチンを30%以上の濃塩酸を用いて5℃～30℃で加水分解した反応液を中和し、濾過した後、濾液を電気透析及びイオン交換樹脂により脱塩処理して凍結乾燥することにより製造することができる。分岐型キチンオリゴ糖を製造する場合には、後述する「酸触媒法」を用いることが好ましい。

[0026] [セロオリゴ糖]

セロオリゴ糖は、複数のグルコースが β -グリコシド結合により重合したオリゴ糖類である。

[0027] セロオリゴ糖としては、セロビオース、セロトリオース、セロテトラオース、セロペンタオース、セロヘキサオース、セロヘプタオース、セロオクタオース等から選ばれる一種又は複数の混合物が好ましく用いられる。これらの中では、セロテトラオース、セロペンタオース、及びセロヘキサオースが好ましい。

[0028] セロオリゴ糖の数平均分子量は、340～1640であることが好ましく、420～1320であることがより好ましく、500～990であることが更に好ましい。数平均分子量が340以上であると、植物への肥料成分又は農薬成分の付着力を高めることができる。数平均分子量が1640以下であると、セロオリゴ糖の水への溶解度がより高いため、セロオリゴ糖が沈殿析出しにくくなる。セロオリゴ糖の数平均分子量は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0029] セロオリゴ糖は、グルコースが β -1,4-グリコシド結合で連なった直鎖型のセロオリゴ糖（以下、「直鎖型セロオリゴ糖」と呼ぶ場合がある。）

であってもよく、グリコシド結合の少なくとも一部に α -1, 6-グリコシド結合を含む、分岐型のセロオリゴ糖（以下、「分岐型セロオリゴ糖」と呼ぶ場合がある。）であってもよい。

[0030] 直鎖型セロオリゴ糖としては、具体的には、下記式（2）で表されるものを用いることができる。

[化2]



(2)

[0031] 分岐型セロオリゴ糖において、 α -1, 6-グリコシド結合の位置は特に限定されず、セロオリゴ糖を構成する、いずれのグルコース単位の6位の水酸基から分岐していてもよい。分岐型セロオリゴ糖において、 α -1, 6-グリコシド結合の数は特に限定されず、1つのみであってもよく、2つ以上であってもよい。

[0032] 一実施形態の展着剤がセロオリゴ糖を含む場合、分岐型セロオリゴ糖を含むことがより好ましい。展着剤が分岐型セロオリゴ糖を含むことにより、植物への付着力がより一層向上する。セロオリゴ糖として分岐型セロオリゴ糖を含む場合、セロオリゴ糖の全重合結合に対する α -1, 6-グリコシド結合の割合（以下、セロオリゴ糖の「分岐度」と呼ぶ場合がある。）は、1～50%であることが好ましく、3～40%であることがより好ましく、5～30%であることが更に好ましく、5～20%であることが特に好ましい。分岐度が1%以上であると、植物への肥料成分又は農薬成分の付着力を高めることができる。分岐度が50%以下であると、分解性が下がり展着効果の持続性を延ばすことができる。分岐度は、後述する実施例に記載の方法により、NMRスペクトルの面積比から決定される。

[0033] セロオリゴ糖は、市販品を用いてもよく、製造したものを用いてもよい。

セロオリゴ糖の製造方法としては、セルロースを化学的又は酵素的に部分加水分解する方法が挙げられる。例えば、国際公開第2017/104687号等に記載の、炭素触媒を用いた植物性バイオマスの加水分解反応により製造することができる。分岐型セロオリゴ糖を製造する場合には、後述する「酸触媒法」を用いることが好ましい。

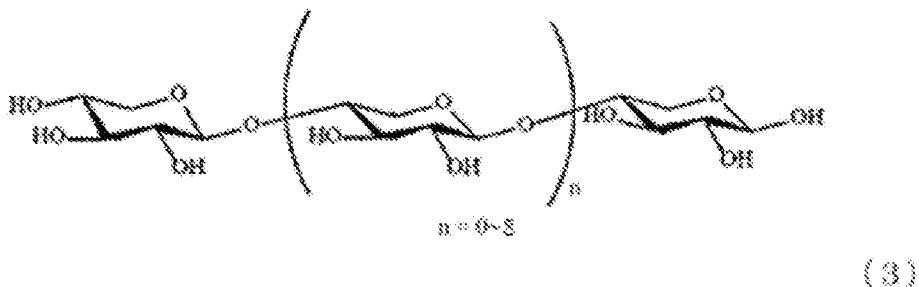
[0034] [キシロオリゴ糖]

キシロオリゴ糖は、複数のキシロースが β -グリコシド結合により重合したオリゴ糖類である。一般的には、ヘミセルロースの主成分であるキシランの加水分解によって得られる。

[0035] キシロオリゴ糖としては、キシロピオース、キシロトリオース、キシロテトラオース、キシロペンタオース、キシロヘキサオース、キシロヘプタオース、キシロオクタオース等から選ばれる一種又は複数の混合物が好ましく用いられる。これらの中では、キシロペンタオース、キシロヘキサオース、及びキシロヘプタオースが好ましい。

[0036] キシロオリゴ糖としては、具体的には、下記式(3)で表されるものを用いることができる。

[化3]



[0037] キシロオリゴ糖は、市販品を用いてもよく、製造したものを用いてもよい。キシロオリゴ糖の製造方法としては、キシランを化学的又は酵素的に部分加水分解する方法が挙げられる。例えば、コーンコブを、キシラン加水分解酵素を産生したアクレモニウム・セルロリティカスの培養上清で加水分解処理することにより製造することができる。

[0038] [分岐型オリゴ糖の製造方法]

上記の分岐型キチンオリゴ糖又は分岐型セロオリゴ糖の製造方法としては、多糖類を酸触媒の存在下で加水分解する、酸触媒法を用いることが好ましい。

[0039] キチンオリゴ糖を製造する場合には、原料の多糖類としてキチンを用いる。セロオリゴ糖を製造する場合には、原料の多糖類としてセルロースを用いてもよく、セルロースとキシランの混合物を用いてもよい。セルロースとキシランの混合物を原料として用いる場合、セルロース及びキシランの合計含有量100質量%に対する、キシランの含有量は5～50質量%であることが好ましく、7～40質量%であることがより好ましく、10～30質量%であることが更に好ましく、15～25質量%であることが特に好ましい。

[0040] 酸触媒としては、従来知られている公知の酸を用いることができる。具体的には、硫酸、亜硫酸、塩酸、過塩素酸、硝酸、亜硝酸、及びリン酸からなる群より選択される少なくとも1種の酸、又はその部分中和塩を用いることができる。前記酸の部分中和塩としては、例えば、リン酸二水素一カリウム、リン酸二水素一アンモニウム、硫酸水素カリウムなどが挙げられる。酸触媒は、リン酸又はその部分中和塩であることが好ましく、リン酸であることがより好ましい。

[0041] 酸触媒の使用量は、酸触媒に対する多糖類の質量比が、 $(\text{多糖類}) / (\text{酸触媒}) = 2 \sim 100$ となる量であることが好ましく、 $(\text{多糖類}) / (\text{酸触媒}) = 4 \sim 20$ となる量であることがより好ましく、 $(\text{多糖類}) / (\text{酸触媒}) = 3 \sim 10$ となる量であることが更に好ましい。酸触媒に対する多糖類の質量比が100以下であると、加水分解が実用上問題のない速度で進行する。酸触媒に対する多糖類の質量比が2以上であると、加水分解時に脱水反応、炭素-炭素結合の切断等の副反応を抑制することができる。

[0042] なお、ここでいう多糖類の質量は、原料に含有される水分を除いた、真の質量（乾燥質量）である。通常、多糖類には物理吸着した水分が含まれているので、これらの付着水分量を分析して、水分を除いた多糖類の質量により、酸触媒に対する多糖類の質量比を求める。付着水分量の分析方法としては

、原料として用いる多糖類を100℃から150℃の恒温乾燥機に入れ、質量減少がなくなるまで乾燥させて定量する方法が挙げられる。乾燥時に脱水反応等の副反応による影響を防ぐために、真空乾燥機を用いてより低温で乾燥させ定量することがより望ましい。また、酸触媒の質量も、真の酸触媒の質量（乾燥質量）である。

[0043] 前述のように、加水分解を行う前の多糖類には、物理吸着した水分が既に1～12質量%程度含有されている。また、塩酸、リン酸のような酸触媒は、通常の市販形態として水分を含んだものが多い。したがって、水を加えなくても、多糖類に物理吸着した水分と酸触媒に含まれる水分を用いて、加水分解を進行させることができる。通常は水を添加しなくても水分量が十分な場合が多いが、乾燥度の高い多糖類に対しては、水を添加して加水分解を行うこともできる。

[0044] 水を添加しない場合でも、添加する場合でも、多糖類には物理吸着した水分が1～12質量%程度含有されている。したがって、加水分解反応における水分量は、多糖類に物理吸着した水分及び酸触媒に含まれる水分、更に水を添加した場合にはその水分量も含めて、真の多糖類の質量（乾燥質量）100質量部に対して0.1質量部～15質量部であることが好ましく、0.5質量部～8質量部であることがより好ましい。15質量部以下であると、十分な加水分解速度が得られる上に、装置への固着等による操作不能を防ぐことができる。また、0.1質量部以上であると、脱水反応のような副反応を抑制することができる。

[0045] 加水分解を行う際には、粉碎処理により多糖類に機械的な外力を加えることが好ましい。粉碎処理に用いる粉碎装置としては、例えば、ポットミル、チューブミル、コニカルミルなどの転動ボールミル；旋回流型ジェットミル、衝突タイプジェットミル、流動層型ジェットミル、湿式タイプジェットミルなどのジェット粉碎機；らいかい機（搗潰機）、オングミルなどのせん断ミル；乳鉢、石うすなどのコロイドミル；ハンマーミル、ケージミル、ピンミル、ディスインテグレータ、スクリーンミル、ターボ型ミル、遠心分級ミ

ルなどの衝撃式粉砕機；ドラムを振動させることで中の媒体を運動させ粉砕する振動ミル；攪拌羽根を有する缶体中に媒体と原料を入れてそれらを回転運動させ粉砕する攪拌ミル；自転及び公転の運動を採用した種類の粉砕機である遊星ボールミルなどが挙げられる。

[0046] 粉砕装置は、多糖類に圧縮力が強く加わり、主鎖の両方向に引っ張り応力が加えられる、ボールミル、振動ミル、又は攪拌ミルが好ましい。粉砕装置は、より好ましくは、遊星ボールミル、転動ボールミル、振動ミル、又は攪拌ミルであり、更に好ましくは、遊星ボールミル又は振動ミルである。

[0047] 粉砕処理は、連続的に実施することもできるし、断続的に実施することもできる。粉砕処理に伴う処理対象物の昇温を抑制するため、粉砕処理は断続的に行うことが好ましい。粉砕処理を断続的に行う場合は、粉砕装置により最適値は大きく異なるが、例えば遊星ボールミルの場合には、5～15分の粉砕処理を行うごとに、5～15分のインターバルを挟むサイクルを繰り返す方法により、行うことができる。粉砕処理を連続して行う場合には粉砕装置にジャケット等を設置して冷却することにより、適切な温度に維持しながら粉砕処理を行うことが好ましい。

[0048] 粉砕処理を伴わずに加水分解を行う場合、粉砕を伴わない方法として、加圧ニーダーを用いて混練処理する方法、及びニーダーでの混練後に押出成形機を用いて反応させる方法が挙げられる。

[0049] 加水分解の温度は、常温～110℃であることが好ましく、50℃～100℃であることがより好ましい。常温以上であれば、分解の進行が遅くなることがなく、分解に要する時間が長くなりすぎることがない。より分解速度を加速するために、高温で加水分解を行うこともできる。加水分解の温度が110℃以下であれば、脱水反応などの副反応を抑制することができる。反応装置によっては剪断発熱が大きい場合があるので、前述のようにインターバルを挟むサイクルを繰り返すか、反応装置のジャケットに冷却水を流して加水分解温度を制御することが好ましい。

[0050] 加水分解の時間は、使用する反応装置に依存するが、一般的には2時間～

150時間が好ましく、5時間～80時間がより好ましく、10時間～60時間が更に好ましく、15時間～40時間が特に好ましい。加水分解の時間が2時間以上であると、多糖類の分解が促進される。加水分解の時間が150時間以下であると、加水分解物をより効率的に得ることができる。なお、粉碎処理により加水分解を行う場合であって、粉碎処理を断続的に行うとき、加水分解の時間とはインターバルを除いた正味の粉碎処理時間をいう。

[0051] 上記の加水分解反応の後、必要に応じて、反応物に水を加えて水溶性成分を抽出する工程を行ってもよい。加水分解時の水の使用量が少ない場合には反応物が固形状になっており、抽出工程を行うことが好ましい。

[0052] 上記の加水分解反応の後、必要に応じて、塩基性化合物を加えて反応物を中和する工程を行ってもよい。上記の加水分解反応により得られた反応物には、加水分解に用いた酸触媒が残存しているため、塩基性化合物を加えることにより酸触媒を中和することができる。中和に用いる塩基性化合物は、カリウム塩、リン酸塩、アンモニウム塩、及びアンモニアからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。中和工程を行う場合、pHを中性側にもっていくことで沈殿が析出してくる場合があるため、中和反応後に濾過により固形分を分離することが好ましい。

[0053] このように酸触媒法により製造したオリゴ糖は、国際公開第2017/104687号等に記載の炭素触媒を用いた製造方法と比べ、生成するオリゴ糖の分岐度が高い。このため、酸触媒法は分岐型キチンオリゴ糖又は分岐型セロオリゴ糖を製造する方法として好ましい。

[0054] [展着剤の組成]

一実施形態の展着剤は、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖を含有し、好ましくは、前記オリゴ糖を2種以上含有する。展着剤が2種以上のオリゴ糖を含む場合、単一種類のオリゴ糖を同量含む場合に比べ、植物に対する付着力がより向上する相乗効果が得られる。この相乗効果は、2種以上のオリゴ糖を含むことによって、オリゴ糖の種類により異なる、農薬又は肥料への分散力

と葉面への展着力が補完されたことに起因すると推測される。

- [0055] 展着剤が2種類のオリゴ糖を含む場合、その組み合わせは限定されず、キチンオリゴ糖とセロオリゴ糖、キチンオリゴ糖とキシロオリゴ糖、又はセロオリゴ糖とキシロオリゴ糖のいずれの組み合わせであってもよい。これらの中でも、キチンオリゴ糖とセロオリゴ糖の組み合わせがより好ましい。
- [0056] 展着剤がキチンオリゴ糖とセロオリゴ糖の2種類を含む場合、キチンオリゴ糖は分岐型キチンオリゴ糖を含むことが好ましく、セロオリゴ糖は分岐型セロオリゴ糖を含むことが好ましい。
- [0057] 展着剤がキチンオリゴ糖とセロオリゴ糖の2種類を含む場合、セロオリゴ糖に対するキチンオリゴ糖の質量比（キチンオリゴ糖の含有量／セロオリゴ糖含有量）は0.2～5であることが好ましく、0.3～3であることがより好ましく、0.5～1.5であることが更に好ましい。
- [0058] 展着剤は、オリゴ糖としてキチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖の3種類を含むことが特に好ましい。展着剤がキチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖の3種類を含む場合、上記の相乗効果が顕著であり、植物に対する付着力が特に優れる。
- [0059] 展着剤がキチンオリゴ糖とセロオリゴ糖とキシロオリゴ糖を含む場合、キチンオリゴ糖は分岐型キチンオリゴ糖を含むことが好ましく、セロオリゴ糖は分岐型セロオリゴ糖を含むことが好ましい。
- [0060] 展着剤がキチンオリゴ糖とセロオリゴ糖とキシロオリゴ糖を含む場合、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖の合計含有量100質量％に対する各オリゴ糖の割合は、キチンオリゴ糖10～50質量％、セロオリゴ糖10～50質量％、キシロオリゴ糖10～60質量％であることが好ましい。各オリゴ糖の割合は、キチンオリゴ糖20～40質量％、セロオリゴ糖20～40質量％、キシロオリゴ糖20～55質量％であることがより好ましい。
- [0061] [植物への適用]

一実施形態の展着剤は、後述する肥料組成物、農業用薬剤組成物など（以

下、「展着剤組成物」と呼ぶ場合がある。)に添加して植物に適用することが好ましい。展着剤組成物は、展着効果を特に必要とする、植物の葉面、樹体、果実表面、種子、又は土壌に対して散布することが好ましく、植物の葉面に対して散布することがより好ましい。

[0062] 適用される対象植物は、特に限定されないが、典型的には農作物であり、アブラナ科、ナス科、キク科、ウリ科、アカザ科、セリ科、マメ科、ヒルガオ科、ユリ科、バラ科、アオイ科、ショウガ科、ハス科、イネ科などの植物が挙げられる。

[0063] 具体的には、ハクサイ、キャベツ、ブロッコリー、ハナヤサイ類、コマツナ、ミズナ、ダイコン、カブなどのアブラナ科植物、ジャガイモ、トマト、ナス、ピーマン、トウガラシ、シシトウ、タバコなどのナス科植物、シュンギク、レタス、リーフレタス、ゴボウ、フキなどのキク科植物、スイカ、メロン、カボチャ、キュウリ、ニガウリ、へちま、ひょうたんなどのウリ科植物、ホウレン草、ふだん草、スイスチャード、おかひじき、ビートなどのアカザ科植物、ニンジン、セロリ、パセリ、ミツバなどのセリ科植物、大豆（エダマメ）、小豆、インゲンマメ、ソラマメ、エンドウマメ、シカクマメ、落花生などのマメ科植物、サツマイモ、エンサイなどのヒルガオ科植物、ニラ、ネギ類、タマネギ、ニンニク、アスパラガスなどのユリ科植物、イチゴ、リンゴ、ナシ、ビワなどのバラ科植物、オクラ、綿などのアオイ科植物、ショウガなどのショウガ科植物、ハスなどのハス科植物、とうもろこし、米、大麦、小麦、サトウキビなどのイネ科植物が挙げられる。

[0064] 上記の中でも、撥水性を持つ葉菜類である、ハクサイ、キャベツ、コマツナ、及びホウレン草がより好ましい。

[0065] 展着剤組成物は、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖の合計含有量が20~500質量ppmとなる濃度で植物に適用されることが好ましく、50~150質量ppmとなる濃度で植物に適用されることがより好ましい。前記濃度が20質量ppm以上であると、植物に対する十分な付着力を発揮すること

ができる。前記濃度が500質量ppm以下であると、展着剤の過剰な使用によるコストを低減することができる。

[0066] [肥料組成物]

一実施形態の肥料組成物は、窒素、リン酸、及びカリウムからなる群より選択される少なくとも1種の肥料成分と、前記展着剤とを含む。肥料成分としては、窒素、リン酸、及びカリウムの3つ全てを含有することがより好ましい。

[0067] 肥料組成物中、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖の合計含有量は1～15質量%であることが好ましく、3～12質量%であることがより好ましく、5～10質量%であることが更に好ましい。

[0068] 肥料組成物は、肥料として有効な、その他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としてはカルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、硫黄(S)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ホウ素(B)、亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)、銅(Cu)、塩素(Cl)などの必須元素、及び植物の成長を助ける元素であるナトリウム(Na)、ケイ素(Si)、セレン(Se)、コバルト(Co)、アルミニウム(Al)、バナジウム(V)などの有用元素が挙げられる。

[0069] マグネシウム原料としては、例えば、硝酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどを用いることができる。鉄原料としては、例えば、硫酸鉄、塩化鉄、硝酸鉄などを用いることができる。マンガン原料としては、例えば、硝酸マンガン、リン酸マンガン、塩化マンガン、硫酸マンガンなどを用いることができる。ホウ素原料としては、例えば、ホウ砂、ホウ酸又はその金属塩を用いることができる。亜鉛原料としては、例えば、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛などを用いることができる。モリブデン原料としては、例えば、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸アンモニウムなどを用いることができる。銅原料としては、例えば、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅などを用いることができる。

[0070] [農業用薬剤組成物]

一実施形態の農業用薬剤組成物は、殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、倒伏防止剤、及び植物栄養剤からなる群より選択される少なくとも1種の農業用薬剤と、前記展着剤とを含む

[0071] 農業用薬剤組成物中、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖の合計含有量は1～15質量%であることが好ましく、3～12質量%であることがより好ましく、5～10質量%であることが更に好ましい。

実施例

[0072] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0073] <オリゴ糖の準備>

実施例及び比較例で用いた各オリゴ糖は、以下のように準備した。

[0074] [キチンオリゴ糖]

キチン（富士フィルム和光純薬株式会社製、精製キチン）3.83kgを、ヘンシェルミキサー（装置名：FM20C/I、日本コークス工業株式会社製）を用いて85%リン酸水溶液（富士フィルム和光純薬株式会社製、特級試薬）0.54kgと混合した。混合条件は、回転数1400rpm、通気0.4m³/Hrとした。

[0075] この混合物を振動ミル（装置名：MB-1型、中央化工機株式会社製）に移して、75℃で72時間、粉碎しながら、加水分解を行った。粉碎条件は、全振幅8mm、振動数16.2Hzとし、φ3/4インチカーボンスチールボールを使用した。

[0076] この粉碎物を振動ミルから出してボールと分離して、粉碎物のうち641gを溶解装置（10L容器）に移した。イオン交換水5771gを加え、スリーワンモータ（登録商標）を用いて25℃で1時間攪拌を行った。これにより水に可溶性成分の溶解を行い、加水分解物の抽出物を得た。

[0077] この抽出物に、48%水酸化カリウム水溶液114gを加え、スリーワン

モータを用いて25℃で1時間攪拌を行った。濾過助剤としてパーライト#31（昭和化学工業株式会社製）262gを加え、加圧濾過機（KST-293-20、アドバンテック東洋株式会社製）を用いて濾過を行い、濾液5289gを得た。

[0078] 濾液を分析した結果、pHは6.8で、キチン加水分解物が404g含有されていた。

[0079] 続いて上記濾液を凍結乾燥して、キチンオリゴ糖粉末を取得した。

[0080] [セロオリゴ糖（1）]

セルロースアーボセルB600（レッテンマイヤー社製）を原料として用いた。セルロースアーボセルB600を分析した結果、セルロース含有量が80質量%、キシラン含有量が20質量%であった。

[0081] 上記原料3.79kg（含水率3.4質量%、乾燥質量3.66kg）を、ヘンシェルミキサー（装置名：FM20C/I、日本コークス工業株式会社製）を用いて85%リン酸水溶液（富士フィルム和光純薬株式会社製特級試薬）0.53kgと混合した。混合条件は、回転数1400rpm、通気0.4m³/Hrとした。

[0082] この混合物のうち350gを振動ミル（装置名：MB-1型、中央化工機株式会社製）に移して、75℃で72時間、粉碎しながら、加水分解を行った。粉碎条件は、全振幅8mm、振動数16.2Hzとし、φ3/4インチカーボンスチールボールを使用した。

[0083] この粉碎物を振動ミルから出してボールと分離して、粉碎物のうち300gを溶解装置（5L容器）に移した。イオン交換水2817gを加え、スリーワンモータ（登録商標）を用い25℃で1時間攪拌を行った。これにより水に可溶性成分の溶解を行い、加水分解物の抽出物を得た。

[0084] この抽出物に、48%水酸化カリウム水溶液61gを加え、スリーワンモータを用いて25℃で1時間攪拌を行った。濾過助剤としてパーライト#31（昭和化学工業株式会社製）122gを加え、加圧濾過機（KST-293-20、アドバンテック東洋株式会社製）を用いて濾過を行い、濾液25

33 gを得た。

[0085] 濾液を分析した結果、pHは6.8で、セルロース加水分解物が167g、キシラン加水分解物が42g含有されていた。

[0086] 続いて上記濾液を凍結乾燥して、セロオリゴ糖粉末を取得した。なお、濾液中に含まれるキシラン加水分解物は分離せずに凍結乾燥を行った。

[0087] [セロオリゴ糖(2)]

アビセル(Merck社製結晶性微粉セルロース)10gと、活性炭BA50(味の素ファインテクノ株式会社製)1.5gを、直径1.5cmのアルミナ球2000gと共に容量3600mLのセラミックポットミルの中に入れて、卓上ポットミル回転台(日陶科学株式会社製、卓上ポットミル型式ANZ-51S)にセットし、60rpmで48時間処理して反応原料を取得した。なお、温度については室温で開始し、剪断発熱による温度上昇は成り行きに任せた。

[0088] 続いて、反応原料0.374gと水40mLを、高圧反応器(内容積100mL、オーエムラボテック株式会社製オートクレーブ、ハステロイC22製)に入れた後、600rpmで攪拌しながら反応温度まで10~30℃/分(平均昇温速度11.3℃/分)で230℃まで加熱後、直ちに加熱を止め、反応器を10~30℃/分(平均降温速度16.7℃/分)で風冷して冷却して反応液を作製した。

[0089] 続いて反応液から遠心分離装置により回収した上清液を、凍結乾燥してセロオリゴ糖粉末を取得した。

[0090] [キシロオリゴ糖]

アクレモニウム・セルロリティカス(Acremonium Cellulolyticus)TN株(FERM P-18508)を、液体培地(アビセル50g/L、 KH_2O_4 24g/L、硫酸アンモニウム5g/L、酒石酸カリウム $1/2\text{H}_2\text{O}$ 4.7g/L、尿素4g/L、Tween80 1g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.2g/L、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10mg/L、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10mg/L、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1

0 mg/L) 100 mLを入れた500 mLフラスコで30℃、6日間振とう培養した。得られた培養液の遠心分離上清50 mLに、コーンコブ粉末5 gを懸濁し、50℃で72時間攪拌し反応させた。得られた反応液の遠心分離上清を、凍結乾燥してキシロオリゴ糖粉末を取得した。

[0091] 上記の方法により準備したキチンオリゴ糖、セロオリゴ糖(1)、及びセロオリゴ糖(2)について、数平均分子量、及び分岐度を以下の方法により求めた。

[0092] [数平均分子量の分析方法]

数平均分子量は、HPLC(高速液体クロマトグラム)装置を用いたGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)分析により求めた。

[0093] 表1に示す条件で調製した各標品試料に対して、超音波を5分間照射して、分散、溶解させたものを一晩静置した後、0.45 μm PTFEメンブレンフィルター(型番:25HP045AN、アドバンテック東洋株式会社製)で濾過して標準試料を作製した。キチンオリゴ糖の分析には「標準1」及び「標準2」を用い、セロオリゴ糖(1)及びセロオリゴ糖(2)の分析には「標準1」及び「標準3」をそれぞれ用いた。表1中、「Mp」はピークトップ分子量を表す。

[0094] 分析試料は、水1 gに各オリゴ糖粉末をそれぞれ0.050 gの比率で溶解して、標準試料と同じ方法で調製した。

[0095] [表1]

表1

標準試料名	溶解試料	水1 gへの溶解質量(g)
標準1	プルランSTD-P-5 (Mp=5900) (昭和電工株式会社製)	0.010
標準2	プルランSTD-P-10 (Mp=9600) (昭和電工株式会社製)	0.010
	キチンオリゴ糖 (Mp=1439、1236、1033、830、627、424、221) (東京化成工業株式会社製)	0.070
標準3	プルランSTD-P-10 (Mp=9600) (昭和電工株式会社製)	0.010
	グルコース (Mp=180) (シグマアルドリッチ社製)	0.010
	セロビオース (Mp=342) (シグマアルドリッチ社製)	0.010
	セロトリオース (Mp=504) (シグマアルドリッチ社製)	0.010
	セロテトラオース (Mp=666) (シグマアルドリッチ社製)	0.010
	セロペンタオース (Mp=828) (シグマアルドリッチ社製)	0.010

[0096] 分析装置としてGPC-LS (Agilent社製、1260 Infinity) を用い、以下の分析条件で測定して、各分析試料の全ピークの数平均分子量を求めた。

(分析条件)

カラム：Shodex (登録商標) SB-G 6B (ガードカラム) + SB 802.5HQ (分析カラム) × 3本

カラム温度：40℃

溶離液：30 v/v%アセトニトリル + 70 v/v%水 0.2M酢酸水溶液

流速：0.5 mL/min

注入量：20 μL

検出器：示差屈折計 (RI)

[0097] [分岐度の分析方法]

分岐度はNMR (核磁気共鳴) 装置を用いて、以下に示す条件により求めた。

(NMR条件)

装置：Bruker AVANCE 500 (500MHz)

測定法：¹H-NMR、¹³C-NMR、¹³C-DEPT135、HSQC

ロック溶媒：D₂O

内部標準：TSP-d₄ (トリメチルシリルプロピオン酸ナトリウム) = 0 ppm

温度：室温

サンプル調製：粉末試料 (50 mg) / D₂O (1 mL) + TSP-d₄ (5 mg)

[0098] 測定サンプルは以下の方法で調製した。粉末試料50 mgを精秤し、50 mLの試料ビン中でD₂O 1 mLを加えて溶解させ超音波洗浄機で5分振とう後、真空乾燥機 (30℃) で乾固し、再度精秤して脱水分を算出した。TSP-d₄ (5 mg) とD₂O (1 mL) を再度加え、超音波洗浄機で5分振

とうした後、0.45 μm ディスポフィルター（型番：25HP045AN、アドバンテック東洋株式会社製）で濾過したものを5mmφ NMR サンプルチューブに封入し、サンプリング直後にNMR測定を行った。

[0099] 分岐度は、表2に示す「α-1, 6-H1」と「β-1, 4-H1」のスペクトルの面積比に基づき、以下の数式により算出した。

$$\text{分岐度} = (\alpha - 1, 6 - H1) \div [(\alpha - 1, 6 - H1) + (\beta - 1, 4 - H1)] \times 100 (\%)$$

[0100] [表2]

表2

	キチンオリゴ糖	セロオリゴ糖（1） セロオリゴ糖（2）
α-1, 6-H1	5.3~5.5 ppm	4.9~5.0 ppm
β-1, 4-H1	4.4~4.6 ppm	4.4~4.6 ppm

[0101] 図1にキチンオリゴ糖の¹H-NMRチャート、図2にセロオリゴ糖（1）の¹H-NMRチャート、図3にセロオリゴ糖（2）の¹H-NMRチャートをそれぞれ示す。

[0102] 分析結果を表3に示す。この結果から、キチンオリゴ糖及びセロオリゴ糖（1）は分岐型オリゴ糖を含み、セロオリゴ糖（2）は分岐体を含まない、直鎖型オリゴ糖であることが分かった。

[0103] [表3]

表3

	数平均分子量	分岐度
キチンオリゴ糖	810	10%
セロオリゴ糖（1）	800	14%
セロオリゴ糖（2）	780	0%

[0104] <肥料組成物の作製>

[実施例1]

肥料成分及び上記方法により得たキチンオリゴ糖を水に溶解し、肥料成分（P₂O₅とK₂Oの合計）8.1質量%、キチンオリゴ糖8.0質量%を含む肥料組成物を作製した。

[0105] [実施例2~8]

オリゴ糖の種類及び含有量を表4に記載のとおり変更したこと以外は、実施例1と同様にして肥料組成物を作製した。

[0106] [比較例1]

肥料成分のみを水に溶解し、肥料成分 (P_2O_5 と K_2O の合計) 8.1質量%を含む肥料組成物を作製した。

[0107] <展着性試験>

ハウレン草及びキャベツの葉を2cm×3cmに裁断した葉片サンプルを準備した。ハウレン草は一般的な撥水性を持つ葉菜類であり、キャベツは撥水性の高い葉菜類である。

[0108] 作製した実施例1～8及び比較例1の肥料組成物を、それぞれ水で1000倍に希釈し、100mLガラス瓶に50mL入れた(以下、「処理液」という。)。葉片サンプルをピンセットでつまんで処理液に垂直に浸漬し、垂直に浸漬させた状態で3秒間保持し、その後ゆっくり引き上げた。

[0109] 浸漬後の葉片サンプルを、葉面が上となるよう平らな机上に置き、表面上の濡れ具合を目視と写真撮影により観察した。

[0110] それぞれの処理液について、展着効果を以下の基準に基づき評価した結果を表4に示す。また、比較例1及び結果が最も良好だった実施例5について、撮影した写真を図4に示す。

(評価基準)

A：水滴が一面に多く付着した。

B：水滴が一面に付着した。

C：水滴がほぼ一面に付着した。

D：水滴が付着した。

E：水滴がわずかに付着した。

F：ほとんど付着しなかった。

[0111]

[表4]

表 4

	希釈前の肥料組成物（質量％）					展着性試験の結果	
	肥料成分 (P_2O_5 + K_2O)	キチン オリゴ糖	セロ オリゴ糖 (1)	セロ オリゴ糖 (2)	キシロ オリゴ糖	ホウレン草	キャベツ
比較例 1	8.1	—	—	—	—	F	F
実施例 1	8.1	8.0	—	—	—	C	D
実施例 2	8.1	—	8.0	—	—	C	D
実施例 3	8.1	—	—	8.0	—	D	E
実施例 4	8.1	—	—	—	8.0	D	D
実施例 5	8.1	2.0	2.0	—	4.0	A	A
実施例 6	8.1	2.0	—	—	—	D	D
実施例 7	8.1	2.0	2.0	—	—	C	C
実施例 8	8.1	2.0	—	2.0	—	D	D

[0112] 表4の結果から、オリゴ糖を添加しなかった比較例1と比較して、オリゴ糖を添加した実施例1～8では、いずれも葉面への展着効果が確認できた。

[0113] 単一種類のオリゴ糖をそれぞれ8.0質量%添加した実施例1～4の結果を比較すると、分岐度の高いオリゴ糖を含む実施例1及び実施例2の展着効果が高かった。また、実施例2と実施例3の結果を比較すると、セロオリゴ糖(1)を含む実施例2のほうが、セロオリゴ糖(2)を含む実施例3よりも展着効果が高かった。以上より、分岐度の高いオリゴ糖を用いると、より展着効果が高いことが分かった。

[0114] 実施例1～4と実施例5の結果から、オリゴ糖の添加量が同じであっても、単一種類を用いるより複数種類のオリゴ糖を混合することで、展着効果が顕著に向上し、相乗効果が得られることが分かった。

[0115] 実施例6～8の結果から、オリゴ糖の添加量を8.0質量%より低減しても、展着効果が得られることが確認できた。

[0116] キチンオリゴ糖とセロオリゴ糖の2種類を添加した実施例7と実施例8の結果を比較すると、セロオリゴ糖(1)を含む実施例7のほうが、セロオリゴ糖(2)を含む実施例8よりも展着効果が高かった。このことから、分岐度の高いオリゴ糖を用いると、より展着効果が高いことが確認できた。

[0117] <保存安定性試験>

上記方法により製造したキチンオリゴ糖及びセロオリゴ糖(1)について

、それぞれ凍結乾燥した粉末を、糖濃度（セロオリゴ糖（1）は、キシラン加水分解物も含む濃度）が5質量%になるように水に溶解し、試料溶液を作製した。作製直後、及び7日間保存後に、試料溶液の濁りの有無の観察と濁度の測定を行った。結果を表5に示す。

[0118] 試料溶液の保存は、試料溶液を50 mL容器に40 mL充填し、30℃に設定した恒温槽に静置することにより行った。

[0119] 濁度の測定は、以下の方法を用いた。十分分散した試料溶液（サンプル1）と、サンプル1を0.45 μmメンブレン濾過した試料溶液（サンプル2）を用意し、それぞれのサンプルを1 cm角のセルに入れて波長660 nmの吸光度を測定した。測定した吸光度から、以下の計算式により濁度を求めた。

$$\text{濁度} = (\text{サンプル1の吸光度}) - (\text{サンプル2の吸光度})$$

[0120] [表5]

表5

		キチンオリゴ糖	セロオリゴ糖（1）
作製直後	濁りの有無	なし	なし
	濁度	0	0
7日間保存後	濁りの有無	なし	なし
	濁度	0	0

[0121] 表5の結果から、キチンオリゴ糖及びセロオリゴ糖（1）は7日間保存後にも濁りが発生せず、展着剤としての有用性が特に高いことが分かった。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明の展着剤を用いることにより、植物に対する肥料成分及び農業用薬剤の付着力を効果的に高めることができる。

請求の範囲

- [請求項1] キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖を含む展着剤。
- [請求項2] 前記オリゴ糖としてキチンオリゴ糖を含み、前記キチンオリゴ糖が、グリコシド結合の少なくとも一部に $\alpha-1$, 6-グリコシド結合を含むキチンオリゴ糖である、請求項1に記載の展着剤。
- [請求項3] 前記キチンオリゴ糖に含まれる全重合結合に対する、前記 $\alpha-1$, 6-グリコシド結合の割合が1~50%である、請求項2に記載の展着剤。
- [請求項4] 前記キチンオリゴ糖の数平均分子量が420~2050である、請求項2又は3のいずれかに記載の展着剤。
- [請求項5] 前記オリゴ糖としてセロオリゴ糖を含み、前記セロオリゴ糖が、グリコシド結合の少なくとも一部に $\alpha-1$, 6-グリコシド結合を含むセロオリゴ糖である、請求項1に記載の展着剤。
- [請求項6] 前記セロオリゴ糖に含まれる全重合結合に対する、前記 $\alpha-1$, 6-グリコシド結合の割合が1~50%である、請求項5に記載の展着剤。
- [請求項7] 前記セロオリゴ糖の数平均分子量が340~1640である、請求項5又は6のいずれかに記載の展着剤。
- [請求項8] 前記オリゴ糖としてキチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される2種以上を含む、請求項1~7のいずれか一項に記載の展着剤。
- [請求項9] 前記オリゴ糖としてキチンオリゴ糖及びセロオリゴ糖を含む、請求項8に記載の展着剤。
- [請求項10] 前記オリゴ糖としてキチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖を含む、請求項9に記載の展着剤。
- [請求項11] キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖の合計含有量100質量%に対する各オリゴ糖の割合が、キチンオリゴ糖10~5

0質量%、セロオリゴ糖10～50質量%、キシロオリゴ糖10～60質量%である、請求項10に記載の展着剤。

[請求項12] 窒素、リン酸、及びカリウムからなる群より選択される少なくとも1種の肥料成分と、請求項1～11のいずれか一項に記載の展着剤とを含む、肥料組成物。

[請求項13] 肥料組成物100質量%に対して、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖の合計含有量が1～15質量%である、請求項12に記載の肥料組成物。

[請求項14] 殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、倒伏防止剤、及び植物栄養剤からなる群より選択される少なくとも1種の農業用薬剤と、請求項1～11のいずれか一項に記載の展着剤とを含む、農業用薬剤組成物。

[請求項15] 農業用薬剤組成物100質量%に対して、キチンオリゴ糖、セロオリゴ糖、及びキシロオリゴ糖からなる群より選択される少なくとも1種のオリゴ糖の合計含有量が1～15質量%である、請求項14に記載の農業用薬剤組成物。

1

キチンオリゴ糖の¹H-NMRスペクトル



500MHz ¹H-NMR
No.1

Current Data Parameters
 NAME 2020-0410_27500
 EXPHO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20201112
 Time_ 11:29
 INSTRUM spect
 PROBRD 5 mm F400 RB-
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT D2O
 NS 128
 DS 2
 SSB 7307.507 Hz
 FIDRES 0.111555 Hz
 AQ 4.3846375 sec
 RG 238
 DE 66.800 usec
 TE 300.0 K
 D1 5.00000000 sec
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 ¹H
 P1 9.20 usec
 PL1 2.50 dB
 SFO1 500.1324000 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 905.1398539 MHz
 XDR EM
 SSB 0
 LB 0
 GB 0
 FC 10.00

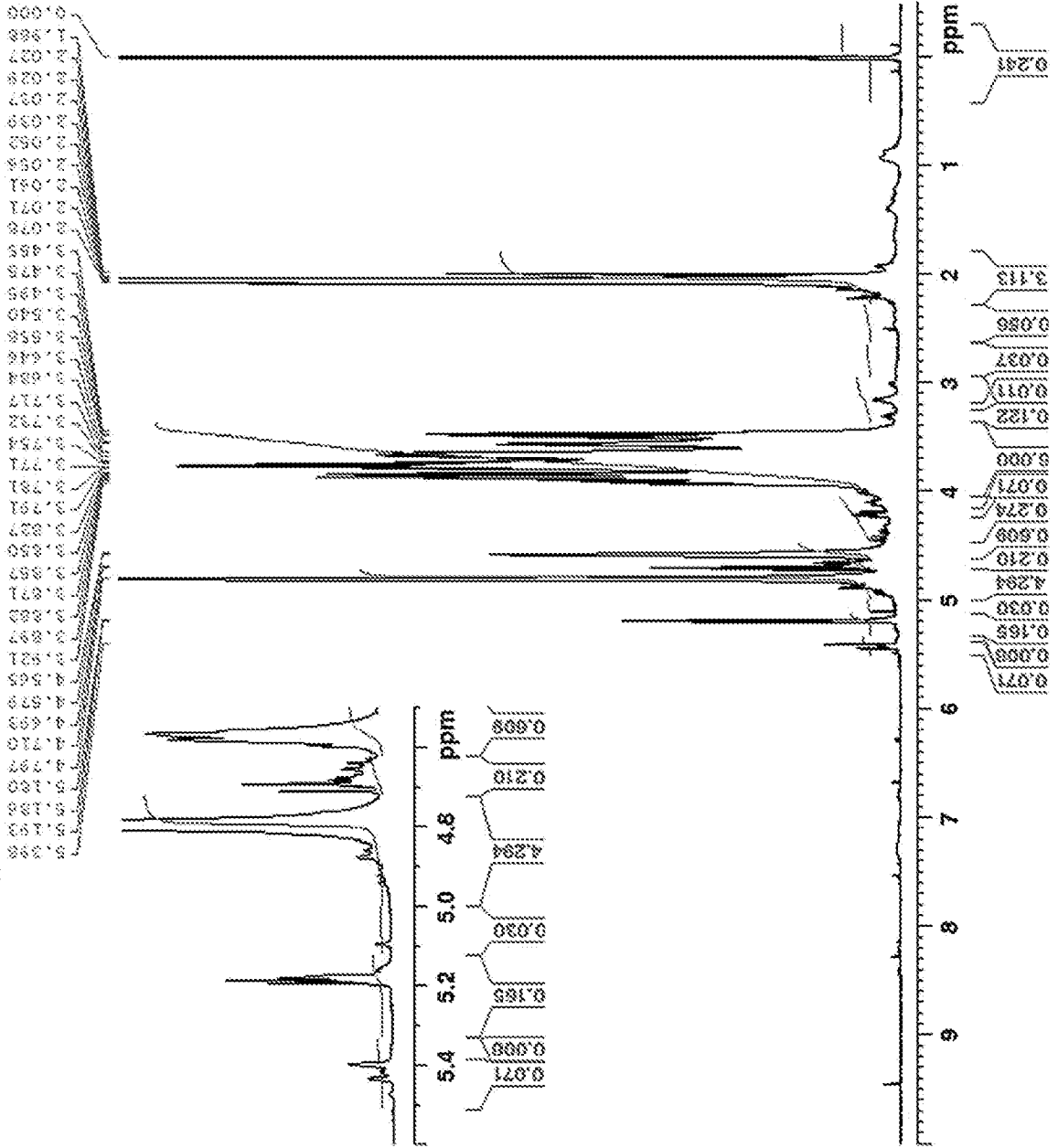


図2

セロオリゴ糖 (1) の ¹H-NMRスペクトル



500MHz 1H-NMR
No.8

Current Data Parameters
 NAME 2020-0440_27500
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20211118
 Time 17.51
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PBEBO BB-
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT D2O
 NS 128
 DS 2
 SWH 7307.307 Hz
 FIDRES 0.114855 Hz
 AQ 4.3646975 sec
 RG 203
 EC 66.800 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 5.0000000 sec
 TD0 1

***** CHANNEL F1 *****
 NUCL1 1H
 P1 9.20 usec
 PL1 2.00 dB
 SFO1 500.1324000 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1329528 MHz
 NDR
 SSB 0
 LB 0 0.30 Hz
 GB 0
 PC 10.00

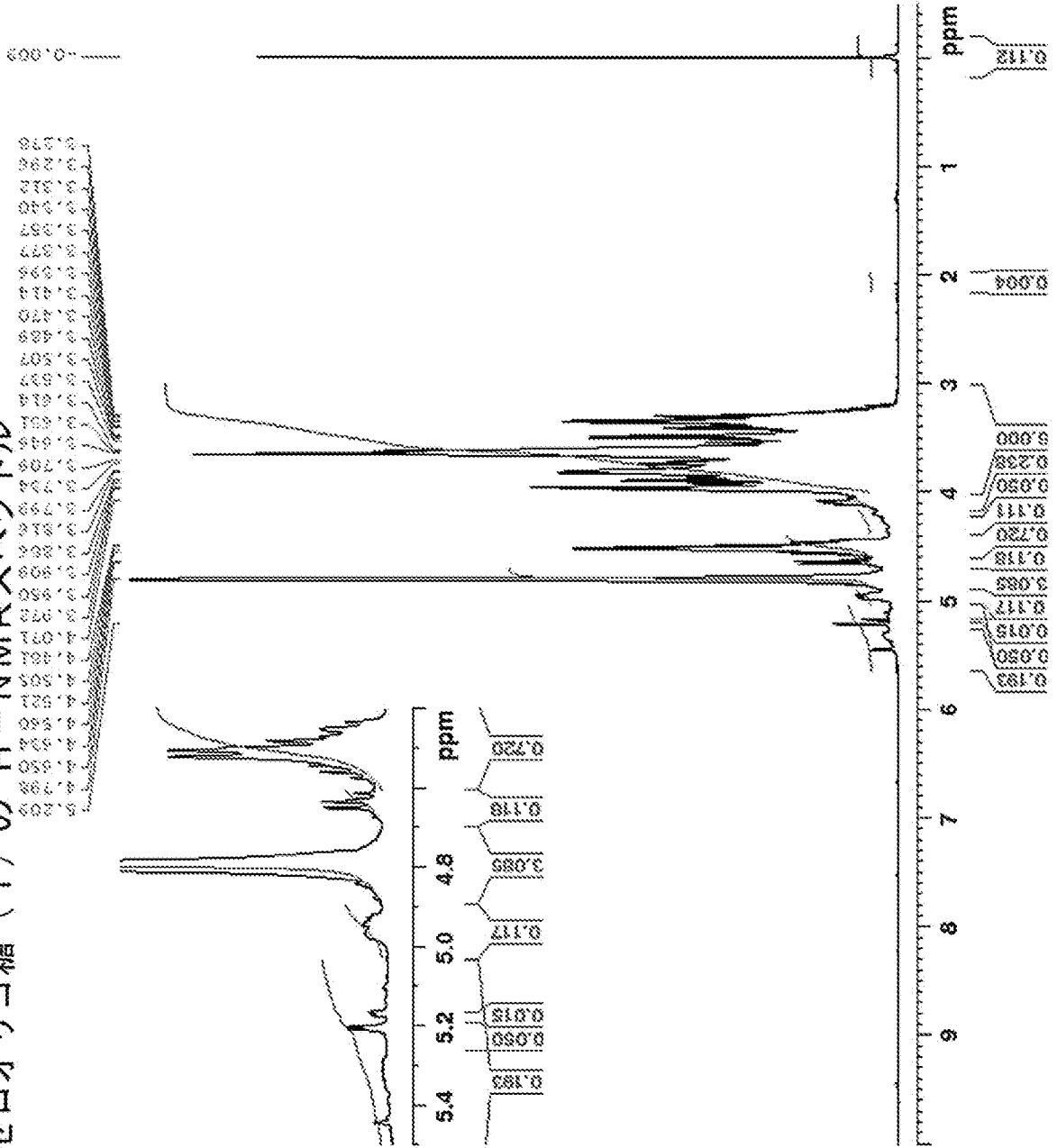


図2

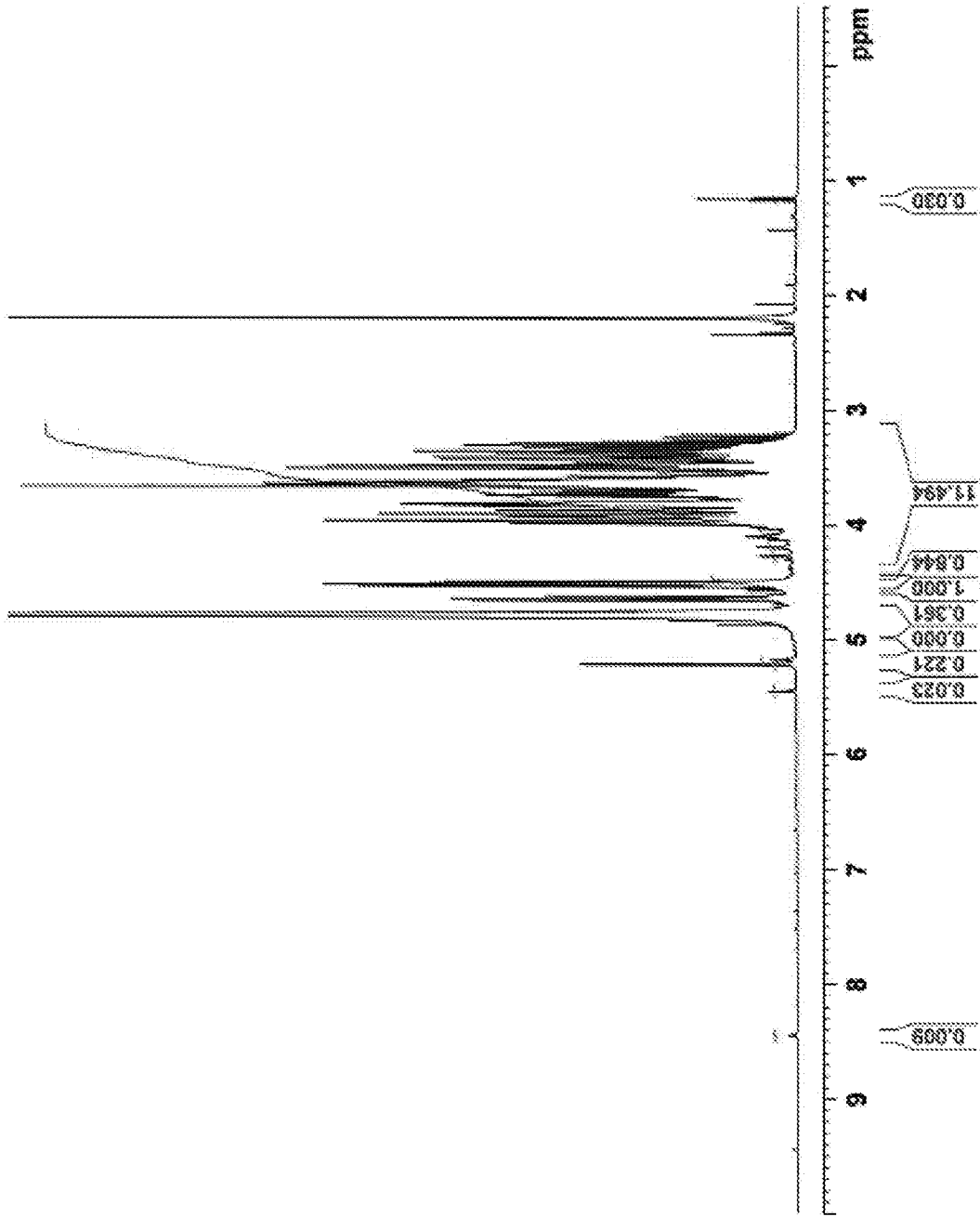
[3]

セロオリゴ糖 (2) の ¹H-NMRスペクトル

BRUKER

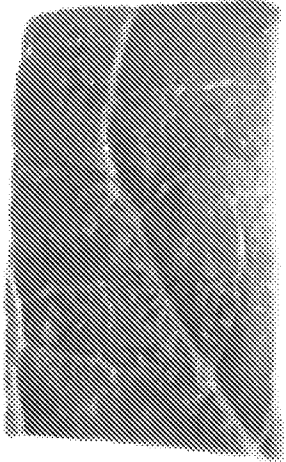

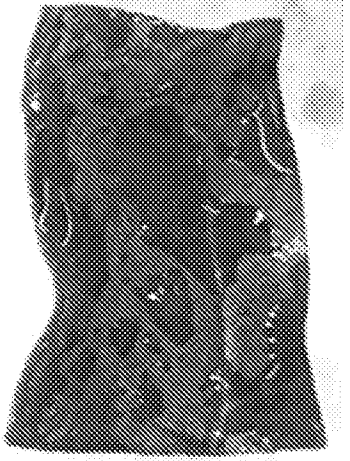

```

NAME          180382
EXPNO         22
PROCNO        1
Date_         20180613
Time_         7.43
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm FAREO BBO
PULPROG       zgpg
TD             65536
SOLVENT       D2O
NS            128
DS            2
SWH           10000.000 Hz
FREQ         0.152586 Hz
RG           3.2760001 sso
AQ           256
AQ           55.000 ussec
SFO          500.1323123 MHz
TE           296.5 K
SI           5.00000000 sec
FID          1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1           11.00 ussec
PL1          2.00 dB
SFO1         500.1323123 MHz
SI          32768
SF           500.1323123 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           0.30 Hz
GB           0
PC           1.00
  
```



[図4]

図4

	ホウレン草	キャベツ
比較例 1		
実施例 5		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/010072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C09K 23/56(2022.01); C05G 3/70(2020.01); FI: C05G3/70; B01F17/56		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K23/56; C05G3/70		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/255934 A1 (SHOWA DENKO KK) 24 December 2020 (2020-12-24) paragraphs [0001], [0020], [0028]-[0029], claims 1-3, 8	1, 8-13
Y		14-15
A		2-7
X	CN 103435414 A (YANGZHOU RIXING BIO-TECH CO., LTD.) 11 December 2013 (2013-12-11) claims 1-3, paragraphs [0002], [0005]-[0008]	1-4, 12-13
Y		14-15
A		5-7
Y	WO 2019/172381 A1 (KURARAY CO., LTD.) 12 September 2019 (2019-09-12) claims, paragraphs [0035], [0037]	14-15
A	JP 2017-214368 A (SAKATA SEED CORP) 07 December 2017 (2017-12-07) entire text	1-15
A	US 2020/0123075 A1 (SICHUAN UNIVERSITY) 23 April 2020 (2020-04-23) entire text	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 April 2022		Date of mailing of the international search report 10 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/010072

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105000994 A (SHANDONG TIANDA BIOLOGICAL CO., LTD.) 28 October 2015 (2015-10-28) entire text	1-15
A	JP 2001-302410 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD) 31 October 2001 (2001-10-31) entire text	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/010072

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/255934	A1	24 December 2020	TW 202107998 A	
CN	103435414	A	11 December 2013	(Family: none)	
WO	2019/172381	A1	12 September 2019	US 2020/0396990 A1 paragraphs [0052], [0054], claims 1-10	
				EP 3763210 A1	
				CN 111801010 A	
				TW 201940066 A	
JP	2017-214368	A	07 December 2017	(Family: none)	
US	2020/0123075	A1	23 April 2020	CN 109206225 A	
CN	105000994	A	28 October 2015	(Family: none)	
JP	2001-302410	A	31 October 2001	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 23/56(2022.01)i; C05G 3/70(2020.01)i FI: C05G3/70; B01F17/56		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K23/56; C05G3/70 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/255934 A1 (昭和電工株式会社) 24.12.2020 (2020-12-24) [0001],[0020],[0028]-[0029], 請求の範囲1-3, 8	1, 8-13
Y		14-15
A		2-7
X	CN 103435414 A (YANGZHOU RIXING BIO-TECH CO., LTD.) 11.12.2013 (2013-12-11) 請求項1-3, [0002],[0005]-[0008]	1-4, 12-13
Y		14-15
A		5-7
Y	WO 2019/172381 A1 (株式会社クラレ) 12.09.2019 (2019-09-12) [特許請求の範囲],[0035],[0037]	14-15
A	JP 2017-214368 A (株式会社サカタのタネ) 07.12.2017 (2017-12-07) 全文	1-15
A	US 2020/0123075 A1 (SICHUAN UNIVERSITY) 23.04.2020 (2020-04-23) 全文	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 15.04.2022	国際調査報告の発送日 10.05.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岡田 三恵 4V 3768 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 105000994 A (SHANDONG TIANDA BIOLOGICAL CO., LTD.) 28.10.2015 (2015 - 10 - 28) 全文	1-15
A	JP 2001-302410 A (第一工業製薬株式会社) 31.10.2001 (2001 - 10 - 31) 全文	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/010072

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/255934 A1	24.12.2020	TW 202107998 A	
CN 103435414 A	11.12.2013	(ファミリーなし)	
WO 2019/172381 A1	12.09.2019	US 2020/0396990 A1 [0052], [0054], Claims 1-10	
		EP 3763210 A1	
		CN 111801010 A	
		TW 201940066 A	
JP 2017-214368 A	07.12.2017	(ファミリーなし)	
US 2020/0123075 A1	23.04.2020	CN 109206225 A	
CN 105000994 A	28.10.2015	(ファミリーなし)	
JP 2001-302410 A	31.10.2001	(ファミリーなし)	