

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5275250号  
(P5275250)

(45) 発行日 平成25年8月28日(2013.8.28)

(24) 登録日 平成25年5月24日(2013.5.24)

(51) Int.Cl.	F 1	
C07C 233/05	(2006.01)	C07C 233/05
C07C 231/02	(2006.01)	C07C 231/02
AO1N 25/04	(2006.01)	AO1N 25/04
AO1N 57/16	(2006.01)	AO1N 57/16
AO1N 37/22	(2006.01)	AO1N 37/22

請求項の数 21 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-542058 (P2009-542058)
(86) (22) 出願日	平成19年12月19日(2007.12.19)
(65) 公表番号	特表2010-513404 (P2010-513404A)
(43) 公表日	平成22年4月30日(2010.4.30)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2007/064235
(87) 國際公開番号	W02008/074837
(87) 國際公開日	平成20年6月26日(2008.6.26)
審査請求日	平成21年8月4日(2009.8.4)
(31) 優先権主張番号	06/11060
(32) 優先日	平成18年12月19日(2006.12.19)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	508183151 ロデイア・オペラシヨン フランス国、エフー93306・オーベル ビリエ、リュ・ドウ・ラ・エ・コツク、4 O
(74) 代理人	110001173 特許業務法人川口國際特許事務所
(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(74) 代理人	100140523 弁理士 渡邊 千尋
(74) 代理人	100119253 弁理士 金山 賢教
(74) 代理人	100103920 弁理士 大崎 勝真

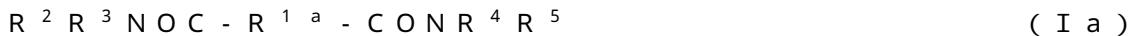
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】新規ビス(ジアルキルアミド)化合物、これらの調製方法およびこれらの使用

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式(Ia)の化合物。

[R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、同じでありまたは異なり、直鎖または分岐または環状C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基であり、または

フェニル基であり、

R<sup>1a</sup>は、式(IIa)の二価の基であることを特徴とする

(xは0を上回る整数であり、

10

R<sup>6</sup>は、同じでありまたは異なり、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基であり、但し、式(フェニル)<sub>2</sub>-N O C-C H<sub>2</sub>-C H<sub>2</sub>-C H(C H<sub>3</sub>)-C O N-(フェニル)<sub>2</sub>の化合物を除く。]

## 【請求項 2】

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、同じでありまたは異なり、直鎖または分岐または環状C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基であり、または

フェニル基である、

請求項1に記載の化合物。

## 【請求項 3】

R<sup>6</sup>は、同じでありまたは異なり、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基である、

20

請求項 1 または 2 に記載の化合物。

**【請求項 4】**

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  が、同じでありまたは異なり、メチル、エチル、 $n$  - プロピル、イソプロピル、 $n$  - プチル、イソブチル、 $n$  - ペンチル、アミル、イソアミル、ヘキシルまたはシクロヘキシル基から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の化合物。

**【請求項 5】**

$R^{1a}$  基において、

$x = 1$ 、  
 $R^6 =$  メチル、

10

であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の化合物。

**【請求項 6】**

組成物中に含まれており、少なくとも 10 重量% に相当することを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の化合物。

**【請求項 7】**

組成物中に含まれており、少なくとも 50 重量% に相当することを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の化合物。

**【請求項 8】**

組成物がアミド化もしくはトランスアミド化生成物であることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の化合物。

20

**【請求項 9】**

組成物が、下記式 (I b)

$R^2 R^3 N O C - R^{1b} - C O N R^4 R^5$  (I b)

[ $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は、同じでありまたは異なり、請求項 1 から 4 のいずれか一項において定義された通りであり、

$R^{1b}$  は式 (II b) の二価の基である

$- C H_2 - ( C H R^7 )_z - ( C H R^6 )_x - ( C H R^7 )_y -$  (II b)

( $x$  は 0 を上回る整数であり、

$y$  は 0 以上の平均整数であり、

$z$  は 0 以上の平均整数であり、

30

$R^6$  は、同じでありまたは異なり、 $C_1 - C_6$  アルキル基であり、および

$R^7$  は、同じでありまたは異なり、水素原子または  $C_1 - C_6$  アルキル基である。)。

]

の生成物をさらに含むことを特徴とする、請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の化合物。

**【請求項 10】**

$R^6$  は、同じでありまたは異なり、 $C_1 - C_4$  アルキル基である、

請求項 9 に記載の化合物。

**【請求項 11】**

$R^7$  は、同じでありまたは異なり、水素原子または  $C_1 - C_4$  アルキル基である

40

請求項 9 または 10 に記載の化合物。

**【請求項 12】**

$R^{1b}$  基において、

$x = 1$ 、

$y = z = 0$ 、

$R^6 =$  エチル、

であることを特徴とする、請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載の化合物。

**【請求項 13】**

組成物がメチルグルタル酸およびエチルコハク酸の混合物またはこの混合物のジエステルのアミド化もしくはトランスアミド化の生成物であることを特徴とする、請求項 6 から

50

1 2 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 1 4】

組成物が、

式 ( I a ) の化合物 70 から 95 重量 %、

式 ( I b ) の化合物 5 から 30 重量 %、および

場合により、他の化合物の多くて 15 重量 %、

を含むことを特徴とする、請求項 9 から 13 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 1 5】

25 以下の融点を示すことを特徴とする、請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の化合物。

10

【請求項 1 6】

式  $R^2 R^3 NH$  および / または  $HNR^4 R^5$  の化合物による下記式 ( I ' a )



の化合物のアミド化もしくはトランスアミド化の段階を含む、

[  $R^8$  は水素原子もしくは  $C_1 - C_6$  アルキルであり、および

$R^{1a}$  は請求項 1 および 5 のいずれかにおいて定義された通りである。 ]

請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載の化合物の調製方法。

【請求項 1 7】

$R^8$  は水素原子もしくはメチルである、請求項 1 6 に記載の調製方法。

【請求項 1 8】

式  $R^2 R^3 NH$  および / または  $HNR^4 R^5$  の化合物による下記式 ( I ' a )



の化合物のアミド化もしくはトランスアミド化の段階を含み、式 ( I ' a ) の化合物は、下記式 ( I ' b )



[  $R^8$  は水素原子もしくは  $C_1 - C_6$  アルキルであり、および

$R^{1a}$  は請求項 1 および 5 のいずれかにおいて定義された通りであり、

$R^{1b}$  は請求項 9 から 12 のいずれかにおいて定義された通りである。 ]

の化合物との混合物である、

請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載の化合物の調製方法。

20

【請求項 1 9】

$R^8$  は水素原子もしくはメチルである、請求項 1 8 に記載の調製方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 から 1 5 の一項に定義された式 ( I a ) の化合物の、融合助剤、溶媒、共溶媒および / または結晶化阻害剤としての使用。

【請求項 2 1】

請求項 1 から 1 5 の一項に定義された式 ( I a ) の化合物の、植物保護配合物、洗浄配合物、ストリッピング用配合物、脱脂用配合物、潤滑もしくはテキスタイル配合物、コーティング配合物、顔料もしくはインク配合物またはプラスチック配合物における使用。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、新規ビス (ジアルキルアミド) 化合物、これらの化合物の使用および少なくとも 1 つの調製方法である。これらの化合物は、特に、例えば植物保護配合物における溶媒として用いることができる。

【背景技術】

【0002】

産業界では多くの化合物が、溶媒として、例えば化合物を配合するためのもしくは表面を処理するための化学物質および材料の調製に用いられる。例えば溶媒は、特に耕地への適用に先立って農夫が水で希釈することを目的とする乳化性濃縮体 (EC) の形態の、植

50

物保護活性素の配合に用いられる。

【0003】

産業界において、溶媒、特に極性溶媒が用いられる生成物および方法を変更もしくは最適化することを可能にする新規化合物が求められている。産業界は、特に、経費が控えめで有利な操作特性を示す化合物を必要としている。産業界は、都合のよいものとして認められる毒性学的および/または生態学的プロフィール、特に、低揮発性（VOC低含有率）、良好な生分解性、低毒性および/または危険性低レベルを示す化合物をも必要としている。

【0004】

ジアルキルアミドの溶媒としての使用は公知である。これらは式  $R - CONMe_2$  の生成物に關し、式中、Rは炭化水素基、例えば典型的に6から30個の炭素原子を有するアルキルである。このような生成物は、特に、Genaggen（登録商標）の名称でClariantによって販売されている。これらの溶媒には、特に、植物保護分野における用途がある。

【0005】

ジカルボン酸のジエステル、特に、アジピン酸、グルタル酸およびコハク酸の混合物のエステル化によって得られるジエステルも溶媒として公知である。このような生成物は、特に、Rhodiaseolv（登録商標）RPDEおよびRhodiaseolv（登録商標）DIBの名称でRhodiaによって販売される。

【0006】

文書US 3 288 794は式  $HOOC - (CH_2)_z - COOH$  の直鎖ジカルボン酸、例えばアジピン酸（z=4）、グルタル酸（z=3）もしくはコハク酸（z=2）のビス（ジアルキルアミド）を記載する。これらの生成物は固体であり、融点は80程度である。従って、これらはより穏やかな温度、特に、周囲温度で溶媒として用いることができない。

【0007】

文書EP 186 950は、モノアミド、COおよびアミンから得られるジカルボン酸のビス（アミド）を記載する。この文書は、特に、z=4である式  $H_2NOC - (CH_2)_z - CONH_2$  のアジパミドの調製を記載する。この文書はポリマーの調製を目的とするモノマーもしくは中間体としてのこれらの化合物の使用を教示する。

【0008】

文書US 4 588 833は置換コハク酸アミドの調製を記載する。この文書は、特に、R<sup>6</sup>がメチルもしくはエチルである  $XOC - CH_2 - CHR^6 - CONEt_2$  型の化合物の調製を記載する。これらの生成物はCO、アルコールもしくはアミンHXおよびクロトン酸ジアルキルアミドもしくはペント-3-エノイック酸ジエチルアミドを一緒にすることによって調製される。この文書は酸化防止剤、プラスチックの安定化剤もしくは有機合成における中間体としてのこれらの化合物の使用を教示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第3 288 794号明細書

【特許文献2】欧州特許第186 950号明細書

【特許文献3】米国特許第4 588 833号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上に説明されるように、特に溶媒として用いることができる、他の化合物に対する必要性が残る。

【課題を解決するための手段】

【0011】

10

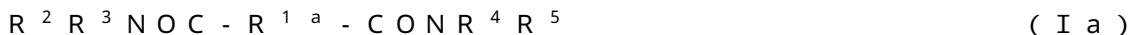
20

30

40

50

本発明は下記式 (I a) の化合物を提供することによってこの必要性を満たす。



[R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、同じでありまたは異なり、直鎖または分岐または環状C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>であり、好ましくは、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>であり、アルキル基であり、またはフェニル基であり、

R<sup>1a</sup>は、式 (II a) の二価の基であることを特徴とする



(xは0を上回る整数であり、

yは0以上の平均整数であり、

zは0以上の平均整数であり、

R<sup>6</sup>は、同じでありまたは異なり、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>であり、好ましくは、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>であり、アルキル基であり、および

R<sup>7</sup>は、同一でありまたは異なり、水素原子またはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>であり、好ましくは、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>であり、アルキル基である。] 10

### 【0012】

本発明の別の主題は本発明の化合物を調製するための方法である。

### 【0013】

本発明の別の主題は配合物中での本発明の化合物の使用である。本発明の別の主題は、本発明の化合物の添加による、配合物を調製するための方法である。本発明の別の主題は本発明の化合物を含む配合物である。これらの配合物は、特に、植物保護配合物であり得る。 20

### 【0014】

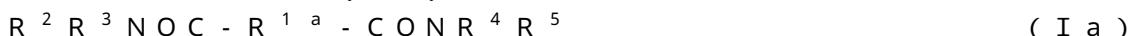
本発明の別の主題は溶媒、共溶媒および/または結晶化阻害剤としての化合物の使用である。本発明の別の主題は、本発明の化合物の添加による、溶媒和、共溶媒和および/または結晶化の阻害の方法である。

### 【発明を実施するための形態】

### 【0015】

本発明の化合物

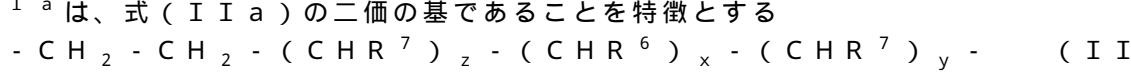
本発明の化合物は、下記式 (I a) を有する。



[R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、同じでありまたは異なり、

直鎖または分岐C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>であり、好ましくは、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>であり、アルキル基であり、

R<sup>1a</sup>は、式 (II a) の二価の基であることを特徴とする



(xは0を上回る整数であり、

yは0以上の平均整数であり、

zは0以上の平均整数であり、

R<sup>6</sup>は、同じでありまたは異なり、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>であり、好ましくは、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>であり、アルキル基であり、および

R<sup>7</sup>は、同一でありまたは異なり、水素原子またはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>であり、好ましくは、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>であり、アルキル基である。] 40

### 【0016】

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>基は、同じでありまたは異なりメチル、エチル、プロピル(n-プロピル)、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ペンチル、アミル、イソアミル、ヘキシルもしくはシクロヘキシル基から好ましくは選択される。これらは好ましくは同じである。

### 【0017】

$R^7$  基は、特に、直鎖状、分岐状または環状であり得る。

【0018】

具体的な形態によると、 $R^{1a}$  基は、好ましくは  $y = z = 0$  であるような基である。

【0019】

$R^{1a}$  基は、好ましくは以下であるような基である。

$x = 1$ 、

$y = z = 0$ 、

$R^6$  = メチル。

【0020】

このような  $R^{1a}$  基は、式  $\text{HOOC}-R^{1a}-\text{COOH}$  の化合物が 2 - メチルグルタル 10 酸であるようなものである。

【0021】

好ましくはこの化合物について、

$R^{1a}$  基は以下であるようなものである。

$x = 1$ 、

$y = z = 0$ 、

$R^6$  = メチル、並びに

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は、同一であり、メチル、エチル、n - プロピルもしくはイソブチル基から選択される。

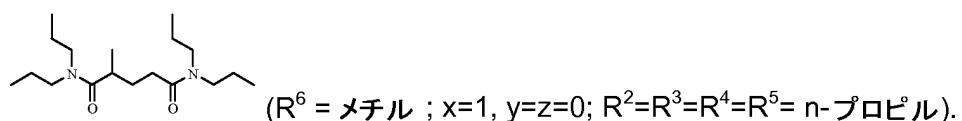
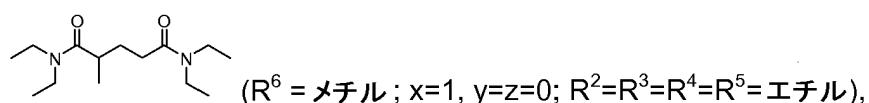
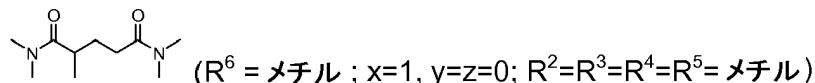
【0022】

20

化合物の例は下記式の化合物である。

【0023】

【化1】



30

【0024】

この化合物は、特に、アミド化もしくはトランスアミド化生成物であり得る。これは、特に、化合物の混合物中に、例えば幾つかの異なる化合物を含む反応生成物に含まれ得る。

【0025】

本発明の化合物は、有利には、25 以下の融点を示す。

【0026】

この化合物は、典型的に、式  $(\text{フェニル})_2-\text{NOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CON}-$  (フェニル)<sub>2</sub> の化合物以外であることが言及される。

40

【0027】

本発明の化合物を含む材料組成物

本発明の化合物は、材料組成物中に含められ得る。この材料組成物は、幾つかの化合物を含む、多かれ少なかれ複合した組成物を意味するものと理解される。これは、典型的に、非精製もしくは部分的に精製された反応生成物であり得る。本発明の化合物は、特に、これを含む材料組成物の形態にて単離されおよび / または販売されおよび / または使用されることができる。

【0028】

この材料組成物において、本発明の化合物は少なくとも 10 重量 % に相当し得る。好ま

50

しくはこれはこの材料組成物の主要化合物である。主要化合物は、本特許出願においては、たとえこの含有率が50重量%未満であるとしても、最高含有率を有する化合物を意味するものと理解される（例えばA 40%、B 30%およびC 30%の混合物においては、生成物Aが主要化合物である。）。さらにより好ましくは本発明の化合物はこの材料組成物の少なくとも50重量%、例えば70から95重量%、さらには75から90重量%に相当する。

## 【0029】

上述のように、この材料組成物は、反応生成物、特に、アミド化もしくはトランスアミド化生成物であり得る。

## 【0030】

この材料組成物は、特に、本発明の化合物に加えて、下記式（Ib）の生成物を含むことができる。



[R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、同じでありまたは異なり、上で定義される通りであり、

R<sup>1b</sup>は式（IIb）の二価の基である



(xは0を上回る整数であり、

yは0以上の平均整数であり、

zは0以上の平均整数であり、

R<sup>6</sup>は、同じでありまたは異なり、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>であり、好ましくは、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>であり、アルキル基であり、および

R<sup>7</sup>は、同じでありまたは異なり、水素原子またはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>であり、好ましくは、C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>であり、アルキル基である。】

## 【0031】

R<sup>1b</sup>基は、好ましくは以下のような基である。

x = 1、

y = z = 0、

R<sup>6</sup> = エチル。

## 【0032】

このようなR<sup>1b</sup>基は、式HOOC - R<sup>1b</sup> - COOHの化合物が2-エチルコハク酸であるようなものである。

## 【0033】

この材料組成物は、特に、本発明の化合物に加えて、下記式（Ic）の生成物を含むことができる。



[R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、同じでありまたは異なり、上で定義される通りであり、

wは、0を上回り、好ましくは4に等しい整数である。】

## 【0034】

w = 4であるとき、式HOOC - (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - COOHの生成物はアジピン酸である。

## 【0035】

この材料組成物は、特に、メチルグルタル酸、エチルコハク酸および場合によりアジピン酸の混合物のアミド化もしくはトランスアミド化のまたはこの混合物のジエステルの生成物である。この場合、この組成物は、

R<sup>1a</sup>が、式HOOC - R<sup>1a</sup> - COOHの化合物が2-メチル-グルタル酸であるようなものである、本発明の化合物、

R<sup>1b</sup>が、式HOOC - R<sup>1b</sup> - COOHの化合物が2-エチルコハク酸であるようなものである、式（Ib）の生成物、並びに

10

20

30

40

50

場合により、 $w = 4$  である式 (I c) の生成物、  
を含む混合物を含む。

## 【0036】

この材料組成物中の式 (I b) の生成物の含有率は、例えば 5 から 30 重量%、またはさらには 5 から 20 重量% であり得る。

## 【0037】

この材料組成物中の式 (I c) の生成物の含有率は、例えばゼロもしくは 15 % 未満、またはさらには 10 % 未満であり得る。

## 【0038】

この材料組成物では、上で特定されたもの以外の生成物を含むことが除外されることは 10 ない。これらは、特に、本発明の化合物からアミドもしくは異なるアミド生成物に変換されない実体および生成物、例えば式 ( $R^2 R^3 N O C - (C H_2)_4 - C O N R^4 R^5$ ) のアジピン酸のジアミドであり得る。これらは部分的にアミド化もしくはトランスアミド化された生成物 (2 つの利用可能なもののうちの一方の酸もしくはエステル官能基がアミドに変換されている。) でもあり得る。

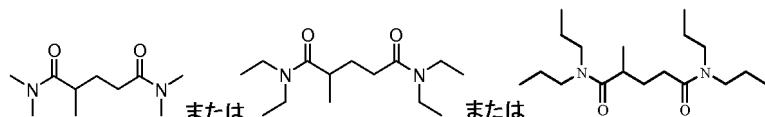
## 【0039】

特に有用であり、および / または実用的であり、および / または利用するのが簡単である材料組成物は以下を含む。

式 (I a) の化合物、好ましくは式

## 【0040】

## 【化2】



の化合物 70 から 95 重量%、好ましくは 75 から 90 重量%、好ましくは 79 から 86 重量%、

式 (I b) の化合物、好ましくは  $N, N, N, N$  - テトラメチル - 2 - エチルスクシンアミドもしくは  $N, N, N, N$  - テトラエチル - 2 - エチルスクシンアミドもしくは  $N, N, N, N$  - テトラ (n - プロピル) - 2 - エチルスクシンアミド 5 から 30 重量%、好ましくは 5 から 20 重量%、好ましくは 7 から 12 重量%、 30

場合により、式 (I c) の化合物の多くて 15 重量%、好ましくは他の化合物の多くて 10 重量%、好ましくは多くて 8 重量%、例えば好ましくは  $N, N, N, N$  - テトラメチルアジパミドもしくは  $N, N, N, N$  - テトラエチル - アジパミドもしくは  $N, N, N, N$  - テトラ (n - プロピル) アジパミド 2 から 7 重量%。

## 【0041】

パーセンテージの合計は、適切である場合に存在し得る他の生成物を含んで 100 % でなければならない。

## 【0042】

この材料組成物は、有利には、25 以下の融点を示す。

## 【0043】

この化合物もしくはこの材料組成物を調製するための方法

本発明の化合物はあらゆる適切な方法によって調製することができる。特に、二酸もしくは類似のジエステルに対するアミド化もしくはトランスアミド化反応を用いることが好ましい。このような反応は当業者に公知である。これらの方法は材料組成物に対して同様に行うことができる。特に、二酸もしくは類似のジエステルの混合物に対してアミド化もしくはトランスアミド化を行うことが可能である。

## 【0044】

従って、適切である場合に材料組成物における本発明の化合物を調製するための方法は、式  $R^2 R^3 N H$  および / または  $H N R^4 R^5$  の化合物による下記式 (I' a)

10

20

30

40

50



の化合物のアミド化もしくはトランスアミド化の段階を含む。式(I'a)の化合物は、適切である場合に、下記式(I'b)



の化合物との混合物であり、および、適切である場合に、下記式(I'c)



[R<sup>8</sup>は水素原子もしくはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル、好ましくはメチルであり、および

R<sup>1a</sup>は上で定義される通りであり、

R<sup>1b</sup>は上で定義される通りであり、および

wは上で定義される通りである。]

10

の化合物との混合物である。

#### 【0045】

式(I'a)、(I'b)および(I'c)の化合物は、それぞれ、本発明の化合物、式(Ib)の生成物および式(Ic)の生成物の二酸もしくは類似のジエステルとみなされる。

#### 【0046】

アミド化またはトランスアミド化反応は、連続的に、半連続的にまたはバッチ式に行うことができる。反応の変換の程度(酸もしくはジエステルの変換の程度)を改善するためにおよび/または材料組成物中の未反応生成物の量を減少させるためにおよび/または生成物の生産量を増加させるために、特に、反応の最中に反応副生物を除去することが可能である。例えば蒸発(ストリッピング)により、トランスアミド化反応の最中に形成されるアルコールを除去することが可能である。アミン、アミン塩または例えば「March's Advanced Organic Chemistry」by Michael B. Smith and Jerry March, 5th edition, John Wiley & Sons, pages 506-511という研究に記述されている当業者に公知のあらゆる他の手段の、非常に大過剰を用いることが可能であることに注意すべきである。

20

#### 【0047】

この反応の後に、濾過および/または、例えば蒸留による、精製の段階を続けることができる。

30

#### 【0048】

アミド化もしくはトランスアミド化反応は、例えば式(I'a)および(I'b)の化合物から塩化チオニルとの反応によって得られる、酸塩化物のような活性化中間体を通過し得ることに注意すべきである。いかなる適切な手段(塩の形成、蒸留)によるものであっても、この種類のアミド化反応の最中の副生物である塩酸の反応媒体からの分離は、所望のアミドの形成に向けて反応平衡を移動させるための駆動力を構成する。

#### 【0049】

この材料組成物を得るための混合物の形態にある二酸もしくはジエステルは、特に、ジニトリル化合物の混合物から得ることができ、このジニトリル化合物は、特に、ブタジエンの二重ヒドロシアン化によるアジポニトリルの製造方法において生成されてそこから回収される。世界中で消費されるアジポニトリルの大部分を生成するのに大規模に産業的に用いられるこの方法は、多くの特許および書籍に記載されている。

40

#### 【0050】

ブタジエンのヒドロシアン化のための反応は、主として直鎖ジニトリルの形成を生じるが、分岐ジニトリルの形成も生じ、これらの2つの主要物はメチルグルタロニトリルおよびエチルスクシノニトリルである。

#### 【0051】

これらの分岐ジニトリル化合物は、アジポニトリルの分離および精製の段階において蒸留によって分離され、例えば蒸留カラム内の最上部画分として回収される。

#### 【0052】

50

次に分岐ジニトリルは、二酸もしくはジエステルに変換することができる。ジニトリルをジエステルに変換するための可能な方法の1つは、特にフランス特許1 488 857に記載されているPioneer反応の使用に相当する。基本的には、この方法は、強無機酸、例えば硫酸の存在下においてジニトリル化合物をアルコールと反応させること、次に蒸留によってジエステルを回収するために得られた生成物を加水分解することからなる。この文書にはこの方法の具体的な実施形態も記載され、この実施形態は、硫酸アンモニウムの形成を回避し、抽気によりアンモニアを回収するため、ジニトリル化合物およびアルコールの混合物を様々なアルカリ金属および硫酸アンモニウムに基づく溶融塩の浴に通すことからなる。

## 【0053】

10

有用なジエステルは、気相中および固体触媒の存在下におけるジニトリル化合物、水およびアルコールの反応によっても得ることができる。この反応温度は、有利には、形成されるジエステルの凝結温度を上回る。触媒として、固体酸触媒、例えばシリカゲル、シリカ/アルミナ混合物もしくは支持されたホウ酸もしくはリン酸を用いることができる。マクロ多孔性(macroporous)アルミナ、例えば文献EP 805 801に記載されたものを用いることもできる。

## 【0054】

ジニトリルをジエステルに変換するための反応温度は、200から450、好ましくは230から350であり得る。この反応はあらゆる圧力下、有利には0.1から20barの圧力下で行うことができる。反応器の排出口において、蒸気を150以下の温度に急冷することができる。アンモニア、次いで水および過剰のアルコールを得られた混合物から蒸留によって分離することができる。

20

## 【0055】

有用なジエステルは、酸塩を得るためにジニトリル化合物と無機塩基とを反応させた後、これらの塩を酸で中和し、次いでアルコールでエステル化することによっても得ることができる。有用な方法は、特に、06 05119として2006年6月9日に出願されたフランス特許に詳細に記載されている。

## 【0056】

有用な二酸は、酸塩を得るためにジニトリル化合物と無機塩基とを反応させた後、これらの塩を酸で中和することによって得ることができる。有用な二酸はジニトリル化合物の酸加水分解によって得ることもできる。

30

## 【0057】

## 使用

上述の本発明の化合物および/またはこれを含む材料組成物は、特に、溶媒、共溶媒および/または結晶化阻害剤として、または融合助剤として用いることができる。

## 【0058】

共溶媒は、他の溶媒をこれと組み合わせることができるものと理解される。溶媒もしくは共溶媒としての使用には、特に、化合物を配合物もしくは反応媒体中に溶解するための使用、除去しようとする生成物を完全にもしくは部分的に溶解するための使用(脱脂、ストリッピング)および/または材料の膜の脱着を容易にするための使用が含まれる。除去しようとする生成物は、特に、油、油脂、蠅、石油、樹脂、塗料もしくは落書きであり得る。これは、落書きが現れた後にこの落書きの消去を容易にする前処理剤として用いることができる。

40

## 【0059】

上述の本発明の化合物および/またはこれを含む材料組成物は、特に、上に示される機能もしくは他のもののため、植物保護配合物、洗浄配合物、ストリッピング用配合物、脱脂用配合物、潤滑用配合物、テキスタイルを洗浄もしくは脱脂するための配合物、コーティング配合物、例えば塗料配合物、顔料もしくはインク配合物、プラスチック配合物において用いることができる。

## 【0060】

50

この化合物は、例えば水系塗料配合物において融合助剤として用いることができる。これは非水系塗料配合物において溶媒として用いることができる。

【0061】

この化合物は、特に、鋼もしくはアルミニウムまたはこれらの金属の合金で特に製造される、金属表面、例えば器具、製造物品、金属シートもしくは鋳型の表面に対する脱脂剤として用いることができる。

【0062】

この化合物は、特に、硬質表面もしくはテキスタイル表面に対する洗浄溶媒として用いることができる、これは工業敷地、例えば油もしくはガスの開発のための敷地、例えば油プラットフォームの洗浄に用いることができ、この敷地は沖合であってもなくてもよい。

10

【0063】

この化合物は、特に、器具、例えば鋳型の表面もしくは工業用地（床、仕切り等）の表面上の塗料もしくは樹脂をストリッピングする（溶かす）ための溶媒として用いることができる。

【0064】

この化合物は、特に、印刷装置を洗浄もしくはストリッピング（strip）するための溶媒として用いることができる。

【0065】

洗浄および／または脱脂用配合物は、特に、家庭もしくは公共区域（ホテル、事務所、工場等）において行われる、家庭の手入れのための配合物であり得る。これらは硬質表面、例えば床、台所および浴室の家具および器具または皿の表面を洗浄するための配合物であり得る。これらの配合物は、製造された製品を脱脂するためのおよび／またはこれらを洗浄するための工業領域において用いることもできる。

20

【0066】

上述の本発明の化合物および／またはこれを含む材料組成物は、特に、固体活性生成物を含む植物保護配合物において用いることができる。さらなる詳細は以下に示されるが、そこでは「溶媒」という単語は上述の本発明の化合物もしくはこれを含む材料組成物を意味し得る。

【0067】

植物保護配合物の状況における詳細な使用

30

植物保護配合物は、一般に、活性化合物を含む濃縮植物保護配合物である。

【0068】

農業では多くの活性物質、例えば肥料または農薬、例えば殺虫剤、除草剤または殺真菌剤が用いられる。言及は植物保護活性生成物（もしくは活性物質）である。植物保護活性生成物は、一般に、純粋なまたは高度に濃縮された形態にある生成物である。これらは農場に対して低濃度で用いなければならない。この目的のため、これらは、一般に、農夫による重量での容易な希釀を可能とするため、他の成分と配合される。言及は植物保護配合物である。農夫によって行われる希釀は、一般に、植物保護配合物を水と混合することによって行われる。

【0069】

従って、植物保護配合物は、植物保護生成物が、例えば溶液、エマルジョン、懸濁液または乳懸濁液形態にて、正しく分散する生成物を得るために、農夫による重量での容易な希釀を可能にしなければならない。従って、植物保護配合物は比較的濃縮された形態での植物保護生成物の輸送、容易な包装および／または最終使用者にとって容易な取り扱いを可能にする。植物保護配合物の異なる種類を異なる植物生成物に従って用いることができる。例えば乳化性濃縮体（「E C」）、濃縮エマルジョン（エマルジョン、水中油、「E W」）、マイクロエマルジョン（「M E」）、湿潤性粉末（「W P」）もしくは水分散性顆粒（「W D G」）が挙げられる。用いることができる配合は、植物保護生成物の物理的形態（例えば固体もしくは液体）および他の化合物、例えば水もしくは溶媒の存在下におけるこの物理化学的特性に依存する。

40

50

## 【0070】

農夫が、例えば水と混合することにより、重量で希釈した後、植物保護生成物は異なる物理的形態をとることができる。溶液、固体粒子の分散体、生成物の液滴の分散体、生成物が溶解した溶媒の液滴等。植物保護配合物は、一般に、これらの物理的形態を得ることを可能にする化合物を含む。これらは、例えば表面活性剤、溶媒、無機支持体および／または分散剤であり得る。頻繁に、これらの化合物は、活性を有することはないがこの配合物の役に立つ中間体の性質を有する。植物保護配合物は、特に、液体形態もしくは固体形態であり得る。

## 【0071】

固体植物保護活性生成物の植物保護配合物を調製するために、この生成物を溶媒に溶解することが公知である。従って、植物保護配合物は溶媒中の生成物の溶液を含む。配合物は固体形態、例えば溶液が無機支持体、例えばカオリンおよび／またはシリカに染み込む湿潤性粉末（W P）の形態であり得る。あるいは、配合物は液体形態、例えば溶媒および生成物を溶液状態で含む单一の透明液相を示す乳化性濃縮体（E C）の形態であり得、この乳化性濃縮体は水の添加により、攪拌なしで、もしくは穏やかな攪拌で、エマルジョンを形成し得る。これは濁った濃縮エマルジョン（E W）でもあり得、または濁った濃縮エマルジョン（E W）の形態であり得、水中に分散するこの相は溶媒および溶媒中の溶液の状態の生成物を含む。これは透明マイクロエマルジョン（M E）の形態でもあり得、水中に分散するこの相は溶媒および溶媒中の溶媒の状態の生成物を含む。

## 【0072】

幾つかの固体植物保護活性素は配合がしばしば困難である。例えばテブコナゾールは、特にダイズの栽培のための、特に有効で広範に用いられる殺真菌剤である。幾つかの植物保護活性素では、農夫にとって希釈が容易であり、安定であり並びに安全性、毒性および／または環境毒性に関して実質的な（公知もしくは認知された）不利益がない濃縮配合物を生成することが困難である。幾つかの活性素においては、比較的高い濃度で満足のいく安定性を伴って配合することは困難である。特に、特に低温および／または希釈の最中および／または希釈された組成物の高温での保存の最中での、結晶の出現を回避することが必要である。結晶は否定的な効果を有することがあり、特に、希釈された組成物の散布に用いられる装置のフィルターを塞ぐことがあり、噴霧装置を塞ぐことがあり、配合物の全体的な活性を低下させることがあり、結晶を除去するために廃棄手順の無用の問題を引き起こすことがありおよび／または農地全体にわたる活性生成物の不完全な分布を生じることがある。

## 【0073】

溶媒を含む配合物は、特に、以下を示す。

活性素の大量の溶解、

厳しい条件下でさえ、結晶の不在、

良好な溶媒和によるものであり得る良好な生物学的活性、および／または、

都合のよいものと認められる安全性、毒性および／または環境毒性プロフィール。

## 【0074】

加えて、植物保護配合物は、以下を含む濃縮植物保護配合物であり得る。

a ) 植物保護活性生成物、

b ) 溶媒、

c ) 場合により、少なくとも1種類の乳化剤、好ましくは表面活性剤、および

d ) 場合により、水。

## 【0075】

植物保護活性生成物 a )

植物保護活性生成物、特に、水不溶性および固体生成物は、当業者に公知である。植物保護活性生成物は、特に、除草剤、殺虫剤、ダニ駆除剤、殺真菌剤または殺鼠剤（例えば鼠取り）であり得る。

## 【0076】

10

20

30

40

50

適切な活性物質の非限定的な例として、とりわけ、アメトリン、ジウロン、リヌロン、クロルトルロン、イソプロツロン、メタミトロン、ジアジノン、アクロニフェン、アトラジン、クロロタロニル、プロモキシニル、プロモキシニルヘプタノエート、プロモキシニルオクタノエート、マンコゼブ、マネブ、ジネブ、フェンメジファム、プロパニル、フェノキシフェノキシ系列、ヘテロアリールオキシフェノキシ系列、C M P P、M C P A、2,4-D、シマジン、イミダゾリノン系列の活性生成物、有機リン化合物のファミリー、特に、アジンホス-エチル、アジンホス-メチル、アラクロル、クロルピリホス、ジクロホス-メチル、フェノキサブロブ-P-エチル、メトキシクロル、シペルメトリン、フェノキシカルブ、シモキサニル、クロロタロニル、ネオニコチノイド殺虫剤、トリアゾール殺真菌剤のファミリー、例えばアザコナゾール、プロムコナゾール、シプロコナゾール、ジフェノコナゾール、ジニコナゾール、エポキシコナゾール、フェンブコナゾール、フルシラゾール、ミクロブタニル、テブコナゾール、トリアジメフォンおよびトリアジメノール、ストロビルリン、例えばピラクロストロビン、ピコキシストロビン、アゾキシストロビン、ファモキサドン、クレソキシム-メチルおよびトリフロキシストロビン、もしくはスルホニル尿素、例えばベンスルフロン-メチル、クロリムロン-エチル、クロルスルフロン、メツルフロン-メチル、ニコスルフロン、スルホメツロン-メチル、トリアスルフロンおよびトリベヌロン-メチルを挙げることができる。

## 【0077】

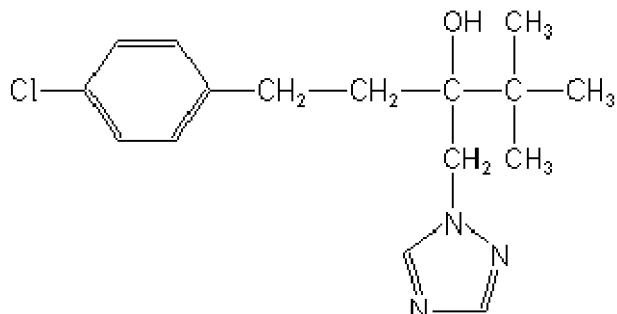
水不溶性生成物はこのリストから選択される。

## 【0078】

植物保護活性生成物は、特に、アゾール、好ましくはトリアゾール、好ましくはテブコナゾールから選択することができる。テブコナゾールは当業者に公知の化合物の通常の名称であり、この式は以下の通りである。

## 【0079】

## 【化3】



## 【0080】

テブコナゾールは固体植物保護生成物である。

## 【0081】

テブコナゾール以外のトリアゾールとして、特に、以下の化合物を挙げることができる。アザコナゾール、ビテルタノール、プロムコナゾール、シプロコナゾール、ジクロブトラゾール、ジフェノコナゾール、ジニコナゾール、ジニコナゾール-M、エポキシコナゾール、エタコナゾール、フェンブコナゾール、フルオトリマゾール、フルキンコナゾール、フルシラゾール、フルトリアフォール、フルコナゾール、フルコナゾール-シス、ヘキサコナゾール、イミベンコナゾール、イブコナゾール、メトコナゾール、ミクロブタニル、ベンコナゾール、プロクロラズ、プロピコナゾール、プロチオコナゾール、キンコナゾール、ストロビルリンおよび類似体、シメコナゾール、テトラコナゾール、トリアジメフォン、トリアジメノール、トリアズブチル、トリフルミゾール、トリチコナゾール、ウニコナゾールもしくはウニコナゾール-P。

## 【0082】

植物保護活性生成物は、特に、ジニトロアニリン、例えばベンジメタリンもしくはトリフルラリンから選択することができる。

10

20

30

40

50

## 【0083】

特に、以下の植物保護活性生成物を用いることができる。

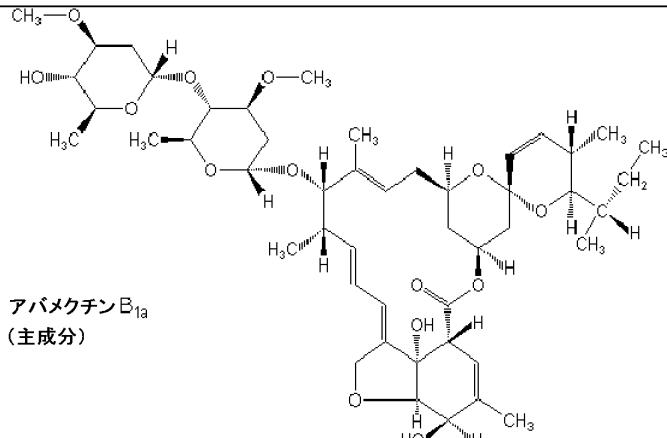
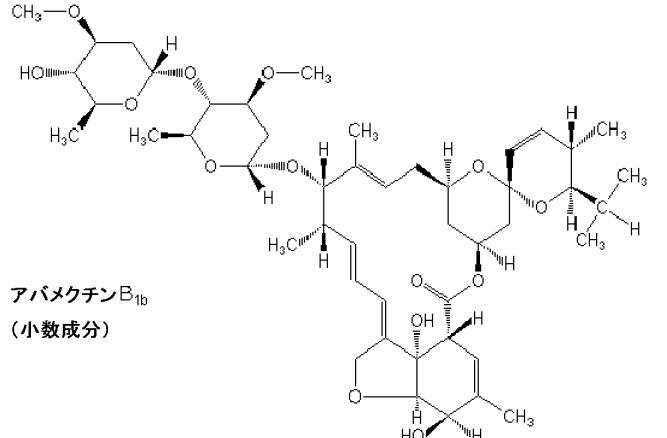
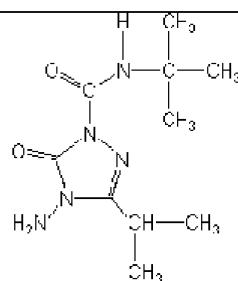
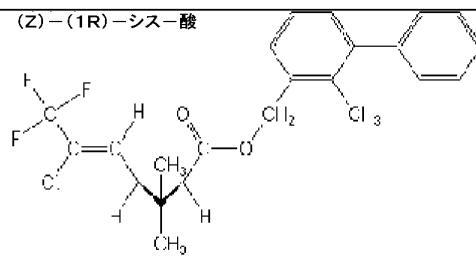
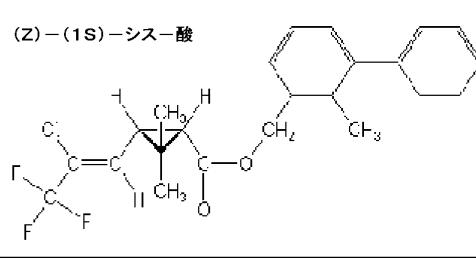
## 【0084】

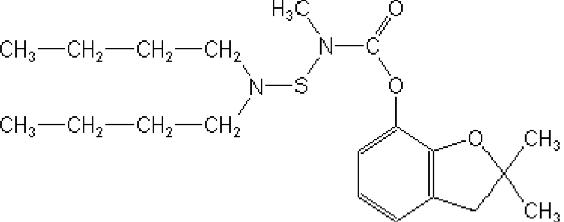
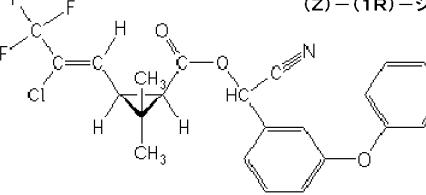
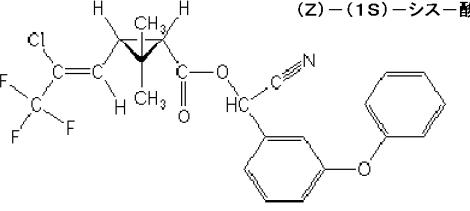
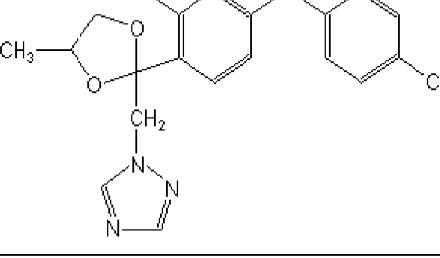
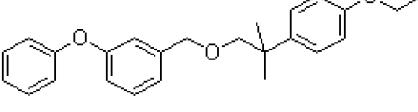
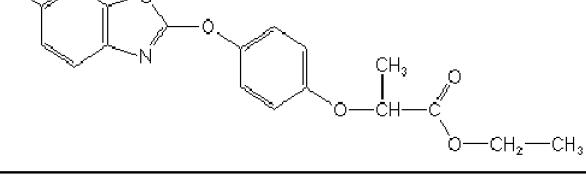
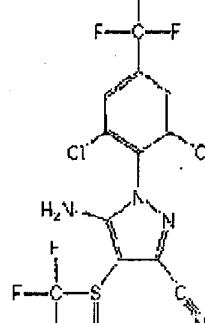
## 【表1】

アラクロル		10
クロルピリホス		
$\alpha$ - シペルメトリン	<p>(R)-アルコール(1S)-シス-酸</p> <p>(S)-アルコール(1R)-シス-酸</p> <p>ラセミ混合物および／または単離立体異性体として</p>	20 30

フェンメジファム		
プロパニル		10
ペンジメタリン		20
トリアジメノール		30
トリフルラリン		
オキシフルオルフェン		40

ジメトエート		
イミダクロプリド		10
プロボクスル		
ペノミル		20
デルタメトリン		
フェンバレレート		30

アバメクチン	 <p>アバメクチン B<sub>1a</sub> (主成分)</p>	10
	 <p>アバメクチン B<sub>1b</sub> (小数成分)</p>	20
アミカルバゾン		30
ビフェントリン	<p>(Z)-(1R)-シス-酸</p> 	40
	<p>(Z)-(1S)-シス-酸</p> 	

カルボスルファン	
シフルトリン	 
ジフェノコナゾール	
エトフェンプロクス	
フェノキサプロペー エチル	
フィプロニル	

10	フェンバレート	
10	フルアジホプ-P-ブチル	
10	フルフェノクスロン	
20	ヘキサジノン	
30	ラムダー シハロトリン	
30	メトミル	
40	ペルメトリン	

プロクロラズ		10
プロピコナゾール		
テブコナゾール		20

## 【0085】

これらの生成物および名称は当業者に公知である。幾つかの植物保護活性生成物を組み合わせることが可能である。

## 【0086】

乳化剤c)

植物保護配合物は乳化剤、典型的におよび好ましくは表面活性剤を含むことができる。乳化剤は、配合物を水と接触させた後、乳化もしくは分散を容易にしおよび/または例えば沈殿を防止することにより、このエマルジョンもしくは分散液を(経時的に、および/または温度に対して)安定化することを目的とする薬剤である。

## 【0087】

表面活性剤は、一般に比較的小さい、例えば1000 g/mol未満であるモル質量を示す公知化合物である。表面活性剤は、塩の形態または酸形態にあるアニオン性表面活性剤、非イオン性表面活性剤、好ましくはポリアルコキシル化表面活性剤、カチオン性表面活性剤または両性表面活性剤(双性表面活性剤をも含む用語)であり得る。これらの表面活性剤の混合物または組み合わせも含まれ得る。

## 【0088】

アニオン性表面活性剤の例として、これらに限定しようとする意図はなく、以下を挙げることができる。

1以上の炭化水素基によって場合により置換され、酸官能基が部分的にまたは完全に塩になっているアルキルスルホン酸もしくはアリールスルホン酸、例えば1から3個のC<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>の、好ましくはC<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>のアルキル基および/またはC<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>の、好ましくはC<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>のアルケニル基によって置換されているC<sub>8</sub>-C<sub>50</sub>の、より特別にはC<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>の、および好ましくはC<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>のアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸またはナフタレンスルホン酸。

直鎖もしくは分岐アルキル部分が1以上のヒドロキシルおよび/または直鎖もしくは分岐C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシル(好ましくはエトキシル、プロポキシルもしくはエトプロポキシル)基によって場合により置換されるアルキルスルホン酸のモノ-もしくはジエステル。

30

40

50

少なくとも 1 つのアルコキシル（エトキシル、プロポキシルもしくはエトプロポキシル）基によって場合により置換される、8 から 40、好ましくは 10 から 30 個の炭素原子を含む少なくとも 1 つの飽和の、不飽和のまたは芳香族のおよび直鎖または分岐炭化水素基を含むものからより特別には選択されるホスフェートエステル。加えて、これらは少なくとも 1 つのモノ - もしくはジエステル化ホスフェートエステル基を含み、それ故に 1 もしくは 2 の、遊離の、または部分的にもしくは完全に塩の形態にされた酸基を有することができる。好ましいホスフェートエステルは、1 から 4 のアルキル基によって場合により置換される、リン酸のモノ - およびジエステル並びにアルコキシル化（エトキシル化および / またはプロポキシル化）モノ - 、ジ - もしくはトリスチリルフェノールまたはアルコキシル化（エトキシル化および / またはプロポキシル化）モノ - 、ジ - もしくはトリアルキルフェノール；リン酸およびアルコキシル化（エトキシル化もしくはエトプロポキシル化）C<sub>8</sub> - C<sub>30</sub>、好ましくは C<sub>10</sub> - C<sub>22</sub>、アルコール；またはリン酸および非アルコキシル化 C<sub>8</sub> - C<sub>22</sub>、好ましくは C<sub>10</sub> - C<sub>22</sub> アルコールの種類のものである。  
10

1 以上のアルコキシル（エトキシル、プロポキシルもしくはエトプロポキシル）基によって場合により置換される飽和もしくは芳香族アルコールから得られ、スルフェート官能基が遊離のまたは部分的にもしくは完全に中和された酸の形態で存在する、スルフェートエステル。例として、1 から 8 のアルコキシル（エトキシル、プロポキシルもしくはエトプロポキシル）単位を含み得る、飽和もしくは不飽和 C<sub>8</sub> - C<sub>20</sub> アルコールからより特別に得られるスルフェートエステル；1 から 3 の飽和もしくは不飽和 C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> 炭化水素基によって置換され、アルコキシル単位の数が 2 から 40 であるポリアルコキシル化フェノールから得られるスルフェートエステル；または、アルコキシル単位の数が 2 から 40 で変化するポリアルコキシル化モノ - 、ジ - もしくはトリスチリルフェノールから得られるスルフェートエステルを挙げることができる。  
20

#### 【0089】

アニオン性表面活性剤は、酸の形態（これらは潜在的にアニオン性である。）または対イオンで部分的にもしくは完全に塩になっている形態であり得る。対イオンは、アルカリ金属（例えばナトリウムまたはカリウム）、アルカリ土類金属（例えばカルシウム）または式 N (R)<sub>4</sub><sup>+</sup> のアンモニウムイオン（R は、同じでありまたは異なり、水素原子を表しましたは酸素原子によって場合により置換される C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル基を表す。）であり得る。  
30

#### 【0090】

非イオン性表面活性剤の例として、以下に限定しようとする意図はなく、以下を挙げることができる。

少なくとも 1 つの C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> の、好ましくは C<sub>4</sub> - C<sub>12</sub> のアルキル基によって置換されまたは少なくとも 1 つのアルキルアリール基によって置換され、アルキル部分が C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキル部分である、ポリアルコキシル化（エトキシル化、プロポキシル化もしくはエトプロポキシル化）フェノール。より特別には、アルコキシル単位の総数は 2 から 100 である。例として、ポリアルコキシル化モノ - 、ジ - もしくはトリ（フェニルエチル）フェノールまたはポリアルコキシル化ノニルフェノールを挙げることができる。エトキシル化および / またはプロポキシル化、硫酸化および / またはリン酸化、ジ - またはトリスチリルフェノールのうち、10 のオキシエチレン単位を含むエトキシル化ジ（1 - フェニルエチル）フェノール、7 つのオキシエチレン単位を含むエトキシル化ジ（1 - フェニルエチル）フェノール、7 つのオキシエチレン単位を含むエトキシル化トリ（1 - フェニルエチル）フェノール、8 つのオキシエチレン単位を含むエトキシル化トリ（1 - フェニルエチル）フェノール、16 のオキシエチレン単位を含むエトキシル化トリ（1 - フェニルエチル）フェノール、16 のオキシエチレン単位を含むエトキシル化および硫酸化トリ（1 - フェニルエチル）フェノール、20 のオキシエチレン単位を含むエトキシル化トリ（1 - フェニルエチル）フェノールまたは 16 のオキシエチレン単位を含むエトキシル化およびリン酸化トリ（1 - フェニルエチル）フェノールを挙げることができる。  
40

ポリアルコキシル化（エトキシル化、プロポキシル化もしくはエトプロポキシル化）C<sub>6</sub> - C<sub>22</sub> 脂肪アルコールまたは酸。アルコキシル単位の数は1から60である。「エトキシル化脂肪酸」という用語には、エチレンオキシドでの脂肪酸のエトキシル化によって得られる生成物およびポリエチレングリコールでの脂肪酸のエステル化によって得られるものの両者が含まれる。

植物もしくは動物起源のポリアルコキシル化（エトキシル化、プロポキシル化もしくはエトプロポキシル化）トリグリセリド。従って、ラード、獣脂、ラッカセイ油、バターオイル、綿実油、亜麻仁油、オリーブ油、バーム油、ブドウ種油、魚油、ダイズ油、ヒマシ油、菜種油、ヤシ油またはココヤシ油から生じ、1から60のアルコキシル単位の総数を含むトリグリセリドが適切である。「エトキシル化トリグリセリド」という用語は、エチレンオキシドでのトリグリセリドのエトキシル化によって得られる生成物およびポリエチレングリコールでのトリグリセリドのトランスエステル化によって得られるものの両者を組とする。

2から50のアルコキシル単位の総数を含む、C<sub>10</sub>からC<sub>20</sub>脂肪酸、例えばラウリノ酸、ステアリン酸もしくはオレイン酸の、場合によってポリアルコキシル化（エトキシル化、プロポキシル化もしくはエトプロポキシル化）されたソルビタンエステル、より特別には、環状化ソルビトールエステル。

#### 【0091】

用いられる乳化剤は、特に、すべてRhodiaによって販売される以下の製品である。

Soprophor TSP/724：エトプロポキシル化トリスチリルフェノールに基づく表面活性剤

Soprophor 796/0：エトプロポキシル化トリスチリルフェノールに基づく表面活性剤

Soprophor CY 8：エトキシル化トリスチリルフェノールに基づく表面活性剤

Soprophor BSU：エトキシル化トリスチリルフェノールに基づく表面活性剤

Alkamuls RC：エトキシル化ヒマシ油に基づく表面活性剤

Alkamuls OR/36：エトキシル化ヒマシ油に基づく表面活性剤

Alkamuls T/20：ソルビタンエステルに基づく表面活性剤

#### 【0092】

この配合物は、有利には、少なくとも1種類の表面活性剤c)の、乾燥物質の重量基準で、少なくとも4%、好ましくは少なくとも5%、好ましくは少なくとも8%を含む。

#### 【0093】

溶媒は芳香族および/または非芳香族表面活性剤と組み合わせることが可能であることが挙げられる。

#### 【0094】

植物保護配合物に関する他の詳細

濃縮植物保護配合物は水を多量には含まない。通常、含水率は50重量%未満、有利には、25重量%未満である。これは、一般に、10重量%未満である。

#### 【0095】

この配合物は、好ましくは例えば乳化性濃縮体(EC)、濃縮エマルジョン(EW)またはマイクロエマルジョン(ME)の形態の、液体配合物である。液体配合物の場合、この配合物は、好ましくは水500g/1未満、より好ましくは250g/1未満を含む。この配合物は、一般に、100g/1未満である。

#### 【0096】

この配合物は、有利には、以下を含み得る。

a) 活性物質の重量基準で、植物保護生成物4から60%、好ましくは10から50%

- b ) 重量基準で、溶媒 10 から 92 %、好ましくは 20 から 80 %、
- c ) 乾燥物質の重量基準で、乳化剤、好ましくは表面活性剤 4 から 60 %、好ましくは 5 から 50 %、好ましくは 8 から 25 %、
- d ) 重量基準で、水 0 から 10 %。

【0097】

固体配合物、例えば溶媒中に溶解した植物保護生成物を含む液体が無機物質によって支持されているおよび / または固体マトリックス中に分散している配合物の製造が除外されることはない。

【0098】

もちろん、この配合物は植物保護活性生成物、溶媒 (1種類以上)、場合による乳化剤 (1種類以上) および場合による水ではない成分 (もしくは「添加物」) を含むことができる。この成分には、特に、粘度調節剤、消泡剤、特に、シリコーン消泡剤、固着剤 (sticking agent)、溶脱防止剤 (anti-leaching agent)、不活性充填剤、特に、無機充填剤、凍結防止剤等が含まれ得る。

【0099】

これらの配合物は、特に、「他の添加物」と呼ばれる、生成物 a )、b ) もしくは c ) の定義に関与しない添加物、例えば、以下を含み得る。

一般に少量の、即ち、溶媒 b1 )、b2 ) および b3 ) の量よりも少ない量の、即ち、最少量で存在する溶媒系中の溶媒よりも少ない量の、他の溶媒を含むことができる。他の溶媒は溶媒系の一部を形成するものと理解されるものではない。特に、他の溶媒として、ホスフェート、ホスホネートまたはホスフィンオキシドのファミリー、例えば T E B P、T B P、T E P O または D B B P が挙げられる。アルキルが C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub> アルキルであるアルキルジメチルアミド、特に、Genaggen ブランドで販売されるものも挙げられる。エステルラクテート、特に、Purasol v ブランドで販売されるものも挙げられる。脂肪酸のメチルエステル、特に、Phytorobee ブランドで販売されるものも挙げられる。二酸ジエステル (「二塩基性エステル」)、特に、Rhodiola によって Rhodiolasol v R P D E および Rhodiolasol v D I B ブランドで販売されるものも挙げられる。炭化水素画分、環状アミドおよびラクトンも挙げられる。

結晶化阻害剤。これらは上述の溶媒であり得る。これらは非ポリアルコキシル化脂肪酸もしくは脂肪アルコールもあり得る。例えば製品 Alkamuls OL 700 が挙げられる。

【0100】

植物保護配合物もしくは溶媒の混合液を調製するために従来の方法を用いることができる。構成成分の単純な混合を行うことが可能である。

【0101】

この濃縮植物保護配合物は、例えばダイズが栽培される土地もしくは栽培しようとする土地全体にわたって、一般に希釈組成物を得るために水で希釈した後、散布されるものである。希釈は、一般に、農夫がタンク内、例えばこの組成物を散布しようとする装置のタンク内で直接行う (タンク混合)。農夫が他の植物保護生成物、例えば殺真菌剤、除草剤、殺虫剤もしくは殺虫剤または肥料を添加することが除外されることはない。従って、この配合物は、濃縮配合物の少なくとも 1 重量部を水の少なくとも 10 重量部、好ましくは水の 1000 重量部未満と混合することによる、植物保護活性生成物の水中の希釈組成物の調製に用いることができる。希釈の程度および土地に適用しようとする量は、一般に、植物保護生成物および土地を処理するのに望ましい用量に依存する。これは農夫が決定することができる。

【0102】

他の詳細および利点は、限定を暗示することなく以下に続く、実施例に照らして明らかになり得る。

【実施例】

【0103】

10

20

30

40

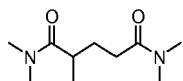
50

## (実施例 1)

下記式の N, N, N, N - テトラメチル - 2 - メチルグルタルアミド 80 から 90 重量 % を含む材料組成物の調製

## 【0104】

## 【化4】



## 【0105】

## 段階 1、予備的：酸の混合物の調製

10

出発物質：「MGN」：重量基準で下記組成を有するジニトリルの混合物

メチルグルタロニトリル (MGN) : 84.2 %

エチルスクシノニトリル (ESN) : 11 %

アジボニトリル (AdN) : 4 %

100 %までの残部はニトリル官能基を含まない様々な不純物に相当する。

## 【0106】

MGN (10.8 g, 0.1 mol) を、還流温度で 19 時間、25 重量 % KOH 水溶液 (134 g) と混合する。生じる媒体は均一である。これを t-BuOME (100 ml) で洗浄した後、0 に冷却し、次いで 37 % HCl 水溶液 (pH 2) 50 ml で酸性化する。得られた二酸を酢酸エチル (3 回、50 ml) で抽出する。有機層を合わせて MgSO<sub>4</sub> で乾燥させ、濾過して蒸発させる。固体生成物 14.4 g が得られる (融点 76 - 78)。

20

## 【0107】

## 段階 2：アミドへの変換

トルエン 750 ml およびトリエチルアミン (260 ml, 4.47 mol) を 300 ml 丸底三首フラスコに窒素雰囲気下で投入し、氷および NaCl の浴を用いて -5 で冷却を行う。まずジエチルアミン (500 ml, 7.542 mol, 2.1 当量) をこの温度で添加した後、トルエン 750 ml 中の溶液中の 2 - メチルグルタル酸 (混合物の 84.6 重量 %)、2 - エチルコハク酸 (混合物の 11 重量 %) およびアジピン酸 (混合物の 4.1 重量 %) の混合物 329 g を滴下により 1 時間にわたって添加する。一旦添加が完了したら、この混合物をトルエン 300 ml を用いて希釈し、この媒体を周囲温度に暖めて 12 時間混合する。次に、塩を濾別し、酢酸エチルで洗浄する。(この濾過および洗浄から生じる) 有機溶液を合わせ、減圧下で濃縮することで、粗製生成物 (黄色油) 378 g が生成する。蒸留を行い (120 - 140, 15 Pa)、黄色油 352 g が得られるが、この油は N, N, N, N - テトラメチル - 2 - メチルグルタルアミド 86.3 重量 %、N, N, N, N - テトラメチルアジパミド 2.2 重量 % および N, N, N, N - テトラメチル - 2 - メチルグルタルアミド 6.7 重量 % を含む (ガスクロマトグラフィーによる分析)。收率は 92 % である。

30

## 【0108】

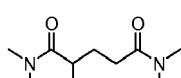
## (実施例 2)

40

下記式の N, N, N, N - テトラメチル - 2 - メチルグルタルアミドを 98 重量 % を上回って含む材料組成物の調製

## 【0109】

## 【化5】



## 【0110】

2 - メチルグルタル酸 (15 g, 100 mmol) および塩化チオニル 50 ml の混合物を 60 で 5 時間加熱する。次に、過剰の塩化チオニルを真空下での蒸発によって除去

50

する。残留液体を無水トルエン 100 ml で希釈した後、生じる溶液を、トリエチルアミン (28.3 ml、200 mmol) およびジメチルアミン (20 ml、1.5 当量) を含む三首反応器に 45 分にわたって滴下により約 0 度で導入する。続いて、この媒体を周囲温度に暖め、混合を 6 時間行う。次に、酢酸エチル 50 ml を添加する。これにより固体が生じ、これを濾別し、酢酸エチル 50 ml を用いて洗浄する。(この濾過および洗浄から生じる) 有機溶液を合わせて濃縮することで、粗製生成物 (黄色油) 20 g が生成する。この粗製生成物を真空下での蒸留によって精製することで、N, N, N, N - テトラメチル - 2 - メチルグルタルアミド 13.63 g が生成する。純度は 98.3 % であり、收率は 67 % である。

【0111】

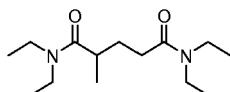
10

(実施例 3)

下記式の N, N, N, N - テトラエチル - 2 - メチルグルタルアミド 80 - 90 重量 % を含む材料組成物の調製

【0112】

【化 6】



【0113】

出発物質：「MGN」：重量基準で下記組成を有するジニトリルの混合物：

20

メチルグルタロニトリル (MGN) : 84.2 %

エチルスクシノニトリル (ESN) : 11 %

アジポニトリル (AdN) : 4 %

100 %までの残部はニトリル官能基を含まない様々な不純物に相当する。

【0114】

段階 1

MGN (10.8 g、0.1 mol) を、還流温度で 19 時間、25 重量 % KOH 水溶液 (134 g) と混合する。生じる媒体は均一である。これを t - BuOMe (100 ml) で洗浄した後、0 度に冷却し、次に 37 % HCl 水溶液 (pH 2) 50 ml で酸性化する。得られた二酸を酢酸エチル (3 回、50 ml) で抽出する。有機相を合わせて MgSO<sub>4</sub> で乾燥させ、濾過して蒸発させる。固体生成物 14.4 g が得られる (融点 76 - 78 度)。

30

【0115】

段階 2 : アミドへの変換

2 - メチルグルタル酸 (混合物の 84.6 重量 %)、2 - エチルコハク酸 (混合物の 1 重量 %) およびアジピン酸 (混合物の 4.1 重量 %) の混合物 200 g 並びに塩化チオニル 650 ml を混合物として 60 度で 5 時間加熱する。続いて、過剰の塩化チオニルを僅かな真空下での蒸発によって除去する。残留液体を無水トルエン 500 ml で希釈した後、生じる溶液を、無水トルエン 500 ml、ジメチルアミン 425 ml およびトリエチルアミン 400 ml を含む三首反応器に滴下により 60 分にわたって約 5 度で導入する。反応を行うために混合を 12 時間行う。次に、酢酸エチル 1 l を添加して塩を濾別し、酢酸エチル 800 ml を用いて洗浄する。濾液を 500 ml まで部分的に濃縮した後、飽和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液 1 l で洗浄する。沈殿による分離の後、水相を酢酸エチル 500 ml で抽出する。有機相を合わせて濃縮することで、粗製生成物 279 g が生成する。高真空の下、140 度で蒸留を行い、最終生成物 205 g が得られるが、この生成物は N, N, N, N - テトラエチル - 2 - メチルグルタルアミド 85.3 重量 %、N, N, N, N - テトラエチルアジパミド 2.25 重量 % および N, N, N, N - テトラエチル - 2 - エチルスクシンアミド 5.99 重量 % を主として含む (ガスクロマトグラフィーによる分析) 混合物である。

40

【0116】

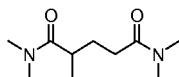
50

## (実施例4)

下記式のN,N,N,N-テトラエチル-2-メチルグルタルアミドを98重量%を上回って含む材料組成物の調製

【0117】

【化7】



【0118】

2-メチルグルタル酸(80g、0.542mol)および塩化チオニル260ml(424g、3.56mol)の混合物を60で5時間加熱する。次に、過剰の塩化チオニルを真空下での蒸発によって除去する。残留液体を無水トルエン200mlで希釈した後、生じる溶液を、トルエン200ml、トリエチルアミン(160ml、116.2g、1.14mol)およびジエチルアミン(170ml、115.6g、1.58mol)を含む三首反応器に滴下により60分にわたって約0で導入する。続いて、この媒体を周囲温度に暖め、混合を6時間行う。(HPLC分析によって監視される)反応の終了後、酢酸エチル500mlを添加する。これにより固体が生じ、これを濾別し、酢酸エチル250mlを用いて洗浄する。濾液を500mlに濃縮した後、0.2M NaOH水溶液500mlで洗浄する。沈殿による分離の後、酢酸エチル250mlを用いて水相を洗浄する。(この濾過および洗浄から生じる)有機相を合わせて濃縮することで、粗製生成物110gが生成する。3mbarの圧力の下、158で蒸留を行うことで、N,N,N,N-テトラエチル-2-メチルグルタルアミド93.5gが生成する。純度は98.2%であり、收率は66%である。

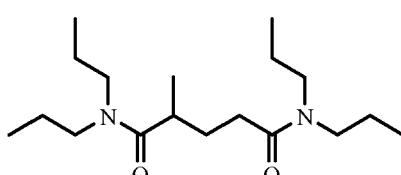
【0119】

(実施例5)

N,N,N,N-テトラ(n-プロピル)-2-メチルグルタルアミド80-95重量%を含む材料組成物の調製

【0120】

【化8】



【0121】

出発物質:「MGN」:重量基準で下記組成を有するジニトリルの混合物

メチルグルタロニトリル(MGN):84.2%

エチルスクシノニトリル(ESN):11%

アジポニトリル(AdN):4%

100%までの残部はニトリル官能基を含まない様々な不純物に相当する。

【0122】

段階1

2-メチルグルタル酸(混合物の84.6重量%)、2-エチルコハク酸(混合物の11重量%)およびアジピン酸(混合物の4.1重量%)を含む二酸の混合物を実施例3の段階1において指示される通りに調製する。

【0123】

段階2

二酸の揮発分除去混合物(600g、4.106mol)を塩化チオニル1210ml(1973.5g、16.423mol)と混合し、60で4時間加熱する。次に、過剰の塩化チオニルを真空下での蒸発によって除去することで、粗製生成物1446gが生

10

20

20

30

40

50

成する。蒸留 (86/87、350Pa) の後、ジクロライド 1256g が得られる (この最初の段階について 83.6% の收率)。この段階をもう 1 回反復する。

【0124】

ジクロライド (850g、4.644mol) を無水トルエン 500ml で希釈した後、生じる溶液を、トルエン 4000ml、トリエチルアミン (1175ml、853.1g、11.610mol) およびジエチルアミン (1780ml、1317.2g、13.017mol) を含む三首反応器に滴下により 180 分にわたって約 0-10 で導入する。次に、この媒体を周囲温度に暖め、混合を 4 時間行う。媒体を濾過し、固体を酢酸エチルで洗浄する。この濾液を合わせ、真空下で蒸発させる。この残滓に飽和  $\text{NaHCO}_3$  溶液 2000ml を添加する。得られた混合物を分離し、水相を酢酸エチル (1000ml × 6) で。有機相を合わせて硫酸ナトリウムで乾燥させた後、真空下で蒸発させる。真空下での蒸留の後、最終生成物 1150g が得られる (收率はジクロライドに対して 78.6% である。)。

【0125】

(実施例 6 から 10)

植物保護配合物

乳化性濃縮体 (EC) 型の様々な植物保護活性素の配合物を、成分を混合することによって調製する。これらの配合物は以下を含む。

【0126】

下記表に示される (活性物質の) 重量基準での量の、活性素、

Alkamuls RC 表面活性剤 10 重量 %、

および、溶媒として、実施例の化合物もしくは材料組成物の残部。

【0127】

実施例 11.1 から 11.3 は、溶媒として Rhodia (アジア太平洋地域) からの Rhodiasol V ADM A 10 : アルキルジメチルアミド溶媒を用いる比較例である。

【0128】

以下の試験を行う。

25 での視認観察 配合物の外見を記録し、ことによると結晶の存在が検出される

0 での視認観察 配合物を 0 で 7 日間置いて配合物の外見を記録し、ことによると結晶の存在が検出される (CIPAC MT 39 試験)

核形成を伴う 0 での視認観察 : 核形成のため、0 で 7 日間を費やしている配合物に活性物質の結晶を導入し、配合物を再度 0 で 7 日間置く。配合物の外見を記録し、ことによると結晶の存在が検出される。

【0129】

【表2】

実施例	溶媒・ 活性素	25°Cでの 外見	0°Cでの 外見	核形成を 伴う0°Cでの外見
6.1	実施例1 クロルビリホ ス-40%	透明	透明	/
6.2	実施例1 アスタ ク-10%	透明	透明	透明
6.3	実施例1 プロパニ ル-36%	透明	透明	透明
6.4	実施例1 テブコナゾー ル-25%	透明	透明	透明
6.5	実施例1 オキシフルオルフ エソ-22%	透明	透明	透明
7.1	実施例2 フェンメジフ アム-16%	透明	透明	透明
7.2	実施例2 プロパニ ル-36%	透明	透明	透明
7.3	実施例2 テブコナゾー ル-25%	透明	透明	透明
7.4	実施例2 オキシフルオルフ エソ-22%	透明	透明	透明
7.5	実施例2 プロポクス ル-20%	透明	透明	透明
8.1	実施例3 テブコナゾー ル-25%	透明	透明	透明
8.2	実施例3 プロポクス ル-20%	透明	透明	透明
9.1	実施例4 フェンメジフ アム-16%	透明	透明	透明
9.2	実施例4 プロパニ ル-36%	透明	透明	透明
9.3	実施例4 テブコナゾー ル-25%	透明	透明	透明
9.4	実施例4 オキシフルオルフ エソ-22%	透明	透明	透明
9.5	実施例4 プロポクス ル-20%	透明	透明	透明
10.1	実施例5 ペソジメリ ソ-33%	透明	透明	/
10.2	実施例5 トリアジメー ル-23%	透明	透明	透明
11.1C	Rhodiasolv (登録商標) ADMA 10 (組成物)	オキシフルオルフ エソ-22%	透明	透明 結晶

10

20

30

40

11.2C	Rhodiasolv (登録商標) ADMA 10 (組成 物)	ペンジメタ ン-33%	透明	結晶	結晶
11.3C	Rhodiasolv (登録商標) ADMA 10 (組成 物)	トリアジメタ ル-23%	透明	透明	結晶

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
A 01N	43/653 (2006.01)	A 01N 43/653 C
A 01N	33/22 (2006.01)	A 01N 33/22 101
A 01N	47/22 (2006.01)	A 01N 47/22 B
A 01N	53/08 (2006.01)	A 01N 47/22 D
A 01N	33/18 (2006.01)	A 01N 43/653 J
A 01P	3/00 (2006.01)	A 01N 53/00 508C A 01N 33/18 B A 01P 3/00

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 マ , ジヤン - マニユエル

中華人民共和国、シャンハイ・シャンハイ・201103、ホンジョン・ロード・385、リツジ  
ウツド・コテージ、ハウス・208

(72)発明者 ブラマーテイ , バレリオ

イタリア国、イ-20020・アレーゼ、ピア・ヌボラーリエ・12/32

(72)発明者 グリエリ , マツシモ

フランス国、エフ-75005・パリ、リュ・クロード・ベルナール、60

(72)発明者 ローレンコ , バグネル・セリオ・フエラス

ブラジル国、エシ・ペー、セーエーペー-13083-130・サン-パウロ、シダージ・ウニペ  
ルシタリア、ルア・マセド・ソアレス・ヌツメロ・315

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 欧州特許出願公開第00143303 (EP, A1)

特開昭63-167358 (JP, A)

特開2006-124649 (JP, A)

特公昭46-033014 (JP, B1)

米国特許第03288794 (US, A)

米国特許出願公開第2005/0003312 (US, A1)

Journal of the American Chemical Society, 1954年, 76, 1893-8

KIM YEON CU, MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, ドイツ, WILEY VCH VERLAG, 2005  
年, V26 N18, P1499-1503GIANNELLA M, FARMACO, EDIZIONE SCIENTIFICA, イタリア, SOCIETA CHIMICA ITALIANA, 198  
0年 4月, V35 N4, P253-262

DATABASE CASREACT[ONLINE], 米国, CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, 1989年

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07C 233/05

A 01N 25/04

A 01N 33/18

A 01N 33/22

A 01N 37/22

A 01N 43/653

A 01N 47/22

A 01N 53/08

A 01N 57/16

A 0 1 P 3 / 0 0  
C 0 7 C 2 3 1 / 0 2  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )