

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6840680号
(P6840680)

(45) 発行日 令和3年3月10日 (2021.3.10)

(24) 登録日 令和3年2月19日 (2021.2.19)

(51) Int. Cl.	F I
AO 1 N 25/00 (2006.01)	AO 1 N 25/00 1 O 1
AO 1 N 55/10 (2006.01)	AO 1 N 55/10 5 O O
CO 7 F 7/08 (2006.01)	CO 7 F 7/08 Y

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2017-560246 (P2017-560246)	(73) 特許権者	519414848
(86) (22) 出願日	平成28年5月30日 (2016.5.30)		エボニック オペレーションズ ゲーエム
(65) 公表番号	特表2018-517689 (P2018-517689A)		ベーハー
(43) 公表日	平成30年7月5日 (2018.7.5)		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/062134		レリングハウザー シュトラーセ 1 -
(87) 国際公開番号	W02016/202564		1 1
(87) 国際公開日	平成28年12月22日 (2016.12.22)	(74) 代理人	110002538
審査請求日	平成31年3月29日 (2019.3.29)		特許業務法人あしたば国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	15172382.2	(72) 発明者	ルネ ヘンゼル
(32) 優先日	平成27年6月16日 (2015.6.16)		ドイツ連邦共和国 4 6 2 8 2 ドルステ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		ン リヒャルト シュトラウス ヴェーク
			1 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性かつ超拡散性の有機変性トリシロキサン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) のポリエーテル変性シロキサンを含む組成物であり、

前記式 (I) のポリエーテル変性シロキサンが、60%超の生分解性を有し、その最大値が100%であり、生分解性は、OECD 301 Fに準拠し、測定されること、
を特徴とする組成物。

M_aD_bD'_c 式 (I)

(式中、M=R¹₃SiO₁/2、D=R¹₂SiO₂/2、D'=R¹R²SiO₂/2であり、aは2、bは0~0.1、cは1.0~1.15であり、

式中、R¹は、独立して1~8個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、
R²は、独立して式 (II) のポリエーテル基である。) 10

-R³O[CH₂CH₂O]_m[CH₂CH(CH₃)O]_nR⁵ 式 (II)

(式中、m=3.4~11.0、n=2.5~8.0、ただし、m/n=1.9~2.8
であり、

R³は、独立して2~8個の炭素原子を有する二価のヒドロカルビル基であり、R⁵は、水素である。)

【請求項 2】

m+nの合計が9.5より大きく15以下であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記式 (I) のポリエーテル変性シロキサンは、0.1 重量% 水溶液の拡散面積が $10 \sim 60 \text{ cm}^2$ であり、拡散面積は、 23°C かつ相対湿度 60 % で、ポリプロピレンフィルムに試験溶液 $50 \mu\text{L}$ をマイクロピペットを用いて滴下し、滴下してから 90 秒後の面積を測定して得られることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記式 (I) のポリエーテル変性シロキサンは、指数 c が $1 \sim 1.05$ であり、 m/n 比が $1.9 \sim 2.8$ であり、これらのシロキサンの 0.1 重量% 水溶液の拡散面積が $15 \sim 60 \text{ cm}^2$ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記式 (I) のポリエーテル変性シロキサンは、生分解性が 60 % 超であり、指数 c が $1 \sim 1.05$ であり、前記ポリエーテル基のモル質量 $M(\text{PE})$ が 520 g/mol より大きく 660 g/mol 未満であり、前記 R^5 基が水素であり、0.1 重量% 水溶液の拡散面積が $15 \sim 60 \text{ cm}^2$ であり、前記ポリエーテル基のモル質量 $M(\text{PE})$ は、 R^3O 及び R^5 を除外して計算されることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

第 1 工程において、式 (V) の H-シロキサンを精製し、

第 2 工程において、ヒドロシル化の方法で、式 (VI) の末端不飽和ポリエーテルと反応させることを特徴とするポリエーテル変性シロキサンの製造方法。

$\text{M}_a\text{D}_b\text{D}'_d$ 式 (V)

(式中、 $\text{M} = \text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{D} = \text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{D}' = \text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$ であり、 a は 2、 b は $0 \sim 0.1$ 、 d は $1.16 \sim 3$ であり、

式中、 R^1 は、独立して 1～8 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、

R^2 は、水素である。)

$-\text{R}^4\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{R}^5$ 式 (VI)

(式中、 $m = 3.4 \sim 11.0$ 、 $n = 2.5 \sim 8.0$ 、ただし、 $m/n = 0.44 \sim 3.08$ であり、

R^5 は、それぞれ独立して 1～16 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基または水素であり、

R^4 は、独立して 2～8 個の炭素原子を有する一価の末端不飽和ヒドロカルビル基である。)

【請求項 7】

式 (V) の H-シロキサンは、熱分離法を用いて精製されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の本発明に係る組成物の、作物保護におけるアジュバントとしての使用。

【請求項 9】

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の組成物の、噴霧液の 0.001～1 体積% の濃度を有する噴霧液用タンクミックス添加剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超拡散性かつ良生分解性のポリエーテル変性シロキサンに関する。

【背景技術】

【0002】

作物保護、農薬そして商品非作物部門では、いわゆるアジュバントまたは助剤、添加剤を使用することにより、そのような農薬または農薬混合物の生物学的効果がしばしば改善される。効果は、しばしば有効性とも称される。農薬安全委員会 (PSD、Health and Safety Executive (HSE) の執行部、英国の非政府公的機

10

20

30

40

50

関)は、アジュバントを、それ自体農薬活性ではないが農薬の有効性を高める水以外の物質と定義している(非特許文献1)。これらは、(タンクミックス添加剤として)分散、噴霧塗布される直前に水性噴霧液に添加されるか、または作物保護組成物の配合に直接導入される。アジュバントという言葉の使用に関し、特許や文献では、界面活性剤や湿潤剤という用語を同義的に用いることが多いが、これらはあまりにも広範囲に及ぶため、より包括的な用語として解釈することができる。本明細書で想定される使用を考慮し、「アジュバント」という用語を使用する。

【0003】

実際に、アジュバントを活用することにより、好ましい効果、すなわち実用的な観点から重要な効果を挙げる多くの作物保護有効成分が存在する。前記アジュバントは、有効成分の弱点、例えば(紫外線放射により破壊される)アベルメクチンのUV感受性またはスルホニルウレアの水不安定性を補うのに役立つ。最近の有効成分は、一般に水不溶性である。したがって、対象物=標的生物=植物全体に効果的に広がることができるように、アジュバントは、水性噴霧液に不可欠であり、前記水溶液へ物理的影響を与えることにより、表面のぬれ性の低さを補う。さらに、アジュバントは、水適用率の低さ、水質の相違および適用率の増加傾向といった技術的な適用問題を克服するのに役立つ。アジュバントによる、農薬効果の増大および作物保護組成物の弱点に対する補強は、一般に、作物保護組成物の施用の活性増大または効果増強と称される。

【0004】

作物保護、害虫駆除および産業分野では、化学的もしくは生物学的作物保護組成物(以下、農薬とも呼ばれる)、あるいは農薬混合物が使用される。これらは、例えば、除草剤、防カビ剤、殺虫剤、成長調節剤、軟体動物駆除剤、殺微生物剤、殺ウイルス剤、微量栄養素、および天然産物または生きたままのもしくは処理された微生物を基質とする生物学的作物保護組成物であってもよい。有効農薬成分は、それらの使用分野、例えば非特許文献2等に関連して列挙される。生物学的有効成分は、非特許文献3において規定されている。「農薬」については、以下総称として常に使用する。農業的な可能性と物質の活性を評価するためには、室内実験や温室実験だけでなく、実地試験等の農業上実地的な施用も行う必要がある。

【0005】

実際には、この種の作物保護組成物は、噴霧前に有効成分の高濃度配合物を希釈して植物にとって耐容可能にするために、水を成分として含むタンクに添加され、穏やかに攪拌しながらいわゆる噴霧液に分散されることが多い。アジュバントは、タンクミックス操作前に作物保護配合物に組み込まれるか、または別個のタンクミックス添加物として噴霧液に添加される。

【0006】

使用されるアジュバントは、合成界面活性剤、例えばエトキシ化アルコールまたはアルキルポリグリコシドであることが多い。作物保護配合物中のアジュバントとしての、水溶性かつ親水性ポリグリセリルエステルの使用も同様に公知である(特許文献1、特許文献2)。一般に、これらのアジュバントに共通の特徴は、それらが水溶性かつ親水性の物質であることである。さらによく使用されるアジュバントは、過去に使用されていた有機界面活性剤よりも、噴霧液または水の静的表面張力を大幅に低下させるアルコキシ化トリシロキサン界面活性剤、例えばノニルフェノールエトキシレートである。

トリシロキサン界面活性剤は、一般構造 $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{SiMeR}-\text{OSiMe}_3$ (式中、R基はポリエーテル基である。)を有する。超拡散性トリシロキサン界面活性剤、例えば、Evonik Industries AG社製BREAK-THRU(R) S-240と農薬とを組み合わせた使用は、植物による農薬の取り込みを改善し、一般にその効果または有効性を高める。特許文献3は、この有効性の向上は、とりわけ表面張力の低さにより生じ、必ずしも拡散により生じるとは限らないと述べている。「表面張力」という用語は、先行技術において、静的表面張力を意味するとして理解されている。トリシロキサンの場合、例えば、静的表面張力は約20~25 mN/mである。

【0007】

特許文献4は、2つのポリエーテル基を有し得るポリエーテル変性シロキサンを含む超拡散性組成物を開示している：第一に、オキシエチレン基のみを有するポリエーテル、第二に、オキシエチレン基に加えてオキシプロピレン基も有し得るポリエーテル。ポリエーテル残基がオキシエチレン基のみを含む変性シロキサンに関する実験データが開示されている。これらは、例えばS I L W E T L-77として知られている。

【0008】

先行技術の欠点は、超拡散性トリシロキサンのいずれもが生分解性でない点である。特に環境上の理由から、具体的には農業における化学製品が一般に受け入れられるために、環境にやさしい製品の価値がますます高まっている。

10

【0009】

本発明における「超拡散性」とは、A S T M E 2 0 4 4 - 9 9 (2 0 1 2) に準拠する試験後、0.1重量%水溶液が少なくとも35mmの拡散直径を有することを意味するとして理解される。好ましくは、ポリプロピレンフィルム上に50μmの容量を有する0.1重量%水溶液の液滴が、少なくとも10cm²の面積まで拡散する。好ましくは、その拡散を25℃で分析する；好ましくは、その拡散を相対湿度60%かつ圧力1013ミリバールで測定する。

【0010】

本発明の範囲に属する「良生分解性」は、O E C D 3 0 1 F C D法による分解性、好ましくは実施例に記載されるような分解性を表す。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】WO2002/034051

【特許文献2】US2006/0264330A1

【特許文献3】US6,734,141

【特許文献4】WO1994/022311

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】<http://www.pesticides.gov.uk/guidance/industries/pesticides/topics/pesticide-approvals/legislation/adjuvants-an-introduction>

30

【非特許文献2】The Pesticide Manual、第14版、2006年、The British Crop Protection Council

【非特許文献3】The Manual of Biocontrol Agents、2001年、The British Crop Protection Council

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0013】

本発明の目的は、最先端技術の欠点を少なくとも1つ克服することであった。

【0014】

驚くべきことだが、請求項に記載されているようなポリエーテル変性シロキサンを含む組成物は、超拡散性かつ良生分解性であることが分かっている。

【0015】

本発明は、生分解性が60%超、より好ましくは63%以上、特に好ましくは65%以上であり、その最大値が100%である式(I)のポリエーテル変性シロキサンを含む組成物を提供する。

$M_a D_b D'_c$

式(I)

50

(式中、 $M = R^1_3 SiO_{1/2}$ 、 $D = R^1_2 SiO_{2/2}$ 、 $D' = R^1 R^2 SiO_{2/2}$ であり、 a は2、 b は0～0.1、好ましくは0、 c は1.0～1.15、好ましくは1.0～1.10、特に好ましくは1.00～1.05であり、

式中、 R^1 は、独立して1～8個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基、特に好ましくはメチル基であり、

R^2 は、独立して式(I I)のポリエーテル基である。)

$-R^3 O [CH_2 CH_2 O]_m [CH_2 CH(CH_3) O]_n R^5$ 式(I I)

(式中、 $m = 3.4 \sim 11.0$ 、好ましくは3.6～9.9、より好ましくは4.5～8.5、 $n = 2.5 \sim 8.0$ 、好ましくは2.7～7.5、より好ましくは3.0～6.0、ただし、 $m/n = 1.9 \sim 2.8$ であり、

R^3 は、独立して2～8個の炭素原子を有する二価のヒドロカルビル基、好ましくはエチレン基、プロピレン基、1-メチルプロピレン基、1,1-ジメチルプロピレン基、特に好ましくは $-CH_2 CH_2 CH_2 -$ であり、

R^5 は、水素である。)

【0016】

好ましくは、 $R^3 O$ なし、さらに R^5 なしで計算されるポリエーテル基は、 $44 g/mol * m + 58 g/mol * n$ (式中、指数 m および n は式(I I)に関係する。)により計算されるモル質量 $M(P E)$ を有する。

【0017】

$M(P E)$ の好適値は、下限の $M(P E)$ が $520 g/mol$ より大きく、好ましくは $530 g/mol$ より大きく、より好ましくは $535 g/mol$ より大きく、上限の $M(P E)$ が $660 g/mol$ 未満、好ましくは $630 g/mol$ 未満、より好ましくは $600 g/mol$ 未満である。

【0018】

好ましくは、 $M(P E)$ の値は、 $520 g/mol$ より大きく、 $660 g/mol$ 未満、特に $535 g/mol$ より大きく $600 g/mol$ 未満である。

【0019】

好ましくは、 $m+n$ の和は、9より大きく19以下、より好ましくは9.5より大きく15以下、特に好ましくは10より大きく12以下である。

【0020】

より好ましくは、本発明の組成物は、式中、指数 c が1～1.05であり、式(I I)のポリエーテル基の指数 m が3.4～11.0であり、指数 n が2.5～8.0である、式(I)のポリエーテル変性シロキサンを包含する。

【0021】

より好ましくは、本発明の組成物は、式中、指数 c が1～1.05であり、 m/n 比が1.9～2.8である、式(I)のポリエーテル変性シロキサンを包含する。

【0022】

特に好ましくは、本発明の組成物は、式中、指数 c が1～1.05であり、ポリエーテル残基のモル質量 $M(P E)$ が $520 g/mol$ より大きく $660 g/mol$ 未満である、式(I)のポリエーテル変性シロキサンを包含する。

【0023】

特に好ましくは、本発明の組成物は、式中、指数 c が1～1.05であり、 R^5 基が水素である、式(I)のポリエーテル変性シロキサンを包含する。

【0024】

特に好ましくは、本発明の組成物は、式中、指数 c が1～1.05であり、ポリエーテル残基のモル質量 $M(P E)$ が $520 g/mol$ より大きく $660 g/mol$ 未満であり、 R^5 基が水素である、式(I)のポリエーテル変性シロキサンを包含する。

【0025】

好ましくは、本発明の組成物は、式(I)のポリエーテル変性シロキサン以外、いかなるポリエーテル変性シロキサンも包含しない。

10

20

30

40

50

【0026】

本発明の組成物の1つの利点は、それらが上記定義の意味で水中で超拡散特性を有する点である。このために、ポリプロピレンフィルム上の液滴面積は、実施例で詳細に記載される通り測定される。

【0027】

好ましくは、本発明の組成物は、0.1重量%水溶液として、 $10 \sim 60 \text{ cm}^2$ 、好ましくは $15 \sim 50 \text{ cm}^2$ 、より好ましくは $20 \sim 40 \text{ cm}^2$ の拡散面積を有する。より好ましくは、本発明の組成物は 25°C で前述の拡散性を有する。

【0028】

指数cが少なくとも1.2である式(I)のポリエーテル変性シロキサンは、非拡散性化合物として特許文献3より公知であり、本発明から除外される。

10

【0029】

好ましくは、本発明の組成物は、式中、指数dが $1.0 \sim 1.05$ であり、これらのシロキサンの0.1重量%水溶液が $15 \sim 60 \text{ cm}^2$ の拡散面積を有する、式(I)のポリエーテル変性シロキサンを包含する。

【0030】

より好ましくは、本発明の組成物は、式中、指数cが $1 \sim 1.05$ であり、 m/n 比が $0.8 \sim 2.8$ であり、これらのシロキサンの0.1重量%水溶液が $15 \sim 60 \text{ cm}^2$ の拡散面積を有する、式(I)のポリエーテル変性シロキサンを包含する。

【0031】

20

本発明の組成物のさらなる利点は、それらの生分解性である。

【0032】

生分解性は、好ましくは、OECD 301 F法により測定される。より好ましくは、生分解性は、OECD 301 Fに準拠し、 22°C で28日後に測定される。特に好ましくは、生分解性は、実施例に記載されている通り測定される。

【0033】

好ましくは、本発明の組成物中の式(I)のポリエーテル変性シロキサンは、生分解性が60%超、より好ましくは63%以上、特に好ましくは65%以上であり、その最大値が100%である。

【0034】

30

好ましくは、本発明の組成物は、式中、指数dが $1.0 \sim 1.05$ であり、シロキサンの生分解性が60%超である、式(I)のポリエーテル変性シロキサンを包含する。

【0035】

より好ましくは、本発明の組成物は、生分解性が60%超であり、さらに式中、指数cが $1 \sim 1.05$ であり、ポリエーテル基のモル質量M(PE)が 520 g/mol より大きく 660 g/mol 未満であり、 R^5 基が水素である、式(I)のポリエーテル変性シロキサンを包含する。

【0036】

より好ましくは、本発明の組成物は、生分解性が60%超であり、さらに式中、指数cが $1 \sim 1.05$ であり、ポリエーテル基のモル質量M(PE)が 520 g/mol より大きく 660 g/mol 未満であり、 R^5 基が水素であり、これらのシロキサンの0.1重量%水溶液が $15 \sim 60 \text{ cm}^2$ の拡散面積を有する、式(I)のポリエーテル変性シロキサンを包含する。

40

【0037】

好ましくは、本発明の組成物は、非生分解性ポリエーテル変性シロキサンを一切含まない。

【0038】

本発明はさらに、第1工程において、式(V)のH-シロキサンを精製し、第2工程において、ヒドロシル化の方法で、式(VI)の末端不飽和ポリエーテルと反応させることを特徴とするポリエーテル変性シロキサンの製造方法を提供する。

50

$M_a D_b D'_c$ 式 (V)

(式中、 $M = R^1_3 SiO_{1/2}$ 、 $D = R^1_2 SiO_{2/2}$ 、 $D' = R^1 R^2 SiO_{2/2}$ であり、 a は 2、 b は 0～0.1、 d は 1.16～3 であり、

式中、 R^1 は、独立して 1～8 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基、特に好ましくはメチル基であり、

R^2 は、水素である。)

$R^4 O [CH_2 CH_2 O]_m [CH_2 CH(CH_3) O]_n R^5$ 式 (VI)

(式中、 $m = 3.4 \sim 11.0$ 、好ましくは 3.6～9.9、より好ましくは 4.5～8.5、 $n = 2.5 \sim 8.0$ 、好ましくは 2.7～7.5、より好ましくは 3.0～6.0、ただし、 $m/n = 0.44 \sim 3.08$ 、好ましくは 0.55～3.00、より好ましくは 0.8～2.8、特に好ましくは 1.9～2.8 であり、

R^5 は、それぞれ独立して 1～16 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基または水素、好ましくは水素またはメチル基、特に水素であり、

R^4 は、独立して 2～8 個の炭素原子を有する一価の末端不飽和ヒドロカルビル基、好ましくは $CH_2 = CH_2 -$ 、 $CH_2 = CHCH_2 -$ 、 $CH_2 = CHCH(CH_3) -$ 、 $CH_2 = CHC(CH_3)_2$ 、特に好ましくは $CH_2 = CHCH_2 -$ である。)

【0039】

好ましくは、式 (V) の H-シロキサンは、H-シロキサンを適切な熱分離法に供することにより、本発明の方法の第 1 工程で精製される。熱分離法は、この用語で当業者に知られており、熱力学的相平衡の形成を基礎とする全ての方法を包含する。好適な熱分離法は、蒸留、精留、吸着、結晶化、抽出、吸収、乾燥および凍結を含むリストから選択され、蒸留および精留が特に好ましい。標準圧力下での蒸留および精留が特に好ましい。

【0040】

生成物を精製するための標準圧力下、頂点温度 142℃での $R^2 =$ 水素であり、指数 a および $b = 0$ であり、指数 $d = 1.16 \sim 1.22$ である式 (V) の化合物のための標準圧力下での蒸留および精留が特に好ましい。

【0041】

好ましくは、本発明の方法では、熱分離法以外の任意の分離法に付された式 (V) の H-シロキサンは、使用されない。

【0042】

式 (V) の化合物の指数 d については、先行技術の方法により、好ましくは 1H NMR を活用して、より好ましくは実施例に記載の方法により、測定することができる。

【0043】

本発明の方法におけるヒドロシリル化反応は、好ましくは、当業者によく知られている白金族触媒を用いて、より好ましくは Karsstedt 触媒を用いて触媒される。

【0044】

本発明の方法におけるヒドロシリル化反応は、好ましくは、式 (V) の H-シロキサンの水素含量に応じて完全転化される。本願明細書において、完全転化とは、SiH 官能基の転化率が > 99% であることを意味するとして理解される。これは、当業者によく知られている方法で、好ましくはアルカリ分解後のガス測容法により検出される。これは、例えば、反応混合物の試料をブタノール性ナトリウムブトキシド溶液 (w (ナトリウムブトキシド) = 5%) と反応させ、形成された水素量から、依然として存在する SiH 官能基量を決定することにより行うことができる。

【0045】

式 (VI) のポリエーテルおよび式 (II) のポリエーテルは、統計的構造を有していてもよい。統計的分布とは、所望の数のブロックと所望の配列を有するブロック構造の分布か、あるいはランダムな分布である。それらは、交互構造を有していてもよく、または鎖上に勾配を形成していてもよい。より具体的には、それらは、異なる分布をもつ基が任意に互いに続き得る任意の混合形態を形成することもできる。特定の実施は、その実施が理由で、統計的分布を制限するものになり得る。制限の影響を受けない全ての範囲では、

10

20

30

40

50

統計的分布に変化はない。

【0046】

さらに好ましくは、 R^4O なし、さらに R^5 なしで計算される式(VI)のポリエーテル基が、 $44\text{ g/mol} \cdot m + 58\text{ g/mol} \cdot n$ (式中、指数 m および n は、式(II)で定義した通りである。)により計算されるモル質量 $M(PE)$ を有する点が、本発明の方法における式(VI)のポリエーテルにも当てはまる。

【0047】

$M(PE)$ の好適値は、 $M(PE)$ の下限が 520 g/mol より大きく、好ましくは 530 g/mol より大きく、より好ましくは 535 g/mol より大きく、 $M(PE)$ の上限は 660 g/mol 未満、好ましくは 630 g/mol 未満、より好ましくは 600 g/mol 未満である。

10

【0048】

好ましくは、 $M(PE)$ の値は、 520 g/mol より大きく 660 g/mol 未満、特に 535 g/mol より大きく 600 g/mol 未満である。

【0049】

好ましくは、 $m+n$ の和は、9より大きく19以下、より好ましくは9.5より大きく15以下、特に好ましくは10より大きく12以下である。

【0050】

より好ましくは、 R^5 は水素であり、 $M(PE)$ の値は 520 g/mol より大きく 660 g/mol 未満であり、特に好ましくは R^5 は水素であり、 $M(PE)$ の値は 535 g/mol より大きく 600 g/mol 未満である。

20

【0051】

より好ましくは、本発明に係る式(V)のH-シロキサンは、指数 d が1~1.05であり、式(VI)の末端不飽和ポリエーテル (式中、指数 m は3.4~11.0であり、 n は2.5~8.0である。)と反応する。

【0052】

より好ましくは、本発明に係る式(V)のH-シロキサンは、指数 d が1~1.05であり、式(VI)の末端不飽和ポリエーテル (式中、 m/n 比は0.8~2.8である。)と反応する。

【0053】

より好ましくは、本発明に係る式(V)のH-シロキサンは、指数 d が1~1.05であり、式(VI)の末端不飽和ポリエーテル (式中、 m/n 比は1.9~2.8である。)と反応する。

30

【0054】

特に好ましくは、本発明に係る式(V)のH-シロキサンは、指数 d が1~1.05であり、式(VI)の末端不飽和ポリエーテル (式中、ポリエーテル基のモル質量 $M(PE)$ は、 520 g/mol より大きく 660 g/mol 未満である。)と反応する。

【0055】

特に好ましくは、本発明に係る式(V)のH-シロキサンは、指数 d が1~1.05であり、式(VI)の末端不飽和ポリエーテル (式中、 R^5 基は水素である。)と反応する。

40

【0056】

特に好ましくは、本発明に係る式(V)のH-シロキサンは、指数 d が1~1.05であり、式(VI)の末端不飽和ポリエーテル (式中、ポリエーテル基のモル質量 $M(PE)$ は、 520 g/mol より大きく 660 g/mol 未満であり、 R^5 基は水素である。)と反応する。

【0057】

特に好ましくは、本発明に係る式(V)のH-シロキサンは、指数 d が1~1.05であり、式(VI)の末端不飽和ポリエーテル (式中、 R^5 基は水素であり、 m/n 比は1.9~2.8である。)と反応する。

50

【0058】

好ましくは、本発明の方法による生成物は、本発明の方法による生成物に対応しないポリエーテル変性シロキサンを一切包含しない。

【0059】

本発明の組成物については、先行技術の方法により製造することができ、好ましくは本発明の方法により製造することができる。

【0060】

本発明はさらに、作物保護におけるアジュバントとしての本発明の組成物の使用および／または本発明のプロセス生成物の使用を提供する。

【0061】

本発明のアジュバントは、全ての植物を対象とする全作物保護組成物に適する。好ましくは、前記アジュバントは、除草剤、防カビ剤、殺虫剤、成長調節剤ならびに多量および微量栄養素（肥料）とともに、好ましくは除草剤とともに使用される。作物保護組成物と肥料は、合成由来であってもよく、または生物由来および天然由来であってもよい。

【0062】

本発明の組成物は、さらなる成分を含んでもよい。これらのさらなる成分は、除草剤、防カビ剤、殺虫剤、成長調節剤および肥料、好ましくは除草剤から選択されてよい。好適な肥料は、多量および微量栄養素である。

【0063】

好ましくは、本発明の組成物は、噴霧液用タンクミックス添加剤として使用される。好適な使用濃度は、噴霧液の0.001～1体積%、好ましくは0.01～0.5体積%、より好ましくは0.02～0.15体積%（約0.1重量%に相当）である。これは、通常、1ha当たり100～1000Lの噴霧液が散布される場合に、10～3000mL/h aに相当する。好ましくはアジュバントの量が50～700mL/h aであり、1ヘクタール当たりの合計水適用量とは関係なく、噴霧液各量に基づいて添加される。

【0064】

有効物質とは、植物をダメージから守ること、または害虫等による作物収穫量の損失を防ぐこと、または広葉雑草および／またはイネ科雑草等の望ましくない付随植物を除去すること、または植物に（肥料とも呼ばれる）栄養素を供給することを目的として植物および作物に使用するために、各国で承認および／または登録および／またはリスト化されている物質である。有効物質は、合成物質であってもよく、あるいは生物学的物質であってもよい。有効物質は、抽出物質または天然物質または拮抗作用を有する有効有機体であってもよい。それらは、通常、殺虫剤または植物保護剤とも呼ばれる。一般に、有効物質は、取り扱い性および有効性の目的で配合物に組み込まれる。

【0065】

植物または植物部位で使用するために、作物保護組成物の配合は、通常、ノズルによる標準的な噴霧の前に水で希釈され、さらに有効成分だけでなく、乳化剤、分散助剤、凍結防止剤、消泡剤、殺生物剤、および界面活性剤等の表面活性物質を含む。単独でまたは上記で特定された他の助剤との組み合わせで提供される有効物質、特に防カビ剤、殺虫剤および栄養剤は、様々な方法で植物の種子（種子）に適用され得る。このような方法は、種子処理法とも呼ばれる。種子を防カビ剤および殺虫剤で処理することにより、成長初期段階の植物を病気および昆虫の攻撃から保護することができる。

【0066】

式（I）のポリエーテル置換シロキサンを含む本発明の組成物、本発明の方法、ならびに前記組成物および／またはプロセス生成物の本発明の使用は、以下、実施例により記載されるが、本発明がこれらの例示的实施形態に限定されることは一切意図されていない。範囲、一般式または化合物の類を以下で規定する場合、これは、明示的に言及されている化合物の対応範囲または群のみならず、個々の値（範囲）または化合物を抽出することにより得られる化合物の全ての下位範囲および下位群を包含するものとする。本願明細書において文献が引用される場合、それらの内容は、本発明の開示内容全てを成すものとする

10

20

30

40

50

。以下、パーセンテージを示す場合、特に明記しない限り、重量%である。組成物の場合、%記号は、特に指示がない限り、組成全体に対するものである。以下、平均値を報告する場合、特に指示しない限り、当該平均は質量平均（重量平均）である。上記および下記で測定値を報告する場合、これらの測定値は、特に明記しない限り、圧力101325 Pa（標準圧力）かつ温度25℃で測定されている。

【発明を実施するための形態】

【0067】

実施例

一般的な方法および材料：

【0068】

【表0】

商品名	
Silwet L-77	Momentive 社の製品および商標
Silwet 806	Momentive 社の製品および商標
BREAK-THRU S 240	Evonik Degussa GmbH 社 (独) の製品および商標
BREAK-THRU S 278	Evonik Degussa GmbH 社 (独) の製品および商標
BREAK-THRU S 233	Evonik Degussa GmbH 社 (独) の製品および商標
Sylgard 309	Dow Corning 社 (米) の製品および商標

【0069】

合成

$\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_c\text{SiMe}_3$ の調製

一般式 $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1.2}\text{SiMe}_3$ の SiH 官能性シロキサンを標準圧力下で分別蒸留に付した。頂点温度142℃の画分を、ガスクロマトグラフを用いて測定し、純度99重量%の1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンを有する生成物にした。したがって、式(V)の生成物は、指数dが1.01である。

続いて、蒸留物と出発シロキサンとを、以下のシロキサンを得るような方法で混合した： $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1.2}\text{SiMe}_3$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1.15}\text{SiMe}_3$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1.10}\text{SiMe}_3$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1.05}\text{SiMe}_3$ および $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_{1.01}\text{SiMe}_3$ 。

純度の測定は、 ^1H NMR および ^{29}Si 法を用いて行った。特にカップリングの多重度を考慮するこれらの方法は、当業者によく知られている。

これらのシロキサンを活用し、以下の一般的な調製方法と同様にして、21個の試料を製造した。

【0070】

ヒドロシリル化の一般的な合成方法：

スターラーおよび還流冷却器を備えた1000mL容量の三口フラスコに、まず一般式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{R}^5$ のポリエーテル (0.5mol) を投入し、90℃に加熱した。続いて、Karstedt 触媒のトルエン溶液 (Pt 含有量2mol%) の形で、Pt (10ppm) を添加した。本混合物を10分間攪拌し、次いで、SiH官能性シロキサン $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMeHO}]_c\text{SiMe}_3$ の形で、SiH基 (0.38mol) を15分以内に滴下した。発熱反応が観察された。本反応混合物を90℃でさらに4時間攪拌した。全ての場合で、ガス測容法により SiH 官能性を検出することはもはや不可能であった。

【0071】

【表 1】

表 1：用意した試料； R^5 、 c 、 m 、 n 、 $M(PE)$ および式 (I) と式 (I I) のそれぞれに関する m/n データ； $n=0$ の場合、 m/n は規定されておらず、それゆえ記載されていない：

試料	R^5	c	m	n	$M(PE)$	m/n
Tego XP 11022	H	1.00	8.0	3.3	543	2.45
試料 1	H	1.01	7.8	0.0	343	—
試料 2	H	1.20	6.0	3.0	438	1.98
試料 3	H	1.01	10.0	0.0	440	—
試料 4	Me	1.01	7.8	0.0	343	—
試料 5	H	1.20	9.9	1.9	545	5.27
試料 6	H	1.01	14.6	0.0	642	—
試料 7	Me	1.01	12.3	0.0	541	—
試料 8	H	1.01	12.3	0.0	541	—
試料 9	H	1.01	9.9	1.9	546	5.27
試料 10	H	1.01	8.0	3.3	543	2.45
試料 11	H	1.01	6.2	4.7	545	1.32
試料 12	H	1.01	4.9	5.6	540	0.88
試料 13	H	1.01	3.4	10.2	741	0.33
試料 14'	H	1.01	10.7	8.1	941	1.32
試料 15'	H	1.01	14.4	7.0	1040	2.06
試料 16'	H	1.05	8.0	3.3	543	2.45
試料 17'	H	1.10	8.0	3.3	543	2.45
試料 18	H	1.15	8.0	3.3	543	2.45
試料 19	H	1.20	9.2	4.1	643	2.24
試料 20	H	1.20	3.4	10.2	741	0.33
試料 21	H	1.20	10.7	8.1	941	1.32

【0072】

試料 2、5、19、20 および 21 は、指数 c が高すぎるため発明性のないポリエーテルシロキサンである。試料 1、3、4、6、7 および 8 は、指数 n が 0 であるため発明性がない。試料 5 および 9 は、オキシエチレン基の含有量が低すぎるため発明性がない

【0073】

試験溶液：

試験物質の 0.1 重量% 蒸留水溶液を作製した。

【0074】

10

20

30

40

50

拡散試験

(Van Leer社製Forco-OPPB型の)標準的なポリプロピレンフィルムに試験溶液(50 μL)を滴下することにより、拡散率を調べた。滴下にはマイクロピペットを用いた。適用してから90秒後の拡散面積を測定した。本実験を23℃かつ相対湿度60%で実施した。

【0075】

表面張力

表面張力については、25℃で張力計Krusss K 12を用いてWilhelmyプレート法により測定した。

【0076】

10

OECD生分解性

生分解性については、温度22℃±1℃で、Manometric Respirometry試験によりOECD 301F法に準拠して測定した。分解速度については、28日以内に測定した。試料については、ゼロ試料(無機培地)と等濃度の安息香酸ナトリウム溶液との両方に対し、100mg/Lと28mg/Lの濃度で分析した。14日後と28日後の両方の値を記録した。14日後、まだプラトー相に達していなかった。使用された下水スラッジ試料は、2014年9月16日にRuhrverband water company社(57392 シュマレンベルク ズンテレ 6)に付属する下水処理場から採取された。使用濃度は、無機培地1L当たり29.6mgの乾燥物質であった。pHは、実験開始前に7.4±0.2と測定された。

20

【0077】

界面活性の調査結果：

いくつかの市販製品に使用される比較物質、および特許文献3の物質。

界面活性剤B： $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1.20}-\text{OSiMe}_3$ (式中、 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2-\text{H}$)

界面活性剤C： $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1.00}-\text{OSiMe}_3$ (式中、 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5-\text{H}$)

界面活性剤D： $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1.00}-\text{OSiMe}_3$ (式中、 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12.5}-\text{H}$)

BREAK-THRU S 233： $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1.20}-\text{OSiMe}_3$ (式中、 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9.9}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{1.9}-\text{H}$)

30

BREAK-THRU S 240： $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1.20}-\text{OSiMe}_3$ (式中、 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3-\text{H}$)

BREAK-THRU S 278： $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]_{1.20}-\text{OSiMe}_3$ (式中、 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7.8}-\text{Me}$)

SILWET L77： $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{MeR}'\text{SiO}]-\text{OSiMe}_3$ (式中、 $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8-\text{Me}$)

【0078】

40

【表 2】

アジュバント	静的表面張力 [mN/m]	拡散直径 [mm]	生分解性	
Tego XP 11022	22.9	70	有	
試料 1	21.6		無	
試料 2	21.7		無	
試料 3	21.6	53	無	
試料 4	22.0	70	無	10
試料 5	21.4	15		
試料 6	22.8	15		
試料 7	22.7	15	無	
試料 8	22.7	15	有	
試料 9	21.9	30		
試料 10	21.4	70	有	
試料 11	22.3	80		
試料 12	22.2	75		
試料 13		16		20
試料 14'		15		
試料 15'	26.8	11		
試料 16'	21.7	60	有	
試料 17'	21.7	60	有	
試料 18	22.0	53	有	
試料 19	23.5	16		
試料 20	34.8	12		
試料 21	25.3	12		30
界面活性剤 B	24.1	14		
界面活性剤 C	28.2	10		
界面活性剤 D	23.8	13		
BREAK-THRU S 240	22.3	70		
BREAK-THRU S 278	22.0	70		
BREAK-THRU S 233	21.4	15		
Silwet 806	23.5	70		
Silwet L77	23.8	80		40
Silguard 309	23.0	80		

【0079】

典型的な超拡散体は、本試験において35mm以上の拡散直径を示す。

生分解性の超拡散体は、非常に明確な構造を有することが分かった。

ポリエーテルは特定のモル質量を有する必要があるが、重すぎではない。さらに、ポリエーテルは、特定数の $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ 基を有する必要があるが、 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]$ 基と $[\text{CH}_2\text{CH}_3\text{O}]$ 基との特定比率も依然として維持されなければならない。さらに、シロキサンは不均一すぎではない。

結果は、本発明に係る物質を使用する利点を示している。

【0080】

生分解性の結果：

【0081】

【表3】

アジュバント	生分解性 [%]
試料 8	60%
試料 10	66%
試料 1	< 60%
試料 2	< 60%
試料 7	7%
試料 3	< 60%

10

【0082】

結果は、本発明に係る物質の良生分解性を示している。

【0083】

除草剤の生物学的有効性の向上を測定するための温室実験

温室において、ポット内で一般的な牧草（長葉草）を栽培した。前記植物が約5～7 cmの高さに達するとすぐに、除草剤Cato(R)（DuPont社製、ドイツ、有効成分：リムスルフロン、濃度：有効成分250 g/kg）を含む噴霧液を噴霧した。有効成分を含む噴霧量は、200 L/haに相当した。種々のアジュバントを前記噴霧液に添加した。前記実験の各成分に対し、同一の方法で処理された3つのポットを用意した。殺虫剤の投与量は、10 g/haであった。タンクに添加された市販の標準的な湿潤剤は、Break-Thru S240とトリシロキサンのBREAK-THRU S233であり、それぞれ50 mL/haであった。Tego XP 11022の投与量は、100 mL/haであった。除草剤処理による植物へのダメージを未処理の植物と比較し、噴霧処理の有効性を未処理の植物に対する比として表す。前記有効性については、処理の14日後と28日後に、当業者に公知の方法により、前記実験の1成分につき3つのポットでそれぞれスコアをつけた。平均を計算し、除草剤処理をしていない対照群と比較したパーセンテージとして表中の結果として報告した。

20

30

【0084】

【表4】

除草剤	アジュバント	14 日	28 日
Cato, 10 mL/ha	なし	50%	74%
Cato, 10 mL/ha	Tego XP 11022, 100 mL/ha	70%	94%
Cato, 10 mL/ha	BREAK-THRU S240, 50 g/ha	60%	84%
Cato, 10 mL/ha	BREAK-THRU S233, 50 g/ha	50%	83%

40

【0085】

結果は、本発明の組成物が、湿潤剤なしの除草剤処理と比較し、明確な作用増加をもたらしたことを示している。先行技術と比較した本発明の組成物を使用することの有効性が、この実験により示されている。

フロントページの続き

- (72)発明者 エバルト シーヴェルディング
ドイツ連邦共和国 5 5 5 7 8 ザンクト ヨハン アウフ デム エヴィガー 1 5
- (72)発明者 ミヒャエル フェレンツ
ドイツ連邦共和国 4 5 1 4 7 エッセン ホーエ ヴァルテ 4 0
- (72)発明者 ゲルト ヴィントビール
ドイツ連邦共和国 4 5 2 8 9 エッセン ブルクシュトラーセ 7 シー
- (72)発明者 アンドレア ヘラ ヤコビ
ドイツ連邦共和国 4 5 3 0 7 エッセン ルドルフシュトラーセ 2 6

審査官 奥谷 暢子

- (56)参考文献 米国特許第0 5 5 0 4 0 5 4 (US, A)
米国特許出願公開第2 0 0 3 / 0 1 0 4 9 4 4 (US, A1)
特開平0 9 - 1 8 3 8 5 2 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| A 0 1 N | 2 5 / 0 0 |
| A 0 1 N | 5 5 / 1 0 |
| C 0 7 F | 7 / 0 4 |