



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I809123 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：108120615

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. :	<i>A01N25/04 (2006.01)</i>	<i>A01N25/24 (2006.01)</i>
	<i>A01N63/00 (2020.01)</i>	<i>A01C1/06 (2006.01)</i>
	<i>A01G7/00 (2006.01)</i>	<i>C08F2/24 (2006.01)</i>
	<i>C08F16/06 (2006.01)</i>	<i>C08F18/08 (2006.01)</i>

(30)優先權：2018/06/19 美國 62/686,769

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：吉布瑞麥斯凱 吉布瑞海維特 GHEBREMESKEL, GHEBREHIWET (US)；加藤雅
己 KATO, MASAKI (JP)；努費德里維 NEUFELD, LEVI (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW	283165B	US	3947996
US	5300127	US	2013/0165487A1

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

水性種子塗布組成物

(57)摘要

本發明大致關於一種基於指定聚乙醇共聚物樹脂作為黏合劑，加上疏水性農藥添加劑之水性種子塗布組成物，及經此塗布組成物塗布之種子，該經塗布種子具有整體低粉塵、整體種子流動力、與良好的發芽特徵之有利組合。

The present invention relates generally to an aqueous seed coating composition based on a specific polyvinyl alcohol copolymer resin as a binder plus a hydrophobic pesticide additive, and seeds coated with such coating composition, which coated seeds have a desirable combination of bulk low dusting, bulk seed flowability and good germination characteristics.

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

水性種子塗布組成物

【英文發明名稱】

AQUEOUS SEED COATING COMPOSITION

【中文】

本發明大致關於一種基於指定聚乙炔醇共聚物樹脂作為黏合劑，加上疏水性農藥添加劑之水性種子塗布組成物，及經此塗布組成物塗布之種子，該經塗布種子具有整體低粉塵、整體種子流動力、與良好的發芽特徵之有利組合。

【英文】

The present invention relates generally to an aqueous seed coating composition based on a specific polyvinyl alcohol copolymer resin as a binder plus a hydrophobic pesticide additive, and seeds coated with such coating composition, which coated seeds have a desirable combination of bulk low dusting, bulk seed flowability and good germination characteristics.

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

水性種子塗布組成物

【英文發明名稱】

AQUEOUS SEED COATING COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本發明大致關於一種基於指定聚乙炔醇共聚物樹脂作為黏合劑之水性種子塗布組成物，及經此塗布組成物塗布之種子。生成的經塗布種子具有整體低粉塵、整體種子流動力、與良好的發芽特徵之有利組合。

【0002】尤其是該聚乙炔醇共聚物選自(a)乙酸乙炔酯與少量乙炔之特定高水解共聚物，及(b)乙酸乙炔酯與少量不飽和酸共聚單體(comonomer)成分之特定高水解共聚物。

【0003】該種子塗布組成物在水性載劑介質中包含此聚乙炔醇共聚物、連同疏水性「農藥」添加劑及其他的選用添加劑。

【先前技術】

【0004】種子處理指為了改良處理特性，在發芽前保護種子，及支援發芽過程，而將材料施加於種子。另外，種子處理藉由併入活性「農藥」成分，如殺蟲劑、殺真菌劑、及殺線蟲劑，而給予種子或生成植物抗蟲性質。改良種子處理特性之植物生長調節劑亦可被加入種子塗布調配物。種子處理排除或至少減少傳統噴灑葉部殺真菌劑或殺線蟲劑之需求。

【0005】遺憾的是，已知許多種種子處理在儲存期間產生過量粉塵，及施加種子材料會造成整體種子結塊且會降低發芽效率。

【0006】文獻中已揭示各種及許多種改良種子處理、發芽、儲存、及生長性質之種子塗布組成物及成分。參見例如 US3698133、US3707807、US3947996、US4249343、US4272417、US4729190、US5849320、US5876739、US90101131B2、WO90/11011A1、WO2005/062899A2、WO2008/037489A2、WO2013/166020A1、及 WO2017/187994A1 號專利。

【0007】水性種子塗布組成物一般包含水性介質，一種或以上的功能性添加劑、及黏合劑，其在施加後乾燥時形成各種功能性添加劑的基質並作為保護膜而覆蓋種子。

【0008】一些種子處理帶有防護處理及強化，例如具有農藥(如殺真菌劑及/或殺蟲劑)結合一種或以上的植物誘導劑及/或接種劑之處理。

【0009】如先前納入的參考資料所揭示，現已在水性種子塗布組成物中使用許多種不同的材料作為黏合劑。

【0010】已揭示的黏合劑材料通常包括聚乙烯醇同元聚合物、共聚物、及其經功能性修改及/或交聯型式。參見例如先前納入的 US3707807、US3947996、US4249343、US4272417、US5849320、US5876739、US90101131B2、及 WO2017/187994A1 號專利。

【0011】一些市售聚合物黏合劑，包括一些聚乙烯醇，苦於水溶解度/分散力低、經塗布種子流動力低、除塵程度高及/或栽種力特性不良。

【0012】例如經最適化以減少除塵之種子塗布添加劑會造成種子流動力不良。其可由加入的成分增加塗料黏附性，使得較不易發生粉塵而解釋，因為通常減少除塵之黏附性會產生流動力問題而可造成無法接受的不良流動力及栽種力特性。

【0013】另一方面，增加塗料的種子流動力特性之因素對除塵性質有負面影響。為了機械化栽種種子，種子不黏聚為重要的。經疏水性不當的聚合黏合劑塗布之種子會具黏附在一起，尤其是當暴露於溫暖、潮濕的空氣中時，如在夏天的穀倉中所遭遇。

【0014】現在需要水系生物降解性及節省成本的種子塗料，其改良長期儲存安定性，維持或甚至改良種子發芽及種子處理性質而提供低除塵性質。本發明揭示基於某些指定聚乙炔醇作為黏合劑之種子處理調配物，其在被施加於種子時提供具有除塵性質、長期儲存安定性、種子流動力、栽種力、及發芽特性之良好組合之經塗布種子。

【發明內容】

【0015】依照本發明現已發現，在水性種子塗布組成物中某些指定聚乙炔醇共聚物黏合劑結合疏水性農藥提供有利的特點之總體組合，如除塵特性、種子流動力、儲存安定性、及發芽率。

【0016】在第一態樣中本發明提供一種塗布組成物，其包含聚乙炔醇聚合物黏合劑與疏水性農藥添加劑在水性介質中之溶液、分散液、乳液、或懸浮液，其中：

【0017】(1)該聚乙炔醇黏合劑聚合物為選自由以下組成的群組之聚乙炔醇共聚物：

【0018】(A)乙酸乙炔酯與乙炔作為共聚單體之水解共聚物，其具有：

【0019】(a)按單體總莫耳數計為約 0.1 莫耳百分比至約 15 莫耳百分比之乙炔含量，

【0020】(b)約 300 至約 3000 之黏度平均聚合程度，及

- 【0021】 (c)約 85 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度；及
- 【0022】 (B)乙酸乙烯酯與一種或以上的不飽和酸作為共聚單體之水解共聚物，其中：
- 【0023】 (a)該不飽和酸選自由以下組成的群組：
- 【0024】 (i)單羧酸不飽和酸，
- 【0025】 (ii)二羧酸不飽和酸，
- 【0026】 (iii) (i)之烷酯，
- 【0027】 (iv) (ii)之烷酯，
- 【0028】 (v) (i)之鹼金屬鹽，
- 【0029】 (vi) (ii)之鹼金屬鹽，
- 【0030】 (vii) (i)之鹼土金屬鹽，
- 【0031】 (viii) (ii)之鹼土金屬鹽，
- 【0032】 (ix) (i)之酐，及(x)(ii)之酐，及
- 【0033】 (b)該共聚物具有：
- 【0034】 (i)按單體總莫耳數計為約 0.1 莫耳百分比至約 15 莫耳百分比之不飽和酸含量，
- 【0035】 (ii)約 300 至約 3000 之黏度平均聚合程度，
- 【0036】 (iii)約 70 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度；
- 【0037】 及
- 【0038】 (2)該塗布組成物包含按塗布組成物總重量計為約 0.5 重量百分比至約 10 重量百分比之聚乙醇黏合劑。
- 【0039】 在第二態樣中本發明提供一種經聚乙醇黏合劑與疏水性農藥添加劑之膜封包之種子，其中聚乙醇黏合劑為選自由以下組成的群組之聚乙醇共聚物：

【0040】 (A) 乙酸乙烯酯與乙烯作為共聚單體之水解共聚物，其具有：

【0041】 (a) 按單體總莫耳數計為約 0.1 莫耳百分比至約 15 莫耳百分比之乙烯含量，

【0042】 (b) 約 300 至約 3000 之黏度平均聚合程度，及

【0043】 (c) 約 85 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度；及

【0044】 (B) 乙酸乙烯酯與一種或以上的不飽和酸作為共聚單體之水解共聚物，其中：

【0045】 (a) 該不飽和酸選自由以下組成的群組：

【0046】 (i) 單羧酸不飽和酸，

【0047】 (ii) 二羧酸不飽和酸，

【0048】 (iii) (i) 之烷酯，

【0049】 (iv) (ii) 之烷酯，

【0050】 (v) (i) 之鹼金屬鹽，

【0051】 (vi) (ii) 之鹼金屬鹽，

【0052】 (vii) (i) 之鹼土金屬鹽，

【0053】 (viii) (ii) 之鹼土金屬鹽，

【0054】 (ix) (i) 之酐，及

【0055】 (x) (ii) 之酐，及

【0056】 (b) 該共聚物具有：

【0057】 (i) 按單體總莫耳數計為約 0.1 莫耳百分比至約 15 莫耳百分比之不飽和酸含量，

【0058】 (ii) 約 300 至約 3000 之黏度平均聚合程度，及

【0059】 (iii)約 70 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度。

【0060】在第三態樣中本發明提供一種種子，其係藉由將上述塗布組成物施加於種子，及將如此施加的塗料乾燥而得到。

【0061】在第四態樣中本發明提供複數種上述種子，該複數種均具有小於約 0.1 克/100000 顆種子之平均除塵性質。

【0062】在一具體實施例中，該塗布組成物進一步包含澱粉。

【0063】所屬技術領域者閱讀以下詳述的說明更容易了解本發明之這些及其他具體實施例、特點及優點。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0064】本發明關於一種水性種子塗布組成物，經此塗布組成物聚乙稀醇產物塗布之種子，複數種此類具有指定整體除塵性質之種子。以下提供詳細說明。

【0065】在本發明之內文中，若未另有指示，則在此提及之全部公告、專利申請書、專利、及其他參考資料均出於各種目的而明確全部納入此處作為參考，如同完整地敘述。

【0066】除非另有定義，否則全部技術性及科學性術語在此具有此揭示所屬技術領域者一般認知的相同意義。在抵觸的情形，由本發明書說明書(包括定義)認定。

【0067】除了另外指示，否則商標均以大寫表示。

【0068】除非另有所述，否則全部的百分比、份、比例等均為重量比。

【0069】除非另有所述，否則以 psi 單位表示的壓力為表計，及以 kPa 單位表示的壓力為絕對值。然而，壓力差係以絕對值表示(例如壓力 1 比壓力 2 高 25 psi)。

【0070】當將量、濃度、或其他值或參數以範圍或上下值表列表示時，其應被視為特別揭示由任何上下範圍限度配對形成之全部範圍，不論該範圍是否被分別揭示。在此陳述數值範圍之處，除非另有所述，否則該範圍意圖包括其終點，及該範圍內的全部整數與分數。當界定範圍時，其無意讓本發明之範圍受指定值限制。

【0071】當使用術語「約」描述值或範圍終點時，應了解本發明包括所指稱之指定值或終點。

【0072】在此使用的術語「包含(“comprises”、“comprising”)」、「包括(“includes”、“including”)」、「具有(“has”、“having”)」、或其任何其他變體意圖涵蓋非排他性包容。例如一種包含一系列元件之程序、方法、物品、或設備未必僅侷限於這些元件，而是可包括其他未列或此程序、方法、物品、或設備固有之元件。

【0073】轉接詞「由...組成」排除請求項中未指定之任何元件、步驟、或成分，且封閉請求項包容陳述以外的材料，除了一般隨之附帶的雜質。當片語「組成」出現在請求項主體之條項中而非緊接前言之後時，其僅限制該條項中所述的請求項；其他元件整體而言未從該請求項排除。

【0074】傳統術語「本質上組成」將請求項之範圍限制於指定材料或步驟，及實際上不影響本發明之基本及新穎特徵者。請求項之「本質上組成」介於以「組成」格式書寫的封閉請求項及設計成「包含」格式之完全開放請求項之間。在此定義之選用添加劑為

此組成物適用的含量，且術語「本質上組成」未從組成物排除少量雜質。

【0075】此外，除非另有明確相反地敘述，否則「或」及「及/或」為包容性而非排他性。例如以下任一均滿足條件 A 或 B、或 A 及/或 B：A 為真(或有)且 B 為偽(或無)、A 為偽(或無)且 B 為真(或有)、及 A 與 B 均為真(或有)。

【0076】以「一(“a”或“an”)」揭述各種元件及組件之用法在此僅為了方便且作為本發明之一般意義。此敘述應被視為包括一或至少一且單數亦包括複數，除非顯然其意相反。

【0077】除非在此另有定義，否則在此使用的術語「主要部分」表示大於 50% 之指稱材料。如果未指定，當指稱分子(如氫、甲烷、二氧化碳、一氧化碳、與硫化氫)時該百分比係按莫耳計，否則為按重量計(如碳含量)。

【0078】除非另有定義，否則在此使用的術語「可觀部分」或「實質上」表示全部或幾乎全部或絕大部分，如所屬技術領域者所了解。其用意為從 100% 考量在工業等級或商業等級狀況一般會發生一些合理的變異。

【0079】術語「耗盡」或「減少」意同比原有少。例如從流移除可觀部分之材料會產生該材料實質上耗盡之材料耗盡流。反之，術語「富含」或「增加」意同比原有多。

【0080】在此使用的術語「共聚物」指包含由二種或以上的共聚單體之共聚合生成的共聚合單元之聚合物。關於此點，共聚物可在此參考其組成共聚單體或其組成共聚單體之量而說明，例如「包含乙酸乙酯及 15 莫耳百分比之共聚單體之共聚物」或類似敘述。此敘述可被視為非正式，因為其未指明作為共聚合單元之共聚單

體；因為其不包括該共聚物之習知命名法，例如國際純粹與應用化學聯合會(IUPAC)命名法；因為其未使用方法界定產物專門名詞；或其他原因。然而，在此使用參考其組成共聚單體之共聚物敘述表示該共聚物含有指定共聚單體之共聚合單元(若有指定則為指定量)。必然地，共聚物並非含有特定量之特定共聚單體的反應混合物之產物，除非在限制情況中明確陳述應為如此。

【0081】術語「單元」指單元操作。當揭述有超過一個「單元」時，這些單元係以平行方式操作，除非另有所述。然而依內文而定，單一「單元」可包含超過一個串聯或平行單元。例如熱處理單元可包含第一冷卻單元，繼而串聯第二冷卻單元。

【0082】在此使用的術語「自由流動」粒子(或黏聚物或種子)表示粒子實際上不進一步黏聚(例如實際上不進一步凝集、結塊、或聚集)，如所屬技術領域者所了解。自由流動粒子未必為「乾燥」，但是希望粒子的水分含量為實質上內部含有，使得有表面水分最少(或無)。

【0083】術語「固體含量」指從水性塗布組成物移除水後殘留的材料。

【0084】為了方便，許多本發明之元件被分別討論，可提供選項表列，及數值可以範圍表示；然而為了本發明之目的，其不應視為本發明之範圍之限制，或支持本發明之任何請求項之任何此種分別組件、表列項目、或範圍之任何組合。除非另有所述，否則本發明之各個可行組合均應出於各種目的而視為明確揭示。

【0085】雖然類似或等同在此揭述的方法及材料可用於實行或測試本發明，但在此揭述合適的方法及材料。該材料、方法、及實例因此僅為例證性，且除了特定地敘述，否則不意圖為限制性。

[聚乙醇醇共聚物]

【0086】聚乙醇醇同元聚合物及共聚物為普通的已知聚合物，且為了各種最終用途而以許多種形式一般市售。

【0087】聚乙醇醇無法容易地直接由乙醇醇製造。而是聚乙醇醇係藉由聚合乙酸乙烯酯(與選用共聚單體)產生聚乙酸乙烯酯，然後將乙酸基水解成程度不同的羥基，而以商業規模製造。已知許多種不同的水解方法且可用於此目的。

【0088】適合用於本發明之聚乙醇醇可歸類為二個一般類別：

【0089】(1)乙酸乙烯酯與乙烯作為共聚單體之水解共聚物，其中該共聚物具有(a)乙烯含量按單體總莫耳數計為約 0.1 莫耳百分比至約 15 莫耳百分比，(b)約 300 至約 3000 之黏度平均聚合程度，及(c)約 85 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度；及

【0090】(2)乙酸乙烯酯與一種或以上的指定不飽和酸作為共聚單體之水解共聚物，其中該共聚物具有(i)按單體總莫耳數計為約 0.1 莫耳百分比至約 15 莫耳百分比之不飽和酸含量，(ii)約 300 至約 3000 之黏度平均聚合程度，及(iii)約 70 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度。

〈聚乙醇醇共聚物(1)〉

【0091】聚乙醇醇共聚物(1)為水解的乙酸乙烯酯/乙烯共聚物，其較為疏水性(相較於水解程度及聚合程度類似的聚乙醇醇同元聚合物)但有一些溫水(35°C)溶解度特徵。

【0092】聚乙醇醇共聚物(1)之聚乙酸乙烯酯共聚物原料一般由乙酸乙烯酯單體與少量乙烯作為共聚單體在聚合觸媒存在下的自由基聚合製造。

【0093】常用於商業乙酸乙烯酯聚合之溶劑為甲醇。該聚合一般在 10°C 至 80°C 之溫度範圍進行。已知聚合範圍下限產生性質改良的產物。乙酸乙烯酯轉化百分比可為廣大的範圍。雖然已發現 20% 至 100% 之轉化範圍為令人滿意的，但商業上較佳為至少約 30% 之轉化率。

【0094】聚乙酸乙烯酯共聚物(及生成的聚乙烯醇共聚物(1))之乙烯含量按單體總莫耳數計為從約 0.1 莫耳百分比、或從約 0.5 莫耳百分比、或從約 1.0 莫耳百分比、或從約 2.5 莫耳百分比，至約 15 莫耳百分比、或至約 10 莫耳百分比、或至約 8 莫耳百分比。

【0095】聚乙酸乙烯酯共聚物(及生成的聚乙烯醇共聚物(1))之黏度平均聚合程度為從約 300、或從約 500、或從約 700，至約 3000、或至約至 2000。聚乙烯醇共聚物之黏度平均聚合程度為依照 JIS K6726 (1994) 測量之值。特定而言，將聚乙烯醇共聚物再皂化到 99.5 莫耳百分比或以上之水解程度及純化，然後可使用下式(I)由其在 30°C 水中測量的固有黏度 $[\eta]$ (升/克)計算其黏度平均聚合程度：

【0096】

$$P = ([\eta] \times 10000 / 8.29)^{(1/0.62)} \quad (I)$$

【0097】聚乙酸乙烯酯經由所屬技術領域者熟知的水解或醇解程序被轉化成聚乙烯醇。在此程序中，將聚乙酸乙烯酯以鹼觸媒(如氫氧化鈉或甲醇鈉)接觸。此反應的主產物為聚乙烯醇及乙酸甲酯。

【0098】對於聚乙烯醇共聚物(1)，水解程度為從約 85 莫耳百分比、或從約 90 莫耳百分比、或從約 97 莫耳百分比，至 100 莫

耳百分比(最大)之範圍。水解程度可依照 JIS K6726 (1994) 測量。

〈聚乙烯醇共聚物(2)〉

【0099】聚乙烯醇共聚物(2)為水解的酸官能基聚乙酸乙烯酯共聚物。

【0100】聚乙酸乙烯酯共聚物原料一般由乙酸乙烯酯單體與一種或以上的「酸官能基」共聚單體在聚合觸媒存在下的自由基聚合製造。常用於商業乙酸乙烯酯聚合之溶劑為甲醇。該聚合一般在 10°C 至 80°C 之溫度範圍進行。已知聚合範圍下限產生性質改良的產物。乙酸乙烯酯轉化百分比可為廣大的範圍。雖然已發現 20% 至 100% 之轉化範圍為令人滿意的，但商業上較佳為至少約 30% 之轉化率。

【0101】該「酸官能基」共聚單體為一種或以上的(i)單羧酸不飽和酸，(ii)二羧酸不飽和酸，(iii) (i)之烷酯，(iv) (ii)之烷酯，(v) (i)之鹼金屬鹽，(vi) (ii)之鹼金屬鹽，(vii) (i)之鹼土金屬鹽，(viii) (ii)之鹼土金屬鹽，(ix) (i)之酐，及(x) (ii)之酐。

【0102】此共聚單體之一些實例包括甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸 2-羥乙酯、羥基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、順丁烯二酸、順丁烯二酸一甲酯、順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酐、伊康酸、伊康酸一甲酯、伊康酸二甲酯、與伊康酐。

【0103】較佳為丙烯酸及甲基丙烯酸低碳烷酯(C1-C8 或 C1-C4)。此共聚單體之非限制實例為丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙

烯酸異丁酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸乙基己酯等。較佳共聚單體包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、及其混合物，尤其是丙烯酸甲酯。

【0104】聚乙酸乙烯酯共聚物(及生成的聚乙烯醇共聚物(2))之共聚單體含量為從約 0.1 莫耳百分比、或約 0.5 莫耳百分比、或約 1 莫耳百分比，至約 15 莫耳百分比、或至約 10 莫耳百分比、或至約 8 莫耳百分比。在丙烯酸甲酯的情形，該量按單體總莫耳數計一般為約 10 莫耳百分比以下。在甲基丙烯酸甲酯的情形，該量按單體總莫耳數計一般為約 5 莫耳百分比以下。

【0105】聚乙酸乙烯酯共聚物(及生成的聚乙烯醇共聚物(2))之黏度平均聚合程度為從約 300、或從約 500、或從約 700，至約 3000、或至約至 2000。如上所述，聚乙烯醇共聚物之黏度平均聚合程度為依照 JIS K6726 (1994)測量之值。

【0106】聚乙酸乙烯酯經由所屬技術領域者熟知的水解或醇解程序被轉化成聚乙烯醇。在此程序中，將聚乙酸乙烯酯與鹼觸媒(如氫氧化鈉或甲醇鈉)接觸。此反應的主產物為聚乙烯醇及乙酸甲酯。

【0107】生成的聚乙烯醇當然具有與聚乙酸乙烯酯原料實質上相同的單體組成及聚合程度。

【0108】聚乙烯醇共聚物(2)之水解程度應為從約 70 莫耳百分比、或從約 75 莫耳百分比、或從約 85 莫耳百分比、或從約 93 莫耳百分比、或從約 95 莫耳百分比、或從約 98 莫耳百分比、或從約 99 莫耳百分比，至 100 莫耳百分比(最大)。水解程度可依照 JIS K6726 (1994)測量。

【0109】對於冷水溶解度良好的聚乙烯醇共聚物(2)，其希望使用如 US2019/0055326A1 號專利所揭述的漿體醇解程序將聚乙酸乙烯酯共聚物水解成聚乙烯醇共聚物(2)，因為所揭述的漿體醇解程序生成冷水(20°C)溶解度合適的聚乙烯醇共聚物。此程序製造具有以上納入揭示所揭述的「似爆米花」形態之聚乙烯醇共聚物黏聚物粒子。

【0110】如以上納入揭示所揭述，合適的聚乙烯醇可藉漿體醇解程序製造，其中聚乙烯醇係得自聚乙酸乙烯酯且在甲醇及乙酸甲酯溶劑系統中的漿體回收。此程序希望為連續性。該漿體醇解程序為所屬技術領域者所熟知，如 US2734048 號專利所揭示，但是如先前納入的 US2019/0055326A1 號專利所討論及如以下討論而修改。

【0111】在一具體實施例中，將一般為約 30 重量百分比至約 60 重量百分比之聚乙酸乙烯酯共聚物在甲醇中的第一溶液、及稀釋甲醇鈉醇解觸媒在甲醇中的第二溶液，連續進料到醇解單元，其中進行反應而製造經醇解聚乙酸乙烯酯(聚乙烯醇)與乙酸甲酯之第一漿體。

【0112】觸媒量一般按反應混合物重量計為約 0.2 重量百分比至約 0.5 重量百分比之範圍。

【0113】醇解單元中的醇解反應溫度一般為從約 58°C、或從約 64°C，至約 70°C、或至約 68°C。醇解單元內的壓力為比大氣壓力稍低至比大氣壓力稍高之範圍，但是一般為比大氣壓力稍高。

【0114】醇解單元含有攪動裝置，使得醇解至少部分在攪動條件下進行。此攪動裝置為所屬技術領域者所熟知。

【0115】當醇解達到約 40-50%時，聚合物部分沈澱。該不溶物質為與甲醇溶劑化合的聚合物分子凝膠之形式。因溶解度隨進一步醇解而降低，故凝膠變硬且開始排斥附帶的溶劑分子。當醇解結束時，聚合物及溶劑相互不溶。如果使此凝膠靜置不擾動，則醇解持續及得到巨大無法加工形式的產物。然而，如果將凝膠在大於約 40%醇解之範圍期間機械性加工(攪動)，則聚合物瓦解成不溶於醇之細微分割固體。崩解的凝膠捕獲來自先前醇解循環之細粒且黏附，而製造所欲的「爆米花球」形態之聚乙烯醇。

【0116】在一具體實施例中，該醇解單元係由一級醇容器組成，其中反應持續而製造部分醇解聚乙酸乙烯醇之漿體。來自一級醇容器之漿體溢流到攪動保持容器，其提供額外的停留時間而完成醇解反應。來自攪動保持容器之漿體然後被泵經一個或以上的完成單元以反應短路聚乙酸乙烯酯，如此確保將轉化率提高到所欲結束的 99.5%或以上。

【0117】較佳轉化率為以上敘述的水解程度。

【0118】生成的第一聚乙烯醇漿體然後可視情況連同酸被進料到中和單元，以將小於主要部分(小於 50 當量百分比)、或小於 25 當量百分比、或小於 10 當量百分比、或小於 5 當量百分比之任何過量鹼觸媒中和，及產生第二漿體。一般而言，使用的酸為乙酸。進入中和單元的溫度比醇解單元中稍低，通常在約 53°C至約 60°C之範圍，且一般在約 55°C至約 58°C之範圍。中和單元中的壓力條件一般類似醇解單元中。

【0119】若有中和單元則可用以控制生成第二漿體之 pH。

【0120】其希望無中和單元(若有則繞道，或有但實質上無酸進料，或有但無酸進料)，及過量鹼觸媒實質上未被中和(或未被中和)且殘留在第一漿體中。

【0121】在一具體實施例中，然後將由中和單元生成的第二漿體(若有，或若無則為第一漿體)進料到選用的熱處理單元。在熱處理單元中將第一漿體的溫度或第二漿體(若有)的溫度降到低於進入熱處理單元的溫度。依最終聚乙烯醇共聚物粒子之所欲形態而定，溫度可被降到低於 50°C、或低於 40°C、或低於 35°C、或低於 30°C、或低於 25°C、或低於周圍條件，且較低溫度造成較多的非晶形及較低的結晶含量。

【0122】該熱處理單元可為溫和加熱，或未加熱，或甚至主動冷卻的保持槽，使得在入口與出口之間降低漿體溫度。

【0123】在一具體實施例中無該熱處理單元。

【0124】在一具體實施例中，該經熱處理漿體或第二漿體(若無或未使用熱處理單元)或第一漿體(若熱處理單元及中和單元均無或均未使用)被進料到固-液分離單元，在此將聚乙烯醇從漿體分離而產生聚乙烯醇濕塊及分離液體。固-液分離單元可為離心及/或過濾裝置或其他習知的固-液分離裝置。

【0125】在一替代具體實施例中，該熱處理單元及固-液分離單元可結合成為單一單元操作，漿體及固體在此的停留時間足以將第二漿體的溫度降到所欲程度。

【0126】在一具體實施例中，該程序進一步包含清洗聚乙烯醇濕塊而製造純化聚乙烯醇濕塊的步驟，然後對其進行乾燥步驟。生成的聚乙烯醇濕塊可視情況藉由將濕塊進料到清洗單元中而純化，在此將其一般以新加或再生甲醇流接觸以移除灰分及其他污染物，而產生純化聚乙烯醇濕塊。

【0127】為了產生最終的粒狀黏聚聚乙烯醇粒子，將離心後的純化聚乙烯醇濕塊或若無或未使用清洗單元的濕塊進料到乾燥單

元，在此將其經方便裝置乾燥而移除充分的殘留液體含量，使得可回收生成的粒狀黏聚聚乙炔醇共聚物粒子，較佳為成為自由流動粉末。

【0128】由以上漿體醇解程序製造的聚乙炔醇共聚物黏聚粒子之D(90)粒度為從約 1 微米、或從約 10 微米，至約 1000 微米、或至約 400 微米之範圍。

【0129】由以上漿體醇解程序製造的聚乙炔醇共聚物黏聚粒子之體密度較佳為 0.55 克/立方公分或以下，且更佳為約 0.50 克/立方公分或以下。

【0130】額外的程序細節可參考先前納入的US2019/0055326A1 號專利、以及 US2734048、US3497487、US3654247 號專利而得，且為所屬技術領域者之一般知識。

[農藥]

【0131】該種子塗布組成物進一步包含一種或以上的疏水性農藥。在本發明之內文中，「農藥」係廣義地用以指稱如殺蟲劑、殺真菌劑、殺線蟲劑、及類似材料之對種子防止或減少來自活有機體的損害之試劑。

【0132】在本發明之內文中，「疏水性」農藥添加劑為本身在水中不為可溶性或安定分散性者(例如未使用界面活性劑)。

【0133】此疏水性農藥為所屬技術領域者所熟知，且通常為市售。

【0134】合適的殺真菌劑之實例包括百克敏(pyraclostrobin)、氟克殺(fluxapyroxad)、種菌唑(ipconazole)、三氟敏(triflozystrobin)、滅達樂(metalaxyl)(metalaxyl 265 ST)、護汰寧(fludioxonil)(fludioxonil 4L ST)、涕必靈(thiabendazole)(thiabendazole 4L ST)、靈菌唑

(itriticonazole)、益達胺(imidacloprid)、七氟菊酯(tefluthrin)、及其組合。

【0135】合適的殺蟲劑之實例包括可尼丁(clothianidin)、益達胺(imidacloprid)、SENATOR® 600 ST (Nufarm US)、七氟菊酯(tefluthrin)、托福松(terbufos)、賽滅寧(cypermethrin)、硫敵克(thiodicarb)、靈丹(lindane)、氟線威(furathiocarb)、歐殺松(acephate)、及其組合。

【0136】依照此農藥製造者推薦的劑量，疏水性農藥一般以少量(得到所欲農藥效果之「有效量」)使用。

[水性塗布組成物]

【0137】該水性塗布組成物包含水作為主要載劑介質。

【0138】聚乙烯醇共聚物以按塗布組成物總重量計為從約 0.5 重量百分比、或從約 1.0 重量百分比、或從約 2.0 重量百分比，至約 10 重量百分比、或至約 8 重量百分比、或至約 6 重量百分比之量，用於該水性塗布組成物。

【0139】依上述選用成分而定，本發明水性塗布組成物之固體含量按水性塗布組成物總重量計一般為從約 1 重量百分比、或從約 2 重量百分比、或從約 5 重量百分比，至約 25 重量百分比、或至約 20 重量百分比之範圍。

【0140】該水性塗布組成物亦可如可以水稀釋而施加於種子之濃縮物而提供。

【0141】依聚乙烯醇共聚物及其他選用成分而定，該水性塗布組成物可為溶液、分散液、乳液、或懸浮液之形式，所屬技術領域者了解這些術語。例如一些成分可在溶液中，而其他可被分散、乳化及/或懸浮。在此情形，該水性塗布組成物之成分應在施加之

前被實質上均勻分布在水性塗料中。因此，該水性塗布組成物希望應為安定溶液、乳液及/或懸浮液，或其中成分易經由習知手段(如有或無溫和加熱而攪動)被均勻分布之溶液、乳液、分散液及/或懸浮液。

[選用成分]

【0142】其他對聚乙炔醇相容的聚合物，如聚乙炔基吡咯啉酮、澱粉、及高分子量聚乙二醇，可被摻合聚乙炔醇以強化塗料性質。塑化劑、滑石、顏料、及去膠黏劑可視情況被加入該種子塗料溶液、乳液、或懸浮液。

[施加水性塗布組成物]

【0143】將水性塗布組成物施加於種子之方法為所屬技術領域者所熟知。習知方法包括例如混合、噴灑、或其組合。市售各種利用各種塗布技術之塗布機器，如轉動式塗布機、筒式塗布機、及流體化床。種子可經由分批或連續塗布程序塗布。

【0144】其希望種子經塗布組成物之膜實質上均勻塗布。

[經塗布種子]

【0145】欲使用在此所述的種子塗布組成物處理之種子包括例如小麥、大麥、黑麥、燕麥、稻米、高粱、蘋果、梨子、梅子、水蜜桃、杏仁、櫻桃、草莓、覆盆子、黑莓、甜菜、飼用甜菜、豆類、扁豆、豌豆、黃豆、油菜、芥菜、嬰粟、橄欖、向日葵、椰子、蓖麻油植物、可可豆、菜瓜、小黃瓜、香瓜、棉花、亞麻、大麻、黃麻、柳橙類、檸檬、葡萄柚、柑橘、菠菜、萵苣、蘆筍、高麗菜、蘿蔔、洋蔥、番茄、馬鈴薯、辣椒、酪梨、花、灌木、闊葉樹、針葉樹、黃豆、豆類、番茄、甜椒、馬鈴薯、玉米、洋蔥、球莖類、稻米、高粱、玉蜀黍、煙草、堅果類、咖啡、及甘蔗。

[實施例]

【0146】本發明由以下的指定實施例而更為了解聚合物的性質。然而應了解，這些實施例絕不視為限制本發明之一般範圍。

【0147】CPVOH#1 為部分水解(87-89 莫耳百分比)、中黏度(20.5-24.5 mPa•s)聚乙烯醇同元聚合物，由 Kuraray Co., Ltd.(東京，日本)以商標代號“KURARAY POVAL™ 22-88”市售。

【0148】CPVOH#2 為部分水解(86.5-90 莫耳百分比)、低黏度(4.6-5.4 mPa•s)聚乙烯醇同元聚合物，由 Kuraray Co., Ltd.(東京，日本)以商標代號“KURARAY POVAL™ 5-88”市售。

【0149】PVOH 1-1 為高水解(98.2 莫耳百分比)、中黏度平均聚合程度(1550)，且乙烯含量為 4.1 莫耳百分比之乙烯-乙醇共聚物，其係將乙烯與乙酸乙烯酯的共聚物水解而得。

【0150】PVOH 2-1 為高水解(99.5 莫耳百分比)、中黏度平均聚合程度(1440)，且丙烯酸甲酯含量為 5.1 莫耳百分比之丙烯酸甲酯-乙醇共聚物，其係將丙烯酸甲酯與乙酸乙烯酯的共聚物水解而得。

[實施例 1：大豆種子之處理]

【0151】依照表 2 製備種子塗布調配物。將黃豆種子以 Acceleron®包(Monsanto Company，其含有滅達樂、百克敏、益達胺、與氟克殺)、Color Coat Red、及水處理，以達到 Acceleron®包比率為 5.8 液體盎司/英擔。

表 2

樣品(液體盎司比率)	漿體		毫升/磅
對照(無 PVOH)	Acceleron®包	5.8	20.5807
	水	4.2	14.9033
	總共	10.0	35.4800
塗料配方#1	Acceleron®包	5.8	20.5807
	PVOH	0.75	2.6613
	水	4.2	12.2420
	總共	10.75	35.4840
塗料配方#2	Acceleron®包	5.8	20.5807
	PVOH	2.25	7.9839
	水	1.95	6.9194
	總共	10.0	35.484
對 2400 克之種子施加 15.64 毫升之漿體(106%) 覆蓋量為 16.5828 毫升			

【0152】除塵步驟：將乾燥的經處理黃豆種子在封閉系統中在真空下滾動。在全部容器維持氣流，將其通過篩網過濾。將過濾器上的粉塵量稱重，且結果示於以下表 3。

表 3

PVOH	塗料配方	粉塵平均克數/100,000 個種子
對照	對照(無 PVOH)	0.0130
PVOH 1-1	#1	0.0069
PVOH 1-1	#2	0.0060
CPVOH #1	#1	0.0078
CPVOH #2	#1	0.0190
PVOH 2-1	#1	0.0060

【0153】其可見到第(1)及(2)型 PVOH 均顯示，產生的粉塵量比對照(無 PVOH)或具有標準聚乙烯醇同元聚合物(CPVOH)之塗料低。

【0154】*溫暖發芽*：此試驗用以測定未處理種子及接受處理之種子的最大發芽可能性。將重複 4 份 100 顆種子栽種在濕皺纖維素紙上，並在 25°C 烤箱中放置 7 日，然後依照 AOSA 規則評估幼苗為「正常」、「異常」、或「死亡」。將「正常」發芽百分比測定為在測試期間內發芽之種子的平均數減去任何「異常」或「死亡」種子，除以原始種子總數乘以 100。結果示於以下表 4。

表 4

PVOH	塗料	正常	異常	死亡
無	對照	95	4	0
PVOH 1-1	塗料#1	96	4	0
PVOH 1-1	塗料#2	95	4	1

【0155】因為溫暖發芽試驗代表理想及寬鬆發芽條件，結果顯示本發明之塗布組成物在理想條件下對發芽率無有害影響。因此這些結果顯示，本發明之塗布組成物不損害或減少種子發芽，其為決定有用的種子塗料所需的。

【0156】*冷發芽測試*：此測試係設計以測量種子在高土壤水分、低土壤溫度、及微生物活性引起的不利條件下發芽的能力。將重複 4 份 100 顆種子栽種在濕皺纖維素紙上且以砂覆蓋。將覆蓋盤在 10°C 安置 7 日及移到 25°C 歷時 4 日，然後依照 AOSA 規則考量活力評估幼苗為「正常」。將「正常」發芽百分比測定為在測試期間內發芽之種子的平均數減去任何「異常」或「死亡」種子，除以原始種子總數乘以 100。結果示於以下表 5。

表 5

PVOH	塗料	正常
無	對照	78
PVOH 1-1	塗料#1	84
PVOH 1-1	塗料#2	87

【0157】冷發芽測試的結果顯示，塗有本發明塗布組成物之種子之發芽率百分比有顯著的改良。

【0158】*加速老化測試*：加速老化測試估計大批倉儲種子的留存可能性。將種子稱重且置於水套槽中，在 43°C 及高濕度維持 72 小時。將重複 4 份 100 顆種子栽種在濕皺纖維素紙上且以砂覆蓋。將栽種的覆蓋盤在 25°C 安置 7 日，然後依照 AOSA 規則評估正常幼苗。將「正常」發芽百分比測定為在測試期間內發芽之種子的平均數減去任何「異常」或「死亡」種子，除以原始種子總數乘以 100。結果示於以下表 6。

表 6

PVOH	塗料	正常
無	對照	71
PVOH 1-1	塗料#1	70
PVOH 1-1	塗料#2	79

【0159】加速老化結果顯示，經塗布種子相對對照為至少無材料降解。因此這些結果顯示，相較於對照種子，本發明之塗布組成物不損害或減少種子發芽，其為決定有用的種子塗料所需的。

【0160】*流動力*：測量黃豆乾流量為 1200 克(重複 4 份 300 克)種子在 56% 相對濕度及 25°C 流動通過漏斗所花的時間。對黃豆添加塗料趨於將種子流量大為減緩，其不為所利特性。如表 7 所示，相較於對照種子，使用本發明之塗布組成物的流速降低少於 1 秒，其仍和未處理種子一樣快地有效流動。

【0161】當在進料斗收集離開塗布機之種子且被迎面而來的種子緊壓時發生種子架橋。如此於設備阻塞、勞力、及時間方面，對種子處理設施為一挑戰。如表 7 所示，使用本發明之塗布組成物顯示無架橋的趨勢。

表 7

PVOH	塗料	平均	備註
無	對照	2.20	未觀察到架橋
PVOH 1-1	塗料#1	2.41	未觀察到架橋
PVOH 1-1	塗料#2	2.23	未觀察到架橋

【0162】栽種力：其發現正確的栽種距離應為種子之間的栽種距離為目標距離之 $\pm 25\%$ 。評估應栽種單一種子的預期目標：若找不到單一種子，則將其計為一遺失目標(計算)，及若找不到連續二或三個目標，則將其計為多遺失目標。每次測試使用的種子數為 1000。表 8 顯示，依照本發明處理之種子的栽種力優於對照。顯然單一目標或完全遺失目標中的栽種率增加，及減少種子雙置發生率，可讓植物更均勻地直立，其有助於優化生長條件且最終增加每單位栽種面積的產率。

表 8

PVOH	塗料	跳數	雙置	錯置	每英畝損失
無	對照	1	1	0	3
PVOH 1-1	塗料#1	0	0	0	0
PVOH 1-1	塗料#2	0	0	0	0

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種塗布組成物，其包含聚乙烯醇聚合物黏合劑與疏水性農藥添加劑在水性介質中之溶液、分散液、乳液、或懸浮液，其中：

(1)該聚乙烯醇選自由以下組成的群組：

(A)乙酸乙烯酯與乙烯作為共聚單體之水解共聚物，其具有

- (a) 按單體總莫耳數計為 0.1 莫耳百分比至 15 莫耳百分比之乙烯含量，
- (b) 300 至 3000 之黏度平均聚合程度，及
- (c) 85 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度；及

(B)乙酸乙烯酯與一種或以上的不飽和酸作為共聚單體之水解共聚物，其中：

- (a) 該不飽和酸選自由以下組成的群組：
 - (i) 單羧酸不飽和酸，
 - (ii) 二羧酸不飽和酸，
 - (iii) (i)之烷酯，
 - (iv) (ii)之烷酯，
 - (v) (i)之鹼金屬鹽，
 - (vi) (ii)之鹼金屬鹽，
 - (vii) (i)之鹼土金屬鹽，
 - (viii) (ii)之鹼土金屬鹽，

(ix) (i)之酐，及(x)(ii)之酐，

(b) 該共聚物具有：

(i) 按單體總莫耳數計為 0.1 莫耳百分比至 15 莫耳百分比之不飽和酸含量，

(ii) 300 至 3000 之黏度平均聚合程度，及

(iii) 70 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度；及

(2)該塗布組成物包含按塗布組成物總重量計為 0.5 重量百分比至 10 重量百分比之聚乙炔醇。

【第 2 項】如請求項 1 之塗布組成物，其中該塗布組成物包含至少一種選自由殺真菌劑、殺蟲劑、與殺線蟲劑組成的群組之疏水性農藥添加劑。

【第 3 項】如請求項 1 之塗布組成物，其中該聚乙炔醇為(A)。

【第 4 項】如請求項 2 之塗布組成物，其中該聚乙炔醇為(A)。

【第 5 項】如請求項 1 之塗布組成物，其中該聚乙炔醇為(B)。

【第 6 項】如請求項 5 之塗布組成物，其中聚乙炔醇(B)之冷水溶解度(CWS, 20°C)為 50 重量百分比或以上。

【第 7 項】如請求項 2 之塗布組成物，其中該聚乙炔醇為(B)。

【第 8 項】如請求項 7 之塗布組成物，其中聚乙炔醇(B)之冷水溶解度(CWS, 20°C)為 50 重量百分比或以上。

【第 9 項】一種用於封包種子的膜，該膜包含疏水性農藥添加劑及經選自由以下組成的群組之聚乙炔醇：

(A) 乙炔乙炔酯與乙炔作為共聚單體之水解共聚物，其具有：

(a) 按單體總莫耳數計為 0.1 莫耳百分比至 15 莫耳百分比之乙炔含量，

(b) 300 至 3000 之黏度平均聚合程度，及

(c) 85 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度；及

(B) 乙炔乙炔酯與一種或以上的不飽和酸作為共聚單體之水解共聚物，其中：

(a) 該不飽和酸選自由以下組成的群組：

(i) 單羧酸不飽和酸，

(ii) 二羧酸不飽和酸，

(iii) (i) 之烷酯，

(iv) (ii) 之烷酯，

(v) (i) 之鹼金屬鹽，

(vi) (ii) 之鹼金屬鹽，

(vii) (i) 之鹼土金屬鹽，

(viii) (ii) 之鹼土金屬鹽，

(ix) (i) 之酐，及

(x) (ii) 之酐，及

(b) 該共聚物具有：

(i) 按單體總莫耳數計為 0.1 莫耳百分比至 15 莫耳百分比之不飽和酸含量，

(ii) 300 至 3000 之黏度平均聚合程度，及

- (iii) 70 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度。

【第 10 項】如請求項 9 之膜，其係將塗布組成物施加於種子，及將如此施加的塗料乾燥而得到，其中該塗布組成物包含聚乙烯醇聚合物黏合劑及疏水性農藥添加劑在水性介質中之溶液、分散液、乳液、或懸浮液，其中：

(1)該聚乙烯醇選自由以下組成的群組：

(A)乙酸乙烯酯與乙烯作為共聚單體之水解共聚物，其具有：

- (a) 按單體總莫耳數計為 0.1 莫耳百分比至 15 莫耳百分比之乙烯含量，
- (b) 300 至 3000 之黏度平均聚合程度，及
- (c) 85 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度；及

(B)乙酸乙烯酯與一種或以上的不飽和酸作為共聚單體之水解共聚物，其中：

(a)該不飽和酸選自由以下組成的群組：

- (i) 單羧酸不飽和酸，
- (ii) 二羧酸不飽和酸，
- (iii) (i)之烷酯，
- (iv) (ii)之烷酯，
- (v) (i)之鹼金屬鹽，
- (vi) (ii)之鹼金屬鹽，
- (vii) (i)之鹼土金屬鹽，

(viii) (ii)之鹼土金屬鹽，

(ix) (i)之酞，及(x) (ii)之酞，

(b)該共聚物具有：

(i) 按單體總莫耳數計為 0.1 莫耳百分比至 15 莫耳百分比之不飽和酸含量，

(ii) 300 至 3000 之黏度平均聚合程度，及

(iii) 70 莫耳百分比至 100 莫耳百分比之水解程度；及

(2)該塗布組成物包含按塗布組成物總重量計為 0.5 重量百分比至 10 重量百分比之聚乙烯醇。