



(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 I531598 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：100119777

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 07 日

(51) Int. Cl. : C08J3/16 (2006.01)

A01N27/00 (2006.01)

C08K5/01 (2006.01)

(30) 優先權：2010/06/07 美國

61/352,252

(71) 申請人：先正達合夥公司 (瑞士) SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (CH)

瑞士

(72) 發明人：佛勒 傑佛瑞 大衛 FOWLER, JEFFREY DAVID (US) ; 金世鐘 KIM, SEJONG

(KR)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

(56) 參考文獻：

TW 200906298A

CN 101636446A

審查人員：陳怡靜

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 45 頁

(54) 名稱

環丙烯組成物

CYCLOPROPENE COMPOSITIONS

(57) 摘要

本發明提供穩定化的液體環丙烯組成物，其包含可流動非水性分散液濃縮物，該濃縮物包含 a) 連續的實質上與水不混溶的液相和 b) 分散的固相，該固相包含由可聚合的熱固性樹脂製備的固化聚合物顆粒，該顆粒包含至少一種環丙烯錯合物，可選擇地含有非多孔性微粒礦物，以及可選擇地含有非可交聯移動性化學物質分佈於該顆粒中，其中該顆粒外表面包含膠狀固體物質。本發明的組成物可直接地或經稀釋後用於對抗有害生物或作為植物生長調節劑。

Stabilized liquid cyclopropene compositions are provided which comprise flowable, non-aqueous dispersion concentrates comprising a) a continuous substantially water-immiscible liquid phase and b) a dispersed solid phase comprising cured polymer particles prepared from a polymerizable thermoset resin which particles contain at least one cyclopropene complex, optionally a non-porous particulate mineral, and optionally a non-cross-linkable mobile chemical distributed therein, and wherein the outside surfaces of the particles comprise a colloidal solid material. The compositions of the invention can be used directly or with dilution to combat pests or as plant growth regulators.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100119777

※ 申請日：100.6.7

※IPC 分類：C08J 3/16 (2006.01)

A01N 27/00 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

環丙烯組成物

CYCLOPROPENE COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

本發明提供穩定化的液體環丙烯組成物，其包含可流動非水性分散液濃縮物，該濃縮物包含 a)連續的實質上與水不混溶的液相和 b)分散的固相，該固相包含由可聚合的熱固性樹脂製備的固化聚合物顆粒，該顆粒包含至少一種環丙烯錯合物，可選擇地含有非多孔性微粒礦物，以及可選擇地含有非可交聯移動性化學物質分佈於該顆粒中，其中該顆粒外表面包含膠狀固體物質。本發明的組成物可直接地或經稀釋後用於對抗有害生物或作為植物生長調節劑。

三、英文發明摘要：

Stabilized liquid cyclopropene compositions are provided which comprise flowable, non-aqueous dispersion concentrates comprising a) a continuous substantially water-immiscible liquid phase and b) a dispersed solid phase comprising cured polymer particles prepared from a

polymerizable thermoset resin which particles contain at least one cyclopropene complex, optionally a non-porous particulate mineral, and optionally a non-cross-linkable mobile chemical distributed therein, and wherein the outside surfaces of the particles comprise a colloidal solid material. The compositions of the invention can be used directly or with dilution to combat pests or as plant growth regulators.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於調節植物生長的環丙烯組成物、該組成物的製備以及用此等組成物調節植物生長的方法。

【先前技術】

眾所周知，乙烯與植物衰老和植物壓力反應有關。因此，抑制或調節乙烯產生或控制乙烯在植物中的作用的植物生長調節劑(PGR)已經開發以嘗試改善農作物的經濟產量。

在實際應用中，此等 PGR 可通過包括不同調配物的各種方法施用於植物。在此等各種各樣的方法之中，最常用的方法是使用液體組成物和乾燥組成物。想用的特別調配物以及在植物生長生理學上產生的效果取決大大取決於所使用的 PGR、欲處理的植物物種、環境條件、地理區域以及處理當時該區域的氣候。

某些障礙使得一些 PGR 的實際使用在某些情況下不切實際。例如，一類乙烯抑制劑 PGR 是主要為氣態小分子的環丙烯。此種環丙烯 PGR 的其中一個例子是 1-甲基環丙烯(1-MCP)，其往往以與分子包埋劑形成錯合物的形式應用，作為更為便利的儲存、運輸和投遞該 1-MCP 於目標植物或土壤的方式。此類 1-MCP 錯合物與水之間的接觸會快速將 1-MCP 氣體從該錯合物釋放，以完成該 PGR 向該目標的投遞。

當含有 1-MCP 錯合物的濃縮調配物的使用者希望將該調配物在水中稀釋（例如在噴霧箱中）以形成水性噴霧組成物時產生了挑戰。此種水性農用化學品噴霧組成物廣泛應用於農業中，但是其等在 1-MCP 的表現有時會受到 1-MCP 錯合物在噴霧箱中暴露至水時的降解傾向的限制。此會導致效能降低，並且在噴霧箱的頂部空間積累不可接受量的 1-MCP 氣體。

此外，由於作物保護劑供應鏈相對複雜，此種含有濃縮物的 1-MCP 錯合物可能被長時期儲存，並且在其儲存及船運期間可能經受強烈的溫度變化、高剪切、重複的震動模式以及潮濕。由於例如水介導的降解以及穩定性問題，此種供應鏈條件會提高調配物失敗的可能性。

考慮到含有 1-MCP 錯合物的濃縮物在世界各地儲存、運送和使用之條件和特殊情形的多樣性，因此仍對於在至少某些該等條件和情形下提供穩定性優勢的 1-MCP 濃縮調配物有需求。對於以下具有高負載的濃縮調配物有進一步需求：當用水稀釋時在廣泛的田間條件下在一段時間內保持穩定，且其中終端用戶可控制 1-MCP 從濃縮物或稀釋的噴霧調配物釋放至施用部位的速率。

【發明內容】

本發明提供穩定的液體環丙烯組成物，其包含可流動的非水性分散液濃縮物，該分散液濃縮物包含 a)連續性非水性實質上與水不混溶的液相；以及 b)分散的固相，該固

相包含由可固化或可聚合樹脂製備的聚合物顆粒，其中該聚合物顆粒的外表面包含膠狀固體物質，且其中該聚合物顆粒含有至少一種環丙烯氣體與分佈於分散相中的分子包埋劑的固體錯合物。在一具體實例中，膠狀固體物質是以有效於在用來製備分散相的過程期間使樹脂處穩定處於乳液狀態的量存在於分散的固相中。在另一具體實例中，聚合物顆粒還包含非可交聯移動性化學物質，以使此化學物質從分散的固相提取出來使之呈現允許環丙烯氣體或錯合物以受控速率從分散相擴散出來的多孔狀。在另一具體實例中，該聚合物顆粒還包含非多孔性微粒礦物作為擴散屏障。本發明的環丙烯組成物可以直接地或經稀釋後使用作為 PGR。

依據本發明，發現環丙烯氣體與在非水性實質上與水不混溶液體中的分子包埋劑的固體錯合物的非水性分散液濃縮物可通過使用可固化或可聚合樹脂聚合物將環丙烯錯合物包封於聚合物基質中來製備，該聚合物基質中使用膠狀固體，從而在被用來製備分散相的過程期間使該聚合物樹脂穩定處於乳液狀態。該環丙烯錯合物能被分佈於可固化或可聚合樹脂的聚合物基質中，其以顆粒形式分散於連續的與水不混溶的液相中。其他活性成分可選擇地分散、溶解或懸浮於連續相中。環丙烯從該分散的固相釋放出來的速率可通過選擇性地在該分散相中摻入移動性非可交聯分子得以控制，其中此等分子經選擇以能與將形成微粒聚合物基質的未固化或未聚合樹脂易混合、溶於該固體聚合

物顆粒將暴露至的水或一些其他介質、且其分子大小使得當其從分散相提取出來後所形成的孔隙允許環丙烯之所欲釋放。本發明的非水性分散液濃縮物對於被包埋的環丙烯氣體具有有益的長期的保護，從而提供了在儲存、運輸以及使用方面的實用價值。本發明的分散液濃縮物還提供了控制環丙烯氣體從濃縮物或最終使用的稀釋調配物釋放至標的部位的速率的能力。

適合使用於製備分散相聚合物基質的可聚合樹脂可選自於可固化或可聚合的熱固性或熱塑性聚合物的單體、寡聚體或預聚體。

本發明進一步關於包含環丙烯氣體和分子包埋劑的包封固體錯合物的聚合物顆粒，該分子包埋劑可以均勻地或不均勻地分佈於該聚合物顆粒中也可以域之形式存在該顆粒中且其中該顆粒外表面區域包含膠狀固體物質。

用於製備聚合物基質的可固化或可聚合樹脂可經選擇以具有足夠疏水性，使得當濃縮物經稀釋於水中以形成水性噴霧溶液時，該可固化或可聚合樹脂聚合物基質的顆粒會保護分佈於其中的環丙烯錯合物免於暴露至水一段時間，其原則上取決取決於分散聚合物顆粒的大小以及聚合物基質的孔隙度和極性。在一具體實例中，環丙烯錯合物均勻地分佈於聚合物基質中，或以域的形式存在該聚合物基質或其顆粒中。本領域中熟習該項技術者可輕易決定本發明的範圍內對固相的最佳顆粒大小，其對所欲的最終應用是足夠的。本領域中熟習該項技術者也可輕易決定聚合

物基質的最佳孔隙度，其係（例如）通過選擇形成具有適當交聯密度和結晶度的合適的聚合物基質的可交聯或可聚合單體、通過將溶解和擴散出基質的移動性非可交聯分子摻入基質中、和/或通過將非多孔性微粒礦物作為擴散屏障摻入基質中。本領域熟習該項技術者也能選擇合適的單體、寡聚體或預聚體，其可與適當的疏水的以及親水的化學基團之組成物聚合成熱固性或熱塑性聚合物基質，從而最佳化該聚合物基質的極性。

本發明也包括在某一位置（例如土壤或葉片）調節植物生長的方法，其包括將該位置用根據本發明的分散液濃縮物處理或將根據本發明的濃縮物分散於水中，然後將該位置用所得到的經稀釋水性終端調配物處理。

【實施方式】

因此，在一具體實例中，本發明的非水性液體分散液濃縮物組成物包含：

a)連續的實質與水不混溶的非水性液相，其可選擇地含有至少一種農用化學活性成分；以及

b)分散的固相，其包含由可固化或可聚合的熱固性或熱塑性樹脂製備的聚合物顆粒，其中該聚合物顆粒的外表面含有膠狀固體物質，其量有效於在用來製備分散相的過程期間使樹脂穩定處於乳液狀態，以及其中該聚合物顆粒含有至少一種環丙烯氣體和分散於其中的分子包埋劑的固體錯合物。

適合用於分散固相的可固化或可聚合熱固性樹脂應被理解為包括可經不可逆地聚合或固化以形成在低於熱分解點的高溫下不會熔化或變形的聚合基質的所有分子。聚合反應可熱起始、藉由添加化學固化劑起始、或藉由適當的照射以產生自由基或離子而起始，例如藉由可見光、UV、微波或其他電磁輻射、或電子束輻射。例子包括酚醛樹脂、脲、三聚氰胺、環氧樹脂、聚酯、矽樹脂、橡膠、聚異氰酸酯、多聚胺和聚氨酯。此外，可注意生物衍生的或生物可降解的熱固性樹脂，其包括由天然物質（例如蔬菜油、大豆、木材及類似物）衍生而來的環氧樹脂或聚酯樹脂。

在一具體實例中，使用於本發明的液體農用化學品組成物的分散液濃縮物係該等使用當在室溫條件下與固化劑結合時展現緩慢固化或聚合反應的固化劑、單體、寡聚物、預聚物或其摻合物所形成者。特別合適者是該等在與固化劑混合後在室溫條件下至少 15 分鐘、更合適的是 30 分鐘、最合適的是 1 小時未展現黏度明顯提高的固化劑、單體、寡聚物、預聚物或其摻合物。

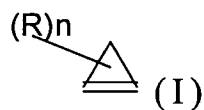
適合用於本發明的可聚合樹脂也可經選擇以具有足夠疏水性者，使得當濃縮物用水稀釋以形成水性噴霧溶液時，該固化聚合物基質的顆粒保護分佈於其中的環丙烯錯合物免於暴露至水一段時間，其原則上取決取決於分散聚合物顆粒的大小以及聚合物基質的極性和孔隙度。

本領域熟習該項技術者可輕易地決定在本發明範圍內使用足以達到所欲終端應用的固化聚合物顆粒的理想顆粒

大小。在一具體實例中，分散的固相 b) 的聚合物顆粒具有平均粒徑 1~200 微米，更特別地為平均粒徑 1~100 微米，且最特別地為平均粒徑 2~80 微米。在本發明上下文中，平均粒徑是指體積加權平均值，通常用 $D(v, 0.5)$ 表示。

在一具體實例中，適合的聚合樹脂係該等與使用於連續相中的非水性液體實質上不相混溶者。

在一具體實例中，適合的環丙烯在室溫下呈氣態，並且其選自具有式 1 結構的化合物：



其中 n 為 1~4 的數字，適合地 n 為 1~2 的數字，以及最適合地 n 為 1。可變化的 R 基團選自氫、飽和或不飽和的 C1 到 C4 烷基、羥基、鹵素、烷氧基、胺基和羧基。在一具體實例中，R 為甲基。

在一具體實例中，環丙烯氣體選自環丙烯、二甲基環丙烯以及 1-甲基環丙烯 (1-MCP)。

在一具體實例中，適合於氣態環丙烯 PGR 的分子包埋劑包括環糊精、冠醚、聚氧撐烷基、prophorine、聚矽氧烷、磷腈(phosphazene)、瓜環(cucurbituril)和沸石。在另一具體實例中，適合的分子包埋劑為 α -環糊精。

在本文中，環丙烯氣體和分子包埋劑的固體錯合物有時稱為「環丙烯錯合物」。

例如，在一種製備其中 1-MCP 被包埋於分子包埋劑中的環丙烯錯合物的方法中，將 1-MCP 氣體通入 α -環糊精的水溶液中，而錯合物首先從溶液中沉澱然後經過過濾分離。

由上述方法製得的環丙烯錯合物經分離、乾燥、然後以固體形式儲存，例如作為含有活性成分的粉末，以稍後添加至本發明的分散液濃縮物。

如上所述，在一具體實例中，環丙烯錯合物均勻分佈於藉由使熱固性或熱塑性單體、寡聚物、預聚物和/或硬化劑發生固化或聚合所形成的聚合物基質或網狀物的顆粒中。或者，環丙烯錯合物是以在此等聚合物基質或網狀物中的域的形式存在於此等顆粒中。在一具體實例中，該域為聚合物基質中的開放格子。在另一具體實例中，該域為聚合物基質中的封閉格子。

在一具體實例中，適合使用於連續相 a) 的非水性液體實質上與水不相混溶，並且該液體對分佈於分散的固相中之環丙烯錯合物的親和力必須使實質上所有環丙烯錯合物保留於分散的固相中且實質上沒有任何環丙烯錯合物遷移至連續相中。本領域熟習該項技術者會能夠清易地藉由按照任何測定物質(在此案例中為環丙烯錯合物)在分散的液相和連續的固相之間分配係數的標準測試步驟來決定特殊的水不混溶液體是否符合所討論之環丙烯錯合物的此標準。因此，在一具體實例中，分散的固相 b) 與連續相 a) 不能混溶。

適合使用於連續相 a) 的與水不混溶的非水性液體的例子包括：石油餾出物、蔬菜油、矽油、甲基化蔬菜油、精煉石蠟煙(例如 ISOPAR V)、礦物油、烷基醯胺、烷基乳酸、烷基醋酸、或 log P 為 3 或以上的其他液體和溶劑、及

其混合物。在一具體實例中，使用於連續相 a) 的與水不混溶的非水性液體具有 $\log P$ 為大約 4 或以上。

在另一具體實例中，適合使用於連續相 a) 的非水性液體實質上與水不混溶。在本發明上下文中，術語「實質上與水不混溶」是指當以低於 10 重量%之濃度與水混合時形成兩相的非水性液體。

在本發明的一具體實例中，分散的固相 b) 包含固化或聚合化的熱固性或熱塑性樹脂聚合物，其具有足夠疏水性，以使當濃縮物以水稀釋後被乳化時，如此聚合物基質的顆粒繼續保護環丙烯錯合物免於暴露至該經稀釋的水性噴霧劑調配物中的水一段時間，該時間頗落入對欲用於農業噴霧劑應用的如此稀釋可接受範圍。例如，在一具體實例中，大部分的環丙烯錯合物在攪拌的噴霧箱中能夠被防止暴露至水大約 1 小時以上。

在一具體實例中，當濃縮物於水中稀釋時，一些環丙烯會慢慢從聚合物顆粒擴散出來。環丙烯從噴霧箱中的已稀釋的水性噴霧調配物釋放的速率可以被調整，例如，通過改變濃縮物中分散的聚合物顆粒的大小、聚合物顆粒中環丙烯錯合物的濃度、噴霧箱中分散液的 pH 值、聚合物顆粒中非可交聯移動性化學物質的選擇性內含物、在聚合物顆粒中作為擴散屏障的非多孔性微粒礦物的選擇性內含物、以及用於形成聚合物顆粒的含有可固化或可聚合的熱固性或熱塑性樹脂的單體、寡聚物、預聚物以及硬化劑的數量和種類。

環丙烯從分散的固相釋放的速率可進一步藉由視情況將非多孔性微粒礦物摻入分散相中作為擴散屏障來控制。為了本發明的目的，非多孔性是指礦物缺乏大於單個環丙烯分子的孔，使環丙烯通過礦物顆粒的擴散係數少於 $10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ 。

在此方面，分散相還可以包括一或多種非可交聯移動性化學物質，使此化學物質從分散相提取出來會以允許環丙烯活性成分從分散相擴散出來之方式賦予其多孔性。例子包括酸、鹼表面活性劑、聚合物、共聚物、實質上水溶性化合物或實質上水不溶性化合物。

分散相中的非可交聯移動性化學物質可視情況選取以在用於製備本發明的終端液體農用化學品組成物的液體分散液濃縮物中也扮演表面活性劑或分散劑。如果以此種方式選取，該移動性化學物質會被吸附於分散液濃縮物中存在的聚合物顆粒的表面，從而穩定此等聚合物顆粒的分散液。此行為可以下面方式中的至少一種被觀察到：當在顯微鏡下觀察時，聚合物顆粒係個別分佈而不是凝聚於分散液濃縮物中、當加入移動性化學物質時，分散液濃縮物的黏度會降低、或者在製備液體農用終端化學品組成物時，聚合物顆粒會具有更強的保留於分散相中而不是流失到連續相中的傾向。有利於此目的的適合的水不溶性聚合物的例子包括 α -烯烴和 N-乙烯吡咯烷酮的共聚物，諸如（例如）烷基化乙烯吡咯烷酮共聚物，例如 Agrimer（例如 Agrimer[®] AL-22，基於 1-乙基十六烷基-2-吡咯烷酮）（International

Specialty Products (ISP) Corporation)、或 α -烯烴和乙二醇的共聚物，例如 Croda Corp. 的 Atlox 4914。

在一具體實例中，本發明的非水性液體分散液濃縮物組成物包含固相，該固相呈細緻區分的懸浮聚合物/環丙烯錯合物顆粒之形式，該顆粒包含膠狀固體物質在它們的表面且包含至少一種環丙烯錯合物，其中如此聚合物顆粒的平均粒徑通常低於 200 微米，普遍為低於 100 微米，例如在 1~200 微米的範圍，特別在 1~100 微米的範圍且更特別地在 2~80 微米的範圍。

在一具體實例中，膠狀固體物質為皮克林(Pickering)膠體乳液穩定劑。

在本發明上下文中，膠狀固體物質為其令人感興趣的特性是由其與其他物質的表面相互作用決定者。因此，膠狀固體必須為該等具有高比表面積(通常高於 $10\text{m}^2/\text{g}$)者。例如，膠狀固體能使不相混溶液體之乳液穩定，如例如於 WO 2008/030749 所描述。為達成該目的，此種膠狀固體可被稱為皮克林(Pickering)膠體、膠狀乳液穩定劑、或其他相等的術語。用來評價膠狀固體能否使樹脂在固化反應期間的穩定在乳化狀態的功能測試(如用於本文者)是已知的。一種如此測試闡述如以下段落 97。並不是所有膠狀固體都能使任何一對給定的互不混溶的液體穩定，且本領域熟習該項技術者能使用如此功能測試來辨識合適的膠體。

如上所述，環丙烯從分散的固相釋放的速率可進一步藉由在該分散相中可選擇地摻入作為擴散屏障的非多孔性

微粒礦物來控制。在某些情況中，分散相中作為擴散屏障使用的同一非多孔性微粒礦物也可能作為膠狀乳液穩定劑使用。在此情況中，該微粒礦物可如下所述在製備過程中的兩個分開的點被添加-首先添加至分散相濃縮物以摻合入分散相的顆粒中，其次添加至連續相以使樹脂在固化或聚合反應期間穩定處於乳液狀態。

在某些情況中，可以通過向分散液濃縮物的連續的與水不混溶的非水性溶劑相添加一或多種乳化劑來提高分散相 b) 的聚合物顆粒對抗用水稀釋時之凝聚的自發性和穩定性。適合用於此種方式的乳化劑的例子包括：乙氧基化三苯乙烯基苯酚之磷酸酯（例如 Rhodia 的 Soprophor 3D33）、聚烷氧基化醇，例如 Rhodia 的 Rhodasurf BC-610 或聚烷氧基化（4 摩爾 EO）山梨醇單油酸脂（Croda 的吐溫 21）。

在另一具體實例中，可以通過向連續的與水不混溶的非水性溶劑相中添加一或多種表面活性劑或分散劑來改善分散液濃縮物的總體物理穩定性、流動性以及操作性質，該表面活性劑或分散劑包括聚乙烯吡咯烷酮（ISP 的 Agrimer 90）、使用 1-乙基-2-吡咯烷酮的醋酸乙烯酯聚合物（ISP 的 Agrimer VA 5I）、以及非離子型表面活性劑。例如，適合的非離子型表面活性劑為該等 HLB 大於大約 12 之親水性者，例如 Croda 的 Atplus MBA 13/30、基於胺基的嵌段共聚物，例如 BASF 的 Tertronic 1107、或聚烷氧基化丁醇（Stepan 的 Toximul 8320）。

用於本文，關於環丙烯錯合物的術語「降解」是指由

於與水接觸，環丙烯活性成分（即水溶性、水分散性或水敏感性農用化學品）從分子包埋劑之釋放，以及農用化學品的化學降解。降解可通過測量與水接觸前後存在的環丙烯的量簡單地測定。

與於連續相 a) 中選擇性用途相關的術語「農用化學品活性成分」是指化學物質和生物組成物，諸如本文所述者（例如殺有害生物活性成分），其對殺滅、預防或控制不想要的有害生物的生長有作用，該有害生物為諸如植物、昆蟲、老鼠、微生物、藻類、真菌、細菌、及類似物。該術語也可指將植物生長控制在所欲的方式的化合物（例如，植物生長調節劑），指模仿於植物物種中發現的自然全身性活性化抗性反應的化合物（例如植物啟動劑），或指降低對除草劑的植物毒性反應的化合物（例如安全劑）。如果存在多於一種，那麼農用化學品活性成分是以當（若有必要）將該組成物稀釋於適合體積的液體載劑（例如，水）時生物有效的量獨立地存在，並施用至預定的目標，例如至植物的葉子、至其所在位置、或至欲種植如此植物的土壤。

適合使用於依據本發明的連續相 a) 中的可選擇的農用化學品活性成分的例子包括，但不限於：殺菌劑，例如嘧菌酯（azoxystrobin）、百菌清（chlorothalonil）、嘧菌環胺（cyprodinil）、苯醚甲環唑（difenoconazole）、咯菌腈（fludioxonil）、雙炔醯菌胺（mandipropamid）、啞氧菌酯（picoxystrobin）、並環唑（propiconazole）、唑菌胺酯

(pyraclostrobin)、戊唑醇 (tebuconazole)、噻苯咪唑 (thiabendazole) 和肟菌酯 (trifloxystrobin)；除草劑，例如乙醯氯 (acetochlor)、草不綠 (alachlor)、莠滅淨 (ametryn)、莎稗磷 (anilofos)、阿特拉津 (atrazine)、唑啞草酮 (azafenidin)、氟草胺 (benfluralin)、呋草黃 (benfuresate)、地散磷 (bensulide)、雙苯嘧草酮 (benzfendizone)、聯苯肼酯 (benzofenap)、溴丁醯草胺 (bromobutide)、溴酚肟 (bromofenoxim)、溴苯腈 (bromoxynil)、丁草胺 (butachlor)、氟丙嘧草酯 (butafenacil)、抑草磷 (butamifos)、仲丁靈 (butralin)、丁草敵 (butylate)、唑草胺 (cafenstrole)、雙醯草胺 (carbetamide)、氯草敏 (chloridazon)、氯苯胺靈 (chlorpropham)、二甲基敵草索 (chlorthal-dimethyl)、草克樂 (chlorthiamid)、吲哚酮草酯 (cinidon-ethyl)、環庚草醚 (cinmethylin)、廣滅靈 (clomazone)、氯甲酸草胺 (clomeprop)、氯酯磺草胺 (cloransulam-methyl)、氟草津 (cyanazine)、草滅特 (cycloate)、甜菜安 (desmedipham)、敵草淨 (desmetryn)、敵草腈 (dichlobenil)、吡氟草胺 (diflufenican)、呱草丹 (dimepiperate)、二甲草胺 (dimethachlor)、二甲丙乙淨 (dimethetryn)、二甲吩草胺 (dimethenamid)、對甲酚噻草胺 (dimethenamid-P)、敵草胺 (dinitramine)、硝丁酯 (dinoterb)、草乃敵 (diphenamid)、氟硫草定 (dithiopyr)、撲草滅 (EPTC)、禾草畏 (esprocarb)、丁烯氟靈

(ethalfluralin) 、 乙 氧 味 草 黃 (ethofumesate) 、 乙 氧 苯 草 胺 (etobenzanid) 、 芬 撲 羅 (fenoxaprop-ethyl) 、 精 惡 唑 禾 草 靈 (fenoxaprop-P-ethyl) 、 四 唑 醯 草 胺 (fentrazamide) 、 麥 草 氟 甲 酯 (flamprop-methyl) 、 麥 草 氟 異 丙 酯 (flamprop-M-isopropyl) 、 異 丙 吡 草 酯 (fluazolate) 、 氟 消 草 (fluchloralin) 、 氟 噁 草 胺 (flufenacet) 、 氟 烯 草 酸 (flumiclorac-pentyl) 、 滅 炔 氟 草 胺 (flumioxazin) 、 氟 咯 草 酮 (fluorochloridone) 、 氟 胺 草 唑 (flupoxam) 、 抑 草 丁 (flurenol) 、 氟 啞 草 酮 (fluridone) 、 味 草 酮 (flurtamone) 、 噁 草 酸 甲 酯 (fluthiacet-methyl) 、 節 草 酮 (indanofan) 、 異 惡 草 胺 (isoxaben) 、 異 惡 唑 草 酮 (isoxaflutole) 、 環 草 定 (lenacil) 、 利 穀 隆 (linuron) 、 苯 噁 草 胺 (mefenacet) 、 硝 磺 酮 (mesotrione) 、 苯 噁 草 酮 (metamitron) 、 吡 唑 草 胺 (metazachlor) 、 甲 基 苯 噁 隆 (methabenzthiazuron) 、 甲 基 殺 草 隆 (methyldymron) 、 吡 喃 隆 (metobenzuron) 、 異 丙 甲 草 胺 (metolachlor) 、 磺 草 唑 胺 (metosulam) 、 甲 氧 隆 (metoxuron) 、 噁 草 酮 (metribuzin) 、 禾 草 敵 (molinate) 、 萘 丙 胺 (naproanilide) 、 敵 草 胺 (napropamide) 、 草 不 隆 (neburon) 、 氟 草 敏 (norflurazon) 、 坪 草 丹 (orbencarb) 、 氧 磺 樂 靈 (oryzalin) 、 炔 惡 草 酮 (oxadiargyl) 、 惡 草 酮 (oxadiazon) 、 乙 氧 氟 草 醚 (oxyfluorfen) 、 克 草 敵 (pebulate) 、 二 甲 戊 樂 靈 (pendimethalin) 、 甲 氟 醯 草 胺 (pentanochlor) 、 烯 草 胺 (pethoxamid) 、 環 戊 惡 草 酮 (pentoxazone) 、 苯 敵 草 (phenmedipham) 、 唑 啞 草 酯

(pinoxaden)、 呱草磷 (piperophos)、 丙草胺 (pretilachlor)、 氟氟樂靈 (prodiamine)、 氟唑草胺 (profluzol)、 撲滅通 (prometon)、 撲草淨 (prometryn)、 毒鞍 (propachlor)、 二氯丙醯苯胺 (propanil)、 撲滅津 (propazine)、 苯胺靈 (propham)、 異丙草胺 (propisochlor)、 拿草特 (propyzamide)、 苜草丹 (prosulfocarb)、 霸草靈 (pyraflufen-ethyl)、 雙唑草腈 (pyrazogyl)、 吡唑特 (pyrazolynate)、 苜草唑 (pyrazoxyfen)、 稗草丹 (pyributicarb)、 噻草特 (pyridate)、 嘧草醚 (pyriminobac-methyl)、 二氯喹啉酸 (quinclorac)、 環草隆 (siduron)、 西瑪津 (simazine)、 西草淨 (simetryn)、 精-異丙甲草胺 (S-metolachlor)、 磺草酮 (sulcotrione)、 甲磺草胺 (sulfentrazone)、 牧草胺 (tebutam)、 丁噻隆 (tebuthiuron)、 特草定 (terbacil)、 特丁通 (terbumeton)、 特丁津 (terbuthylazine)、 特丁淨 (terbutryn)、 噻吩草胺 (thenylchlor)、 噻草定 (thiazopyr)、 噻二唑草胺 (thidiazimin)、 禾草丹 (thiobencarb)、 仲草丹 (tiocarbazil)、 野麥畏 (triallate)、 草達津 (trietazine)、 氟樂靈 (trifluralin)、 與滅草敵 (vernolate)； 除草劑安全劑， 例如解草酮 (benoxacor)、 二氯丙烯胺 (dichlormid)、 解草唑 (fenchlorazole-ethyl)、 解草啞 (fenclorim)、 解草胺 (flurazole)、 氟草肱 (fluxofenim)、 解草惡唑 (furilazole)、 雙苯惡唑酸 (isoxadifen-ethyl) 和吡唑解草酸 (mefenpyr)； 鹼金屬、 鹼土金屬、 吡唑解草酸的銻陽或

銨陽離子；吡唑解草酯 (mefenpyr-diethyl) 和解草腈 (oxabetrinil)；殺蟲劑，例如阿巴克丁 (abamectin)、可尼丁 (clothianidin)、甲胺基阿維菌素 (emamectinbenzoate)、 γ -氯氣氟菊酯 (gammacyhalothrin)、吡蟲啉 (imidacloprid)、高三氯氣氟菊酯 (lambdacyhalothrin)、氯菊酯 (permethrin)、苜呋菊酯 (resmethrin) 和噻蟲嗪 (thiamethoxam)。

在一具體實例中，連續相 a) 中的活性成分可能處於溶液、乳液、微乳液、微囊、容易懸浮於液體中的顆粒和/或微細顆粒的狀態。在本發明上下文中，微細顆粒是實質上小於分散相之固體聚合物顆粒之尺寸者，使分散相中每個顆粒含有複數（至少 10）個活性成分的顆粒，而非微細顆粒是僅略小於分散相之固體聚合物顆粒尺寸者，使每個聚合物顆粒含有僅一些活性成分的顆粒。

本發明的另一方面包括預防或抵禦植物物種被有害生物侵襲、以及調節植物生長的方法，其通過用適合的液體載劑（例如水或液體肥料）稀釋一定量的非水性液體分散液濃縮物組成物、以及將該稀釋的調配物施用至所欲的植物、樹、動物或所在位置。本發明的濃縮調配物也可於噴霧施用設備中以水在連續流動的裝置中結合，使得稀釋產品不需要容納槽。

非水性液體分散液濃縮物組成物可方便地存儲於容器中，該濃縮物組成物可從該容器中倒出或泵出，或者在施用之前向該容器中添加液體載劑。

本發明的非水性液體分散液濃縮物組成物的優點包括：延長的存儲穩定期，例如室溫下 6 個月或更長；因為稀釋是以水或其他液體載劑完成以製備施用混合物，對於使用者，簡單操作成為可能的；降低環丙烯錯合物的降解；減少存儲期間或稀釋時懸浮物的沉降；少量攪動便可輕易使該組成物重新懸浮或重新分散。

本發明的組成物的施用率將取決於數個因素，包括（例如）是否選擇使用了可選擇的農用化學活性成分、欲控制的有害生物為何或者欲調節其生長的植物為何以及所選擇使用的調配物為何、以及化合物是否欲施用至葉子或土壤、施用供根吸收或藉由化學灌溉（chemigation）施用。然而，作為一般指導，適合的施用率為 1~2000g 活性成分/公頃，特別是 2~500g 活性成分/公頃。對於 1-MCP 和植物生長調節劑，使用率為大約 0.1~50 g/公頃。

在一具體實例中，本發明組成物中使用的可選擇的農用化學活性成分的適合比率與包含該活性成分的產品的現有產品標籤上所給的現存比率是可相比的。例如，Quadris[®] 牌噁菌酯可以 112g~224g a.i./公頃的比率施用而 Quilt[™] 牌噁菌酯（75g/L）和並環唑（125g/L）的預混物可以 0.75~1.5L/ha 的比率施用。

本發明一具體實例中，分散液濃縮物組成物包含環丙烯錯合物，並且此環丙烯錯合物被分佈於聚合物顆粒中，該聚合物顆粒本身分散於連續的實質上與水不相混溶的液相中，因此形成油包固體的油分散液濃縮物。

用於本文，術語「農用化學有效量」是指一農用化學活性化合物的量，其不利地控制或修改目標有害生物或不利地調節植物生長（PGR）。例如，於除草劑的例子中，「除草有效量」是指除草劑的量足夠控制或修改植物生長。控制或修改效果包括所有偏離自然發育的者，例如殺死、延遲發育、葉燒傷、白化病、矮化病及類似者。術語植物是指植物的所有天然部分，包括種子、幼苗、幼木、根、塊莖、莖、柄、葉以及果實。於殺真菌劑的例子中，術語「殺真菌劑」應指能殺滅真菌或實質上抑制真菌生長、增殖、分裂、繁殖、或傳播的物質。用於本文，關於殺真菌化合物，術語「殺真菌有效量」或「有效控制或減少真菌的量」是指會殺滅真菌或實質上抑制相當數量的真菌的生長、增殖、分裂、繁殖、或傳播的量。用於本文，術語「殺蟲劑」、「殺線蟲劑」、「滅蟎劑」分別應指能殺滅昆蟲、線蟲類、蟎類或實質上抑制昆蟲、線蟲類、蟎類生長、增殖、繁殖、或傳播的物質。殺蟲劑、殺線蟲劑或滅蟎劑的「有效量」是指能殺滅或實質上抑制相當數量的昆蟲、線蟲類、蟎類生長、增殖、繁殖或傳播的量。

在一方面，用於本文，「調節（植物）生長」、「植物生長調節劑」、PGR、或由存在於分散液濃縮物中的 PGR 提供的「調節」包括下面的植物反應：抑制細胞延長，例如降低莖高以及節間距離、加強莖壁，從而提高其抗倒能力；觀賞植物中的緊密生長，以用於經濟生產改良質量的植物；促進更好地產果；為了增產而增加子房的數量；促

進形成組織的衰老從而使果實脫落；使苗圃和觀賞性灌木和樹木落葉，以秋季用於泥灰整理 (marl-order) 的業務；使樹落葉從而中斷寄生蟲的感染鏈；催熟，以編程收穫，其通過使收穫減至一至兩次採收以及中斷蟲害的食物鏈。

存在於分散液濃縮物中的環丙烯氣體是扮演乙烯結合抑制劑的 PGR。一種眾所周知的如此環丙烯氣體是 1-甲基環丙烯 (MCP)。1-MCP 在植物內阻止來自乙烯的信號發起壓力反應，其通過抑制植物或植物部分（如果實和花）的知覺從而抑制其敏感性。因此，在另一方面，「調節生長」、「調節（植物）生長」、「植物生長調節劑」、「PGR」、或「調節」也包括使用根據本發明所定義的水可分散分散液濃縮物組成物以提高農業植物的產量和/或改善農業植物的生長力。根據本發明一具體實例，本發明的組成物是用於改善農業植物對抗生物壓力因子（如真菌、細菌、病毒和/或昆蟲）以及非生物壓力因子（如熱壓力、營養壓力、冷壓力、乾旱壓力、UV 壓力和/或鹽壓力）的耐性。

對於熟習該項技術者來說，選擇施用率從而最佳化所關注的活性成分的生物效能是例行的，該施用率的選擇與提供本發明的組成物殺蟲和/或植物生長調節活性之所欲的水平有關。施用率會取決於諸如以下者的因素：有害生物壓力之水平、植物情況、天氣以及生長情況和農用化學活性成分的活性以及任何可適合的標籤比率限制。

本發明也關於液體農用化學品組成物，其包含：

a) 連續性實質上與水不混溶的非水性液相，其可選擇地

包含至少一種農用化學活性成分（例如，其存在狀態可選自溶液或分散液，例如乳液、微乳液、或微囊或微細顆粒的懸浮液）；以及

b)分散的固相，其包含由可固化或可聚合的熱固性或熱塑性樹脂製備而來的聚合物顆粒，其中該聚合物顆粒的外表面包含膠狀固體物質，其量有效於在固化或聚合反應期間使樹脂穩定處於乳液狀態，以及其中該聚合物顆粒具有至少一種環丙烯錯合物分佈於其中。

本發明之另一方面關於用於調節某一位置的植物生長的稀釋的水性噴霧組成物，其包含：

a)連續水相，其包含適合的液體載劑，例如水或液體肥料，其量足以在該噴霧組成物中獲得所欲的農用化學活性成分之最終濃度；

b)分散固相，其包含由可固化或可聚合的熱固性或熱塑性樹脂製備而來的聚合物顆粒，其中該顆粒的外表面包含膠狀固體物質，其量有效於在固化或聚合反應期間使樹脂穩定處於乳液狀態，以及其中該顆粒具有至少一種環丙烯錯合物分佈於其中；以及

c)可選擇地至少一種分散、溶解、懸浮、微乳化或乳化於液體載劑中的農用化學活性物質。

在另一具體實例中，本發明關於用於超低體積（ultra low volume, ULV）施用的稀釋的組成物，其包含：

a)連續相，其包含具有 55°C 以上的閃點的載劑溶劑，其量足以在該超低體積組成物中獲得每種農用化學活性成分

的所欲最終濃度；

b)分散固相，其包含由可固化或可聚合的熱固性或熱塑性樹脂製備而來的聚合物顆粒，其中該顆粒的外表面包含膠狀固體物質，其量有效於在固化或聚合反應期間使樹脂穩定處於乳液狀態，以及其中該顆粒具有至少一種環丙烯錯合物分佈於其中。

本發明也關於抵禦或預防有用植物的作物中之有害生物或調節該作物生長的方法，該方法包含：

1)用濃縮物組成物處理所欲的區域，例如植物、植物部分或其所在位置，該濃縮物組成物包含：

a)連續的實質上與水不混溶的非水性液相，可選擇地包含至少一種農用化學活性成分；

b)分散固相，其包含由可固化或可聚合的熱固性或熱塑性樹脂製備而來的聚合物顆粒，其中該顆粒的外表面包含膠狀固體物質，其量有效於在固化或聚合反應期間使樹脂穩定處於乳液狀態，以及其中該顆粒具有至少一種環丙烯錯合物分佈於其中；以及

2)必要的話，將該濃縮物組成物稀釋於適合的載劑中，例如水、水性液體肥料、或具有 55°C 以上的閃點的載劑溶劑，其量足以獲得每種農用化學活性成分的所欲最終濃度；然後用該稀釋的噴霧或 ULV 組成物處理所欲的區域，例如植物，植物部分或其所在位置。

術語植物是指植物的所有天然部分，包括種子、幼苗、幼木、根、塊莖、莖、柄、芽、花、葉以及果實。術語所

在位置是指植物生長或預計生長的地點。

根據本發明的組成物適用於所有常用於農業的施用方法，例如出苗前施用、出苗後施用、以及拌種。根據本發明的組成物適用於在出苗前或出苗後施用於作物區域。

根據本發明的組成物特別適用於抵禦和/或預防有用植物的作物中之有害生物或者用於調節該植物的生長。較佳的有用植物的作物包括油菜、穀物，例如大麥、燕麥、黑麥和小麥、棉花、玉米、大豆、甜菜、果實、漿果、堅果、蔬菜、花、樹、灌木以及草皮。使用於本發明的組成物的組分可以各種不同濃度以熟習該項技術者所知的各種方式施用。組成物的施用率會取決於欲控制的有害生物的特定種類、所欲的控制程度、以及施用的時機和方法。

作物應被理解為也包括該等已通過例行育種方法或通過基因工程賦予對除草劑或各類除草劑（例如 ALS-、GS-、EPSPS-、PPO-、ACCase 和 HPPD-抑制劑）之耐受性的作物。已通過例行育種方法賦予對咪唑啉酮（例如甲氧醚磺隆（imazamox））之耐受性的作物的一個例子是 Clearfield[®] 夏季成熟型（油菜）。已通過基因工程的方法賦予對除草劑之耐受性的作物的例子包括例如以 RoundupReady[®] 和 LibertyLink[®] 為商標名的各種市售可得的抗草甘膦和抗草丁膦（glufosinate）玉米。

作物亦應被理解為該等已通過基因工程方法賦予對有害昆蟲之抗性的作物，例如 Bt 玉米（抗歐洲玉米螟）、Bt 棉花（抗棉玲象鼻蟲）以及 Bt 馬鈴薯（抗科羅拉多甲蟲）。

Bt 玉米的例子為 NK[®] (Syngenta seed) 的 Bt 176 玉米雜種。Bt 毒素是由土壤細菌蘇雲金芽孢桿菌自然形成的蛋白質。在 EP-A-451 878、EP-A-374 753、WO 93/07278、WO 95/34656、WO 03/052073 和 EP-A-427 529 中描述了毒素、或者能夠合成這種毒素之轉基因植物的例子。包含一或多種編碼殺蟲抗性基因和表達一或多種毒素的轉基因植物的例子為 KnockOut[®] (玉米)、Yield Gard[®] (玉米)、NuCOTIN33B[®] (棉花)、Bollgard[®] (棉花)、Newleaf[®] (馬鈴薯)、NatureGard[®] 和 Protexcta[®]。植物作物或其種子材料皆能同時抗除草劑和抗蟲食(「堆積 (stacked)」轉基因事件)。例如，種子可具備表達殺蟲的 Cry3 蛋白的能力同時耐受草甘膦。

作物也應被理解為包括該等通過例行的育種或基因工程方法獲得且包含所謂的產量軌跡 (output trail) (例如改善的儲存穩定性、較高的營養價值以及改善的風味) 之作物。

其他有用植物包括草皮草，例如於高爾夫球場、草坪、公園和路旁中者、或商業上種植以用於草皮者、以及觀賞植物，例如花卉或灌木。

作物區域為所培育的植物已經於其上生長的或該等所培育的植物的種子以播灑於其中的土地區域，亦為欲於其上生長所培育的植物的土地區域。

其他活性成分 (例如除草劑、植物生長調節劑、除藻劑、殺真菌劑、殺細菌劑、殺病毒劑、殺蟲劑、殺鼠劑、

殺蟎劑、殺線蟲劑、殺軟體動物劑) 可能存在於本發明的乳液調配物中或者可作為該乳液調配物之罐式混合伙伴劑 (tank-mix partner) 添加。

本發明的組成物可能進一步包含其他惰性添加劑。如此添加劑包括增稠劑、助流劑、潤濕劑、消泡劑、殺生物劑、潤滑劑、填充劑、漂移控制劑、沉澱促進劑佐劑、蒸發阻滯劑、抗凍劑、吸引昆蟲氣味劑、UV 保護劑、芳香劑、及類似物。增稠劑可能是可溶解於水中或者能於水中膨脹的化合物，例如黃原膠多糖 (例如陰離子雜多糖，例如 RHODOPOL[®]23 (黃原膠) (Rhodia, Cranbury, NJ))、海藻酸鹽、瓜爾膠或纖維素；合成巨分子，例如聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、修飾的基於纖維素的聚合物、聚羧酸鹽、皂土、蒙脫石、水輝石、或厄帖浦石。抗凍劑例如可為乙二醇、丙二醇、甘油、二甘醇、蔗糖、水溶性鹽，例如氯化鈉、山梨醇、三甘醇、四甘醇、尿素、或其混合物。代表性的消泡劑是聚二烷基矽氧烷，特別是聚二甲基矽氧烷、氟脂肪酯或過氟烷基膦酸的 / 過氟烷基膦酸或其鹽及其混合物。較佳者為聚二甲基矽氧烷，例如 Dow Corning[®] Antifoam A 或 Antifoam B。代表性的殺生物劑包括 1,2- 苯並異噻唑啉 -3- 酮，可以 PROXEL[®] GXL (Arch Chemicals) 獲得。

本發明的組成物可與肥料混合並仍保持其穩定性。該肥料可能含有 (例如) 硫、氮、磷和 / 或鉀。

本發明的組成物可採用例行農業方法使用。例如，本

發明的組成物可與水和/或肥料混合以及可通過任何工具在出苗前和/或出苗後施用至所欲的位置，該工具例如為飛機噴灑箱、直噴式噴霧設備、背負式噴霧罐、牛浸式大桶(cattle dipping vat)、用於地面噴霧的農機設備(例如桿架式噴霧機、人力噴霧機)、及類似物。該所欲的位置可為土壤、植物、及類似者。

在一具體實例中，該分散液濃縮物是藉由以下者製備：

a.將環丙烯錯合物溶解或懸浮於包含至少一種適合的可固化或可聚合的熱固性或熱塑性樹脂(包含單體、寡聚體、預聚體、或其摻合物)、可選擇地適合的硬化劑、催化劑或引發劑、以及一或多種的可選擇的組分的非水性可固化液體混合物中，該組分選自作為擴散屏障的非多孔性微粒礦物和/或非可交聯移動性化學物質；

b.將該溶液或懸浮液乳化成平均液滴大小為1-200微米的與水不混溶的非水性液體，該液體也可包含作為(Pickering)乳液穩定劑的膠狀固體以及(可選擇地)能夠擴散至該分散的未固化樹脂液滴中的某一適合的硬化劑、催化劑或引發劑；以及

c.使可固化或可聚合的熱固性或熱塑性樹脂混合物交聯，聚合或固化，從而產生聚合物顆粒，該聚合物顆粒有至少一種環丙烯錯合物分佈於其中以及有膠狀固體在其表面，其量有效於使該樹脂在固化或聚合反應期間穩定處於乳液狀態並且該膠狀固體在固化/聚合之後分散於該非水性液體中。

在一具體實例中，分散液濃縮物是由將分散相預混物添加至連續相預混物中來製備的，其中：

1) 該分散相的預混物是通過以高剪切混合器摻合如下者所製備而成：至少一種環丙烯錯合物、至少一種適合的熱固性樹脂單體、寡聚體、預聚體或其摻合物、適合的硬化劑、催化劑或引發劑、可選擇的非可交聯移動性化學品、以及可選擇的作為擴散屏障的非多孔性微粒礦物；

2) 該連續相的預混物是通過以低剪切混合器摻合如下者所製備而成：實質上與水不混溶的非水性液體和作為乳液穩定劑的膠狀固體。

所得的分散相預混物和連續相預混物的混合物在高剪切條件下攪拌適當時間以形成 Pickering 乳液，並接著根據需要將其加熱或使其暴露至光線或其他電磁輻射條件（UV、微波）以使分散相聚合。本領域中熟習該項技術者可通過下面的觀察來引導而輕易測定乳化的剪切速率以及持續時間：如果剪切速率太慢，乳液和所得聚合物基質顆粒會相對粗，且可能比所欲的要大；如果剪切速率太高或持續時間太長，乳液穩定膠體最終於連續相耗盡從而使任何新的分散相和連續相之間的介面表面都得不到有效保護，使得分散相發生快速聚結或雜絮凝，並且有效地失去 Pickering 乳液。

在一具體實例中，環丙烯錯合物在分散於會形成聚合物基質顆粒的可聚合樹脂（單體、寡聚體、和/或預聚體等）中之前可能被研磨成所欲的顆粒大小。必要時，該固體可

在乾的狀態下使用氣流研磨機或其他適合的設備研磨，從而達到所欲的顆粒大小。顆粒大小可能為平均粒徑大約 0.2~大約 20 微米，適合者為大約 0.3~大約 15 微米，更適合者為大約 0.5~大約 10 微米。

在一具體實例中，分散相預混物和連續相預混物的混合物在高剪切條件下攪拌 5-10 分鐘，並且加熱至大約 30-120°C 的溫度大約 0.1-10 小時，從而造成固化反應。

使用於製備分散固相的固體聚合顆粒的適合的可聚合的樹脂包括熱固性樹脂，例如環氧樹脂、酚醛樹脂、聚脲樹脂、聚氨酯樹脂、氨基塑膠樹脂以及聚酯樹脂。

在一具體實例中，使用於製備分散固相的固體聚合顆粒的適合的可聚合的樹脂為生物可降解或生物衍生的，其包括（例如）由天然物質（例如蔬菜油、大豆、木材及類似物）衍生而來的環氧或聚酯樹脂。

關於環氧樹脂，所有習慣用的雙-以及聚環氧化物的單體、預聚體或其摻合物都是適用於實施本發明的環氧樹脂。在一具體實例中，適合的環氧樹脂為該等在環境溫度呈液態者。該雙-和聚環氧化物可能為脂肪族的、環脂肪族的或芳香族的化合物。這類化合物之典型的例子為雙酚 A 縮水甘油醚、甘油醚、以及脂肪族或環脂肪族的二元醇或多元醇的 β -甲基甘油醚，包括以下者的：氫化雙酚 A、乙二醇、1,2-丙二醇 1,3-丙二醇 1,4-丁二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、甘油、三羥甲基丙烷或 1,4-二(羥甲基)環己烷或 2,2-雙-(4-羥基環己基)丙烷、二-和多酚（典型是間苯

二酚)的甘油醚、4,4'-二羥基二苯基甲烷、4,4'-二羥基二苯基-2,2-丙烷、酚醛 (novolak) 和 1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷。其他例子為 N-縮水甘油基化合物，包括乙烯尿素、1,3-丙烯尿素或 5-二甲基乙內醯脲或 4,4'-亞甲基-5,5'-四甲基二乙內醯脲的 2-縮水甘油化合物、或例如三縮水甘油基異氰酸酯者。

技術上重要的其他縮水甘油化合物為羧酸 (特別是二元-以及多元羧酸) 的甘油醚。典型的例子是琥珀酸、己二酸，壬二酸，癸二酸，鄰苯二甲酸對苯二甲酸、四和六氫酞酸、間苯二甲酸或偏苯三酸或二聚化脂肪酸的甘油醚。

與縮水甘油化合物不同的聚環氧化物之實例是乙烯基環己烯和二環戊二烯的雙環氧化物、3-(3',4'-環氧環己基)-8,9-環氧-2,4-二氧螺環-[5,5]十一烷、3,4-環氧環己烷羧酸之 3',4'-環氧環己基甲酯、丁二烯二環氧化物或異戊二烯二環氧化物、環氧化的亞麻油酸衍生物或環氧化的聚丁二烯。

其他適合的環氧樹脂為具有 2~4 個碳原子的二元酚或二元脂肪醇的二縮水甘油醚或改良的二縮水甘油醚，較佳者為 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷和雙(4-羥苯基)甲烷的二縮水甘油醚或改良的二縮水甘油醚或此等環氧樹脂的混合物。生物可降解或生物衍生化的環氧樹脂 (例如蔬菜油的二縮水甘油醚) 也適合使用於本發明。

適用於實施本發明的環氧樹脂硬化劑可能為任何適合的環氧樹脂硬化劑，典型地可選自伯胺和仲胺以及它們的加成物、氰胺、二氰胺、多元羧酸、多元羧酸之酐、多聚

胺、聚胺基醯胺、胺的加成聚合物以及聚環氧化物和多元醇。

其他適合的硬化劑為多元羧酸酐，典型為鄰苯二甲酸酐、橋亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐 (nadic anhydride)、甲基橋亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、以及 (另外) 四氫鄰苯二甲酸酐和六氫鄰苯二甲酸酐。

酚醛樹脂包括可溶酚醛樹脂和酚醛清漆樹脂。可溶酚醛樹脂可能由酚或經取代酚與過量的甲醛在鹼催化劑的存在下反應所形成。酚醛清漆樹脂可能由過量的酚或經取代酚 (例如，間苯二酚、對位取代苯酚，例如對叔丁基苯酚或甲酚) 與甲醛在酸催化劑存在下反應所獲得。

聚酯樹脂包含鹼性樹脂和催化劑。該系統之鹼性樹脂組分可包括反應性聚合物、或單體、或兩者的結合。適合的反應性聚合物包括 (但不限於) 不飽和聚酯、乙烯酯、以及通過自由基機理之方式聚合的雜合環氧聚酯和丙烯酸聚酯系統。適合的單體包括 (但不限於) 苯乙烯、乙烯基甲苯、其他甲基苯乙烯單體、甲基丙烯酸甲酯、以及其他丙烯酸酯單體。適合的過氧化物催化劑包括 (但不限於) 酮過氧化物、異丙苯基氫過氧化物、二苯甲醯基過氧化物、過氧化酯、過氧化縮酮、以及過氧二碳酸鹽。適合的酮過氧化物包括 (但不限於) 過氧化甲基乙基酮、過氧化 2,4-戊二酮、過氧化甲基異丁酮、過氧化乙醯丙酮、過氧化環己酮。

適合的氨基塑膠縮合物的例子包括尿素、二氰胺、三聚氰胺或草醯胺和醛類，例如甲醛、乙醛、異丁醛、羥基三甲基乙醛、巴豆醛、羥乙醛、糠醛、羥甲基糠醛、乙二醛、以及葡萄糖。在該適合的氨基塑膠中，也可提及尿素和甲醛、尿素和乙二醛、尿素和乙醛、尿素和異丁醛、尿素和巴豆醛、尿素和羥基三甲基乙醛以及 2-氧代-4-甲基-6-脲基-六氫嘧啶之縮合產物。

固體（例如二氧化矽和粘土）已於文獻中教示可於農用化學品調配物中用作為粘度修飾劑，以通過在整個連續相中形成網狀物或凝膠而抑制重力驅動性沉澱或乳油分離，由此提高低剪切粘度，並且使細小顆粒、表面活性劑微胞或乳滴的運動減慢。而本發明的膠狀固體扮演加工助劑的角色以通過吸附於瞬態的液-液介面使包含樹脂單體的液滴在固化期間穩定，由此在該固化的液滴周圍形成屏障，因此，不論該固化液滴是否已於沉澱物或乳油層中累積，與其接觸或相鄰的固化液滴不能聚結。通過例如下面所述的功能測試可能區分二不同的功能（流變修飾或乳液穩定）。膠狀固體在穩定固化的聚合液滴之乳液的有效性取決於顆粒大小、顆粒形狀、顆粒濃度、顆粒可濕性和顆粒之間的相互作用。該膠狀固體必須足夠小，從而能夠塗層於該分散的固化聚合物液滴表面，並且該固化液滴必須足夠小，使得當含有所得固體聚合物顆粒的分散液濃縮物被稀釋以使用時，獲得對抗該顆粒之沉澱的可接受的分散穩定性。最終聚合物顆粒（且因此，膠狀固體）也必須足

夠小，從而在標的部位提供可接受的均勻產物分佈。對於形成分散相和連續相兩者的液體，該膠狀固體也必須具有足夠的親和力，使得其等能夠吸附於瞬態的液-液介面處，從而使用乳液在固化期間保持穩定。此對於 Pickering 型乳液穩定化的可濕性、顆粒形狀和適合性可通過製備缺少作為乳液穩定劑的膠狀固體的對照調配物而輕易地評估。在此例子中，固化的聚合物液滴會聚結，並且形成聚結塊而非細小固體聚合物顆粒之分散液。

在一具體實例中，採用掃描電子顯微鏡測量，該膠狀固體具有 0.01-2.0 微米，特別地為 0.5 微米或更少，更特別地為 0.1 微米或更少的數加權中位數粒徑直徑。

各種各樣固體物質可能被用作為用於製備本發明的分散液的膠狀穩定劑，包括炭黑、金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬碳酸鹽、金屬硫酸鹽、聚合物、二氧化矽和粘土。適合的膠狀穩定劑不溶於任何出現在濃縮物調配物之製備的液相中。如果農用化學活性成分在任何用於稀釋最終組成物的液體中以及在連續相及（瞬態的）分散的液相中具有適度低的溶解度（即在室溫低於大約 100ppm），並且可於適合的粒徑製備，且對於瞬態的液-液介面具有適合的潤濕特性，如上所述處，則該活性成分可扮演膠狀穩定劑亦是可能的。特別的無機物質之實例為鈣、鎂、鋁和矽（或如此物質的衍生物），例如二氧化矽、矽酸鹽、大理石、粘土和滑石之至少一者的氧化合物。特別的無機物質可能為天然產生的或在反應器中被合成的。特別的無機物質可

能為選自（但不限於）如下者的礦物質：高嶺土、膨土、氧化鋁、石灰石、鋁礬土、石膏、碳酸鎂、碳酸鈣（重質或輕質的）、珍珠岩、白雲石、矽藻土、碳酸鈣鎂石、菱鎂礦、水鋁土、海泡石、坡縷石、雲母、蛭石、伊利石、水滑石、水輝石、多水高嶺土和三水鋁石。其他適合的粘土（例如鋁矽酸鹽）包括該等含有高嶺石、蒙脫石或伊利石的粘土礦物者。其他具體的例子為厄帖浦石、合成鋰皂石、海泡石。

在一具體實例中，非多孔性微粒無機物質與環丙烯錯合物一起分佈於聚合物顆粒之中以扮演可選擇的擴散屏障。該擴散屏障是通過將如此物質與環丙烯錯合物一起懸浮於非水性可固化液體混合物中來製備的，該非水性可固化液體混合物是用來製備作為分散相 b) 的熱固性或熱塑性樹脂聚合物顆粒的。適合的微粒擴散屏障物質包括炭黑、金屬氧化物、金屬氫氧化物、金屬碳酸鹽、金屬硫酸鹽、聚合物、二氧化矽、雲母和粘土。對於相同的微粒無機物質而言，同時穩定乳液和扮演擴散屏障是可能的。

在本發明的一方面，該微粒無機物質為高嶺土粘土。高嶺土粘土也指瓷土或含水的高嶺土，並且主要含有礦物高嶺石（ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ），其為一種含水矽酸鋁（或鋁矽酸鹽）。

在本發明的一方面，該微粒無機物質可能是經表面修飾的。表面修飾是指該無機顆粒表面經修飾從而具有活性基團。該顆粒表面可能使用各種各樣通用結構為 X---Y---Z

的化學物質修飾，其中 X 是對該顆粒表面具有高親和力的化學組成部分；Z 是具有所欲功能的（活性）化學組成部分；以及 Y 是將 X 和 Z 連接在一起的化學組成部分。

X 可能（例如）是烷氧基矽烷基團，例如三乙氧矽烷或三甲氧矽烷或三氯矽烷，其當顆粒在表面上具有矽醇基（SiOH）時特別有用。X 也可能（例如）是酸性基團（例如羧酸或丙烯酸基團），其當顆粒在表面上具有鹼性基團時特別有用。X 也可能（例如）是鹼性基團（例如胺基）、環氧基、或不飽和基團（例如丙烯或乙烯基）。

Y 可是任何可以將 X 和 Z 連接在一起的化學基團，例如聚醯胺、聚異氰酸酯、聚酯或撐烷基鏈；更適合地，其為撐烷基鏈；且甚至更適合地，其為 C₂₋₆ 撐烷基鏈，例如乙烯或丙烯。

反應性基團 Z 可以是選自任何基團，且可與 Y 不同，其能使用於與交聯劑反應。

選擇膠狀固體的種類及數量，從而在固化期間提供組成物可接受的物理穩定性。此能夠被熟習該項技術者通過對一系列含有不同量的該組分的組成物進行例行評價而輕易地測定。例如，膠狀固體使組成物穩定的能力能夠通過製備含有膠狀固體的試驗樣本並且可確認可固化乳滴之乳液是穩定的且不會顯現聚結來驗證。聚結由於形成肉眼可見的大的液滴並且最終在調配物中形成液體單體層而是明顯的。如果沒有明顯的聚結並且固體聚合物顆粒呈現精細分散，那麼該組成物在固化期間的物理穩定性是可接受的。

例如，在一具體實例中，膠狀固體是以分散相的 1-80 重量%，特別地為 4-50 重量%的量使用。可使用膠狀固體之混合物。

下面的實施例進一步闡明本發明的某些方面，但其並非對本發明之範圍作限制。除非通篇說明書和申請專利範圍特別說明，百分比均是按重量計。

實施例 1-5

A. 調配物的製備

如下表 1 所述分散相的成分用剪切混合器預混（「HAIP」是 α -環糊精和 1-MCP 的錯合物，其呈粉末形式。HAIP 包含大約 4.5 重量%的 1-MCP (AgroFresh, Inc., Pa)），635 稀環氧樹脂與 556 環氧樹脂硬化劑（2:1）（Reichhold, Inc., NC）。連續相如表 1 採用低剪切混合器預混。將該預混的分散相添加至該預混的連續相中，然後採用高剪切混合器混合 5-10 分鐘。為了使環氧樹脂固化加速，將該混合的調配物以高溫（70°C）處理 3 小時。下面的對照實施例 3 之組分僅在高剪切混合器中均質。

B. MCP 釋放速率

將該調配物以適當的乳化劑（Kinetic, Toximul TA-6, Stepfac 8180 和 Toximul 8320、等）於氣密密封瓶中稀釋於水中（水中 MCP 濃度為 25 ppm）然後攪拌。通過氣相層析分析瓶子頂部空間的 MCP 的濃度來監測 MCP 的釋放。

C. 偏上性測試

將該調配物以適當的乳化劑（Kinetic, Toximul TA-6,

Stepfac 8180 和 Toximul 8320、等) 稀釋於水中 (水中 MCP 濃度為 25ppm) , 然後噴霧於番茄植株上。在 1-MCP 處理 1 小時後施用乙烯磷(ethephon)。在施用 1-MCP 之前測量第三葉柄相對植物的莖的夾角並和處理後的第 24 小時再次測量。最終數據以第三葉柄相對莖的角度之改變的平均值表示。

表 1 :

	實施例 1	實施例 2	實施例 3
分散相	HAIP 5% 環氧樹脂 635 13.4% 硬化劑 556 6.6%	HAIP 10% 環氧樹脂 635 10% 硬化劑 556 5%	HAIP 5%
連續相	Arosil R972 5% IsoparV 70%	Arosil R972 5% IsoparV 69% AL-22 1%	AL-22 0.5% isoparV 94.5%
平均粒子直徑 (μm)	85	55	10
頂部空間中 MCP 的濃度			
1 小時	108ppm	450ppm	12000ppm
2 小時	201ppm	850ppm	14000ppm
4 小時	380ppm	1400ppm	14000ppm
偏上性測試 葉片角度的改變	無測試	11°	22°

表 2 實施例 4-5

	實施例 4	實施例 5	
分散相	HAIP 5% 苯酚甲醛樹脂 20% 苯酚磺酸 1%	HAIP 5% 乙烯基酯樹脂 20%	
連續相	Arosil R972 5% isoparV 69%	Arosil R972 5% isoparV 70%	
頂部空間中 MCP 的濃度			
1 小時	1350ppm	452 ppm	
2 小時	1470ppm	616 ppm	

實施例 1、2、4 和 5 說明與實施例 3 之對照組相比，本發明的組成物導致 1-MCP 從分子錯合物中降解以及流失減少，以及使抵抗由乙烯引發的壓力反應之抗性改善。

實施例 10

A. 調配物的製備

用高剪切混合器預混分散相。用低剪切混合器預混連續相。將預混的分散相添加至該連續相中，然後用高剪切混合器混合 5-10 分鐘。為了環氧樹脂固化加速，將該混合的調配物以高溫（70°C）處理 3 小時。

B. 釋放速率

將該調配物以適當的表面活性劑稀釋於水中，然後置於振動器中。以適當的時間間隔取樣。釋放速率通過層析

分析監測。

	實施例 10
分散相	HAIP 10% BPA 環氧樹脂 (雙酚 A 二縮水甘油醚) 10% 聚氧丙二胺 5%
連續相	Arosil R972 5% IsoparV 70%

雖然以上僅詳細描述一些本發明的例示性具體實例，本領域中熟習該項技術者可輕易瞭解可對例示性具體實例作許多修飾而不會實質上偏離本發明之新穎教示以及優點。因此，所有此等修飾均被包含在如以下申請專利範圍所定義的本發明之範圍內。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種非水性液體分散液濃縮物組成物，其包含：

(a) 連續性實質上與水不混溶的非水性液相；

(b) 分散的固相，其包含具有 α -環糊精與 1-甲基環丙烯之錯合物分佈於其中的聚合物顆粒，該聚合物顆粒係由以下者製備：(i) 將該 1-甲基環丙烯- α -環糊精錯合物溶解或懸浮於包含可固化或可聚合熱固性或熱塑性樹脂的非水性可固化液體混合物中，(ii) 將該溶液或懸浮液在與水不混溶的非水性液體中乳化成為平均液滴大小為 1-200 微米，該液體亦包含膠狀固體乳液穩定劑，與(iii)使該可固化或可聚合熱固性或熱塑性樹脂混合物交聯、聚合或固化以產生具有該 1-甲基環丙烯- α -環糊精錯合物分佈於其中的聚合物顆粒，且其中該顆粒之外表面包含膠狀固體物質。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該膠狀固體物質係以有效於將該聚合物顆粒在用於製備該分散相的過程期間穩定處於乳液狀態的量存在。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該分散相包含至少一種非可交聯移動性化學物質，以致於從該分散相萃取此化學物質會賦予其允許 1-甲基環丙烯以受控速率擴散出來之程度的多孔性。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該連續相 (a) 包含與水不混溶的液體，其選自蔬菜油、矽油、甲基化蔬菜油、精煉石蠟烴、礦物油、及其混合物。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該連續相

(a) 進一步包含至少一種農用化學活性成分。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 (a) 進一步包含一或多種表面活性劑或分散劑。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 (b) 進一步包含分佈於該聚合物顆粒中的微粒無機物質。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 (b) 包含固化的雙酚 A 環氧樹脂聚合物顆粒。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 (b) 包含固化的酚醛樹脂聚合物顆粒。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 (b) 包含固化的氨基塑膠樹脂聚合物顆粒。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 (b) 包含固化的不飽和聚酯或乙烯基酯樹脂聚合物顆粒。

12. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中 (b) 包含固化的生物可降解熱固性樹脂聚合物顆粒。

13. 根據申請專利範圍第 8 項之組成物，其中 (b) 包含固化的環氧樹脂聚合物基質，其係由以硬化劑固化環氧樹脂來製備，該環氧樹脂係選自二-以及聚環氧化物單體、預聚體或其摻合物，該硬化劑係選自一級和二級胺及其加成物、氰胺、二氰胺、多元羧酸、多元羧酸之酐、多聚胺、聚胺基醯胺、胺的加成聚合物以及聚環氧化物、多元醇及其混合物。

14. 根據申請專利範圍第 3 項之組成物，其中該分散相中的非可交聯移動性化學物質也作用為表面活性劑或分散

104年12月7日修正(本)
104年12月7日修正

104年12月7日修正替換頁

劑。

15.一種調節植物生長的方法，其係藉由將有效量的根據申請專利範圍第 1 項之濃縮組成物用水性液體載體稀釋，並將該經稀釋的組成物施用於植物物種或其所在位置，其中該水性液體載體係選自水以及液體肥料。

八、圖式：

(無)