



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90102463.5

[51] Int.Cl⁵

A01N 59/20

[43] 公开日 1990年12月12日

[22] 申请日 90.3.27

[30] 优先权

[32] 89.5.29 [33] FR [31] 8907003

[71] 申请人 火箭兄弟公司

地址 法国里斯特姆

[72] 发明人 简-克劳德·玛拉斯
瑟吉·格塞特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 唐伟杰

A01N 25/00

说明书页数: 22 附图页数:

[54] 发明名称 植物保护组合物, 它的制备方法及其
防治隐花植物病害的用途

[57] 摘要

植物保护组合物, 特别用于保护植物免受隐花植物病害, 其特征在于组合物中含有二价铜离子 Cu^{++} 和至少一种可与上述铜离子形成适宜配合物的环糊精。

权 利 要 求 书

1. 植物保护组合物，特别用于保护植物免受隐花植物病害，其特征在于组合物中含有二价铜离子 Cu^{++} 源和至少一种与所述铜离子适于生成配合物的环糊精。

2. 根据权利要求1的组合物，其特征在于所含的二价铜离子 Cu^{++} 源至少是一种无机铜盐，最好选自硫酸铜、氢氧化铜、氯氧化铜和氧化亚铜。

3. 根据权利要求1的组合物，其特征在于二价铜离子 Cu^{++} 源主要是由硫酸铜和/或氢氧化铜组成。

4. 根据权利要求1的组合物，其特征在于铜源是波尔多液或碳酸钠波尔多液类型。

5. 根据权利要求1的组合物，其特征在于环糊精是 β -环糊精或一种 β -环糊精的衍生物。

6. 根据权利要求5的组合物，其特征在于 β -环糊精的衍生物是一种烷基化的衍生物，优选的是羟烷基化并且特别是羟丙基化的，或者至少它是在一个位点被一分子单或双糖取代的衍生物，特别是被一分子的麦芽糖、葡萄糖、果糖、蔗糖取代的衍生物。

7. 根据权利要求1的组合物，其特征在于环糊精/铜离子的重量比在0.1/1到10/1之间，优选的是在0.2/1到5/1之间，且更优选的是在0.25/1到2.5/1之间。

8. 根据权利要求1的组合物，其特征在于组合物是一种可湿性粉剂或喷粉、浓悬剂，混剂、喷粉粉剂或分散剂、液剂，浓溶剂、乳油、乳剂或气雾剂。

9. 根据权利要求1的组合物,其特征在于组合物是以液体的形式存在,特别是一种浆液、溶液、分散体或乳液,它在每百升组合物中含50到500g,最好含100到300g的铜离子。

10. 植物保护组合物的制造工艺方法,特别该组合物用于保护植物免受隐花植物病害,其特征在于不论是否有其它组分存在,混合工艺中包含二价铜离子 Cu^{++} 源与至少一种环糊精相混合的步骤,使用的环糊精/铜离子的重量比最好在0.1/1到10/1之间。

11. 根据权利要求10制备植物保护组合物的方法,其特征在于环糊精和铜离子源在所述的组合步骤中,PH值大约保持在10到13之间,温度低于50℃。

12. 根据权利要求10制备植物保护组合物的方法,其特征在
于

——使用的铜离子源主要由硫酸铜和/或氢氧化铜组成,

——使用的环糊精为 α -环糊精,

——使用的环糊精/铜离子的重量比为0.2/1到5/1,最好是0.25/1到1.5/1。

13. 根据权利要求10制备植物保护组合物的方法,其特征在
于

——铜离子源为波尔多液或碳酸钠波尔多液类型,

——使用的环糊精为 α -环糊精,

——使用的环糊精/铜离子的重量比为0.2/1到1/1。最好是0.25/1到2.5/1。

14. 植物保护处理的方法,特别是保护植物免受隐花植物的病害,其特征在于以治疗和/或预防为目的把权利要求1的组合物施用

到植物和／或植物的某一部位和／或有关处，该处特别是土壤，生长介质，容器和栽培，收获，贮藏和运输的设备，这些处已经和将要和这些植物或其某一部位接触。

1 5. 根据权利要求 1 4 的处理方法，其特征在于，所述的植物和／或植物的部位和／或所述有关处至少被一种属于霜霉目的真菌感染。

1 6. 保护葡萄免受葡萄霜霉菌 (Plasmopara Viticola) 或葡萄霜霉病的方法，其特征在于施用权利要求 1 的组合物，特别是在植物的叶子上和／或果实上喷施。

1 7. 保护葡萄免受葡萄霜霉菌或葡萄霜霉病的方法，其特征在于施用权利要求 9 的组合物，特别是在植物的叶子上和／或果实上喷施。

植物保护组合物，它的制备方法
及其防治隐花植物病害的用途

本发明涉及以铜和环糊精为主成分的植物保护组合物，以及制备该物的工艺，它是一种新的工业产品，特别用于保护植物免受隐花植物病害。

对于隐花植物病害，其意是任何由隐花植物引起的，特别是由所说的“细胞的”隐花植物引起的侵染，如真菌、藻类、兰藻类或细菌或由所说的“维管束”隐花植物如木贼纲或石松纲类的蕨引起的病害。

本发明特别涉及这些新组合物的制备以及应用这些新的组合物保护栽培作物免受霜霉目真菌的病害。

特别本发明最终是制备这些新的组合物及其应用所述的新的组合物保护植物免受葡萄霜霉菌病害，也叫做植物霜霉病。

我们已经知道，在植物致病因素中，隐花植物病害，特别是菌类或“真菌”能侵袭而后侵染多种植物或植物的部位，其后，如果检疫措施不充分，不适宜或太晚，所说的致病真菌可引起病害的流行，病害使作物减产，特别是使粮食作物减产。

对于能引起栽培植物病害流行的真菌病害，这里必须提到的是由霜霉病菌造成的病害，特别是那些通常叫“霉”属于 Plasmopara Peronospora Trachysphaera 或 Bremia。

可以一一例举的有葡萄霜霉病 (Plasmopara Viticola) 土豆霜霉病或蕃茄霜霉病 (Phytophthora infestans)，烟草霜霉病 (Peronospora tabacina) 和香蕉霜霉病 (Tachysphaera fructigena)。

根据组成的性质，保护作物免遭这种隐花植物病害所用的方法可以分成两大类：

——含铜的组合物。即含有二价铜离子源的组合物，二价铜离子是杀真菌剂和／或杀细菌剂的活性物质，

——合成的有机铜产物，它特定的杀真菌剂和／或杀细菌剂的活力，与二价铜离子源的存在不直接相关，而与如氨基甲酸、邻苯二甲酰亚胺或喹啉这些衍生的有机分子相关。

需要注意的是，这些活性有机分子能以金属盐的形式存在，包括铜盐。然而在这种情况下，这些形式存在的金属在抗隐花植物病害的活力上不是占有优势的。事实上，全部有机分子／金属的活力基本上与使用的有机分子性质有关，并且 由于该金属在离子形没有一点或有弱的活力使用时它不能起作用或仅有忽略不计的作用。

至于把二价铜离子作为活性物质用于保护植物免受隐花植物病害的方法，特别是防治那些霜霉目菌类引起的病害，可以参考对葡萄霜霉病防治的和／或治疗的处理，从1878年起已对葡萄霜霉病的侵染以及生物学和流行病学广泛地进行了研究，当时这种起源于美洲的菌类出现在欧洲的葡萄园中。

正如法国专利2,385,329中所揭示的，葡萄霜霉病的生长循环包含该病菌在零度以下的恢复再生阶段。

在秋季形成的卵孢子，“冬眠”于落在地上的葡萄枯叶和其它有机物质上，直到来春。此时，卵孢子遇到适合其生长的有利条件，形成大型的分生孢子，后者被风和其它的传播媒介体携带飘落到复苏的无性期植物的各部位，特别是落到叶片上。

如果条件有利，特别是气候条件（温度、湿度）有利，会达到

“游动孢子”阶段。此时大型分子孢子会生出许多小的可流动孢子或游动孢子。它们依靠鞭毛游动并使它们自己固定到叶子的气孔附近。通过发射细丝孢子开始生长，该细丝在由此改变的叶组织中穿透以菌丝状生长。

在该组织处得到一定透明度时叶子那里产生一种发光的橄榄绿或浅黄绿的整齐斑点。这是“脂点”阶段，是一种可见的被侵染的症状。

几天后，在较低的叶表面出现“大型分生孢子丝状体”组成的白粉层。上面有小的分子孢子种群。由此产生第二次侵染，把小的分生孢子群分散在能侵染葡萄的组织上，而且在有利的温度和湿度下，它们再次产生另外的游动孢子。

这种侵染蔓延至秋季。在秋季形成卵孢子。卵孢子冬眠，直到来年春天。

如同上面陈述过的，这种蔓延特别容易在该叶子上发生，但也可以同样的方式侵袭植物，使组织、嫩芽和葡萄致病。如果不在适当的时候以适宜的方式消灭葡萄霜霉病，它对葡萄生产十分有害。产生严重侵害的叶子会干燥并导致落叶。结果葡萄茎变弱，造成营养不良，不能再长大，留有酸味且只能酿出劣质葡萄酒。正如已经叙述过的，霜霉病可以直接侵染和改变葡萄且在不同的生长阶段影响其果实。

作为活性物质的二价铜离子用于保护植物免受霜霉病真菌引起的病害，特别是它作为防治和／或治疗葡萄霜霉病的方法，属于已公知的技术。

在现有技术中已知硫酸铜可以有效地防治葡萄霜霉菌病害。但是在实际应用时由于它的酸性和其中易于溶解的铜离子，会产生一定程度的药害并导致其它问题，如在组织上出现交替的灼点。

在一种有利的中和类型的铜制剂产物中已经不使用这种硫酸铜，而用氢氧化钙和碳酸钠能够完成这种中和作用。

在已知的组合物中，硫酸铜／氢氧化钙的混合物先后命名为“Medocaine medium”而后是“bordelaise medium”（波尔多调味介质）或“波尔多液”。在本世纪上半叶，由于这种混合物能使葡萄栽培业克服由于引入来源于美国的根茎出现的葡萄树霜霉病蔓延的问题，所以是很有成效的药剂。

另一种常用的组合物命名为“碳酸钠波尔多液”它是一种硫酸铜／碳酸钠的混合物。

另一方面，除了硫酸铜外，其它的铜盐也成功地用于这种类型的制剂，特别是氯化铜、氢氧化铜和氧化亚铜。

这些制剂一般以可湿性粉剂的形式喷洒在需要保护的植物或植物的某部位，特别是喷洒在叶子上。

一般喷洒采用的比例是每百升混合物中有300到500g的金属铜离子。即每公顷应用3到5公斤金属铜离子。处理一公顷的面积一般需要使用体积为1000升的混合物。

这些铜离子剂一般是作为“接触性”植物保护剂。这点与一些合成的有机铜物质一样，如公知的氨基酸衍生物“代森锌”、“代森锰”或“代森锰锌”或者邻苯二甲酰胺衍生物“敌菌丹”或“灭菌丹”。

这些接触性植物保护剂与“内吸性”的合成物质不同，如与烷基亚磷酸盐不同。后者的活性物质通过植物的汁液从施药点（叶）传到植物的其它部位。

必须注意到，在葡萄树霜霉病的生物学和流行病学中，葡萄霜霉菌生长的决定性因素是有较高的湿度（来源于雨水和／或露水）。在至

少数小时内它能使位于植物的绿色部位上，特别是在叶子上形成一层膜或水滴，并且在同样的环境使分生孢子 (conidia) 发芽并以流动孢子形态传播侵染。

另一方面，众所周知，环境湿度和处理过的叶子的湿度在施用植物保护剂处理的效果上占主要的优势影响，特别在采用铜组合物处理植物时是这样。

因此，在喷洒波尔多液类型的药剂后，常规的铜离子组合物的液滴留在葡萄上被干燥。不溶的铜化合物形成沉积。一般认为，由于在雨水中和天然的水中携带有二氧化碳的气体作用，使不溶态的沉积物一点点地变成可溶铜的化合物：如氢氧化铜。这种铜化合物以转变成二价铜离子 Cu^{++} 的可溶铜形态缓慢释放。铜以这种形式扩散在葡萄表面的水滴中，并作为一种活性物质毒杀霜霉病的游动孢子。

几种偶然的情况表明，少量的可溶性的铜几乎浓度不到几 ppm (百万分之一) 就可以杀死葡萄霜霉菌。

铜离子植物保护组合物的主要缺点，就是说应用二价铜离子 Cu^{++} 作为活性物质的缺点在于为了得到足够的处理效果，大量地使用了铜盐。

事实上，只有少量的二价铜离子源真正作为杀真菌剂使用，而其余的部分被雨水冲掉。即使对于波尔多液来说，加入了石灰，它有中和硫酸铜并使该混合物对植株有较好的粘着性，其效果也是一样。

除了这些铜无效、过量消耗外，重复使用铜制剂容易引起铜盐在土壤里的累积、造成对环境的危害和/或加重潜在的植物毒性，引起抑制植物生长的后果。

为了保证制剂的充分有效作用，预防植物葡萄霜霉菌病的出现和/

或发展、对于改善铜离子在数量上和分布上的特效性，人们做了许多努力。

上述提到的法国专利 2, 3 8 5, 3 2 9 介绍了铜离子固定到微粒化的树脂上，该树脂能把铜离子与阳离子在 未被复盖的植物器官潮湿的情况下交换。据说这种交换能有效地改进铜离子 Cu 杀真菌活性的特效性。特别是它们与微粒化的膨润土结合时，与水接触能膨胀形成凝胶。

权利要求中保护的抗隐花植物病害组合物的制剂表现出络合性和微妙的准确性使得 膨润土必须具备的某些特定的特点，它必须避免与铜离子生成不溶性盐的内部反应，且能给出铜膨润土凝胶的弱酸反应。该反应最大的 PH 值是 6.5。从环境保护的观点来看，也可能产生这样的问题，即此处提到的离子树脂（特别是苯乙烯磺酸酯和二乙烯基苯磺酸酯共聚物）的无害。

为了能改进二价铜离子源抗隐花植物病害的效果，现有技术领域的技术人员一方面可以从铜的化合物中并且另一方面可以从合成的铜物质有关的制剂中得到。由于改进的目的，后者的触杀剂是前述的氨基衍生物和/或邻苯二甲酰胺的衍生物和/或烷基亚磷酸类的内吸剂。

这种剂型与一种触杀作用的抗霜霉病剂结合，并且与在法国专利 2, 3 7 7, 1 5 5 和 2, 5 5 5, 4 1 1 中描述的一种烷基亚磷酸盐类内吸作用的抗霜霉病剂结合，无论结合的制剂是否有铜离子的特征。这两类药剂互补效果表明它在防除霜霉病菌的过程中特别有效。

然而 使用合成的药剂遇到的主要缺点在于对环境有毒性。

评价在自然环境中这些产品的效果是困难的。这要求植物保护组合物的制造者进行毒理学或生态学性质的研究，但这要花费很长的时

间且花费昂贵。

根据前面的叙述得到的结论是，需要制造一种通用的植物保护组合物，它可以利用铜离子 Cu^{++} 的性质并且使用铜离子 Cu^{++} 的定量值比传统的铜离子制剂低、它也没有显示出毒理学上的或生态学上的副作用。

由此可见，本发明克服了现有技术的缺陷并提供了一种效果比现有技术中铜离子植物保护组合物好的、能满足生产中各种需要的铜离子植物保护剂。

本发明的价值是涉及到该类的植物保护组合物，它可以与二价铜离子 Cu^{++} 生成配合物并由此实现本发明。

本申请令人吃惊地和未曾料到的是，本发明的植物保护组合物与其它铜组合物相比，以铜离子当量计算的有效剂量明显地低于传统使用的铜制剂。

与任何特定的理论无关，本发明的高效组合物似乎是基于下述事实：不仅由环糊精与铜源中含有的铜和/或从铜源中释放的铜之间形成的配合物能够在雨水和在周围环境湿度的作用下溶解并因此可以得到所述的活性 Cu^{++} 离子，而且这种溶解作用逐渐地发生、能够避免多余的释放和避免对活性物质的冲洗。

这样，本发明的植物保护组合物，特别用于保护植物免受隐花植物病害，其特征在于它含有一种铜离子 Cu^{++} 源和至少一种适于与所述的铜离子形成配合物的环糊精。

对于铜离子源 Cu^{++} 来说，它是任何含有和/或能够直接或间接释放铜离子的组合物。

较优选的是，所述的铜离子源至少是一种无机铜盐，特别是选自

硫酸铜、氢氧化铜、氯化铜和氧化亚铜。

更优选的是，所述的铜离子源主要由硫酸铜和/或氢氧化铜组成。

在本发明的范围内可以很方便地使用铜离子源，即前面提到的“波尔多液”“碳酸钠波尔多液”，用以保护葡萄免受葡萄霜霉病害。

环糊精意为任何由5、7或8个葡萄糖单位组成的微环，分别把它们记为 α -、 β -或 γ -环糊精，环糊精还包括后者的任何一种衍生物。可以把“衍生物”理解为任意上述定义微环，它至少有一个位点是被取代的葡萄糖单位，取代基可以是一个基团或一个分子，该分子具有单元的功能基团，如烷基团，特别是羟烷基团，如羟丙基团，或单糖或二糖，如麦芽糖、葡萄糖、果糖或蔗糖分子。

在本发明范围内使用的较优选的是至少有一种选自含有 β -环糊精和其醚化的衍生物，特别是羟烷基化的衍生物。

使用 β -环糊精（以下记为BCD）和/或羟丙烷基化的 β -环糊精（以下记为HPBCD）具有特殊的优点。

环糊精没有毒性和生物降解性，使得本发明的植物保护组合物适于自然环境使用。

通常，所述组合物中使用的环糊精和二价铜离子 Cu^{++} 的重量比在0.1/1和10/1之间，优选的是在0.2/1至5/1之间。较好的是0.25/1到2.5/1之间。

这些组合物可以采用各种固体或液体的形式。例如可湿性粉剂、浓悬浮剂、浆液、气雾剂，喷粉或分散体粉剂、液剂、水溶性浓液剂、乳油、乳剂等。

可以采取，特别是采用液体的形式，如浆液、分散剂、溶液、乳液，每百升组合物含有50到500克，最好是100到300克

铜离子，所述的液体形式能以喷雾，特别是喷雾在被处理植物叶片上或它的果实上。

根据本发明的植物保护组合物制剂，例如以可湿性粉剂或粉剂形式喷撒，其特征是在该组合物中有环糊精。在本申请中还可能任意添加常用的助剂，特别是润湿剂，分散剂。如果需要还可以添加稳定剂和/或其它助剂，如渗透剂、粘着剂或抗结块剂、染色剂等。

本申请发现，环糊精的存在不会妨碍这些辅剂发挥各自的作用，而且本发明的组合物通常含有的粘着剂可以改善传统铜组合物的复盖粘着力。例如，在一定程度上它对波尔多液能增强并延长二价铜离子 Cu^{2+} 杀真菌剂抗隐花病害的作用。

另一方面，本发明的植物保护组合物内存在环糊精外还可以任何方式同时有一种或几种其它的活性物质，特别是一些杀真菌剂和其它的一种或几种不含铜的合成的有机物质，如前述的触杀剂和内吸剂。

本发明组合物的制备方法简单并且不需要任何昂贵的和/或精密的设备和其它的技术措施。然而，需要在一定条件下保证得到环糊精和铜离子源的初始混合物，并且在前述组合物的基础上环糊精和二价离子间生成的配合物有优越的性能。

如前所述，根据本发明的组合物明显的效果可如以下解释，配合物在雨水和周围环境湿度作用下可以逐渐地释放。本申请还发现影响这种分解释放的主要参数是自然环境中的 pH 值。现已发现环境的 pH 范围对于保证生成配合物所要的最佳 pH 值是不同的。

因此，制备本发明的植物保护组合物最好 pH 值范围能保证环糊精和铜离子 Cu^{2+} 之间有良好的配合作用。

在这方面，通过随后在提高的配合作用中已确认，实际上环糊精

和铜形成配合物的能力在碱性介质中最佳。介质的pH在10到13之间，特别是11到12之间。该碱性介质表示为propitious，特别是使用β-环糊精或其衍生物，如羟丙基的衍生物（HPBCD）

在任何情况中，如果需要可以通过任何碱性物质如氢氧化钠，氢氧化钾，碳酸钠或石灰来调整介质的pH值。

在水中并且如果需要的话在碱性物质存在的条件下，通过混合一种或几种环糊精和铜离子源可以方便地制备本发明的组合物。在这些组合物中，含水量不是构成本发明的重要参数。可是，必须注意到，水的加入量必须足够大，这样才可以避免由于组合物达到高粘度造成使用强有力的机械手段的问题。另一方面，如果水过量可以产生分离和干燥的消耗，对此也是应该避免的。

实际上加入混合器中水的量按重量计算是使用二价铜离子 Cu^{++} 源/环糊精混合物的30—60%

还应该注意的是，在混合操作过程中，要限定制备时的温度以避免形成碳黑化物。实际中优选的是保持温度低于50℃。

混合时间要充分，保证介质均一的产物。特别要保证环糊精和铜离子接触的时间能有效地完成配合作用。实际上混合时间为1——2小时得到产物。混合时间长短要受混合体系作用的影响。

混合以后可以把得到的组合物干燥，通过常规的方法研磨，制得可以使用的可湿性粉剂。

具体地说，在本申请的组合物中通常有添加剂，特别是离子的或非离子的湿润剂。这些物质使产品在使用中保持均一状态，并且在喷雾时可进一步地改进了组合物在植物上的展布。

顺便指出，湿润剂为二甘醇酯、氧乙烯基化烷基酚和其衍生物，

环氧乙烷和萜烯缩合物，环氧乙烷聚合物，萜烯醇，脂肪胺等，它们可以广泛地用于本发明的植物保护组合物，特别是用于那些可湿性粉剂。

无论怎样，根据本发明的植物保护组合物存在形式和／或辅助形式提供了一种在使用铜 Cu^{+} 离子作为活性物质的传统植物保护组合物上具有很大优点的新的工业产品。本发明的组合物能降低铜的用量和／或治疗时间和／或保护植物，并且它不妨碍处理的效果。铜离子植物毒性降低是由于大量地减少了使用铜的原因。

另一方面，环糊精可以从植物产物中重复获得，如从淀粉类物质中得到，且由于它们的生物降解性和没有毒性，使得这些物质对环境无害。

因此，从生态观点来看，本发明组合物的用途是非常确定的。它有显著的优点，这些优点是明显地改进了现有技术铜组合物的效果，并且它不存在对环境的副作用，特别是它与合成的植物保护物质相比。

如果使用所述的组合物对于保护葡萄免受葡萄霜霉病是特别必要的，显然一般能方便地使用这种制剂。它能保护植物和／或治疗处理许多植物病毒隐花植物，特别是细菌或真菌组织范围内的病毒，并且特别是能够杀死属于霜霉病目的真菌。

事实上，我们发现根据本发明的植物保护组合物在任何植物保护的处理上都是有用的。这种处理与植物保护剂无关，它是用二价铜离子作为活性物质处理植物（葡萄及其它果树作物如苹果树、梨树、草莓，蔬菜作物如甘兰、西红柿、豆、洋白菜，谷物等）被处理的部位可以是整株植物和／或植株的一部位，包括种子。它是能被感染或已被感染了，而且也可以用二价铜离子作为活性物质处理其它处，特别是土

壤和生长介质，容器和供耕作、种植、贮藏和运输的设备，它们已经和将要与植物或植物的某个部位接触。

通过下述的实施例和实施例中描述的一些本发明组合物优选的实施方案将会更好地理解本发明。

实施例 1

在本例中，根据下面描述的步骤研究 β -环糊精与铜配合的粉剂。在蒸馏水中制备 4 g/L 的 β -环糊精溶液。使用的 β -环糊精是申请人以商标为 K L E P T O S E^R 出售的商品。在 50 ml 上述溶液中加入 2 ml 2% 的亚铁氰化钾 ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) 溶液，用氢氧化钠或氢氟酸把介质的 pH 调到需要值。

在上述制备液中量出 0.1 M 硫酸铜溶液，直到出现稳定的棕色沉淀，用氢氧化钠小心地把 pH 维持在需要的数值。

用每克 β -环糊精 (BCD) 中络合的铜的毫克数表示试验结果，结果收集在下述表中。

表 1

P H	每克 B C D 络合铜的 m g 数
5	9 5
7	1 0 2
9	1 0 2
1 0	2 3 5
1 1	1 2 4 5
1 2	9 4 0
1 3	2 1 0

从表 I 结果看来，保持 β -环糊精与铜络合的能力 P H 选取范围是 1 0 至 1 3，特别在 1 1 至 1 2 之间。

实施例 2

在本例中，重复例 1 中描述的步骤，只是 β -环糊精 (B C D) 被它的羟丙基化衍生物取代。它也是申请人制造出的物质。在此时，使用的羟丙基化 β -环糊精取代度 (D S) 大约为 0. 5。我们已经知道 D S 的概念依赖于取代基的平均数，在羟丙基化基团存在下，该取代基附在微环每个组成葡萄糖单位上。

用每克羟丙基 β -环糊精 (H P B C D) 络合铜的毫克数表示试验结果，该结果收集在下述表 II 中。

表 II

P H	每克 H P B C D 络合铜的毫克数
5	4 5
7	4 5
9	5 1
1 0	7 0
1 1	2 4 5
1 2	2 0 0
1 3	2 5

从表 II 结果表明，H P B C D 与铜络合的能力，虽然全部小于未取代的产物 (B C D)，但对于 P H 范围来说大约在 1 0 到 1 3 之间，

特别在 1.1 和 1.2 之间仍然是最佳值。

实施例 3

从“波尔多液”形的一种组合物中制备可湿性粉剂，也就是说其二价铜离子 Cu^{2+} 源是硫酸铜并且它处于石灰存在的条件下。根据本发明，在组合物内使用一种适于和铜离子 Cu^{2+} 生成络合物的环糊精，该物是申请人销售的商标为 K L E P T O S E^R 的 β -环糊精 (BCD)。

在一个混合器中导入下述物质，次序如下所示：

饮用水	1 9 0 0 g
BCD K L E P T O S E ^R	3 0 0 g
NaOH	2 1 g
CuSO_4	1 2 0 0 g
石灰	4 0 0 g

把悬浮液混合约 2 小时。通过致冷系统控制温度，使其小于 50℃。在制备结束时，组合物的 PH 是 1.1 - 2，也就是说，根据上述表所示，在这个 PH 范围内，铜与 β -环糊精络合程度最高。

然后把试剂干燥，研磨至颗粒粒径小于 70 μm 。

实施例 4

在本例中，除了不再使用 NaOH 外，如 实施例 3 一样制备同样的组合物。混合二小时后，制剂的 PH 为 9.9。然后干燥组合物，以如同例 3 中的相同方法研磨。

实施例 5

在本例中，如同例 3 描述的制备步骤，但是不考虑 β -环糊精

(B C D) 与铜的比例增加。

饮用水	2 0 4 0 g
B C D K L E P T O S E ^R	4 5 0 g
NaOH	2 0 g
硫酸铜	1 2 0 0 g
生灰	4 0 0 g

混合后，组合物 P H 等于 1 1 . 1。然后把制剂干燥、研磨使之成为一种可湿性粉剂型。

实施例 6

这里描述的制剂，除了没有使用 NaOH 外与实施例 5 完全相同。混合后制剂的 P H 等于 1 0 . 2。

实施例 7

在本例中，考虑例 3 和例 5 使用同样的制备方法，然后增大了 β 一环糊精 (B C D) 与铜的比例。

饮用水	2 2 0 0 g
B C D K L E P T O S E ^R	6 0 0 g
NaOH	2 2 g
硫酸铜	1 2 0 0 g
石灰	4 0 0 g

混合两小时后，组合物的 P H 等于 1 1 . 0。然后干燥制剂，研

磨到所要的可湿性粉剂。

实施例 8

在本例中，硫酸铜/石灰的络合被一种氢氧化铜 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) 组成的一种铜离子源取代。

在混合容器中引入下述物质，按照下述表明的次序：

饮用水	1 0 6 0 g
B C D K L E P T O S E ^R	6 0 0 g
氢氧化铜	4 6 0 g
NaOH	1. 1 g

把悬浮液混合 2 小时，混合期间通过致冷系统保持温度低于 50℃。

混合后，组合物的 PH 等于 11. 1。

把组合物干燥，研磨成粒径小于 70 μm 的颗粒，制成一种可湿性粉剂型。

实施例 9

于 7 月 22 日处理每组 4 株葡萄幼苗 (Cabernet — Sauvignon) 的 8 个小区。以后处理间隔 14 天，用下述一种或另外其它的组合物得到的浆液进行处理。

组合物 A =

实施例 3 中描述的本发明的组合物

组合物 B =

实施例 4 中描述的本发明的组合物

组合物 C =

实施例 5 中描述的本发明的组合物

组合物 D =

实施例 6 中描述的本发明的组合物

组合物 E =

实施例 7 中描述的本发明的组合物

组合物 F =

实施例 8 中描述的本发明的组合物。

通过这些组合物制备的浆液加有商标为 DU PONT DE NEMOURS 的润湿剂，名称为“展着剂粘着剂”，每百升中加入 80 ml 该展着剂粘着剂。

以 1000 l / ha 的比例进行这些处理。

在 8 月 2 日，用一种葡萄霜霉菌的菌株对葡萄作物人工侵染。

在 8 月 17 日和 8 月 26 日，方格法检查处理过的植物，用目测法评价和全面评价，并与未处理过的植株比较。注意作物的状态和被霜霉菌侵染的叶子的百分数是主要的因素。

至于对照组，也进行处理。处理的剂量是制造者推荐的常用量。两组 8 个小区用常规的铜组合物，它是 R. S. R 出售的命名为“R. S. R 波多尔液”。另外，用 ROHM & HAAS 出售的命名为“Dithane M₄₅”的杀菌剂。这种杀菌剂命名为代森锰锌，是以氨基酸衍生物为基础的药剂。

在表 III、表 IV 中收集了得到的结果。铜化合物的浓度以金属铜的量表示组合物的浓度。合成的杀菌剂以活性物质的量表示〔“代森锰锌”或双亚乙基双（二硫代氨基酯）锌和锰〕。

表 III

组合物	活性组分的剂量 (金属铜或类似物)g / h l	重量比	叶子感染 %	
			0 8 / 1 7	0 8 / 2 6
未处理对照	—	—	6 7 . 8	8 9 . 4
波尔多液对照	3 0 0	—	5 . 6	2 8 . 8
合成杀真菌剂对照	2 8 0	—	9 . 1	3 5 . 6
组合物 A	3 0 0	1	4 . 8	2 3 . 4
组合物 E	3 0 0	2	6 . 4	2 8 . 8
组合物 F	3 0 0	2	4 . 5	1 3 . 1

未处理对照的剂量表明，在实验过程中霜霉病侵染是非常严重的。

使用本发明组合物得到的结果，(即以铜和环糊精为基础的组合物)表明这些组合物内环糊精的存在允许全部的效力以杀真菌的活性表示。

在这方面，铜 / β 一环糊精组配物 (组合物 F) 表明有特殊的效果。

在本发明的情况中，即在金属铜 3 0 0 g / h l 时测量组合物的情况中，硫酸铜 / β 一环糊精组配物 (组合物 A) 对 B C D / 铜重量比为 1 / 1 时，表现的效果最佳。

表 N

组合物	活性物质的剂量 (金属铜或其类 似物) g/hl	重量比 BOD/ 铜	叶子感染 %	
			0 8 / 1 7	0 8 / 2 6
波尔多液对照	3 0 0	—	5. 6	2 8. 8
组合物 A	1 5 0	1	8. 6	2 5. 9
组合物 B	1 5 0	1	9. 1	2 5. 9
组合物 F	1 5 0	2	1 1. 7	2 9. 1
组合物 C	1 0 0	1. 5	7. 5	3 0. 0
组合物 D	1 0 0	1. 5	9. 8	3 4. 4
合成杀菌剂对照	2 8 0	—	9. 1	3 5. 6

表N的结果表明,本发明的全部组合物在葡萄植株上喷施的铜量明显地减少。但是却能有效地保护植物免受葡萄霜霉菌进一步侵染。

根据本发明的组合物,以 1 5 0 g/hl 的金属铜表现出与常规的波尔多液同样的效果,甚至比常规的波尔多液更有效。这就是说,它可以从环糊精游离出来二倍于波尔多液的金属铜离子。

以 1 0 0 g/hl 的金属铜试验的本发明的组合物其效力与常规波尔多液几乎不相下上。这些产品还优于对照而用的合成杀真菌剂。如以 1 5 0 g/hl 金属铜,它不会对葡萄表现出任何明显的毒害并且不留有灼烧的痕迹。

实施例 1 0

从 6 月 6 日起开始处理六组有 4 串果实的葡萄茎的小区 (园叶葡

萄)，处理时间间隔为14天。直至8月16日，采用前述组合物A、C和F的浆液。

这些处理使用1000 l/ha 的剂量进行。用葡萄霜霉菌菌株进行两次人工接种，一次在6月14日于叶子上，另一次在6月26日在葡萄串上。

在7月20日和8月9日，方格法检查处理过的和未处理过葡萄茎，用目测法评价感染过的葡萄比较一般条件下的葡萄产品

记录葡萄串被霜霉病侵染的甚至部分侵染的百分数。

另一方面，在8月9日进行观察。用前述的方格法以重量百分数计算估计明显受损害的葡萄，实际上这种估计主要的参数由农民做出。

对于对照，也处理二组的六个小区。一组用“R. S. R”的“波尔多液”铜组合物，另一组用合成的杀真菌剂“Dithane M 45”。

得到的结果收集在下述表V中。对于铜化合物以其中的金属铜量表示组合物，对合成的杀真菌剂以活性物质（代森锰锌）表示。

表 V

组合物	活性物质	重量化	葡萄侵染%		损害%
	剂量(g/hl)	BCD/cu	07/20	08/09	08/09
未处理对照	—	—	54.8	99	54.8
波尔多液对照	300	—	16.8	75.9	16.8
合成杀真菌剂对照	280	—	11.9	57	11.9
组合物A	150	1	9.5	62.3	9.5
组合物C	100	1.5	15.4	71.7	15.4
组合物F	150	2	10.7	61.3	10.7

表V的结果表明,本发明的组合物在生产中对葡萄茎上喷施铜的量明显地降低。这能保证有效地保护植物免受霜霉病。

以150 g/hl 的铜的本发明组合物表现出与常规的波尔多液效力相当、甚至比它有更好的效果。常规的波尔多液以300 g/hl 铜的量使用。这表明本发明活性物质是它的2倍。

以100 g/hl 的铜的本发明的组合物表现出与常规的波尔多液效果相同。

类似地可以观察叶子被侵袭的过程,直到落叶为止。

本发明的组合物其优点在于不会出现任何的植物药害,特别是没有灼烧痕迹。

实施例 11

通过比较的方法,与前述同样的步骤处理葡萄作物的小区,使用的是制备组合物的水剂。在施用前一方面为常规铜的产品(R. S. R波尔多液)的粉剂,另一方面为 β -环糊精(BCD) KLEPTOSE^R的粉剂。

获得的结果记录在表VI中。

表 VI

波尔多液剂量 g/hl	铜的剂量 g/hl	BCD KLEPTOSE ^R 剂量 g/hl	重量比 BCD/Cu	叶子侵染 %	
				08/17	08/26
1500	300	0 (对照)	—	5.6	28.8
1500	300	75	0.25	6.4	23.1
1500	300	150	0.50	6.6	21.3
1500	300	300	1	9.2	20.3
1500	300	600	2	10.5	19.1
1000	200	150	0.75	6.3	19.7

表VI的结果包括了本发明在植物保护组合物中使用的铜离子 Cu²⁺ 源，它可以较好地由已经在市场上商品化的铜组合物组成，特别是波尔多液型。

另外，本发明的组合物环糊精的特征，特别是β-环糊精 (BCD) 的特征是可以显著地增加了铜离子源的使用效果，甚至在 BCD/铜重量比在 0.25 时也一样。

该抗隐花植物病毒组合物制剂中可以得到令人吃惊的效果。该组合物铜含量和由此产生的对植物和环境的毒害明显地比传统的铜制剂产品低。