

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96122790.7

[45]授权公告日 2002 年 5 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1084150C

[22]申请日 1996.10.3 [24]颁证日 2002.5.8

[21]申请号 96122790.7

[30]优先权

[32]1995.10.3 [33]FR [31]9511593

[73]专利权人 塞雷克斯农业化学有限公司

地址 法国普莱西尔

[72]发明人 米歇尔·考特德 乔治斯·拉梅尔

[56]参考文献

US3846545 1974.11.5 A01N5920

审查员 周家成

[74]专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

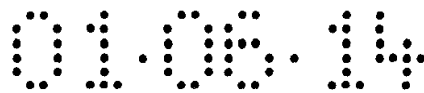
权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 波尔多混合物、其制备方法和含有它的铜杀真菌组合物

[57]摘要

本发明涉及波尔多混合物,其中实际上所有的铜以水胆矾的形式存在,且其干燥形式含有不超过按重量计 20% 的烧石膏。在干燥产物中除了水胆矾 和少量的烧石膏外,无铜配合物存在。使得避免标准的波尔多混合物的缺点 成为可能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1、波尔多混合物，其中实际上所有的铜是水胆矾形式，且其干燥态，含有按重量计 0-20 % 的烧石膏。

5 2、根据权利要求 1 的波尔多混合物水悬浮剂，其特征在于，其固体物基本上由按重量计 47 % 的水胆矾和按重量计 53 % 的石膏组成。

3、根据权利要求 1 的干波尔多混合物，其特征在于，它由按重量计 47 % 的水胆矾、按重量计 33 至 53 % 的石膏和按重量计 0 至 20 % 的烧石膏组成。

10 4、生产根据权利要求 1 的波尔多混合物的方法，其特征在于将硫酸铜水溶液和石灰水悬浮液以 $\text{Ca(OH)}_2/\text{CuSO}_4$ 摩尔比为 0.60 和 0.75 之间，在足以将所有的铜配合物实际上转化成水胆矾的温度和时间的条件下反应。

5、根据权利要求 4 的方法，其中硫酸铜水溶液是加到石灰水悬浮液中的。

15 6、根据权利要求 4 的方法，其中 $\text{Ca(OH)}_2/\text{CuSO}_4$ 摩尔比是在 0.65 和 0.70 之间。

7、根据权利要求 5 的方法，其中 $\text{Ca(OH)}_2/\text{CuSO}_4$ 摩尔比是在 0.65 和 0.70 之间。

20 8、根据权利要求 4 至 7 中任一项的方法，其中反应是在室温至 90 °C 的温度范围下进行。

9、根据权利要求 8 的方法，其中反应是在 40-70 °C 的温度范围下进行。

10、根据权利要求 4 至 7 中任一项的方法，其中采用铜含量在 50 和 100g/l 之间的硫酸铜溶液。

25 11、根据权利要求 8 的方法，其中采用铜含量在 50 和 100g/l 之间的硫酸铜溶液。

12、根据权利要求 9 的方法，其中采用铜含量在 50 和 100g/l 之间的硫酸铜溶液。

13、根据权利要求 10 的方法，其中采用铜含量在 75 和 85g/l 之间的硫酸铜溶液。

30 14、根据权利要求 11 的方法，其中采用铜含量在 75 和 85g/l 之间的硫酸铜溶液。

15、根据权利要求12的方法，其中采用铜含量在75和85g/l之间的硫酸铜溶液。

16、根据权利要求4至7中任一项的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在20至200g/l范围的石灰悬浮液。

5 17、根据权利要求8的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在20至200g/l范围的石灰悬浮液。

18、根据权利要求9的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在20至200g/l范围的石灰悬浮液。

10 19、根据权利要求10的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在20至200g/l范围的石灰悬浮液。

20、根据权利要求11的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在20至200g/l范围的石灰悬浮液。

21、根据权利要求12的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在20至200g/l范围的石灰悬浮液。

15 22、根据权利要求13的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在20至200g/l范围的石灰悬浮液。

23、根据权利要求14的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在20至200g/l范围的石灰悬浮液。

20 24、根据权利要求15的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在20至200g/l范围的石灰悬浮液。

25、根据权利要求16的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在100至150g/l范围的石灰悬浮液。

26、根据权利要求17的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在100至150g/l范围的石灰悬浮液。

25 27、根据权利要求18的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在100至150g/l范围的石灰悬浮液。

28、根据权利要求19的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在100至150g/l范围的石灰悬浮液。

30 29、根据权利要求20的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在100至150g/l范围的石灰悬浮液。

30、根据权利要求21的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在100至150g/l

范围的石灰悬浮液。

31、根据权利要求 22 的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在 100 至 150g/l 范围的石灰悬浮液。

32、根据权利要求 23 的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在 100 至 150g/l 范围的石灰悬浮液。

33、根据权利要求 24 的方法，其中采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在 100 至 150g/l 范围的石灰悬浮液。

34、生产根据权利要求 3 的波尔多混合物的方法，它包括在可能的浓缩步骤后，在使产品中铜重量含量等于或小于 27.3 % 的条件下，干燥根据权利要求 2 的水悬浮液。

35、根据权利要求 1 或 2 的波尔多混合物的应用，用于生产可分散于水中的颗粒剂或浓缩悬浮液形式的铜杀真菌组合物。

36、根据权利要求 1 或 3 的波尔多混合物的应用，用于生产可分散于水中的可湿性粉剂形式的铜杀真菌组合物。

37、铜杀真菌组合物，其以根据权利要求 1 至 3 中任一项的波尔多混合物为基础。

38、根据权利要求 37 的组合物用于作物的杀真菌处理。

说明书

波尔多混合物、其制备方法和 含有它的铜杀真菌组合物

5

本发明涉及植物保护产品领域，更具体地说，涉及新颖的波尔多混合物、其制备以及其用作制备可分散于水中的粉剂、颗粒剂或浓缩悬浮剂形式的铜杀真菌组合物制剂的应用。

10 目前的一般实践中对葡萄的杀真菌处理是于十九世纪由真菌寄生物的
外部表现形式而找到病原的，两种病原真菌寄生菌

- 白粉菌(*Uncinula necator*)于1847年
 - 霜霉菌(*Plasmopara viticola*)于1878年
- 由美国传入法国，从此成为地方性寄生菌。

15 为了控制这些寄生菌，依旧使用两种无机来源的产品(硫用于防治白粉病，铜用于防治霜霉菌)，原因是它们连续应用没有产生任何如同用合成杀菌剂常出现的抗性现象。

对于铜而言，硫酸盐形式因为其在水中的溶解性而被认为是使用起来最简便的。但是，这种溶液的酸度导致灼伤葡萄叶片，因此，业已证实，需要向其中掺入碱性产品，通过中和来降低酸度。业已使用石灰和碳酸钙来达到
20 此目的，得到如下已知的产品：

- 波尔多混合物：硫酸铜与石灰乳的混合物，
- 伯更狄(Burgundy)混合物：硫酸铜与碳酸钙的混合物。

波尔多混合物渐渐变成最广泛应用于葡萄栽培的产品，并且它作为杀真菌剂的应用甚至延伸至其它栽培作物(蔬菜和水果)以及其它的寄生物中，特
25 别是细菌病和斑点病。

工业生产波尔多混合物的两种最常见方法是：

- 直接法，将石灰乳导入硫酸铜水溶液
- 逆向法，它是将硫酸铜水溶液导入石灰乳。

然而，不论所使用的方法以及尽管做了技术改进，由目前工业波尔多混
30 合物加工的杀真菌组合物通常在其应用时有许多缺点，特别是：

- 水中分散性差。

- 产生的粘性物沉淀在喷雾桶中，导致堵塞喷嘴。
- 由于产品的酸度而使叶片上出现灼伤。

在配制浓缩的水悬乳剂(SC 型的液体剂型)时，使用标准波尔多混合物，在贮藏期导致凝胶化和使悬浮液沉降和结块成固体。在配制水分散颗粒剂(WG 型剂型)时，使用标准波尔多混合物，在贮藏期导致颗粒粘合增强，结果是颗粒剂使用期间再分散性差。在配制可湿性粉剂(WP 型剂型)时，使用标准的波尔多混合物，当将此粉剂悬浮于水中时，导致形成粘性沉淀。

标准波尔多混合物的 X - 射线分析揭示了铜配合物的多相和可变组合物，它由下列组成：

- 10 钙铜矾： $\text{Ca}[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 水蓝铜矾(Posnjakite)： $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \text{H}_2\text{O}$
 水胆矾： $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
 块铜矾： $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$

以及钙配合物的多相和可变组合物，它由

- 15 石膏： $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和烧石膏： $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 组成。

现已发现，上述缺点基本上是由于除了水胆矾之外存在的铜配合物以及烧石膏的过量造成的，这些缺点可以采用一种实际上所有的铜是水胆矾形式且在干燥形式中含有不多于按重量计 20 % 烧石膏的波尔多混合物来补救。

- 20 因此，本发明的主题首先是水悬浮剂形式的波尔多混合物，其固体物基本上由大致按重量计 47 % 的水胆矾和按重量计 53 % 的石膏组成，以及干波尔多混合物由大致按重量计 47 % 的水胆矾、按重量计 33 至 53 % 的石膏和按重量计 0 至 20 % 的烧石膏组成。

本发明的另一主题是生产这种品质恒定的波尔多混合物的方法，以及制备如下商业上需求的制成产品的应用：

- 25 - 波尔多混合物作为单独的杀真菌剂；
 - 将此波尔多混合物与至少一种下列形式的合成杀真菌剂组合；
 - 可分散于水中的 WP 型剂型(可湿性粉剂)
 - 更高表观粒径(从约 50 至 400 μm)的 WG 型剂型(可分散的颗粒)，它可分散于水中且在使用时释放很少或不释放粉末。
 30 - 可分散于水中的 SC 型液体剂型(胶悬剂)。

根据本发明的湿的波尔多混合物可以通过使硫酸铜水溶液和石灰水悬

浮液在足以将实际上所有的铜配合物转化成水胆矾的温度和时间内反应而获得。

为了获得唯一形成水胆矾， $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CuSO}_4$ 摩尔比在 0.60 和 0.75 之间，优选在大致 0.65 和 0.70 之间是必要的。

- 5 硫酸铜水溶液的铜浓度不是必要参数，且它只受操作温度下的硫酸铜溶解度限制。在工业上，可以使用具有铜含量在 20 至 100g/l 范围的硫酸铜水溶液。然而，为了避免太大量的稀释反应介质，优选使用铜含量在 50 和 100g/l 之间，且更具体地说，在 75 和 85g/l 之间的硫酸铜溶液。

- 10 石灰水悬浮液的氢氧化钙浓度也不是必要的参数，且可以作为所用的石灰粒径的函数在很宽的范围内变化。在工业上，可以使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量在 20 至 200g/l，且优选在 100 和 150g/l 之间的水悬浮液。

虽然根据本发明的方法可以通过同时混合石灰乳和硫酸铜水溶液或通过将石灰乳导入硫酸铜水溶液(直接法)来进行，但优选采用递向法来完成，将硫酸铜水溶液导入石灰乳。

- 15 反应可以在室温至 90 °C 的温度下进行，但优选在大致 40 和 70 °C 之间进行。足以将所有的铜转化成水胆矾的反应时间取决于许多因素，特别是取决于温度，搅拌和反应介质的浓度。在某些条件，可以在约 30 分钟内获得实际上铜配合物完全转化成水胆矾。然而，推荐保持混合物反应至少两个小时，且任选确保用 X 射线检测反应产物除水胆矾外无铜配合物存在。

- 20 反应产物是高或低浓缩的水悬浮液，它不含烧石膏，且在可能浓缩成膏状形式(例如通过离心)后，可直接用于生产 SC 型(胶悬剂)或 WG 型(颗粒剂)杀真菌制剂，该制剂可分散于水中且贮藏稳定。

- 25 对于生产 WP 型可湿性粉剂，浓缩后获得的膏状物需要干燥。根据本发明，这种干燥可以在使干燥产品的烧石膏含量不超过 20 % 的条件下来进行。在干燥中形成的烧石膏的含量取决于许多因素，特别是温度、干燥持续时间和所用的干燥设备(烘箱、干燥塔、干燥通道)。它可以轻易地通过分析干燥产物的铜滴定度来控制，它应不超过按重量计 27.3 %。

- 30 根据本发明，以波尔多混合物(膏或粉)为原料，杀真菌制剂用本身已知的方式来生产。该方式使用常用的辅助剂(分散剂、润湿剂、消泡剂、染料、增稠剂、惰性填料和 PH 调节剂)。含有等量铜的根据本发明的波尔多混合物足以替代标准的波尔多混合物(膏或粉)。

下列实施例旨在说明而非限定来发明。在这些实施例中，除非另有指明，所述的份和百分比均为按重量计。

实施例 1

将 8 升含 130g/l 石灰(即， 14mol 氢氧化钙)的水悬浮液装入反应器中。

- 5 然后向此保持在 40 - 50 °C 的搅拌悬浮液，经 5 分钟，导入 16 升含 80g/l 铜(即 20mol CuSO_4)的硫酸铜水溶液。

反应 5 小时后，将混合物过滤，由此得 9.66kg 含 50 % 固体物的波尔多混合物糊状物(下文称作 BM 50 糊状物)，此糊状物在不超过 90 °C 的烘箱中干燥，得到具有下列性质的固体物(下文称作“干 BM”)：

- 10
- 铜含量： 26.5 % $\pm$ 0.5
 - 烧石膏含量： 痕量
 - 水含量： < 1 %
 - 蒸馏水中 1 % 含量的 PH： 6.5 $\pm$ 0.5

- 15 X 射线分析表明，此固体物由水胆矾(46.7 %)和石膏(53.3 %)的共沉淀物组成，只带有痕量的烧石膏和其它铜配合物。

实施例 2(对比)

方法按实施例 1 中的进行，但干燥是在 100 °C 下进行 10 小时。由此得到的不是根据本发明的固体物由水胆矾(51 %)和烧石膏(49 %)组成，具有下列性质：

- 20
- 铜含量： 28 % $\pm$ 0.5
 - 石膏含量： 0 %
 - 水含量： 0 %
 - 蒸馏水中 1 % 含量的 PH： 6.5 $\pm$ 0.5。

实施例 3：

- 25 将 75.5 份“干 BM”、 6 份木素磺酸钠(分散剂)、 0.5 份萘磺酸钠(润湿剂)、 0.5 份消泡剂(硅酮)和 17.5 份高岭土相继导入混合器，然后研磨此混合物，得到含 20 % 铜的波尔多混合物的可湿性粉剂，根据 CIPAC 方法分析，它具有下列物理性质：

- 30
- 润湿性： < 60 S
 - 45 μ m 湿筛上物： < 1 %
 - 悬浮率 > 80 %

- 泡沫<20ml

在此水可分散制剂中，加入染料如普鲁士蓝是可能的，并且没有缺点。

实施例 4

5 将 45.5 份“干 BM”、35.3 份工业级 85 % 代森锰锌(mancozebe)、6 份木素磺酸钠、0.5 份萘磺酸钠、0.5 份硅酮、1 份普鲁士蓝和 11.2 份高岭土装填入与实施例 3 中相同的装置。

研磨后，得到含 12 % 铜和 30 % 代森锰锌的可湿性粉剂，它具有类似于实施例 3 可湿性粉剂的物理性质。

10 在此制剂中，所有或部分代森锰锌可由另一种合成杀真菌剂如代森锰、代森锌或灭菌丹替代。此制剂旨在尤其是处理葡萄霜霉病。

实施例 5

将 56.7 份“干 BM”、22 份工业级 91 % 代森锌、2.5 份工业级 96 % 霜脲氰(cymoxanil)、6 份木素磺酸钠、0.5 份萘磺酸钠、0.5 份硅酮和 11.8 份高岭土装填入与实施例 3 中相同的装置，并将混合物研磨。

15 由此得到含 15 % 铜和 20 % 代森锌和 2.4 % 霜脲氰的可湿性粉剂，它具有与实施例 3 的可湿性粉剂相类似的物理性质。

此制剂尤其是旨在用于处理霜霉病，所有或部分代森锌可由另一种合成杀真菌剂代森锰锌或灭菌丹替代。

实施例 6

20 将 151 份“BM 50 糊状物”和 38 份水在配有搅拌器的桶中混合，以获得低粘度(在 111 S^{-1} 的剪切率下为约 100mPaS)和小粒径(2 至 $5\text{ }\mu\text{m}$)的流体糊状物(淤浆)。

将 14 份木素磺酸钠、0.5 份萘磺酸钠、0.5 份硅酮和 9.5 份高岭土导入此流体糊状物。

25 然后将混合物传送入干燥塔(喷雾干燥机)由此获得易分散于水中的颗粒剂，它具有如下性质(CIPAC 方法)。

- 铜含量: 20 %

- 润湿性: <30S

- $45\text{ }\mu\text{m}$ 湿筛上物: <1 %

30 - 悬浮率: >80 %

- 泡沫: <20ml

实施例 7

用 129 份“BM 50 糊状物”和 32 份水完成实施例 6 第一段中的操作，制备出流体糊状物，它与下列物质混合：

- 11 份工业级 91 % 代森锰
- 5 - 14 份木素磺酸钠
- 0.5 份萘磺酸钠
- 0.5 份硅酮
- 9.5 份高岭土。

如实施例 6 中的一样，干燥混合物后，获得含有 17 % 铜和 10 % 代森锰
10 的 WG 颗粒剂，它具有类似于实施例 6 的颗粒剂的物理性质。

实施例 8

重复实施例 7，但用下列组份：

- 114 份“BM 50 糊状物”
- 28 份水
- 15 - 24 份工业级 85 % 代森锰锌
- 2.5 份工业级 96 % 霜脲氰
- 14 份木素磺酸钠
- 0.5 份萘磺酸钠
- 0.5 份硅酮
- 20 - 1.5 份高岭土。

获得含 15 % 铜、20 % 代森锰锌和 2.4 % 霜脲氰的 WG 颗粒剂，它易分散于水中，具有非常接近于实施例 6 和 7 的颗粒剂的物理性质。

实施例 9

将 1132g “BM 50 糊状物”和 126g 水同时导入配有搅拌器的桶中，然后向由此获得的流体糊状物(淤浆)中加入 40g 木素磺酸钠、7.5g 普鲁士蓝、
25 3.8g 硅酮消泡剂和 90g 含 2.5 % 增稠剂(黄原胶类型的多糖)的水溶液。

由此获得的液体波尔多混合物含有 150g/l 铜和具有下列性质(CIPAC 方法)：

- 45 μ m 湿筛上物：<1 %
- 30 - 悬浮率：>80 %
- 泡沫：<20ml。

实施例 10

重复实施例 9，但采用下列组分：

- 用 230g 水稀释的 755g “BM 50 糊状物”
- 40g 木素磺酸钠
- 5 - 5g 萘磺酸钠
- 7.5g 普鲁土蓝
- 3.8g 硅酮消泡剂
- 223g 工业级含 90 % 活性物质的灭菌丹
- 90g 含 2.5 % 多糖的水溶液。

10 由此获得易于使用的稳定的液体混合物，它含有 100g/l 铜和 200g/l 灭菌丹，且具有与实施例 9 的制剂相同的性质。

实施例 11

重复实施例 9，但采用下列组份：

- 用 106g 水稀释的 1132g “BM 50 糊状物”
- 15 - 40g 木素磺酸钠
- 5g 萘磺酸钠
- 7.5g 普鲁土蓝
- 3.8g 硅酮消泡剂
- 21g 工业级含 96 % 活性物质的霜脍氰
- 20 - 90g 含 2.5 % 多糖的水溶液。

由此获得稳定的液体直接可用混合物，它含有 150g/l 铜和 20g/l 霜脍氰，且具有与实施例 9 的制剂相同的性质。

所有的实施例 3 至 10 制剂均进行了热贮试验(在 54 °C 贮藏 14 天)，且在老化时均显示出优异的稳定性。