

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480016951.2

[51] Int. Cl.

*C01G 3/10 (2006.01)*

*C01G 3/00 (2006.01)*

*A01N 59/20 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年7月26日

[11] 公开号 CN 1809509A

[22] 申请日 2004.4.14

[21] 申请号 200480016951.2

[30] 优先权

[32] 2003.4.16 [33] FR [31] 03/04784

[86] 国际申请 PCT/FR2004/000913 2004.4.14

[87] 国际公布 WO2004/094315 法 2004.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.16

[71] 申请人 塞雷克斯农业有限公司

地址 法国普莱西尔

[72] 发明人 F·费里耶 G·荣歇雷 M·皮约

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

羟基硫酸铜的生产方法和含有它们的含铜杀真菌组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种羟基硫酸铜(例如水胆矾和块铜矾或两者混合物)的高铜重量含量的含水悬液的生产方法。本发明的方法是让硫酸铜水溶液与氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液反应,其悬浮液的平均固体微粒直径小于 $25\mu\text{m}$ 。本发明还涉及可分散于水中的呈粉、颗粒或浓悬液形式的铜含量高达45%的含铜杀真菌组合物的制备方法。本发明还涉及所述组合物在杀真菌处理作物中的用途。

1. 通过按照  $\text{SO}_4/\text{Cu}$  总摩尔比 0.25-0.40 使用硫酸铜  $\text{CuSO}_4$  水溶液与氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液的反应, 制备水胆矾 ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) 或块铜矾 ( $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ) 或两者混合物的含水悬浮液的方法, 该悬浮液的  
5 固体物重量含量高于 10%, 所述方法的特征在于让铜重量浓度 6%-10% 的  $\text{CuSO}_4$  水溶液与浓度 15-50 重量%的氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液进行混合, 其中固体微粒的平均直径小于  $25\mu\text{m}$ , 该反应是在控制温度  $40-100^\circ\text{C}$  下进行的。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液还含有硫酸铜。  
10

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液的固体微粒平均直径是  $0.1-10\mu\text{m}$ , 优选地  $0.5-5\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项权利要求所述的方法, 其特征在于氧化铜或氢氧化铜悬浮液的固体微粒  $25\mu\text{m}$  湿筛余物以干提取物计低于  
15 5 重量%, 优选地低于 2 重量%。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的方法, 其特征在于  $\text{CuSO}_4$  水溶液的铜重量浓度是 6.5%-8%, 优选地 6.6%-7.6%。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项权利要求所述的方法, 其特征在于氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液的浓度是以重量计 20%-30%。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项权利要求所述的方法, 其特征在于氧化铜是氧化铜  $\text{CuO}$ 。  
20

8. 根据权利要求 1-7 中任一项权利要求所述的方法, 其特征在于在反应后, 采用过滤或用有机或无机碱中和的方法除去过量的硫酸铜。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其特征在于使用例如其中阳离子是钠离子、钾离子或铵离子的羧酸盐或多羧酸盐或胺的有机碱, 或无机碱, 例如氢氧化钠、氢氧化钾、石灰、氨水或碳酸钠或碳酸钾中和过量的硫酸铜。  
25

10. 根据权利要求 1-9 中任一项权利要求所述的、通过按照  $\text{SO}_4/\text{Cu}$  总摩尔比 0.25-0.34 使用硫酸铜  $\text{CuSO}_4$  水溶液与氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液的反应, 制备固体物重量含量高于 10%的水胆矾含水悬浮液的方法, 其特征在于在反应物混合后, 这种反应介质在低于或等于  $60^\circ\text{C}$   
30

的起始温度保持 1-3 小时，然后反应介质升到更高温度保持至少 1 小时。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于起始温度优选地是 40-60℃。

5 12. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法，其特征在于反应介质升到的更高温度是至多等于 100℃，优选地是 65-80℃。

13. 根据权利要求 1-9 中任一项权利要求所述的、通过按照  $\text{SO}_4/\text{Cu}$  总摩尔比 0.33-0.40 使用硫酸铜  $\text{CuSO}_4$  水溶液与氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液的反应，制备固体物重量含量高于 10% 的水胆矾、块铜矾或两者混合物的含水悬浮液的方法，其特征在于在反应物混合后，这种反应介质在至多等于 100℃ 的起始温度下保持 0.5-3 小时。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于起始温度是 70-100℃，优选地是 80-90℃。

15 15. 可分散于水中的呈浓悬浮液、suspo-乳液、分散颗粒或可润湿粉末形式的含铜杀真菌组合物的制备方法，其特征在于使用如根据权利要求 1-14 中任一项权利要求所述方法制备的水胆矾或块铜矾或两者混合物的含水悬浮液。

16. 根据权利要求 15 所述方法能得到的含铜杀真菌组合物，其特征在于它还含有一种或多种添加剂，例如分散剂、润湿剂、消泡剂、着色剂、增稠剂、pH 调节剂或填料，所述组合物的铜含量是 30-45%。

17. 根据权利要求 15 所述方法能得到的含铜杀真菌组合物，其特征在于它还含有一种或多种添加剂，例如分散剂、润湿剂、消泡剂、着色剂、增稠剂、pH 调节剂或填料，和至少一种合成杀真菌剂，所述组合物的铜含量是 15-40%，优选地是 18-40%。

25 18. 根据权利要求 17 所述的含铜杀真菌组合物，其特征在于合成杀真菌剂选自代森锰锌、锰湟勃、代森锌、霜脍氰、噁唑菌酮或 Benthiavalicarb。

19. 根据权利要求 15-18 中任一项权利要求所述杀真菌组合物在杀真菌处理作物中的用途。

30

## 羟基硫酸铜的生产方法和含有 它们的含铜杀真菌组合物

### 5 描述

本发明涉及植物检疫产品领域，更具体地涉及一种羟基硫酸铜(例如水胆矾和块铜矾或两者混合物)的高铜重量含量的含水悬液的生产方法，以及它们在制备可分散于水中呈粉、颗粒或浓悬液形式的含铜杀真菌组合物。

10 羟基硫酸铜是波尔多液的活性组分。波尔多液是一种用于抗葡萄霜霉病的最早的杀真菌剂之一。它的应用是由 Alexis Millardet, 一位 Bordeaux 学院教授观测得到的，他在 1885 年证明了这种制剂对葡萄霜霉病(plasmopara viticola)的效果。

15 目前，波尔多液在杀真菌铜制剂中占据一个重要的位置。它防止葡萄霜霉病及其补充作用，例如限制灰霉病、白粉病、酸腐病和细菌性肿瘤病，使这种铜制剂成为一种保护葡萄的重要产品。在树艺学中，波尔多液对抗苹果树和梨树的欧洲溃疡病、黑星病和火疫病也有效力。它还用于抗桃树和油桃的缩叶病、细菌性枯萎病。还证实在种植蔬菜的情况下有其多种多样的用途。例如可以列举用于抗番茄霉病和  
20 细菌病，或抗草莓类的角斑病与紫红和红斑病。它的抗葡萄霜霉病效力，它对其它植物病原体的多种补充作用以及它的低植物毒性使得波尔多液成为植物检疫保护的最多功能的杀真菌剂之一。

波尔多液的杀真菌效力及其没有植物毒性是与铜配合物(也称之为羟基硫酸铜)的多相组合物相关的，其中式  $Cu_4(SO_4)(OH)_6$  水胆矾和式  
25  $Cu_3(SO_4)(OH)_4$  块铜矾。这些羟基硫酸铜按照缓慢而不变的动力学往寄生环境释放铜离子，这样使波尔多液有一种是其它形式含铜杀真菌剂(例如氢氧化铜或氯氧化铜)无可匹敌的杀真菌剂活性，以及一种效力-无植物毒性的最佳折衷。

30 但是，在波尔多液的应用中也有一个主要缺陷，它源于用户使用产品的量。事实上，除了羟基硫酸铜混合物外，通常的波尔多液是由在用硫酸铜和石灰合成时所生成钙配合物(固有副产物)多相混合物组成的。

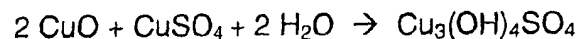
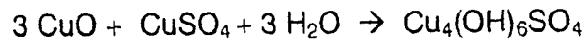
这些副产物可以占配方的 50%以上，主要是由石膏和烧石膏组成。

为获得一种铜呈水胆矾形式，而在干燥状配方中烧石膏含量限于 20%的配方，人们对波尔多液的生产方法曾提出过许多改进措施；这些改进构成了专利 FR 2 739 256 的主题。

- 5 但是，在这种优化的波尔多液的情况下，用铜离子表示的活性组分量重量含量不超过 27.3%。因此，波尔多液组合物的铜含量不超过 25 重量%，一般而言为 20 重量%值，而以氢氧化铜或氯化铜为基的其它配方相反，它们的铜含量可以达到 40 重量%，甚至 50 重量%。这是由于氢氧化铜或氯化铜的铜形态分别有 65 重量%和 58 重量%铜离子这个事实所致。考虑到每公顷 2.4kg 铜的许可剂量，可得出用波尔多液组合物处理使用 12kg 配方产品进行，而较高铜浓度的成药有可能使用更
- 10 低量的配方产品，6 kg，甚至 4.8kg 配方产品。

- 生产羟基硫酸盐通常采用的其它方法是用氢氧化钠或氢氧化钾中和硫酸铜溶液。在沉淀产物充分洗涤后，这些方法能够得到羟基硫酸铜，其固体物中的铜含量高于 48%。但是，洗涤段有大量含硫酸钠或硫酸钾的流出液。因此，在工业上可能不考虑这类方法。
- 15

根据下述方程式，由氧化铜与硫酸铜反应也可以得到水胆矾和块铜矾：



- 20 在文献中已经描述过这些反应。可以列举《元素电化全书》(Encyclopedia of Electrochemistry of the elements)-第 II 卷-Allen J. Bard，其中给出了铜氧化物的氧化-还原反应标准电位。

- 25 O. Binder 在《化学年鉴》(les Annales de Chimie)，第 5 卷，336(1936)中采用溶解度等温法和剩余物法，通过硫酸铜水溶液或硫酸与二价铜氢氧化物的作用，研究得到铜的碱式盐。采用这两种方法证明碱式盐存在（羟基硫酸铜的别称）已通过 X 射线衍射谱研究加以证实。这些工作证明了反应温度是在 100℃ 时生成块铜矾，而在 22℃ 生成铜， $\text{SO}_3$ ， $4\text{CuO}$ ， $4\text{H}_2\text{O}$  的盐，经过在 150℃ 下脱水得到水胆矾。

- 30 E. H. Erich Pietsch 在《盖墨林无机化学手册百科全书》(Encyclopédie Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie)，

1958年, Verlag Chemie, 第579-585页中描述和深入研究了这些同样的工作。

在专利US 3 725 535中, 提出了使用氧化铜CuO与硫酸铜制备碱式硫酸铜是困难的, 也很缓慢。

5 出版物Denk, Leschhorn, 《Z. Anorg. Allgem. Chem.》, 336, 58(1965)描述了氢氧化铜与硫酸铜的反应性。他明确指出氧化物CuO可以与氢氧化铜一样使用。给出了操作条件(摩尔比、温度)以及反应物的使用条件(浓度、反应物加入顺序等), 但这些条件不可能使氧化铜总反应性和得到的羟基硫酸铜悬浮液浓度太低, 以致可考虑工业实  
10 施。

现在发现了一种通过硫酸铜CuSO<sub>4</sub>水溶液与氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液的反应制备羟基硫酸铜, 例如水胆矾或块铜矾或其两者混合物的新方法, 这种方法的优点是限制生成副产物的量(石膏、硫酸钠或硫酸钾), 并且得到固体物重量含量高于10%的悬浮液; 此外, 由至少  
15 85%羟基硫酸铜组成的固相铜重量含量高于48%。

因此, 本发明的第一个目的是通过按照SO<sub>4</sub>/Cu总摩尔比0.25-0.40使用硫酸铜CuSO<sub>4</sub>水溶液与氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液的反应, 制备水胆矾(Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>)或块铜矾(Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>)或两者混合物的含水悬浮液的方法, 该悬浮液的固体物重量含量高于10%, 所述方法的特征在于  
20 让铜重量浓度6%-10%的CuSO<sub>4</sub>水溶液与浓度15-50重量%的氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液进行混合, 其悬浮液固体微粒的平均直径小于25μm, 该反应是在控制温度40-100℃下进行的。

除非在说明书中另外指出, 列出的百分数是重量百分数。

本发明还有一个目的是一种由如此得到的水胆矾或块铜矾或两者  
25 混合物的含水悬浮液制备市场所需求的含铜杀真菌组合物的方法, 以及例如按照这种方法制备的含铜杀真菌组合物:

-富含铜的波尔多液作为单个杀真菌剂, 它的铜含量是30-45%。

-这种富含铜的波尔多液与至少一种合成杀真菌剂的组合, 达到铜含量是15%-40%, 优选地18%-40%。

30 按照下述表达:

-可分散在水中的WP(可润湿粉末)类配方,

-可分散在水中的具有较高表观粒度(约50-400μm)的WG(分散颗

粒)类配方,在其使用时不放出或放出不多粉尘,

-可分散在水中的SC(浓悬浮液)类的液体配方。

根据本发明的方法,由按照 $\text{SO}_4/\text{Cu}$ 摩尔比0.25-0.40(其中Cu代表任何形态铜的摩尔数)使用硫酸铜水溶液和氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液,可以得到这些羟基硫酸铜含水悬浮液,例如水胆矾或块铜矾或两者的混合物。

加入反应介质中的硫酸铜水溶液的铜重量含量可以是6%-10%。但是,优选的是使用铜含量6.5%-8%,更特别地6.6%-7.6%的硫酸铜水溶液。

在这种方法中使用氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液的浓度是以重量计15%-50%,优选地以重量计20%-30%。氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液中微粒的直径是一个决定良好反应进程的关键参数。为了显著提高这些悬浮物的比表面以及因此提高其反应性,通常在本技术领域的技术人员已知的条件下进行研磨。对于氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液,寻求获得固体微粒平均直径小于 $25\mu\text{m}$ ,优选地是 $0.1-10\mu\text{m}$ ,更特别地 $0.5-5\mu\text{m}$ 的粒度,并且 $25\mu\text{m}$ 湿筛余物以干提取物计低于5重量%,更特别地低于2重量%(根据CIPAC MT 59.3方法)。可以任选地在硫酸铜存在下研磨氧化铜或氢氧化铜悬浮液。在氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液中,硫酸铜的存在能够优化在酸性介质中研磨氧化铜,因此提高其反应性。

前面描述的硫酸铜水溶液和氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液,在将一种和/或另一种预先升温到至多等于 $100^\circ\text{C}$ 的初始温度后,按照本发明的方法进行混合。反应物的加入顺序对于获得水胆矾不是一个关键参数,而对于要专门获得块铜矾,就必需把氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液添加到预先升温到至多等于 $100^\circ\text{C}$ 的初始温度的硫酸铜水溶液中。

还曾发现,可以用硫酸溶液代替硫酸铜水溶液。在这种情况下,氧化铜或氢氧化铜溶于酸性介质能就地生成硫酸铜。于是,由铜和硫酸制备硫酸铜时作为固有杂质残留的硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 存在对于在本发明方法中进行的反应不是一个制约性因素。残留硫酸浓度可以是以重量计0-1%。

根据本发明方法的第一个实施方案,反应介质的起始温度低于或等于 $60^\circ\text{C}$ ,优选是 $40-60^\circ\text{C}$ ;反应介质的起始温度保持时间是1-3小时,

然后将反应介质升到更高的温度保持至少一小时。反应介质升高的更高温度至多等于 100℃，优选地是 65-80℃。这个方案是优选的，因为它适合于生产固体物重量含量高于 10%的水胆矾含水悬浮液。反应介质升到更高温度时，这种反应可能导致粘度增加，这样可能制约悬浮液的均匀性。为了保持混合物的良好均匀性和反应很好进行，可以添加水进行稀释，降低该混合物中的干物质含量。根据这第一个实施方案，使用硫酸铜水溶液和氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液，其  $\text{SO}_4/\text{Cu}$  总摩尔比是 0.25-0.34。

根据本发明方法的第二个实施方案，反应介质的起始温度是 70-100℃，优选地 80-90℃。这个温度的保持时间是 0.5 小时至 3 小时。根据这第二个实施方案，使用硫酸铜水溶液和氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液，其  $\text{SO}_4/\text{Cu}$  总摩尔比是 0.33-0.40。根据这个实施方式，为了专门得到块铜矾，必需是往预先升温到起始温度的硫酸铜水溶液中添加氧化铜或氢氧化铜含水悬浮液。

在反应结束后，采用过滤分离过量的硫酸铜或进行中和。可以使用任何有机或无机碱中和过量的硫酸铜。作为有机碱实例，可以列举羧酸盐或多羧酸盐，其中阳离子可以是钠、钾或铵。作为有机碱的其它实例，可以列举胺。作为无机碱实例，可以列举氢氧化钠、氢氧化钾、石灰、氨水、碳酸钠或钾。

反应产物呈含水悬浮液形式，其固体物重量含量高于 10%，它由至少 85%羟基硫酸铜组成的固相中铜的重量含量高于 48%。可以通过浓缩步骤(离心或倾析)提高该悬浮液的重量含量。如此得到的膏状物可以用于生产 SC(浓缩液悬浮液)、SE(suspo-乳液)或 WG(颗粒)类的杀真菌剂配方，它们可分散在水中并储存稳定。

为了生产 WP 类可润湿粉末，浓缩后的膏状物需要进行干燥。为了得到水分含量小于 1%的粉末，可以采用本技术领域的技术人员已知的任何干燥器干燥膏状物。一个有意义的选择是采用本技术领域的技术人员已知的任何化学介质使这种膏状物流态化。这时可以采用雾化方法干燥这种流态化膏状物。

本发明还涉及一种使用根据前述方法制备的水胆矾或块铜矾或两者混合物的含水悬浮液，制备市场需求的含铜杀真菌组合物的方法，它们呈流态化膏状物或粉末形式，可以作为单个杀真菌剂使用或与杀



真菌剂合成的其它有机物质组合使用。

使用通常的添加剂(分散剂、润湿剂、消泡剂、着色剂、增稠剂、惰性填料、pH调节剂)时,以本身已知的方式生产含铜杀真菌组合物。合成杀真菌剂的有机材料特别选自其普通名称 F-ISO 为代森锰锌、锰  
5 湟勃、代森锌、霜脲氰(cymoxanil)、噁唑菌酮(famoxadone)和 benthiavalicarb 的化合物。根据羟基硫酸铜是单一杀真菌剂还是与其它活性物质组合的杀真菌剂,根据本发明得到铜含量 30-45%或 15%-40%,优选地 18-40%的含铜杀真菌剂配方。

10 在说明本发明而非限制其发明的下述实施例中,百分数应理解是重量百分数,除非另外指出。

#### 实施例 1-研磨氧化铜悬浮液

在搅拌下,往反应器加入 19800g 水,然后加入 6600g 铜含量为 78 %的工业氧化铜,其微粒平均直径是约 35 $\mu$ m。将这种化合物泵入有效  
15 体积 1.4 升的 Dyno mill KDL pitot 型球磨机中。以高流量(约 50l/h)进行循环 30 分钟,以便快速精制氧化铜的粒度分布。循环结束后,氧化铜的粒度达到 3-4 $\mu$ m。这时以流量 20-30l/h 通过,以便达到最后粒度约 2 $\mu$ m。使用 MALVERN mastersizer 2000 型粒度计测量了如此磨碎的氧化铜粒度特性是:

微粒平均直径=2 $\mu$ m

20 直径> 6 $\mu$ m 的微粒百分数= 10%

直径>10 $\mu$ m 的微粒百分数= 5%

直径> 25 $\mu$ m 的微粒百分数=0.5%

氧化铜悬浮液固体微粒在 25 $\mu$ m 的湿筛余物(CIPAC MT 59.3 方法)=0.5%(以悬浮液干提取物计表示的)。

#### 25 实施例 2-水胆矾的制备

在搅拌下,往反应器加入 11330g 铜含量 7.08% 和含有 0.2%硫酸的硫酸铜溶液。该溶液加热到 50 $^{\circ}$ C,然后加入 9500g 根据实施例 1 磨  
30 细的、重量含量 25%的氧化铜悬浮液(CuO)。这种混合物在 50 $^{\circ}$ C 保持 1 小时 30 分钟,在此过程中悬浮液的颜色从黑色变成灰色。在 1 小时 30 分钟反应后,将温度升到 70 $^{\circ}$ C。在加热的同时添加 6330g 水。颜色从灰色转变到绿色标志着水胆矾的生成。该混合物在 70 $^{\circ}$ C 下保持搅拌 1 小时,达到反应终点。反应后,水胆矾悬浮液的固体物重量含量是 17%。

这时,把这种反应混合物添加到由 140g 石灰和 900ml 水组成的石灰乳中。把这种反应混合物添加到石灰乳中后 1 小时,过滤混合物,得到约 11000g 44.1%干提取物的膏状物,其中一部分在炉中进行干燥。如此得到的固体特征如下:

5 铜重量含量: 50.8%

水含量<1%

在蒸馏水中 1% 时的 pH: 5.9

X 射线分析表明,这种固体是由水胆矾和石膏组成的。

实施例 3-块铜矾的制备

10 在搅拌下,往反应器加入 9770g 铜含量 7.16%和含有 0.2%硫酸的硫酸铜溶液。该溶液加热到 90℃,然后加入 7300g 根据实施例 1 磨细的、干物质含量 24.36%的工业氧化铜悬浮液(CuO)。在 20 分钟内添加氧化铜悬浮液。添加完后,悬浮液的颜色变成绿色。这种悬浮液在 85-95℃保持 30 分钟。反应完后,得到固体物质重量含量 22.4%的块铜矾悬浮液。这时过滤,得到一种膏状物,其中一部分进行干燥和分析。得到的粉末具有如下特征:

15 铜重量含量: 51.6%

水含量<1%

在蒸馏水中 1% 时的 pH: 5.5

20 红外光谱分析表明,这种固体是由块铜矾组成的。

实施例 4-制备水胆矾流态化膏状物

在搅拌下,往槽中加入 11000g 根据实施例 2 得到的膏状物,然后加入 220g 聚萘磺酸钠(分散剂)。搅拌后,得到一种流态化膏状物,它在湿研磨后用于制备 SC 或 WG 类配方。这种流体膏状物的物理特性如

25 下:

固体物: 45.2%

铜重量含量: 22.0%

粒度: 2 $\mu$ m。

实施例 5-制备块铜矾流态化膏状物

30 在搅拌下,往槽中加入 7000g 根据实施例 3 得到的膏状物,然后加入 140g 聚萘磺酸钠(分散剂)。搅拌后,得到一种流态化膏状物,它在湿研磨后用于制备 SC 或 WG 类配方。这种流体膏状物的物理特性如

下:

固体物质: 50.7%

铜重量含量: 25.2%

粒度: 1.6 $\mu$ m。

5 实施例 6-制备可分散于水的水胆矾颗粒

在装有搅拌器的槽中, 相继加入 3700g 根据实施例 4 得到的流态化膏状物(固体物质=45.2%, %Cu=22.0%), 然后加入 59.8g 聚萘磺酸盐、160g 木质素磺酸盐、67g 含有 30%普鲁士蓝的预混物和 55g 石膏。将这种悬浮液送到干燥塔, 这样得到含有 40%铜的易分散于水的颗粒, 具有下述特征(CIPAC 法):

45 $\mu$ m 湿废弃物: <1%

悬浮能力: > 75%

泡沫: < 20ml。

15 实施例 7-制备可分散于水的块铜矾颗粒

在装有搅拌器的槽中, 相继加入 6600g 根据实施例 5 得到的流态化膏状物(固体物质=50.72%、%Cu=25.15%), 然后加入 143g 聚萘磺酸盐、322g 木质素磺酸盐和 151g 石膏。将这种悬浮液送到干燥塔, 这样得到含有 42%铜的易分散于水的颗粒, 具有下述特征(CIPAC 法):

45 $\mu$ m 湿的废弃物: <1%

20 悬浮能力: > 75%

泡沫: < 20ml。

25 实施例 8-制备可分散于水的水胆矾和 benthiavalicarb 颗粒

在装有搅拌器的槽中, 相继加入 2550g 根据实施例 4 得到的流态化膏状物(固体物质 = 45.2%、%Cu=22.0%), 然后加入 49.2 g 聚萘磺酸盐、120g 木质素磺酸盐、7.5g 烷基萘磺酸盐、3g 柠檬酸一水合物、3g 以乙炔二醇为基的消泡剂、50g 含有 30%普鲁士蓝的预混物、72.3g 石膏和 52.5g 含有 50% benthiavalicarb 的预混物。将这种悬浮液送到干燥塔, 这样得到含有 37.5%铜和 1.75% benthiavalicarb 的易分散于水的颗粒, 具有下述特征(CIPAC 法):

30 45 $\mu$ m 湿的废弃物: <1%

悬浮能力: > 75%

泡沫: < 20ml。

### 实施例 9-制备可分散于水的水胆矾和代森锰锌的颗粒

在装有搅拌器的槽中，相继加入 1900g 根据实施例 4 得到的流态化膏状物(固体物质 = 45.2%、%Cu=22.0%)，然后加入 582g 水、305g 聚萘磺酸盐、101g 含有 30%普鲁士蓝的预混物、97g 高岭土和 1258g 纯度高于 85%的代森锰锌。将这种悬浮液送到干燥塔，这样得到含有 16%铜和 40%代森锰锌的易分散于水的颗粒，具有下述特征(CIPAC 法)：

45 $\mu$ m 湿的废弃物：<1%

悬浮能力：> 75%

10 泡沫：< 20ml。

### 实施例 10-制备可分散于水的含有 20%铜的水胆矾颗粒

在装有搅拌器的槽中，相继加入 2806g 根据实施例 4 得到的流态化膏状物(固体物质 = 45.2%、%Cu=22.0%)，然后加入 840g 水、350g 聚萘磺酸盐、101g 含有 30%普鲁士蓝的预混物、1153g 石膏和 182g 高岭土。将这种悬浮液送到干燥塔，这样得到含有 20.7%铜的易分散于水的颗粒，具有下述特征(CIPAC 法)：

45 $\mu$ m 湿的废弃物：<1%

悬浮能力：> 75%

泡沫：< 20ml。

### 20 实施例 11-生物试验

在抗葡萄霜霉病方面，以标准 BBR SR Disperss 销售的波尔多液与根据本发明实施例 6 制备的富含铜的波尔多液组合物进行了对比处理试验。按照 CEBn 7(采用人工污染喷雾试验)用结果实葡萄植株进行试验。

25 一方面评价患霜霉病葡萄株叶的百分数和受损叶表面的百分数，另一方面评价患病花序的百分数和受损收获物的百分数，这样确定治疗效力。

10 分评分结果汇集于表 1(叶的分)和表 2(收获物的分)。

30 这些结果表明，使用剂量为 6kg/ha 的实施例 6 的组合物与使用剂量为 12 kg/ha 的 BBR SR Disperss 波尔多液同样有效。

表1 叶的评估

组合物	组合物的 铜含量	每公顷的 铜剂量 (kg)	每公顷的 组合物量 (kg)	患病叶 %						受损叶表面 %					
				1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
BBRSR Disperss	20%	2.4	12	47.0	37.0	29.3	5.3	4.6	3.4						
实施例6	40%	2.4	6	39.0	29.0	25.8	4.2	4.3	3.5						
%对照侵蚀	0	0	0	66.0	72.0	84.5	10.2	15.2	33.7						

表2 成束收获物的评估 (Notations sur grappes)

组合物	组合物的 铜含量	每公顷的 铜剂量 (kg)	每公顷的 组合物量 (kg)	患病收获物 %			受损收获物 %	
				7	8	9	10	
BBRSR Disperss	20%	2.4	12	50.5	58.0	5.0	9.8	
实施例6	40%	2.4	6	42.0	53.0	5.5	6.0	
%对照侵蚀	0	0	0	83.0	87.5	22.8	28.9	