



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0049737

(51)^{2020.01} A01N 43/653; A01N 25/12; A01N 43/40 (13) B

(21) 1-2020-03524

(22) 15/12/2018

(86) PCT/IB2018/060147 15/12/2018

(87) WO 2019/123186 27/06/2019

(30) 201731045819 20/12/2017 IN

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/02/2021 395A

(73) UPL LTD (IN)

Agrochemical Plant, Durgachak, Midnapore Dist., West Bengal, Haldia 721 602, India

(72) Rakesh Bhulabhai PATEL (IN); Satish Ekanath BHOGE (IN); Jaidev Rajnikant SHROFF (GB); Vikram Rajnikant SHROFF (GB).

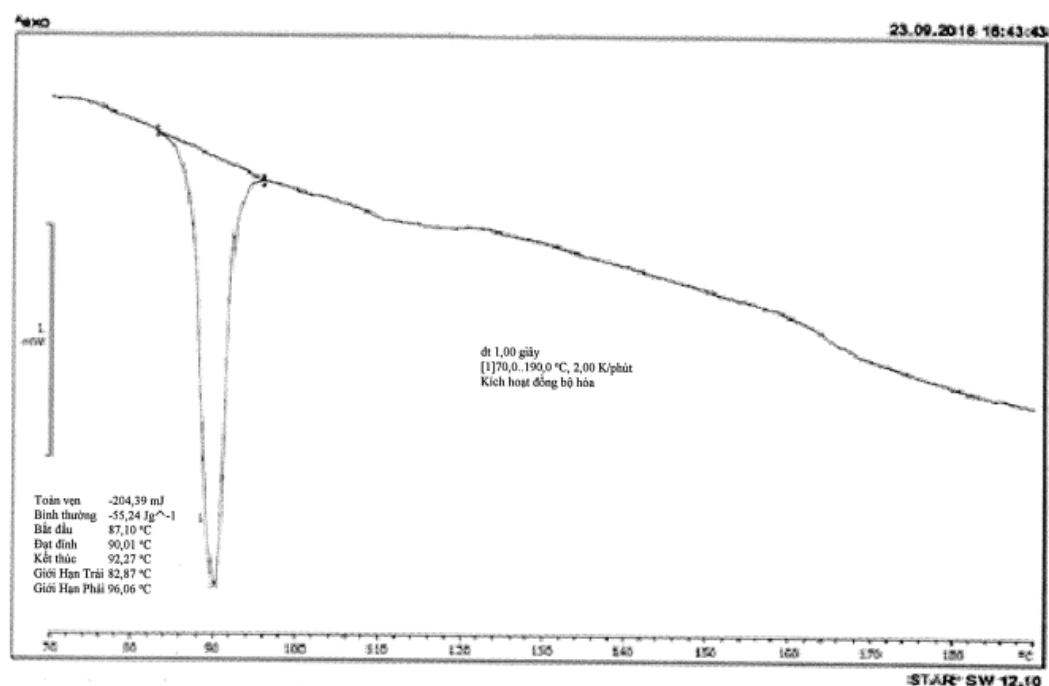
(74) Công ty cổ phần tư vấn Trung Thực (TRUNG THUC.,JSC)

(54) ĐỒNG TINH THỂ GỒM BOSCALID VÀ TEBUCONAZOL, CHẾ PHẨM HÓA NÔNG VÀ PHƯƠNG PHÁP CHỐNG HOẶC KIỂM SOÁT NẤM

(21) 1-2020-03524

(57)

Sáng chế đề xuất đồng tinh thể gồm boscalid và chất diệt nấm triazol. Ngoài ra, sáng chế còn đề xuất chế phẩm hóa nông chứa đồng tinh thể này, và quy trình điều chế đồng tinh thể này.



Hình 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến đồng tinh thể gồm boscalid và triazol, quy trình điều chế đồng tinh thể này, chế phẩm chứa đồng tinh thể này và phương pháp kiểm soát nấm bằng cách sử dụng chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất diệt nấm triazol là chất ức chế khử methyl của sterol. Các hợp chất này là chất diệt nấm phổ rộng hiệu quả cao. Triazol là chất diệt nấm nội hấp có tác dụng bảo vệ, chữa bệnh và diệt trừ. Các chất diệt nấm này được sử dụng cho các loại cây trồng khác nhau, bao gồm cây trồng trên đồng ruộng, cây ăn quả, quả nhỏ, rau và cỏ. Các chất diệt nấm này có hiệu quả cao đối với các bệnh nấm khác nhau. Do được ứng dụng rộng rãi và khả năng kiểm soát hiệu quả đối với các bệnh nấm khác nhau, những hợp chất này được ưa chuộng trong ngành nông nghiệp.

Tuy nhiên, hầu hết các chế phẩm lỏng chứa chất diệt nấm triazol thể hiện sự phát triển tinh thể trong quá trình bảo quản và xử lý. Do sự thay đổi về nhiệt độ, tinh thể triazol nhỏ có xu hướng tạo thành tinh thể lớn hơn, tức là các tinh thể nhỏ hòa tan và kết tinh lại thành tinh thể lớn hơn. Hiện tượng tạo thành phần tử lớn được ưu tiên về mặt nhiệt động học vì chúng ổn định hơn về mặt năng lượng so với hạt nhỏ. Do đó, khó đạt được mức ổn định mong muốn trong quá trình bảo quản ở chế phẩm triazol do sự phát triển kích thước của phần tử đó. Hơn nữa, các tinh thể lớn gây tắc vòi xịt trong quá trình sử dụng chế phẩm.

Các cách tiếp cận khác nhau đã được áp dụng để ngăn cản sự hình thành tinh thể, ví dụ, sử dụng dung môi, chất hoạt động bề mặt hoặc chất ức chế phát triển tinh thể.

Tuy nhiên, vấn đề hình thành tinh thể vẫn cần được giải quyết.

WO2007028387 bộc lộ các chế phẩm lỏng đậm đặc chứa chất diệt nấm triazol. Các dung môi được lựa chọn trong số các este của dầu thực vật, các đồng dung môi phân

cực không có proton dễ trộn lẫn trong nước, các đồng dung môi dễ trộn lẫn trong nước và các chất hoạt động bề mặt để giải quyết vấn đề kết tinh ở chế phẩm lỏng chứa chất diệt nấm triazol.

US2002040044 bộc lộ việc sử dụng tristyrylphenol-etoxylat hoặc sulfat hoặc phosphat của nó, kết hợp với polyme đồng nhất vinylpyrrolidon, hoặc polyme khối vinylpyrrolidon/styren hoặc polyme khối oxit etylen-oxit propylen ưa nước hoặc với hỗn hợp của chúng nhằm ngăn ngừa sự phát triển tinh thể của chất diệt nấm triazol khi bảo quản huyền phù đặc.

Tuy nhiên, tất cả các chất ức chế kết tinh và chất hoạt động bề mặt đã nêu trong các giải pháp kỹ thuật trước đều đắt tiền và không có lợi đối với môi trường.

Trong những năm gần đây, cách đồng kết tinh là kỹ thuật được áp dụng rộng rãi để cải thiện tính ổn định của chế phẩm trừ sâu. Đồng tinh thể được định nghĩa là “chất rắn mà là vật liệu kết tinh gồm hai hoặc nhiều phân tử trong cùng một mạng tinh thể”. Đồng tinh thể có thể được tạo thành từ hai hoặc nhiều hoạt chất khác nhau hoặc với một hoặc nhiều hoạt chất với các chất đồng cấu thành khác. Các hợp chất này có thể được tạo thành bởi lực giữa các phân tử như liên kết hydro, xếp chồng π và lực van der Waal. Đồng tinh thể có thể làm thay đổi hoặc gia tăng một số tính chất hóa lý quan trọng của chất này như độ hòa tan, mức độ sinh khả dụng, mức độ ổn định, mức độ hút ẩm, hình thái học, khả năng lọc và khả năng chảy. Các tính chất này ảnh hưởng rất lớn đến chế phẩm trừ sâu.

Boscalid là chất diệt nấm ức chế succinat dehydrogenaza. Đây là một loại chất diệt nấm cho lá có khả năng di chuyển liên lớp và hướng ngọn ở lá cây, có tác dụng phòng tránh và, trong một số trường hợp, chữa bệnh. Boscalid ức chế quá trình nảy mầm của bào tử, kéo dài ống mầm và cũng có hiệu quả đối với tất cả các giai đoạn phát triển khác của nấm.

Các tác giả sáng chế đã ngạc nhiên phát hiện thấy đồng tinh thể gồm boscalid và triazol không thể hiện khả năng hình thành tinh thể ở chế phẩm trong điều kiện bảo quản.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là cung cấp đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Mục đích của sáng chế là cung cấp chế phẩm chứa đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Sáng chế đề xuất đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Hơn nữa, sáng chế đề xuất quy trình điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Sáng chế còn đề xuất chế phẩm hóa nông chứa đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp sử dụng đồng tinh thể gồm boscalid và triazol để kiểm soát nấm hiệu quả.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 thể hiện dấu vết theo DSC của đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol thu được bằng cách áp dụng quy trình được mô tả trong Ví Dụ 1.

Hình 2 thể hiện dấu vết theo DSC của đồng tinh thể gồm boscalid và hexaconazol thu được bằng cách áp dụng quy trình được mô tả trong Ví Dụ 2.

Hình 3 thể hiện dấu vết theo DSC của đồng tinh thể gồm boscalid và xyproconazol thu được bằng cách áp dụng quy trình được mô tả trong Ví Dụ 3.

Hình 4 thể hiện dấu vết theo DSC của đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol thu được bằng cách áp dụng quy trình được mô tả trong Ví Dụ 7.

Hình 5 thể hiện sắc phổ theo phương pháp HPLC của đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol thu được bằng cách áp dụng quy trình được mô tả trong Ví Dụ 1.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các tác giả sáng chế ngạc nhiên phát hiện thấy boscalid tạo thành đồng tinh thể với triazol.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “đồng tinh thể” được định nghĩa là “chất rắn mà là vật liệu kết tinh gồm hai hoặc nhiều phân tử trong cùng một mạng tinh thể”.

Sáng chế đề xuất đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Hơn nữa, sáng chế đề xuất quy trình điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chế phẩm hóa nông chứa đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Theo một phương án, chất diệt nấm triazol được chọn từ xyproconazol, đifenconazol, epoxiconazol, flutriafol, hexaconazol, mefentrifluconazol, prothioconazol, tebuconazol, tetraconazol và triticonazol.

Do đó, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất đồng tinh thể gồm boscalid và triazol được chọn từ xyproconazol, đifenconazol, epoxiconazol, flutriafol, hexaconazol, mefentrifluconazol, prothioconazol, tebuconazol, tetraconazol và triticonazol.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và triazol được chọn từ xyproconazol, đifenconazol, epoxiconazol, flutriafol, hexaconazol, mefentrifluconazol, prothioconazol, tebuconazol, tetraconazol và triticonazol.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm hóa nông chứa đồng tinh thể gồm boscalid và triazol được chọn từ xyproconazol, đifenconazol, epoxiconazol, flutriafol, hexaconazol, mefentrifluconazol, prothioconazol, tebuconazol, tetraconazol và triticonazol.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp sử dụng đồng tinh thể gồm boscalid và triazol để kiểm soát nấm hiệu quả, trong đó triazol được chọn từ xyproconazol, đifenconazol, epoxiconazol, flutriafol, hexaconazol, mefentrifluconazol, prothioconazol, tebuconazol, tetraconazol và triticonazol.

Theo một phương án, chất diệt nấm triazol được ưu tiên là tebuconazol.

Do vậy, theo một phương án, sáng chế đề xuất đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol, khác biệt ở chỗ đồng tinh thể có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 90°C đến 97°C khi được đo bằng thiết bị phân tích nhiệt quét vi sai.

Theo một phương án, tỷ lệ mol của boscalid và tebuconazol có thể dao động trong khoảng 10:1 đến 1:10, cụ thể là từ 1:3 đến 3:1, đặc biệt là 1:1.

Theo một phương án, tỷ lệ mol của đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol là 1:1.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol.

Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất chế phẩm hóa nông chứa đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol.

Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất phương pháp sử dụng đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol để kiểm soát nấm một cách hiệu quả.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất đồng tinh thể gồm boscalid và hexaconazol.

Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất đồng tinh thể gồm boscalid và hexaconazol, khác biệt ở chỗ đồng tinh thể có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng 101°C đến 105°C khi được đo bằng thiết bị phân tích nhiệt quét vi sai.

Theo một phương án, tỷ lệ mol của boscalid và hexaconazol trong đồng tinh thể có thể dao động trong khoảng 10:1 đến 1:10, cụ thể là từ 1:3 đến 3:1, đặc biệt là 1:1.

Trong phương án được ưu tiên, cấu trúc đồng tinh thể được bộc lộ trong bản mô tả này chứa boscalid và hexaconazol theo tỷ lệ mol 1:1.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất đồng tinh thể gồm boscalid và xyproconazol.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất đồng tinh thể gồm boscalid và xyproconazol, khác biệt ở chỗ đồng tinh thể có nhiệt độ nóng chảy nằm trong khoảng từ 97°C đến 101°C khi được đo bằng thiết bị phân tích nhiệt quét vi sai.

Theo một phương án, tỷ lệ mol của boscalid và xyproconazol có thể dao động trong khoảng 10:1 đến 1:10, cụ thể là từ 1:3 đến 3:1, đặc biệt là 1:1.

Trong phương án được ưu tiên, cấu trúc đồng tinh thể được bộc lộ trong bản mô tả này chứa boscalid và xyproconazol theo tỷ lệ mol 1:1.

Theo một phương án của sáng chế này, đồng tinh thể gồm boscalid và triazol có thể thu được theo quy trình thông thường bất kỳ mà người có hiểu biết trong lĩnh vực đã biết áp dụng được để điều chế tinh thể này.

Đồng tinh thể gồm boscalid và triazol có thể được điều chế theo kỹ thuật kết tinh dung dịch, nghiền khô và nghiền giọt dung môi.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và triazol bao gồm các bước:

- a) chuẩn bị dung dịch đặc chứa boscalid và triazol trong một hoặc nhiều dung môi;
- b) nghiền nhỏ hoặc làm kết tủa với đối dung môi để thu được đồng tinh thể.

Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất quy trình điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và triazol bao gồm các bước:

- a) điều chế dung dịch đặc chứa boscalid và triazol trong một hoặc nhiều dung môi;
- b) tùy ý làm bay hơi dung môi;
- c) nghiền nhỏ hoặc làm kết tủa với đối dung môi để thu được đồng tinh thể.

Theo một phương án, dung môi có thể được chọn từ rượu béo, keton, este, etc, dung môi phân cực có proton, dung môi phân cực không có proton, dung môi đã được halogen hóa, hydrocacbon béo và hydrocacbon thơm.

Theo một phương án, dung môi có thể được chọn từ metanol, etanol, rượu isopropyl, axeton, điclotetan, đicloetan, điclopropan, triclotetan, cloroform, và etyl axetat.

Theo một phương án của sáng chế, đối dung môi có thể là hydrocacbon béo hoặc thơm.

Theo một phương án ở bước (b), dung môi được làm bay hơi một phần.

Theo một phương án ở bước (b), dung môi được làm bay hơi hoàn toàn.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, đối dung môi được chọn từ n-hexan, n-heptan, diethyl ete, ete dầu mỏ, 1,4-dioxan, xyclohexanon, toluen hoặc xylen.

Theo một phương án khác, quy trình điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và triazol bao gồm các bước:

- a) hòa tan boscalid và triazol trong dung môi thích hợp;
- b) điều chỉnh nhiệt độ để tạo ra đồng tinh thể.

Theo một phương án, dung môi có thể được chọn từ rượu béo, keton, este, ete, dung môi phân cực có proton, dung môi phân cực không có proton, dung môi đã được halogen hóa, hydrocacbon béo và hydrocacbon thơm.

Theo một phương án, dung môi có thể được chọn từ metanol, etanol, rượu isopropyl, axeton, điclotetan, đicloetan, điclopropan, triclotetan, cloroform, và etyl axetat.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, dung môi có thể được chọn từ điclotetan hoặc đicloetan.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, đồng tinh thể gồm boscalid và triazol có thể được điều chế bằng cách nghiền boscalid và triazol với nhau. Quy trình này bao gồm các bước:

- a) trộn lẫn boscalid và triazol;
- b) tùy ý trộn lẫn dung môi vào hỗn hợp; và
- c) nghiền hoặc làm vụn hoặc xay hỗn hợp để thu được đồng tinh thể.

Theo một phương án, dung môi có thể được chọn từ rượu béo, keton, este, etc, dung môi phân cực có proton, dung môi phân cực không có proton, dung môi đã được halogen hóa, hydrocacbon béo và hydrocacbon thơm.

Theo một phương án, dung môi có thể được chọn từ metanol, etanol, rượu isopropyllic, axeton, điclotetan, đicloetan, diclopropan, tricloetan, cloroform, và etyl axetat.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm hóa nông chứa đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm hóa nông chứa đồng tinh thể gồm boscalid và triazol cùng với tá dược chấp nhận được về mặt nông học.

Theo một phương án của sáng chế, quy trình bổ sung thành phần và/hoặc thuốc trừ sâu khác vào có thể theo thứ tự bất kỳ.

Chế phẩm hóa nông chứa đồng tinh thể gồm boscalid và triazol có thể là hạt dễ phân tán, bột dễ thấm nước, bột hòa tan, dạng tron chảy khô, nhũ tương, thể phân tán, huyền phù đặc, dạng được bao nang trong vật liệu polyme, thể phân tán trong dầu, nhũ tương đặc, dung dịch đặc hòa tan, nhũ tương vi mô, thể cô đặc tron chảy hoặc nhũ tương huyền phù. Các chế phẩm này được điều chế theo cách đã biết, ví dụ bằng cách trộn lẫn đồng tinh thể gồm boscalid và triazol cùng với các chất trợ thích hợp để chế hóa các hoạt chất như dung môi/chất mang, tùy ý với chất phụ trợ như chất hoạt động bề mặt, chất nhũ hóa, chất phân tán, chất chống tạo bọt, chất chống đông, chất tạo màu, chất thấm ướt, chất chống vón cục, chất diệt sinh vật, chất điều chỉnh độ nhớt và chất kết dính. Hàm lượng thành phần của các chất phụ trợ này không bị giới hạn đặc biệt và có thể được xác định bởi kỹ thuật viên có hiểu biết trong lĩnh vực theo quy trình thông thường.

Theo một phương án của sáng chế, chất hoạt động bề mặt có thể được bổ sung thêm vào các chế phẩm được chọn từ các chất hoạt động bề mặt không ion và/hoặc các chất hoạt động bề mặt anion.

Ví dụ về chất hoạt động bề mặt không ion bao gồm alkylphenol alkoxyat, rượu alkoxyat, alkoxyat amoni béo, este của axit béo polyoxyetylen glyxerol, alkoxyat dầu thầu dầu, alkoxyat axit béo, alkoxyat amit béo, polyđietanolamit béo, lanolin etoxyat, este polyglycol axit béo, rượu isotridexyl, amit béo, metylxenluloza, este của axit béo, alkyl polyglycosit, este của axit béo glyxerol, polyetylen glycol, polypropylen glycol, copolyme khối polyetylen glycol/polypropylen glycol, polyetylen glycol alkyl ete, polypropylen glycol alkyl ete, copolyme khối polyetylen glycol/polypropylen glycol ete (copolyme khối polyetylen oxit/polypropylen oxit) và hỗn hợp của chúng. Các chất hoạt động bề mặt không ion được ưu tiên bao gồm etoxyat rượu béo, alkyl polyglycosit, este axit béo glyxerol, alkoxyat dầu thầu dầu, alkoxyat axit béo, alkoxyat amit béo, lanolin etoxyat, este polyglycol axit béo và copolyme khối etylene oxit/propylene oxit và hỗn hợp của chúng.

Ví dụ về chất hoạt động bề mặt anion bao gồm alkylaryl sulfonat, phenyl sulfonat, alkyl sulfat, alkyl sulfonat, aryl alkyl sulfonat, alkyl ete sulfat, alkylaryl ete sulfat, alkyl polyglycol ete phosphat, polyaryl phenyl ete phosphat, alkyl sulfosuccinat, olefin sulfonat, paraffin sulfonat, petroleum sulfonat, taurit, sarcosit, muối của axit béo, axit alkylnaphtalensulfonic, axit naphtalensulfonic và axit lignosulfonic, chất ngưng của naphtalen đã được sulfonat hóa với formaldehyt hoặc với formaldehyt và phenol và, nếu thích hợp, ure, và chất ngưng của axit phenolsulfonic, formaldehyt và ure, nước thải lignosulfit và lignosulfonat, alkyl phosphat, alkylaryl phosphat, ví dụ tristyryl phosphat, và polycarboxylat, như polyacrylat, copolyme anhydrit maleic/olefin, kể cả muối của kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, amoni và amin của các chất nêu trên và hỗn hợp của chúng. Các chất hoạt động bề mặt anion được ưu tiên là các chất mang ít nhất là một nhóm sulfonat, và cụ thể là muối của kim loại kiềm và muối amoni của chúng và hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án của sáng chế, dung môi thích hợp để sử dụng trong các chế phẩm theo sáng chế bao gồm nước, dung môi thơm (ví dụ sản phẩm của Solvesso, xylen, xylen-hỗn hợp), rượu (ví dụ metanol, butanol, pentanol, rượu benzyl), keton (ví dụ xyclohexanon, gama-butyrolacton), pyrrolidon (NMP, NOP), các dung môi keton, glycol, axetat (glycol điaxetat), cacbonat như propylen cacbonat, đimetylamin

axit béo (ví dụ N,N đimetyl octanamit, N,N đimetyl decanamit, Hallcomid, rhodiasolv adma10, este của axit béo và este của axit amino carboxylic (polarclean). Về nguyên tắc, hỗn hợp dung môi cũng có thể được sử dụng.

Theo một phương án, chế phẩm theo sáng chế chứa chất ức chế kết tinh mà thường được sử dụng cho mục đích này ở các chế phẩm hóa nông.

Theo một phương án của sáng chế, các chế phẩm chứa chất điều chỉnh lưu biến (hoặc phụ gia thay đổi độ nhớt hoặc chất tạo cấu trúc). Các hợp chất thích hợp là tất cả các hợp chất thường được sử dụng cho mục đích này ở các chế phẩm hóa nông. Ví dụ bao gồm bentonit, atapulgít, polysacarít, như gồm xanthan và gồm kelzan.

Theo một phương án khác của sáng chế, các chế phẩm chứa chất chống đông. Các chất chống đông thích hợp là polyol lỏng, ví dụ etylen glycol, propylen glycol hoặc glyxerol.

Các chất hoạt động bề mặt phổ biến có trong chế phẩm chứa hoạt chất hóa nông là thích hợp để dùng làm chất nhũ hóa. Ví dụ là nonylphenol etoxylat, ete polyetylen glycol của rượu mạch thẳng, sản phẩm chuyển hóa của alkylphenol với etylen oxit và/hoặc propylen oxit, copolyme khối etylen oxit - propylen oxit, polyetylen glycol và polypropylen glycol (Emulsogen PC), ngoài ra còn este của axit béo, alkyl sulfonat, alkyl sunfat, aryl sunfat, arylalkylphenol etoxylat, như tristyryl-phenol-etoxylat, ngoài ra còn arylalkylphenol đã được etoxylat hóa và propoxylat hóa cũng như arylalkylphenol-etoxylat hoặc arylalkylphenol-etoxy- và arylalkylphenol-propoxylat đã được sulfat hóa hoặc phosphat hóa.

Theo một phương án khác nữa của sáng chế, chế phẩm chứa chất phân tán. Tất cả các chất thường được dùng làm chất phân tán trong sản phẩm bảo vệ thực vật đều là thích hợp cho mục đích này. Các chất phân tán được ưu tiên có bản chất anion hoặc không ion và được chọn, ví dụ, từ copolyme khối polyetylen glycol/polypropylen glycol, polyetylen glycol alkyl ete, polypropylen glycol alkyl ete, copolyme khối ete polyetylen glycol/polypropylen glycol, alkylaryl phosphat, ví dụ tristyryl phosphat, axit lignosulfonic, chất ngưng tụ của naphtalen đã được sulfonat hóa với formaldehyt hoặc với formaldehyt và phenol và, nếu thích hợp, ure, và cả chất ngưng

tụ của axit phenolsulfonic, formaldehyt và ure, nước thải lignosulfit và lignosulfonat, như polycarboxylat, như polyacrylat, copolyme maleic anhydrit/olefin, kể cả muối của kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, muối amoni và amin của các chất nêu trên.

Theo một phương án khác của sáng chế, các chế phẩm bao gồm các chất làm ướt. Các chất làm ướt được ưu tiên có bản chất anion hoặc không ion và được chọn, ví dụ, từ các axit naphthalensulfonic bao gồm muối của kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, muối amoni và amin, etoxylat của rượu béo, alkyl polyglycosit, este của axit béo glyxerol, alkoxyat của dầu thầu dầu, alkoxyat của axit béo, alkoxyat amit béo, polydiētanolamit béo, etoxylat lanolin và este của axit béo polyglycol.

Theo một phương án của sáng chế, chế phẩm chứa chất làm ẩm được chọn từ các polyol như sucroza, glyxerin hoặc glyxerol, trietylen glycol, tripropylen glycol và propylen glycol.

Theo một phương án, sáng chế đề xuất quy trình điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và một triazol và các tá được chấp nhận được về mặt nông học. Quy trình điều chế chế phẩm này không bị giới hạn đặc biệt.

Theo một phương án của sáng chế, chế phẩm đồng tinh thể gồm boscalid và triazol được điều chế theo quy trình bao gồm các bước:

- a) trộn boscalid và triazol với ít nhất là một tá được chấp nhận được về mặt nông học;
- b) tùy ý trộn thêm một hoặc nhiều thuốc trừ sâu khác;
- c) tùy ý nghiền và tán thành bột; và
- d) tạo hạt hỗn hợp nêu trên để thu được chế phẩm dạng hạt.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chế phẩm hóa nông chứa khoảng 0,1% đến 100% trọng lượng đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Bước tạo hạt hỗn hợp không bị giới hạn đặc biệt. Các quy trình tạo hạt thích hợp là tất cả các quy trình thông thường đã được bộc lộ trong công nghệ tạo hạt, ví dụ, sấy phun, tạo hạt tầng sôi, kết tụ, tạo hạt bằng chảo và đặc biệt là tạo hạt bằng ép đùn.

Đồng tinh thể gồm boscalid và triazol có thể được kết hợp với một hoặc nhiều thuốc trừ sâu khác để tạo thành chế phẩm hóa nông.

Theo một phương án, chế phẩm bao gồm việc dùng đồng tinh thể gồm boscalid và triazol cùng với một hoặc nhiều thuốc trừ sâu khác.

Theo một phương án, một hoặc nhiều thuốc trừ sâu có thể được chọn từ:

- (a) thuốc diệt cỏ được chọn từ thuốc diệt cỏ isoxazolidinon, thuốc diệt cỏ ure, thuốc diệt cỏ triazin, thuốc diệt cỏ hydroxybenzonitril, thuốc diệt cỏ thiocarbamat, thuốc diệt cỏ pyridazin, thuốc diệt cỏ cloroaxetanilit; thuốc diệt cỏ benzothiazol; thuốc diệt cỏ carbanilat, thuốc diệt cỏ xyclohexen oxim; thuốc diệt cỏ axit picolinic; thuốc diệt cỏ pyridin; thuốc diệt cỏ axit quinolincarboxylic; thuốc diệt cỏ clorotriazin, thuốc diệt cỏ aryloxyphenoxypropionic, thuốc diệt cỏ oxadiazolon; thuốc diệt cỏ phenylure, thuốc diệt cỏ sulfonanilit; thuốc diệt cỏ triazolopyrimidin, thuốc diệt cỏ amit, thuốc diệt cỏ pyridazin, thuốc diệt cỏ đinitroanilin hoặc tổ hợp của chúng;
- (b) chất diệt nấm được chọn từ chất diệt nấm amit, chất diệt nấm axit axylamin, chất diệt nấm anilit, chất diệt nấm benzamit, chất diệt nấm sulfonamit, chất diệt nấm strobilurin, chất diệt nấm thơm, chất diệt nấm benzimidazol, chất diệt nấm carbamat, chất diệt nấm carbanilat, chất diệt nấm conazol (imidazol triazol), chất diệt nấm đồng, chất diệt nấm dithiocarbamat, chất diệt nấm imidazol, chất diệt nấm phospho hữu cơ, chất diệt nấm oxazol, chất diệt nấm pyrazol, chất diệt nấm pyridin hoặc tổ hợp của chúng; và
- (c) thuốc trừ sâu được chọn từ thuốc trừ sâu chứa arsen, thuốc trừ sâu thực vật, thuốc trừ sâu carbamat, thuốc trừ sâu benzofuranyl methylcarbamate, thuốc trừ sâu dimethylcarbamate, thuốc trừ sâu, thuốc trừ sâu đinitrophenol, thuốc trừ sâu flo, thuốc trừ sâu formamidin, thuốc trừ sâu fumigant, thuốc trừ sâu vô cơ, chất điều hòa sinh trưởng côn trùng, thuốc ức chế tổng hợp benzoylphenylurea chitin, thuốc trừ sâu lacton vòng lớn, thuốc trừ sâu neonicotinoit, thuốc trừ sâu tương tự nereistoxin, thuốc trừ sâu chứa clo hữu cơ, thuốc trừ sâu chứa phospho hữu cơ, thuốc trừ sâu chứa thiophosphat hữu cơ, thuốc trừ sâu thiophosphat hữu cơ dị vòng, thuốc trừ sâu

phenyl thiophosphat hữu cơ, thuốc trừ sâu phosphonat, thuốc trừ sâu phosphonothioat, thuốc trừ sâu phosphoramidat, thuốc trừ sâu phosphoramidothioat, thuốc trừ sâu phosphorodiamit, thuốc trừ sâu oxadiazolon, thuốc trừ sâu phtalimit, thuốc trừ sâu vật lý, thuốc trừ sâu pyrazol, thuốc trừ sâu pyrethroit, thuốc trừ sâu pyrethroit ete, thuốc trừ sâu pyrimidinamin, thuốc trừ sâu pyrol, thuốc trừ sâu amoni bậc bốn, thuốc trừ sâu sulfoximin, thuốc trừ sâu axit tetramic, thuốc trừ sâu axit tetronic, thuốc trừ sâu thiazol, thuốc trừ sâu thiazolidin và thuốc trừ sâu thioure.

Đồng tinh thể gồm boscalid và triazol theo sáng chế là thích hợp để chống hoặc kiểm soát nấm. Theo cách đó, sáng chế đề xuất phương pháp chống hoặc kiểm soát nấm, phương pháp này bao gồm việc cho nấm hoặc vị trí của chúng tiếp xúc với lượng hữu hiệu của đồng tinh thể gồm boscalid và triazol.

Theo một phương án, chế phẩm hóa nông theo sáng chế có thể được sử dụng để kiểm soát các loài nấm khác nhau, ví dụ: *Cochliobolus sativus*, *Erysiphe graminis*, *Leptosphaeria nodorum*, *Puccinia* spp., *Pyrenophora* spp., *Rhynchosporium secalis*, *Septoria* spp., *Rhizoctonia solani*, *Helminthosporium oryzae*, *Hemileia vastatrix*, *Cercospora* spp., *Monilinia* spp., *Podosphaera* spp., *Sphaerotheca* spp., *Tranzschelia* spp., *Alternaria* spp., *Aphanomyces* spp., *Ascochyta* spp., *Bipolaris* và *Drechslera* spp., *Blumeria graminis* spp., *Botrytis cinerea*, *Botryodiplodia* spp., *Bremia lactucae*, *Corynespora* spp., *Colletotricum* spp., *Curvularia* spp., *Diplodia* spp., *Exserohilum* spp., *Fusarium* spp., *Verticillium* spp., *Gaeumanomyces*, *Gibberella* spp., *Macrophomina* spp., *Microdochium* spp., *Mycosphaerella* spp., *Phaeoisariopsis* spp., *Phakopsara* spp., *Phoma* spp., *Phytophthora* spp., *Plasmopara viticola*, *Penecilium* spp., *Pseudocercospora herpotrichoides* spp., *Pseudoperonospora* spp., *Pyricularia oryzae*, *Corticium sasakii*, *Sarocladium oryzae*, *S. attenuatum*, *Entyloma oryzae*, *Pyricularia grisea*, *Pythium* spp., *Thievaliopsis* spp., *Tilletia* spp., *Ustilago* spp., *Venturia* spp.

Các chế phẩm hóa nông theo sáng chế là thích hợp để kiểm soát bệnh nêu trên ở nhiều loại cây và nguyên liệu nhân giống của chúng bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở các cây trồng mục tiêu dưới đây: ngũ cốc (lúa mì, lúa mạch, lúa mạch đen, yến mạch, ngô (kể cả ngô đồng, ngô nở và ngô ngọt), lúa, lúa miến và các loại cây

trồng liên quan); củ cải (củ cải đường và củ cải khô); cây họ đậu (đậu, đậu lăng, đậu Hà Lan, đậu nành); cây có dầu (cải dầu, cải cay, hướng dương); cây dưa (dưa leo, dưa chuột, dưa hấu); cây sợi (bông, lanh, cây gai, đay); rau (rau chân vịt, rau diếp, măng tây, cải bắp, cà rốt, cà tím, hành tây, hạt tiêu, cà chua, khoai tây, ớt چرا گاو, đậu bắp); cây trồng (chuối, cây ăn quả, cây cao su, vườn ươm cây), cây trang trí (hoa, cây bụi, cây lá rộng và cây luôn xanh, như cây lá kim); cũng như các loại cây khác như cây dây leo, dâu tây (như việt quất), mận việt quất, nam việt quất, bạc hà, đại hoàng, bạc hà Châu Âu, mía đường và cỏ bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, cỏ mùa lạnh (ví dụ, cỏ xanh (*Poa L.*), như cỏ xanh Kentucky (*Poa pratensis L.*), cỏ xanh xù xì (*Poa trivialis L.*), cỏ xanh Canada (*Poa compressa L.*) và cỏ xanh hàng năm (*Poa annua L.*); cỏ sân golf (*Agrostis L.*), như cỏ sân golf trượt (*Agrostis palustris Huds.*), cỏ sân golf thuộc địa (*Agrostis tenius Sibth.*), cỏ sân golf nhung (*Agrostis canina L.*) và cỏ ống trắng (*Agrostis alba L.*); cỏ đuôi trâu (*Festuca L.*), cỏ đuôi trâu cao (*Festuca arundinacea Schreb.*), cỏ đuôi trâu ngoài đồng (*Festuca elatior L.*) và cỏ đuôi trâu mịn, như cỏ đuôi trâu đỏ trượt (*Festuca rubra L.*), cỏ đuôi trâu nhai (*Festuca rubra var. commutata Gaud.*), cỏ đuôi trâu dành cho cừu (*Festuca ovina L.*) và cỏ đuôi trâu cứng (*Festuca longifolia*); và rom rạ (*Lolium L.*), như rom rạ lâu năm (*Lolium perenne L.*) và rom rạ hàng năm (Ý) (*Lolium multiflorum Lam.*) và cỏ mùa ấm (ví dụ, cỏ Bermuda (*Cynodon L. C. Rich*), kể cả cỏ Bermuda lai và phổ biến; cỏ Zoysia (*Zoysia Willd.*), cỏ St. Augustine (*Stenotaphrum secundatum (Walt.) Kuntze*); và cỏ rết (*Eremochloa ophiuroides (Munro.) Hack.*).

Các phương pháp áp dụng theo sáng chế có thể là trộn sẵn hoạt chất hoặc trộn hoạt chất trong bình chứa với các chất trợ thích hợp cho chế phẩm hoặc áp dụng lần lượt từng loại.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả bằng các ví dụ và số liệu không giới hạn dưới đây.

Sáng chế được mô tả có viện dẫn đến các ví dụ cụ thể dưới đây. Cần lưu ý rằng các ví dụ kèm theo dưới đây chỉ nhằm minh họa chứ không nhằm giới hạn phạm vi của

sáng chế và người có hiểu biết trong lĩnh vực này sẽ có thể thiết kế nhiều phương án thay thế mà không vượt quá phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1: Điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol theo sáng chế bằng cách kết tinh và làm kết tủa bằng đối dung môi:

300,0g boscalid và 270,0g tebuconazol được đưa vào ấm thủy tinh. 2992g đicloroetan được bổ sung vào hỗn hợp này. Huyền phù đặc này được làm nóng đến nhiệt độ nằm trong khoảng 40°C đến 45°C trong thời gian 10 giờ đến 12 giờ. Dung môi được làm bay hơi trong điều kiện áp suất giảm ở nhiệt độ trong khoảng 40°C đến 45°C. Hexan (400,0g) được bổ sung vào khối lượng đã giảm và hỗn hợp này được khuấy trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ trong khoảng 30°C đến 35°C để làm kết tủa sản phẩm. Sản phẩm kết tủa được lọc và sấy để thu nhận 566g chất rắn màu trắng. Nhiệt độ nóng chảy của chất rắn này như được ghi nhận theo DSC thể hiện đỉnh thu nhiệt ở nhiệt độ 90,01°C.

Hợp chất được phân tích theo phương pháp HPLC để xác định tỷ lệ mol của boscalid và tebuconazol trong đồng tinh thể (hình 5).

Tỷ lệ mol của boscalid: tebuconazol trong đồng tinh thể được phát hiện thấy là 50,58 : 48,92.

Ví dụ 2: Điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và hexaconazol theo sáng chế bằng cách kết tinh và làm kết tủa bằng đối dung môi:

20,0g boscalid và 18,0g hexaconazol được đưa vào ấm thủy tinh. 200g đicloroetan được bổ sung vào hỗn hợp này. Huyền phù đặc được làm nóng đến nhiệt độ trong khoảng 40°C đến 45°C trong thời gian 10 giờ đến 12 giờ. Dung môi được làm bay hơi dưới áp suất giảm ở nhiệt độ trong khoảng 40°C đến 45°C. Hexan (100,0g) được bổ sung vào khối lượng giảm và hỗn hợp này được khuấy trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ trong khoảng 30°C đến 35°C để làm kết tủa sản phẩm. Sản phẩm kết tủa được lọc và sấy khô để thu được 37,2g chất rắn màu trắng. Nhiệt độ nóng chảy của chất rắn như được ghi nhận theo DSC thể hiện đỉnh thu nhiệt ở nhiệt độ 103,4°C.

Ví dụ 3: Điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và xyproconazol theo sáng chế bằng cách kết tinh và làm kết tủa bằng đối dung môi:

20,0g boscalid và 17,0g xyproconazol được đưa vào ấm thủy tinh. 200,0g đicloroetan được bổ sung vào hỗn hợp này. Huyền phù đặc được làm nóng đến nhiệt độ trong khoảng 40°C đến 45°C trong thời gian 10 giờ đến 12 giờ. Dung môi được làm bay hơi trong điều kiện áp suất giảm ở nhiệt độ trong khoảng 40°C đến 45°C. Hexan (100,0g) được bổ sung vào khối lượng giảm và hỗn hợp này được khuấy trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ trong khoảng 30°C đến 35°C để làm kết tủa sản phẩm. Sản phẩm kết tủa được lọc và sấy khô để thu được 36,1g chất rắn màu trắng. Nhiệt độ nóng chảy của chất rắn được DSC ghi nhận thể hiện đỉnh thu nhiệt ở nhiệt độ 99,03°C.

Ví dụ 4: Điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol theo sáng chế bằng cách kết tinh từ đicloroetan và làm bay hơi dung môi.

300,0g boscalid và 270,0g tebuconazol được đưa vào ấm thủy tinh. 2992g đicloroetan được bổ sung vào hỗn hợp này, huyền phù đặc được làm nóng đến nhiệt độ trong khoảng 40°C đến 45°C trong thời gian 10 giờ đến 12 giờ. Dung môi được làm bay hơi trong điều kiện áp suất giảm ở nhiệt độ trong khoảng 40°C đến 45°C để thu được 564,4g chất rắn màu trắng. Nhiệt độ nóng chảy của chất rắn được ghi nhận theo DSC thể hiện đỉnh thu nhiệt ở nhiệt độ 90,6°C.

Ví dụ 5: Điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol theo sáng chế bằng cách nghiền thật nhỏ.

300,0g boscalid và 270,0g tebuconazol được đưa vào máy nghiền điện. Hỗn hợp được nghiền trong thời gian 5 phút ở nhiệt độ phòng để thu được 567,5g chất rắn màu trắng. Nhiệt độ nóng chảy của chất rắn như được ghi nhận theo DSC thể hiện đỉnh thu nhiệt ở nhiệt độ 96,75°C.

Ví dụ 6: Điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol theo sáng chế theo kỹ thuật nghiền có giọt dung môi.

1,11g boscalid và 1,0g tebuconazol được cân và đưa vào cối. Các chất rắn được làm ướt bằng 100μl metanol và được giã tay bằng chày cho đến khi thu được khối tinh thể rắn khô. Nhiệt độ nóng chảy của chất rắn như được ghi nhận theo DSC thể hiện đỉnh thu nhiệt ở nhiệt độ 95,72°C.

Ví dụ 7: Điều chế đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol theo sáng chế trong chế phẩm hỗn hợp.

Boscalid, tebuconazol, natri lignosulphonat và kaolin được cân và trộn thủ công. Hỗn hợp này được xay bằng tia không khí (air-jet) đến kích thước hạt mong muốn. Hỗn hợp được nhào thành bột bằng cách bổ sung nước đã khử khoáng vào. Bột được ép đùn bằng máy ép đùn trục vít và sấy khô ở nhiệt độ 55°C trong máy sấy tầng sôi đến độ ẩm thấp hơn 1,5%.

Bảng 1: Hợp phần hạt dễ phân tán trong nước chứa boscalid và tebuconazol.

STT	Nguyên liệu	% trọng lượng
1.	Boscalid	35,02
2.	Tebuconazol	31,73
3.	Natri lignosulphonat	21,00
4.	Kaolin, QS	13,25
	Tổng	100,00

Nhiệt độ phân tích nhiệt vi sai của chế phẩm thể hiện đỉnh thu nhiệt ở nhiệt độ 94,5°C.

Ví dụ 8: Chế phẩm huyền phù đặc (SC) chứa đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol

Đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol, muối natri polyme thơm đã được sulfonat hóa, propylen glycol, chất khử bột silicon được đưa vào cốc mở và đặt dưới thiết bị đồng nhất hóa để tạo ra huyền phù đặc đồng nhất. Huyền phù đặc này được xay bằng tia không khí (air-jet) theo phương pháp động lực học đến kích thước hạt mong muốn. Gôm xanthan được bổ sung vào huyền phù đặc đã được nghiền ướt này để được thể đồng nhất hóa. Huyền phù đặc được khuấy cho đến khi tạo ra dịch cô đặc huyền phù đồng nhất.

Bảng 2: Thành phần của huyền phù đậm đặc boscalid và tebuconazol 44,08%.

STT	Nguyên liệu	% trọng lượng
1.	Đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol	44,08
2.	Polyme thơm đã được sulfonat hóa, muối natri	7,00
3.	Propylen glycol	5,00
4.	Chất khử bột silicon	0,55 đến 1,05
5.	Gôm xanthan	0,2 đến 0,4
6.	Nước khử khoáng, QS	42,47 đến 43,17
	Tổng	100,00

Ví dụ 9: Chế phẩm SC chứa tebuconazol (ví dụ so sánh)

Tebuconazol, muối natri polyme thơm đã được sulfonat hóa, propylen glycol, chất khử bột silicon được đưa vào cốc mỏ và đặt dưới thiết bị đồng nhất hóa để tạo thành huyền phù đặc đồng nhất. Huyền phù đặc này được xay bằng tia không khí đến kích thước hạt mong muốn. Gôm xanthan được bổ sung vào huyền phù đặc trong điều kiện đồng nhất hóa. Huyền phù đặc được khuấy cho đến khi tạo ra dịch cô huyền phù đồng nhất.

Bảng 3: Thành phần cho SC chứa tebuconazol 38,7%.

STT	Nguyên liệu	% trọng lượng
1.	Tebuconazol	39,89
2.	Polyme thơm đã được sulfonat hóa, muối natri	3,50
3.	Propylen glycol	5,00
4.	Chất khử bột silicon	0,55 đến 1,05
5.	Gôm xanthan	0,2 đến 0,4
6.	Nước khử khoáng, QS	50,16 đến 50,86
	Tổng	100,00

Ví dụ 10: Nghiên cứu phân bố kích thước hạt

Phân bố kích thước hạt được nghiên cứu đối với chế phẩm SC chứa đồng tinh thể boscalid tebuconazol (Ví dụ 8) và chế phẩm SC chứa tebuconazol (Ví dụ 9). Thử phân tán của SC chứa boscalid và tebuconazol được phân tích bằng máy phân tích kích thước hạt laze (Malvern Mastersizer 2000SM) ở mức độ pha loãng 100 lần trong nước như được nêu trong Bảng 4 để đo mức độ phân bố kích thước hạt. Mẫu

được giữ trong thời gian 14 ngày ở nhiệt độ cao. Sau 14 ngày, mức độ phân bố kích thước hạt được đo.

Theo cách tương tự, thể phân tán SC tebuconazol được phân tích để đo phân bố kích thước hạt. Kết quả được thể hiện trong Bảng 4.

Bảng 4: Nghiên cứu phân bố kích thước hạt đối với chế phẩm dịch cô huyền phù tebuconazol và chế phẩm SC boscalid tebuconazol.

Kích thước hạt tính theo micromet				
Phân bố kích thước hạt	Ở nhiệt độ môi trường xung quanh vào ngày 0	Ở nhiệt độ 54°C vào ngày thứ 14	Ở nhiệt độ môi trường xung quanh vào ngày 0	Ở nhiệt độ 54°C vào ngày thứ 14
	SC boscalid tebuconazol		SC tebuconazol	
d₅₀	2,073	2,265	1,950	3,615
d₉₀	3,611	4,215	3,321	9,572

Kích thước hạt của thể phân tán đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol không tăng đáng kể sau 14 ngày ở nhiệt độ cao so với thể phân tán tebuconazol.

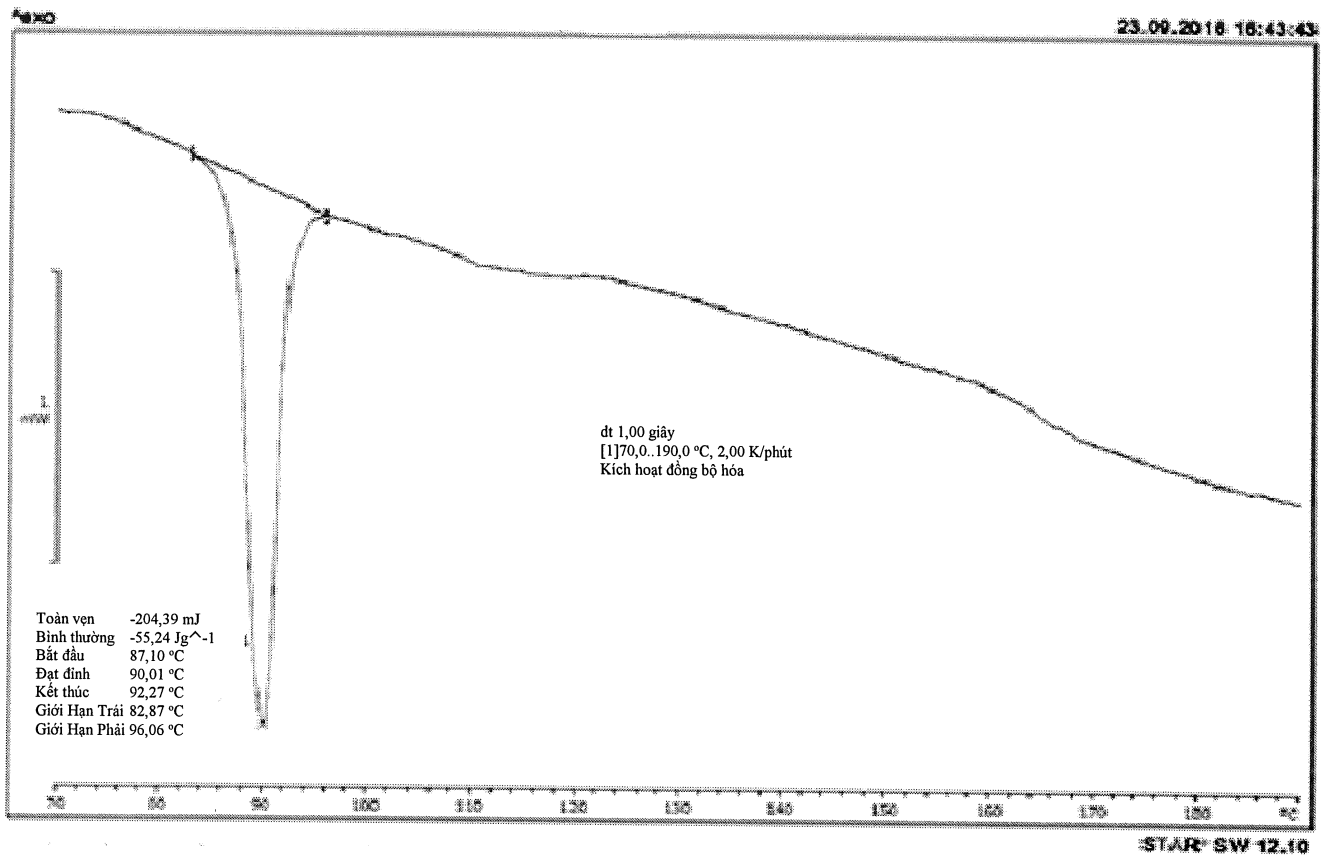
Do đó, kết luận rằng mức tăng trưởng tinh thể ở chế phẩm dịch cô huyền phù tebuconazol trong quá trình bảo quản được kiểm soát bởi đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol như hiểu được từ kết quả thể hiện trong Bảng 4.

Mặc dù nội dung mô tả sáng chế trên đây cho phép người có hiểu biết trong lĩnh vực này tạo ra và áp dụng các phương án tốt nhất của sáng chế, người có hiểu biết trong lĩnh vực sẽ hiểu và nhận thức được sự tồn tại của các biến thể, các tổ hợp và các phương án tương đương của phương án, phương pháp và ví dụ cụ thể theo sáng chế. Do đó, sáng chế không bị giới hạn ở các phương án, các phương pháp và các ví dụ đã được bộc lộ, mà bao trùm tất cả các phương án và các phương pháp trong phạm vi và ý tưởng của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

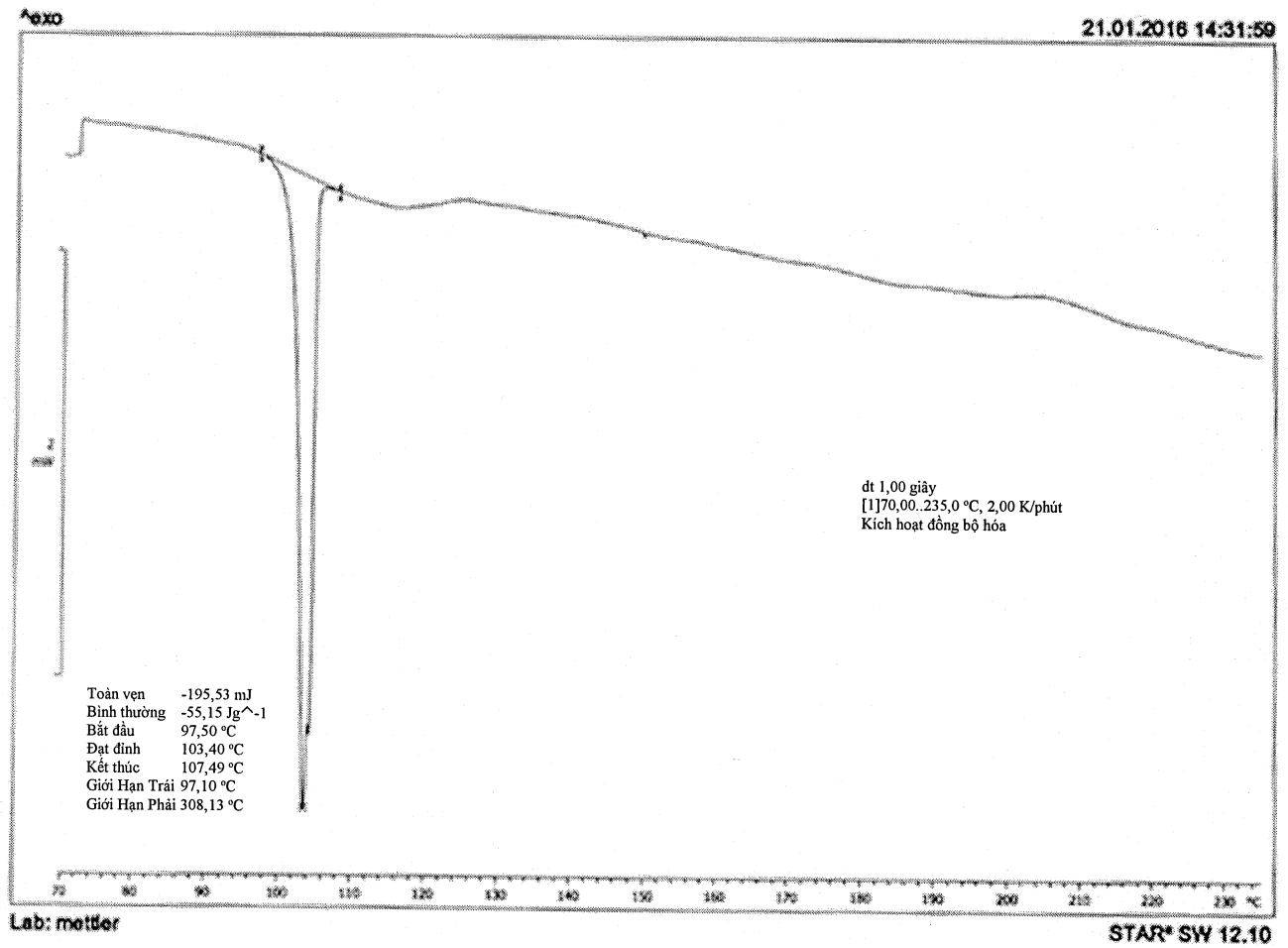
1. Đồng tinh thể gồm boscalid và tebuconazol, trong đó nhiệt độ nóng chảy của đồng tinh thể nằm trong khoảng từ 90°C đến 97°C.
2. Chế phẩm hóa nông chứa đồng tinh thể theo điểm 1 và tá dược chấp nhận được về mặt hóa nông.
3. Phương pháp chống hoặc kiểm soát nấm, trong đó phương pháp bao gồm việc cho lượng hữu hiệu đồng tinh thể theo điểm 1 tiếp xúc với nấm hoặc chỗ của chúng.

1/5



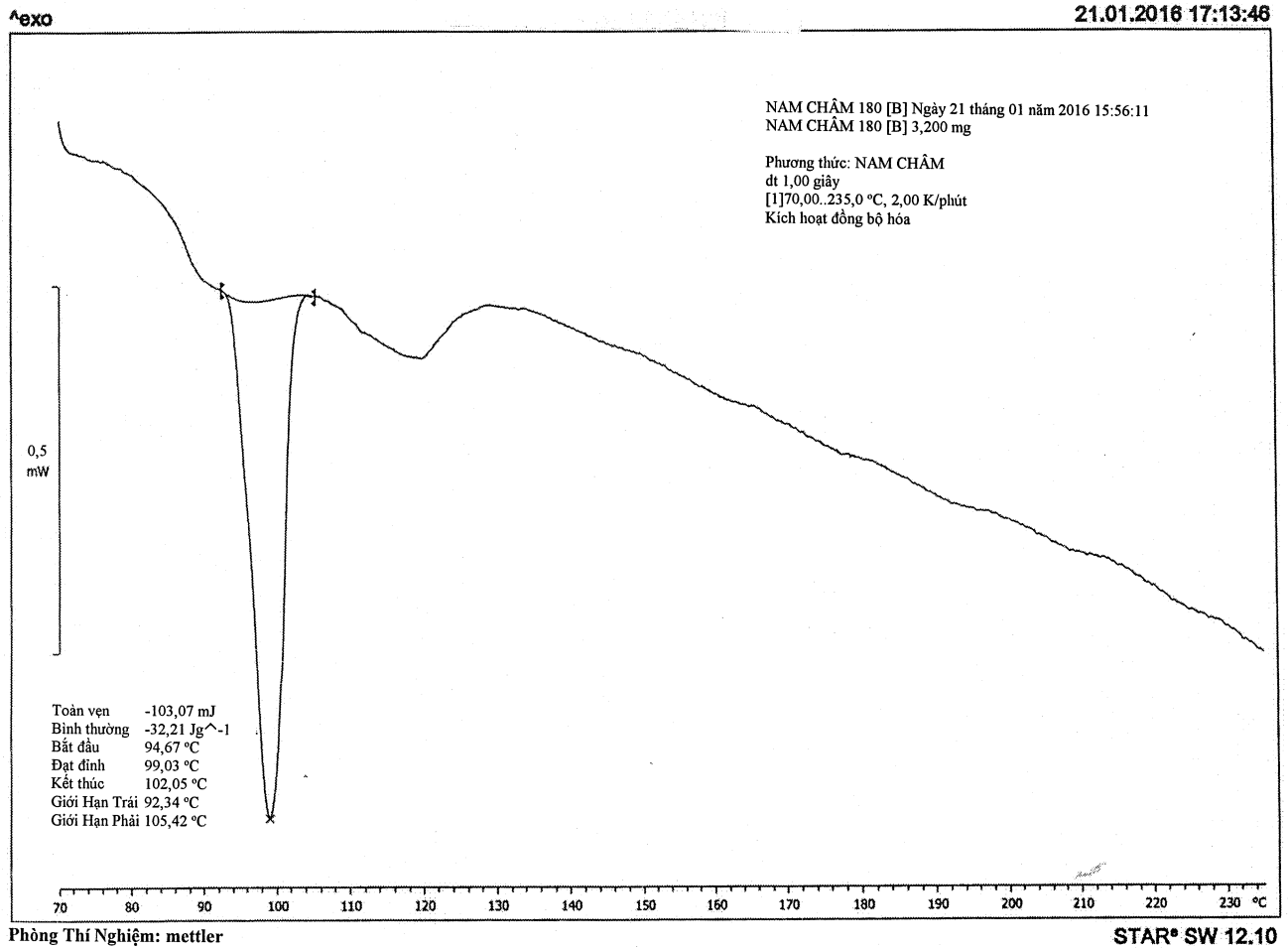
Hình 1

2/5



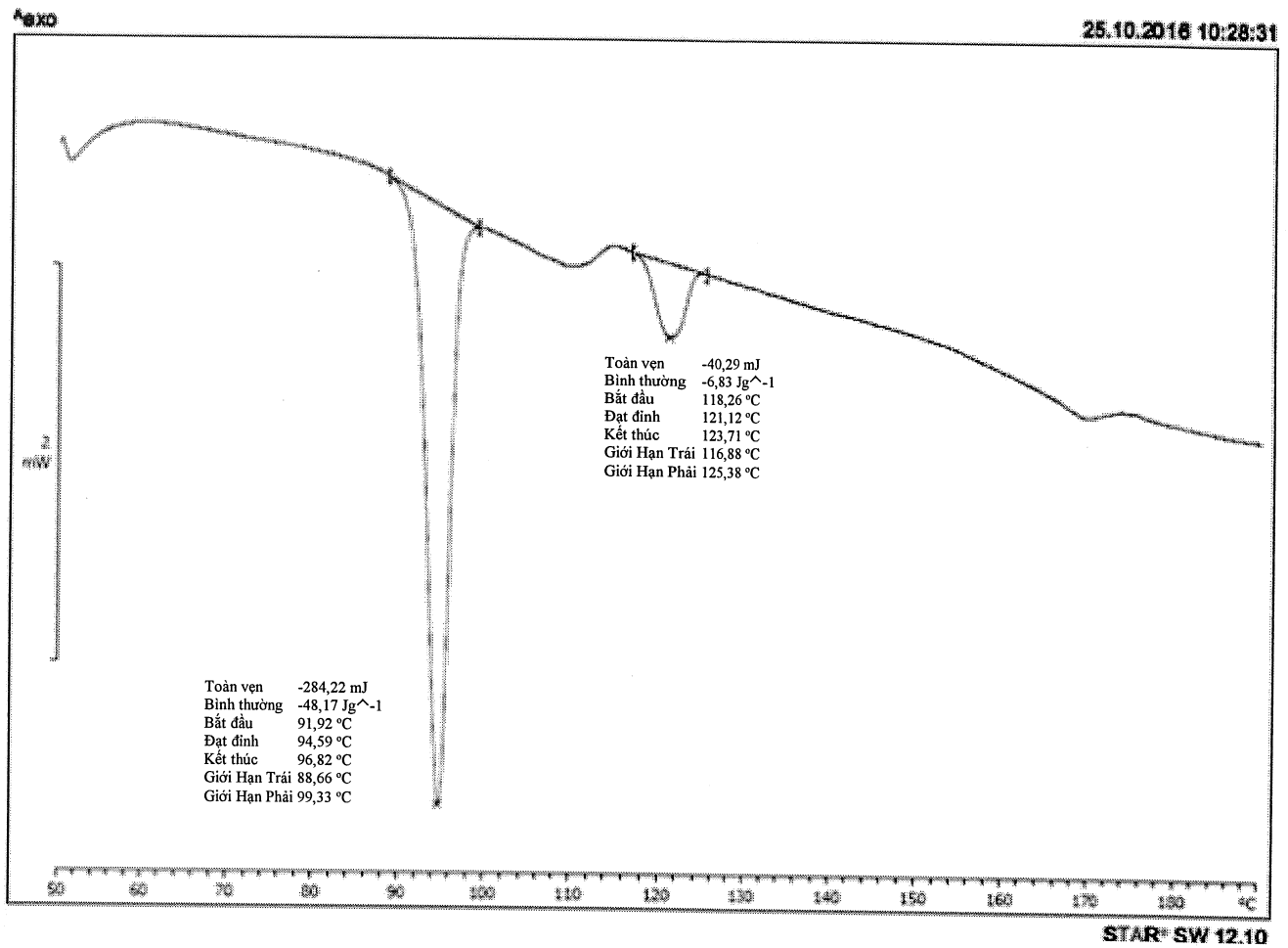
Hình 2

3/5



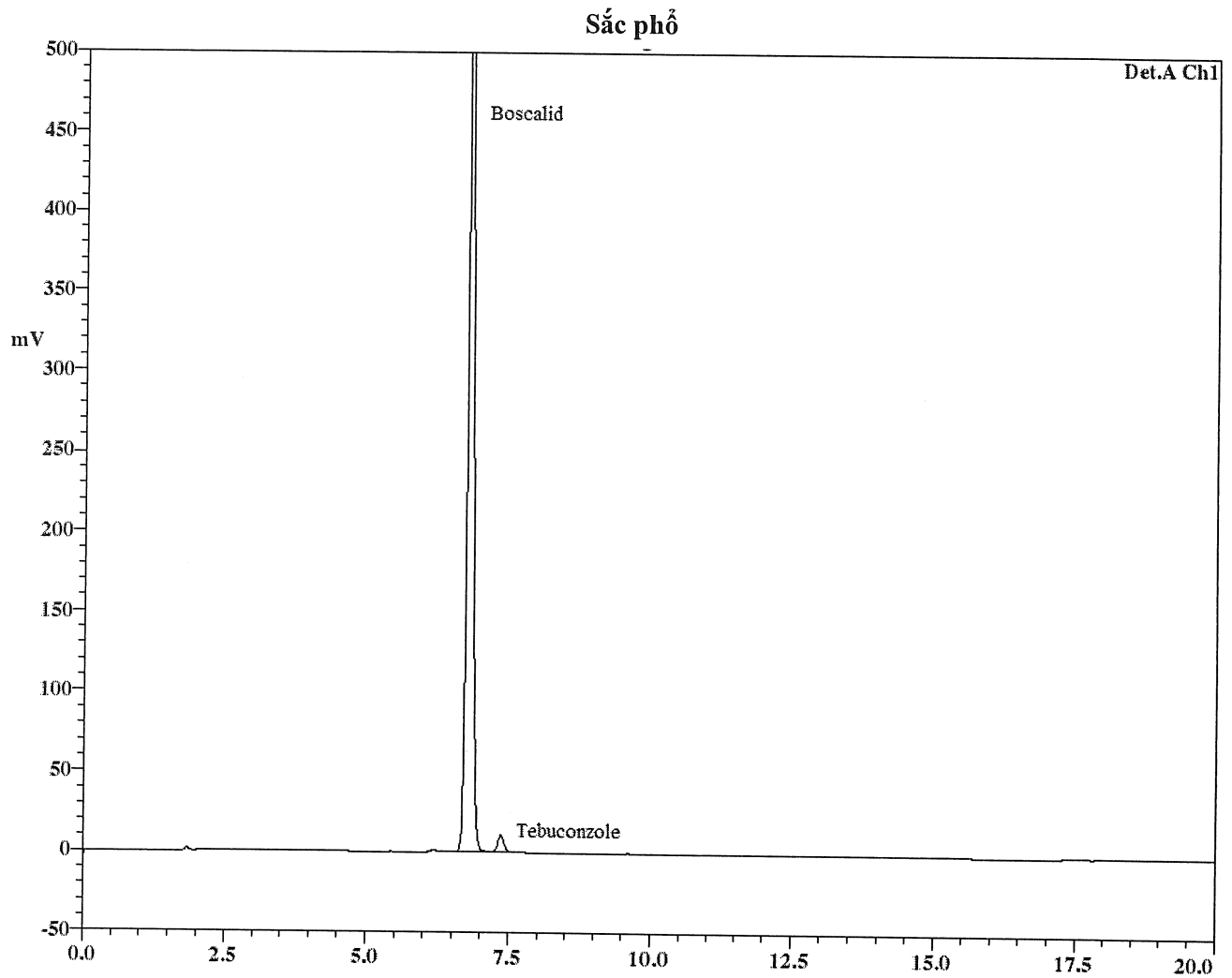
Hình 3

4/5



Hình 4

5/5

**Hình 5**