



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

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

(11) 
1-0022214

(51)⁷ **A01N 59/20, A01P 3/00, A01N 25/14**

(13) **B**

(21) 1-2014-04340

(22) 30.05.2013

(86) PCT/CZ2013/000070 30.05.2013

(87) WO2013/178200 05.12.2013

(30) PV 2012-371 01.06.2012 CZ

(45) 25.11.2019 380

(43) 27.04.2015 325

(73) AGRA GROUP, A.S. (CZ)

Tovarni 9, 387 15 Strelske Hostice, Czech Republic

(72) CIGLER Petr (CZ)

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) **PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ THỰC VẬT**

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất có công thức chung $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, trong đó M là Cu, Mn hoặc Fe, dùng để bảo vệ thực vật chống lại các bệnh do nấm gây ra. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp bảo vệ thực vật chống lại các bệnh do nấm gây ra và chế phẩm trừ dịch hại chứa ít nhất một hợp chất có công thức chung này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp chất có hoạt tính trừ dịch hại dùng để phòng ngừa và xử lý thực vật bị nhiễm nấm gây bệnh, phương pháp bảo vệ thực vật chống lại nấm gây bệnh, và chế phẩm trừ dịch hại chứa các hợp chất này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nấm là tác nhân gây bệnh chủ yếu trong nông nghiệp. Các tác nhân gây bệnh này phải được phòng trừ để ngăn ngừa sự lây lan ở thực vật. Ngoài việc làm giảm sản lượng, nấm còn là mối nguy hiểm đáng kể cho sức khỏe ở cả người lẫn động vật, vì chúng gây bản cho cây trồng bởi độc tố nấm - sản phẩm của quá trình chuyển hóa của chính chúng. Do đó, việc phòng trừ bệnh do nấm gây ra có một tác động kinh tế đáng kể.

Các sản phẩm diệt nấm khác nhau chứa các hoạt chất hữu cơ hoặc vô cơ là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và có bán trên thị trường. Các chất hữu cơ thường có hoạt tính diệt nấm cao, tuy nhiên, việc sử dụng chúng thường dẫn đến sự tích tụ tồn dư của các chất hữu cơ xenobiotic (chất lạ sinh học) độc hại trong môi trường và trong các sản phẩm nông nghiệp được đưa vào chuỗi thực phẩm. Trong số các chất vô cơ, các hợp chất Cu(II) có độ hòa tan thấp được sử dụng rộng rãi, hiệu quả diệt nấm của nó được biết đến từ năm 1882 (hỗn hợp Bordeaux chứa đồng(II) hydroxit). Nói chung, do các hợp chất này có hoạt tính khá thấp, nên chúng phải được dùng với liều lượng lớn (ví dụ, liều khuyến nghị của đồng(II) oxyclorua $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, có bán trên thị trường dưới tên thương mại Kuprikol 50, là từ 4 đến 5 kg cho mỗi hecta, tương ứng với từ 2,0 đến 2,5 kg đồng cho mỗi hecta). Lượng lớn hợp chất đồng được đưa vào đất dẫn đến sự tích tụ đồng không mong muốn (Kaplan M., J. Plant Nutr. 1999, 22, 237–244).

Patent châu Âu số EP 1471787 đã bộc lộ chế phẩm diệt nấm cho phép giảm tổng liều lượng đồng bằng cách sử dụng hỗn hợp chứa đồng(II) hydroxit và ít nhất một hợp chất đồng khác được chọn từ $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, đồng(II) sulphat bazơ, hỗn hợp

Bordeaux và đồng(II)-canxi oxyclorea. Hỗn hợp này cho phép làm tăng tính hiệu quả gấp khoảng 1,4 lần so với các hợp chất riêng rẽ này.

Đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2009/136581 đã bộc lộ chế phẩm diệt nấm và diệt khuẩn chứa đồng(II) hydroxit và dẫn xuất axit carboxylic tan trong nước làm tác nhân chelat hoá. Hỗn hợp này đã cho phép giảm được tổng hàm lượng đồng 1,5 lần so với bản thân đồng(II) hydroxit hoặc 6,3 lần so với $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ trong khi vẫn duy trì được hiệu quả tương tự. Tuy nhiên, sự giảm liều lượng đồng như theo EP 1471787 và US 2009/136581 vẫn là chưa đủ.

WO 2010/076038 đã bộc lộ chế phẩm diệt nấm trên cơ sở hỗn hợp gồm ba thành phần: muối đồng(II) salixilat, đồng(II) hydroxit và một thành phần chứa đồng và/hoặc canxi hydroxit-clorua hoặc hydroxit-sulphat. Tài liệu này cho thấy tác dụng hiệp đồng của các thành phần này khi ứng dụng, ví dụ, trên nấm mốc *Plasmopara viticola*, nhưng nó không giải quyết được vấn đề về tối ưu hóa tổng liều lượng đồng cho mỗi hecta.

Do đó, cần có chế phẩm trừ dịch hại mới, cho phép đồng có hoạt tính ở các liều lượng dùng rất thấp mà không gây độc cho thực vật.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế đạt được bằng cách đề xuất chế phẩm trừ dịch hại chứa các muối kép có công thức chung $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, trong đó M là Cu, Mn hoặc Fe, hỗn hợp chứa chúng, chế phẩm chứa chúng và sử dụng chúng. Quy trình tổng hợp, cấu trúc và tính chất hoá học của các hợp chất này là đã biết (Silva L. A., Andrade J. B., J. Braz. Chem. Soc., 2004, 15(2), 170-177), nhưng hiệu quả diệt nấm của chúng vẫn chưa được bộc lộ.

Cụ thể, hợp chất $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (muối Chevreul) thể hiện hoạt tính diệt nấm đặc biệt cao. Muối kép chứa đồng này có hai trạng thái oxy hóa: Cu^{2+} và Cu^+ . Độ hòa tan thấp của nó được ứng dụng trong công nghiệp luyện kim để tách đồng ra khỏi dung dịch chứa các ion Cu^{2+} bằng phương pháp thủy luyện (US 4070183). Hợp chất này có thể được điều chế bằng một số quy trình, thông thường bằng cách khử hợp chất Cu^{2+} trong dung dịch nước bằng các hợp chất S^{4+} (SO_2 , HSO_3^- v.v.) ở nhiệt độ cao (Calban T. et al., Chem. Eng. Comm. 2009, 196, 1018–1029).

Mục đích của sáng chế là áp dụng các hợp chất có công thức chung



trong đó M là Cu, Mn hoặc Fe, để bảo vệ thực vật chống lại các bệnh do nấm gây ra.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp bảo vệ thực vật chống lại các bệnh do nấm gây ra, trong đó ít nhất một hợp chất có công thức chung (I) được đưa lên hạt, thực vật, trái cây hoặc vào đất.

Mục đích khác của sáng chế là chế phẩm trừ dịch hại, cụ thể chế phẩm trừ nấm, để bảo vệ thực vật, chứa ít nhất một hợp chất có công thức chung (I).

Chế phẩm này có thể còn chứa các chất bổ trợ như chất độn, chất hoạt động bề mặt, chất chống oxy hóa, chất khử bọt và các chất bổ trợ khác.

Chất độn là chất hữu cơ hoặc vô cơ tự nhiên hoặc tổng hợp khi được trộn với hoạt chất (I) tạo điều kiện thuận lợi cho việc ứng dụng của nó. Chất độn phải là trơ và có thể chấp nhận được để sử dụng trong nông nghiệp. Ví dụ về chất độn là cao lanh, montmorillonit, atapulgit, bentonit, canxit, dolomit, silicat tự nhiên hoặc tổng hợp và nhôm-silicat, phân bón, nước hoặc các dầu khoáng và dầu thực vật và các dẫn xuất của chúng. Hỗn hợp của các chất độn này cũng có thể được sử dụng. Hàm lượng chất độn trong hỗn hợp tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 90% khối lượng dưới dạng bột thấm ướt, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 80% khối lượng dưới dạng huyền phù đậm đặc, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 35% khối lượng.

Chất hoạt động bề mặt là chất phân tán, chất làm thấm ướt hoặc chất tạo nhũ hóa ion hoặc không ion. Ví dụ về các chất hoạt động bề mặt là các muối của các axit naphthalensulphonic, phenolsulphonic và ligninsulphonic, sản phẩm đa ngưng tụ của etylen oxit với các axit béo hoặc amin, phenol được thế (cụ thể alkylphenol và arylphenol), các muối của các este của axit sulphosuccinic, các muối của axit alkylbenzensulphonic, dẫn xuất taurin (cụ thể alkyltaurat), các este của axit phosphoric với các rượu polyetoxi hoá hoặc phenol, các este của các axit béo với các rượu polyhydric, và dẫn xuất của chúng chứa gốc sulphat, sulphonat hoặc

phosphat. Hàm lượng của chất hoạt động bề mặt trong hỗn hợp tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 60% khối lượng.

Chất chống oxy hóa là các hợp chất bất kỳ có thể chấp nhận được để sử dụng trong nông nghiệp có khả năng làm ổn định các hợp chất có công thức chung (I) chống lại phản ứng oxy hóa. Tốt hơn là, các hợp chất chứa S^{4+} được sử dụng, ví dụ, $NaHSO_3$, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_5$ hoặc $K_2S_2O_5$. Hàm lượng của chất chống oxy hóa trong chế phẩm tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10% khối lượng.

Chất khử bọt là các hợp chất bất kỳ có tác dụng làm giảm độ ổn định của bọt. Tốt hơn là, các hợp chất trên cơ sở silicon được sử dụng.

Các chất bổ trợ khác là chất làm ổn định dạng keo, chất kết dính, chất liên kết và chất cải biến tính lưu biến. Nói chung, hợp chất có công thức chung (I) có thể được kết hợp với chất phụ gia lỏng hoặc rắn bất kỳ thường được sử dụng cho thuốc trừ dịch hại hoặc các chế phẩm phân bón.

Chế phẩm theo sáng chế tốt hơn là chứa hợp chất có công thức chung (I) với lượng nằm trong khoảng 1 đến 99% khối lượng. Khi được bào chế dưới dạng bột thấm ướt, tốt hơn nếu nó chứa hợp chất có công thức chung (I) với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 90% khối lượng, tốt nhất là từ 40 đến 80% khối lượng. Khi được bào chế dưới dạng huyền phù đậm đặc, tốt hơn nếu nó chứa hợp chất có công thức chung (I) với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 50% khối lượng, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 5 đến 30% khối lượng.

Theo phương án ưu tiên, hợp chất có công thức chung (I) là $Cu_2SO_3.CuSO_3.2H_2O$.

Chế phẩm theo sáng chế có thể được tạo ra dưới dạng các chế phẩm khác nhau, thích hợp để dùng trong nông nghiệp, như hoặc sau khi pha loãng, như hạt phân tán trong nước hoặc vi hạt, bột thấm ướt, phân tán trong nước viên nén, thể huyền phù, dạng huyền phù đậm đặc, dạng bột nhão phân tán trong nước, bột nhũ hóa, nhũ hóa hạt hoặc vi hạt, dạng huyền phù đậm đặc nhũ hóa, vi nhũ tương, các dung dịch keo chứa hợp chất có công thức chung (I) có cỡ hạt nano hoặc ở dạng các vi hạt. Bột thấm ướt có thể được nạp đầy trong các đồ bao gói dễ tan, việc sử dụng nó có tác dụng ngăn ngừa sự nhiễm bụi hoặc hít bột không mong muốn bột bởi người sử dụng.

Đối với các ứng dụng nêu trên, hợp chất có công thức chung (I) tốt hơn là có cỡ hạt nhỏ hơn 100 μm , tốt hơn nữa là nhỏ hơn 75 μm , thậm chí còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn 50 μm .

Chế phẩm theo sáng chế có thể còn chứa các chất, như thuốc trừ sâu, thuốc diệt nấm, thuốc kháng khuẩn, thuốc dẫn dụ, thuốc trừ ve bét, pheromon và cả các chất có tác dụng sinh học. Sự có mặt của các hợp chất này làm mở rộng phạm vi phổ tác dụng của chế phẩm. Đặc biệt là có lợi là hỗn hợp với thuốc diệt nấm khác. Các chất có thể được sử dụng trong chế phẩm có phổ tác dụng rộng như vậy là, ví dụ:

- các chất có khả năng ức chế quá trình tổng hợp axit nucleic, như benalaxyl, benalaxyl-M, bupirimat, clozylacon, đimethirimol, ethirimol, furalaxyl, hymexazol, mefenoxam, metalaxyl, metalaxyl-M, ofurace, oxadixyl, axit oxolinic;
- các chất có khả năng ức chế mitozơ và quá trình phân chia tế bào, như benomyl, carbendazim, dietofencarb, ethaboxam, fuberidazol, pencycuron, thiabendazol, thiophanat-metyl, zoxamid;
- các chất có khả năng ức chế quá trình hô hấp, như diflumentorim, boscalid, carboxin, fenfuram, flutolanil, furametpyr, furmexyclox, mepronil, oxycarboxin, penthiopyrad, thifluzamid, amisulbrom, azoxystrobin, cyazofamit, đimoxystrobin, enestrobin, famoxadon, fenamidon, fluoxastrobin, kresoxim-metyl, metominostrobin, orysastrobin, picoxystrobin, pyraclostrobin, trifloxystrobin
- các chất có khả năng ức chế quá trình phosphoryl hóa kiểu oxy hóa, như đinocap, fluazinam, meptyldinocap;
- các chất có khả năng ức chế quá trình tổng hợp ATP, như fentin axetat, fentin clorit, fentin hydroxit, silthiofam;
- các chất có khả năng ức chế quá trình sinh tổng hợp axit amin và protein, như andoprim, blasticidin-S, xyprođinil, kasugamycin, kasugamycin hydroclorua hydrat, mepanipyrim, pyrimetanil;
- các chất có khả năng ức chế quá trình truyền tín hiệu, như fenpiclonil, fludioxonil, chinoxyfen;
- các chất có khả năng ức chế quá trình tổng hợp lipid và thành phần màng, như bifenyl, clozolinat, edifenphos, etridiazol, iodocarb, iprobenfos, iprodion,

- isoprothiolan, procymidon, propamocarb, propamocarb hydroclorua, pyrazophos, tolclafos-metyl, vinclozolin;
- các chất có khả năng ức chế sinh tổng hợp ergosterol, như aldimorph, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, cyproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, dodemorph, dodemorph axetat, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fenhexamid, fenpropidin, fenpropimorph, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imazalil, imazalil sulfat, imibenconazol, ipconazol, metconazol, myclobutanil, naftifin, nuarimol, oxpoconazol, paclobutrazol, pefurazoate, penconazol, prochloraz, propiconazol, prothioconazol, pyributicarb, pyrifenoxy, simeconazol, spiroxamin, tebuconazol, terbinafin, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, tridemorph, triflumizole, triforin, triticonazol, uniconazol, viniconazol, voriconazol;
 - các chất có khả năng ức chế quá trình tổng hợp thành tế bào, như benthiavalicarb, dimetomorph, flumorph, iprovalicarb, mandipropamid, polyoxins, polyoxorim, validamycin A;
 - các chất có khả năng ức chế quá trình sinh tổng hợp melamin, như carpropamid, dicloxyfmet, fenoxanil, ftalid, pyroquilon, tricyklazol;
 - các chất có khả năng tạo ra khả năng đề kháng đối với các tác nhân gây bệnh và côn trùng gây hại, như axibenzolar-S-metyl, probenazol, tiadinil;
 - các chất có khoảng tác dụng điều trị rộng, như hỗn hợp Bordeaux, captafol, captan, clothalonil, đồng naphtenan, đồng(II) oxit, đồng(II) oxyclozua, đồng-canxi oxyclozua, đồng(II) hydroxit, đồng(II) sulphat, đồng(II) sulphat bazơ, dichlofluanid, dithianon, đodrin, đodrin tự do base, ferbam, flofolpet, folpet, guazatine, guazatine axetat, iminoktadin, iminoktadin albesilate, iminoktadin triaxetat, mandong, mancozeb, maneb, metiram, kẽm metiram, đồng(II) bis(8-hydroxyquinolinat), propineb, lưu huỳnh và chế phẩm chứa lưu huỳnh, như canxi polysulphide, tolylfluanid, zineb, ziram;
 - các hợp chất được chọn từ nhóm các hợp chất sau: (2E)-2-(2-{[6-(3-clo-2-metylphenoxy)-5-fluorpyrimidin-4-yl]oxy}phenyl)-2-(metoxyimino)-N-metylaxetamid, (2E)-2-{2-[(1E)-1-(3-{[(E)-1-flo-2-phenylvinyl]oxy}phenyl)etyliden]amino}oxy)metylphenyl}-2-(metoxyimino)-N-metylaxetamid, 1-(4-clophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)xycloheptanol, 1-[(4-metoxypheenoxy)metyl]-2,2-dimetylpropyl-1H-imidazol-1-cacboxylate, 1-metyl-N-[2-(1,1,2,2-tetrafloetoxy)phenyl]-3-(triflometyl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, 2,3,5,6-tetraclo-4-(metylsulphonyl)pyridin, 2-butoxy-6-iodo-3-propyl-4H-

chromen-4-on, 2-clo-N-(1,1,3-trimetyl-2,3-đihydro-1H-inden-4-yl)nicotinamit, 2-phenylphenol và các muối của chúng, 3-(điflometyl)-1-metyl-N-[2-(1,1,2,2-tetrafloetoxy)phenyl]-1H-pyrazol-4-carboxamit, 3-(điflometyl)-N-[(9R)-9-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-metanonaphtalen-5-yl]-1-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit, 3-(điflometyl)-N-[(9S)-9-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-metanonaphtalen-5-yl]-1-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit, 3-(điflometyl)-N-[4'-(3,3-đimetylbut-1-yn-1-yl)biphenyl-2-yl]-1-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit, 3,4,5-triclopyridin-2,6-dicarbonitril, 3-[5-(4-clophenyl)-2,3-đimetylisoxazolidin-3-yl]pyridin, 3-clo-5-(4-clophenyl)-4-(2,6-điflophenyl)-6-metylpyridazin, 4-(4-clophenyl)-5-(2,6-điflophenyl)-3,6-đimetylpyridazin, 5-clo-7-(4-metylpiiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-triflophenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 8-hydroxyquinolin sulphat, benthiazol, betoxazin, capsimycin, carvon, chinomethionat, cufraneb, cyflufenamid, xymoxanil, dazomet, debacarb, điclofen, điclomezine, đicloran, difenzoquat, difenzoquat metylsulfat, diphenylamin, ecomat, ferimzon, flumetover, fluopicolid, floimid, flusulfamit, fosetyl-nhôm, fosetyl-canxi, fosetyl-natri, hexachlorbenzen, irumamixin, isotianil, methasulfocarb, metyl (2E)-2-{2-[(xyclopropyl[(4-metoxyphephenyl)imino]metyl}thio)metyl]phenyl}-3-metoxycacrylat, metyl 1-(2,2-đimetyl-2,3-đihydro-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-cacboxylate, metyl isothioxyanat, metrafenon, mildiomyxin, N-(3',4'-điclo-5-flobiphenyl-2-yl)-3-(điflometyl)-1-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit, N-(3-etyl-3,5,5-trimetylxclohexyl)-3-(formylamino)-2-hydroxybenzamid, N-(4-clo-2-nitrophenyl)-N-etyl-4-metylbenzensulphonamid, N-(4-clobenzyl)-3-[3-metoxyclo-4-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl]propanamid, N-[(4-clophenyl)(xyano)metyl]-3-[3-metoxyclo-4-(prop-2-yn-1-yloxy)phenyl]propanamid, N-[(5-brom-3-clopyridin-2-yl)metyl]-2,4-điclonicotinamid, N-[1-(5-brom-3-clopyridin-2-yl)etyl]-2,4-điclonicotinamid, N-[1-(5-brom-3-clopyridin-2-yl)etyl]-2-flo-4-iodonicotinamid, N-[2-(1,3-đimetylbutyl)phenyl]-5-flo-1,3-đimetyl-1H-pyrazol-4-carboxamit, N-{(Z)-[(xyclopropylmetoxy)imino][6-(điflometoxy)-2,3-điflophenyl]metyl}-2-phenylaxetamid, N-{2-[1,1'-bi(xyclopropyl)-2-yl]phenyl}-3-(điflometyl)-1-metyl-1H-pyrazol-4-carboxamit, N-{2-[3-clo-5-(triflometyl)pyridin-2-yl]etyl}-2-(triflometyl)benzamid, natamixin, N-etyl-N-metyl-N'-{2-metyl-5-(triflometyl)-4-[3-(trimetylsilyl)propoxy]phenyl}imidoformamid, N-etyl-N-metyl-N'-{2-metyl-5-(điflometyl)-4-[3-(trimetylsilyl)propoxy]phenyl}imidoformamid, niken(II) đimetylđithiocarbamat, nitrothal-isopropyl, O-{1-[(4-metoxyphephenyl)metyl]-2,2-đimetylpropyl} 1H-imidazol-1-carbothioat, othilidon, oxamocarb, oxyfenthiin, pentaclofenol và các muối của chúng, phosphonic axit và các muối

- của chúng, piperalin, propamocarb fosetylát, propanosin-natri, proquinazid, pyribencarb, pyrolnitrin, quintozen, S-allyl-5-amino-2-isopropyl-4-(2-methylphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1H-pyrazol-1-carbothioat, tecloftalam, tecnazene, triazoxid, trichlamid, valiphenal, zarilamid;
- các hợp chất có tác dụng diệt khuẩn, như bronopol, diclofen, nitrapyrin, niken(II) dimetylđithiocarbamat, kasugamycin, othilinin, furanaxit carboxylic, oxytetracyclin, probenazol, streptomycin, tecloftalam, đồng(II) sulphat và các hợp chất khác và các chế phẩm chứa đồng.

Chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng để bảo vệ cả về mặt chữa bệnh lẫn phòng bệnh thực vật chống lại nấm gây bệnh bằng cách đưa nó lên thực vật, hạt, trái cây hoặc vào đất, ở đó thực vật được sinh trưởng. Cây trồng có thể được bảo vệ bằng phương pháp này bao gồm, ví dụ, cây bông, cây lanh, cây nho, cây thuộc họ Rosaceae (ví dụ, cây táo tây, cây lê, cây mai, cây hạnh, cây đào, cây dâu tây), Ribesioideae, Juglandaceae, Betulaceae, Anacardiaceae, Fagaceae, Moraceae, Oleaceae, Actinidaceae, Lauraceae, Musaceae, Rubiaceae, Theaceae, Sterculiaceae, Rutaceae (ví dụ, cây chanh, cây cam, cây bưởi chùm), Solanaceae (ví dụ, cây cà chua), Liliaceae, Asteraceae (ví dụ cây rau diếp), Umbelliferae, Cruciferae, Chenopodiaceae, Cucurbitaceae, Papilionaceae (ví dụ, cây đậu Hà lan), Graminae (ví dụ, cây ngô, cây cỏ hoặc cây ngũ cốc như lúa mì, lúa mạch, yến mạch, lúa mạch đen hoặc cây Triticale), Asteraceae (ví dụ, cây hoa hướng dương), Poaceae (ví dụ, cây lúa, cây lúa miến), Cucurbitaceae (ví dụ, cây dưa chuột, cây bí ngô, cây dưa hấu, cây bí ngô), Brassicaceae (ví dụ, cây cải bắp), Cruciferae (ví dụ, cây cải dầu), Apiaceae (ví dụ, cây cà rốt, rau mùi tây, cây cần tây), Alliaceae (ví dụ, cây hành), Fabaceae (ví dụ, cây lạc), Papilionaceae (ví dụ, cây đậu tương, cây Lens, cây đậu Hà lan, cây đậu), Solanaceae (ví dụ, cây khoai tây, cây hồ tiêu), Chenopodiaceae (ví dụ, cây củ cải đường, rau bina); nói chung, các cây trồng trong lĩnh vực nông nghiệp, kỹ thuật và làm vườn và các thể tương đồng được cải biến về mặt di truyền của chúng.

Tốt hơn, nếu chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng để bảo vệ cây ngũ cốc thuộc họ Graminae, ví dụ, lúa mì, lúa mạch, yến mạch, lúa mạch đen hoặc cây Triticale.

Chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng để xử lý dự phòng hoặc xử lý, ví dụ, các bệnh sau gây ra bởi các tác nhân gây bệnh thuộc các giống:

Alternaria, gây ra bởi, ví dụ, *Alternaria solani*;
Aspergillus, gây ra bởi, ví dụ, *Aspergillus flavus*;
Blumeria, gây ra bởi, ví dụ, *Blumeria graminis*;
Botrytis, gây ra bởi, ví dụ, *Botrytis cinerea*;
Bremia, gây ra bởi, ví dụ, *Bremia lactucae*;
Cercospora, gây ra bởi, ví dụ, *Cercospora beticola*;
Cladosporium, gây ra bởi, ví dụ, *Cladosporium cucumerinum*;
Claviceps, gây ra bởi, ví dụ, *Claviceps purpurea*;
Cochliobolus gây ra bởi, ví dụ, *Cochliobolus sativus*;
Colletotrichum, gây ra bởi, ví dụ, *Colletotrichum lindemuthianum*;
Corticium, gây ra bởi, ví dụ, *Corticium graminearum*;
Cycloconium, gây ra bởi, ví dụ, *Cycloconium oleaginum*;
Diaporthe, gây ra bởi, ví dụ, *Diaporthe citri*;
Diplodia, gây ra bởi, ví dụ, *Diplodia maydis*;
Elsinoe, gây ra bởi, ví dụ, *Elsinoe fawcettii*;
Esca, gây ra bởi, ví dụ, *Phaemoniella clamydospora*;
Eutypa, gây ra bởi, ví dụ, *Eutypa lata*;
Fusarium, gây ra bởi, ví dụ, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium culmorum*, *Fusarium solani*, *Fusarium graminearum*, *Fusarium verticillioides* or *Fusarium moniliforme*;
Gaeumannomyces, gây ra bởi, ví dụ, *Gaeumannomyces graminis*;
Gibberella, gây ra bởi, ví dụ, *Gibberella zeae* nebo *Gibberella fujikuroi*;
Gloeosporium, gây ra bởi, ví dụ, *Gloeosporium laeticolor*;
Glomerella, gây ra bởi, ví dụ, *Glomerella cingulata*;
Guignardia, gây ra bởi, ví dụ, *Guignardia bidwelli*;
Gymnosporangium, gây ra bởi, ví dụ, *Gymnosporangium sabinae*;
Helminthosporium, gây ra bởi, ví dụ, *Helminthosporium solani*;
Hemileia, gây ra bởi, ví dụ, *Hemileia vastatrix*;
Leptosphaeria, gây ra bởi, ví dụ, *Leptosphaeria maculans* nebo *Leptosphaeria nodorum*;
Magnaporthe, gây ra bởi, ví dụ, *Magnaporthe grisea*;
Microdochium, gây ra bởi, ví dụ, *Microdochium nivale*;
Monilinia, gây ra bởi, ví dụ, *Monilinia laxa*;
Monographella, gây ra bởi, ví dụ, *Monographella nivalis*;
Mycosphaerella, gây ra bởi, ví dụ, *Mycosphaerella graminicola*, *Mycosphaerella arachidicola* or *Mycosphaerella fijiensis*;
Nectria, gây ra bởi, ví dụ, *Nectria galligena*;

Ophiostoma, gây ra bởi, ví dụ, *Ophiostoma ulmi* (Brisman) Nannf.;
Penicillium, gây ra bởi, ví dụ, *Penicillium expansum* nebo *Penicillium brevicompactum*;
Peronospora, gây ra bởi, ví dụ, *Peronospora pisi* nebo *P. brassicae*;
Phaeosphaeria, gây ra bởi, ví dụ, *Phaeosphaeria nodorum*;
Phakopsora, gây ra bởi, ví dụ, *Phakopsora pachyrhizi* nebo *Phakopsora meibomiae*;
Phoma, gây ra bởi, ví dụ, *Phoma beta*, *Phoma batata* nebo *Phoma solani*;
Phomopsis, gây ra bởi, ví dụ, *Phomopsis viticola*
Phytophthora, gây ra bởi, ví dụ, *Phytophthora infestans* nebo *Phytophthora cactorum*;
Plasmopara, gây ra bởi, ví dụ, *Plasmopara viticola*;
Podosphaera, gây ra bởi, ví dụ, *Podosphaera leucotricha*;
Pseudoperonospora, gây ra bởi, ví dụ, *Pseudoperonospora humuli* nebo *Pseudoperonospora cubensis*;
Puccinia, gây ra bởi, ví dụ, *Puccinia recondita*;
Pyrenophora, gây ra bởi, ví dụ, *Pyrenophora teres*;
Pythium, gây ra bởi, ví dụ, *Pythium ultimum*;
Ramularia, gây ra bởi, ví dụ, *Ramularia collo-cygni*;
Rhizoctonia, gây ra bởi, ví dụ, *Rhizoctonia solani*;
Rhizopus, gây ra bởi, ví dụ, *Rhizopus arrhizus* nebo *Rhizopus stolonifer*;
Rhynchosporium, gây ra bởi, ví dụ, *Rhynchosporium secalis*;
Sclerotinia, gây ra bởi, ví dụ, *Sclerotinia sclerotiorum*;
Sclerotium, gây ra bởi, ví dụ, *Sclerotium rolfsii*;
Septoria, gây ra bởi, ví dụ, *Septoria apii* nebo *Septoria lycopersici*;
Sphacelotheca, gây ra bởi, ví dụ, *Sphacelotheca reiliana*;
Sphaerotheca, gây ra bởi, ví dụ, *Sphaerotheca fuliginea*;
Tapesia, gây ra bởi, ví dụ, *Tapesia acuformis*;
Taphrina, gây ra bởi, ví dụ, *Taphrina deformans*;
Thielaviopsis, gây ra bởi, ví dụ, *Thielaviopsis basicola*;
Tilletia, gây ra bởi, ví dụ, *Tilletia caries*;
Typhula, gây ra bởi, ví dụ, *Typhula incarnata*;
Uncinula, gây ra bởi, ví dụ, *Uncinula necator*;
Urocystis, gây ra bởi, ví dụ, *Urocystis occulta*;
Uromyces, gây ra bởi, ví dụ, *Uromyces appendiculatus*;
Ustilago, gây ra bởi, ví dụ, *Ustilago nuda*;
Venturia, gây ra bởi, ví dụ, *Venturia inaequalis*;

Verticilium, gây ra bởi, ví dụ, *Verticilium alboatrum*.

Tốt hơn, nếu chế phẩm có thể được sử dụng để bảo vệ chống lại các bệnh gây ra bởi các tác nhân gây bệnh thuộc giống *Fusarium*.

Theo phương án đặc biệt được ưu tiên, chế phẩm là huyền phù đậm đặc chứa hợp chất có công thức chung (I) với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 30% khối lượng, chất độn với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 45% khối lượng, chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 60% khối lượng, dung môi và tùy ý các chất bổ trợ tiếp theo. Tốt hơn, nếu dung môi là nước.

Liều lượng lượng hợp chất có công thức chung (I) để bón lá có thể nằm trong khoảng từ 10 đến 1500 g/ha, tốt hơn là từ 25 đến 500 g/ha, tốt hơn nữa là từ 50 đến 250 g/ha.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Điều chế bột thấm ướt chứa các hợp chất có công thức chung (I)

Bột thấm ướt từ A đến E được điều chế từ các nguyên liệu sau bằng cách trộn kỹ, nghiền và sàng qua rây cỡ 44µm.

Nguyên liệu	Thành phần [% khối lượng]				
	A	B	C	D	E
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70			50	50
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		70		20	
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{FeSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			70		20
Natri polynaphtalensuphfonat	4	4	4	4	4
Cao lanh (cỡ hạt 1,4 µm)	26	26	26	26	26

Ví dụ 2

Điều chế dạng huyền phù đậm đặc chứa hợp chất có công thức chung (I)

Dạng huyền phù đậm đặc từ F đến J được điều chế theo phương pháp sau: cao lanh được tạo huyền phù và được hydrat hoá trong nước. Natri polynaphtalensulphonat và hợp chất có công thức chung (I) được bổ sung vào. Hỗn hợp này được làm đồng nhất.

Dạng huyền phù đậm đặc được làm ổn định từ K đến O được điều chế theo phương pháp sau: cao lanh được tạo huyền phù và được hydrat hoá trong nước. Natri polynaphtalensulphonat, hợp chất có công thức chung (I) và dung dịch natri hydrosulphit được bổ sung vào. Hỗn hợp này được làm đồng nhất.

Nguyên liệu	Thành phần [% khối lượng]									
	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15			10	10	15			10	10
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		15		5			15		5	
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{FeSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			15		5			15		5
Natri polynaphtalensulphonat	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Cao lanh (cỡ hạt 1,4 μm)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Natri hydrosulphit, dung dịch 35%						1	1	1	1	1
Nước	47	47	47	47	47	46	46	46	46	46

Ví dụ 3

Thử nghiệm ức chế quá trình phát triển của nấm Mycelium

Thử nghiệm về hoạt tính ức chế của các hợp chất có công thức chung (I) đối với sự phát triển hướng tâm và các tác động hình thái đến nấm Micelia được tiến hành trong aga bằng cách phương pháp đa pha loãng. Hợp chất được pha loãng đến các nồng độ được thể hiện trong Bảng trong aga dextroza khoai tây được điều chế theo các hướng dẫn của nhà sản xuất. Các đĩa petri được nạp đầy aga được điều chế như vậy và được ghép vô trùng với đĩa có đường kính 0,4 cm được cắt môi trường nuôi cấy nấm tương ứng trong aga 7 ngày. Mẫu đối chứng được điều chế theo cách tương tự, bằng cách sử dụng nước cất vô trùng thay vì hợp chất có công thức chung (I). Các đĩa Petri được ủ trong thời gian 7 ngày ở nhiệt độ 21°C và sau đó đường kính khuẩn lạc được đo. Tỷ lệ phần trăm mức độ ức chế sự phát triển hướng tâm của nấm tương ứng được tính toán theo phương trình sau:

$$\text{Mức độ ức chế [\%]} = (\text{DC} - \text{DT}) / \text{DC} \times 100,$$

trong đó DC là đường kính khuẩn lạc đối chứng và DT là đường kính của khuẩn lạc phát triển trên aga chứa lượng tương ứng hợp chất có công thức chung (I). Độ lệch chuẩn tương ứng với giá trị trung bình từ 3 lần lặp lại.

Các kết quả được thể hiện trong các bảng 1 và 2. Hợp chất $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ đã ức chế sự phát triển của tất cả nấm Micelia được thử nghiệm (Bảng 1). Nấm Micelia đã thể hiện sự thay đổi về tính miễn cảm với hợp chất và nồng độ phụ thuộc vào liều lượng diệt nấm được quan sát. Nấm Micelia thử nghiệm có sự thay đổi hình thái đáng kể, như sự sinh trưởng thưa hoặc không điển hình (Bảng 2), điều có được này là do việc sử dụng hợp chất trừ nấm.

Bảng 1: Tỷ lệ phần trăm mức độ ức chế sự phát triển hướng tâm

Mycelium	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [mg/mL aga]		
	0,3	0,4	0,5
<i>Fusarium oxysporum</i>	$6,72 \pm 0,05\%$ ¹⁾	$59,70 \pm 0,16\%$ ¹⁾	$97,76 \pm 0,00\%$
<i>Fusarium verticillioides</i>	$-2,81 \pm 0,00\%$ ²⁾	$19,10 \pm 0,16\%$ ²⁾	$30,90 \pm 0,00\%$ ²⁾
<i>Penicillium brevicompactum</i>	$77,78 \pm 0,09\%$	$95,24 \pm 0,00\%$	$100,00 \pm 0,00\%$
<i>Penicillium expansum</i>	$98,37 \pm 0,05\%$	$96,75 \pm 0,05\%$	$100,00 \pm 0,00\%$
<i>Aspergillus flavus</i>	$97,67 \pm 0,05\%$	$98,84 \pm 0,05\%$	$100,00 \pm 0,00\%$
<i>Aspergillus fumigatus</i>	$100,00 \pm 0,00\%$	$100,00 \pm 0,00\%$	$100,00 \pm 0,00\%$

¹⁾ Sợi nấm thưa

²⁾ Sự sinh trưởng của sợi nấm thưa giống nấm men

Bảng 2: Thay đổi về hình thái của sợi nấm

Mycelium	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [mg/mL aga]		$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{FeSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [mg/mL aga]	
	0,5	0,9	0,5	0,9
<i>Fusarium oxysporum</i>	Sự sinh trưởng của sợi nấm thưa giống nấm men	Sự sinh trưởng của sợi nấm thưa giống nấm men	Sự sinh trưởng của sợi nấm thưa giống nấm men	Sự sinh trưởng của sợi nấm thưa giống nấm men
<i>Aspergillus flavus</i>	Ức chế sự hình thành bào tử, thay đổi về sắc tố	Sinh trưởng không điển hình, sợi nấm không đều và rất thưa	thay đổi về sắc tố quanh khuẩn lạc	thay đổi về sắc tố quanh khuẩn lạc

Ví dụ 4**Thử nghiệm thực địa với cây trồng**

Trong năm 2010 và 2011, các thử nghiệm thực địa bằng cách sử dụng *Triticum aestivum* L. và *Hordeum vulgare* L. được tiến hành. Thử nghiệm thực địa được chọn trong vùng khí hậu nóng ẩm thích hợp để trồng cây củ cải, với đủ lượng mưa, loại đất là đất nâu. Thực vật được xử lý bằng cách sử dụng kỹ thuật nông nghiệp thông thường, ngoại trừ áp dụng thuốc bảo vệ thực vật trừ nấm. Thay vào đó, hợp chất $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được áp dụng dưới dạng phun lá dưới dạng bột thấm ướt A được điều chế theo Ví dụ 1, với liều lượng theo Bảng 3, ở giai đoạn sinh trưởng BBCH 62 (trở hoa), khi các cây ngũ cốc thường được xử lý chống lại sự lây nhiễm nấm mốc *Fusarium* ở bông. Chế phẩm diệt nấm thương phẩm Horizon 250 EW (Bayer) có bán rộng rãi trên thị trường chứa hoạt chất là tebuconazol được sử dụng làm đối chứng, với liều lượng được nhà sản xuất khuyên dùng (Bảng 3). Nước được sử dụng làm đối chứng âm.

Vào cuối mùa sinh dưỡng, cây trồng được thu hoạch và sản lượng được xác định. Đối với cả hai loại cây trồng, tác động tích cực đến sản lượng được quan sát, sản lượng được tăng lên từ 3,2 đến 10,1% (xem Bảng 3). Không có tác động gây độc thực vật nào quan sát được, không xảy ra hiện tượng Fusariosis hoặc các bệnh khác do nấm gây ra. So với liều khuyên dùng của thuốc diệt nấm thương phẩm Horizon 250 EW, sản lượng là bằng hoặc cao hơn. Tổng liều lượng đồng trên mỗi hecta tương ứng với liều lượng dùng thấp hơn của $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (125 g/ha), là liều lượng hoàn toàn đủ để đảm bảo tác dụng bảo vệ trừ nấm, là 61 g/ha, tức là mức thấp hơn liều lượng thông thường của chế phẩm chứa $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ từ 30 đến 40 lần.

Trong năm 2011, nồng độ cao của $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (625 g/ha) được thử nghiệm đối với cả hai loại cây trồng. Không quan sát thấy tác động gây độc thực vật nào thậm chí ở liều lượng này.

Bảng 3

Loài cây	Năm	Liều lượng của $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [g/ha]	Horizon 250 EW [ml/ha]	Sản lượng [t/ha]	% Mức độ phòng trừ
<i>Triticum aestivum</i>	2010	125	—	7,34	104,7
		—	1000	7,00	100,0
		—	—	7,01	100,0
	2011	125	—	8,45	108,1
		625	—	8,60	110,1
		—	1000	8,08	103,4
		—	—	7,81	100,0
<i>Hordeum vulgare</i>	2011	125	—	8,65	103,2
		625	—	8,73	104,2
		—	1000	8,73	104,2
		—	—	8,38	100,0

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp bảo vệ thực vật chống lại các bệnh do nấm gây ra, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm bước đưa vào hạt, thực vật, trái cây hoặc vào đất hợp chất $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp chất $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được dùng bằng cách bón lá với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 1500 g/ha, tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 500 g/ha, tốt hơn nữa là với lượng nằm trong khoảng từ 50 đến 250 g/ha.