



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112803** (13) **C2**
(51) МПК (2016.01)**A01N 59/20** (2006.01)**A01N 25/14** (2006.01)**A01N 59/16** (2006.01)

A01P 3/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2014 13823	(72) Винахідник(и): Ціглер Петр (CZ)
(22) Дата подання заявки: 30.05.2013	(73) Власник(и): АГРА ГРУП, А.С., Tovarni 9, 387 15 Strelske Hostice, Czech Republic (CZ)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.10.2016	(74) Представник: Михайлюк Ганна Валентинівна, реєстр. №184
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: PV 2012-371	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: DESCHIENS, ROBERT ET AL, "Use of copper(I)oxide as selective molluscicide in the prophylaxis of bilharziasis", COMPT. REND. , 252, 4221-4222 FROM: CZ 1962. - 12, 4248-4249. - 1961 L.A.SILVA ET AL, Synthesis, identification and thermal decomposition of double sulfites Cu ₂ SO ₃ •MSO ₃ •2H ₂ O (M=Cu,Fe,Mn or Cd)/THERMOCHIMICA ACTA. - 2000. - Vol. 360.- P. 17-27
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 01.06.2012	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: CZ	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.02.2015, Бюл.№ 4	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2016, Бюл.№ 20	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/CZ2013/000070, 30.05.2013	

(54) ПЕСТИЦИДНІ СПОЛУКИ, ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ ТА СПОСІБ ЗАХИСТУ РОСЛИН**(57) Реферат:**

Даний винахід забезпечує застосування сполук загальної формули Cu₂SO₃•MSO₃•2H₂O, де М являє собою Cu, Mn або Fe, для захисту рослин від грибкових захворювань, а також їх застосування для профілактики та лікування інфекції рослин, спричинюваних патогенними грибами. Він додатково охоплює спосіб захисту рослин від грибкових захворювань, причому щонайменше одну сполуку загальної формули Cu₂SO₃•MSO₃•2H₂O застосовують щодо насіння, рослини, плодів або вносять у ґрунт.

UA 112803 C2

Галузь техніки

Даний винахід стосується сполук, що мають певні види пестицидної активності, їх застосування для профілактики та лікування інфекцій рослин, спричинюваних патогенними грибами, способу захисту рослин від патогенних грибів та пестицидного препарату, який містить ці сполуки.

Передумови винаходу

Гриби, які спричиняють захворювання, належать до числа основних патогенів у сільськогосподарському виробництві. Цих патогенів слід контролювати з метою попередження подальшого інфікування рослин. Окрім того, що гриби спричиняють зменшення показників урожаю, вони представляють значний ризик для здоров'я як людей, так і тварин, оскільки вони заражають сільськогосподарські культури мікотоксинами - продуктами їх власного метаболізму. Контроль грибкових захворювань, отже, має істотний економічний вплив.

Різні фунгіцидні продукти, які містять органічні або неорганічні активні речовини, відомі в даному рівні техніки та є комерційно доступними. Органічні речовини звичайно демонструють високу фунгіцидну активність, однак, їх застосування часто призводить до накопичення токсичних залишків ксенобіотичних органічних речовин у зовнішньому середовищі та в сільськогосподарських продуктах, що надходять до харчового ланцюга. Серед неорганічних речовин широко застосовуються малорозчинні сполуки Cu(II) , фунгіцидний ефект яких відомий від 1882 р. (бордоська суміш, яка містить гідроксид міді). Як правило, ці сполуки демонструють доволі низьку активність, і їх слід застосовувати у великих дозах (наприклад, рекомендована доза оксихлориду міді $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2]$, комерційно доступного за торговельною назвою Куприкол 50, становить 4-5 кг на гектар, що відповідає 2,0-2,5 кг міді на гектар). Високі дози сполук міді здійснюють навантаження на ґрунт та призводять до небажаного накопичення міді (Kaplan M., J. Plant Nutr. 1999, 22, 237-244).

У EP 1471787 розкрито фунгіцидний препарат, який дозволяє зменшити загальну дозу міді шляхом застосування суміші гідроксиду міді та щонайменше однієї іншої сполуки міді, вибраної з $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$, основного сульфату міді, бордоської суміші та оксихлориду міді-кальцію. Ця суміш дозволяє збільшити ефективність приблизно у 1,4 рази порівняно з окремими сполуками.

У заявці на патент США 2009/136581 розкрито фунгіцидний та бактерицидний препарат, який містить гідроксид міді та водорозчинну похідну карбонової кислоти як хелатоутворювальний засіб. Ця суміш дозволяла зменшити загальну дозу міді в 1,5 рази порівняно з гідроксидом міді окремо або в 6,3 рази порівняно з $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$, підтримуючи при цьому той же ефект. Зменшення дози міді згідно з EP 1471787 та US 2009/136581, однак, все одно не є достатнім.

У WO 2010/076038 розкрито фунгіцидні препарати на основі трикомпонентних сумішей солі, що являє собою саліцилат міді, гідроксиду міді та компонента, який включає в себе гідроксихлорид або гідроксисульфат міді та/або кальцію. У документі показано синергізм цих компонентів на прикладі цвілевого гриба *Plasmopara viticola*, але він не стосується оптимізації загальної дози міді на гектар.

Усе ще існує потреба в нових пестицидних препаратах, що забезпечують мідь, яка була б активною в дуже низьких дозах застосування та без токсичних ефектів стосовно рослин.

Розкриття винаходу

Мета даного винаходу досягається згідно з даним винаходом шляхом забезпечення нових пестицидних препаратів, які містять подвійні солі загальної формули $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, де М являє собою Cu, Mn або Fe, їх складання, одержання та застосування. Відомими є синтез, структура та хімічні властивості цих сполук (Silva L. A., Andrade J. B., J. Braz. Chem. Soc., 2004, 15(2), 170-177), але їх фунгіцидні ефекти поки не було розкрито.

Зокрема, сполука $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (сіль Шевреля) демонструє особливо високу фунгіцидну активність. Ця подвійна сіль містить мідь у двох станах окиснення: Cu^{2+} та Cu^+ . Її низьку розчинність використовують у металургійній промисловості для гідрометалургійного відокремлення міді від розчинів, що містять іони Cu^{2+} (US 4070183). Сполуку можна одержати за допомогою декількох способів, найчастіше шляхом відновлення сполук Cu^{2+} у водному розчині із застосуванням сполук S^{4+} (SO_2 , HSO_3^- тощо) за підвищеної температури (Calban T. et al., Chem. Eng. Comm. 2009, 196, 1018-1029).

Об'єктом даного винаходу є застосування сполук загальної формули



де М являє собою Cu, Mn або Fe, для захисту рослин від грибкових захворювань.

Об'єктом даного винаходу також є спосіб захисту рослин від грибкових захворювань, у якому щонайменше одну сполуку загальної формули (I) застосовують щодо насіння, рослини, плодів або вносять у ґрунт.

Іншим об'єктом даного винаходу є пестицидний, зокрема фунгіцидний, препарат для захисту рослин, який містить щонайменше одну сполуку загальної формули (I).

Препарат може додатково містити допоміжні речовини, такі як наповнювачі, поверхнево-активні речовини, антиоксиданти, піногасники та інші допоміжні засоби.

Наповнювачі являють собою природні або синтетичні органічні або неорганічні речовини, які в разі змішування з активною речовиною (I) полегшують її застосування. Наповнювач має бути інертним та прийнятним для застосування в сільському господарстві. Прикладами є каолін, монтморилоніт, атапульгіт, бентоніт, кальцит, доломіт, природні або синтетичні силікати та алюмосилікати, добрива, вода або мінеральні та рослинні олії та їх похідні. Також можна застосовувати суміші цих наповнювачів. Вміст наповнювача в сумішах становить переважно 1-90 % вага/вага, у порошках, що змочуються, переважно 15-80 % вага/вага, у суспензійних концентратах переважно 5-35 % вага/вага.

Поверхнево-активні речовини являють собою іоногенні або неіоногенні диспергатори, просочувальні засоби або емульгатори. Прикладами є солі нафталінсульфонові, фенолсульфонові та лігнінсульфонові кислот, поліконденсати етиленоксиду з жирними кислотами або амінами, заміщені феноли (зокрема, алкілфеноли та арилфеноли), солі складних ефірів сульфосукцинової кислоти, солі алкілбензолсульфонові кислоти, похідні таурину (зокрема, алкілтаурати), складні ефіри фосфорної кислоти та поліетоксильованих спиртів або фенолів, складні ефіри жирних кислот та поліолів та їх похідні, які містять сульфатну, сульфонатну або фосфатну функціональну групу. Вміст поверхнево-активної речовини в сумішах становить переважно 2-60 % вага/вага.

Антиоксиданти являють собою будь-які сполуки, прийнятні для застосування у сільському господарстві, які здатні надавати сполукам загальної формули (I) стійкість до окиснення. Переважно застосовують сполуки, які містять S^{4+} , наприклад, $NaHSO_3$, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_5$ або $K_2S_2O_5$. Вміст антиоксиданту в препараті становить переважно 0,01-10 % вага/вага.

Піногасники являють собою будь-які сполуки, які зменшують стабільність піни. Переважно застосовують сполуки на основі кремнію.

Додаткові допоміжні засоби являють собою стабілізатори колоїдних розчинів, клейкі речовини, зв'язувальні речовини та модифікатори реологічних властивостей. Як правило, сполуку загальної формули (I) можна об'єднувати з будь-якою рідкою або твердою добавкою, широко застосовуваною в пестицидних або добривних складах.

Препарат за даним винаходом переважно містить 1-99 % вага/вага сполуки загальної формули (I). У випадку складання у формі порошку, що змочується, він переважно містить 10-90 % вага/вага, найпереважніше 40-80 % вага/вага сполуки загальної формули (I). У випадку складання у формі суспензійного концентрату він переважно містить 1-50 % вага/вага, найпереважніше 5-30 % вага/вага активної сполуки (I).

У переважному варіанті здійснення сполука загальної формули (I) являє собою $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$.

Препарати за даним винаходом можна забезпечувати у формі різних складів, придатних для застосування у сільському господарстві як таких або після розведення, такі як гранули або мікрогранули, здатні до диспергування у воді, порошки, що змочуються, таблетки, здатні до диспергування у воді, суспензії, суспензійні концентрати, пасти, здатні до диспергування у воді, порошки, здатні до емульгування, гранули або мікрогранули, здатні до емульгування, суспензійні концентрати, здатні до емульгування, мікроемульсії, колоїдні розчини, які містять нано- або мікрочастинки сполуки загальної формули (I). Порошками, що змочуються, можна наповнювати розчинні упаковки, застосування яких попереджає небажане розсіпання або вдихання порошку користувачем.

Для наведених вище шляхів застосування сполука загальної формули (I) характеризується розміром зерен, переважно меншим за 100 мкм, переважніше меншим за 75 мкм, ще переважніше меншим за 50 мкм.

Препарат за даним винаходом може містити додаткові речовини, такі як інсектициди, фунгіциди, бактерициди, аттрактанти, акарициди, феромони та додаткові речовини, що демонструють біологічні ефекти. Наявність цих сполук розширює спектр ефектів препарату. Особливо переважними є комбінації з іншими фунгіцидами. Речовини, які можна застосовувати в таких препаратах із широким спектром ефектів, являють собою, наприклад,

речовини, здатні інгібувати синтез нуклеїнових кислот, такі як беналаксил, беналаксил-М, бупіримат, клозилакон, диметиримол, етиримол, фуралаксил, гімексазол, мефеноксам, металаксил, металаксил-М, офурас, оксадіксил, оксолінова кислота;

речовини, здатні інгібувати мітоз та поділ клітини, такі як беноміл, карбендазим, діетофенкарб, етабоксам, фуберидазол, пенцикурон, тіабендазол, тіофанат-метил, зоксамід;

речовини, здатні інгібувати дихання, такі як дифлуметорим, боскалід, карбоксин, фенфурам, флутоланіл, фураметпір, фурмециклокс, мепроніл, оксикарбоксин, пентіопірад, тифлузамід, амисулбром, азоксистробін, ціазофамід, димоксистробін, енестробін, фамоксадон, фенамідон, флуокастробін, крезоксим-метил, метоміностробін, орикастробін, пікоксистробін, піраклостробін, трифлуксистробін;

речовини, здатні інгібувати окисне фосфорилування, такі як динокап, флуазинам, мептилдинокап;

речовини, здатні інгібувати синтез АТФ, такі як фентинацетат, фентинхлорид, фентингідроксид, силтіофам;

речовини, здатні інгібувати біосинтез амінокислот та білків, такі як андоприм, бластицидин-S, ципродиніл, касугаміцин, гідрат гідрохлориду касугаміцину, мепаніпірим, піриметаніл;

речовини, здатні інгібувати передачу сигналів, такі як фепіклоніл, флудіоксоніл, квіноксифен;

речовини, здатні інгібувати синтез ліпідів та компонентів мембрани, такі як біфеніл, хлзолінат, едифенфос, етридіазол, йодокарб, іпробенфос, іпродіон, ізопротіолан, процимідон, пропамокарб, гідрохлорид пропамокарбу, піразофос, толклофос-метил, вінклозолін;

речовини, здатні інгібувати біосинтез ергостерину, такі як альдиморф, азаконазол, бітертанол, бромуконазол, ципроконазол, диклобутразол, дифенокконазол, диніконазол, диніконазол-М, додеморф, ацетат додеморфу, епоксиконазол, етаконазол, фенаримол, фенбуконазол, фенгексамід, фенпропідин, фенпропіморф, флуквіконазол, флурпримідол, флузилазол, флутриафол, фурконазол, фурконазол-цис, гексаконазол, імазаліл, сульфат імазалілу, імібенконазол, іпконазол, метконазол, міклобутаніл, нафтифін, нуаримол, окспоконазол, паклобутразол, пефуразоат, пенконазол, прохлораз, пропіконазол, протіконазол, пірибутикарб, пірифенокс, симеконазол, спіроксамін, тебуконазол, тербінафін, тетраконазол, триадимефон, триадименол, тридеморф, трифлумізол, трифорин, тритиконазол, уніконазол, вініконазол, вориконазол;

речовини, здатні інгібувати синтез клітинної стінки, такі як бентіавалікарб, диметоморф, флуморф, іпровалікарб, мандипропамід, поліоксини, поліоксорим, валідаміцин А;

речовини, здатні інгібувати біосинтез мелаїну, такі як карпропамід, диклоцимет, феноксаніл, фталід, піроквілон, трициклазол;

речовини, здатні індукувати стійкість до патогенів та комах-шкідників, такі як ацибензолар-S-метил, пробеназол, тіадиніл;

речовини з широким спектром терапевтичних ефектів, такі як бордоська суміш, каптафол, каптан, хлороталоніл, нафтенат міді, оксид міді (II), оксихлорид міді (II), оксихлорид міді-кальцію, гідроксид міді (II), сульфат міді (II), основний сульфат міді (II), дихлофлуанід, дитіанон, додин, додин у формі вільної основи, фербам, фторфолпет, фолпет, гуазатин, ацетат гуазатину, іміноктадин, альбесилат іміноктадину, триацетат іміноктадину, манкопер, манкозеп, манеб, метирам, метирам-цинк, біс(8-гідроксигінолінат) міді (II), пропінеб, сірка та сірковмісні препарати, такі як полісульфід кальцію, толілфлуанід, цинеб, цирам;

сполуки, вибрані з наступного переліку: (2E)-2-(2-([6-(3-хлор-2-метилфенокси)-5-фторпіримідин-4-іл]окси)феніл)-2-(метоксііміно)-N-метилацетамід, (2E)-2-(2-([((1E)-1-(3-([E)-1-фтор-2-фенілвініл]окси)феніл)етиліден]аміно)окси)метил]феніл)-2-(метоксііміно)-N-метилацетамід, 1-(4-хлорфеніл)-2-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)циклогептанол, 1-[(4-метоксифенокси)метил]-2,2-диметилпропіл-1H-імідазол-1-карбоксилат, 1-метил-N-[2-(1,1,2,2-тетрафторетокси)феніл]-3-(трифторметил)-1H-піразол-4-карбоксамід, 2,3,5,6-тетрахлор-4-

(метилсульфоніл)піридин, 2-бутоксид-6-йод-3-пропіл-4H-хромен-4-он, 2-хлор-N-(1,1,3-триметил-2,3-дигідро-1H-інден-4-іл)нікотинамід, 2-фенілфенол та його солі, 3-(дифторметил)-1-метил-N-[2-(1,1,2,2-тетрафторетокси)феніл]-1H-піразол-4-карбоксамід, 3-(дифторметил)-N-[(9R)-9-ізопропіл-1,2,3,4-тетрагідро-1,4-метанонафталін-5-іл]-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, 3-(дифторметил)-N-[(9S)-9-ізопропіл-1,2,3,4-тетрагідро-1,4-метанонафталін-5-іл]-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, 3-(дифторметил)-N-[4'-(3,3-диметилбут-1-ин-1-іл)дифеніл-2-іл]-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, 3,4,5-трихлорпіридин-2,6-дикарбонітрил, 3-[5-(4-хлорфеніл)-2,3-диметилізоксазолідин-3-іл]піридин, 3-хлор-5-(4-хлорфеніл)-4-(2,6-дифторфеніл)-6-метилпіридазин, 4-(4-хлорфеніл)-5-(2,6-дифторфеніл)-3,6-диметилпіридазин, 5-хлор-7-(4-метилпіперидин-1-іл)-6-(2,4,6-трифторфеніл)[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин, сульфат 8-

гідроксигіноліну, бентіазол, бетоксазин, капсимицин, карвон, хінометіонат, куфранеб,

цифлуфенамід, цимоксаніл, дазомет, дебакарб, дихлорофен, дикломезин, диклоран, дифензокват, метилсульфат дифензоквату, дифеніламін, екомат, феримзон, флуметовер, флуопіколід, фторимід, флусульфамід, фосетил-алюміній, фосетил-кальцій, фосетил-натрій, гексахлорбензол, ірумаміцин, ізотіаніл, метасульфокарб, метил (2E)-2-{2-[(циклопропіл[(4-метоксифеніл)іміно]метил}тіо)метил]феніл}-3-метоксиакрилат, метил-1-(2,2-диметил-2,3-дигідро-1H-інден-1-іл)-1H-імідазол-5-карбоксилат, метилізотіоціанат, метрафенон, мілдіоміцин, N-(3',4'-дихлор-5-фторбіфеніл-2-іл)-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-(3-етил-3,5,5-триметилциклогексил)-3-(форміламіно)-2-гідроксибензамід, N-(4-хлор-2-нітрофеніл)-N-етил-4-метилбензолсульфонамід, N-(4-хлорбензил)-3-[3-метокси-4-(проп-2-ін-1-ілокси)феніл]пропанамід, N-[(4-хлорфеніл)(ціано)метил]-3-[3-метокси-4-(проп-2-ін-1-ілокси)феніл]пропанамід, N-[(5-бром-3-хлорпіридин-2-іл)метил]-2,4-дихлорнікотинамід, N-[1-(5-бром-3-хлорпіридин-2-іл)етил]-2,4-дихлорнікотинамід, N-[1-(5-бром-3-хлорпіридин-2-іл)етил]-2-фтор-4-йоднікотинамід, N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-[(Z)-[(циклопропілметоксі)іміно][6-(дифторметокси)-2,3-дифторфеніл]метил]-2-фенілацетамід, N-{2-[1,1'-бі(циклопропіл)-2-іл]феніл}-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-{2-[3-хлор-5-(трифторметил)піридин-2-іл]етил}-2-(трифторметил)бензамід, натаміцин, N-етил-N-метил-N'-(2-метил-5-(трифторметил)-4-[3-(триметилсиліл)пропокси]феніл)імідоформамід, N-етил-N-метил-N'-(2-метил-5-(дифторметил)-4-[3-(триметилсиліл)пропокси]феніл)імідоформамід, диметилдитіокарбамат нікелю (II), нітротал-ізопропіл, O-{1-[(4-метоксифеноксі)метил]-2,2-диметилпропіл}1H-імідазол-1-карботіоат, октилінон, оксамокарб, оксифентіїн, пентахлорфенол та його солі, фосфонова кислота та її солі, піпералін, фосетилат пропамокарбу, пропанозин-натрій, проквіназид, пірибенкарб, піролнітрин, квінтозен, S-аліл-5-аміно-2-ізопропіл-4-(2-метилфеніл)-3-оксо-2,3-дигідро-1H-піразол-1-карботіоат, теклофталам, текназен, триазоксид, трихламід, валіфенал, зариламід;

сполуки з бактерицидними ефектами, такі як бронопол, дихлорофен, нітрапірин, диметилдитіокарбамат нікелю (II), касугаміцин, октилінон, фуранкарбонова кислота, окситетрациклін, пробеназол, стрептоміцин, теклофталам, сульфат міді (II) та додаткові сполуки та препарати, які містять мідь.

Препарат за даним винаходом можна застосовувати як для лікувального, так і для профілактичного захисту рослин від патогенних грибів таким чином, що його застосовують щодо рослин, насіння, плодів або вносять у ґрунт, в якому зростають рослини. Сільськогосподарські культури, які можна захищати за допомогою цього способу, включають, наприклад, рослину бавовнику, льон, культурний виноград, сільськогосподарські культури з родини Rosaceae (наприклад, яблуневе дерево, грушеве дерево, абрикосове дерево, мигдалеве дерево, персикове дерево, рослину полуниці), Ribesioideae, Juglandaceae, Betulaceae, Anacardiaceae, Fagaceae, Moraceae, Oleaceae, Actinidaceae, Lauraceae, Musaceae, Rubiaceae, Theaceae, Sterculiaceae, Rutaceae (наприклад, лимонне дерево, апельсинове дерево, грейпфрут), Solanaceae (наприклад, томат), Liliaceae, Asteraceae (наприклад, латук), Umbelliferae, Cruciferae, Chenopodiaceae, Cucurbitaceae, Papilionaceae (наприклад, види гороху), Graminae (наприклад, кукурудзу, злакові трави або зернові культури, такі як пшениця, ячмінь, овес, жито або тритикале), Asteraceae (наприклад, види соняшнику), Poaceae (наприклад, рис, сорго), Cucurbitaceae (наприклад, огірок, гарбуз, диню, кабачок), Brassicaceae (наприклад, капусту), Cruciferae (наприклад, рослину рапсу), Apiaceae (наприклад, види моркви, петрушку, селеру), Alliaceae (наприклад, цибулю), Fabaceae (наприклад, земляний горіх), Papilionaceae (наприклад, сою, сочевицю, види гороху, види квасолі), Solanaceae (наприклад, різновиди картоплі, перець), Chenopodiaceae (наприклад, цукровий буряк, шпинат); загалом сільськогосподарські, технічні та садові культури та їх генетично модифіковані гомологи.

Препарат за даним винаходом можна переважно застосовувати для захисту зернових культур з родини Graminae, наприклад, пшениці, ячменю, вівса, жита або тритикале.

Препарат за даним винаходом можна застосовувати для профілактики або лікування, наприклад, захворювань, спричинюваних патогенами з наступних родів:

Alternaria, спричинюваних, наприклад, Alternaria solani;
 Aspergillus, спричинюваних, наприклад, Aspergillus flavus;
 Blumeria, спричинюваних, наприклад, Blumeria graminis;
 Botrytis, спричинюваних, наприклад, Botrytis cinerea;
 Bremia, спричинюваних, наприклад, Bremia lactucae;
 Cercospora, спричинюваних, наприклад, Cercospora beticola;
 Cladosporium, спричинюваних, наприклад, Cladosporium cucumerinum;
 Claviceps, спричинюваних, наприклад, Claviceps purpurea;
 Cochliobolus, спричинюваних, наприклад, Cochliobolus sativus;

- Colletotrichum, спричинюваних, наприклад, Colletotrichum lindemuthianum;
 Corticium, спричинюваних, наприклад, Corticium graminearum;
 Cycloconium, спричинюваних, наприклад, Cycloconium oleaginum;
 Diaporthe, спричинюваних, наприклад, Diaporthe citri;
 5 Diplodia, спричинюваних, наприклад, Diplodia maydis;
 Elsinoe, спричинюваних, наприклад, Elsinoe fawcettii;
 Esca, спричинюваних, наприклад, Phaemoniella clamydospora;
 Eutypa, спричинюваних, наприклад, Eutypa lata;
 Fusarium, спричинюваних, наприклад, Fusarium oxysporum, Fusarium culmorum, Fusarium
 10 solani, Fusarium graminearum, Fusarium verticillioides або Fusarium moniliforme;
 Gaeumannomyces, спричинюваних, наприклад, Gaeumannomyces graminis;
 Gibberella, спричинюваних, наприклад, Gibberella zeae або Gibberella fujikuroi;
 Gloeosporium, спричинюваних, наприклад, Gloeosporium laeticolor;
 Glomerella, спричинюваних, наприклад, Glomerella cingulata;
 15 Guignardia, спричинюваних, наприклад, Guignardia bidwelli;
 Gymnosporangium, спричинюваних, наприклад, Gymnosporangium sabinae;
 Helminthosporium, спричинюваних, наприклад, Helminthosporium solani;
 Hemileia, спричинюваних, наприклад, Hemileia vastatrix;
 Leptosphaeria, спричинюваних, наприклад, Leptosphaeria maculans або Leptosphaeria
 20 nodorum;
 Magnaporthe, спричинюваних, наприклад, Magnaporthe grisea;
 Microdochium, спричинюваних, наприклад, Microdochium nivale;
 Monilinia, спричинюваних, наприклад, Monilinia laxa;
 Monographella, спричинюваних, наприклад, Monographella nivalis;
 25 Mycosphaerella, спричинюваних, наприклад, Mycosphaerella graminicola, Mycosphaerella
 arachidicola або Mycosphaerella fijiensis;
 Nectria, спричинюваних, наприклад, Nectria galligena;
 Ophiostoma, спричинюваних, наприклад, Ophiostoma ulmi (Buisman) Nannf.;
 Penicillium, спричинюваних, наприклад, Penicillium expansum або Penicillium brevicompactum;
 30 Peronospora, спричинюваних, наприклад, Peronospora pisi або P. brassicae;
 Phaeosphaeria, спричинюваних, наприклад, Phaeosphaeria nodorum;
 Phakopsora, спричинюваних, наприклад, Phakopsora pachyrhizi або Phakopsora meibomiae;
 Phoma, спричинюваних, наприклад, Phoma beta, Phoma batata або Phoma solani;
 Phomopsis, спричинюваних, наприклад, Phomopsis viticola;
 35 Phytophthora, спричинюваних, наприклад, Phytophthora infestans або Phytophthora cactorum;
 Plasmopara, спричинюваних, наприклад, Plasmopara viticola;
 Podosphaera, спричинюваних, наприклад, Podosphaera leucotricha;
 Pseudoperonospora, спричинюваних, наприклад, Pseudoperonospora humuli або
 Pseudoperonospora cubensis;
 40 Puccinia, спричинюваних, наприклад, Puccinia recondita;
 Pyrenophora, спричинюваних, наприклад, Pyrenophora teres;
 Pythium, спричинюваних, наприклад, Pythium ultimum;
 Ramularia, спричинюваних, наприклад, Ramularia collo-cygni;
 Rhizoctonia, спричинюваних, наприклад, Rhizoctonia solani;
 45 Rhizopus, спричинюваних, наприклад, Rhizopus arrhizus або Rhizopus stolonifer;
 Rhynchosporium, спричинюваних, наприклад, Rhynchosporium secalis;
 Sclerotinia, спричинюваних, наприклад, Sclerotinia sclerotiorum;
 Sclerotium, спричинюваних, наприклад, Sclerotium rolfsii;
 Septoria, спричинюваних, наприклад, Septoria apii або Septoria lycopersici;
 50 Sphacelotheca, спричинюваних, наприклад, Sphacelotheca reiliana;
 Sphaerotheca, спричинюваних, наприклад, Sphaerotheca fuliginea;
 Tapesia, спричинюваних, наприклад, Tapesia acuformis;
 Taphrina, спричинюваних, наприклад, Taphrina deformans;
 Thielaviopsis, спричинюваних, наприклад, Thielaviopsis basicola;
 55 Tilletia, спричинюваних, наприклад, Tilletia caries;
 Typhula, спричинюваних, наприклад, Typhula incarnata;
 Uncinula, спричинюваних, наприклад, Uncinula necator;
 Urocystis, спричинюваних, наприклад, Urocystis occulta;
 Uromyces, спричинюваних, наприклад, Uromyces appendiculatus;
 60 Ustilago, спричинюваних, наприклад, Ustilago nuda;

Venturia, спричинюваних, наприклад, *Venturia inaequalis*;
 Verticillium, спричинюваних, наприклад, *Verticillium alboatrum*.

Препарат можна переважно застосовувати для захисту від захворювань, спричинюваних патогенами з роду *Fusarium*.

- 5 В особливо переважному варіанті здійснення препарат перебуває у формі суспензійного концентрату та містить 5-30 ваг. % сполуки загальної формули (I), 5-45 ваг. % наповнювача, 2-60 ваг. % поверхнево-активної речовини, розчинник та необов'язково додаткові допоміжні речовини. Розчинник переважно являє собою воду.

- 10 Доза сполуки загальної формули (I) у випадку позакореневого застосування може перебувати в діапазоні від 10 до 1500 г/га, переважно від 25 до 500 г/га, переважніше від 50 до 250 г/га.

Приклади здійснення даного винаходу

Приклад 1

Одержання порошків, що змочуються, які містять сполуки загальної формули (I)

- 15 Порошки А-Е, що змочуються, одержували з наступних сировинних матеріалів шляхом ретельного перемішування, подрібнення та пропускання крізь сито з розміром отворів 44 мкм.

Сировинний матеріал	Склад [ваг. %]				
	A	B	C	D	E
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	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
Полінафталінсульфонат натрію	4	4	4	4	4
Каолін (розмір частинок 1,4 мкм)	26	26	26	26	26

Приклад 2

- 20 Одержання суспензійних концентратів, які містять сполуки загальної формули (I)

Суспензійні концентрати F-J одержували згідно з наступною методикою: каолін суспендували та гідратували у воді. Додавали полінафталінсульфонат натрію та сполуку загальної формули (I). Суміш гомогенізували.

- 25 Стабілізовані суспензійні концентрати K-O одержували згідно з наступною методикою: каолін суспендували та гідратували у воді. Додавали полінафталінсульфонат натрію, сполуку загальної формули (I) та розчин гідросульфиту натрію. Суміш гомогенізували.

Сировинний матеріал	Склад [ваг. %]									
	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	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
Полінафталінсульфонат натрію	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Каолін (розмір частинок 1,4 мкм)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Гідросульфит натрію, 35 % розчин						1	1	1	1	1
Вода	47	47	47	47	47	46	46	46	46	46

Приклад 3

- 30 Аналіз інгібування росту міцелію грибів

Аналіз інгібувальної активності сполук загальної формули (I) стосовно радіального росту та морфологічних ефектів стосовно міцеліїв здійснювали на агарі за допомогою способу багаторазового розведення. Сполуку розводили до концентрацій, показаних у таблиці, у картопляному агарі з декстрозою, одержаному згідно з інструкціями виробника. Чашки Петрі наповнювали агаром, одержаним таким чином, та інокулювали диском з діаметром 0,4 см, вирізаним із 7-денної культури відповідного гриба на агарі, в асептичних умовах. Контрольні зразки одержували аналогічно, застосовуючи стерильну дистильовану воду замість сполуки загальної формули (I). Чашки Петрі інкубували протягом 7 днів при 21 °C, і згодом вимірювали діаметр колоній. Відсоткове значення інгібування радіального росту відповідного гриба обчислювали згідно з наступним рівнянням: $\text{інгібування} [\%] = (\text{DC} - \text{DT}) / \text{DC} \times 100$, де DC являє собою діаметр контрольної колонії, а DT являє собою діаметр колонії, вирощеної на агарі, який містив відповідну кількість сполуки загальної формули (I). Стандартне відхилення відповідає середнім значенням з 3 повторностей.

- Результати показано в таблицях 1 та 2. Сполука $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ інгібувала ріст всіх тестованих міцеліїв (таблиця 1). Окремі міцелії демонстрували мінливу чутливість до сполуки, і для дози фунгіциду спостерігали залежність від концентрації. Тестовані міцелії проявляли значні морфологічні зміни, такі як розрідженість або атиповий ріст (таблиця 2), що є сприятливим для застосування в якості фунгіцидів.

Таблиця 1

Відсоткове значення інгібування радіального росту

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

¹⁾ розріджений міцелій²⁾ дріжджоподібний ріст розрідженого міцелію

Таблиця 2

Морфологічні зміни міцеліїв

Міцелій	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [мг/мл агару]		$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{FeSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [мг/мл агару]	
	0,5	0,9	0,5	0,9
<i>Fusarium oxysporum</i>	дріжджоподібний ріст розрідженого міцелію	дріжджоподібний ріст розрідженого міцелію	дріжджоподібний ріст розрідженого міцелію	дріжджоподібний ріст розрідженого міцелію
<i>Aspergillus flavus</i>	інгібування утворення спор, зміни пігментації	атиповий ріст, нерівномірний та дуже розріджений міцелій	зміни пігментації навколо колонії	зміни пігментації навколо колонії

Приклад 4

- 10 Випробування сільськогосподарських культур у польових умовах

- У 2010 та 2011 рр. проводили випробування в польових умовах із застосуванням *Triticum aestivum* L. та *Hordeum vulgare* L. Експериментальне поле було вибрано в теплому регіоні, придатному для культивування буряка, з достатньою кількістю атмосферних опадів, тип ґрунту являв собою бурий лісовий ґрунт. Рослини обробляли за допомогою звичайних агротехнічних методів за винятком застосування фунгіцидного захисту. Замість цього наносили сполуку $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у формі позакореневого розпилювання порошку А, що змочується, одержаного згідно з прикладом 1, у дозі згідно з таблицею 3 у фазі росту BBCH 62 (цвітіння), коли зернові культури зазвичай обробляли проти інфекції колоса, спричиненої цвілевим грибом *Fusarium*. Застосовуваний у широких масштабах комерційний фунгіцидний препарат Horizon 250 EW (Bayer), який містив тебуконазол в якості активної речовини, застосовували як контроль у дозі, рекомендованій виробником (таблиця 3). Воду застосовували як негативний контроль.

- 25 Наприкінці вегетаційного періоду збирали врожай сільськогосподарських культур, і визначали його. Для обох сільськогосподарських культур спостерігали позитивний ефект щодо врожаю, урожай збільшувався на 3,2-10,1 % (див. таблицю 3). Не спостерігали ані фітотоксичних ефектів, ані наявності форм фузаріозу або інших грибкових захворювань. Порівняно з випадком застосування рекомендованої дози комерційного фунгіциду Horizon 250 EW урожай був подібним або вищим. Загальна доза міді на гектар, яка відповідала нижчій дозі застосування $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (125 г/га), що була цілком достатньою для забезпечення

захисного фунгіцидного ефекту, складала 61 г/га, що в 30-40 разів менше за звичайну дозу препаратів, які містили $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

У 2011 р. високу концентрацію $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (625 г/га) тестували стосовно обох сільськогосподарських культур. Навіть за цієї дози не спостерігали фітотоксичних ефектів.

5

Таблиця 3

Сільськогосподарська культура	Рік	Доза $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [г/га]	Horizon 250 EW [мл/га]	Урожай [т/га]	% від контролю
Triticum aestivum	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
Hordeum vulgare	2011	-	-	7,81	100,0
		125	-	8,65	103,2
		625	-	8,73	104,2
		-	1000	8,73	104,2
		-	-	8,38	100,0

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Застосування сполук загальної формули (I):
10 $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I),
де М являє собою Cu, Mn або Fe,
для захисту рослин від грибкових захворювань.
2. Застосування за п. 1, де сполука загальної формули (I) являє собою $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
3. Спосіб захисту рослин від грибкових захворювань, який **відрізняється** тим, що щонайменше
15 одну сполуку загальної формули (I):
 $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I),
де М являє собою Cu, Mn або Fe,
застосовують щодо насіння, рослини, плодів або вносять в ґрунт.
4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що сполуку загальної формули (I) застосовують
20 шляхом позакореневого внесення в кількості в діапазоні від 10 до 1500 г/га, переважно від 25 до 500 г/га, переважніше від 50 до 250 г/га.
5. Спосіб за п. 3 або 4, який **відрізняється** тим, що сполука загальної формули (I) являє собою $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 3-5, який **відрізняється** тим, що сполуку загальної формули (I)
25 додатково застосовують у комбінації з допоміжними речовинами, які вибрані з групи, яка включає наповнювачі, поверхнево-активні речовини, антиоксиданти, піногасники та додаткові допоміжні засоби.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 3-5, який **відрізняється** тим, що сполука загальної формули (I)
30 характеризується розміром частинок, меншим за 100 мкм, переважно меншим за 75 мкм, переважніше меншим за 50 мкм.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 3-5, який **відрізняється** тим, що сполуку загальної формули (I) додатково застосовують у комбінації з щонайменше однією речовиною, яка вибрана з групи, яка включає інсектициди, фунгіциди, бактерициди, аттрактанти, акарициди, феромони та додаткові біологічно активні речовини.

35

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601