

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2012-371

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

A01N 59/20 (2006.01)

C01G 3/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **01.06.2012**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **23.10.2013**
(Věstník č. 43/2013)

(71) Přihlašovatel:

AGRA GROUP, a.s., Střelské Hoštice, CZ

(72) Původce:

Cigler Petr Mgr. Ph.D., Praha 6, CZ

(74) Zástupce:

Inventia s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na Bělidle
3, Praha 5, 15000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Pesticidní sloučeniny, jejich použití a způsob
ochrany rostlin**

(57) Anotace:

Předkládané řešení se týká použití látek obecného vzorce
 $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kde M je Cu, Mn nebo Fe, pro ochranu
rostlin před houbovými onemocněními. Dále se týká způsobu
ochrany rostlin před houbovými onemocněními a pesticidního
přípravku obsahujícího alespoň jednu látku uvedeného
obecného vzorce.

CZ 2012 - 371 A3

Pesticidní sloučeniny, jejich použití a způsob ochrany rostlin

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká sloučenin s pesticidním účinkem, jejich použití pro prevenci a léčbu infekce rostlin houbovými patogeny, způsobu ochrany rostlin před houbovými patogeny a pesticidního přípravku, který je obsahuje.

Dosavadní stav techniky

Houbové choroby patří v zemědělské produkci ke klíčovým patogenům, které je potřeba kontrolovat a zamezovat tak infekci porostu. Kromě negativních vlivů na snížení výnosu představují významné zdravotní riziko pro lidi i zvířata, neboť způsobují kontaminaci plodin mykotoxiny - produkty svého vlastního metabolismu. Regulace houbových chorob má proto značný ekonomický význam.

V literatuře jsou popsány a na trhu jsou dostupné fungicidní přípravky obsahující organické nebo anorganické účinné látky. Organické látky mají obvykle vysokou fungicidní účinnost, avšak jejich aplikace má často za následek akumulaci toxických reziduí cizorodých organických látek ve složkách životního prostředí i v zemědělských produktech, které vstupují do potravního řetězce. Z anorganických látek jsou široce používány málo rozpustné sloučeniny dvojmocné mědi, jejichž fungicidní účinek je znám už od r. 1882 (tzv. směs Bordeaux obsahující hydroxid měďnatý). Tyto látky jsou obecně málo účinné a je potřeba aplikovat je ve značných dávkách (např. doporučená hektarová dávka pro oxychlorid měďnatý $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, komečně dostupný pod názvem Kuprikol 50, je 4 až 5 kg, což představuje dávku mědi 2,0 až 2,5 kg). Vysoké dávky sloučenin mědi zatěžují půdu, ve které dochází k nežádoucí akumulaci mědi (Kaplan M., J. Plant Nutr. 1999, 22, 237–244).

EP 1471787 popisuje fungicidní přípravek umožňující snížit celkovou dávku mědi použitím směsi hydroxidu měďnatého a nejméně další jedné sloučeniny mědi vybrané z $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, zásaditého síranu měďnatého, směsi Bordeaux a oxychloridu měďnatého. Při použití této směsi se podařilo přibližně 1,4krát zvýšit účinnost v porovnání s výchozími sloučeninami.

US patentová přihláška 2009/136581 popisuje fungicidní a baktericidní přípravek obsahující hydroxid měďnatý a vodorozpustný derivát karboxylové kyseliny jako chelatační činidlo. Při použití této směsi se podařilo při zachování srovnatelné účinnosti snížit celkovou dávku mědi

v průměru na přibližně 1,5krát méně, než by odpovídalo použití hydroxidu měďnatého nebo přibližně 6,3krát méně, než by odpovídalo použití $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Snížení celkové dávky mědi v případě EP patentové přihlášky 1471787 i US patentové přihlášky 2009/136581 tedy není stále uspokojivé.

WO 2010/076038 popisuje fungicidní přípravky na bázi ternárních směsí solí salicylátu měďnatého, hydroxidu měďnatého a další složky obsahující podvojný hydroxid-chlorid nebo hydroxid-síran mědi a/nebo vápníku. Patent se zabývá synergizmem jednotlivých komponent na příkladu plísně *Plasmopara viticola*, neřeší však optimalizaci celkové hektarové dávky mědi.

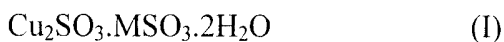
Přetrvává proto potřeba získání nových pesticidních přípravků, které poskytnou měď účinnou při velmi nízkých aplikačních dávkách a bez projevů toxicity na rostliny.

Podstata vynálezu

Problémy dosavadního stavu techniky řeší předkládaný vynález tím, že poskytuje nové pesticidní přípravky obsahující dihydráty podvojných siřičitanů $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kde M je Cu, Mn nebo Fe, jejich složení, přípravu a použití. Příprava, struktura a vlastnosti těchto látek jsou známy (Silva L. A., Andrade J. B., J. Braz. Chem. Soc., 2004, 15(2), 170-177), avšak jejich fungicidní účinky dosud nebyly popsány.

Zvláště sloučenina $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tzv. Chevreulova sůl) vykazuje nečekaně vysokou fungicidní aktivitu. Tento podvojný siřičitan obsahuje měď ve dvou oxidačních stavech: Cu^{2+} a Cu^+ . V metalurgickém průmyslu je využívána jeho nízká rozpustnost k hydrometalurgické separaci mědi z roztoků obsahujících ionty Cu^{2+} (patent US 4070183). Látku je možné připravit několika postupy, typicky se jedná o redukci sloučenin Cu^{2+} ve vodném roztoku sloučeninami S^{4+} (SO_2 , HSO_3^- apod.) při zvýšené teplotě (Calban T. et al., Chem. Eng. Comm. 2009, 196, 1018–1029).

Předmětem vynálezu je použití látek obecného vzorce



kde M je Cu, Mn nebo Fe, pro ochranu rostlin před houbovými onemocněními.

Předmětem vynálezu je také způsob ochrany rostlin před houbovými onemocněními, jehož podstata spočívá v tom, že se na semena, na rostlinu, na plody nebo do půdy aplikuje alespoň jedna látka obecného vzorce (I).

Přemětem vynálezu je dále pesticidní, zejména fungicidní, přípravek pro ochranu rostlin obsahující alespoň jednu látku obecného vzorce (I).

Přípravek může dále obsahovat další podpůrné látky jako jsou plniva, surfaktanty, antioxidanty, protipěnové látky a pomocné látky.

Plnivem se rozumí přírodní nebo syntetická organická nebo anorganická látka, která ve směsi s účinnou látkou (I) usnadňuje její aplikaci. Plnivo musí být inertní a použitelné v zemědělství. Příkladem mohou být kaolin, montmorilonit, atapulgit, bentonit, kalcit, dolomit, přírodní nebo syntetické silikáty a aluminosilikáty, hnojiva, voda nebo minerální a rostlinné oleje a jejich deriváty. Tato plniva mohou být použita také ve směsích. Obsah plniva ve směsi může být s výhodou 1 až 90 hmotn. % ve smáčitelných práscích s výhodou 15 až 80 hmotn. % v suspenzních koncentrátech s výhodou 5 až 35 hmotn. %.

Surfaktantem se rozumí dispergační činidla, smáčedla nebo emulgační činidla iontové nebo neiontové povahy. Příkladem mohou být soli naftalensulfonových, fenolsulfonových a ligninsulfonových kyselin, polykondenzáty ethylenoxidu s mastnými alkoholy nebo aminy, substituované fenoly (především alkylfenoly a arylfenoly), sole esterů sulfosukcinové kyseliny, sole alkylbenzensulfonové kyseliny, deriváty taurinu (především alkyltauráty), estery kyseliny fosforečné s polyethoxylovanými alkoholy nebo fenoly, estery mastných kyselin s polyoly a deriváty výše zmíněných sloučenin obsahující sulfátovou, sulfonátovou nebo fosfátovou skupinu. Obsah surfaktantu ve směsi může být s výhodou v rozmezí 2 až 60 hmotn. %.

Antioxidantem se rozumí jakákoliv látka použitelná v zemědělství, která má schopnost stabilizovat látky obecného vzorce (I) proti oxidaci. S výhodou je možné použít sloučeniny obsahující S^{4+} , např. $NaHSO_3$, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_5$ nebo $K_2S_2O_5$. Obsah antioxidantu v přípravku může být s výhodou v rozmezí 0,01 až 10 hmotn. %.

Protipěnovou látkou (neboli odpěňovačem), se rozumí jakákoliv látka, která snižuje stabilitu pěny. S výhodou je možné použít sloučeniny na bázi silikonů.

Pomocnými látkami se rozumí koloidní stabilizátory, adheziva, pojidla a reologické modifikátory. Obecně se látka obecného vzorce I může kombinovat s jakýmkoliv kapalným nebo pevným aditivem, které se běžně používá při formulaci pesticidů nebo hnojiv.

Přípravek podle vynálezu může s výhodou obsahovat 1 až 99 hmotn. % látky obecného vzorce (I). V případě formulace jako smáčitelný prášek může obsahovat s výhodou 10 až 90 hmotn. %, nejlépe 40 až 80 hmotn. % látky obecného vzorce (I). V případě formulace jako suspenzní koncentrát může obsahovat s výhodou 1 až 50 hmotn. %, nejlépe 5 až 30 hmotn. % účinné látky (I).

Ve výhodném provedení vynálezu je látkou obecného vzorce (I) dihydrát siřičitanu měďno-měďnatého $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Přípravky podle vynálezu lze připravit v různých podobách vhodných rovnou nebo po zředění pro aplikaci v zemědělství, jako jsou např. granule nebo mikrogranule dispergovatelné ve vodě, smáčitelné prášky, tablety dispergovatelné ve vodě, suspenze, suspenzní koncentráty, pasty dispergovatelné ve vodě, emulgovatelné prášky, emulgovatelné granule nebo mikrogranule, emulgovatelné suspenzní koncentráty, mikroemulze, koloidní roztoky obsahující nano- nebo mikročástice látky obecného vzorce (I). Smáčitelné prášky lze plnit do rozpustných obalů, jejichž použití brání nežádoucímu prášení a případnému vdechnutí uživatelem.

Pro zmíněné aplikace by měla mít látka obecného vzorce (I) s výhodou velikost zrn menší než 100 μm , lépe menší než 75 μm , v ještě výhodnějším provedení menší než 50 μm .

Přípravek podle vynálezu může obsahovat také další látky, jako jsou insekticidy, fungicidy, baktericidy, atraktanty, akaricidy, feromony a další látky s biologickým účinkem. Obsah těchto látek rozšiřuje účinnost přípravku. Zvláště výhodné jsou kombinace s dalšími fungicidy. Příklady látek použitelných pro přípravu takovýchto přípravků s rozšířenou účinností jsou uvedeny v následujícím seznamu:

- látka schopná inhibovat syntézu nukleových kyselin, jako např. benalaxyl, benalaxyl-M, bupirimát, clozylacon, dimethirimol, ethirimol, furalaxyl, hymexazol, mefenoxam, metalaxyl, metalaxyl-M, ofurace, oxadixyl, kyselina oxolinová;

- látka schopná inhibovat mitózu a buněčné dělení jako např. benomyl, carbendazim, diethofencarb, ethaboxam, fuberidazole, pencycuron, thiabendazol, thiophanate-methyl, zoxamid;
- látka schopná inhibovat dýchání, např. diflumentorim, boscalid, carboxin, fenfuram, flutolanil, furametpyr, furmecyclox, mepronil, oxycarboxin, penthiopyrad, thifluzamid, amisulbrom, azoxystrobin, cyazofamid, dimoxystrobin, enestrobin, famoxadone, fenamidone, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, orysastrobin, picoxystrobin, pyraclostrobin, trifloxystrobin
- látka schopná inhibovat působit jako inhibitory oxidativní fosforylace, jako např. dinocap, fluazinam, meptyldinocap;
- látka schopná inhibovat syntézu ATP, jako např. fentin acetát, fentin chlorid, fentin hydroxid, silthiofam;
- látka schopná inhibovat biosyntézu aminokyselin a proteinů, jako např. andoprim, blasticidin-S, cyprodinil, kasugamycin, kasugamycin hydrochlorid hydrát, mepanipyrim, pyrimethanil;
- látka schopná inhibovat přenos signálů, jako např. fenciclonil, fludioxonil, chinoxifen;
látka schopná inhibovat syntézu lipidů a komponent membrán, jako např. bifenyl, chlozolinát, edifenphos, etridiazol, iodocarb, iprobenfos, iprodione, isoprothiolan, procymidon, propamocarb, propamocarb hydrochlorid, pyrazophos, tolclofos-methyl, vinclozolin;
- látka schopná inhibovat biosyntézu ergosterolů, jako např. aldimorph, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, cyproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, dodemorph, dodemorph acetát, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fenhexamid, fenpropidin, fenpropimorph, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imazalil, imazalil sulfát, imibenconazol, ipconazol, metconazol, myclobutanil, naftifin, nuarimol, oxpoconazol, paclobutrazol, pefurazoát, penconazol, prochloraz, propiconazol, prothioconazol, pyributicarb, pyrifenox, simeconazol, spiroxamin, tebuconazol, terbinafin, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, tridemorph, triflumizole, triforin, triticonazol, uniconazol, viniconazol, voriconazol;
- látka schopná inhibovat syntézu buněčných stěn, jako např. benthiavalicarb, dimethomorph, flumorph, iprovalicarb, mandipropamid, polyoxins, polyoxorim, validamycin A;
- látka schopná inhibovat biosyntézu melaninu, jako např. carpropamid, diclocymet, fenoxanil, ftalid, pyroquilon, tricyklazol;

- látka schopná způsobit indukovanou rezistenci proti patogenům a škodlivému hmyzu, jako např. acibenzolar-S-methyl, probenazol, tiadinil;
- látka se širokým terapeutickým spektrem účinku, jako např. Bordeaux směs, captafol, captan, chlorothalonil, naftenan měďnatý, oxid měďnatý, oxychlorid měďnatý, oxychlorid měďnato-vápenatý, hydroxid měďnatý, síran měďnatý, zásaditý síran měďnatý, dichlofluanid, dithianon, dodine, dodine volná báze, ferbam, fluorofolpet, folpet, guazatine, guazatine acetát, iminoktadin, iminoktadin albesilát, iminoktadin triacetát, mancopper, mancozeb, maneb, metiram, metiram zinku, bis(8-hydroxychinolinát) měďnatý, propineb, síra a přípravky obsahující síru, jako např. polysulfid vápenatý, tolylfluanid, zineb, ziram;
- sloučenina vybraná z následujícího seznamu: (2E)-2-(2-{[6-(3-chlor-2-methylfenoxy)-5-fluorpyrimidin-4-yl]oxy}fenyl)-2-(methoxyimino)-N-methylacetamid, (2E)-2-{2-[[[(1E)-1-(3-{[(E)-1-fluor-2-fenylvinyl]oxy}fenyl)ethyliden]amino}oxy)methyl]fenyl}-2-(methoxyimino)-N-methylacetamid, 1-(4-chlorfenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)cykloheptanol, 1-[(4-methoxyfenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl-1H-imidazol-1-karboxylát, 1-methyl-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenyl]-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-4-karboxamid, 2,3,5,6-tetrachlor-4-(methylsulfonyl)pyridin, 2-butoxy-6-jod-3-propyl-4H-chromen-4-on, 2-chlor-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)nikotinamid, 2-fenylfenol a jeho sole, 3-(difluormethyl)-1-methyl-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)fenyl]-1H-pyrazol-4-karboxamid, 3-(difluormethyl)-N-[(9R)-9-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaftalen-5-yl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-karboxamid, 3-(difluormethyl)-N-[(9S)-9-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaftalen-5-yl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-karboxamid, 3-(difluormethyl)-N-[4'-(3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)bifenyl-2-yl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-karboxamid, 3,4,5-trichlorpyridine-2,6-dikarbonitril, 3-[5-(4-chlorfenyl)-2,3-dimethylisoxazolidin-3-yl]pyridin, 3-chlor-5-(4-chlorfenyl)-4-(2,6-difluorfenyl)-6-methylpyridazin, 4-(4-chlorfenyl)-5-(2,6-difluorfenyl)-3,6-dimethylpyridazin, 5-chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorfenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 8-hydroxychinolin sulfát, benthiazol, bethoxazin, capsimycin, carvone, chinomethionat, cufraneb, cyflufenamid, cymoxanil, dazomet, debacarb, dichlorofen, diclomezine, dicloran, difenzoquat, difenzoquat methylsulfát, difenylamin, ecomate, ferimzone, flumetover, fluopicolid, fluoroimid, flusulfamid, fosetyl-aluminium, fosetyl-calcium, fosetyl-sodium, hexachlorbenzen, irumamycin, isotianil, methasulfocarb, methyl (2E)-2-{2-[[{cyklopropyl[(4-methoxyfenyl)imino]methyl}thio)methyl]fenyl}-3-methoxyakrylát, methyl 1-(2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-karboxylát, methyl isothiokyanát, metrafenon, mildiomycin, N-(3',4'-dichlor-5-fluorbifenyl-2-yl)-3-

- (difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-karboxamid, N-(3-ethyl-3,5,5-trimethylcyklohexyl)-3-(formylamino)-2-hydroxybenzamid, N-(4-chlor-2-nitrofenyl)-N-ethyl-4-methylbenzensulfonamid, N-(4-chlorbenzyl)-3-[3-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)fenyl]propanamid, N-[(4-chlorfenyl)(kyano)methyl]-3-[3-methoxy-4-(prop-2-yn-1-yloxy)fenyl]propanamid, N-[(5-brom-3-chlorpyridin-2-yl)methyl]-2,4-dichlornikotinamid, N-[1-(5-brom-3-chlorpyridin-2-yl)ethyl]-2,4-dichlornikotinamid, N-[1-(5-bromo-3-chlorpyridin-2-yl)ethyl]-2-fluor-4-jodnikotinamid, N-[2-(1,3-dimethylbutyl)fenyl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-karboxamid, N-{(Z)-[(cyklopropylmethoxy)imino][6-(difluormethoxy)-2,3-difluorfenyl]methyl}-2-fenylacetamid, N-{2-[1,1'-bi(cyklopropyl)-2-yl]fenyl}-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-karboxamid, N-{2-[3-chlor-5-(trifluormethyl)pyridin-2-yl]ethyl}-2-(trifluormethyl)benzamid, natamycin, N-ethyl-N-methyl-N'-{2-methyl-5-(trifluormethyl)-4-[3-(trimethylsilyl)propoxy]fenyl}imidoformamid, N-ethyl-N-methyl-N'-{2-methyl-5-(difluormethyl)-4-[3-(trimethylsilyl)propoxy]fenyl}imidoformamid, dimethyldithiokarbamat nikelnatý, nitrothalisopropyl, O-{1-[(4-methoxyfenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl}1H-imidazol-1-karbothioát, othilidon, oxamocarb, oxyfenthiin, pentachlorfenol a jeho sole, kyselina fosforitá a její sole, piperalin, propamocarb fosetylát, propanosin-sodium, proquinazid, pyribencarb, pyrrolnitrine, quintozone, S-allyl-5-amino-2-isopropyl-4-(2-methylfenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1H-pyrazol-1-karbothioát, tecloftalam, tecnazene, triazoxid, trichlamid, valiphenal, zarilamid;
- sloučenina s baktericidními účinky, jako např. bronopol, dichlorofen, nitrapyrin, dimethyldithiokarbamat nikelnatý, kasugamycin, othilidon, kyselina furankarboxylová, oxytetracyklin, probenazol, streptomycin, tecloftalam, síran měďnatý a jiné sloučeniny a přípravky obsahující měď.

Přípravek podle vynálezu může být použit pro kurativní i preventivní ochranu rostlin proti houbovým patogenům tím způsobem, že je aplikován na rostliny, na jejich semena, plody nebo do půdy, kde rostliny rostou. Mezi plodiny, které je možné chránit tímto způsobem, patří např. bavlník, len, réva vinná, plodiny z čeledi Rosaceae (např. jabloně a hrušně, meruňky, mandloně a broskvoně, jahodník), Ribesioideae, Juglandaceae, Betulaceae, Anacardiaceae, Fagaceae, Moraceae, Oleaceae, Actinidaceae, Lauraceae, Musaceae, Rubiaceae, Theaceae, Sterculiaceae, Rutaceae (např. citronovník, pomerančovník a grapefruit), Solanaceae (např. rajče), Liliaceae, Asteraceae (např. locika), Umbelliferae, Cruciferae, Chenopodiaceae, Cucurbitaceae, Papilionaceae (např. hrách), Graminae (např. kukuřice, tráva nebo obilniny jako pšenice,

ječmen, oves, žito nebo tritikále), Asteraceae (např. slunečnice), Poaceae (např. rýže, čirok), Cucurbitaceae (např. okurka, dýně, meloun, tykev), Brassicaceae (např. zelí), Cruciferae (např. řepka), Apiaceae (např. mrkev, petržel, celer), Alliaceae (např. cibule), Fabaceae (např. podzemnice olejná), Papilionaceae (např. sója, čočka, hrách, fazole), Solanaceae (např. brambory, paprika), Chenopodiaceae (např. cukrová řepa, špenát); obecně zemědělské, technické a lesní plodiny a jejich geneticky modifikovaná homologa.

Přípravek podle vynálezu lze s výhodou používat pro ochranu obilnin z čeledi Graminae, např. pšenice, ječmene, ovsa, žita nebo tritikále.

Přípravek podle vynálezu lze použít k prevenci léčbě např. následujících chorob, způsobených patogeny rodů

Alternaria, způsobené např. *Alternaria solani*;
 Aspergillus, způsobené např. *Aspergillus flavus*;
 Blumeria, způsobené např. *Blumeria graminis*;
 Botrytis, způsobené např. *Botrytis cinerea*;
 Bremia, způsobené např. *Bremia lactucae*;
 Cercospora, způsobené např. *Cercospora beticola*;
 Cladosporium, způsobené např. *Cladosporium cucumerinum*;
 Claviceps, způsobené např. *Claviceps purpurea*;
 Cochliobolus, způsobené např. *Cochliobolus sativus*;
 Colletotrichum, způsobené např. *Colletotrichum lindemuthianum*;
 Corticium, způsobené např. *Corticium graminearum*;
 Cycloconium, způsobené např. *Cycloconium oleaginum*;
 Diaporthe, způsobené např. *Diaporthe citri*;
 Diplodia, způsobené např. *Diplodia maydis*;
 Elsinoe, způsobené např. *Elsinoe fawcettii*;
 Esca, způsobené např. *Phaemoniella clamydospora*;
 Eutypa, způsobené např. *Eutypa lata*;
 Fusarium, způsobené např. *Fusarium oxysporum*, *Fusarium culmorum*, *Fusarium solani*,
Fusarium graminearum, *Fusarium verticillioides* nebo *Fusarium moniliforme*;
 Gaeumannomyces, způsobené např. *Gaeumannomyces graminis*;
 Gibberella, způsobené např. *Gibberella zeae* nebo *Gibberella fujikuroi*;
 Gloeosporium, způsobené např. *Gloeosporium laeticolor*;



Glomerella, způsobené např. *Glomerella cingulata*;
Guignardia, způsobené např. *Guignardia bidwelli*;
Gymnosporangium, způsobené např. *Gymnosporangium sabinae*;
Helminthosporium, způsobené např. *Helminthosporium solani*;
Hemileia, způsobené např. *Hemileia vastatrix*;
Leptosphaeria, způsobené např. *Leptosphaeria maculans* nebo *Leptosphaeria nodorum*;
Magnaporthe, způsobené např. *Magnaporthe grisea*;
Microdochium, způsobené např. *Microdochium nivale*;
Monilinia, způsobené např. *Monilinia laxa*;
Monographella, způsobené např. *Monographella nivalis*;
Mycosphaerella, způsobené např. *Mycosphaerella graminicola*, *Mycosphaerella arachidicola* nebo *Mycosphaerella fijiensis*;
Nectria, způsobené např. *Nectria galligena*;
Ophiostoma, způsobené např. *Ophiostoma ulmi* (Brisman) Nannf.;
Penicillium, způsobené např. *Penicillium expansum* nebo *Penicillium brevicompactum*;
Peronospora, způsobené např. *Peronospora pisi* nebo *P. brassicae*;
Phaeosphaeria, způsobené např. *Phaeosphaeria nodorum*;
Phakopsora, způsobené např. *Phakopsora pachyrhizi* nebo *Phakopsora meibomiae*;
Phoma, způsobené např. *Phoma beta*, *Phoma batata* nebo *Phoma solani*;
Phomopsis, způsobené např. *Phomopsis viticola*;
Phytophthora, způsobené např. *Phytophthora infestans* nebo *Phytophthora cactorum*;
Plasmopara, způsobené např. *Plasmopara viticola*;
Podosphaera, způsobené např. *Podosphaera leucotricha*;
Pseudoperonospora, způsobené např. *Pseudoperonospora humuli* nebo *Pseudoperonospora cubensis*;
Puccinia, způsobené např. *Puccinia recondita*;
Pyrenophora, způsobené např. *Pyrenophora teres*;
Pythium, způsobené např. *Pythium ultimum*;
Ramularia, způsobené např. *Ramularia collo-cygni*;
Rhizoctonia, způsobené např. *Rhizoctonia solani*;
Rhizopus, způsobené např. *Rhizopus arrhizus* nebo *Rhizopus stolonifer*;
Rhynchosporium, způsobené např. *Rhynchosporium secalis*;
Sclerotinia, způsobené např. *Sclerotinia sclerotiorum*;
Sclerotium, způsobené např. *Sclerotium rolfsii*;

Septoria, způsobené např. *Septoria apii* nebo *Septoria lycopersici*;
 Sphacelotheca, způsobené např. *Sphacelotheca reiliana*;
 Sphaerotheca, způsobené např. *Sphaerotheca fuliginea*;
 Tapesia, způsobené např. *Tapesia acuformis*;
 Taphrina, způsobené např. *Taphrina deformans*;
 Thielaviopsis, způsobené např. *Thielaviopsis basicola*;
 Tilletia, způsobené např. *Tilletia caries*;
 Typhula, způsobené např. *Typhula incarnata*;
 Uncinula, způsobené např. *Uncinula necator*;
 Urocystis, způsobené např. *Urocystis occulta*;
 Uromyces, způsobené např. *Uromyces appendiculatus*;
 Ustilago, způsobené např. *Ustilago nuda*;
 Venturia, způsobené např. *Venturia inaequalis*;
 Verticillium, způsobené např. *Verticillium albo-atrum*.

Přípravek lze s výhodou používat pro ochranu před chorobami způsobenými patogeny rodu *Fusarium*.

Ve zvláště výhodném provedení je přípravek ve formě suspenzního koncentrátu a obsahuje 5 až 30 hmotn. % látky obecného vzorce (I), 5 až 45 hmotn. % plniva, 2 až 60 hmotn. % surfaktantu, rozpouštědlo a případně další podpůrné látky. Rozpouštědlem je s výhodou voda.

Dávka látky obecného vzorce (I) při foliární aplikaci může být v rozmezí 10 až 1500 g/ha, s výhodou 25 až 500 g/ha, v ještě výhodnějším provedení 50 až 250 g/ha.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava smáčitelných prášků obsahujících látky obecného vzorce (I)

Smáčitelné prášky A až E byly připraveny z následujících surovin pečlivým smísením, umletím a přesátím přes síto o průměru ok 44 µm.

Surovina	Formulace [hm. %]				
	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
Polynaftalensulfonát sodný	4	4	4	4	4
Kaolin (velikost částic 1,4 μm)	26	26	26	26	26

Příklad 2

Příprava suspenzních koncentrátů obsahujících látky obecného vzorce (I)

Suspenzní koncentráty **F** až **J** byly připraveny podle následujícího postupu: kaolin byl rozmíchán a hydratován ve vodě. Byl přidán polynaftalensulfonát sodný a látka obecného vzorce (I). Směs byla zhomogenizována.

Stabilizované suspenzní koncentráty **K** až **O** byly připraveny podle následujícího postupu: kaolin byl rozmíchán a hydratován ve vodě. Byl přidán polynaftalensulfonát sodný, látka obecného vzorce (I) a roztok hydrogensířčitanu sodného. Směs byla zhomogenizována.

Surovina	Formulace [hm. %]									
	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
Polynaftalensulfonát sodný	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Kaolin (velikost částic 1,4 μm)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Hydrogensířčitan sodný, 35% roztok						1	1	1	1	1
Voda	47	47	47	47	47	46	46	46	46	46

Příklad 3

Test inhibice růstu houbových micelií

Test inhibiční účinnosti látek obecného vzorce (I) na radiální růst a ovlivnění morfologie mycelií byl proveden v agaru zředovací metodou. Látka byla vždy zředěna v bramborovém dextrózovém agaru připraveném podle návodu výrobce na koncentrace uvedené v tabulce. Tímto agarem byly naplněny Petriho misky, které byly asepticky naočkovány diskem o průměru 0,4 cm vyříznutým ze 7 dní staré agarové kultury příslušné houby. Kontrolní varianty byly připraveny analogicky, jen s použitím sterilní destilované vody místo látky obecného vzorce (I). Petriho misky byly inkubovány 7 dní při 21 °C a poté byl změřen průměr kolonií. Procento inhibice radiálního růstu příslušné houby bylo vypočítáno podle následujícího vztahu: inhibice [%] = (DC-DT)/DC×100, kde DC je průměr kolonie kontrolních variant a DT je průměr kolonie při příslušném obsahu látky obecného vzorce (I). Směrodatné odchylky odpovídají průměrům ze 3 opakování.

Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 1 a 2. Látka $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ inhibovala růst všech testovaných mycelií (Tabulka 1). Jednotlivá mycelia vykazovala k látce rozdílnou citlivost a byla pro ně prokázána koncentrační závislost na dávce fungicidu. U testovaných mycelií byly pozorovány významné morfologické změny, jako je řídký nebo atypický růst (Tabulka 2), které jsou benefiční při fungicidním použití.

Tabulka 1: Procento inhibice radiálního růstu

Mycelium	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [mg/mL agaru]		
	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⁾ řídké mycelium

²⁾ řídký kvasinkovitý růst mycelia

Tabulka 2: Morfologické změny mycelií

Mycelium	Cu ₂ SO ₃ .MnSO ₃ .2H ₂ O [mg/mL agaru]		Cu ₂ SO ₃ .FeSO ₃ .2H ₂ O [mg/mL agaru]	
	0,5	0,9	0,5	0,9
Fusarium oxysporum	řidký kvasinkovitý růst mycelia	řidký kvasinkovitý růst mycelia	řidký kvasinkovitý růst mycelia	řidký kvasinkovitý růst mycelia
Aspergillus flavus	potlačení sporulace, změna pigmentace	atypický růst, nepravidelné a velice řídké mycelium	změna pigmentace kolem kolonie	změna pigmentace kolem kolonie

Příklad 4

Polní test na obilninách

V letech 2010 a 2011 byly založeny polní testy na pšenici ozimé (*Triticum aestivum* L.) a ječmenu jarním (*Hordeum vulgare* L.). Experimentální plocha byla zvolena v teplé řeparské oblasti s dostatkem srážek, na půdním typu hnědozem. Porosty byly ošetřovány běžnou agrotechnikou, s výjimkou aplikace fungicidní clony. Místo ní byla ve fázi růstu BBCH 62 (kvetení), kdy se obilniny typicky chrání proti napadení klasu plísněmi rodu *Fusarium*, aplikována látka Cu₂SO₃.CuSO₃.2H₂O jako foliární postřik smáčitelného prášku A připraveného podle Příkladu 1, v dávkách podle Tabulky 3. Jako pozitivní kontrola byl použit komerční širokospektrý fungicidní přípravek Horizon 250 EW (Bayer) obsahující jako účinnou látku tebuconazol v dávce doporučené výrobcem (Tabulka 3). Jako negativní kontrola byl použit postřik čistou vodou.

Po proběhnutí vegetační sezóny byly rostliny sklizeny a stanoven výnos. V případech obou obilnin se projevil pozitivní vliv na výnos, který byl zvýšen o 3,2 až 10,1 % (viz Tabulka 3). Nebyly také pozorovány žádné fyto toxické projevy, ani výskyt fusariózy či jiných houbových onemocnění. V porovnání s doporučenou dávkou fungicidu Horizon 250 EW byl výnos srovnatelný nebo lepší. Celková hektarová dávka mědi odpovídající nižší aplikační dávce Cu₂SO₃.CuSO₃.2H₂O (125 g/ha), a zcela postačující k vyvolání ochranného fungicidního efektu, je 61 g/ha, což je přibližně 30 až 40krát méně, než by odpovídalo běžné dávce přípravků obsahujících CuCl₂.3Cu(OH)₂.

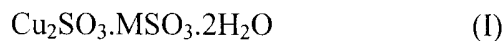
V roce 2011 byla u obou obilnin zařazena varianta zahrnující vysokou koncentraci látky $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (625 g/ha). Ani při této dávce nebyly prokázány žádné fytotoxické projevy.

Tabulka 3

Plodina	Rok	Dávka látky $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [g/ha]	Horizon 250 EW [ml/ha]	Výnos [t/ha]	% kontroly
Pšenice ozimá	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
Ječmen jarní	2011	125	—	8,65	103,2
		625	—	8,73	104,2
		—	1000	8,73	104,2
		—	—	8,38	100,0

PATENTOVÉ NÁROKY

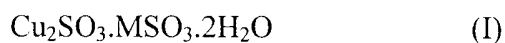
1. Použití látek obecného vzorce (I)



kde M je Cu, Mn nebo Fe,
pro ochranu rostlin před houbovými onemocněními.

2. Použití podle nároku 1, vyznačené tím, že látkou obecného vzorce (I) je dihydrát siřičitanu měďno-měďnatého $\text{Cu}_2\text{SO}_3.\text{CuSO}_3.2\text{H}_2\text{O}$.

3. Způsob ochrany rostlin před houbovými onemocněními, vyznačený tím, že se na semena, na rostlinu, na plody nebo do půdy aplikuje alespoň jedna látka obecného vzorce (I)

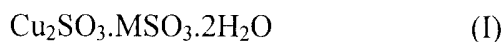


kde M je Cu, Mn nebo Fe.

4. Způsob podle nároku 3, vyznačený tím, že látka obecného vzorce (I) se aplikuje foliárně v dávce v rozmezí 10 až 1500 g/ha, s výhodou 25 až 500 g/ha, výhodněji 50 až 250 g/ha.

5. Způsob podle nároku 3 nebo 4, vyznačený tím, že látkou obecného vzorce (I) je dihydrát siřičitanu měďno-měďnatého $\text{Cu}_2\text{SO}_3.\text{CuSO}_3.2\text{H}_2\text{O}$.

6. Pesticidní, zejména fungicidní, přípravek pro ochranu rostlin, vyznačený tím, že obsahuje alespoň jednu látku obecného vzorce (I)



kde M je Cu, Mn nebo Fe,
s výhodou v množství 1 až 99 hmotn. %.

7. Přípravek podle nároku 6, vyznačený tím, že dále obsahuje další podpůrné látky, vybrané ze skupiny zahrnující plniva, surfaktanty, antioxidanty, protipěnové látky a pomocné látky.
8. Přípravek podle nároku 6 nebo 7, vyznačený tím, že látkou obecného vzorce (I) je dihydrát siřičitanu měďno-měďnatého $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
9. Přípravek podle kteréhokoliv z nároků 6 až 8, vyznačený tím, že látka obecného vzorce (I) má velikost zrn menší než 100 μm , s výhodou menší než 75 μm , výhodněji menší než 50 μm .
10. Přípravek podle kteréhokoliv z nároků 6 až 9, vyznačený tím, že dále obsahuje alespoň jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující insekticidy, fungicidy, baktericidy, atraktanty, akaricidy, feromony a další látky s biologickým účinkem.
11. Přípravek podle kteréhokoliv z nároků 6 až 10, vyznačený tím, že je ve formě suspenzního koncentrátu a obsahuje 5 až 30 hmotn. % látky obecného vzorce (I), 5 až 45 hmotn. % plniva, 2 až 60 hmotn. % surfaktantu, rozpouštědlo a případně další podpůrné látky.