



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102001900971045
Data Deposito	19/11/2001
Data Pubblicazione	19/05/2003

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		

Titolo

COMPOSIZIONI A BASE DI SALI RAMEICI SALI RAMEICI E LORO UTILIZZO PER IL CONTROLLO DI FITOPATOGENI

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: ISAGRO S.p.A.

di nazionalità: Italiana

con sede in: Milano - Italia.

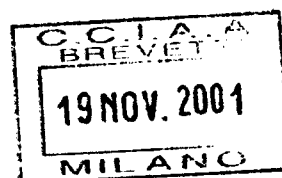
MI 2001 A 0 0 2 4 3 0

La presente invenzione concerne composizioni a base di sali rameici per il controllo di fitopatogeni.

La presente invenzione riguarda anche sali cuprici di derivati dell'acido salicilico e la loro applicazione per il controllo di fitopatogeni.

L'acido salicilico è un composto naturalmente presente in molti vegetali. E' sicuramente presente negli estratti di corteccia di salice, utilizzati fin dall'antichità come rimedio antiinfiammatorio ed antiflogistico.

L'acido salicilico è oggi convenientemente sintetizzato su scala industriale per condensazione di un sale fenolico con l'anidride carbonica. Numerosi suoi derivati possono essere facilmente preparati sfruttando le peculiari reattività dell'anello fenolico, del gruppo carbossilico e dell'ossidrile fenolico. In particolare, l'acido acetilsalicilico è universalmente noto come prodotto farmaceutico.



E' stato dimostrato che l'acido salicilico è in grado di controllare alcuni fitopatogeni attraverso l'induzione precoce di sistemi difensivi naturalmente presenti nella pianta, ma attivati successivamente all'infezione. La presenza di fitopatogeni, infatti, scatena una cascata di segnali biochimici, tra cui un accumulo di acido salicilico nei tessuti vegetali, che si traducono, ad esempio, nella sintesi di specifiche proteine con attività fungicida.

E' stato dimostrato che un aumento del livello di acido salicilico indotto precedentemente all'infezione fungina, comporta una risposta fungicida molto più efficace da parte della pianta stessa (THE PLANT CELL, Vol. 8 (1996) pagg. 1809-1819).

Affinché un fungicida possa essere economicamente accettabile nella pratica agronomica, è fondamentale che sia in grado di assicurare una azione fungicida affidabile e prolungata. L'utilizzo di acido salicilico tal quale è stato descritto fornire livelli di protezione inferiori a quelli di altri fungicidi classici. Per esempio, è riportato che il controllo della peronospora della vite, mediante l'utilizzo di acido salicilico tal quale,

risulta essere di gran lunga inferiore a quello ottenuto mediante prodotti rameici tradizionali.

La richiedente ha ora trovato che sali cuprici di alcuni derivati dell'acido salicilico sono particolarmente convenienti, rispetto a quelli descritti nello stato dell'arte, per controllare fitopatogeni batterici e fungini. La richiedente ha infatti trovato che i sali di rame di taluni derivati dell'acido salicilico permettono di ottenere, quando propriamente formulati, una azione protettiva prolungata sul vegetale oggetto del trattamento, paragonabile a quella di sali di rame tradizionali a dose piena.

I sali cuprici di derivati dell'acido salicilico oggetto della presente invenzione, inoltre, risultano più efficaci del corrispettivo derivato dell'acido salicilico non salificato, oppure salificato con un diverso metallo, nel controllo di fitopatogeni su vegetali o parti di esso. Tale attività può essere ricondotta ad un concomitante effetto di induzione rafforzato dall'azione diretta dello ione cuprico. L'attività registrata è infatti superiore anche a quella prodotta utilizzando un derivato dell'acido salicilico non salificato in miscela con un tradizionale fungicida rameico.

Un importante aspetto dell'utilizzo di sali oggetto della presente invenzione deriva dal fatto che i sistemi difensivi della pianta attivati dai derivati dell'acido salicilico possiedono diversi meccanismi d'azione e quindi permettono una risposta immunizzante che minimizza ogni possibile insorgenza di ceppi resistenti.

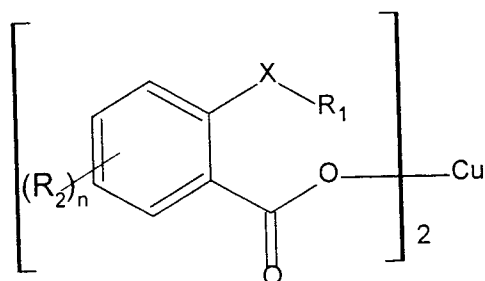
La richiedente ha inoltre trovato che detti sali costituiscono un'ottimale forma per il controllo di fitopatogeni anche in varietà vegetali geneticamente modificate per amplificare le difese naturali originarie oppure in cui sono stati inseriti uno o più geni esprimenti proteine fungicide in risposta a variazioni di contenuto dello stesso acido salicilico nei tessuti.

La richiedente ha anche trovato che l'applicazione congiunta di sali di derivati dell'acido salicilico, oggetto della presente invenzione, con altri principi attivi risulta in una positiva sinergia degli effetti biologici, che consentono un ottimale controllo di fitopatogeni anche resistenti ai detti principi attivi, su vegetali anche geneticamente modificati.

La presente invenzione riguarda pertanto l'utilizzo di sali cuprici di derivati dell'acido

salicilico in miscela con altri principi attivi per il controllo di fitopatogeni. Inoltre la presente invenzione riguarda anche alcuni sali cuprici di derivati dell'acido salicilico come tali e il loro uso per il controllo di fitopatogeni e i sali cuprici stessi.

Sono pertanto oggetto della presente invenzione composizioni fungicide contenenti uno o più sali di derivati dell'acido salicilico aventi formula (I):



(I)

dove:

- R_1 rappresenta H, oppure un gruppo acilico CO- R' ;
- R_2 , uguale o diverso quando n uguale a 2, è un idrogeno, un alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro, bromo oppure iodio; un gruppo C_1-C_9 alchilico; un gruppo C_1-C_9 aloalchilico; un gruppo C_1-C_9 alcossilico; un gruppo C_1-C_9 aloalcossilico; un gruppo C_1-C_9 tioalchilico; un gruppo C_1-C_9 alotioalchilico; un gruppo C_3-C_9

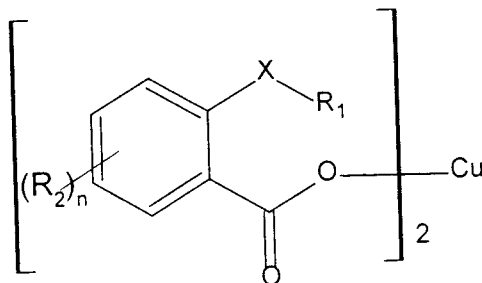
- cicloalchilico; un gruppo C_2-C_{10}
carboalcossilico; un gruppo ciano; un gruppo
fenilico, un gruppo ossidrilico;
- R' rappresenta un idrogeno; un gruppo C_1-C_9
alchilico; un gruppo C_1-C_9 aloalchilico; un
gruppo C_1-C_9 alcossilico; un gruppo C_1-C_9
aloalcossilico; un gruppo C_2-C_{10}
carboalcossilico; un gruppo fenilico;
 - n è un numero compreso tra 0 e 2;
 - X rappresenta un atomo di ossigeno, di azoto
oppure di zolfo;

in un qualsiasi rapporto molare, con almeno un
composto fungicida non riconducibile ad un sale di
derivati dell'acido salicilico di formula (I).

I composti di formula (I) possono anche essere
presenti in forma idrata per coordinazione di un
qualsiasi numero di molecole di acqua.

Sono ulteriore oggetto della presente invenzione
sali di derivati dell'acido salicilico aventi formula

(I):



(I)

dove:

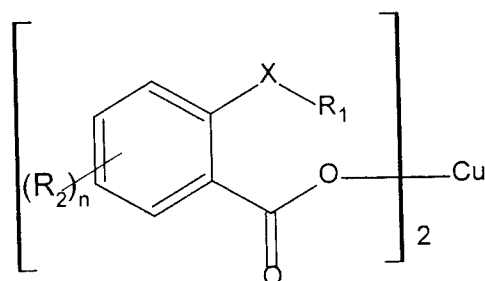
- R_1 rappresenta H; oppure un gruppo acilico CO- R' ;
- R_2 , uguale o diverso quando n uguale a 2, è un alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro, bromo o iodio oppure un gruppo C_1-C_9 alchilico; un gruppo C_1-C_9 aloalchilico; un gruppo C_1-C_9 alcossilico; un gruppo C_1-C_9 aloalcossilico; un gruppo C_1-C_9 tioalchilico; un gruppo C_1-C_9 alotioalchilico; un gruppo C_3-C_9 cicloalchilico; un gruppo C_2-C_{10} carboalcossilico; un gruppo ciano; un gruppo fenilico; un gruppo ossidrilico;
- R' rappresenta un gruppo alchilico, opzionalmente scelto tra metile, propile, isopropile; oppure il gruppo aloalchilico trifluorometile; oppure idrogeno;
- n è un numero compreso tra 0 e 2;
- X rappresenta un atomo di ossigeno, di azoto oppure di zolfo;

con esclusione, quando X è uguale a ossigeno, dei composti in cui R_1 rappresenta il gruppo acilico $COCH_3$ e R_2 è idrogeno o cloro e dei composti in cui

R_1 rappresenta il gruppo acilico COiPr o COEt e R_2 è idrogeno.

I composti di formula (I) possono anche essere presenti in forma idrata per coordinazione di un qualsiasi numero di molecole di acqua.

E' ulteriore oggetto della presente invenzione l'uso sali di derivati dell'acido salicilico aventi formula (I):



dove:

- R_1 rappresenta H, oppure un gruppo acilico CO-R';
- R_2 , uguale o diverso quando n uguale a 2, è un alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro, bromo o iodio oppure un gruppo C_1-C_9 alchilico; un gruppo C_1-C_9 aloalchilico; un gruppo C_1-C_9 alcossilico; un gruppo C_1-C_9 aloalcossilico; un gruppo C_1-C_9 tioalchilico; un gruppo C_1-C_9 alotioalchilico; un gruppo C_3-C_9 cicloalchilico; un gruppo C_2-C_{10} carboalcossilico; un gruppo

- ciano; un gruppo fenilico; un gruppo ossidrilico;
- R' rappresenta un gruppo alchilico, opzionalmente scelto tra metile, propile, isopropile; oppure il gruppo aloalchilico trifluorometile; oppure idrogeno;
 - n è un numero compreso tra 0 e 2;
 - X rappresenta un atomo di ossigeno, di azoto oppure di zolfo;

per il controllo di fitopatogeni su vegetali o parti di esso.

I composti di formula (I) possono anche essere presenti in forma idrata per coordinazione di un qualsiasi numero di molecole di acqua.

Le composizioni secondo la presente invenzione che comprendono uno o più sali di derivati dell'acido salicilico (I) associati ad almeno un altro composto fungicida non riconducibile ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I), sono quindi vantaggiosamente caratterizzate dall'indurre difese naturali unitamente all'effetto diretto dello ione cuprico, costituendo un eccellente sistema di controllo dei fitopatogeni che esplica un'azione sinergica con molti principi attivi, rappresentando un ottimo strumento per strategie antiresistenza.

In particolare, il composto fungicida non riconducibile ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I) può essere scelto tra gli inibitori della biosintesi dell'ergosterolo, gli inibitori della respirazione mitocondriale, le acilaniline, i fungicidi antiperonosporici sistemici, un dipeptide ad attività fungicida, i fungicidi antiperonosporici citotropici, i fungicidi di contatto, i fungicidi cuprici, i fungicidi inibitori della biosintesi della melanina.

Preferibilmente, un composto fungicida non riconducibile ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I) può essere scelto tra tetraconazolo, difenoconazolo, myclobutanil, flusilazolo, epossiconazolo, fenpropimorf, fenpropidin, azoxystrobin, kresoxym methyl, trifloxystrobin, metalaxyl, benalaxyl nella sua forma racemica oppure come isomero R otticamente attivo (denominato IR 6141), iprovalicarb, ethaboxam, cyazofamid, cymoxanyl, mancozeb, clorotalonil, folpet, ditianon, idrossido di rame, ossicloruro di rame, ossicloruro cuprocalcico.

Per tali composizioni preferite, come apparirà dagli esempi sperimentali, si è identificato un effetto sinergico decisamente importante.

Nelle formule precedentemente riportate per gruppo C₁-C₉ alchilico, si intende un gruppo C₁-C₉ alchilico lineare o ramificato, eventualmente sostituito da uno o più sostituenti uguali o diversi tra loro.

Esempi di tale gruppo sono: metile, etile propile, isopropile, butile, isobutile, terzbutile. Per gruppo C₁-C₉ aloalchilico, si intende un gruppo alchilico lineare o ramificato sostituito da uno o più atomi di alogeno, uguali o diversi tra loro, opzionalmente scelti tra fluoro, cloro, bromo, iodio.

Esempi di tale gruppo sono: fluorometile, difluorometile, trifluorometile, triclorometile, 2,2,2-trifluoroetile, 2,2,2-tricloroetile, 2,2,3,3-tetrafluoropropile, 2,2,3,3,3-pentafluoropropile.

Per gruppo C₁-C₉ alcossilico si intende un gruppo C₁-C₉ alcossilico, dove la porzione alifatica è un gruppo C₁-C₉ alchilico, come precedentemente definito.

Esempi di tale gruppo sono: metossile, etossile.

Per gruppo C₁-C₉ aloalcossilico si intende un gruppo C₁-C₉ aloalcossilico, dove la porzione alifatica è un gruppo C₁-C₉ aloalchilico, come precedentemente definito.

Esempi di tale gruppo sono: trifluorometossile,
1,1,2,2-tetrafluoroetossile, 1,1,2,3,3,3-
esafluoropropilossile.

Per gruppo C_1-C_9 tioalchilico, si intende un gruppo C_1-C_9 tioalchilico, dove la porzione alifatica è un gruppo C_1-C_9 alchilico come precedentemente definito. Esempi di tale gruppo sono: tiometile, tioetile.

Per gruppo C_1-C_9 alotioalchilico, si intende un gruppo C_1-C_9 alotioalchilico dove la porzione alifatica è un gruppo C_1-C_9 aloalchilico come precedentemente definito.

Esempi di tale gruppo sono: trifluorotiometossile,
1,1,2,2-tetrafluorotioetossile.

Per gruppo C_3-C_9 cicloalchilico si intende un gruppo cicloalchilico il cui anello è costituito da 3-6 atomi di carbonio, opzionalmente sostituito da uno o più sostituenti uguali o diversi tra loro.

Esempi di tale gruppo sono: ciclopropile, ciclobutile, ciclopentile, cicloesile.

Per gruppo C_2-C_{10} carboalcoossilico si intende un gruppo carboalcoossilico dove la porzione alifatica è un gruppo C_1-C_9 alchilico come precedentemente definito.

Esempi di tale gruppo sono: carbossimetile, carbossietile, carbossipropile.

Per opzionalmente sostituito si intende uno o più sostituenti, uguali o diversi tra loro, scelti tra i seguenti gruppi : atomi di alogeno, alchili, alcossili, alchiltio, ciano, idrossi, amminocarbonili, carboalcossili.

R₂ è preferibilmente scelto tra fluoro, cloro, metile, trifluorometile, ossidrile.

Alcuni ulteriori esempi di fungicidi che possono essere utilizzati nelle composizioni secondo la presente invenzione sono di seguito riportati. Possono, pertanto, essere scelti, tra gli altri, uno o più dei seguenti fungicidi:

1. quali inibitori della biosintesi dell'ergosterolo, ad esempio, fungicidi triazolici, imidazolici, pirimidinici e piridinici e/o i derivati della morfolina o della piperidina;
2. quali inibitori della respirazione mitocondriale, per esempio, gli analoghi sintetici delle strobilurine, oppure il fenamidone, il famoxadone, l'ethaboxam, il fluazinam o il cyazofamid;
3. tra le acilaniline, il metalaxyl oppure il benalaxyl, nella loro forma racemica oppure come

isomeri R otticamente attivi, l'oxadixyl e/o l'ofurace;

4. quali fungicidi antiperonosporici sistemici, l'iprovalicarb, il dimethomorph, il flumetover, il prodotto cinese SYP-L-190, un dipeptide ad attività fungicida, il propamocarb e/o la zoxamide;
5. quali antiperonosporici citotropici, il cymoxanyl;
6. quali fungicidi di contatto, il chlorothalonil, il folpet, il thiram, il propineb, il maneb, lo zineb, la dichlofluanide, la tolilfluanide, il captan, il folpet e/o il dithianon;
7. quale fungicida cuprico, l'idrossido di rame Cu(OH)_2 , l'ossicloruro di rame $(3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{Cu(Cl)}_2)$, l'ossicloruro cuprocalcico $(3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{Ca(Cl)}_2)$ e/o il solfato di rame tribasico $(3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{Cu(SO}_4))$;
8. quale fungicida inibitore della biosintesi della melanina, il triciclazolo e/o il carpropamid.

Esempi di fungicidi triazolici sono: il tetraconazolo, l'eossiconazolo, il difenoconazolo, ecc.

Esempi di fungicidi pirimidinici sono: il nuarimol, il fenarimil, ecc.

Esempi di derivati della morfolina sono: il fenpropimorf, il fenpropidin, la spiroxamina.

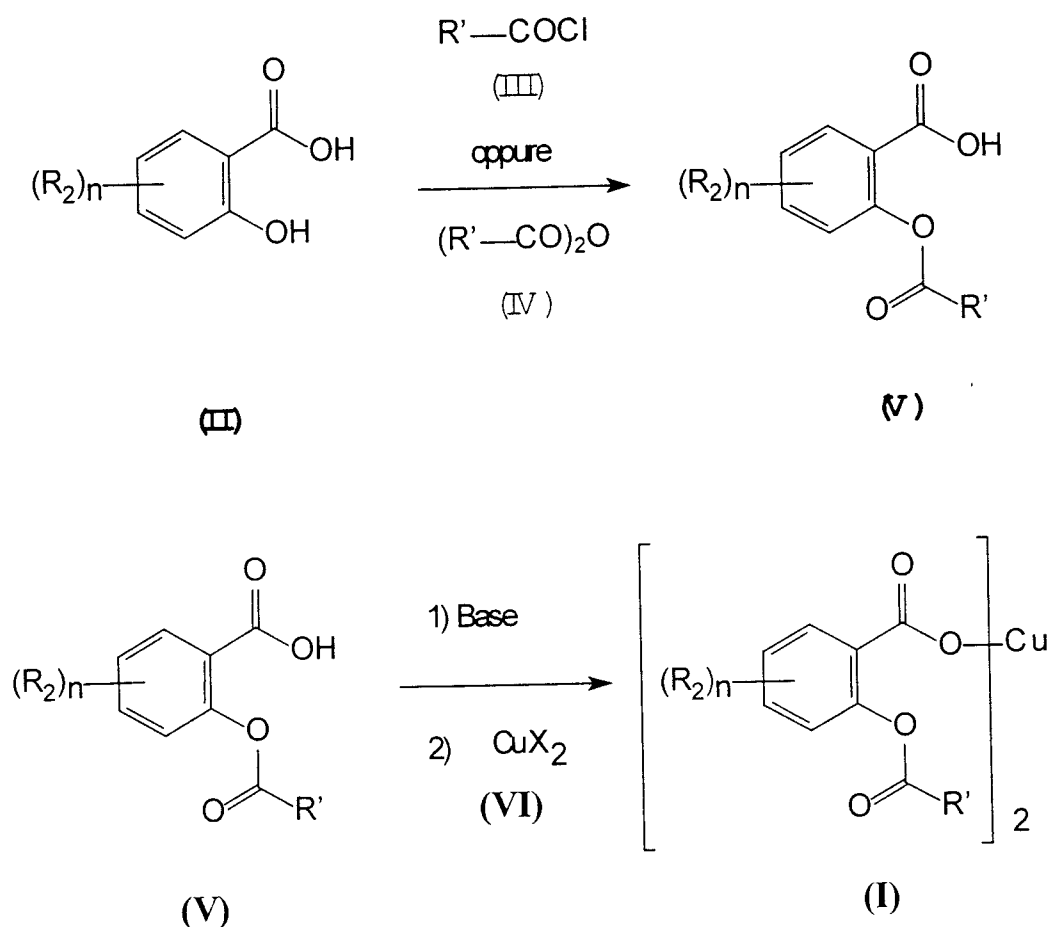
Esempi di analoghi delle strobilurine sono: l' azoxystrobin, il kresoxim methyl, il pyraclostrobin, ecc.

I composti fungicidi non riconducibili ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I) sono composti commerciali oppure prossimi alla commercializzazione. Una loro descrizione può essere facilmente reperita nella letteratura tecnica, ad esempio in "The pesticide manual", 2000, XII edizione, British Crop Protection Council Ed.

Per derivato dipeptidico ad attività fungicida si intende uno dei composti tra quelli rivendicati nella domanda di brevetto EP 1028125.

I composti di formula (I) possono essere facilmente ottenuti attraverso numerose vie sintetiche. Al solo scopo illustrativo ma non limitativo, si riporta, ad esempio, la preparazione per composti di formula (I), dove X assume il significato di ossigeno, ed R₁ il significato di gruppo acilico -CO-R' (Schema A):

Schema A



L'acido di formula (II) è acilato con un cloruro acilico di formula (III) in un solvente organico quale il diclorometano, oppure il 1,2-dicloroetano, oppure l'acetato di etile in presenza di una base organica, quale la piridina oppure la trietilammina, oppure inorganica, quale il bicarbonato di sodio oppure di potassio, oppure l'acido di formula (II) è acilato con l'anidride (IV) in condizioni similari, oppure utilizzando la stessa anidride (IV) anche come

solvente. Il derivato acido di formula (V) è quindi solubilizzato in acqua mediante una base organica, quale il bicarbonato di sodio oppure di potassio, l'idrossido di sodio oppure di potassio, e la risultante soluzione è addizionata del sale di rame (IV), dove X può essere un alogeno, quale il cloro oppure il bromo, oppure lo ione solfato, oppure il perclorato, solubilizzato in acqua, ottenendo un composto di formula (I). Alternativamente è possibile utilizzare l'idrossido oppure il carbonato di rame in presenza della forma acida (V), con o senza una base addizionale, quale un'ammina organica, ad esempio la trietilammina, quale catalizzatore.

Per la preparazione dei composti di formula (I), dove X assume il significato di azoto e di zolfo, si opera analogamente a quanto descritto precedentemente, utilizzando i corrispondenti acidi di formula (II).

I sali di formula (I) dove R_1 assume il significato di idrogeno si ottengono analogamente dal composto (II) operando secondo quanto descritto per la trasformazione dell'intermedio (V) nel sale (I).

I sali di derivati dell'acido salicilico aventi formula (I) da soli oppure in composizioni con almeno un altro principio attivo sono in grado di

controllare molti fitopatogeni fungini e batterici, anche a ridotta sensibilità verso altri fungicidi.

Di seguito sono riportati, a solo scopo esemplificativo e senza alcun intento limitativo, esempi di fitopatogeni controllati dai composti di formula (I) da soli o in miscela, nonché esempi delle possibili colture di applicazione:

Plasmopara viticola su vite;

Peronospora tabacina su tabacco;

Venturia inaequalis su melo;

Bremia su insalate, spinacio;

Phytophthora spp. su orticole;

Pseudoperonospora cubensis su cucurbitacee;

Pyricularia orizae su riso.

Sia le composizioni contenenti uno o più sali di derivati dell'acido salicilico di formula (I), che i sali di derivati dell'acido salicilico di formula (I), oggetto di questa invenzione, sono in grado di esplicare una elevata azione fungicida a carattere sia curativo che preventivo ed, inoltre, esibiscono una scarsa o nulla fitotossicità.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è quindi un metodo per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole mediante l'applicazione dei composti aventi formula (I) o di

miscele di essi associati ad almeno un altro composto fungicida non riconducibile ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I).

Più specificatamente, oggetto della presente invenzione, è un metodo applicabile a colture agricole per il controllo di fitopatogeni sensibili oppure tolleranti a fungicidi non riconducibili ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I).

La quantità di composto da applicare per ottenere l'effetto desiderato può variare in funzione di diversi fattori quali, ad esempio, la coltura da preservare, il tipo di patogeno, il grado di infezione, le condizioni climatiche, la formulazione adottata.

Dosi di composto comprese tra 10 g e 5 Kg per ettaro forniscono in genere un controllo sufficiente.

Per gli impieghi pratici in agricoltura è spesso utile disporre di composizioni fungicide contenenti uno o più composti aventi formula generale (I) o miscele di essi con almeno un composto fungicida non riconducibile ad un sale di formula (I).

L'applicazione delle composizioni oggetto di questa invenzione può avvenire su ogni parte della pianta, per esempio su foglie, steli, rami e radici

oppure sui semi stessi prima della semina, oppure anche sul terreno in cui cresce la pianta.

Si possono impiegare composizioni che si presentano sotto forma di polveri secche, polveri bagnabili, concentrati emulsionabili, microemulsioni, paste, granulati, soluzioni, sospensioni, ecc.: la scelta del tipo di composizione dipenderà dall'impiego specifico.

Le composizioni vengono preparate in maniera nota, per esempio diluendo o sciogliendo la sostanza attiva con un mezzo solvente e/o un diluente solido, eventualmente in presenza di tensioattivi.

Come diluenti solidi, o supporti, possono essere utilizzati: silice, caolino, bentonite, talco, farina fossile, dolomite, carbonato di calcio, magnesia, gesso, argille, silicati sintetici, attapulgate, sepiolite.

Come diluenti liquidi, oltre naturalmente all'acqua, possono essere utilizzati vari solventi, ad esempio solventi aromatici (xiloli o miscele di alchilbenzoli); paraffine (frazioni di petrolio); alcoli (metanolo, propanolo, butanolo, ottanolo glicerina); ammine; ammidi (N,N-dimetilformamide, N-metilpirrolidone); chetoni (cicloesanone acetone, acetofenone, isoforone, etilamilchetone); esteri

(acetato di isobutile, esteri metilici di acidi grassi ottenuti per esempio dalla transesterificazione di oli vegetali).

Come tensioattivi possono essere utilizzati sali di sodio, di calcio, di trietanolammmina, oppure sali di trietilammmina di alchilsolfonati, di alchilarilsolfonati, oppure alchilfenoli polietossilati, oppure alcoli grassi condensati con ossido di etilene, oppure acidi grassi poliossietilati, oppure esteri del sorbitolo poliossietilati, oppure ligninsolfonati.

Le composizioni possono anche contenere additivi speciali per particolari scopi come, ad esempio, agenti adesivanti, quali gomma arabica, alcol polivinilico, polivinilpirrolidone, poliacrilati.

Nelle suddette composizioni la concentrazione delle sostanze attive varia tra 0,1% e 98%, preferibilmente tra 0,5% e 90%.

Qualora lo si desidera è possibile aggiungere alle composizioni oggetto della presente invenzione anche altri principi attivi compatibili, come ad esempio, fitoregolatori, antibiotici, erbicidi, insetticidi, fertilizzanti.

Gli esempi sotto riportati sono a solo scopo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

Esempio 1

Preparazione del sale di rame dell'acido acetilsalicilico (Composto N.1)

Ad una soluzione di 1,39 g di bicarbonato di sodio in 15 cm³ di acqua, sono aggiunti g 3 di acido acetilsalicilico. Quando l'acido è completamente dissolto, una soluzione di 2,07 g di solfato rameico in 15 cm³ di acqua sono aggiunti per lento gocciolamento. Dopo 3 ore, il precipitato così ottenuto è filtrato e lavato con esano, ottenendo dopo essiccamento all'aria, g 3,4 di composto N. 1 (resa: 48,4 %). La composizione analitica del composto N.1 è riportata in Tabella 1.

Esempio 2

Analogamente a quanto descritto nell'esempio 1, sono stati preparati i seguenti composti, la cui composizione analitica è riportata in Tabella 1:

- sale di rame dell'acido salicilico (Composto N.2)
- sale di rame dell'acido 5-clorosalicilico
(Composto N.3)
- sale di rame dell'acido 5-cloroacetilsalicilico
(Composto N.4)

- sale di rame dell' acido 5-idrossisalicilico

(Composto N.5)

Tabella 1

Composto	R1	R2	%C (a,c)	%H (a,c)	%Cu (b,c)
1	COCH ₃	H	49,41 (51,2)	3,32 (3,28)	16,04 (15,06)
2	OH	H	46,72 (49,7)	3,21 (2,96)	19,23 (18,81)
3	OH	5-Cl	39,98 (41,31)	2,45 (1,97)	16,56 (15,63)
4	COCH ₃	5-Cl	42,09 (44,01)	2,95 (2,44)	13,51 (12,95)
5	OH	5-OH	42,87 (45,43)	3,15 (2,70)	19,46 (17,18)

Note:

- a) valori ottenuti per analisi elementare;
- b) valori ottenuti per analisi gravimetrica;
- c) i valori attesi sono riportati in parentesi.

Esempio 3

Efficacia del composto N.1 in miscela con un altro composto fungicida nel controllo di Plasmopara viticola su vite in applicazione fogliare preventiva (prova serra) Tabella 2

Foglie di piante di vite cultivar Dolcetto, allevate in vasi, in ambiente condizionato ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, 70% di umidità relativa), sono trattate per irrorazione di entrambe le pagine fogliari coi il composto N.1 in miscela con un altro fungicida dispersi in una soluzione idroacetone al 10% in volume di acetone addizionata di uno 0,3% di tween 20.

Dopo 24 ore di permanenza in ambiente condizionato le piante sono infettate sulla pagina inferiore con una sospensione acquosa di spore di *Plasmopara viticola* (200.000 spore per cm^3).

Le piante vengono tenute in ambiente saturo di umidità, a 21°C , per il periodo di incubazione del fungo e, al termine di detto periodo (7 giorni), viene valutata l'attività fungicida secondo una scala percentuale di valutazione da 100 (pianta sana) a 0 (pianta completamente infetta).

Dai dati riportati nella tabella 2, è possibile constatare l'effetto sinergico delle miscele, costituite dal composto N.1 e da un altro fungicida appartenente alle diverse classi sopra citate, in confronto con l'efficacia attesa utilizzando la formula di Limpel ("Pesticide Science" (1987), vol.19, pagg. 309-315):

$$E = x + y - (xy/100)$$

dove:

- E è l'attività fungicida attesa, in assenza di effetti sinergici, da una miscela ottenuta mescolando g.x del composto X con g.y del composto Y;
- x è l'attività del composto X quando utilizzato da solo alla dose di g.x;
- y è l'attività del composto Y quando utilizzato da solo alla dose di g.y.

Quando l'attività fungicida trovata sperimentalmente è maggiore del valore di E, tale attività è da considerarsi effetto di sinergia.

Tabella 2

L'attività preventiva a un giorno su *Plasmopara* viticola del composto N.1 a 30 ppm (g.x) è 53 (x).

Fungicida	Dose ppm (g.y)	Attività (y)	Attività miscela secondo Limpel (E)	Attività sperimentale miscela	Fattore di sinergia
Tetraconazolo	60	38	70,86	80	1,13
Difenoconazolo	100	36	69,92	75	1,07
Myclobutanil	200	35	69,45	76	1,09
Flusilazolo	170	34	68,98	77	1,12
Epossiconazolo	80	30	67,1	74	1,10
Fenpropimorf	300	33	68,51	75	1,09

Fenpropidin	400	37	70,39	84	1,19
Azoxystrobin	0,11	35	69,45	74	1,06
Kresoxym methyl	0,45	35	69,45	76	1,09
Trifloxystrobin	1,8	40	71,8	82	1,14
Metalaxyl	0,05	34	68,98	77	1,12
Metalaxyl*	0,05	12	58,64	73	1,24
Benalaxyl	0,05	42	72,74	84	1,15
IR 6141	0,025	40	71,8	86	1,20
Iprovalicarb	0,45	38	70,86	87	1,23
Ethaboxam	12	33	68,51	77	1,12
IR 5885	0,22	39	71,33	87	1,22
Cyazofamid	4	31	67,57	76	1,12
Cymozanyl	7,5	34	68,98	74	1,03
Mancozeb	250	36	69,92	74	1,06
Clorotalonil	100	32	68,04	76	1,12
Folpet	50	30	67,1	77	1,15
Dithianon	37	37	70,39	83	1,18
Idrossido di rame	150	35	69,45	74	1,07
Ossicloruro di rame	200	34	68,98	73	1,06
Ossicloruro cuprocalcico	250	36	69,92	76	1,09

* prova effettuata su isolato del fitopatogeno con ridotta sensibilità

Esempio 4

Efficacia fungicida di composti di formula (I) nel controllo di Plasmopara viticola su vite (prova di campo) Tabella 3 e Tabella 4.

Le prove di efficacia in campo per il controllo di *Plasmopara viticola* sono condotte utilizzando uno schema sperimentale a blocchi randomizzati che prevede 4 repliche e 6-8 piante per ripetizione.

Le piante di vite, varietà Barbera; vengono trattate per irrorazione di ambedue i lati della foglia o con un composto di formula (I) o con una miscela contenente uno o più sali di formula (I) e un altro fungicida, oggetto della presente invenzione, formulato come polvere bagnabile WP50.

Le prove vengono svolte trattando a cadenza fissa ogni 7 giorni.

I rilevamenti, effettuati quando sulla parcella testimone non trattata viene rilevata la presenza del patogeno, vengono fatti sia su foglia che su grappolo.

Il rilevamento su foglia viene eseguito contando 100 foglie di vite per parcella (totale 400 foglie) e rilevando la percentuale di superficie fogliare colpita dalla malattia.

Il rilevamento su grappolo viene, invece, effettuato analizzandoli tutti e considerando la percentuale di superficie danneggiata.

I dati relativi alle prove di campo del composto N.2 e del composto N.3 in confronto al Mancozeb e all'ossicloruro di rame, sono riportati nella tabella 3.

Tabella 3

Prodotto	Dose (gpa/hl)	%riduzione della malattia foglie	%riduzione della malattia grappolo
Testimone		100*	98,86*
Composto N.2	128	89,47	91,52
Composto N.3	150	90,40	92,00
Ossicloruro di rame	800	82,00	87,02
Mancozeb	2000	88,50	88,50

(gpa/hl) = grammi di principio attivo per ettolitro

* = incidenza della malattia.

I dati relativi alle prove di campo del composto N.1 e del composto N.3 in miscela con altri fungicidi sono riportati nella tabella 4.

Tabella 4

Prodotto	Dose (gpa/hl)	%riduzione della malattia foglie	%riduzione della malattia grappolo
Testimone		99*	95*
Composto N.1+ IR 6141	80 + 10	97	94
Composto N.3+ IR 6141	85 + 10	99	97
IR 6141 + idrossido di rame	10 + 110	93	90

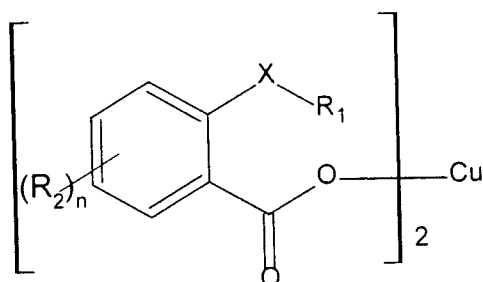
(gpa/hl) = grammi di principio attivo per ettolitro

* = incidenza della malattia.

RIVENDICAZIONI

1. Composizioni fungicide contenenti uno o più sali di derivati dell'acido salicilico aventi formula

(I):



(I)

dove:

- R₁ rappresenta H, oppure un gruppo acilico CO-R';
- R₂, uguale o diverso quando n uguale a 2, è un idrogeno, un alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro, bromo oppure iodio; un gruppo C₁-C₉ alchilico; un gruppo C₁-C₉ aloalchilico; un gruppo C₁-C₉ alcossilico; un gruppo C₁-C₉ aloalcossilico; un gruppo C₁-C₉ tioalchilico; un gruppo C₁-C₉ alotioalchilico; un gruppo C₃-C₉ cicloalchilico; un gruppo C₂-C₁₀ carboalcossilico; un gruppo ciano; un gruppo fenilico; un gruppo ossidrilico;
- R' rappresenta un idrogeno; un gruppo C₁-C₉ alchilico; un gruppo C₁-C₉ aloalchilico; un

gruppo C_1-C_9 alcossilico; un gruppo C_1-C_9
aloalcossilico; un gruppo C_2-C_{10}
carboalcossilico; un gruppo fenilico;

- n è un numero compreso tra 0 e 2;
- X rappresenta un atomo di ossigeno, di azoto oppure di zolfo;

in un qualsiasi rapporto molare, con almeno un composto fungicida non riconducibile ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I).

2. Composizioni secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che il composto fungicida non riconducibile ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I) è scelto tra gli inibitori della biosintesi dell'ergosterolo, gli inibitori della respirazione mitocondriale, le acilaniline, i fungicidi antiperonosporici sistemici, un dipeptide ad attività fungicida, i fungicidi antiperonosporici citotropici, i fungicidi di contatto, i fungicidi cuprici, i fungicidi inibitori della biosintesi della melanina.

3. Composizioni secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che il composto fungicida non riconducibile ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I) può essere scelto tra tetraconazolo, difenoconazolo, myclobutanil,

flusilazolo, epossiconazolo, fenpropimorf,
fenpropidin, azoxystrobin, kresoxym methyl,
trifloxystrobin, metalaxyl, benalaxyl nella sua forma
racemica oppure come isomero R otticamente attivo
(denominato IR 6141), iprovalicarb, ethaboxam,
cyazofamid, cymoxanyl, mancozeb, clorotalonil,
folpet, ditianon, idrossido di rame, ossicloruro di
rame, ossicloruro cuprocalcico.

4. Composizioni secondo la rivendicazione 1,
caratterizzate dal fatto che i composti di formula
(I) sono presenti in forma idrata per coordinazione
di un qualsiasi numero di molecole di acqua.

5. Composizioni secondo la rivendicazione 1,
caratterizzate dal fatto che, nei composti di formula
(I), R_2 è scelto tra fluoro, cloro, metile,
trifluorometile, ossidrile.

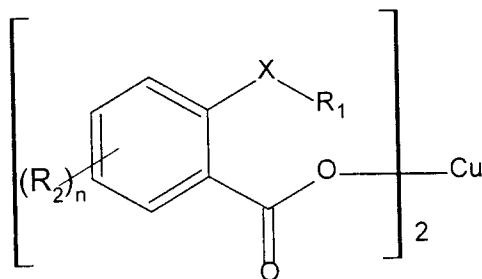
6. Composizioni secondo la rivendicazione 1,
caratterizzate dal fatto di essere formulate come
polveri secche, polveri bagnabili, concentrati
emulsionabili, microemulsioni, paste, granulati,
soluzioni, sospensioni, ecc.

7. Composizioni secondo la rivendicazione 1,
caratterizzate dal fatto di contenere additivi quali
agenti adesivanti, come gomma arabica, alcol
polivinilico, polivinilpirrolidone, poliacrilati e/o

altri principi attivi compatibili, come fitoregolatori, antibiotici, erbicidi, insetticidi, fertilizzanti.

8. Composizioni secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che la concentrazione delle sostanze attive varia tra 0,1% e 98%, preferibilmente tra 0,5% e 90%.

9. Sali di derivati dell'acido salicilico aventi formula (I):



(I)

dove:

- R₁ rappresenta H; oppure un gruppo acilico CO-R';
- R₂, uguale o diverso quando n uguale a 2, è un alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro, bromo o iodio oppure un gruppo C₁-C₉ alchilico; un gruppo C₁-C₃ aloalchilico; un gruppo C₁-C₃ alcossilico; un gruppo C₁-C₃ aloalcossilico; un gruppo C₁-C₉ tioalchilico; un gruppo C₁-C₉ alotioalchilico; un gruppo C₃-C₉ cicloalchilico;

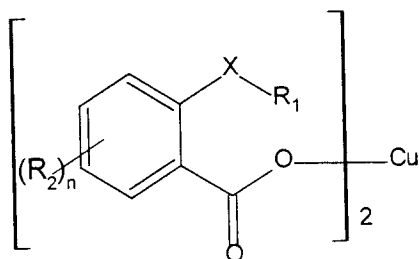
un gruppo C₂-C₁₀ carboalcossilico; un gruppo ciano; un gruppo fenilico; un gruppo ossidrile;

- R' rappresenta un gruppo alchilico, opzionalmente scelto tra metile, propile, isopropile; oppure il gruppo aloalchilico trifluorometile; oppure idrogeno;
- n è un numero compreso tra 0 e 2;
- X rappresenta un atomo di ossigeno, di azoto oppure di zolfo;

con esclusione, quando X è uguale a ossigeno, dei composti in cui R₁ rappresenta il gruppo acilico COCH₃ e R₂ è idrogeno o cloro e dei composti in cui R₁ rappresenta il gruppo acilico COiPr o COEt e R₂ è idrogeno.

10. Sali secondo la rivendicazione 9, caratterizzati dal fatto che i composti di formula (I) sono presenti in forma idrata per coordinazione di un qualsiasi numero di molecole di acqua.

11. Uso di composizioni fungicide contenenti uno o più sali di derivati dell'acido salicilico aventi formula (I):



(I)

dove:

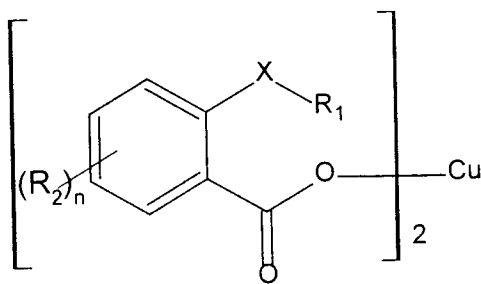
- R_1 rappresenta H, oppure un gruppo acilico CO- R' ;
- R_2 , uguale o diverso quando n uguale a 2, è un idrogeno, un alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro, bromo oppure iodio; un gruppo C_1-C_9 alchilico; un gruppo C_1-C_9 aloalchilico; un gruppo C_1-C_9 alcossilico; un gruppo C_1-C_9 aloalcossilico; un gruppo C_1-C_9 tioalchilico; un gruppo C_1-C_9 alotioalchilico; un gruppo C_3-C_9 cicloalchilico; un gruppo C_2-C_{10} carboalcossilico; un gruppo ciano; un gruppo fenilico, un gruppo ossidrilico;
- R' rappresenta un idrogeno; un gruppo C_1-C_9 alchilico; un gruppo C_1-C_9 aloalchilico; un gruppo C_1-C_9 alcossilico; un gruppo C_1-C_9 aloalcossilico; un gruppo C_2-C_{10} carboalcossilico; un gruppo fenilico;

- n è un numero compreso tra 0 e 2;
- X rappresenta un atomo di ossigeno, di azoto oppure di zolfo;

in un qualsiasi rapporto molare, con almeno un composto fungicida non riconducibile ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I), per il controllo di fitopatogeni su vegetali o parti di esso.

12. Uso di composizioni fungicide secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 2 a 8 per il controllo di fitopatogeni su vegetali o parti di esso.

13. Uso di sali di derivati dell'acido salicilico aventi formula (I):



(I)

dove:

- R₁ rappresenta H, oppure un gruppo acilico CO-R';
- R₂, uguale o diverso quando n uguale a 2, è un alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro,

bromo o iodio oppure un gruppo C₁-C₉ alchilico;
un gruppo C₁-C₉ aloalchilico; un gruppo C₁-C₉
alcossilico; un gruppo C₁-C₉ aloalcossilico; un
gruppo C₁-C₉ tioalchilico; un gruppo C₁-C₉
alotioalchilico; un gruppo C₃-C₉ cicloalchilico;
un gruppo C₂-C₁₀ carboalcossilico; un gruppo
ciano; un gruppo fenilico; un gruppo
ossidrilico;

- R' rappresenta un gruppo alchilico,
opzionalmente scelto tra metile, propile,
isopropile; oppure il gruppo aloalchilico
trifluorometile; oppure idrogeno;
- n è un numero compreso tra 0 e 2;
- X rappresenta un atomo di ossigeno, di azoto
oppure di zolfo;

per il controllo di fitopatogeni su vegetali o parti
di esso.

14. Uso di sali secondo la rivendicazione 10 per il
controllo di fitopatogeni su vegetali o parti di
esso.

15. Uso secondo una delle rivendicazioni da 11 a 14
per il controllo di fitopatogeni batterici e fungini.

16. Uso secondo una delle rivendicazioni da 11 a 14
per il controllo di fitopatogeni divenuti tolleranti

ad un composto fungicida non riconducibile ad un sale di derivati dell'acido salicilico di formula (I).

17. Uso secondo una delle rivendicazioni da 11 a 14 su varietà vegetali geneticamente modificate.

18. Uso secondo una delle rivendicazioni da 11 a 14, in varietà vegetali anche geneticamente modificate, per amplificare le difese proprie della pianta.

19. Uso secondo la rivendicazione 17 in varietà vegetali geneticamente modificate in cui sono stati inseriti uno o più geni esprimenti proteine fungicide in risposta a variazioni di contenuto dello stesso acido salicilico nei tessuti.

20. Uso secondo una delle rivendicazioni da 11 a 19 caratterizzato dal fatto che i fitopatogeni controllati sono *Plasmopara viticola* su vite, *Peronospora tabacina* su tabacco, *Venturia inaequalis* su melo, *Bremia* su insalate, spinacio, *Phytophthora* spp. su orticole, *Pseudoperonospora cubensis* su cucurbitacee, *Pyricularia orizae* su riso.

21. Metodo per combattere le infezioni fungine consistente nell'applicare sulle piante, foglie, steli, rami e radici, oppure sui semi stessi prima della semina, oppure sul terreno su cui cresce la pianta, composizioni fungicide di cui alle rivendicazioni 1-8.

22. Metodo per combattere le infezioni fungine consistente nell'applicare sulle piante, foglie, steli, rami e radici, oppure sui semi stessi prima della semina, oppure sul terreno su cui cresce la pianta, i sali di cui alle rivendicazioni 9 e 10.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke at the end.

DEG

