ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901691799A1

Publication Date

20100702

Applicant

ISAGRO S.P.A.

Title

COMPOSIZIONI FUNGICIDE A BASE DI SALI DI RAME

Front page automatically generated by WIPO

“Composizioni fungicide a base di sali di rame”

La presente invenzione riguarda composizioni a base di sali di rame e il loro uso per il controllo di funghi fitopatogeni.

In particolare essa riguarda composizioni a base di sali di rame in grado di controllare efficacemente funghi fitopatogeni arrecanti danni a colture di interesse economico.

L’idrossido di rame, l’ossicloruro di rame, l’ossicloruro cuprocalcico, il solfato di rame tribasico, la poltiglia bordolese, sono principi attivi ben noti per essere utilizzati singolarmente, o in miscela con altri fungicidi, in applicazione fogliare per il controllo di funghi fitopatogeni. Questi principi attivi rameici sono descritti, per esempio in “THE PESTICIDE MANUAL, 11a EDIZIONE, BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, Pag. 136, 268-270”.

Nonostante la riconosciuta efficacia dei prodotti rameici nel controllo di numerose malattie fungine che colpiscono importanti colture agricole, a causa delle crescenti preoccupazioni per gli effetti tossicologici indesiderati che il loro uso prolungato può causare, è divenuta particolarmente pressante in questi ultimi anni l’esigenza di contenere le dosi di impiego, in termini di rame metallico, entro limiti ben definiti.

Nel brevetto europeo EP 1471787 sono descritte composizioni fungicide con le quali è possibile ridurre le dosi di impiego di rame miscelando rame idrossido con almeno un altro sale cuprico inorganico, quale rame ossicloruro, solfato tribasico di rame, poltiglia bordolese, ossicloruro cuprocalcico. Tuttavia, la

riduzione del contenuto di rame, in termini di rame metallico, che è possibile ottenere con queste composizioni non è ancora soddisfacente. Anche lo spettro d'azione fungicida di tali composizioni è limitato ad alcuni funghi appartenenti alla classe degli Oomiceti (Plasmopara viticola in particolare).

Nel brevetto americano US 4,075,326 sono descritte composizioni fungicide in cui sali di rame inorganici sono combinati con sali di rame di acidi organici insaturi bibasici. Malgrado i conclamati effetti migliorativi, l'impiego di tali composizioni non sembra di fatto tradursi in una reale riduzione delle dosi di rame. Così, nell'Esempio 4 di tale documento è descritta la migliorata attività fungicida contro Colletotrichum lagenarium di una composizione q costituita dal 40% in peso di rame tereftalato (contenuto in Cu = 27,8%), dal 20% in peso di una polvere bagnabile di rame ossicloruro (contenuto in Cu = 41%), dal 40% in peso di una polvere bagnabile di rame idrossido (contenuto in Cu = 54%). Tale composizione q presenta quindi un contenuto totale in rame uguale a 27,8 x 0,4 + 41 x 0,2 + 54 x 0,4 = 40,92 % in peso. L'attività fungicida della composizione q è posta a confronto con l'attività fungicida del solo rame tereftalato (composizione I-1), il cui contenuto in rame (27,8% in peso) è di fatto inferiore a quello della miscela della composizione q. Inoltre, l'aumento di attività riscontrato per questa miscela ternaria rispetto al prodotto cuproorganico usato da solo, è di fatto modesto (10-20%), tenendo presente che il contenuto in rame della composizione q presenta un incremento del 46% in peso.

E' altresì nota l'attività antimicrobica "in vitro" di sali di rame dell'acido salicilico nei confronti di funghi fitopatogeni, come descritto ad esempio in "Pesticides", 1980, 14(10), pag.29-30 ed in "Indian Journal of Microbiology", 1981, pag. 331-334.

Tuttavia, a causa della ridotta persistenza, del manifestarsi talvolta di fenomeni di fitotossicità e del ridotto spettro d'azione, l'impiego pratico di tali composti come fungicidi non è del tutto soddisfacente, anche quando associati a composti capaci di incrementarne l'azione di induttori sistemici di resistenza (SAR) alle malattie fungine nelle piante, come descritto nella domanda di brevetto internazionale WO 2005/094580.

La Richiedente ha ora trovato composizioni ternarie comprendenti, in opportuni rapporti, un salicilato di rame (in cui l'acido salicilico e il rame sono presenti in un rapporto molare circa 1:1), idrossido di rame, un altro sale di rame scelto tra rame ossicloruro, solfato di rame tribasico, poltiglia bordolese, ossicloruro cuprocalcico, permettono di superare gli inconvenienti precedentemente evidenziati per le composizioni secondo lo stato dell'arte. In particolare, tali composizioni ternarie esibiscono un'attività fungicida sorprendentemente elevata, che si esplica ad un dosaggio di rame notevolmente inferiore sia a quello del salicilato di rame tal quale, sia a quello delle miscele dei sali di rame inorganici descritte nel brevetto europeo EP 1471787. Tali composizioni presentano anche uno spettro di azione più ampio ed una più prolungata efficacia d'azione, oltre a manifestare una ridotta o nulla fitotossicità che ne

consente un impiego sicuro su importanti colture.

Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione composizioni fungicide comprendenti:

A) un salicilato di rame avente la seguente formula molecolare (I):

$$C_7H_4O_3Cu\cdot(H_2O)_n \qquad (I)$$

dove n rappresenta un numero compreso tra 0 e 3;

B) idrossido di rame $Cu(OH)_2$ (II);

C) un sale di rame avente la seguente formula (III):

$$3Cu(OH)_2.X(Y)_m \qquad (III)$$

dove:

- X rappresenta lo ione cuprico Cu^{2+} o calcico Ca^{2+};
- Y assume il significato di ione cloruro Cl^- oppure solfato SO_4^{2-};
- m è un numero intero uguale a 1 o 2;

eventualmente in presenza di disperdenti, diluenti, tensioattivi e/o coformulanti, fitosanitariamente accettabili.

Sono quindi ulteriore oggetto della presente invenzione formulazioni fitosanitarie comprendenti le suddette composizioni ed eventuali disperdenti, diluenti, tensioattivi e/o coformulanti fitosanitariamente accettabili.

In particolare, i composti di formula (III) possono essere scelti tra rame ossicloruro [$3Cu(OH)_2\cdot CuCl_2$], ossicloruro cuprocalcico [$3Cu(OH)_2\cdot CaCl_2$], solfato di rame tribasico [$3Cu(OH)_2\cdot CuSO_4$], poltiglia bordolese [$3Cu(OH)_2\cdot CaSO_4$].

Composizioni preferite secondo la seguente invenzione sono quelle in cui i composti di formula (I), (II) e (III) sono presenti in rapporti di rame

equivalente variabili, rispettivamente, da 0,2:1:0,3 a 2:1:3, preferibilmente da 0,4:1:0,8 a 1,2:1:1,2.

Composizioni ancora più preferite sono quelle in cui nel composto di formula (I) n rappresenta 1 ed i composti di formula (I), (II) e (III) sono presenti in rapporti di rame equivalente variabili, rispettivamente, da 0,2:1:0,3 a 2:1:3, preferibilmente da 0,4:1:0,8 a 1,2:1:1,2.

Composizioni ulteriormente preferite sono quelle in cui nel composto di formula (I) n rappresenta 1, il composto di formula (III) è rame ossicloruro [$3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$] o solfato di rame tribasico [$3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$] ed i composti di formula (I), (II) e (III) sono presenti in rapporti di rame equivalente variabili, rispettivamente, da 0,2:1:0,3 a 2:1:3, preferibilmente da 0,4:1:0,8 a 1,2:1:1,2.

Specifiche composizioni preferite sono:

C1: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1:1:1;

C2: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,4:1:1;

C3: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,6:1:1;

C4: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,8:1:1;

C5: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,4:1:1,2;

C6: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,8:1:1,2;

C7: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido +

rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1,2:1:0,8;

C8: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 2:1:0,3;

C9: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,2:1:3;

C10: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,4:1:1;

C11: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1:1:1;

C12: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + solfato di rame tribasico in rapporto rame equivalente 0,4:1:1;

C13: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + solfato di rame tribasico in rapporto rame equivalente 1:1:1;

C14: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + solfato di rame tribasico in rapporto rame equivalente 0,7:1:1;

C15: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + poltiglia bordolese in rapporto rame equivalente 1:1:1;

C16: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + ossicloruro cuprocalcico in rapporto rame equivalente 1:1:1;

C17: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot 2H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1:1:1;

C18: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot 3H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1:1:1.

La preparazione delle composizioni oggetto della presente invenzione può essere effettuata secondo diversi metodi, in dipendenza anche del fatto che dette composizioni comprendano soltanto i sali di rame,

oppure si presentino sotto forma di opportune formulazioni fitosanitarie.

Nel primo caso le composizioni secondo la presente invenzione sono ottenute mescolando meccanicamente opportune quantità di salicilato di rame di formula (I), idrossido di rame (II) e sale di rame di formula (III), già preparati singolarmente.

L'idrossido di rame (II) ed il sale di rame di formula (III) sono commercialmente disponibili come prodotti tecnici.

Il salicilato di rame di formula (I) può essere preparato in vari modi, ad esempio facendo reagire in mezzo acquoso l'acido salicilico con una base e successivamente aggiungendo un sale di rame solubile, quale ad esempio solfato di rame, oppure facendo reagire l'acido salicilico direttamente con un sale basico di rame quale il carbonato di rame o l'idrossido di rame.

Alternativamente, qualora il sale di rame utilizzato per la preparazione del composto di formula (I) sia l'idrossido di rame, si può preparare la miscela salicilato di rame (I) ed idrossido di rame (II) in rapporto molare 1:2, e successivamente aggiungere l'opportuno sale di rame di formula (III).

Qualora le composizioni si presentino sotto forma di opportune formulazioni fitosanitarie, esse possono essere polveri bagnabili, granuli, granuli disperdibili in acqua, sospensioni concentrate, ecc.

Esse possono essere preparate sia formulando insieme i sali di rame già mescolati nelle opportune proporzioni, sia mescolando i sali formulati separatamente, in qualsivoglia ordine.

Come diluenti solidi nelle formulazioni possono essere ad esempio utilizzati: silice, caolino, bentonite, talco, farine fossili, dolomite, carbonato di calcio, magnesia, gesso, argille, silicati sintetici, attapulgite, seppiolite.

Come diluenti liquidi possono essere ad esempio utilizzati: acqua, solventi organici aromatici o paraffinici, alcoli, esteri, chetoni, ammidi.

Come tensioattivi possono essere ad esempio utilizzati sali di sodio, di potassio, di trietanolammina di alchil naftalensolfonati, poli-naftalensolfonati, fenil solfonati, policarbossilati, solfosuccinati, alchil solfosuccinati, alchil solfati, lignin solfonati, alchilaril solfonati; ed ancora possono essere utilizzati alcoli grassi polietossilati, alchilfenoli polietossilati, esteri del sorbitolo polietossilati, polipropossi poli-etossilati (block polymers).

Le composizioni possono anche contenere additivi speciali per particolari scopi, ad esempio anticongelanti quali glicole propilenico, oppure agenti adesivanti quali gomma arabica, alcool polivinilico, polivinil pirrolidone, ecc.

Nelle formulazioni fitosanitarie secondo la presente invenzione il contenuto percentuale di rame metallo equivalente proveniente dalla miscela ternaria dei sali rameici di formula (I), (II) e (III) può variare dal 3% al 50%, preferibilmente dal 10% al 35%. Come detto, le composizioni oggetto della presente invenzione evidenziano un'attività fungicida sorprendentemente elevata, se paragonata alle attività dei componenti utilizzati singolarmente.

E' pertanto ulteriore oggetto della presente invenzione l'uso di composizioni fungicide comprendenti:

A) un salicilato di rame avente la seguente formula molecolare (I):

$$C_7H_4O_3Cu\cdot(H_2O)_n \qquad (I)$$

dove n rappresenta un numero compreso tra 0 e 3;

B) idrossido di rame $Cu(OH)_2$ (II);

C) un sale di rame avente la seguente formula (III):

$$3Cu(OH)_2.X(Y)_m \qquad (III)$$

dove:

- X rappresenta lo ione cuprico Cu^{2+} o calcico Ca^{2+};
- Y assume il significato di ione cloruro Cl^- oppure solfato SO_4^{2-};
- m è un numero intero uguale a 1 o 2;

eventualmente in presenza di disperdenti, diluenti, tensioattivi e/o coformulanti, fitosanitariamente accettabili, per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole.

E' oggetto della presente invenzione anche un metodo per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole mediante l'applicazione di una composizione fungicida come precedentemente definita.

Esempi di funghi fitopatogeni che possono essere efficacemente controllati con le composizioni fungicide o con le formulazioni fitosanitarie secondo la presente invenzione sono: *Plasmopara viticola* su vite, *Phytophthora* spp. su ortaggi, *Pseudoperonospora cubensis* su cucurbitacee, *Peronospora tabacina* su tabacco, *Bremia lactucae* su insalata e spinaci, *Venturia* spp. su fruttiferi, *Uromyces appendiculatus* su

fagiolo, *Alternaria* spp. su orticole e fruttiferi, *Sphaeroteca fuliginea* su cucurbitacee, *Erysiphe* spp. su ortaggi e cereali.

Le composizioni della presente invenzione possono anche essere efficacemente utilizzate per il controllo di batteri e virus fitopatogeni.

Le composizioni fungicide o le formulazioni fitosanitarie secondo la presente invenzione possono essere utilizzate nella pratica agronomica per applicazioni sulla pianta oppure su una parte di essa, in particolare su ogni parte della pianta, su foglie, steli, rami e radici.

Le composizioni fungicide o le formulazioni fitosanitarie secondo la presente invenzione possono essere convenientemente utilizzate nella pratica agronomica da sole oppure, allo scopo di allargarne lo spettro d'azione, in associazione con altri principi attivi fungicidi.

A titolo di esempio e senza alcun intento limitativo si elencano alcuni principi attivi convenientemente utilizzabili in miscela con le composizioni o formulazioni oggetto della presente invenzione:

amisulbrom, benalaxyl, benalaxyl-M, benthiavalicarb-isopropyl, captano, cyazofamid, cymoxanil, dinocap, chlorotalonil, dimethomorph, ethaboxam, etridiazole, famoxadone, fenamidone, fluazinam, flumorph, fluopicolide, folpet, fosetyl-aluminium, furalaxyl, hymenaxol, iprovalicarb, mandipropamid, metalaxyl, metalaxyl-M, ofurace, oxadixyl, pencicuron, procimidione, propamocarb, protiocarb, zolfo, tiram, tolclofos metile, valifenalate (IR5885), zoxamide.

Gli esempi di seguito riportati si intendono a scopo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

ESEMPIO 1

Preparazione del salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$: I-1.

Ad una sospensione di 100 g (0,724 mol) di acido salicilico in 1 l d'acqua sono stati aggiunti a porzioni 70,6 g (0,724 mol) di $Cu(OH)_2$, lasciando sotto agitazione a temperatura ambiente per 2 ore. Il sistema di agitazione deve essere adeguato, poiché, man mano che la reazione procede e il pH si alza fino al valore finale di circa 6, la viscosità aumenta. Il colore vira dal verde all'ocra del prodotto finale. La miscela di reazione è stata quindi filtrata su buchner e seccata all'aria, ottenendo 148 g di prodotto desiderato (PM = 217,5).

La miscela di reazione può anche essere utilizzata come slurry pronto per la successiva formulazione.

Analisi elementare %: C 38.85 (teor 38.71); H 2.65 (teor 2.70); Cu 29.10 (teor 29.2).

ESEMPIO 2

Preparazione del salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$: I-1.

Ad una sospensione di acido salicilico, 100 g (0,724 mol) in 400 ml d'acqua, è stata aggiunta una soluzione di NaOH, 58 g (1,45 mol) in 300 ml, fino ad ottenere una completa solubilizzazione. E' stata quindi addizionata una soluzione acquosa di $CuSO_4$, 180,8 g (0,724 mol) in 300 ml, lasciando poi sotto agitazione a temperatura ambiente per 8 ore. Il sistema di agitazione deve essere adeguato, poiché, man mano che la reazione procede e il pH si alza fino al valore finale di circa 6, si ha la precipitazione di un solido

fine verde il cui colore vira poi all'ocra del prodotto finale e la viscosità aumenta.

La miscela di reazione è stata quindi filtrata su buchner, lavata con acqua (500 ml) e seccata all'aria, ottenendo 150 g di prodotto desiderato.

Analisi elementare %: C 38.80 (teor 38.71); H 2.60 (teor 2.70); Cu 29.10 (teor 29.2)

ESEMPIO 3

Preparazione della miscela salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + idrossido di rame (II) in rapporto rame equivalente 1:1.

Ad una sospensione di 100 g (0,724 mol) di acido salicilico in 1 l d'acqua sono stati aggiunti a porzioni 70,6 g (0,724 mol) di $Cu(OH)_2$, lasciando sotto agitazione a temperatura ambiente per 2 ore. Il sistema di agitazione deve essere adeguato, poiché, man mano che la reazione procede e il pH si alza fino al valore finale di circa 6, la viscosità aumenta. Il colore vira dal verde all'ocra del prodotto finale. La miscela di reazione è stata quindi filtrata su buchner e seccata all'aria, ottenendo 215 g di prodotto desiderato (analisi elementare).

La miscela di reazione può anche essere utilizzata come slurry pronto per la successiva formulazione.

ESEMPIO 4

Preparazione della composizione C1: salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + idrossido di rame (II) + rame ossicloruro (III-1) in rapporto rame equivalente 1:1:1.

Ad una sospensione di 100 g (0,724 mol) di acido salicilico in 1,5 l d'acqua sono stati aggiunti a porzioni 70,6 g (0,724 mol) di $Cu(OH)_2$, lasciando sotto agitazione a temperatura ambiente per 2 ore. Il sistema

di agitazione deve essere adeguato, poiché, man mano che la reazione procede e il pH si alza fino al valore finale di circa 6, la viscosità aumenta. Il colore vira dal verde all'ocra del prodotto finale. A questo punto sono stati addizionati ulteriori 70,6 g (0,724 mol) di $Cu(OH)_2$ e 77,3 g (0,181 mol) di rame ossicloruro $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$ (corrispondenti a 0,724 equivalenti di rame), lasciando sotto agitazione per 30 minuti. La miscela di reazione è stata quindi filtrata su buchner e seccata all'aria, ottenendo 290 g della miscela desiderata (analisi elementare).

La miscela di reazione può anche essere utilizzata come slurry pronto per la successiva formulazione.

ESEMPIO 5

Preparazione di salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ come polvere bagnabile (WP): I-1/WP

Una formulazione del tipo polvere bagnabile, è stata preparata mescolando e macinando opportunamente i seguenti ingredienti:

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
Rame salicilato tecnico al 99%	**50.5**
(contenuto in Cu = 29%)	**(pari a 14.6% di Cu)**
Alchil naftalensolfonato di sodio	**1.5**
Policarbossilato di sodio	**1.0**
Ligninsolfonato di sodio	**3.0**
Silice	**1.0**
Carbonato di calcio	**q.b. a 100**

ESEMPIO 6

Preparazione di salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ come granuli disperdibili (WG): I-1/WG

Una formulazione del tipo granuli disperdibili, al 20% in rame (WG), è stata preparata aggiungendo allo slurry ottenuto come descritto nell'Esempio 1, i seguenti ingredienti:

INGREDIENTI	QUANTITA' (g)
Alchil naftalensolfonato di sodio	**2.3**
Polinaftalensolfonato di sodio	**9.1**
Ligninsolfonato di calcio	**11.4**
Caolino	**48**

Lo slurry così preparato è stato granulato mediante evaporazione dell'acqua presente (granulazione con letto fluido), ottenendo il granulo disperdibile (WG) finale avente la seguente composizione:

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
Rame salicilato tecnico al 99%	**69.0**
(contenuto in Cu = 29%)	**(pari a 20% di Cu)**
Alchil naftalensolfonato di sodio	**1.0**
Policarbossilato di sodio	**4.0**
Ligninsolfonato di calcio	**5.0**

Caolino	**q.b. a 100**

ESEMPIO 7

Preparazione della miscela rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1:1, come polvere bagnabile (WP): RIRO-1/WP

Una formulazione del tipo polvere bagnabile al 50% in rame (WP 50) è stata preparata mescolando e macinando opportunamente i seguenti ingredienti:

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
Rame idrossido tecnico al 93.7%	**41.0**
(contenuto in Cu = 61%)	**(pari a 25% di Cu)**
Rame ossicloruro tecnico al 96.6%	**43.5**
(contenuto in Cu = 57.5%)	**(pari a 25% di Cu)**
Alchil naftalensolfonato di sodio	**1.5**
Policarbossilato di sodio	**1.0**
Ligninsolfonato di sodio	**3.0**
Silice	**1.0**
Carbonato di calcio	**9.0**

ESEMPIO 8

Preparazione della miscela rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1:1, come granuli disperdibili (WG): RIRO-1/WG

Una formulazione del tipo granuli disperdibili, al 50% in rame (WG), è stata preparata mescolando, macinando e granulando opportunamente i seguenti ingredienti:

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
Rame idrossido tecnico al 93.7%	**41,0**
(contenuto in Cu = 61%)	**(pari a 25% di Cu)**
Rame ossicloruro tecnico al 96.6%	**43.5**
(contenuto in Cu = 57.5%)	**(pari a 25% di Cu)**
Alchil naftalen solfonato di sodio	**1.0**
Laurilsolfato di sodio	**2.0**
Ligninsolfonato di sodio	**8.0**
Caolino	**q.b. a 100**

ESEMPIO 9

Preparazione della composizione C2 salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + idrossido di rame + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,4:1:1, come polvere bagnabile (WP): C2/WP

Una formulazione del tipo polvere bagnabile al 30% in rame (WP) è stata preparata mescolando e macinando opportunamente i seguenti ingredienti:

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
Rame salicilato tecnico al 99%	**17.2**

(contenuto in Cu = 29%)	**(pari a 5% di Cu)**
Rame idrossido tecnico al 93.7%	**20.5**
(contenuto in Cu = 61%)	**(pari a 12.5% di Cu)**
Rame ossicloruro tecnico al 96.6%	**21.7**
(contenuto in Cu = 57.5%)	**(pari a 12.5% di Cu)**
Alchil naftalensolfonato di sodio	**1.5**
Policarbossilato di sodio	**1.0**
Ligninsolfonato di sodio	**5.0**
Silice	**1.0**
Carbonato di calcio	**q.b. a 100**

Analogamente, dosando opportunamente i rapporti di salicilato di rame, rame idrossido e rame ossicloruro, è stata preparata una formulazione polvere bagnabile al 30% in rame di salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + idrossido di rame (II) + rame ossicloruro (III-1) in rapporto rame equivalente 1:1:1; **C1/WP.**

ESEMPIO 10

Preparazione della composizione C1 salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + idrossido di rame + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,4:1:1, come granuli disperdibili (WG): C1/WG

Una ulteriore formulazione WG è stata preparata come descritto nell'Esempio 8 a partire dai seguenti ingredienti:

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
Rame salicilato tecnico al 99%	**34.5**
(contenuto in Cu = 29%)	**(pari a 10% di Cu)**
Rame idrossido tecnico al 93.7%	**16.4**
(contenuto in Cu = 61%)	**(pari a 10% di Cu)**
Rame ossicloruro tecnico al 96.6%	**17.4**
(contenuto in Cu = 57.5%)	**(pari a 10% di Cu)**
Alchil naftalensolfonato di sodio	**1.0**
Polinaftalensolfonato di sodio	**4.0**
Ligninsolfonato di calcio	**6.0**
Carbonato di calcio	**q.b. a 100**

ESEMPIO 10

Determinazione dell'efficacia biologica in serra.

Attività preventiva (7 giorni) contro Plasmopara viticola su vite.

Foglie di piante di vite di varietà Barbera, allevate in vaso in ambiente condizionato a 24° C e al 60% di U.R. (Umidità Relativa), sono state trattate per irrorazione di ambedue le pagine con i prodotti in esame.

Dopo 7 giorni dal trattamento, le piante sono state inoculate con una sospensione acquosa di conidi di Plasmopara viticola (200.000 conidi/cc) mediante irrorazione della pagina inferiore con pistola ad aria compressa.

Dopo 24 ore di permanenza in ambiente saturo di umidità, a 21° C, le piante sono state trasferite per il periodo d'incubazione (7 giorni) in un ambiente condizionato al 70% di U.R. e a 21°C.

Trascorso questo periodo di tempo sono comparsi i sintomi esteriori del patogeno ed è stato quindi possibile procedere alla valutazione dell'intensità dell'infezione, mediante scala di valutazione visiva della percentuale di area fogliare colpita; la scala prevede come estremi il valore 0 (pianta sana) ed il valore 100 (pianta completamente infetta).

In Tabella sono riportati i risultati ottenuti per i seguenti prodotti/composizioni:

I-1/WP: formulazione polvere bagnabile al 50% (14,6 % in rame) del salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1), descritta nell'Esempio 5;

RIRO-1/WP: formulazione polvere bagnabile al 50% in rame, di idrossido di rame (II) + rame ossicloruro (III-1) in rapporto rame equivalente 1:1, descritta nell'Esempio 7;

C1/WP: formulazione polvere bagnabile al 30% in rame di salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + idrossido di rame (II) + rame ossicloruro (III-1) in rapporto rame equivalente 1:1:1, descritta nell'Esempio 9;

C2/WP: formulazione polvere bagnabile al 30% in rame di salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + idrossido di rame (II) + rame ossicloruro (III-1) in rapporto rame equivalente 0,4:1:1, descritta nell'Esempio 9.

L'effetto sinergico per le composizioni è stato valutato paragonando le attività ottenute con quelle attese sia applicando la formula di Limpel, adattata a miscele ternarie, sia considerando gli effetti additivi

dei componenti.

Secondo la formula di Limpel ("Pesticide Science" (1987), vol. 19, pagg. 309-315):

$$E_{att} = E_I + E_{II+III} - (E_I x E_{II+III}/100)$$

dove:

- E_{att} è l'attività fungicida attesa da una miscela ottenuta mescolando il componente (I) alla dose D_I ed i componenti (II)+(III) alla dose D_{II+III};
- E_I è l'attività osservata del componente (I) quando utilizzato da solo alla dose D_I;
- E_{II+III} è l'attività osservata della miscela (II)+(III) quando utilizzata da sola alla dose D_{II+III}.

Se si considerano gli effetti additivi:

$$E_{add} = E_I + E_{II+III}$$

Si è in presenza di un effetto sinergico quando le attività osservate E_{oss} per le composizioni sono superiori a quelle attese E_{att} ed E_{add}.

Dall'esame dei risultati è evidente il notevole incremento di attività fungicida ottenuto per le composizioni **C1** e **C2** rispetto alle attività attese.

Tabella. Attività preventiva (7 giorni) in serra contro *Plasmopara viticola* su vite

Formulato	**Dose in Cu (ppm)**	**E_{oss}**	**E_{att}**	**E_{add}**
I-1/WP	10	18	-	-
RIRO-1/WP	20	35	-	-
C1/WP	30	100	46,7	53
I-1/WP	5	12		
RIRO-1/WP	25	42		
C2/WP	30	100	49	54

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1) Composizioni fungicide comprendenti:

A) un salicilato di rame avente la seguente formula molecolare (I):

$$C_7H_4O_3Cu\cdot(H_2O)_n \qquad (I)$$

dove n rappresenta un numero compreso tra 0 e 3;

B) idrossido di rame $Cu(OH)_2$ (II);

C) un sale di rame avente la seguente formula (III):

$$3Cu(OH)_2.X(Y)_m \qquad (III)$$

dove:

- X rappresenta lo ione cuprico Cu^{2+} o calcico Ca^{2+};
- Y assume il significato di ione cloruro Cl^- oppure solfato SO_4^{2-};
- m è un numero intero uguale a 1 o 2;

eventualmente in presenza di disperdenti, diluenti, tensioattivi e/o coformulanti, fitosanitariamente accettabili.

2) Composizioni fungicide secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che i composti di formula (I), (II) e (III) sono presenti in rapporti di rame equivalente variabili, rispettivamente, da 0,2:1:0,3 a 2:1:3, preferibilmente da 0,4:1:0,8 a 1,2:1:1,2.

3) Composizioni fungicide secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che il composto di formula (I) presenta n uguale a 1 ed i composti di formula (I), (II) e (III) sono presenti in rapporti di rame equivalente variabili, rispettivamente, da 0,2:1:0,3 a 2:1:3, preferibilmente da 0,4:1:0,8 a 1,2:1:1,2.

4) Composizioni fungicide secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che il composto di formula

(I) presenta n uguale a 1, il composto di formula (III) è rame ossicloruro [$3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$] o solfato di rame tribasico [$3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$] ed i composti di formula (I), (II) e (III) sono presenti in rapporti di rame equivalente variabili, rispettivamente, da 0,2:1:0,3 a 2:1:3, preferibilmente da 0,4:1:0,8 a 1,2:1:1,2.

5) Composizioni fungicide secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 o 2, caratterizzate dal fatto di essere scelte tra:

- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,4:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,6:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,8:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,4:1:1,2;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,8:1:1,2;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1,2:1:0,8;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 2:1:0,3;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,2:1:3;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 0,4:1:1;

- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + solfato di rame tribasico in rapporto rame equivalente 0,4:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + solfato di rame tribasico in rapporto rame equivalente 1:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + solfato di rame tribasico in rapporto rame equivalente 0,7:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + poltiglia bordolese in rapporto rame equivalente 1:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + rame idrossido + ossicloruro cuprocalcico in rapporto rame equivalente 1:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot 2H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1:1:1;
- salicilato di rame $C_7H_4O_3Cu \cdot 3H_2O$ + rame idrossido + rame ossicloruro in rapporto rame equivalente 1:1:1.

6) Formulazioni fitosanitarie comprendenti le composizioni fungicide secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5, e disperdenti, diluenti, tensioattivi e/o coformulanti fitosanitariamente accettabili.

7) Formulazioni fitosanitarie secondo la rivendicazione 6, caratterizzate dal fatto di essere polveri bagnabili, granuli, granuli disperdibili in acqua oppure sospensioni concentrate.

8) Formulazioni fitosanitarie secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 6 o 7, caratterizzate dal fatto di contenere additivi speciali quali anticongelanti oppure

agenti adesivanti.

9) Formulazioni fitosanitarie secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6 a 8, caratterizzate dal fatto che il contenuto percentuale di rame metallo equivalente proveniente dalla miscela ternaria dei sali rameici di formula (I), (II) e (III) può variare dal 3% al 50%, preferibilmente dal 10% al 35%.

10) Uso di composizioni fungicide comprendenti:

A) un salicilato di rame avente la seguente formula molecolare (I):

$$C_7H_4O_3Cu\cdot(H_2O)_n \qquad (I)$$

dove n rappresenta un numero compreso tra 0 e 3;

B) idrossido di rame $Cu(OH)_2$ (II);

C) un sale di rame avente la seguente formula (III):

$$3Cu(OH)_2.X(Y)_m \qquad (III)$$

dove:

- X rappresenta lo ione cuprico Cu^{2+} o calcico Ca^{2+};
- Y assume il significato di ione cloruro Cl^- oppure solfato SO_4^{2-};
- m è un numero intero uguale a 1 o 2;

eventualmente in presenza di disperdenti, diluenti, tensioattivi e/o coformulanti, fitosanitariamente accettabili, per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole.

11) Uso di composizioni fungicide secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 2 a 5 per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole.

12) Uso di formulazioni fitosanitarie secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6 a 9 per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole.

13) Metodo per il controllo di funghi fitopatogeni in

colture agricole mediante l'applicazione di una composizione fungicida come definita secondo ognuna delle rivendicazioni 1-5.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

1. Fungicide compositions comprising:

A) a copper salicylate having the following molecular formula (I):

$$C_7H_4O_3Cu\cdot(H_2O)_n \qquad (I)$$

wherein n represents an integer between 0 and 3;

B) copper hydroxide $Cu(OH)_2$ (II);

C) a copper salt having the following formula (III):

$$3Cu(OH)_2\cdot X(Y)_m \qquad (III)$$

wherein:

- X represents cupric ion Cu^{2+} or calcium ion Ca^{2+};
- Y means chloride ion Cl^- or sulphate ion SO_4^{2-};
- m is an integer equal to 1 or 2;

possibly in the presence of dispersants, diluents, surfactants and/or co-formulants acceptable from a phytosanitary standpoint.

2. Fungicide compositions according to claim 1, characterized in that the compounds of formulae (I), (II) and (III) exist in equivalent copper ratios ranging from 0.2:1:0.3 to 2:1:3, preferably from 0.4:1:0.8 to 1.2:1:1.2 respectively.

3. Fungicide compositions according to claim 1, characterized in that the compound of formula (I) has n equal to 1 and the compounds of formulae (II) and (III) exist in equivalent copper ratios ranging from 0.2:1:0.3 to 2:1:3, preferably from 0.4:1:0.8 to 1.2:1:1.2, respectively.

4. Fungicide compositions according to claim 1, characterized in that the compound of formula (I) has n equal to 1, the compound of formula (III) is copper oxychloride [$3Cu(OH)_2\cdot CuCl_2$] or tribasic copper sulphate [$3Cu(OH)_2\cdot CuSO_4$] and the compounds of formulae

(I), (II) and (III) exist in equivalent copper ratios ranging from 0.2:1:0.3 to 2:1:3, preferably from 0.4:1:0.8 to 1.2:1:1.2, respectively.

5. Fungicide compositions according to any one of claims 1 or 2, characterized in that they are selected from:

- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 1:1:1;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 0.4:1:1;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 0.6:1:1;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 0.8:1:1;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 0.4:1:1.2;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 0.8:1:1.2;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 1.2:1:0.8;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 2:1:0.3;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 0.2:1:3;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 0.4:1:1;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 1:1:1;
- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide +

tribasic copper sulphate in equivalent copper ratio 0.4:1:1;

- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + tribasic copper sulphate in equivalent copper ratio 1:1:1;

- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + tribasic copper sulphate in equivalent copper ratio 0.7:1:1;

- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + Bordeaux mixture in equivalent copper ratio 1:1:1;

- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + copper hydroxide + cuprocalcic oxychloride in equivalent copper ratio 1:1:1;

- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot 2H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 1:1:1;

- copper salicylate $C_7H_4O_3Cu \cdot 3H_2O$ + copper hydroxide + copper oxychloride in equivalent copper ratio 1:1:1.

6. Phytosanitary formulations comprising the fungicide compositions according to any one of claims 1-5 and dispersants, diluents, surfactants and/or co-formulants acceptable from a phytosanitary standpoint.

7. Phytosanitary formulations according to claim 6, characterized in that they are wettable powders, granules, water-dispersible granules or concentrated suspensions.

8. Phytosanitary formulations according to any one of claims 6 or 7, characterized in that they contain special additives such as antifreeze agents or tackifiers.

9. Phytosanitary formulations according to any one of claims 6-8, characterized in that the equivalent percentage content of copper metal from the ternary

mixture of cupric salts of formulae (I), (II) and (III) can range from 3% to 50%, preferably from 10% to 35%.

10. Use of fungicide compositions comprising:

A) a copper salicylate having the following molecular formula (I):

$$C_7H_4O_3Cu \cdot (H_2O)_n \qquad (I)$$

wherein n represents an integer between 0 and 3;

B) copper hydroxide $Cu(OH)_2$ (II);

C) a copper salt having the following formula (III):

$$3Cu(OH)_2 \cdot X(Y)_m \qquad (III)$$

wherein:

- X represents cupric ion Cu^{2+} or calcium ion Ca^{2+};
- Y means chloride ion Cl^- or sulphate ion SO_4^{2-};
- m is an integer equal to 1 or 2;

possibly in the presence of dispersants, diluents, surfactants and/or co-formulants acceptable from a phytosanitary standpoint, for phytopathogenic fungi control in agricultural crops.

11. Use of fungicide compositions according to any one of claims 2-5 for phytopathogenic fungi control in agricultural crops.

12. Use of fungicide compositions according to any one of claims 6-9 for phytopathogenic fungi control in agricultural crops.

13. Method for phytopathogenic fungi control in agricultural crops by applying a fungicide composition as defined in any of claims 1-5.