

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000021014
Data Deposito	03/08/2021
Data Pubblicazione	03/02/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N	59	20

Titolo

PROCEDIMENTO DI REALIZZAZIONE, METODO D'USO E COMPOSIZIONE ANTIFUNGINA A BASE DI NANO COMPLESSI RAME-TANNINI

PROCEDIMENTO DI REALIZZAZIONE, METODO D'USO E COMPOSIZIONE ANTIFUNGINA A BASE DI NANO COMPLESSI RAME- TANNINI

A nome: Chemia S.p.A.

5 con sede in: Via Statale, 327 – Dosso di Sant'Agostino (Ferrara) Italia

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

La presente invenzione s'inquadra nel settore tecnico concernente il controllo della peronospora e dello oidio mediante nanoparticelle, per il 'delivery' ed il 'targeting' di principi attivi efficaci nel controllo delle fitopatie e/o nella riduzione di stress di natura

10 abiotica. Detta composizione Antifungina è particolarmente indicata per combattere le malattie causate da: Plasmopara viticola, Phytophthora infestans, Bremia latucae, Pseudoperonospora cubensis, Peronospora destructor, Podosphaera xanthii, Golovinomyces fuliginea, Erysiphe polyphaga, Erysiphe oronti, Sphaerotheca fuliginea, Leveillula taurica, Oidium lycopersicum, Erysiphe sp, Botrytis cinerea,

15 Stemphylium Vesicarium, Erwinia Amilovora Ecarotonova, Xantomonas Campestris, Pruni, Citrie Euvesi Catorta, Venturia inaequalis, Venturia Pirina, Antracnosi della vite, Phomopsis sp., Podosphaera leucotricha, Oidium farinosum, Uncinula necator, legno nero su vite e Pseudomonas syringae nella coltivazione dell'actinidia, nelle coltivazioni orticole, frutticole e agricole in generale, nelle piante da orto, da giardino

20 e nei terreni agrari. Detta composizione Antifungina è utilizzabile nel campo dell'agricoltura, l'hobbistica, nelle piante da orto, nei giardini, nei vivai e in generale in qualsiasi luogo in cui possa svilupparsi una malattia delle piante causata da protisti appartenenti non solo al genere Peronospora, ma anche ad altri generi, sia della famiglia Peronosporacee che della famiglia Piziacee e Oidi vari.

25 In particolare, si riferisce a una composizione Antifungina ottenuta formando nano

complessi tra rame e un estratto naturale di castagno a base di tannini idrolizzati ellagici estratti a mezzo acqua.

Sono note molte sostanze e formulati ad azione Antifungina, principalmente a base di sostanze chimiche di sintesi, quali le strobilurine, i ditiocarbammati o semplici sali di rame. I prodotti a base di sostanze chimiche di sintesi sono tossici, pericolosi e inquinanti per l'ambiente; i prodotti a base di sali di rame hanno lo svantaggio di apportare grandi quantitativi di rame metallico inquinante nel terreno; inoltre possono causare, alle consuete dosi di uso, "bruciature" e fitotossicità nelle piante trattate.

Lo scopo principale della presente invenzione è di proporre una composizione Antifungina a base di nano complessi formati da rame e tannini vegetali estratti a mezzo acqua con un'alta efficienza agronomica dovuta alle dimensioni nanometriche dei principi attivi. Questo permette un'efficace cura delle colture utilizzando quantitativi di rame molto bassi rispetto ai prodotti convenzionali. Detto formulato risulta stabile, in formulazione di polvere bagnabile o liquido.

Le caratteristiche dell'invenzione sono nel seguito evidenziate con particolare riferimento agli uniti disegni nei quali:

- la figura 1 illustra la reazione generale per la sintesi di complessi Cu-Tannini nanostrutturati;
- la figura 2 illustra una micrografia con microscopio elettronico a trasmissione (TEM) di nanosheets Cu-tannini. Misure medie dei nanosheets = 150 nm x 50 nm x 10 nm;
- la figura 3 illustra lo Spettro infrarosso (FT-IR) del prodotto essiccato;
- la figura 4 illustra una analisi termogravimetrica (TGA) del prodotto essiccato;
- la figura 5 illustra, su foglie di melo, l'efficacia eradicante al 100% dopo 24 ore dal trattamento contro la ticchiolatura alla dose di 400 g/100 l di acqua. Foglia

prima del trattamento a sinistra e dopo 24 ore dal trattamento a destra;

- la figura 6 illustra, sul Frutto del Melo, l'efficacia eradicante al 100% dopo 24 ore dal trattamento contro la ticchiolatura alla dose di 400 g/100 l di acqua. Frutto prima del trattamento a sinistra e dopo 24 ore dal trattamento a destra.

5 Nel seguito l'invenzione viene esposta anche con riferimento alle figure da 1 a 6.

Per nanotecnologia si intende genericamente la materia in scala nanometrica (un nanometro equivale a 10^{-9} metri). I nanomateriali o nano composti di dimensioni comprese generalmente tra 1 e 100 nm, manifestano nuove proprietà, dette quantum effects, non esibite da sostanze identiche, ma di dimensioni maggiori. Anche il
10 comportamento biologico delle nanoparticelle è fondamentalmente diverso da quello delle particelle di dimensioni maggiori. La ridotta dimensione determina nuove proprietà delle nanoparticelle che sono alla base del loro potenziale quali: l'elevata reattività chimica, dovuta all'aumentata superficie per unità di massa e la possibilità di passare attraverso le membrane cellulari (sia quella esterna che quelle intracellulari).

15 I tannini sono prodotti del metabolismo secondario delle piante e sono formati da molecole idrosolubili di diversi pesi molecolari, essi sono stati classificati per la prima volta da Freudenberg, nel 1922, in correlazione alle loro caratteristiche strutturali:

Tannini idrolizzabili: così definiti perché in presenza di acidi forti a caldo si idrolizzano in glucosio e in acido ellagico o acido gallico. Abbiamo così i gallotannini
20 e gli ellagiotannini. I primi sono estratti dalle galle (*Quercus infectoria* e *Rhus semialata*), dai frutti di sommacco (*Rhus coriaria*) e di tara (*Caesalpinia spinosa*), dalla quercia, dal castagno, dall'abete, dall'acacia e dal Noce. Gli ellagiotannini sono invece presenti nel legno di quercia (*Quercus robur*, *Quercus petraea* e *Quercus alba*), di castagno (*Castanea sativa*) e di mirabolano (*Terminalia chebula*).

25 Tannini condensati: hanno un ridotto potere astringente e sono ulteriormente distinti

- in proantocianidinici e profisetinidinici. I tannini, naturalmente presenti nell'uva (*Vitis vinifera*), sono quelli proantocianidinici, costituiti da diverse molecole di flavonoidi che, se sottoposte a idrolisi acida, liberano antocianine e altri composti insolubili. Sono principalmente presenti nelle bucce e nei vinaccioli dell'uva e quindi si ritrovano nei
- 5 vini rossi. I tannini profisetinidinici sono invece estratti dal legno di quebracho (*Schinopsis lorentzii*) e mimosa (*Acacia mollissima*).
- I termini di seguito utilizzati come sinonimi: matrice tannica e tannini del presente brevetto sono sempre riferiti agli estratti di tannini preferibilmente i Tannini Idrolizzabili, sostanze con alto peso molecolare, principalmente composti da polifenoli
- 10 e acido tannico, solubili in acqua, che possiedono, quale principale prerogativa chimica, la capacità di precipitare le proteine. Preferibilmente, sono un estratto vegetale di *Castanea Sativa Miller* contenente polifenoli della famiglia dei tannini ellagici. In generale l'invenzione prevede la possibilità di utilizzare qualsiasi estratto di tannini.
- 15 Il procedimento estrattivo dei tannini idrolizzabili dalla corteccia della *Castanea Sativa Miller* e in generale dalle piante che li contengono è arte nota e non è oggetto del presente brevetto. I test e le prove chimiche effettuati hanno dimostrato che qualsiasi estratto vegetale contenete tannini e polifenoli ha mostrato efficacia se utilizzato per l'ottenimento della composizione della presente invenzione.
- 20 Il rame utilizzato per la formazione dei nano complessi può essere: Acetato rameico, Aspirinato di rame, Carbonato rameico, Cloruro rameico, Cloruro rameoso, Idrossido carbonato rameico, Idrossido di Rame, Nitrato rameico, Ossicloruro Rameico, Solfato rameico, Solfato rameico pentaidrato, Ossicloruro di Rame, Solfato rameoso, Solfato tribasico Rameico, Ossido di Rameico, Ossido Rameoso; preferibilmente Rame
- 25 solfato pentaidrato (solfato rameico pentaidrato).

Il reagente basico per la reazione di nano-complessazione può essere una base "forte" inorganica tra cui: idrossido di sodio (NaOH), idrossido di potassio (KOH), idrossido di calcio (Ca(OH)₂), idrossido di bario (Ba(OH)₂), idrossido di litio (LiOH), idrossido di magnesio (Mg(OH)₂); una base debole tra cui: ammoniaca (NH₃), ammine
5 (composti organici di formula generale R-NH₂); preferibilmente idrossido di Potassio (KOH) ad una concentrazione tra lo 0,01% e il 90%, preferibilmente al 23,02% p/p (5 Molare).

Questi particolari formulati a base di nano complessi permettono ai principi attivi, rame e tannini vegetali, di essere prontamente attivi, sistemici e, viste le dimensioni
10 nanostrutturate, di agire in maniera sinergica nel combattere le malattie fungine utilizzando dei rapporti di principio attivo estremamente ridotti rispetto alle comuni dosi di Sali di rame e/o miscele di rame con tannini. È noto che dal punto di vista fisiologico ed anatomico, le aperture stomatiche, in seno all'epidermide fogliare, rappresentano una via d'ingresso per i formulati a base di nanoparticelle, pertanto le
15 dimensioni di queste ultime riveste un'importanza fondamentale per la penetrazione stomatica, come ampiamente dimostrato in letteratura. Inoltre, le nanoparticelle metalliche o a base dei loro ossidi traslocano in maniera efficiente all'interno dei tessuti vascolari della pianta. La Direttiva 2009/128/EC del Parlamento e del Consiglio Europeo del 21 ottobre del 2009 regola l'uso sostenibile degli agrofarmaci. In
20 particolare, gli Articoli 12 e 14 del Capitolo IV sanciscono che gli Stati Membri debbano ridurre o addirittura proibire, in determinate zone, l'utilizzo di agrofarmaci convenzionali, favorendo, quanto più possibile, l'uso di tecniche agronomiche volte alla prevenzione delle fitopatie, di presidi fitosanitari a basso impatto e di agenti di biocontrollo, in un'ottica di lotta integrata e agricoltura biologica. La presente
25 composizione si inquadra perfettamente in questa direttiva, in quanto in linea con la

politica europea che richiede fortemente la limitazione del rame utilizzato come anticrittogamico in agricoltura biologica (Regolamento di Esecuzione (UE) n° 1981)

Inoltre, la produzione di nanoparticelle metalliche solitamente avviene attraverso una serie di processi chimici e fisici che, tuttavia, sono costosi, laboriosi e non scevri da rischi tossicologici ed ecotossicologici. Pertanto, l'utilizzo, come in questo caso di complessi con sistemi naturali come i tannini rappresenta una valida alternativa alle tecnologie convenzionali attualmente in uso per produrre le nanoparticelle, più sicura per l'uomo e più rispettosa per l'ambiente in quanto i vegetali utilizzati quale fonte di nanomateriali per la produzione di nanoparticelle contenenti i metalli o bio-nanocompositi, sono materie prime provenienti dalla lavorazione ecosostenibile della corteccia dei castagni. L'elevata disponibilità in natura e la caratteristica reattività polifenolica rende i tannini candidati ideali per reazioni di chelazione con cationi metallici di diversa natura. La reazione chimica responsabile della formazione di complessi Cu-tannini è un accoppiamento ossidativo che prevede l'ossidazione delle funzionalità fenoliche presenti nella matrice tannica ai corrispondenti semi-chinoni e chinoni, seguita da accoppiamento e complessazione di Cu^{2+} presente in soluzione (si veda Figura 1).

Questo innovativo prodotto è da utilizzare sulle piante e nei terreni sia nell'uso domestico che civile come composizione Antifungina, antioidica, antiperonosporica, rinverdente, fortificante, nelle piante da orto, dei prati, dei giardini e dei vivai.

Il prodotto Composizione Antifungina della presente invenzione può comprendere un tensioattivo non ionico a scelta tra alchilfenoli poliossietilati, diottilsolfosuccinati, alchilfenoli, monoesteri poliossietilati di sorbitano, sorbitan monoleati, grassi poliossietilati o aril-alchil alcoli, acidi grassi ed esteri degli acidi grassi.

Il prodotto Composizione Antifungina della presente invenzione può comprendere un

emulsionante anionico a scelta tra alchil solfonati, alchil-aril e aril solfati, fosfati, sali amminici di alchil fosfati, solfosuccinati, policarbossilati.

La composizione Antifungina della presente invenzione può comprendere un emulsionante cationico a scelta tra sali di ammonio quaternario e sali di ammina
5 primaria, secondaria e terziaria, emulsionanti anfoteri nelle loro forme zwitterioniche o mono ioniche.

La composizione Antifungina della presente invenzione può comprendere inerti quali sabbie, zeoliti, argille, sepioliti, carbonati, gessi, caolini, farine ottenute per macinazione di cereali o di una qualsiasi parte di piante vegetali.

10 La composizione Antifungina della presente invenzione può comprendere altri prodotti quali estratti di alghe e alginati, estratti di amminoacidi fondamentali in forma L, R, o racemica; peptidi di origine animale o vegetale, acidi umici, acidi fulvici, estratti da leonardite; molecole quali: acido N-acetil-L-tiazolidin-4-carbossilico, macro nutrienti e/o micro elementi, quali: Azoto, Potassio, Fosforo, Calcio, Magnesio,
15 Sodio e Zolfo, Ferro, Manganese, Zinco, Alluminio, Boro, Cromo, Cobalto, Iodio e Molibdeno, in una qualsiasi forma chimica, da soli o in combinazione tra loro e in quantità variabili e idonee al particolare bisogno della pianta, della coltura o del terreno.

Per migliorare la stabilità chimica del formulato la Composizione Antifungina
20 comprende o può comprendere agenti acidificanti, regolatori di pH, agenti antiossidanti, agenti battericidi, agenti anti fermentativi o similari, agenti addensanti o modificatori di viscosità.

ESEMPI

Secondo una formulazione (F1), la Composizione Antifungina della presente
25 invenzione comprende i componenti come mostrato in tabella 1. La quantità di ciascun

componente è espressa in percentuale peso/peso:

<u>n°</u>	<u>Tabella 1</u> Componente	Quantità in % peso/peso
1	ESTRATTO DI TANNINI (<i>Castanea Sativa Miller</i> contenente polifenoli della famiglia dei tannini ellagici) <i>Caratteristiche:</i> <i>Contenuto in tannino ellagico su sostanza secca Minimo 75 %</i> <i>Umidità Massima 8 %</i> <i>pH (sol.10 %) 3,20 – 3,80</i> <i>Ceneri Max. 1,80 %</i>	0,49 %
2	Rame (II) Solfato Pentaidrato $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (<i>Numero CAS 7758-99-8</i>)	11,95 %
3	Idrossido di potassio Soluzione 5 Molare KOH 5M (<i>Numero CAS 1310-58-3</i>)	19,15 %
4	Acqua demineralizzata H_2O (<i>Numero CAS 7732-18-5</i>)	68,41 %

Per la preparazione di 100 kg di questa prima formulazione si eseguono le seguenti operazioni:

- Pesare 11,95 Kg di rame solfato pentaidrato (2) e 0,49 Kg di estratto di tannini in polvere (1) e riporli in un reattore con capienza pari ad almeno 150 L.
- Il sistema di reazione deve poter essere riscaldato mediante camicia riscaldante ad acqua calda o vapore e mantenuto a temperatura controllata. Inoltre, il contenuto deve poter essere posto in agitazione.
- Alla miscela di polveri aggiungere 68,4 Kg d'acqua demineralizzata (4). Porre in

agitazione i componenti, al fine di favorirne la solubilizzazione in acqua. Effettuare un'aggiunta graduale di 19,14 Kg di KOH 5M (3) necessaria per portare il sistema al pH ottimale di reazione pari a 7,4. Si controlla il pH durante la somministrazione della base e si pone attenzione attorno a pH 6, procedendo molto lentamente, in quanto il sistema vira rapidamente a pH basico con una minima aggiunta in eccesso di base.

5

- Raggiunto il pH di 7,4 si imposta la temperatura del reattore a 50°C.
- Si lascia procedere la reazione per tre ore, in agitazione continua, alla temperatura di 50°C. Al termine del tempo indicato, si lascia raffreddare il prodotto finale a

10 temperatura ambiente. Il pH del prodotto finale si attesta ad un valore di circa 6.

Una parte del precipitato che si ricava dopo centrifugazione della soluzione ottenuta che ha un titolo di Rame, espresso come Cu^{++} pari al 3% p/p viene essiccato sottovuoto per tutta la notte a 60°C e viene sottoposto ad analisi di spettroscopia infrarossa (FT-IR) e termogravimetrica (TGA) che confermano l'avvenuta sintesi dei complessi organometallici. Dall'analisi dello spettro (FT-IR) del precipitato (si veda Figura 3), è possibile osservare un caratteristico sdoppiamento e spostamento delle bande diagnostiche di assorbimento rispetto allo spettro della matrice tannica di partenza, indice dell'avvenuta reazione tra i gruppi idrossilici del tannino ed il metallo. In particolare, è evidente lo spostamento e lo sdoppiamento a frequenze più basse, intorno

15 ai 1100 cm^{-1} , della banda di stretching C-OH dell'anello aromatico, a seguito della formazione del complesso. Analogamente, lo stesso fenomeno è evidente nei picchi corrispondenti allo stretching O-H nella zona 3200-3600 cm^{-1} . Inoltre, a seguito della complessazione, i picchi nella zona tra 1700 e 1300 diminuiscono d'intensità e tendono a spostarsi a frequenze più basse.

20

25 L'analisi termogravimetrica (TGA) del prodotto essiccato (si veda Figura 4) conferma

- la copresenza di una componente organica composta principalmente da derivati tannici e di una componente metallica, derivante dal metallo complessato. Seguendo il profilo termico di analisi è evidente come, in seguito ad una minima perdita di peso attribuibile ad acqua residua ($T < 160^{\circ}\text{C}$), si osservi una graduale perdita di peso (in due stadi
- 5 successivi, $T < 550^{\circ}\text{C}$, attribuibile alla componente organica e $T < 900^{\circ}\text{C}$ attribuibile a ioni solfato residui), sino al raggiungimento di un residuo fisso, inorganico, a temperature superiori ai 900°C , corrispondente al rame. Dal confronto delle masse percentuali dei residui organici e inorganici è infine possibile risalire al rapporto tra queste due componenti all'interno del campione (ca. 5:1 inorganico:organico).
- 10 Per la dimostrazione del fatto che i complessi organometallici ottenuti siano nano composti si è proceduto ad effettuare un'indagine morfologica mediante analisi TEM (microscopio elettrico a trasmissione) che ha rivelato la natura nanometrica del preparato, consistente in “nanosheets”, ossia piccoli foglietti dalle dimensioni medie di $150\text{ nm} \times 50\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ (si veda Figura 2).
- 15 La sospensione di nanoparticelle formate da rame e tannini ottenuta (F1), previa diluizione ulteriore in acqua alla dose di 400g ogni 100 litri di acqua, si spruzza sulle foglie e su ogni parte della pianta infestata mediante i normali atomizzatori professionali o per hobbistica. L'impiego può essere fatto sia preventivamente (prima dell'infezione del fungo) sia in presenza della muffa causata dal parassita.
- 20 ESEMPIO 2
- In una seconda formulazione (F2) la Composizione Antifungina differisce da quella della prima formulazione (F1) in quanto la sospensione ottenuta con lo stesso procedimento (F1) viene poi totalmente centrifugata ed essiccata per ottenere una polvere fine più concentrata. Il procedimento per ottenere la seconda formulazione
- 25 (F2) della Composizione Antifungina è quindi il medesimo descritto per la

composizione (F1); una volta ottenuta la sospensione con concentrazione di ioni Cu^{++} pari al 3% si procede con la centrifugazione e successiva essiccazione a 60 °C fino ad ottenere un prodotto con un contenuto di umidità inferiore al 2%. Il formulato così ottenuto ha un contenuto espresso in Cu^{++} pari al 16,5%. Il prodotto in polvere viene quindi addizionato di agenti stabilizzanti e bagnanti per renderlo più performante dal punto di vista agronomico e stabile come formulazione. La tabella 2 riporta il formulato dell'esempio 2:

<u>n°</u>	<u>Tabella 2</u> Componente	Quantità in % peso/peso
1	Polvere NANO Cu-Tannini al 16,5% in Cu^{++} ottenuta mediante procedimento (F1)	60,5 %
2	Silice sintetica amorfa di precipitazione (Numero CAS 112926-00-8) Agente anti impaccante	2,0 %
3	Acido benzensolfonico, idrossi-, polimero con fenolo e urea, sale sodico (Numero CAS 102980-04-1) Agente disperdente	2,5 %
4	Diottil solfosuccinato di sodio in polvere (Num. CAS 577-11-7) Agente bagnante adesivante.	5,0 %
5	Acido Citrico (Numero CAS 77-92-9) Agente acidificante – regolatore di pH	1,0 %
6	Zeolite naturale ultrafine (Numero CAS 1318-02-1) Supporto inerte	30,0 %

Il formulato finale ottenuto miscelando accuratamente le polveri seguendo l'ordine di aggiunta della tabella 2, avente un titolo espresso in Cu^{++} pari al 10,0% si spruzza, dopo diluizione in acqua alla dose di 150 g ogni 100 litri di acqua sulle foglie e su ogni

parte della pianta infestata mediante i normali atomizzatori professionali o per hobbistica. L'impiego può essere fatto sia preventivamente (prima dell'infezione del fungo) sia in presenza della muffa causata dal parassita.

ESEMPIO 3

- 5 In una terza formulazione (F3) la Composizione Antifungina differisce da quello della seconda formulazione (F2) in quanto in forma liquida e comprende i componenti come mostrato in tabella 3. La quantità di ciascun componente è espressa in percentuale peso/peso:

<u>n°</u>	<u>Tabella 3</u> Componente	Quantità in % peso/peso
1	Acqua demineralizzata <i>H₂O (Numero CAS 7732-18-5)</i>	37,75 %
2	Polvere NANO Cu-Tannini al 16,5% in Cu ⁺⁺ ottenuta mediante procedimento (F1)	60,8 %
3	Chitosano <i>(Numero CAS 9012-76-4)</i>	0,2 %
4	Copolimero a blocchi di ossido di polialchilene <i>(Numero CAS n.d.)</i> emulsionate, bagnante e disperdente non ionico	1 %
5	Xanthan gum <i>(Numero CAS 11138-66-2)</i> Agente addensante, modificatore di viscosità	0,25 %

- Il procedimento per ottenere la seconda formulazione (F3) della Composizione Antifungina è il seguente:

- Miscelare accuratamente i componenti inserendoli nell'ordine riportato in tabella

mediante un apposito miscelatore per liquidi, a temperatura ambiente e velocità costante di 100 – 120 rpm, fino a quando non si ottiene una miscela omogenea e viscosa (dopo circa 2 ore).

Il formulato finale così ottenuto ha un titolo espresso in Cu^{++} pari al 10,0%.

5 Per la preparazione all'utilizzo di questa prima formulazione si eseguono le seguenti operazioni:

- Disciogliere in acqua mediante agitazione il prodotto alla dose di 150 grammi/ettolitro a seconda dell'intensità dell'infezione.

- La miscela così ottenuta si spruzza sulle foglie e su ogni parte della pianta infestata
10 mediante i normali atomizzatori professionali o per hobbistica. L'impiego può essere fatto sia preventivamente (prima dell'infezione del fungo) sia in presenza della muffa causata dal parassita.

L'utilizzo delle formulazioni (F1), (F2) e (F3) della presente invenzione può essere fatta disperdendole in acqua o in solvente organico per ottenere: nel primo caso una
15 sospensione in acqua; nel secondo caso una sospensione in solvente organico che può essere un alcool, una nafta, un olio vegetale, un olio minerale. In entrambe i casi poi può essere spruzzata sulle foglie e su ogni parte della pianta infestata mediante i normali atomizzatori professionali o per hobbistica.

Le formulazioni (F2) e (F3) della presente invenzione sono state testate mediante gli
20 ufficiali test di controllo secondo il Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides.

I test eseguiti sono stati i seguenti: test del contenuto dell'ingrediente attivo (rame), test del contenuto di umidità (per F2) mediante analisi della perdita del peso in stufa a 54°C, setacciatura test della disperdibilità in acqua dura, test della sospensività e test
25 di invecchiamento accelerato a caldo e a freddo.

I risultati positivi dei test sopraelencati hanno dimostrato la stabilità dei formulati F2 e F3.

Il prodotto della presente invenzione è stato inoltre testato su vite, cucurbitaceae, solanaceae, pomaceae, drupacee, actinidia, frutta a guscio, piccoli frutti, olivo, rose, tappeto erboso, su piante di lattughe e simili per comprovarne la stupefacente efficacia preventiva e soprattutto curativa contro la ticchiolatura e l'oidio.

I risultati sono molto sorprendenti, in quanto: il prodotto manifesta una spiccata attività preventiva, in quanto le colture trattate prima della manifestazione delle malattie fungine non hanno manifestato i caratteristici sintomi delle malattie stesse.

10 Mentre, su colture attaccate dalle avversità dopo solamente 24 ore dal trattamento il prodotto manifesta una straordinaria attività curativa ed eradicante che corrisponde al totale e completo disseccamento del fungo, ottenendo un effetto positivo del 100% in tutte le piante trattate.

Prima prova sperimentale

15 Il composto ottenuto dall'esempio (F1) è stato provato contro ticchiolatura su melo in pieno campo e confrontato con altri trattamenti eseguiti in parallelo sulla stessa patologia attraverso una serie di prove condotte dal mese di maggio 2021 in un'azienda agricola nel Nord Italia.

La soluzione contenente il fungicida è stata applicata utilizzando una motopompa a scoppio con serbatoio di capacità di 25 litri operante a una pressione di 3 bar con ugelli conici e distribuendo un volume di acqua equivalente a circa 1000 litri di soluzione per ettaro.

La seguente tabella 4 riporta il confronto fra il fungicida secondo (F1) con diluizione pari a 400g/100 litri di acqua e due formulati ad azione fungicida reperibili in commercio a base di zolfo 80% (prodotto disponibile in commercio con il nome di

25

SULFUR 80 WP) diluito a 400 g/hl e Dodina 500 g/l (prodotto disponibile in commercio con il nome di SYLLIT 544 SC) diluito a 125 g/hl.

Tabella 4	1° Tratt.	2° Tratt.	3°	Efficacia %	
Melo, pieno campo	Prefioritura	Allegagione	Trattamento		
			Ingrossament o frutti		
Ticchiolatura (<i>venturia inaequalis</i>)	% frutti e foglie infettati	% frutti e foglie infettati	% frutti e foglie infettati	2° tratt.	3° tratt.
Riferimento non trattato	0,00	10,3	33,4	/	/
Fungicida F1	0,00	2,3	0,7	77,6 %	97,9 %
SULFUR 80 WP	0,00	4,1	0,7	60,2 %	97,9 %
SYLLIT 544 SC	0,00	6,5	3,9	62,1 %	88,3 %

Durante le prove sono state monitorate le condizioni climatiche che sono risultate essere in accordo con le medie stagionali. I dati rilevati hanno dimostrato, per il
5 formulato F1 della presente invenzione un'efficacia superiore ai convenzionali fungicidi di sintesi (si vedano Figure 5 e 6), infatti sia sulle foglie che sui frutti di Melo, si è verificata una efficacia eradicante al 100% dopo 24 ore dal trattamento contro la ticchiolatura alla dose di 400 g diluiti in 100 l di acqua.

Seconda prova sperimentale

10 Il fungicida della seconda formulazione (F2) è stato provato sulla vite in pieno campo per il controllo della peronospora attraverso una serie di prove iniziate nel mese di maggio 2021 in un'azienda agricola nel Nord Italia. La soluzione contenente il fungicida è stata applicata utilizzando una motopompa a scoppio con serbatoio di

capacità di 25 litri operante a una pressione di 3 bar con ugelli conici e distribuendo un volume di acqua equivalente a circa 500 litri di soluzione per ettaro.

La seguente tabella 2 riporta il confronto fra il fungicida secondo la seconda formulazione (F2), con diluizione pari a 150g/100 l di acqua, e due formulati ad azione fungicida reperibili in commercio a base di Cymoxanil al 45% (prodotto disponibile in commercio con il nome di XANILO 45 WG) diluito a 60 g/hl. e Rame ossicloruro (prodotto disponibile in commercio con il nome di RAMIN 30 DF) diluito a 350 g/hl. Sono stati eseguiti in questa seconda prova, come da prassi per il controllo della peronospora, un totale di dodici trattamenti a partire dallo stadio vegetativo dei tralci lunghi 10 cm. Il primo trattamento è stato eseguito a metà del mese di maggio 2021, l'ultimo a metà del mese di luglio 2021.

Tabella 5	1°Trattamento	6°Trattamento	12°Trattamento	Efficacia %	
Vite, pieno campo	Tralci di 10 cm	Accinellatura	Grappolo sviluppato		
Peronospora	% grappoli infettati	% grappoli infettati	% grappoli infettati	6°tratt.	12°tratt.
Campione riferimento	0,00	22,4	100	/	/
Fungicida F2	0,00	1,9	8,4	91,5%	91,6%
RAMIN 30 DF	0,00	2,2	9,0	90,2%	91,0%
XANILO 45 WG	0,00	0,8	15,6	96,4%	84,4 %

Come evidenziato nella tabella 5 si nota che il fungicida secondo la seconda formulazione (F2) ha mostrato risultati ottimi a controllare il parassita e un'efficacia superiore ai convenzionali fungicidi chimici. Da notare infatti come l'azione sinergica del formulato F2 dia risultati di controllo della peronospora di gran lunga superiori

rispetto ad un formulato a base di solo Cymoxanil.

Le prove sperimentali riportate nelle tabelle sopra mostrano che il fungicida della presente invenzione presenta un'efficacia sempre paragonabile o superiore a quella dei convenzionali fungicidi di sintesi, con il vantaggio di essere impiegato a dosi di
5 principio attivo molto ridotte.

Il prodotto della presente invenzione, nelle formulazioni F2 e F3, è stato inoltre testato, oltre che su vite, anche su cucurbitaceae, solanaceae, rose, tappeto erboso, su piante di lattughe e simili per comprovarne la stupefacente efficacia preventiva e curativa come antiperonosporico, ottenendo sorprendentemente anche ottimi risultati come
10 antioidico.

Sorprendentemente la combinazione di caratteristiche della composizione fornisce un effetto di crescita vegetale ovvero di incremento di resa inaspettatamente molto superiore a quelli forniti dalla stessa coltura non trattata. Infatti, la combinazione di caratteristiche della composizione fornisce un effetto di crescita vegetale ovvero di
15 incremento di resa inaspettatamente superiore a quelli forniti dalla stessa coltura non trattata, anche in assenza di patologia fungina.

Il prodotto oggetto della presente invenzione può essere quindi vantaggiosamente utilizzato in ogni parte della pianta per aumentarne il vigore e lo sviluppo di foglie e frutti, cioè in tutte le parti fisiche di essa, comprese le sementi, piantine, fiori, alberelli,
20 radici, tuberi, gambi, steli, in agricoltura, frutticoltura, viticoltura, orticoltura, selvicoltura, acquacoltura, in pieno campo e in serra, vivaismo, giardinaggio e hobbistica. Questo dovuto al fatto che i complessi rame-tannini nanostrutturati producono un effetto ottimizzato per quanto riguarda la nutrizione e biostimolazione vegetale, che permette alla pianta di utilizzare l'apporto organico (tannini) e inorganico
25 (rame) per sviluppare al meglio tutti gli apparati della stessa: radici, fusto, foglie, fiori

e frutti.

In sintesi, l'invenzione prevede un procedimento per ottenere una composizione antifungina avente un'azione almeno antiperonosporica e antioidica a base di nanocomposti. Tale procedimento prevede di utilizzare estratti di tannini e prevede una
5 reazione di ossidazione delle funzionalità fenoliche presenti nella matrice tannica di detti estratti tannici ai corrispondenti semi-chinoni e chinoni, seguita da accoppiamento e complessazione di Cu^{2+} ottenuta mediante le seguenti fasi:

- dissolvere in acqua gli estratti di tannini ed un sale di rame per avere il componente rameico in forma ionica (Cu^{2+});
 - 10 - dopo detta dissoluzione, regolare il valore di pH della soluzione, con un composto basico, portando tale valore in un range compreso tra 6 e 8 ($6 \leq \text{pH} \leq 8$);
 - dopo detta regolazione del pH, regolare la temperatura di reazione ad un valore compreso tra i 25°C e i 75°C ($25 \leq ^\circ\text{C} \leq 75$) per un tempo compreso tra 1 minuto e 24 ore.
- 15 Il procedimento prevede che la matrice tannica sia di origine naturale, appartenga alla famiglia dei polifenoli. Detta matrice tannica è estratta da almeno uno tra: radici, rizomi, cortecce, bacche, frutti, foglie e fiori di qualsiasi specie vegetale e piante; oppure dal legno o dai baccelli del Castagno, dall'Abete, dall'Acacia o dal Noce, dal Quebracho o dalla Quercia.
- 20 Il procedimento prevede di utilizzare il rame metallico per la formazione dei nano complessi solubilizzando almeno uno tra i seguenti composti: Acetato rameico, Aspirinato di rame, Carbonato rameico, Cloruro rameico, Cloruro rameoso, Idrossido carbonato rameico, Idrossido di Rame, Nitrato rameico, Ossicloruro Rameico, Solfato rameico, Solfato rameico pentaidrato, Ossicloruro di Rame, Solfato rameoso, Solfato
- 25 tribasico Rameico, Ossido di Rameico, Ossido Rameoso; preferibilmente Rame

solfato pentaidrato (solfato rameico pentaidrato).

Il procedimento include le fasi di regolare il pH di reazione ad un valore di circa 7,4 e, per ottenere tale valore di pH, di utilizzare una base "forte" inorganica consistente in almeno uno tra: idrossido di sodio (NaOH), idrossido di potassio (KOH), idrossido di
5 calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), idrossido di bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), idrossido di litio (LiOH), idrossido di magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) oppure una base debole consistente in almeno uno tra: ammoniaca (NH_3), ammine (composti organici di formula generale R-NH_2).

Il procedimento, più specificatamente e preferibilmente, prevede di regolare il pH ad un valore di circa 7,4 tramite l'uso di idrossido di Potassio (KOH) ad una
10 concentrazione tra lo 0,01% e il 90%, preferibilmente 5M (23,02%).

Il procedimento prevede anche di regolare detta temperatura di reazione a circa 50°C durante il tempo di reazione di circa 3 ore.

L'invenzione comprende anche la composizione antifungina antiperonosporica e antioidica ottenuta, ad esempio, secondo il procedimento sopra esposto.

15 La Composizione è a base di nano complessi rame-tannini ed è in forma di polvere o liquida, disciolta in acqua o dispersa in almeno un solvente organico scelto tra un alcool, una nafta, un olio vegetale, un olio minerale.

La composizione può comprendere inoltre almeno uno tra: inerti e/o altri adsorbenti quali zeoliti, sabbie, argille, sepioliti, carbonati, alginati di sodio, potassio e ammonio,
20 gessi, caolini, farine di diatomee, farine di ostriche o di conchiglie di molluschi, talco, ossidi di titanio, silicati di alluminio, mica, litopone, biacca, amidi, nero fumo, carbone vegetale o minerale, urea, urea formaldeide, zuccheri, polimeri di cellulosa, celiti, farine ottenute per macinazione di cereali o di una qualsiasi parte di vegetali. La composizione può anche comprendere almeno uno tra erbicidi, fungicidi, insetticidi,
25 acaricidi, nematocidi, biostimolanti naturali o di sintesi chimica e/o può comprendere

- almeno uno tra: estratti di alghe e alginati, estratti di amminoacidi fondamentali in forma levogira L o destrogira R o racemica, acido N-acetil-L-tiazolidin-4-carbossilico, peptidi di origine animale o vegetale, acidi umici, acidi fulvici, estratti da leonardite, chitosano, chitosano cloridrato, macro nutrienti e/o micro elementi, quali: Azoto,
- 5 Potassio, Fosforo, Calcio, Magnesio, Sodio e Zolfo, Ferro, Manganese, Zinco, Alluminio, Boro, Cromo, Cobalto, Iodio e Molibdeno, in una qualsiasi forma chimica, da soli o in combinazione tra loro e in quantità variabili e idonee al particolare bisogno della pianta, della coltura o del terreno.
- Inoltre, la composizione può comprendere almeno uno tra:
- 10 Tensioattivi non ionici quale alchilfenoli, poliossietilati, diottilsolfosuccinati, alchilfenoli, monoesteri, poliossietilati di sorbitano, sorbitan monoleati, grassi poliossietilati o aril-alchil alcoli, acidi grassi ed esteri degli acidi grassi; emulsionanti anionici qualie alchil solfonati, alchil-aril e aril solfati, fosfati, sali amminici di alchil fosfati, solfosuccinati, policarbossilati;
- 15 emulsionanti cationici quali sali di ammonio quaternario e sali di ammina primaria, secondaria e terziaria, emulsionanti anfoteri nelle loro forme zwitterioniche o mono ioniche agenti acidificanti, regolatori di pH, antiossidanti, battericidi, antifermentativi, agenti addensanti o modificatori di viscosità e qualsiasi altro composto che assicuri la stabilità chimica e fisica del formulato. L'invenzione comprende anche il metodo di
- 20 lotta contro oidi e peronosspore basato sulla composizione sopra descritta. Tale metodo prevede di aspergere la composizione a base di nano complessi rame-tannini su qualsiasi parte delle piante in colture agricole, vivaistiche, orticole, floreali e simili infestate da almeno uno di questi due ultimi patogeni utilizzandola previa diluizione in acqua in concentrazione dallo 0,01% all' 80%. Il metodo prevede anche di utilizzare
- 25 la composizione a base di nano complessi rame-tannini come trattamento preventivo

sfruttandone così anche le sue proprietà di rinforzo dei vegetali dovute al suo effetto concimante, biostimolante, fertilizzante, agente fortificante e bioattivante che contribuisce alla resistenza dei vegetali agli attacchi fungini.

RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento per ottenere una composizione antifungina avente un'azione almeno antiperonosporica e antioidica a base di nano-composti caratterizzato dal fatto di utilizzare almeno un sale di rame ed estratti di tannini mediante una
5 reazione che prevede l'ossidazione delle funzionalità fenoliche presenti nella matrice tannica di detti estratti tannici ai corrispondenti semi-chinoni e chinoni, tale reazione prevede inoltre che detta ossidazione sia seguita da accoppiamento e complessazione di Cu^{2+} ove detta reazione è ottenuta mediante le seguenti fasi:
- dissolvere in acqua gli estratti di tannini ed un sale di rame per avere il
10 componente rameico in forma ionica (Cu^{2+});
 - dopo detta dissoluzione, regolare il valore di pH della soluzione, con un composto basico, portando tale valore in un range compreso tra 6 e 8 ($6 \leq \text{pH} \leq 8$);
 - dopo detta regolazione del pH, regolare la temperatura di reazione ad un
15 valore compreso tra i 25°C e i 75°C ($25 \leq ^\circ\text{C} \leq 75$) per un tempo compreso tra 1 minuto e 24 ore;
- ottenendo, al termine di tale tempo, detta composizione antifungina.
- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto di utilizzare estratti di tannini, appartenente alla famiglia dei polifenoli, ove detta matrice
20 tannica è estratta da almeno uno tra: radici, rizomi, cortecce, bacche, frutti, foglie e fiori di qualsiasi specie vegetale e piante; oppure dal legno o dai baccelli del Castagno, dall'Abete, dall'Acacia o dal Noce, dal Quebracho o dalla Quercia.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 1 oppure 2 caratterizzata dal fatto di utilizzare il rame per la formazione dei nano complessi solubilizzando almeno uno
25 tra i seguenti composti: Acetato rameico, Aspirinato di rame, Carbonato rameico,

- Cloruro rameico, Cloruro rameoso, Idrossido carbonato rameico, Idrossido di Rame, Nitrato rameico, Ossicloruro Rameico, Solfato rameico, Solfato rameico pentaidrato, Ossicloruro di Rame, Solfato rameoso, Solfato tribasico Rameico, Ossido di Rameico, Ossido Rameoso; preferibilmente Rame solfato pentaidrato (solfato rameico pentaidrato).
- 5
- 4) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto di regolare il pH di reazione ad un valore di circa 7,4 e, per ottenere tale valore di pH, di utilizzare una base "forte" inorganica consistente in almeno uno tra: idrossido di sodio (NaOH), idrossido di potassio (KOH), idrossido di calcio
- 10 (Ca(OH)₂), idrossido di bario (Ba(OH)₂), idrossido di litio (LiOH), idrossido di magnesio (Mg(OH)₂) oppure una base debole consistente in almeno uno tra: ammoniaca (NH₃), ammine (composti organici di formula generale R-NH₂).
- 5) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto di utilizzare per la regolazione del pH ad un valore di circa 7,4 idrossido di Potassio (KOH) ad una
- 15 concentrazione tra lo 0,01% e il 90%, preferibilmente 5M (23,02%).
- 6) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto di regolare detta temperatura di reazione a circa 50°C durante il tempo di reazione di circa 3 ore.
- 7) Composizione antifungina antiperonosporica e antioidica ottenuta secondo il
- 20 procedimento di una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti caratterizzata dal fatto di essere a base di nano complessi rame-tannini e di essere in forma di polvere o liquida, disciolta in acqua o dispersa in almeno un solvente organico scelto tra un alcool, una nafta, un olio vegetale, un olio minerale.
- 8) Composizione secondo la rivendicazione 7 caratterizzata dal fatto di comprendere
- 25 almeno uno tra inerti e/o altri adsorbenti quali zeoliti, sabbie, argille, sepioliti,

- carbonati, alginati di sodio, potassio e ammonio, gessi, caolini, farine di diatomee, farine di ostriche o di conchiglie di molluschi, talco, ossidi di titanio, silicati di alluminio, mica, litopone, biacca, amidi, nero fumo, carbone vegetale o minerale, urea, urea formaldeide, zuccheri, polimeri di cellulosa, celiti, farine ottenute per macinazione di cereali o di una qualsiasi parte di vegetali e/o di comprendere almeno uno tra erbicidi, fungicidi, insetticidi, acaricidi, nematocidi, biostimolanti naturali o di sintesi chimica.
- 5
- 9) Composizione secondo le rivendicazioni 7 e 8 caratterizzata dal fatto di comprendere almeno uno tra: estratti di alghe e alginati, estratti di amminoacidi fondamentali in forma levogira L o destrogira R o racemica, acido N-acetil-L-tiazolidin-4-carbossilico, peptidi di origine animale o vegetale, acidi umici, acidi fulvici, estratti da leonardite, chitosano, chitosano cloridrato, macro nutrienti e/o micro elementi, quali: Azoto, Potassio, Fosforo, Calcio, Magnesio, Sodio e Zolfo, Ferro, Manganese, Zinco, Alluminio, Boro, Cromo, Cobalto, Iodio e Molibdeno, in una qualsiasi forma chimica, da soli o in combinazione tra loro e in quantità variabili e idonee al particolare bisogno della pianta, della coltura o del terreno.
- 10
- 10) Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 9 caratterizzata dal fatto di comprendere almeno uno tra:
- 15
- I Tensioattivi non ionici quale alchilfenoli, poliossietilati, diottilsolfosuccinati, alchilfenoli, monoesteri, poliossietilati di sorbitano, sorbitan monoleati, grassi poliossietilati o aril-alchil alcoli, acidi grassi ed esteri degli acidi grassi;
- 20
- II emulsionanti anionici qualie alchil solfonati, alchil-aril e aril solfati, fosfati, sali amminici di alchil fosfati, solfosuccinati, policarbossilati;
- III emulsionanti cationici quali sali di ammonio quaternario e sali di ammina primaria, secondaria e terziaria, emulsionanti anfoteri nelle loro forme
- 25

zwitterioniche o mono ioniche agenti acidificanti, regolatori di pH, antiossidanti, battericidi, antifermentativi, agenti addensanti o modificatori di viscosità e qualsiasi altro composto che assicuri la stabilità chimica e fisica del formulato.

- 5 11) Metodo di lotta contro oidii e peronosspore basato sulla composizione di una
qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 10 caratterizzata da fatto di aspergere la
composizione a base di nano complessi rame-tannini su qualsiasi parte delle piante
in colture agricole, vivaistiche, orticole, floreali e simili infestate da almeno uno
di questi due ultimi patogeni utilizzandola previa diluizione in acqua in
10 concentrazione dallo 0,01% all' 80%.
- 12) Metodo secondo la rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto di utilizzare la
composizione a base di nano complessi rame-tannini come trattamento preventivo
sfruttandone anche le sue proprietà di rinforzo dei vegetali dovute al suo effetto
concimante, biostimolante, fertilizzante, agente fortificante e bioattivante.
- 15 Bologna, 04 agosto 2021

Il Mandatario

Ing. Giampaolo Agazzani

(Iscrizione Albo n. 604BM)

(in proprio e per gli altri)

20

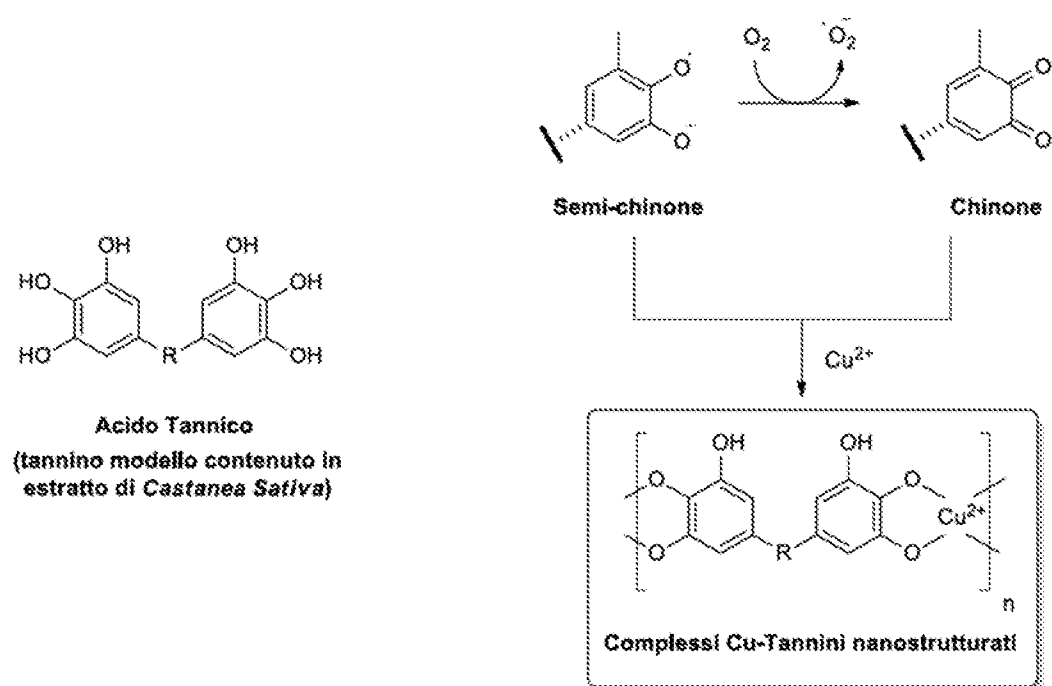


FIG. 1

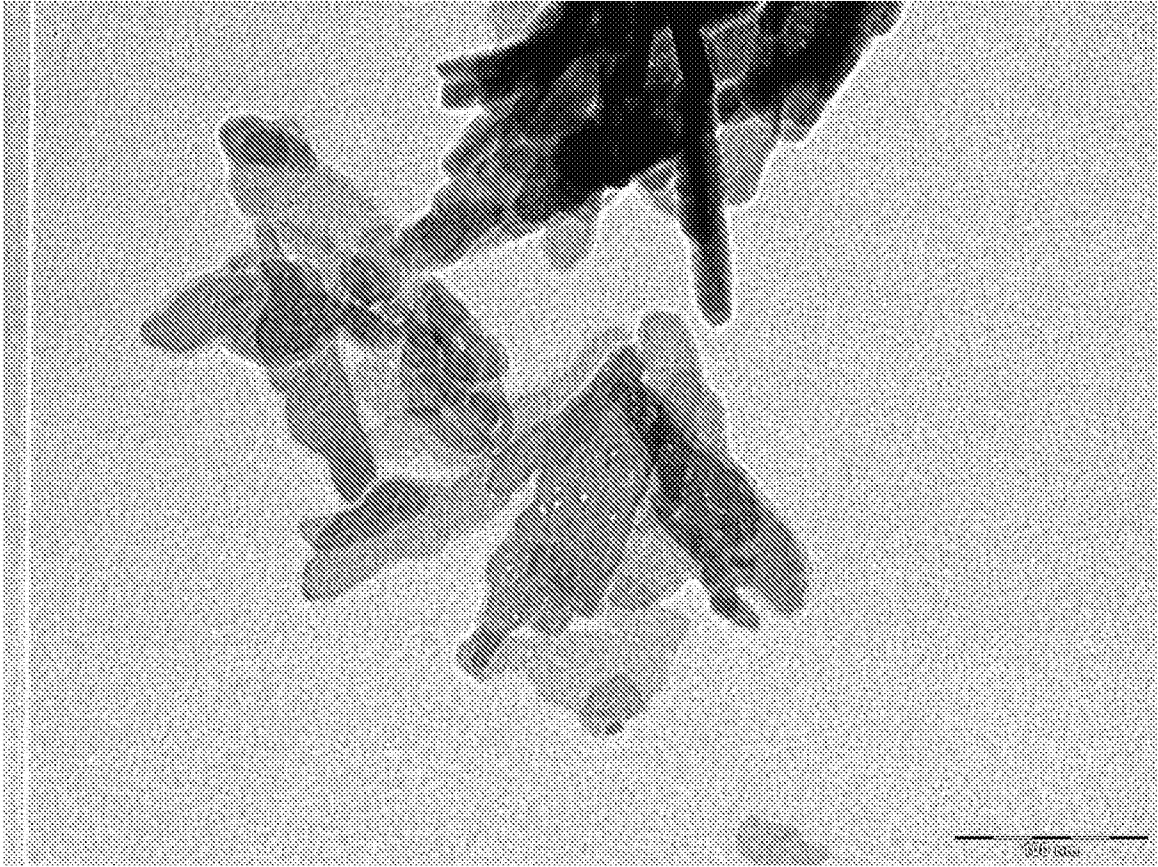


FIG. 2

• FT-IR

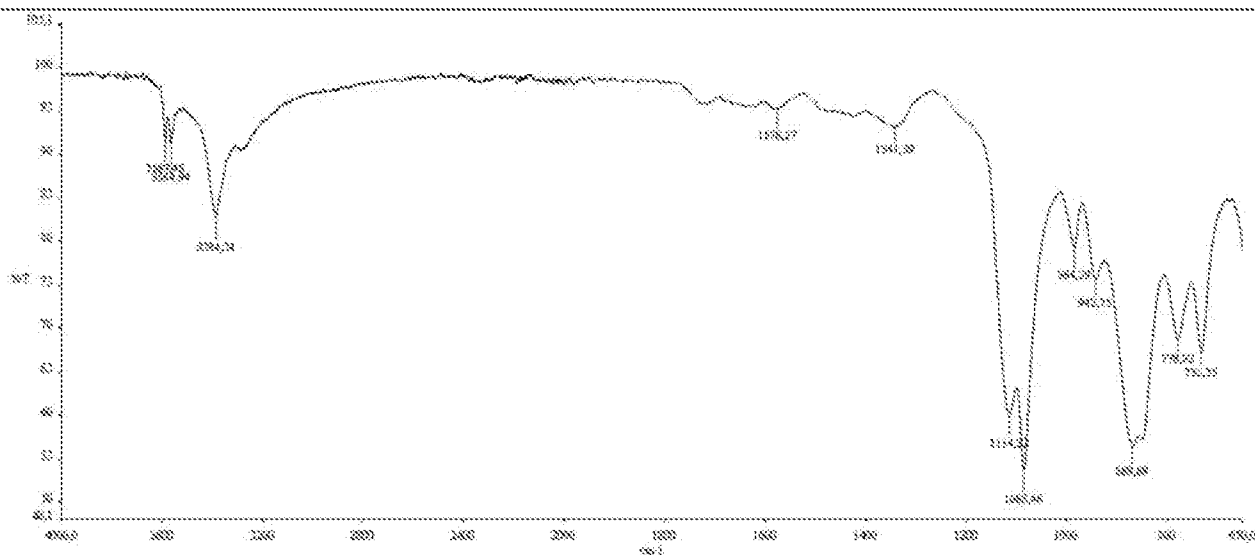


FIG. 3

• TGA

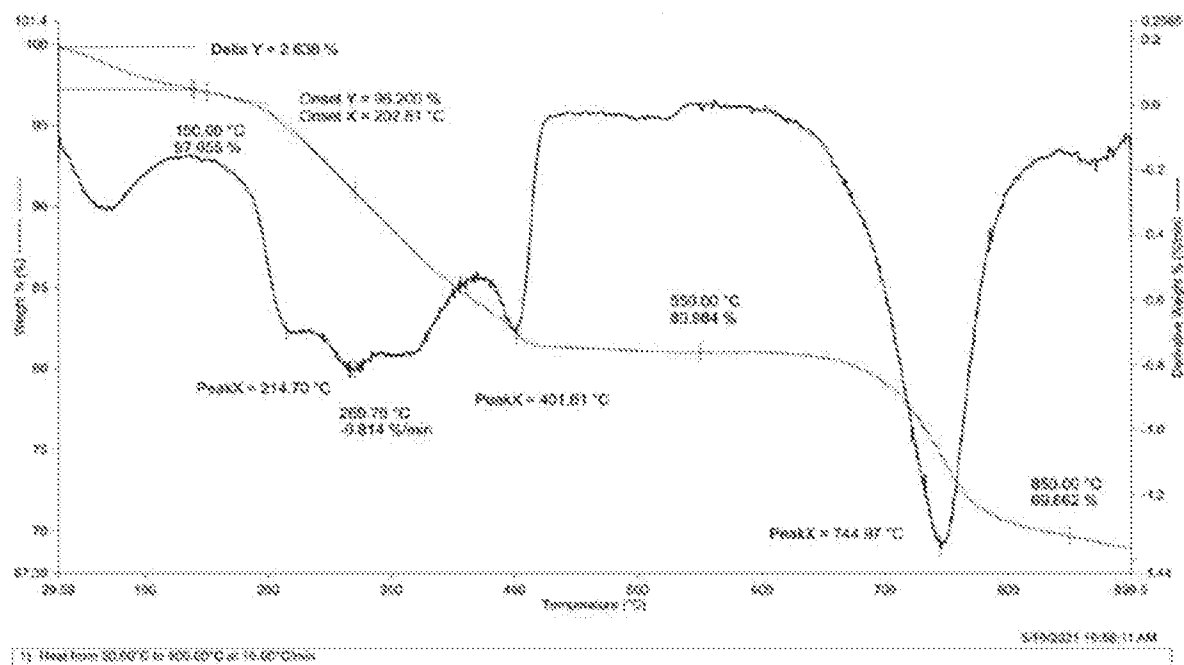


FIG. 4

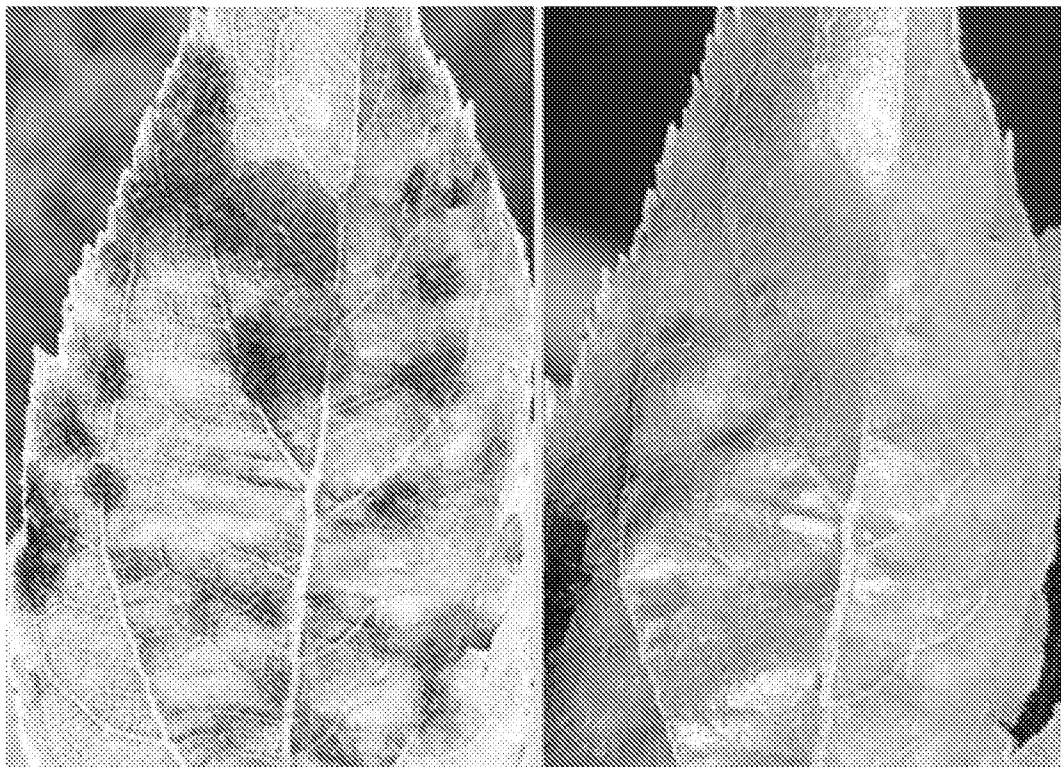


FIG. 5

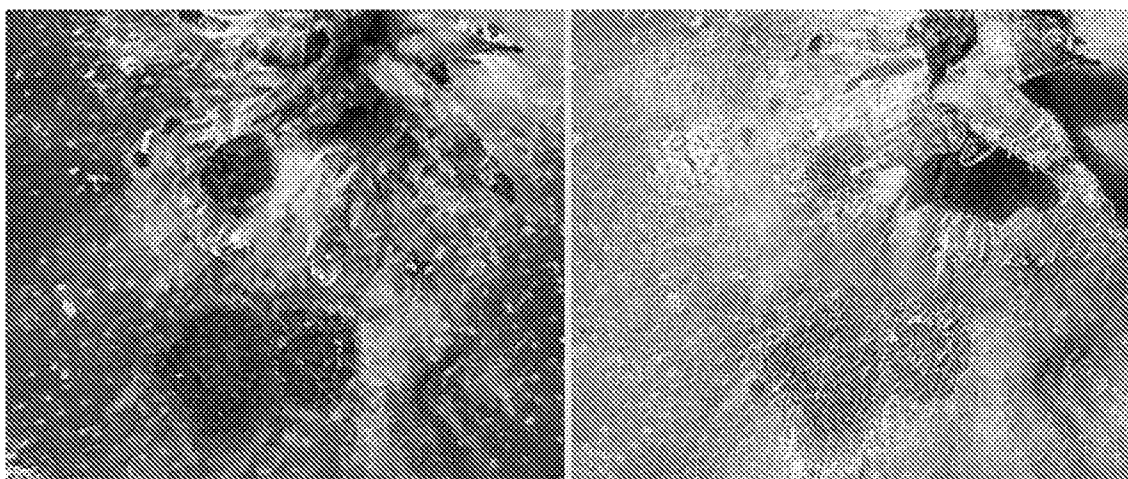


FIG. 6