(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-509671
(P2005-509671A)
(43)公表日　平成17年4月14日(2005.4.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
A01N 37/40	A01N 37/40		4H006
A01N 37/06	A01N 37/06		4H011
A01N 37/34	A01N 37/34	104	
A01N 37/44	A01N 37/44		
A01N 43/32	A01N 43/32		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 26 頁）　最終頁に続く

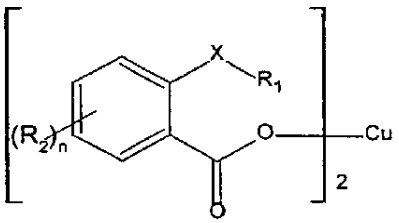
(21)出願番号　特願2003-545609 (P2003-545609)
(86)(22)出願日　平成14年11月18日 (2002.11.18)
(85)翻訳文提出日　平成16年5月18日 (2004.5.18)
(86)国際出願番号　PCT/EP2002/012982
(87)国際公開番号　WO2003/043971
(87)国際公開日　平成15年5月30日 (2003.5.30)
(31)優先権主張番号　MI01A002430
(32)優先日　平成13年11月19日 (2001.11.19)
(33)優先権主張国　イタリア(IT)

(71)出願人　594119472
イサグロ　ソシエタ　ペル　アチオニ
イタリア　ミラン　ヴィア　フェリーチェ　カサティ　２０
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤
(74)代理人　100093300
弁理士　浅井　賢治
(74)代理人　100114007
弁理士　平山　孝二

最終頁に続く

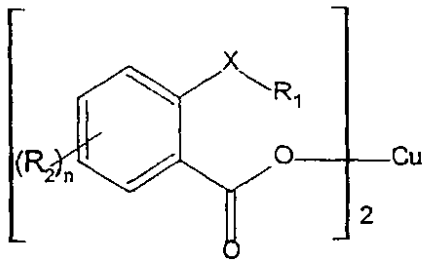
(54)【発明の名称】第二銅塩に基づく組成物、第二銅塩及び植物病原体を制御するためのその使用

(57)【要約】
式(I)を有する１種以上のサリチル酸誘導体の塩と、式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない少なくとも1種の殺真菌化合物とを、あらゆるモル比で含む殺真菌組成物が記載される。



(I)

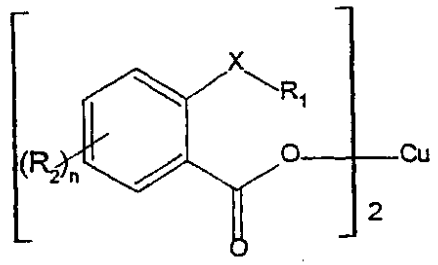
【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式(I):
【化１】



(I)

（式中、R_1はH、又はCO-R′アシル基であり；
R_2は、nが2である場合、同じか又は異なり、水素、適宜フッ素、塩素、臭素又はヨウ素より選ばれるハロゲン；C_1-C_9アルキル基；C_1-C_9ハロアルキル基；C_1-C_9アルコキシル基；C_1-C_9ハロアルコキシル基；C_1-C_9チオアルキル基；C_1-C_9ハロチオアルキル基；C_3-C_9シクロアルキル基；C_2-C_{10}カルボアルコキシル基；シアノ基；フェニル基；ヒドロキシル基であり；
R′は水素；C_1-C_9アルキル基；C_1-C_9ハロアルキル基；C_1-C_9アルコキシル基；C_1-C_9ハロアルコキシル基；C_2-C_{10}カルボアルコキシル基；フェニル基であり；
nは0～2の範囲にある数であり；
Xは酸素原子、窒素原子又はイオウ原子である。）
を有する1種以上のサリチル酸誘導体の塩と、式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない少なくとも1種の殺真菌化合物とを、あらゆるモル比で含む殺真菌組成物。
【請求項２】
式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない殺真菌化合物が、エルゴステロール生合成阻害剤、ミトコンドリア呼吸阻害剤、アシルアニリン、抗べと病浸透性殺真菌剤、殺真菌活性を有するジペプチド、抗べと病細胞向性殺真菌剤、接触殺真菌剤、第二銅殺真菌剤、メラニン生合成阻害殺真菌剤より選ばれることを特徴とする、請求項1記載の組成物。
【請求項３】
式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない殺真菌化合物が、テトラコナゾール、ジフェノコナゾール、マイクロブタニル、フルシラゾール、エポキシコナゾール、フェンプロピモルフ、フェンプロピジン、アゾキシストロビン、クレソキシムメチル、トリフロキシストロビン、メタラキシル、ベナラキシルのラセミ体又は光学活性R異性体(IR 6141と呼ばれる)、イプロバリカルブ、エタボキサム、シアゾファミド、シモキサニル、マンコゼブ、クロロタロニル、フォルペット、ジチアノン、水酸化銅、オキシ塩化銅、オキシ塩化キュプロカルシウムより選ばれ得ることを特徴とする、請求項1記載の組成物。
【請求項４】
式(I)を有する化合物がかなり多くの水分子の配位によって水和した形で存在することを特徴とする、請求項1記載の組成物。
【請求項５】
式(I)を有する化合物において、R_2がフッ素、塩素、メチル、トリフルオロメチル、ヒドロキシルより選ばれることを特徴とする、請求項1記載の組成物。
【請求項６】
乾燥粉末、湿潤性粉末、乳化できる濃縮物、マイクロエマルジョン、ペースト、顆粒、

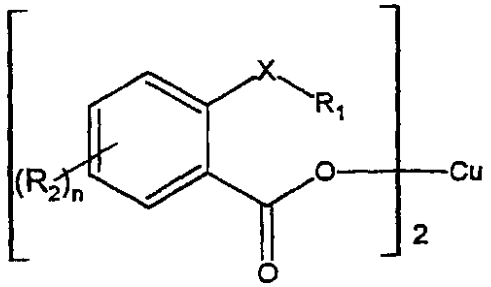
溶液、懸濁液等として処方されることを特徴とする、請求項1記載の組成物。
【請求項７】
接着剤、例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート及び/又は他の適合する有効成分、例えば、植物調節剤、抗生物質、除草剤、殺虫剤、肥料のような添加剤を含むことを特徴とする、請求項1記載の組成物。
【請求項８】
活性物質の濃度が0.1%～98%、好ましくは0.5～90%の範囲にあることを特徴とする、請求項1記載の組成物。
【請求項９】
下記式(I):
【化２】



(I)

（式中、R_1はH、又はCO-R′アシル基であり；
R_2は、nが2である場合、同じか又は異なり、適宜フッ素、塩素、臭素又はヨウ素より選ばれるハロゲン；C_1-C_9アルキル基；C_1-C_9ハロアルキル基；C_1-C_9アルコキシル基；C_1-C_9ハロアルコキシル基；C_1-C_9チオアルキル基；C_1-C_9ハロチオアルキル基；C_3-C_9シクロアルキル基；C_2-C_{10}カルボアルコキシル基；シアノ基；フェニル基；ヒドロキシル基であり；
R′は適宜メチル、プロピル、イソプロピルより選ばれるアルキル基；又はトリフルオロメチルのハロアルキル基；又は水素であり；
nは0～2の範囲にある数であり；
Xは酸素原子、窒素原子又はイオウ原子である。
但し、Xが酸素である場合、R_1がアシル基$COCH_3$であり、R_2が水素又は塩素である化合物とR_1がアシル基COiPr又はCOEtであり、R_2が水素である化合物を除く。）
を有するサリチル酸誘導体の塩。
【請求項１０】
式(I)を有する化合物が、かなり多くの水分子の配位によって水和した形で存在することを特徴とする、請求項9記載の塩。
【請求項１１】
植物又はその一部に対する植物病原体を制御するための下記式(I):

【化３】



(I)

（式中、R_1はH、又はCO-R′アシル基であり；
R_2は、nが2である場合、同じか又は異なり、水素、適宜フッ素、塩素、臭素又はヨウ素より選ばれるハロゲン；C_1-C_9アルキル基；C_1-C_9ハロアルキル基；C_1-C_9アルコキシル基；C_1-C_9ハロアルコキシル基；C_1-C_9チオアルキル基；C_1-C_9ハロチオアルキル基；C_3-C_9シクロアルキル基；C_2-C_{10}カルボアルコキシル基；シアノ基；フェニル基；ヒドロキシル基であり；
R′は水素；C_1-C_9アルキル基；C_1-C_9ハロアルキル基；C_1-C_9アルコキシル基；C_1-C_9ハロアルコキシル基；C_2-C_{10}カルボアルコキシル基；フェニル基であり；
nは0～2の範囲にある数であり；
Xは酸素原子、窒素原子又はイオウ原子である。）
を有する1種以上のサリチル酸誘導体の塩と、式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない少なくとも1種の殺真菌化合物とを、あらゆるモル比で含む殺真菌組成物の使用。

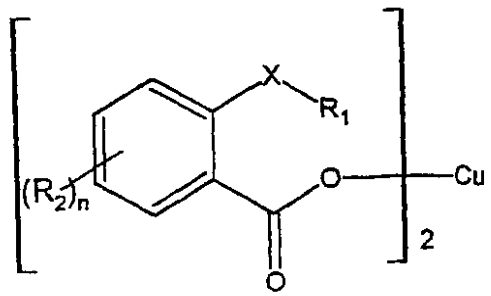
【請求項１２】

植物又はその一部に対する植物病原体を制御するための請求項2～8のいずれか1項に記載の殺真菌組成物の使用。

【請求項１３】

植物又はその一部に対する植物病原体を制御するための下記式(I):

【化４】



(I)

（式中、R_1はH、又はCO-R′アシル基であり；
R_2は、nが2である場合、同じか又は異なり、適宜フッ素、塩素、臭素又はヨウ素より選ばれるハロゲン；C_1-C_9アルキル基；C_1-C_9ハロアルキル基；C_1-C_9アルコキシル基；C_1-C_9ハロアルコキシル基；C_1-C_9チオアルキル基；C_1-C_9ハロチオアルキル基；C_3-C_9シクロアルキル基；C_2-C_{10}カルボアルコキシル基；シアノ基；フェニル基；ヒドロキシル基であり；
R′は適宜メチル、プロピル、イソプロピルより選ばれるアルキル基；又はトリフルオロメチルのハロアルキル基；又は水素であり；
nは0～2の範囲にある数であり；
Xは酸素原子、窒素原子又はイオウ原子である。）
を有するサリチル酸誘導体の塩の使用。

【請求項１４】
植物又はその一部に対する植物病原体を制御するための請求項10記載の塩の使用。
【請求項１５】
細菌や真菌の植物病原体を制御するための請求項11～14のいずれか1項に記載の使用。
【請求項１６】
式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない殺真菌化合物に対して耐性になった植物病原体を制御するための請求項11～14のいずれか1項に記載の使用。
【請求項１７】
遺伝的に修飾した植物変種に対する請求項11～14のいずれか1項に記載の使用。
【請求項１８】
遺伝的に修飾した植物変種において、植物の防御系を増幅するための請求項11～14のいずれか1項に記載の使用。
【請求項１９】
殺真菌タンパク質を発現する遺伝子1種以上が挿入された遺伝的に修飾した植物変種において、組織内のその同じサリチル酸の含量の変化に応じた、請求項17記載の使用。
【請求項２０】
制御される植物病原体が、ブドウに対するプラスモパラ・ビチコラ、タバコに対するペロノスポラ・タバシナ、リンゴ樹に対するベンチュリア・イネクアリス、サラダのホウレンソウに対するブレミア、野菜に対するフィトフトラ種、ウリ科に対するシュードペロノスポラ・クベンシス、米に対するピリクラリア・オリゼであることを特徴とする、請求項11～19のいずれか1項に記載の使用。
【請求項２１】
苗木、葉、茎、枝、根、又は種まき前の種子、又は植物が成長する土地に、請求項1～8のいずれか1項に記載の殺真菌組成物を適用することからなる、真菌感染症を撲滅する方法。
【請求項２２】
苗木、葉、茎、枝、根、又は種まき前の種子、又は植物が成長する土地に、請求項9又は10記載の塩を適用することからなる、真菌感染症を撲滅する方法。
【発明の詳細な説明】
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、植物病原体を制御するための第二銅塩に基づく組成物に関する。
本発明は、また、サリチル酸誘導体の第二銅塩及び植物病原体を制御するためのその適用に関する。
サリチル酸は、多くの植物に天然に存在する化合物である。ヤナギの樹皮の抽出物に確かに存在し、大昔から抗炎症治療薬として用いられている。
現在では、サリチル酸は工業的規模でフェノール塩と二酸化炭素との縮合により便利に合成されている。その誘導体の多くは、フェノール環、カルボキシル基、フェノールヒドロキシルの特定の反応性を利用することにより容易に調製し得る。特に、アセチルサリチル酸は、医薬品として周知である。
植物に天然に存在するが感染後に活性化される防御系の早期誘導によってサリチル酸が種々の植物病原体を制御できることは証明されている。実際に、植物病原体の存在は一連の生化学シグナルを引き起こし、特に植物組織内にサリチル酸を蓄積することにより、例えば、殺真菌活性を有する特定のタンパク質が合成される。
真菌感染症の前に誘導されたサリチル酸レベルの増大が植物自体の部分に非常に有効な殺真菌応答を引き起こすことがわかった(THE PLANT CELL, Vol.8(1996) p.1809-1819)。
殺真菌剤が農業実施において経済学的に許容しうることを可能にするためには、確実に且つ長時間殺真菌作用を行なわせることが不可欠である。サリチル酸それだけでの使用は、他の古典的な殺真菌剤より防御レベルが低いことが記載されている。例えば、サリチル酸それだけでの使用によるブドウベと病の制御は伝統的な第二銅生成物の使用によって得

られるものより非常に低いと言われている。

【０００２】

そこで、出願人は、細菌や真菌の植物病原体を制御するために、いくつかのサリチル酸誘導体の第二銅塩が当該技術の状態で記載されたものについては特に便利であることを見出した。実際に、出願人は、いくつかのサリチル酸誘導体の第二銅塩が適切に配合された場合に、処理された植物に伝統的な第二銅塩の十分な用量に匹敵する長時間の防御作用が得られることを可能にすることを見出した。

本発明の目的のサリチル酸誘導体の第二銅塩は、更に、植物又はその一部に対する植物病原体を制御する際に、対応する非塩化サリチル酸誘導体又は異なる金属で塩化したものより有効である。この活性は、第二銅イオンの直接作用により強化された付随する誘導作用によるものであり得る。記録された活性は、実際に、伝統的な第二銅殺真菌剤と混合した非塩化サリチル酸誘導体を用いて生じたものより高い。

本発明の目的の塩の使用の重要な態様は、サリチル酸誘導体によって活性化された植物の防御系が異なる作用機序をもち、その結果耐性株の可能な産生をできるだけ少なくする免疫応答を可能にするという事実に由来している。

出願人は、また、これらの塩が最初の天然の防御系を増幅するために遺伝的に修飾された植物変種又は1種以上の遺伝子が挿入されて組織内のサリチル酸自体の含量の変化の結果として殺真菌タンパク質を発現する植物変種においても植物病原体を制御するという優れた手段となることを見出した。

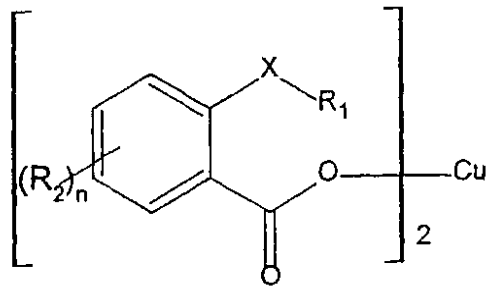
出願人は、更に、本発明の目的のサリチル酸誘導体の塩を他の有効成分と共同して適用すると生物学的作用の正の相乗作用が生じ、遺伝的に修飾された植物に対しても前記有効成分に耐性のある植物病原体にさえ優れた制御を可能にすることを見出した。

本発明は、それ故、植物病原体を制御するための、サリチル酸誘導体の第二銅塩を他の有効成分と混合したものの使用に関する。更に、本発明は、また、いくつかのサリチル酸誘導体の第二銅塩自体及び植物病原体を制御するためのその使用及び該銅塩自体に関する。

その結果、本発明の目的は、下記式(I):

【０００３】

【化１】



(I)

【０００４】

（式中、R_1はH、又はCO-R′アシル基であり；
R_2は、nが2である場合、同じか又は異なり、水素、適宜フッ素、塩素、臭素又はヨウ素より選ばれてもよいハロゲン；C_1-C_9アルキル基；C_1-C_9ハロアルキル基；C_1-C_9アルコキシル基；C_1-C_9ハロアルコキシル基；C_1-C_9チオアルキル基；C_1-C_9ハロチオアルキル基；C_3-C_9シクロアルキル基；C_2-C_{10}カルボアルコキシル基；シアノ基；フェニル基；ヒドロキシル基であり；
R′は水素；C_1-C_9アルキル基；C_1-C_9ハロアルキル基；C_1-C_9アルコキシル基；C_1-C_9ハロアルコキシル基；C_2-C_{10}カルボアルコキシル基；フェニル基であり；
nは0～2の範囲の数であり；
Xは酸素原子、窒素原子又はイオウ原子である。）

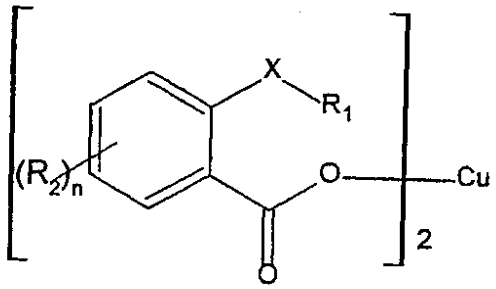
を有する1種以上のサリチル酸誘導体の塩と、式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない少なくとも1種の殺真菌化合物とを、あらゆるモル比で含む殺真菌組成物に関する。

式(I)を有する化合物は、また、かなり多くの水分子の配位によって水和した形で存在し得る。

本発明の目的は、更に、下記式(I):

【０００５】

【化２】



(I)

【０００６】

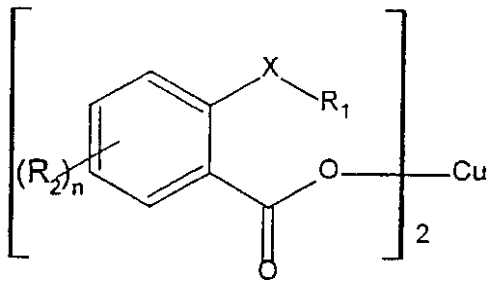
（式中、R_1はH、又はCO-R′アシル基であり；
R_2は、nが2である場合、同じか又は異なり、適宜フッ素、塩素、臭素又はヨウ素より選ばれてもよいハロゲン；C_1-C_9アルキル基；C_1-C_9ハロアルキル基；C_1-C_9アルコキシル基；C_1-C_9ハロアルコキシル基；C_1-C_9チオアルキル基；C_1-C_9ハロチオアルキル基；C_3-C_9シクロアルキル基；C_2-C_{10}カルボアルコキシル基；シアノ基；フェニル基；ヒドロキシル基であり；
R′は適宜メチル、プロピル、イソプロピルより選ばれてもよいアルキル基；又はトリフルオロメチルのハロアルキル基；又は水素であり；
nは0～2の範囲にある数であり；
Xは酸素原子、窒素原子又はイオウ原子である。
但し、Xが酸素である場合、R_1がアシル基$COCH_3$であり、R_2が水素又は塩素である化合物とR_1がアシル基COiPr又はCOEtであり、R_2が水素である化合物を除く。）
を有するサリチル酸誘導体の塩に関する。

式(I)を有する化合物は、また、かなり多くの水分子の配位によって水和した形で存在し得る。

本発明の目的は、更に、植物又はその一部に対する植物病原体を制御するための下記式(I):

【０００７】

【化３】



(I)

【０００８】

（式中、R_1はH、又はCO-R′アシル基であり；
R_2は、nが2である場合、同じか又は異なり、適宜フッ素、塩素、臭素又はヨウ素より選ばれてもよいハロゲン；C_1-C_9アルキル基；C_1-C_9ハロアルキル基；C_1-C_9アルコキシル基；C_1-C_9ハロアルコキシル基；C_1-C_9チオアルキル基；C_1-C_9ハロチオアルキル基；C_3-C_9シクロアルキル基；C_2-C_{10}カルボアルコキシル基；シアノ基；フェニル基；ヒドロキシル基であり；
R′は適宜メチル、プロピル、イソプロピルより選ばれてもよいアルキル基；又はトリフルオロメチルのハロアルキル基；又は水素であり；
nは0～2の範囲にある数であり；
Xは酸素原子、窒素原子又はイオウ原子である。）
を有するサリチル酸誘導体の使用に関する。

式(I)を有する化合物は、また、かなり多くの水分子の配位によって水和した形で存在することができる。

それ故、式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない少なくとも1種の他の殺真菌化合物と会合した1種以上のサリチル酸誘導体の塩(I)を含む本発明の組成物は、有利には、第二銅イオンの直接作用とともに天然防御を誘導し、多くの有効成分と相乗作用を与える植物病原体の優れた制御システムとなり、抗耐性戦略に最適な装置を示すことを特徴とする。

特に、式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない殺真菌化合物は、エルゴステロール生合成阻害剤、ミトコンドリア呼吸阻害剤、アシルアニリン、抗べと病浸透性殺真菌剤、殺真菌活性を有するジペプチド、抗べと病細胞向性殺真菌剤、接触殺真菌剤、第二銅殺真菌剤、メラニン生合成阻害殺真菌剤より選ばれ得る。

【０００９】

式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない殺真菌化合物は、好ましくは、テトラコナゾール、ジフェノコナゾール、マイクロブタニル、フルシラゾール、エポキシコナゾール、フェンプロピモルフ、フェンプロピジン、アゾキシストロビン、クレソキシムメチル、トリフロキシストロビン、メタラキシル、ベナラキシルのラセミ体又は光学活性R異性体(IR 6141と呼ばれる)、イプロバリカルブ、エタボキサム、シアゾファミド、シモキサニル、マンコゼブ、クロロタロニル、フォルペット、ジチアノン、水酸化銅、オキシ塩化銅、オキシ塩化キュプロカルシウムより選ばれる。

実験例で認められ得る好ましい組成物の場合、非常に重要な相乗作用が確認された。

上記式においては、C_1-C_9アルキル基は、相互に同じか異なる1つ以上の置換基で置換されていてもよい直鎖又は分枝鎖C_1-C_9アルキル基を意味する。

この基の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターブチルである。

C_1-C_9ハロアルキル基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素より任意に選ばれる同じか又は

異なる1つ以上のハロゲン原子で置換された直鎖又は分枝鎖アルキル基を意味する。
この基の例は、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,2-トリクロロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、2,2,3,3,3,-ペンタフルオロプロピルである。
C_1-C_9アルコキシル基は、脂肪族部分が上で定義したC_1-C_9アルキル基であるC_1-C_9アルコキシル基を意味する。

【００１０】

この基の例はメトキシル、エトキシルである。
C_1-C_9ハロアルコキシル基は、脂肪族部分が上で定義したC_1-C_9ハロアルキル基であるC_1-C_9ハロアルコキシル基を意味する。
この基の例は、トリフルオロメトキシル、1,1,2,2-テトラフルオロエチルオキシル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルオキシルである。
C_1-C_9チオアルキル基は、脂肪族部分が上で定義したC_1-C_9アルキル基であるC_1-C_9チオアルキル基を意味する。この基の例は、チオメチル、チオエチルである。
C_1-C_9ハロチオアルキル基は、脂肪族部分が上で定義したC_1-C_9ハロアルキル基であるC_1-C_9ハロチオアルキル基を意味する。
この基の例は、トリフルオロチオメトキシル、1,1,2,2-テトラフルオロチオエトキシルである。
C_3-C_9シクロアルキル基は、環が相互に同じか又は異なる1つ以上の置換基で置換されていてもよい炭素原子3～6個からなるシクロアルキル基を意味する。
この基の例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルである。
C_2-C_{10}カルボアルコキシル基は、脂肪族部分が上で定義したC_1-C_9アルキル基であるカルボアルコキシル基を意味する。
この基の例は、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピルである。
置換されていてもよいとは、次の基: ハロゲン原子、アルキル、アルコキシル、アルキルチオ、シアノ、ヒドロキシ、アミノカルボニル、カルボアルコキシルより選ばれた同じか又は異なる1つ以上の置換基を意味する。
R_2は、好ましくはフッ素、塩素、メチル、トリフルオロメチル、ヒドロキシルより選ばれる。

【００１１】

本発明の組成物に使用し得る殺真菌剤のいくつかの例を更に次に挙げる。従って、特に、下記殺真菌剤の1種以上を選ぶことができる。
1. エルゴステロール生合成阻害剤として、例えば、トリアゾール、イミダゾール、ピｐリミジン、ピリジンの殺真菌剤及び/又はモルホリン又はピペリジンの誘導体;
2. ミトコンドリア呼吸阻害剤として、例えば、ストロビルリンの類似した合成生成物、又はフェナミドン、ファモキサドン、エタボキサム、フルアジナム又はシアゾファミド;
3. アシルアニリンの中で、メタラキシル又はベナラキシルのラセミ体又は光学活性R異性体、オキサジキシル及び/又はオフレース;
4. 抗べと病浸透性殺真菌剤として、イプロバリカルブ、ジメトモルフ、フルメトベル、中国製品SYP-L-190、殺真菌活性を有するジペプチド、プロパモカルブ及び/又はゾキサミド;
5. 抗べと病細胞向性殺真菌剤として、シモキサニル;
6. 接触殺真菌剤として、クロロタロニル、フォルペット、チラム、プロピネブ、マネブ、ジネブ、ジクロロフルアニド、トリルフルアニド、カプタン、フォルペット及び/又はジチアノン;
7. 第二銅殺真菌剤として、水酸化銅$Cu(OH)_2$、オキシ塩化銅($3Cu(OH)_2 \cdot Cu(Cl)_2$)、オキシ塩化キュプロカルシウム($3Cu(OH)_2 \cdot Ca(Cl)_2$)、及び/又は三塩基性硫酸銅($3Cu(OH)_2 \cdot Cu(SO_4)$);
8. メラニン生合成の阻害殺真菌剤として、トリシクロアゾール及び/又はカルプロパミド

。

【００１２】

トリアゾール殺真菌剤の例は、テトラコナゾール、エポキシコナゾール、ジフェノコナゾール等である。

ピリミジン殺真菌剤の例は、ヌアリモル、フェナリミル等である。

モルホリン誘導体の例は、フェンプロピモルフ、フェンプロピジン、スピロキサミナである。

ストロビルリンの類似生成物の例は、アゾキシストロビン、クレソキシムメチル、ピラクロストロビン等である。

式(Ｉ)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない殺真菌化合物は、市販の化合物又は商品化されようとしている生成物である。それらの説明は、技術文献、例えば、“The pesticide manual”,2000, XII edit., British Crop Protection Council Ed.に容易に見ることができる。

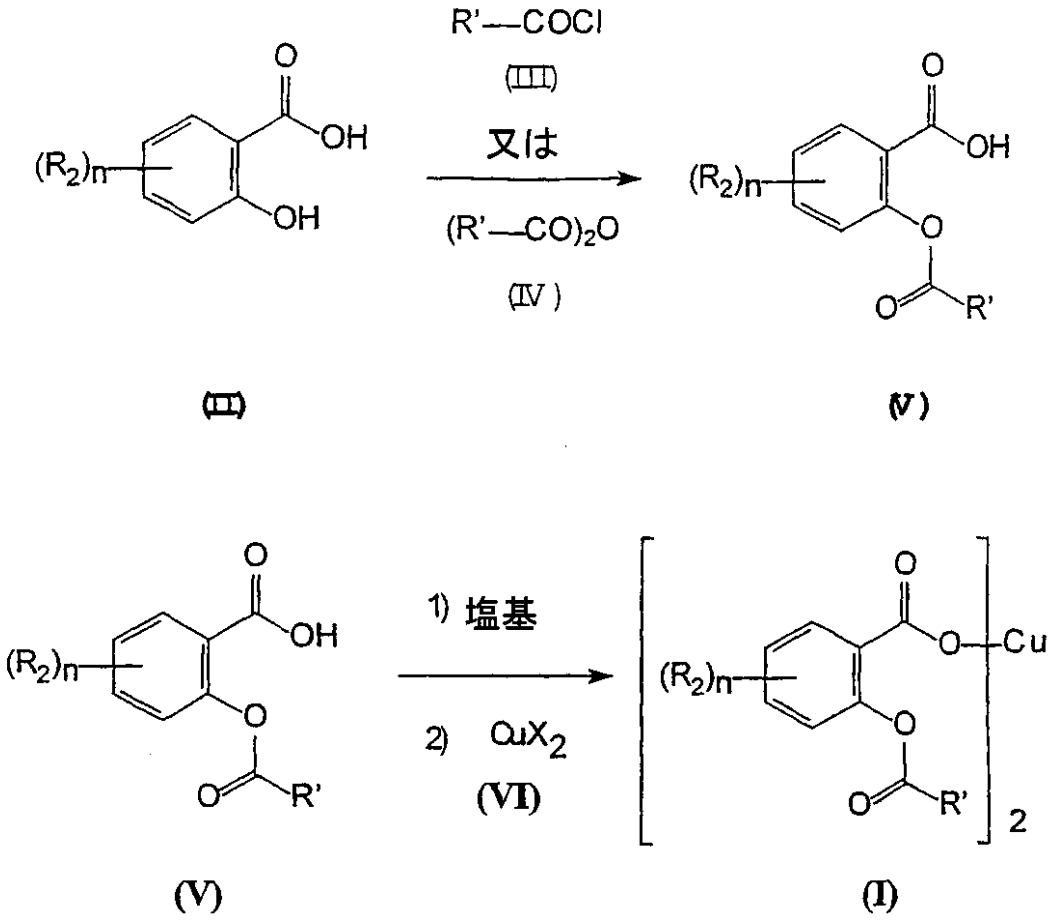
殺真菌活性を有するジペプチド誘導体は、欧州特許第1028125号の特許出願で特許請求されたものの中の化合物の1種を意味する。

式(I)を有する化合物は、多くの合成法によって容易に得ることができる。例示であり限定されないために、例えば、Xが酸素の意味をもち、R_1が-CO-R′アシル基である式(I)を有する化合物の調製を次に示す(スキームA)。

【００１３】

【化４】

スキームA



【００１４】

ピリジン又はトリエチルアミンのような有機塩基、重炭酸ナトリウム又は重炭酸カリウムのような無機塩基の存在下、ジクロロメタン、又は1,2-ジクロロエタン、又は酢酸エチルのような有機溶媒中で、式(II)を有する酸を式(III)を有するアシル塩化物でアシル化するか又は同様の条件下に式(II)を有する酸を無水物(IV)でアシル化、又は溶媒として同じ無水物(IV)を用いてアシル化する。次に、式(V)を有する酸誘導体を、重炭酸ナトリウム又は重炭酸カリウム、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのような有機塩基によって水に溶解し、得られた溶液にXが塩素又は臭素のようなハロゲン、又は水に溶解した硫酸イオン、又は過塩素酸塩であり得る銅塩(IV)を添加し、式(I)を有する化合物を得る。或いは、触媒として有機アミン、例えば、トリエチルアミンのような追加の塩基を含めて又は含めずに酸形態(V)の存在下に水酸化銅又は炭酸銅を用いることが可能である。

Xが窒素やイオウの意味をもつ式(I)を有する化合物の調製については、式(II)を有する対応する酸を用いて上記と同じ手順が用いられる。

R_1が水素の意味をもつ式(I)を有する塩は、化合物(II)から中間体(V)を塩(I)へ変換するために記載された手順に従って操作して同様に得られる。

式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩は単独で又は少なくとも1種の他の有効成分との組成物で、他の殺真菌剤に対しては感受性の低い多くの真菌や細菌の植物病原体を制御できる。

例示のためだけに、また、限定するためでなく、式(I)を有する化合物によって単独で又は混合物で制御された植物病原体のいくつかの例を、可能な適用作物の例とともに次に挙げる。

ブドウに対するプラスモパラ・ビチコラ(Plasmopara viticola);
タバコに対するペロノスポラ・タバシナ(Peronospora tabacina);
リンゴ樹に対するベンチュリア・イネクアリス(Venturia inaequalis);
サラダのホウレンソウに対するブレミア(Bremia);
野菜に対するフィトフトラ種(Phytophthora spp.);
ウリ科(cucurbitaceae)に対するシュードペロノスポラ・クベンシス(Pseudoperonospora cubensis);
米に対するピリクラリア・オリゼ(Pyricularia orizae)。

【００１５】

本発明の目的の、式(I)を有する1種以上のサリチル酸誘導体の塩を含む組成物も、式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩も共に、治療的性質と予防的性質双方の高殺真菌作用を与えることができ、更に細胞毒性も低いか又は存在しない。

それ故、本発明の目的は、更に、式(I)を有する化合物又は式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない少なくとも1種の他の殺真菌化合物と会合したその混合物を適用することにより農作物において植物病原体の真菌を制御する方法に関する。

更に詳細には、本発明の目的は、式(I)を有するサリチル酸誘導体の塩に対応しない殺真菌剤に対して感受性又は耐性のある植物病原体を制御するために農作物に適用し得る方法に関する。

所望の効果を得るために適用すべき化合物の量は、例えば、保存すべき作物、病原体の種類、感染度、気候条件、用いられる処方の種々の要因に関して変わり得る。

一般に1ヘクタール当たり10 g～5 kgの範囲にある化合物の用量が十分な制御を与える。

農業において実際的使用の場合、一般式(I)を有する1種以上の化合物又は式(I)を有する塩に対応しない少なくとも1種の殺真菌化合物とのその混合物を含む殺真菌組成物を用いることがしばしば便利である。

本発明の目的の組成物の適用は、植物のあらゆる部分、例えば、葉、茎、枝、根、又は種まき前の種子、又は植物が成長する土地で行なわれ得る。

本組成物は、乾燥粉末、湿潤性粉末、乳化できる濃縮物、マイクロエマルジョン、ペースト、顆粒、溶液、懸濁液等の形で使用し得る。組成物の種類の選択は、個々の使用に左右される。

【００１６】

本組成物は、例えば、活性物質を、場合によっては界面活性剤の存在下に、溶媒及び/又は固体希釈媒体で希釈又は溶解することによる既知の方法に従って調製される。

固体不活性希釈剤、又は担体として、シリカ、カオリン、ベントナイト、タルク、化石粉、ドロマイト、炭酸カルシウム、マグネシア、チョーク、クレー、合成ケイ酸塩、アタパルガイト、セピオライトが使用し得る。

液体希釈剤として、水のほかに、芳香族溶媒(キシロール、アルキルベンゾールの混合物); パラフィン(石油留分); アルコール(メタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、グリセリン); アミン; アミド(N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン); ケトン(シクロヘキサノン、アセトン、アセトフェノン、イソホロン、エチルアミルケトン); エステル(イソブチルアセテート、脂肪酸のメチルエステル、例えば、植物油のエステル転移反応によって得られる)が使用し得る。

界面活性剤として、アルキルスルホネート、アルキルアリールスルホネート、又はポリエトキシル化アルキルフェノールのナトリウム塩、カルシウム塩、トリエタノールアミン塩、又はトリエチルアミン塩、又はエチレンオキシドと縮合した脂肪アルコール、又はポリオキシエチル化脂肪酸、又はソルビトールのポリオキシエチル化エステル、又はリグニンスルホネートが使用し得る。

本組成物は、特定の用途のために特定の添加剤、例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレートのような接着剤を含むことができる。

上記組成物においては、活性物質の濃度は、0.1%～98%、好ましくは0.5～90%に変わる。

所望される場合には、本発明の目的の組成物に他の適合する有効成分、例えば、植物調節剤、抗生物質、除草剤、殺虫剤、肥料を加えることも可能である。

次の実施例は、例示のためだけに示され、本発明の範囲を制限するものではない。

【００１７】

実施例１

アセチルサリチル酸の銅塩の調製(化合物No.１)

3 gのアセチルサリチル酸を15 cm^3の水中の1.39 gの重炭酸ナトリウムの溶液に添加する。その酸を完全に溶解した時に、15 cm^3の水中の2.07 gの硫酸第二銅の溶液を徐々に添加する。3時間後、このようにして得られた沈殿をろ過し、ヘキサンで洗浄し、風乾した後、3.4 gの化合物No.1(収率: 48.4%)を得る。化合物No.1の分析組成を表1に示す。

【００１８】

実施例２

分析組成が表１に示されている次の化合物を実施例１に記載された手順と同様に調製した。

・サリチル酸の銅塩(化合物No.２)
・5-クロロサリチル酸の銅塩(化合物No.３)
・5-クロロアセチルサリチル酸の銅塩(化合物No.４)
・5-ヒドロキシサリチル酸の銅塩(化合物No.５)
・6-ヒドロキシサリチル酸の銅塩(化合物No.６)
・3-メチルサリチル酸の銅塩(化合物No.７)
・4-メトキシサリチル酸の銅塩(化合物No.８)

【００１９】

表１

化合物	R_1	R_2	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)
6	OH	6-OH	43.67 (45.43)	3.94 (2.70)	18.62 (17.18)
7	OH	3-CH_3	56.71 (57.59)	3.98 (4.19)	19.79 (19.04)
8	OH	4-OCH_3	54.36 (52.55)	4.02 (3.83)	16.67 (17.38)

注:
a) 元素分析により得られた値;
b) 重量分析により得られた値;
c) 予想値を括弧に示す。

【００２０】

実施例３

葉の予防的適用においてリンゴ樹に対するベンチュリア・イネクアリスを制御するための化合物No.1と他の殺真菌化合物とを混合したものの効力(温室試験)表２

調整した環境(24±1℃、相対湿度70%)で花瓶で栽培した野生型リンゴ樹の葉を、その葉の両面をヒドロアセトン溶液に0.3%のトゥイーン20を含む20容量%のアセトンで分散した化合物No.1と他の殺真菌剤とを噴霧することにより処理する。

調整した環境で48時間保った後、植物にベンチュリア・イネクアリスの胞子の水性懸濁液を下面と上面に感染させる(200,000胞子/cm^3)。

植物を湿度飽和環境において21℃で真菌のインキュベーション期間保持し、この期間の終わりに(14日間)殺真菌活性を100(健康な植物)～0(完全に感染した植物)の%評価段階に従って評価する。

表２に示されるデータから、下記リンペル(Limpel)の式を用いて計算した効力と比較して、化合物No.1と上記種々のグループに属する他の殺真菌剤からなる混合物の相乗効果を認めることができる(“Pesticide Science”(1987), vol.19, p.309-315)。

E = x+y−(xy/100)

式中、Eはx gの化合物Xとy gの化合物Yと混合することにより得られた混合物からの相乗効果を含まない予想殺真菌活性であり;

xは化合物Xを単独でx gの用量で用いた場合の活性であり;

yは化合物Yを単独でy gの用量で用いた場合の活性である。

実験で評価した殺真菌活性がE値より大きい場合、この活性は相乗効果としてみなされるべきである。

【００２１】

表２

125 ppm(x g)の化合物No.1のベンチュリア・イネクアリスに対する一日後の予防活性は95(x)である。

殺真菌剤	用量 ppm(y g)	活性 (y)	リンペルによる混合物の活性(E)	実験の混合物活性	相乗係数
テトラコナゾール	60	38	96.9	100	1.03
ジフェノコナゾール	100	36	96.8	97	1.00
ミクロブタニル	200	35	96.75	98	1.01
フルシラゾール	170	34	96.7	97	1.00
エポキシコナゾール	80	30	96.5	97	1.00
フェンプロピモルフ	300	33	96.65	98	1.01
フェンプロピジン	400	37	96.85	99	1.02
アゾキシストロビン	0.11	35	96.75	98	1.01
クレソキシムメチル	0.45	35	96.75	98	1.01
トリフロキシストロビン	1.8	40	97.0	100	1.03

【００２２】

実施例４

葉の予防的適用においてブドウに対するプラスモパラ・ビチコラを制御するための化合物No.1と他の殺真菌化合物とを混合したものの効力(温室試験)表３

調整した環境(20±1℃、相対湿度70%)で花瓶で栽培したドルセット(Dolcetto)品種のブドウ樹の葉を、その葉の両面をヒドロアセトン溶液に0.3%のトゥイーン20を含む10容量%のアセトンで分散した化合物No.1と他の殺真菌剤とを噴霧することにより処理する。

調整した環境で24時間保った後、植物にプラスモパラ・ビチコラの胞子の水性懸濁液を下面に感染させる(200,000胞子/cm^3)。

植物を湿度飽和環境において21℃で真菌のインキュベーション期間保持し、この期間の終わりに(7日間)殺真菌活性を100(健康な植物)～0(完全に感染した植物)の%評価段階に

従って評価する。

表３に示されるデータから、リンペル(Limpel)の式を用いて計算した効力と比較して、化合物No.1と上記種々のグループに属する他の殺真菌剤からなる混合物の相乗効果を認めることができる（“Pesticide Science”(1987), vol.19, p.309-315)。

E = x+y−(xy/100)

式中、Eはx gの化合物Xとy gの化合物Yと混合することにより得られた混合物からの相乗効果を含まない予想殺真菌活性であり;

xは化合物Xを単独でx gの用量で用いた場合の活性であり;

yは化合物Yを単独でy gの用量で用いた場合の活性である。

実験で評価した殺真菌活性がE値より大きい場合、この活性は相乗効果としてみなされるべきである。

【００２３】

表３

30ppm(x g)の化合物No.1のプラスモパラ・ビチコラに対する一日後の予防活性は53(x)である。

殺真菌剤	用量 ppm(y g)	活性 (y)	リンペルによる混合物の活性(E)	実験の混合物活性	相乗係数
メタラキシル	0.05	34	68.98	77	1.12
メタラキシル *	0.05	12	58.64	73	1.24
ベナラキシル	0.05	42	72.74	84	1.15
IR 6141	0.025	40	71.8	86	1.20
イプロバリカルブ	0.45	38	70.86	87	1.23
エタボキサム	12	33	68.51	77	1.12
IR 5885	0.22	39	71.33	87	1.22
シアゾファミド	4	31	67.57	76	1.12
シモザニル	7.5	34	68.98	74	1.03
マンコゼブ	250	36	69.92	74	1.06
クロロタロニル	100	32	68.04	76	1.12
フォルペット	50	30	67.1	77	1.15
ジチアノン	37	37	70.39	83	1.18
水酸化銅	150	35	69.45	74	1.07
オキシ塩化銅	200	34	68.98	73	1.06
オキシ塩化キュプロカルシウム	250	36	69.92	76	1.09

* 試験は感受性の低い植物病原体の分離した部分に対して行なった。

【００２４】

実施例５

ブドウに対するプラスモパラ・ビチコラを制御するための式(I)を有する化合物の殺真菌効力(野外試験)表４、表５、表６

プラスモパラ・ビチコラの制御のための効力野外試験は、4回の実験と繰返しによる6～8の植物を含む無作為化ブロックによる実験スキームを用いて行なわれる。

ブドウの苗木、バルベラ変種を、葉の両面を式(I)を有する化合物か又は湿潤性粉末WP50として処方される本発明の目的の式(I)を有する1種以上の塩と他の殺真菌剤を含む混合物で噴霧することにより処理される。

試験は、式(I)の化合物とIR 6141の混合物については7日間の一定期間、式(I)の化合物とIR 5885の混合物については10日間の一定期間に処理することにより行なわれる。

病原体の存在が非処理ブランクプロットに見られる場合に行なわれる測定は、葉と花房

の双方で行なわれる。

葉に対する測定は、100枚のブドウの葉/プロット(合計400枚の葉)を計数し、病気が襲った葉の表面の割合を調べることにより行なわれる。

一方、花房に対する測定は全花房を分析するとともに損傷した表面の割合を判断することにより行なわれる。

化合物No.2～4の野外試験に関するデータをマンコゼブとオキシ塩化銅と比較して表4に示す。

【００２５】

表４

生成物	用量 gap/hl	葉の病気 減少%	花房の病気 減少%
ブランク		100 *	98.86 *
化合物No.2	128	89.47	91.52
化合物No.3	150	90.40	92.00
化合物No.4	50	90.10	90.80
オキシ塩化銅	800	82.00	87.02
マンコゼブ	2000	88.50	88.50

(gpa/hl) ＝ 1ヘクトリットル当たりの有効成分のg

* ＝ 病気の発生率

IR6141と混合した化合物No.1～4の野外試験に関するデータを表5に示し、IR5885と混合した化合物No.1、2、4、8の野外試験に関するデータを表6に示す。

【００２６】

表５

生成物	用量 gap/hl	葉の病気 減少%	花房の病気 減少%
ブランク		99 *	95 *
化合物No.1＋ IR 6141	80 + 10	97	94
化合物No.2＋ IR 6141	80 + 10	96	94
化合物No.3＋ IR 6141	85 + 10	99	97
化合物No.4＋ IR 6141	40 + 10	95	95
IR 6141＋ 水酸化銅	10 + 110	93	90

(gpa/hl) ＝ 1ヘクトリットル当たりの有効成分のg

* ＝ 病気の発生率

【００２７】
表６

生成物	用量 gap/hl	葉の病気 減少%	花房の病気 減少%
ブランク		99 *	95 *
化合物No.1＋ IR 5885	100 + 12	99	98
化合物No.2＋ IR 5885	100 + 12	98	97
化合物No.4＋ IR 5885	40 + 12	99	98
化合物No.８＋ IR 5885	100 + 12	97	96

(gpa/hl) ＝ 1ヘクトリットル当たりの有効成分のg
* ＝ 病気の発生率

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ɔnal Application No
PCT/EP 02/12982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C65/05 C07C65/21 C07C69/017 A01N59/20 A01N37/36
A01N37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 15189 A (BASF AG ;HAMPEL MANFRED (DE); SCHELBERGER KLAUS (DE); LORENZ GISEL) 1 May 1997 (1997-05-01) page 1 page 2, line 12-16 page 2, line 26 -page 3, line 6 page 3, line 39 -page 4, line 7 claims 1,2,9 ---	1,2,6-9, 11-15, 20-22
X	US 5 756 524 A (OSBOURN SUSAN ELIZABETH ET AL) 26 May 1998 (1998-05-26) abstract column 3, line 5-32 claims 1,8,17 ---	1,2,6-9, 11-13, 15,20-22
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 April 2003	17/04/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Delanghe, P

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte nal Application No
PCT/EP 02/12982

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 995 034 A (STROBEL ALBERT F) 30 November 1976 (1976-11-30) abstract column 3, line 8-12 claims 1-3	9,13,15, 22
X	EP 0 453 922 A (BAYER AG) 30 October 1991 (1991-10-30) page 2, line 1 -page 5, line 10 example 1	1,9,13
X	FR 2 140 269 A (ARIES ROBERT) 19 January 1973 (1973-01-19) page 2, line 13 -page 3, line 8	1,9,13
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; JHA, RAJ RANJAN ET AL: "Structure and derivatographic study of 3d-series transition metal complexes with salicylic acid" retrieved from STN Database accession no. 107:210893 XP002233438 abstract & CHIMICA ACTA TURCICA (1986), 14(1), 51-63 ,	9,10
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; LUCANSKA, B. ET AL: "Antiinflammatory activity of aqua(dihydroxybenzoato)copper(II) complexes" retrieved from STN Database accession no. 116:98099 XP002233437 abstract & CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY (1991), 13TH, 155-60 ,	9,10

-/--

3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte nal Application No
PCT/EP 02/12982

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MICERA, G. ET AL: "Interaction of metal-ions with humic-like models. Part 8. Manganese(II) cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of 2,4-dihydroxybenzoic acid" retrieved from STN Database accession no. 104:14039 XP002233439 abstract & INORGANICA CHIMICA ACTA (1985), 108(1), L1-L2 ,	9,10
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SOKOLIK, JOZEF ET AL: "Anti-inflammatory and antipyretic activities of the aqua(dihydroxybenzoato)copper(II) complexes" retrieved from STN Database accession no. 117:204558 XP002233440 abstract & CESKO-SLOVENSKA FARMACIE (1992), 41(4-5), 127-9 ,	9,10
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CARIATI, F. ET AL: "Interaction of metal ions with humiclike models. Part I. Synthesis, spectroscopic and structural properties of diaquabis(2,6-dihydroxybenzoato)copper(II) and hexaaquaM(II) bis(2,6-dihydroxybenzoate) dihydrate (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn)" retrieved from STN Database accession no. 99:114939 XP002233441 abstract & INORGANICA CHIMICA ACTA (1983), 80(1-2), 57-65 ,	9,10

-/--

3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ›nal Application No
PCT/EP 02/12982

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HULKOVA, O. ET AL: "EPR and electronic spectra of cresotatoaquocopper(II) complexes" retrieved from STN Database accession no. 76:92755 XP002233442 abstract & PROC. CONF. COORD. CHEM., 3RD (1971), 115-20. EDITOR(S): GAZO, JAN. PUBLISHER: SLOVAK TECH. UNIV, BRATISLAVA, CZECH. ,	9,10
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MELNIK, MILAN ET AL: "Crystal structure, spectral and magnetic behavior of copper(II)(5- chlorosalicylato)2(aqua)2" retrieved from STN Database accession no. 136:78871 XP002233443 abstract & JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY (2001), 53(2), 173-179 ,	9,10
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SOKOLIK, JOZEF ET AL: "Anti-inflammatory and antipyretic activities of the aqua(dihydroxybenzoato)copper(II) complexes" retrieved from STN Database accession no. 117:204558 XP002233445 abstract & CESKO-SLOVENSKA FARMACIE (1992), 41(4-5), 127-9 ,	9,10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198022 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 1980-39596C XP002233446 & SU 690 166 A (BASHKIR PETROL IND), 5 October 1979 (1979-10-05) abstract	9

-/--

3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte nal Application No
PCT/EP 02/12982

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; LIU, ZIRU ET AL: "Thermal Decomposition of cupric benzoate and its derivatives. (II). Mechanism of thermal decomposition of cupric benzoates with two substituents" retrieved from STN Database accession no. 127:348500 XP002233444 abstract & GUTI HUOJIAN JISHU (1997), 20(3), 49-52 ,	9
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; VERRALL, A. F. ET AL: "Preservative treatments for protecting wood boxes" retrieved from STN Database accession no. 71:60008 XP002233436 abstract & RESEARCH PAPER FPL - FOREST PRODUCTS LABORATORY (UNITED STATES) (1969), FPL-106, 8 PP. ,	9
P,X	WO 02 39963 A (ZEILER KENNETH T) 23 May 2002 (2002-05-23) page 2, line 11-26 page 4, line 1-6 claims 17,18	9,13,20
A	DD 299 034 A (FAHLBERG LIST VEB) 26 March 1992 (1992-03-26) the whole document	1,9,11, 13,21

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No.
PCT/EP 02/12982

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-22 (partially)
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP 02 /12982

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 1-22 (partially)

The initial phase of the search revealed a very large number of documents relevant to the issue of novelty. So many documents were retrieved that it is impossible to determine which parts of the claim(s) may be said to define subject-matter for which protection might legitimately be sought (Article 6 PCT). For these reasons, a meaningful search over the whole breadth of the claim(s) is impossible. Consequently, the search has been restricted to compounds of formula 1 in claim 9 and the hydrated forms of these salts.

The composition claims 1-8 have been similarly limited.
The use claims 11-22 have been similarly limited.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/12982

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9715189 A	01-05-1997	AU 7291496 A	15-05-1997
		WO 9715189 A1	01-05-1997
US 5756524 A	26-05-1998	AT 168099 T	15-07-1998
		AU 688473 B2	12-03-1998
		AU 1898195 A	09-10-1995
		BR 9507105 A	09-09-1997
		CN 1143954 A	26-02-1997
		CZ 9602690 A3	11-12-1996
		DE 69503365 D1	13-08-1998
		DE 69503365 T2	07-01-1999
		EP 0750611 A1	02-01-1997
		WO 9525723 A1	28-09-1995
		HU 74778 A2	28-02-1997
		JP 9510471 T	21-10-1997
		PL 316289 A1	06-01-1997
		ZA 9502205 A	31-10-1995
US 3995034 A	30-11-1976	CA 1018993 A1	11-10-1977
EP 0453922 A	30-10-1991	DE 4013524 A1	31-10-1991
		DE 59100220 D1	02-09-1993
		EP 0453922 A1	30-10-1991
FR 2140269 A	19-01-1973	FR 2140269 A1	19-01-1973
SU 690166 A	05-10-1979	SU 690166 A1	05-10-1979
WO 0239963 A	23-05-2002	AU 9286601 A	27-05-2002
		WO 0239963 A1	23-05-2002
DD 299034 A	26-03-1992	DD 299034 A5	26-03-1992

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
Ａ０１Ｎ 43/40	Ａ０１Ｎ 43/40	１０１Ｋ	
Ａ０１Ｎ 43/50	Ａ０１Ｎ 43/50	Ｍ	
Ａ０１Ｎ 43/54	Ａ０１Ｎ 43/54	Ａ	
Ａ０１Ｎ 43/653	Ａ０１Ｎ 43/653	Ｂ	
Ａ０１Ｎ 43/78	Ａ０１Ｎ 43/653	Ｇ	
Ａ０１Ｎ 43/84	Ａ０１Ｎ 43/78	Ｄ	
Ａ０１Ｎ 47/04	Ａ０１Ｎ 43/84	１０１	
Ａ０１Ｎ 47/22	Ａ０１Ｎ 47/04	１０１	
Ａ０１Ｎ 47/34	Ａ０１Ｎ 47/22	Ｚ	
Ａ０１Ｎ 55/00	Ａ０１Ｎ 47/34	Ａ	
Ａ０１Ｎ 55/02	Ａ０１Ｎ 55/00	Ｄ	
Ａ０１Ｎ 59/20	Ａ０１Ｎ 55/02	Ｇ	
Ｃ０７Ｃ 65/05	Ａ０１Ｎ 59/20	Ｚ	
Ｃ０７Ｃ 65/10	Ｃ０７Ｃ 65/05		
Ｃ０７Ｃ 65/21	Ｃ０７Ｃ 65/10		
Ｃ０７Ｃ 69/14	Ｃ０７Ｃ 65/21	Ｃ	
Ｃ０７Ｃ 69/63	Ｃ０７Ｃ 69/14		
	Ｃ０７Ｃ 69/63		

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 フィリッピーニ ルシオ
イタリア イー２００９７ サン ドナート ミラネーゼ ヴィア モランディ １３
(72)発明者 ゲスメローリ マリレーナ
イタリア イー２００５２ モンツァ ヴィア ドン ヴァレンティーニ ２０
(72)発明者 エルミニ アレクシア
イタリア イー１３０４０ ブロンツォ コルソ トリノ ８
(72)発明者 ガラヴァグリア カルロ
イタリア イー２００１２ クッジオーノ ヴィアレ ローマ １／ア
(72)発明者 ミレンナ ルイジ
イタリア イー２０１３９ ミラン ヴィア ガムボロイタ ４

Ｆターム(参考) 4H006 AA01 AB03 BJ50 BM30 BM72 BN30 BP30 BS70
4H011 AA01 BA01 BA06 BB06 BB08 BB09 BB10 BB11 BB13 BB14
BB16 BC05 BC18 DA14