

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000029423
Data Deposito	22/11/2021
Data Pubblicazione	22/05/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	05	D	9	02

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F	220	06

Titolo

Processo di sintesi di composizioni apportatrici di ferro e di ulteriori elementi essenziali
--

“Processo di sintesi di composizioni apportatrici di ferro e di ulteriori elementi essenziali”

La presente invenzione riguarda un processo di sintesi di composizioni apportatrici
5 di ferro e di ulteriori elementi essenziali per trattare carenze nutrizionali delle
piante, in modo particolare per la prevenzione e la cura di alterazioni fisiologiche o
squilibri nutrizionali delle piante dovuti alla deficienza di ferro e di ulteriori
elementi essenziali.

STATO DELL'ARTE

10 Alcune composizioni apportatrici di ferro oggetto della presente invenzione sono
già state descritte dalla Richiedente nella domanda di brevetto WO2007/003388 per
l'impiego come siderofori in campo agronomico. Tali composizioni in WO'388
sono preparate secondo il seguente schema:

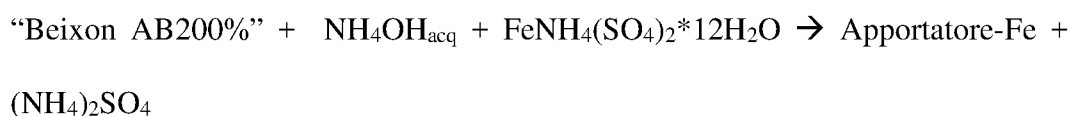
Copolimero + Elemento → Apportatore-Elemento

15 dove per Copolimero si intende la classe di composti definiti “copolimeri acrilico-
saccaridici” descritti in EP0289895, WO9517442, WO9401476 e nei brevetti in
essi citati, e per Elemento si intende un acido, una base o un sale di un elemento
essenziale scelto tra azoto, potassio, ferro, calcio, magnesio, manganese, rame,
zinco, molibdeno e boro.

20 Secondo WO'388 la reazione può essere condotta in acqua, a una temperatura
compresa tra 0 e 80°C, in presenza o in assenza di una base inorganica, quale per
esempio idrossido di ammonio, idrossido di potassio, idrossido di sodio, a seconda
dell'elemento o degli elementi da utilizzare per la preparazione della composizione.

Per quanto riguarda la preparazione delle suddette composizioni apportatrici di ferro, la strategia di sintesi utilizzata in WO'388 prevede la miscelazione del copolimero, per esempio il copolimero commerciale "Beixon AB200%" venduto in soluzione acquosa al 44% peso/peso (che da ora in poi indicheremo come p/p) e
5 precedentemente basificato con un largo eccesso di idrossido d'ammonio al 30% p/p, con la soluzione ottenuta per solubilizzazione in acqua di ammonio solfato ferrico dodecaidrato, detto anche allume di ferro. Tale miscelazione è condotta mediante opportuna vorticoso agitazione, anche per mezzo di un omogeneizzatore Turrax, per gestire opportunamente le varie fasi di addensamento e ridissolvimento
10 della composizione apportatrice di ferro, secondo lo schema 1:

Schema 1



L'utilizzo di questa procedura di sintesi comporta, quindi, la preparazione in reattori
15 separati di due soluzioni, la soluzione del polimero Beixon AB200% addizionata di idrossido di ammonio e la soluzione di ammonio solfato ferrico, con successivo trasferimento. Durante la fase di miscelazione delle due soluzioni secondo il processo di sintesi secondo WO'388 si verifica un sensibile addensamento della miscela di reazione costituita dalla composizione apportatrice di ferro. Tale
20 addensamento costituisce una criticità mitigabile solo mediante l'impiego di una girante con una potente forza motrice o operando con una maggior diluizione in acqua delle due soluzioni. Inoltre, durante la reazione di neutralizzazione tra la soluzione basica del copolimero e la soluzione acida del sale di ferro e di

formazione del complesso a base di ferro, la temperatura raggiunge spontaneamente valori elevati tali da allontanare l'eccesso di idrossido d'ammonio utilizzato inizialmente, sotto forma di vapori ammoniacali, con la necessità, quindi, soprattutto in un'ottica industriale, di controllare le emissioni di ammoniaca in
5 atmosfera mediante un sistema aggiuntivo di abbattimento o recupero di detti vapori.

In aggiunta a ciò, l'operatività come descritta nella domanda di brevetto WO'388, non permette, a meno di un forzato allontanamento di parte dell'acqua con costi aggiuntivi, lunghi tempi operativi e consumo energetico, di ottenere una miscela di
10 reazione con una concentrazione finale di ferro maggiore del 2,5% p/p rispetto al peso totale della composizione finale apportatrice di ferro.

Il raggiungimento di concentrazioni più elevate di ferro è invece di estremo interesse da un punto di vista agronomico per migliorare l'efficacia del prodotto ottenuto.

15 Pertanto la suddetta metodologia descritta in WO'388, pur fornendo una composizione apportatrice di ferro, non consente di realizzare tale processo industrialmente in modo efficace e ottimale.

E' quindi particolarmente sentita la necessità di individuare un nuovo processo di sintesi di composizioni apportatrici di ferro (indicate per semplicità come Comp-
20 Fe) che, grazie a un'ottimizzazione delle diverse fasi e della stechiometria del processo, utilizzando condizioni controllate di reazione e un impiego più oculato dei reagenti, permetta di ottenere composizioni apportatrici di elementi essenziali

aventi una migliore efficacia agronomica ed uno spettro più ampio di applicazione in termini di colture.

Lo scopo della presente invenzione è quindi quello di individuare un nuovo processo di sintesi secondo il seguente schema:



che supera gli inconvenienti precedentemente evidenziati dei processi secondo lo stato dell'arte.

Ulteriore scopo della presente invenzione è quello di individuare un nuovo processo di sintesi di facile applicabilità industriale e in grado di fornire un prodotto nuovo
10 e potenziato nell'efficacia biologica, sia come sideroforesia sia come biostimolante, con azione preventiva e curativa delle alterazioni fisiologiche o squilibri nutrizionali delle piante, incrementando la loro resistenza nei confronti degli attacchi patogeni e presentando numerosi vantaggi rispetto all'arte nota.

DESCRIZIONE

15 La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che è possibile, utilizzando un nuovo processo di facile applicabilità industriale, ottenere composizioni apportatrici di ferro potenziate nella loro efficacia biologica, sia come sideroforesia sia come biostimolanti e aventi un'azione preventiva e curativa delle alterazioni fisiologiche delle piante o dei loro squilibri nutrizionali.

20 Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un processo di sintesi di composizioni apportatrici di ferro secondo la seguente reazione:



comprendente le seguenti fasi:

- i) preparazione di una soluzione acquosa di un sale di Fe, detto sale di ferro è un sale di ferro (II) oppure un sale di ferro (III), solubile in acqua, preferibilmente è un sale costituito dall'anione solfato e da un doppio catione, più preferibilmente il doppio catione è Fe^{3+} e ammonio NH_4^+ oppure Fe^{3+} e K^+ .
- 5 ii) preparazione di una sospensione mediante aggiunta alla soluzione ottenuta nella fase i) di una soluzione acquosa, ad una concentrazione che varia tra il 30% e il 70% p/p, di un copolimero acrilico-saccaridico con un rapporto in peso tra ione ferro e la soluzione di copolimero che varia nell'intervallo tra 1:5 e 1:50, preferibilmente uguale a 1:10, ad una temperatura che varia da 20°C a 40°C
- 10 preferibilmente alla temperatura di 35°C;
- iii) aggiunta di una soluzione acquosa di NH_4OH al 30-33% p/p alla sospensione ottenuta al termine della fase ii) e contemporanea dissoluzione mediante riscaldamento a una temperatura che varia nell'intervallo da 35°C a 60°C;
- iv) condizionamento della miscela di reazione ottenuta al termine della fase iii)
- 15 per un tempo che varia da 1 a 4 ore, preferibilmente per 2 ore, a una temperatura nell'intervallo da 60°C a 70°C, fino a completa omogeneizzazione;
- v) regolazione del pH nell'intervallo da 7,5 a 8,0 a una temperatura compresa tra 20°C e 75°C, preferibilmente alla temperatura di 50°C;
- vi) eventuale aggiunta di ulteriori sali o chelati o complessi di elementi
- 20 essenziali ed infine eventuale aggiunta di acqua in una quantità dallo 0 al 4% p/p rispetto al peso della composizione finale apportatrice di ferro (Comp-Fe).

Più in particolare, a livello industriale, il processo di sintesi secondo la presente invenzione è particolarmente vantaggioso, trattandosi di un processo di sintesi di

composizioni apportatrici di ferro, avente solo passaggi sintetici in sequenza, caratterizzato da un uso ridotto di idrossido d'ammonio, con un elevato ed efficiente controllo della reologia del sistema e dello scambio termico che permette di ottenere direttamente un prodotto finale, cioè una composizione apportatrice di ferro ed

5 eventualmente di ulteriori elementi essenziali, pronto all'uso. Tale processo è in grado di fornire infatti un nuovo prodotto che risulta già formulato, con concentrazioni di ferro e di solfato d'ammonio più elevate rispetto allo stato dell'arte, potenziato nell'applicazione agronomica e con facilità di somministrazione e possibilità di applicazione fogliare estensiva su un numero

10 decisamente maggiore di colture grazie alla totale assenza di effetti fitotossici.

Inoltre le composizioni apportatrici di ferro (Comp-Fe), ottenute con il processo secondo la presente invenzione, sono fortemente stabili in condizioni di pH alcalino, pH non inusuale in terreni poveri di sostanza organica o ricchi di carbonati, consentendo una biodisponibilità del metallo sempre pronta ed efficace.

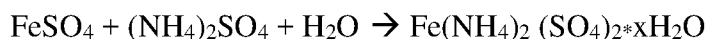
15 In aggiunta dette composizioni, rispetto ai prodotti commerciali, presentano il vantaggio di non lasciare residui sulla vegetazione non alterandone così il colore.

Dette composizioni, ottenute con il processo secondo la presente invenzione, sono anche in grado di raggiungere concentrazioni più elevate di ferro nell'intervallo del 3-5%, consentendo un risparmio nella dose di impiego rispetto a quanto descritto

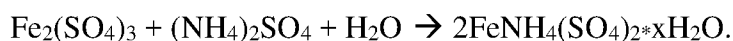
20 in WO'388 e con effetti agronomici paragonabili o superiori rispetto ai prodotti commerciali grazie al bilanciato contributo dei loro componenti e allo specifico modo di complessazione del metallo.

Il sale di ferro (II) o ferro (III) può essere eventualmente preparato in situ secondo il seguente schema 2:

Schema 2



5 oppure



Il processo di sintesi secondo la presente invenzione è caratterizzato dal fatto che la quantità di idrossido di ammonio che si aggiunge nella fase iii) è la esatta quantità minima necessaria per portare in soluzione il prodotto che si forma in reazione al
10 termine della fase ii).

Inoltre nel processo di sintesi secondo la presente invenzione, la fase v) è caratterizzata dal fatto che l'eccesso di idrossido di ammonio, eccesso rispetto alla stechiometria del processo necessario per portare in soluzione il prodotto che si forma al termine della fase ii), è neutralizzato tramite aggiunta di una soluzione
15 acquosa diluita al 10%p/p di acido solforico oppure di acido lattico oppure di acido citrico oppure di acido sorbico, mantenendo attentamente il pH nell'intervallo da 7,5 a 8.

Proprio grazie alla fase v) e alla correzione del pH fino al valore da 7,5 a 8,0, al termine del processo di sintesi secondo la presente invenzione, sono completamente
20 assenti vapori e residui ammoniacali e, nel caso si utilizzi per la neutralizzazione una soluzione acquosa di acido solforico, al termine della fase vi) si ottiene una composizione apportatrice di ferro contenente una ulteriore quantità di ammonio solfato che risulta maggiore di circa il 4%p/p rispetto al quantitativo presente nelle

composizioni secondo lo stato dell'arte. Tale incrementata concentrazione di ammonio solfato risulta caratterizzare agronomicamente la composizione apportatrice di ferro, cioè il preparato agronomico finale, garantendo ulteriori positivi effetti di biostimolazione.

5 Nel processo di sintesi secondo la presente invenzione tutte le fasi sono eseguite in sequenza senza necessità di isolare, né trasferire alcun intermedio, la temperatura di esecuzione della sintesi è compresa tra 20°C e 70°C con un rigoroso controllo della stessa in ogni fase e le possibili criticità reologiche riscontrate utilizzando i processi dello stato dell'arte sono mitigate/eliminate. In particolare, il prodotto
10 finale, cioè la composizione apportatrice di ferro, così ottenuto, grazie alla stechiometria e alle diluizioni utilizzate, risulta avere una maggiore concentrazione di ferro rispetto ad analoghe composizioni note in letteratura, con totale assenza di formazione di ossidi di ferro che al contrario si formano facilmente quando la sintesi è condotta in ambiente basico.

15 Esempi di copolimeri acrilico-saccaridici sono i copolimeri ottenuti per reazione dell'acido acrilico, dell'acido metacrilico e dell'acrilammide e loro derivati solfonati, quale ad esempio l'acido 2-acrilammido-2-metil-1-propansolfonico, con mono o disaccaridi quali glucosio, saccarosio, fruttosio, leucosio, palatinosio, maltosio, mannosio, sorbitolo, mannitolo, acido gluconico, acido glucuronico,
20 eterialchilici, idrossialchilici e carbossialchilici di saccaridi.

Esempi di copolimeri acrilico-saccaridici particolarmente preferiti sono quelli ottenuti per reazione dell'acido acrilico con glucosio, fruttosio e saccarosio.

Ancor più preferito è il copolimero acrilico-saccaridico ottenuto per reazione di acido acrilico con glucosio, che è anche un prodotto commerciale denominato come Beixon AB200% venduto in soluzione acquosa al 44% p/p.

Più in generale possibili esempi di copolimeri acrilico-saccaridici sono i composti definiti “copolimeri acrilico-saccaridici” descritti in EP0289895, WO9517442, WO9401476 e nei brevetti in essi citati.

Esempi di sali di ferro sono solfato ferroso, solfato ferrico, ferro(II)ammonio-solfato, ferro(III)ammonio-solfato, in cui detti sali sono da intendersi in qualsiasi loro forma disponibile, quali forme idrate, allo stato solido o già in soluzione acquosa.

Nella fase vi) del processo di sintesi secondo la presente invenzione è opzionalmente prevista anche l'aggiunta di ulteriori elementi essenziali (indicati come Elem.2, Elem 3.), quali per esempio zinco, manganese, potassio, boro, calcio, magnesio, rame e molibdeno, sotto forma di sali solubili in acqua o sotto forma di chelati o complessi.

Elementi essenziali particolarmente preferiti sono zinco, manganese e boro.

Esempi di sali, di chelati oppure di complessi di detti ulteriori elementi essenziali sono solfato di zinco, solfato di manganese, borato di sodio, nitrato di calcio, molibdato di ammonio, solfato di rame oppure EDTA-Zn, EDTA-Mn, EDDHA-Zn, EDDHA-Mn EDDHSA-Mn, EDDHSA-Zn e EDDHMA-Mn o EDDHMA-Zn, dove EDTA è l'acido etilendiamminotetraacetico, EDDHA è l'acido etilendiammino-di-(o-idrossifenil)acetico, EDDHSA è l'acido etilendiammino-di-

(o-idrossi-4-sulfo-fenil)acetico ed EDDHMA è l'acido etilendiammino-di-(o-idrossi-4-metil-fenil)acetico.

Il processo di sintesi secondo la presente invenzione è caratterizzato quindi anche dall'ulteriore vantaggio di permettere la sintesi di composizioni apportatrici di ferro
5 eventualmente arricchite di ulteriori elementi, a seconda delle fisiopatie carenziali delle colture da trattare.

Sono quindi ulteriore oggetto della presente invenzione le composizioni apportatrici di ferro ottenute con il processo di sintesi precedentemente descritto.

Schematicamente le composizioni apportatrici di ferro secondo la presente
10 invenzione possono essere ottenute con il processo di sintesi riportato in Figura 1.

Come precedentemente indicato, il processo di sintesi di composizioni apportatrici di ferro secondo la seguente reazione:



comprendente le seguenti fasi:

- 15 i) preparazione di una soluzione acquosa di un sale di Fe, detto sale di ferro è un sale di ferro (II) oppure un sale di ferro (III), solubile in acqua, preferibilmente è un sale costituito dall'anione solfato e da un doppio catione, più preferibilmente il doppio catione è Fe^{3+} e ammonio NH_4^+ oppure Fe^{3+} e K^+ , detto anche allume di ferro;
- 20 ii) preparazione di una sospensione mediante aggiunta alla soluzione ottenuta nella fase i) di una soluzione acquosa, ad una concentrazione che varia tra il 30% e il 70% p/p, di un copolimero acrilico-saccaridico con un rapporto in peso tra ione ferro e la soluzione di copolimero che varia nell'intervallo tra 1:5 e 1:50,

preferibilmente uguale a 1:10, ad una temperatura che varia da 20°C a 40°C preferibilmente alla temperatura di 35°C;

iii) aggiunta di una soluzione acquosa di NH_4OH al 30-33% p/p alla sospensione ottenuta al termine della fase ii) e contemporanea dissoluzione

5 mediante riscaldamento a una temperatura che varia nell'intervallo da 35°C a 60°C;

iv) condizionamento della miscela di reazione ottenuta al termine della fase iii) per un tempo che varia da 1 a 4 ore, preferibilmente per 2 ore, a una temperatura nell'intervallo da 60°C a 70°C, fino a completa omogeneizzazione;

v) regolazione del pH nell'intervallo da 7,5 a 8,0 a una temperatura compresa
10 tra 20°C e 75°C, preferibilmente alla temperatura di 50°C;

vi) eventuale aggiunta di ulteriori sali o chelati o complessi di elementi essenziali (Elem.2, Elem.3) ed infine eventuale aggiunta di acqua in una quantità dallo 0 al 4% p/p rispetto al peso della composizione finale apportatrice di ferro (Comp-Fe).

15 In una forma di attuazione del processo secondo la presente invenzione per la sintesi, a titolo di esempio, di una composizione apportatrice di ferro al 3% p/p, il processo di sintesi secondo la presente invenzione comprende una fase i) di preparazione di una soluzione di ferro(III)ammonio solfato in acqua, detto anche allume di ferro, in cui il sale $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ contiene la quantità di ioni Fe(III)
20 necessari ad ottenere la composizione apportatrice di ferro al 3% p/p.

Detta soluzione di ferro(III)ammonio solfato in acqua può essere ottenuta utilizzando alternativamente i seguenti metodi a)-e):

- a) Ferro(III)ammonio solfato dodecaidrato, solido cristallino commerciale $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
- b) Solfato ferrico pentaidrato $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, solido, miscelato con una quantità equimolare di solfato di ammonio allo stato solido;
- 5 c) Solfato ferrico pentaidrato $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, solido, miscelato con acido solforico diluito al 10% p/p e, successivamente, con una calcolata quantità di ammoniaca acquosa al 30-33% p/p in modo da formare in situ il sale solfato di ammonio necessario alla successiva formazione del ferro(III)ammonio solfato;
- d) Solfato ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, in soluzione acquosa concentrata
10 (commercialmente disponibile al 46% p/p circa), miscelato con una quantità equimolare di solfato di ammonio, solido;
- e) Solfato ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, in soluzione acquosa concentrata (commercialmente disponibile al 46% p/p circa), miscelato con acido solforico diluito al 10% p/p e, successivamente, con una calcolata quantità di ammoniaca
15 acquosa al 30-33% p/p in modo da formare in situ il sale solfato di ammonio necessario alla successiva formazione del ferro(III)ammonio solfato.
- I componenti utilizzati nei metodi a)- e) vengono pesati, sciolti e/o diluiti in acqua in modo da ottenere una soluzione acquosa di ferro(III)ammonio solfato a una concentrazione che varia dal 30% al 60% p/p.
- 20 La miscela così ottenuta viene agitata e scaldata leggermente a 35-40°C fino a completa dissoluzione, risultando in una soluzione limpida, rosso scuro, fortemente acida (pH=0.80 tal quale, pH=1.50 se diluita in acqua al 10% p/p).

In detta forma di attuazione del processo secondo la presente invenzione per la sintesi, ad esempio, di una composizione apportatrice di ferro al 3% p/p, la fase i) sopra descritta è seguita da una fase ii) di preparazione di una sospensione mediante aggiunta alla soluzione ottenuta nella fase i) di una soluzione acquosa, ad una
5 concentrazione che varia tra il 30% e il 70% p/p, del copolimero acrilico-saccaridico, ad esempio mediante aggiunta di una soluzione acquosa al 44% p/p del copolimero commerciale Beixon AB200%.

La soluzione commerciale di Beixon AB200%, liquido acquoso al 44% p/p di attivo, cioè di copolimero acrilico-saccaridico, impiegata in un rapporto di 10 volte
10 superiore rispetto al contenuto di ioni ferro della soluzione ottenuta nella fase i), viene progressivamente aggiunta a detta soluzione appena ottenuta nella fase i), sotto una agitazione molto vigorosa per permettere l'omogeneizzazione della risultante sospensione viscosa. La temperatura viene mantenuta intorno ai 40 °C per facilitare tale operazione.

15 In detta forma di attuazione del processo secondo la presente invenzione per la sintesi, ad esempio, di una composizione apportatrice di ferro al 3% p/p, la fase ii) sopra descritta è seguita da una fase iii) in cui si aggiunge una soluzione acquosa di NH_4OH al 30-33% p/p alla sospensione ottenuta al termine della fase ii) e contemporaneamente si dissolve la sospensione mediante riscaldamento a una
20 temperatura che varia nell'intervallo da 35°C a 65°C.

Più precisamente, la soluzione di acquosa concentrata di NH_4OH al 30-33% p/p viene aggiunta lentamente sotto vorticoso agitazione. La reazione già esotermica di

per sé, viene favorita applicando un riscaldamento esterno tale da raggiungere, a fine aggiunta di ammoniaca, una temperatura compresa tra 58°C e 65°C.

La miscela di reazione, inizialmente viscosa, passa attraverso una fase di ulteriore addensamento, ma la quantità di soluzione acquosa concentrata di NH_4OH ,
5 corrispondente a un leggero eccesso rispetto alla stechiometria del processo, consente di raggiungere una improvvisa e quasi completa dissoluzione degli agglomerati formati nella miscela di reazione durante la prima fase dell'aggiunta. La soluzione finale ottenuta al termine della fase iii) ha un pH uguale a 8.5-9.2.

La quantità della soluzione di ammoniaca aggiunta è compresa tra il 10 e il 15 %
10 p/p rispetto al peso della composizione finale apportatrice di ferro, in base alla concentrazione della soluzione di NH_4OH utilizzata; ad esempio utilizzando una soluzione acquosa di NH_4OH al 30% p/p, la quantità aggiunta è il 12,4% p/p rispetto al peso della composizione apportatrice di ferro.

In detta forma di attuazione del processo secondo la presente invenzione per la
15 sintesi, ad esempio, di una composizione apportatrice di ferro al 3% p/p, la fase iii) sopra descritta è seguita da una fase iv) di condizionamento della miscela di reazione ottenuta al termine della fase iii) sotto agitazione, a una temperatura nell'intervallo da 60°C a 70°C, per un tempo uguale a 2 ore circa, fino a completa omogeneizzazione.

20 In detta forma di attuazione del processo secondo la presente invenzione per la sintesi di una composizione apportatrice di ferro al 3% p/p, la fase iv) sopra descritta è seguita da una fase v) di regolazione del pH nell'intervallo da 7,5 a 8,0 a una temperatura uguale a 50°C mediante l'aggiunta di componenti acidi.

Più precisamente, dopo aver riportato la temperatura a circa 50°C, si aggiunge un additivo ad azione biocida in una quantità compresa tra 0,1 e 1% p/p rispetto al peso della composizione finale apportatrice di ferro e in seguito acido solforico diluito al 10% p/p, in quantità pari al 3,5-4% p/p rispetto al peso della composizione finale
5 apportatrice di ferro, per portare il pH finale nell'intervallo 7,5-8,0.

L'additivo ad azione biocida è scelto tra i biocidi green, quali ad esempio Purac Sanilac®80, (acido lattico in soluzione acquosa all'80%) Sovinol®P540 (miscela di 1,2-diidrossi-pentano e 3-fenil-1-propanolo in un intervallo compreso tra 30-70%), Sovinol®P740/O (Cinnamaldeide in un intervallo compreso tra 30-60%).

10 In detta forma di attuazione del processo secondo la presente invenzione per la sintesi, ad esempio, di una composizione apportatrice di ferro al 3% p/p, la fase v) sopra descritta è seguita da una fase vi) di eventuale aggiunta di ulteriori elementi essenziali (Elem.2, Elem 3) e infine di eventuale aggiunta di acqua, in un intervallo che va da 0 a 4% p/p rispetto al peso della composizione finale apportatrice di ferro
15 (Comp-Fe).

Più precisamente, dopo che la temperatura ha raggiunto valori ambientali (25°C circa), si aggiunge la quantità di acqua necessaria e si scarica la miscela di reazione, facendola passare attraverso un sistema filtrante in linea per trattenere eventuale particolato indisciolto, ottenendo in tal modo la composizione apportatrice di ferro
20 al 3% p/p desiderata.

Nel caso in cui si vogliano aggiungere ulteriori elementi essenziali (Elem.2, Elem 3) si aggiungono sali o chelati o complessi di tali ulteriori elementi (Elem.2, Elem

3), sciolti o diluiti in una quantità di acqua dallo 0 al 4% p/p rispetto al peso della composizione apportatrice di ferro.

La soluzione finale così ottenuta al termine della fase vi), cioè la composizione apportatrice di ferro (Comp-Fe), è analizzata per i seguenti parametri:

- 5 • contenuto in ferro, con metodo spettrofotometrico
- pH
- densità

ed è confezionata in contenitori in HDPE (High-density polyethylene) in cui si conserva senza alterazioni come confermato dai test di stabilità accelerata,
10 mantenendo il prodotto in stufa a 54°C per 14 giorni e verificandone poi la perfetta integrità e conservazione rispetto alla situazione di partenza.

Il metodo quantitativo per la determinazione del ferro totale si basa sul trattamento di un campione diluito della miscela finale con il kit reagente (sodio metabisolfito + sodio ditionito + 1,10-fenantrolina) e la lettura della sua assorbanza alla lunghezza
15 d'onda di 525 nm. (Adattamento del metodo 3500-Fe B, Iron by Phenantrolina, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition).

Il prodotto ottenuto alla fine della fase vi), cioè la composizione apportatrice di ferro (Comp-Fe), viene caratterizzato nella sua composizione elementare ed i suoi valori sono compresi nell'intervallo specificato in Tabella 1 dove sono posti a
20 confronto con i corrispondenti valori del composto dell'esempio 55 di WO'388.

Tabella 1

Elementi	Comp-Fe % w/w	Esempio 55 WO2007/003388 % w/w

Fe	2,95-3.2	2,12
Na	<2	1,55
S	3-4	2,61
SO ₄ ²⁻	>10	7,83
C	4-5	4,75
N	3-4	2,84
Sostanza secca	>30	23,3

Dai dati della precedente tabella, risultano evidenti la maggiore concentrazione di ferro e di ione solfato della composizione apportatrice di ferro (Comp-Fe) e azoto totale secondo la presente invenzione rispetto ai composti dello stato dell'arte.

- 5 Il pH del prodotto finale, cioè della composizione apportatrice di ferro (Comp-Fe), così come quello degli intermedi di ogni fase del processo di sintesi secondo la presente invenzione, è monitorato in linea con un pHmetro a sonda quando la soluzione è limpida o la sospensione è omogenea, oppure è misurato su prelievi diluiti in acqua al 10% p/p, tramite pHmetro elettronico con elettrodo a membrana
- 10 di vetro combinato.

Il prodotto finale ottenuto mediante il processo di sintesi sopra descritto, cioè la composizione apportatrice di ferro (Comp-Fe) al 3% p/p, è caratterizzato da valori di pH compresi nel range $7,5 \pm 0,5$.

- La densità del prodotto finale, cioè della composizione apportatrice di ferro (Comp-
- 15 Fe), può essere determinata o mediante densimetro a immersione o misurata tramite pesata di 100 ml di soluzione di prodotto finito in matraccio tarato.

Il prodotto finale ottenuto mediante il processo di sintesi sopra descritto, cioè la composizione apportatrice di ferro (Comp-Fe) al 3% p/p, è caratterizzato da una densità pari a 1,2 g/ml.

5 Nel caso in cui il processo di sintesi preveda anche l'aggiunta di ulteriori elementi essenziali, il loro quantitativo, nel prodotto ottenuto mediante il processo di sintesi sopra descritto, cioè nella composizione apportatrice di ferro (Comp-Fe) al 3% p/p, è determinato dalla massima solubilità consentita del sale, chelato o complesso di ogni singolo elemento addizionato.

10 Ne deriva che la composizione apportatrice di ferro e di eventuali ulteriori elementi essenziali, ottenuta con il processo di sintesi secondo la presente invenzione, non solo è arricchita dell'elemento ferro (come evidente dalla precedente tabella 1), ma, rispetto a quanto descritto nell'arte nota, risulta anche più bilanciata e formulata in modo da permetterne un uso in campo agronomico con riduzione della dose di ferro da applicare e con la stessa o addirittura migliorata capacità di apportare elementi
15 nutrizionali utili per il benessere della pianta e per contrastare le sue fisiopatie.

Inoltre la presenza del copolimero acrilico-saccaridico conferisce alla composizione apportatrice di ferro un effetto biostimolante che favorisce la crescita della pianta, ne influenza positivamente il suo stato di salute e contribuisce a renderla più resistente nei confronti degli attacchi di patogeni, presentando
20 numerosi vantaggi rispetto all'arte nota.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è anche l'uso di detta composizione apportatrice di ferro e di eventuali ulteriori elementi essenziali, ottenuta con il processo di sintesi secondo la presente invenzione, quale prodotto nutrizionale per

prevenire e curare le alterazioni fisiologiche o gli squilibri nutrizionali delle piante, quali ad esempio la carenza di ferro, oppure quale prodotto biostimolante per modulare i processi fisiologici delle piante oppure quale induttore di risposte difensive e innate proprie di ciascuna coltura.

- 5 Dette composizioni apportatrici di ferro e di eventuali ulteriori elementi essenziali, oggetto della presente domanda, possono essere applicate, ad esempio, su orticole, fruttiferi (pomacee e drupacee), agrumi, vite, fragola, kiwi, tabacco, leguminose, cereali, piante floreali e ornamentali, vivai, campi da golf, campi sportivi, alberate, terricci e tappeti erbosi.
- 10 La Richiedente ha, ancora, sorprendentemente trovato che tale composizione apportatrice di ferro e di eventuali ulteriori elementi essenziali, oggetto della presente domanda, è caratterizzata da un'ottima compatibilità con assenza di effetti fitotossici con altri principi attivi biocidi quali fungicidi, induttori di resistenza, fitoregolatori, antibiotici, erbicidi, insetticidi e altri fertilizzanti e biostimolanti
- 15 nonché con la microflora e microfauna del suolo, associando così ai benefici effetti della composizione apportatrice di ferro e di eventuali ulteriori elementi essenziali, anche l'azione protettiva dell'agrofarmaco.

Tali principi attivi biocidi possono essere introdotti nella composizione apportatrice di ferro ottenuta con il processo di sintesi secondo la presente invenzione mediante

20 aggiunta degli stessi durante la fase v) di regolazione del pH nell'intervallo da 7,5 a 8,0.

Esempi di fungicidi che possono essere aggiunti alla composizione apportatrice di ferro e di eventuali ulteriori elementi essenziali, oggetto della presente domanda,

per associare alle proprietà nutrizionali di detta composizione anche un'azione biocida nei confronti di funghi patogeni sono, ad esempio, rame ossicloruro, rame idrossido, Airone (miscela 1:1 rame ossicloruro:rame idrossido), Poltiglia Bordolese (solfato di rame neutralizzato con calce), Fosetil-Alluminio, Zolfo micronizzato, Dodina, Azoxystrobin, Dimetomorph, Tetraconazolo, Benalaxyl-M

5 Benalaxyl, Fenexamide, Captano, Fludioxonil, Cyprodinil, Tebuconazolo, Fluazinam, Epossiconazolo, Protiiconazolo, Fluindapyr, Ossatiopiprolina.

Esempi di insetticidi sono: Acetamiprid, Spirotetramat; Deltametrina; Fosamet, Cipermetrina, Etofenprox.

10 Esempi di altri biostimolanti sono: Ergostim (acido N-acetiltiazolidin-4-carbossilico e acido tiazolidin-carbossilico), acidi umici, estratti vegetali, amminoacidi animali e vegetali, Siapton (amminoacidi e peptidi ottenuto da idrolisi chimica di epitelio animale).

Esempi di microflora e microfauna del suolo sono: *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Trichoderma harzianum*, *Trichoderma viride*.

15

Ulteriore oggetto della presente invenzione è un metodo per prevenire e curare i possibili squilibri nutrizionali delle piante, per modularne i processi fisiologici mediante l'applicazione di una composizione apportatrice di ferro e di eventuali ulteriori elementi essenziali ottenuta con il processo di sintesi precedentemente

20 descritto.

Più in particolare dette composizioni apportatrici di ferro e di eventuali ulteriori elementi essenziali possono essere applicate in diversi momenti dello sviluppo vegetativo, ad esempio, per le colture arboree, a partire dalla ripresa vegetativa fino

alla caduta delle foglie e per le colture orticole dal momento del post-trapianto con applicazioni successive ad intervalli regolari.

Detta applicazione può essere fogliare, oppure al suolo mediante fertirrigazione perfino in terreni a pH alcalino e, in modo particolare ed efficace, tramite sistemi di microirrigazione come la manichetta e le ali gocciolanti, senza alcun fenomeno di fitotossicità, oppure detta applicazione può essere effettuata tramite la concia del seme oppure nella soluzione delle colture idroponiche.

La quantità di composto da applicare per ottenere l'effetto desiderato può variare in funzione di diversi fattori quali, ad esempio, il composto utilizzato, la coltura da proteggere, le condizioni climatiche, le caratteristiche del suolo, il metodo di applicazione, ecc.

Dosi di composizioni di ferro e di eventuali altri elementi comprese tra 1 l e 1,5 l per ettaro in applicazione fogliare e tra 5 l -10 l per ettaro in applicazione al suolo forniscono, in genere, una soluzione efficace per fornire i vari elementi alle colture e quindi per il controllo delle diverse fisiopatie.

Dette composizioni apportatrici di ferro e di eventuali altri elementi per le loro caratteristiche chimico-fisiche possono trovare applicazione anche nell'agricoltura biologica.

Sono ora forniti alcuni esempi che sono da intendersi come descrittivi e non limitativi della presente invenzione.

ESEMPIO 1

Preparazione del copolimero dell'acido acrilico con glucosio

Una mole di glucosio viene dissolta in una soluzione al 30% di idrossido di sodio (3 moli) sotto agitazione a 0°C. Si aggiungono successivamente 0.07 moli di H₂O₂, mantenendo la temperatura a 0°C. Quindi 3 moli di acido acrilico vengono gocciolati alla soluzione alcalina di zucchero e acqua ossigenata con conseguente
5 aumento della temperatura a circa 75°C. La miscela viene ulteriormente scaldata a 85°C, innescando la reazione esotermica che porta la temperatura a 105°C. Non appena si raggiunge la massima temperatura, la miscela di reazione viene immediatamente raffreddata a 20°C, ottenendo una soluzione molto viscosa. Il contenuto di sostanza attiva nella soluzione è 48%, determinato mediante
10 acidificazione.

ESEMPIO 2

Preparazione di una soluzione apportatrice di ferro al 3% p/p mediante il metodo b (Comp-Fe)

In un reattore incamiciato da 1 l sono stati caricati 132,9 g di solfato ferrico pentaidrato, 35,9 g di solfato d'ammonio e 321 g di H₂O e la temperatura è stata
15 portata a 35°C fino a completa dissoluzione, con un pH risultante uguale a 1,2 (misurato su un prelievo diluito 10% in H₂O).

Mantenendo la temperatura a 35°C sono stati aggiunti tramite gocciolamento e sotto vorticoso agitazione 300 g del copolimero Beixon AB200%, venduto come
20 soluzione acquosa al 44% p/p di attivo, ottenendo una sospensione rosso mattone ben agitabile. A questo punto sono stati addizionati sempre tramite gocciolamento e sotto vorticoso agitazione 124 g di ammoniaca acquosa al 30% p/p, lasciando salire la temperatura fino a 58-60°C per spontanea esotermia della reazione e

applicando un blando riscaldamento esterno. La sospensione rosso mattone man mano si è addensata per poi riliquinarsi diventando una soluzione bruno-rossiccia. E' poi seguita una fase di circa 2 ore di condizionamento per consentire la totale dissoluzione della massa, mantenendo la temperatura intorno ai 65-70°C applicando un blando riscaldamento esterno. Il pH ha raggiunto il valore 8,4-8,9. Il riscaldamento esterno è stato interrotto e quando la temperatura è giunta intorno a 50°C, sono stati aggiunti 10 g dell'agente biocida Purac Sanilac 80 (acido lattico all'80% p/p) e 38 g di H₂SO₄ al 10% p/p. La soluzione risultante ha pH circa uguale a 7,5. Si è portato a volume con rimanenti 38,2 g di H₂O ed è stato ottenuto 1 Kg di prodotto finale.

Analisi elementare:

Fe= 3,21%; Na=1,31%; C=4,47%; N=3,59%; S=3,69%; SO₄²⁻: 10,58%

ESEMPIO 3

Preparazione di una soluzione apportatrice di ferro al 3% p/p mediante il metodo d (Comp-Fe)

In un reattore incamiciato da 5 l sono stati caricati 756,8 g di una soluzione al 46% p/p di solfato ferrico, 116,2 g di solfato d'ammonio e 716,0 g di H₂O e la temperatura è stata portata a 35°C fino a completa dissoluzione, con un pH risultante uguale a 1,2 (misurato su un prelievo diluito 10% in H₂O).

Mantenendo la temperatura a 35°C sono stati aggiunti tramite gocciolamento e sotto vortice agitazione 972,0 g del copolimero Beixon AB200%, venduto come soluzione acquosa al 44% p/p di attivo, ottenendo una sospensione rosso mattone ben agibile. A questo punto sono stati addizionati sempre tramite gocciolamento

e sotto vorticoso agitazione 401,8 g di ammoniaca in soluzione acquosa al 30% p/p, lasciando salire la temperatura fino a 58-60°C per spontanea esotermia della reazione e applicando un blando riscaldamento esterno. La sospensione rosso mattone man mano si è addensata per poi riliquefarsi diventando una soluzione
5 bruno-rossiccia. E' seguita una fase di circa 2 ore di condizionamento per consentire la totale dissoluzione della massa, mantenendo la temperatura intorno ai 65-70°C applicando un blando riscaldamento esterno. Il pH ha raggiunto il valore di 8,4-8,9. Il riscaldamento esterno è stato interrotto e quando la temperatura è giunta intorno a 50°C, sono stati aggiunti 32,4 g dell'agente biocida Purac Sanilac 80 (acido lattico
10 all'80% p/p) e 123,1 g di H₂SO₄ in soluzione al 10% p/p. La soluzione risultante ha un pH uguale a circa 7,5. Si è portato a volume con rimanenti 121,7 g di H₂O e sono stati ottenuti 3240,0 g di prodotto finale.

Analisi elementare:

Fe=2,95%; Na=1,51%; C=4,44%; N=3,29%; S=3,45%; SO₄²⁻: 10,13%

15 ESEMPIO 4

Prova di efficacia di clorosi ferrica su tabacco in sabbia. Tabella 2

In bicchieri di plastica con volume pari a 161 cm³, riempiti con 180 g di sabbia, è stato trapiantato tabacco *cultivar Bryght* (prime due foglie vere). Dopo il superamento della crisi da trapianto i campioni 2 e 3 sono stati trattati
20 rispettivamente con 20 ml e 10 ml di soluzione del composto descritto nell'esempio 55 di WO2007/003388 (Ref 1) e il campione 4 con 10 ml del composto Comp-Fe ogni 10 giorni (tre applicazioni). I campioni sono stati irrorati ogni tre giorni con 50 ml di acqua demineralizzata. Questa quantità è calcolata in modo tale che non ci

siano mai fuoriuscite di liquidi dal vaso. I campioni sono stati collocati in serra alla temperatura di circa 24°C – 60-65% U.R. – 16H di luce. Dopo 10 giorni dall'ultimo trattamento ogni campione è stato valutato visivamente come sviluppo fogliare e/o radicale e sono stati registrati gli indici del contenuto di clorofilla (valori SPAD) effettuati sulle ultime tre foglie (media di 5 rilevamenti per foglia), mediante lo strumento "Chlorophyll Meter – SPAD 502" Minolta.

Tabella 2:

Campione	Composto	Dose appl.	Valori SPAD*	Valutazione visiva**
1	Testimone		6,9	0,0
2	Ref 1	20 ml	36,9	9,5
3	Ref 1	10 ml	25,6	7,5
4	Comp-Fe	10 ml	38,9	9,5

* media delle tre foglie

** giudizio globale visivo (intervallo 0-10)

10 Ref 1= Composto 55 di WO 2007/003388

ESEMPIO 5

Prova di efficacia di clorosi ferrica su tabacco in terreno basico. Tabella 3

In bicchieri di plastica con volume pari a 855 cm³, riempiti con 600 g di terreno a pH 8,0/8,2, è stato trapiantato tabacco *cultivar Bryght*. Dopo 20 giorni i campioni 2 e 3 sono stati trattati rispettivamente con 25 ml e 12,5 ml di soluzione del composto descritto nell'esempio 55 di WO2007/003388 (Ref 1) e il campione 4 con 12,5 ml del composto Comp-Fe, ogni 10 giorni (tre applicazioni). I campioni sono stati irrorati ogni tre giorni con 50 ml di acqua demineralizzata. Questa quantità è

calcolata in modo tale che non ci siano mai fuoriuscite di liquidi dal vaso. Durante le prime due applicazioni, unitamente al ferro, è stato somministrato a tutti i campioni concime minerale composto NPK a 3g/L. I campioni sono stati collocati in serra alla temperatura di circa 24°C – 60-65% U.R. – 16H di luce. Dopo 10 giorni dall'ultimo trattamento ogni campione è stato valutato visivamente come sviluppo fogliare e/o radicale e sono stati registrati gli indici del contenuto di clorofilla (valori SPAD) effettuati sulle ultime tre foglie (media di 5 rilevamenti per foglia), mediante lo strumento “Chlorophyll Meter – SPAD 502” Minolta.

Tabella 3:

CAMPIONE	Composto	Dose appl.	Valori SPAD*	Valutazione visiva**
1	Testimone		15,8	6,5
2	Ref 1	25 ml	31,7	9,5
3	Ref 1	12,5 ml	19,5	7,5
4	Comp-Fe	12,5 ml	33,8	10,0

10 * media delle tre foglie

 ** giudizio globale visivo (intervallo 0-10)

 Ref 1= Composto 55 di WO 2007/003388

ESEMPIO 6

15 **Prova di efficacia di clorosi ferrica su pomodoro in terreno sterile con
applicazione al suolo. Tabella 4**

In bicchieri di plastica con volume pari a 855 cm³, riempiti con 600 g di terreno sterile (fortemente sabbioso), è stato trapiantato pomodoro *cultivar Marmande* (prime due foglie vere). Dopo il superamento della crisi da trapianto, i campioni 2

e 3 sono stati trattati rispettivamente con 20 ml e 10 ml di soluzione del composto descritto nell'esempio 55 di WO2007/003388 (Ref 1) e il campione 4 con 10 ml del composto Comp-Fe, applicando pertanto con il secondo composto la metà della quantità di Fe, ogni 10 giorni (tre applicazioni). I campioni sono stati irrorati ogni
5 tre giorni con 50 ml di acqua demineralizzata. Questa quantità è calcolata in modo tale che non ci siano mai fuoriuscite di liquidi dal vaso. I campioni sono stati collocati in serra alla temperatura di circa 24°C – 60-65% U.R. – 16H di luce. Dopo 10 giorni dall'ultimo trattamento ogni campione è stato valutato visivamente come sviluppo fogliare e/o radicale e sono stati registrati gli indici del contenuto di
10 clorofilla (valori SPAD) effettuati sulle ultime tre foglie (media di 5 rilevamenti per foglia), mediante lo strumento "Chlorophyll Meter – SPAD 502" Minolta.

Tabella 4:

Campione	Composto	Dose appl.	Valori SPAD*	Valutazione visiva Altezza pianta (cm)
1	Testimone		26,4	28,7
2	Ref 1	20 ml	32,7	31,9
3	Ref 1	10 ml	28,7	30,1
4	Comp-Fe	10 ml	34,1	33,5

* media delle tre foglie

Ref 1= Composto 55 di WO 2007/003388

15 ESEMPIO 7

Prova di efficacia di clorosi ferrica su fragola in terreno basico, applicazione al suolo. Tabella 5

In vasi di plastica del diametro di 15 cm, riempiti con 1500 g di terreno a pH 8,0/8,2, è stata trapiantata fragola varietà rifiorante. Allo stadio di prefioritura i campioni 2 e 3 sono stati trattati rispettivamente con 150 ml e 75 ml di soluzione del composto descritto nell'esempio 55 di WO2007/003388 (Ref 1) e il campione 4 con 75 ml del composto Comp-Fe ogni 10-14 giorni (tre applicazioni). I campioni sono stati irrorati ogni tre giorni con 100 ml di acqua demineralizzata. Questa quantità è calcolata in modo tale che non ci siano mai fuoriuscite di liquidi dal vaso. Durante le prime due applicazioni, unitamente al ferro, è stato somministrato a tutti i campioni concime minerale composto NPK a 3g/L. I campioni sono stati collocati in serra alla temperatura di circa 24°C – 60-65% U.R. – 16H di luce. A partire dal secondo trattamento ogni campione è stato valutato considerando il numero di frutti prodotti (si riporta la media di 7 raccolte) e sono stati registrati gli indici del contenuto di clorofilla (valori SPAD) effettuati sulle ultime tre foglie (media di 5 rilevamenti per foglia), mediante lo strumento “Chlorophyll Meter – SPAD 502” Minolta.

Tabella 5:

Campione	Composto	Dose appl.	Valori SPAD*	N° frutti prodotti
1	Testimone		28,4	7
2	Ref 1	150 ml	39,7	11
3	Ref 1	75 ml	33,6	9
3	Comp-Fe	75 ml	41,2	13

* media delle tre foglie

Ref 1= Composto 55 di WO 2007/003388

ESEMPIO 8

Prova di efficacia di clorosi ferrica su fragola in terreno basico, applicazione fogliare. Tabella 6

In vasi di plastica del diametro di 15 cm, riempiti con 1500 g di terreno a pH 8,0/8,2, è stata trapiantata fragola varietà rifiorante. Allo stadio di prefioritura, i campioni 2 e 3 sono stati trattati rispettivamente con 100 ml e 50 ml di soluzione del composto descritto nell'esempio 55 di WO2007/003388 (Ref 1) e il campione 4 con 50 ml del composto Comp-Fe ogni 10-14 giorni (tre applicazioni). I campioni sono stati irrorati ogni tre giorni con 100 ml di acqua demineralizzata. Questa quantità è calcolata in modo tale che non ci siano mai fuoriuscite di liquidi dal vaso. Durante le prime due applicazioni, unitamente al ferro, è stato somministrato a tutti i campioni concime minerale composto NPK a 3g/L. I campioni sono stati collocati in serra alla temperatura di circa 24°C – 60-65% U.R. – 16H di luce. A partire dal secondo trattamento ogni campione è stato valutato considerando il numero di frutti prodotti (si riporta la media di 7 raccolte) e sono stati registrati gli indici del contenuto di clorofilla (valori SPAD) effettuati sulle ultime tre foglie (media di 5 rilevamenti per foglia), mediante lo strumento “Chlorophyll Meter – SPAD 502” Minolta.

Tabella 6:

Campione	Composto	Dose appl.	Valori SPAD*	N° frutti prodotti
1	Testimone		27,9	7
2	Ref 1	100 ml	42,3	11
3	Ref 1	50 ml	36,9	9

4	Comp-Fe	50 ml	45,1	14
---	---------	-------	------	----

* media delle tre foglie

Ref 1= Composto 55 di WO 2007/003388

ESEMPIO 9

Prova di efficacia di clorosi ferrica su pomodoro in terreno sterile con

5 applicazione fogliare. Tabella 7

In bicchieri di plastica con volume pari a 855 cm³, riempiti con 600 g di terreno sterile (fortemente sabbioso), è stato trapiantato pomodoro *cultivar Marmande* (prime due foglie vere). Dopo il superamento della crisi da trapianto, i campioni 2 e 3 sono stati trattati rispettivamente con 50 ml e 25 ml di soluzione del composto descritto nell'esempio 55 di WO2007/003388 (Ref 1) e il campione 4 con 25 ml del composto Comp-Fe, ogni 10 giorni (tre applicazioni). I campioni sono stati irrorati ogni tre giorni con 20 ml di acqua demineralizzata. Questa quantità è calcolata in modo tale che non ci siano mai fuoriuscite di liquidi dal vaso. I campioni sono stati collocati in serra alla temperatura di circa 24°C – 60-65% U.R. – 16H di luce. Dopo 10 giorni dall'ultimo trattamento ogni campione è stato valutato visivamente come sviluppo fogliare e/o radicale e sono stati registrati gli indici del contenuto di clorofilla (valori SPAD) effettuati sulle ultime tre foglie (media di 5 rilevamenti per foglia), mediante lo strumento “Chlorophyll Meter – SPAD 502” Minolta.

Tabella 7:

Campione	Composto	Dose appl.	Valori SPAD*	Valutazione visiva Altezza pianta (cm)
1	Testimone		31,2	26,2
2	Ref 1	50 ml	34,8	29,3

3	Ref 1	25 ml	33,5	27,5
4	Comp-Fe	25 ml	36,3	30,2

* media delle tre foglie

Ref 1= Composto 55 di WO 2007/003388

ESEMPIO 10

Prova di efficacia di clorosi ferrica su basilico in terreno sterile con 5 applicazione fogliare. Tabella 8

In bicchieri di plastica con volume pari a 855 cm³, riempiti con 600 g di terreno sterile (fortemente sabbioso), è stato seminato basilico *cultivar Italiano classico*.
Allo stadio di 2 foglie vere i campioni 2 e 3 sono stati trattati rispettivamente con 50 ml e 25 ml di soluzione del composto descritto nell'esempio 55 di
10 WO2007/003388 (Ref 1) e il campione 4 con 25 ml del composto Comp-Fe, ogni 7 giorni (due applicazioni). I campioni sono stati irrorati ogni tre giorni con 50 ml di acqua demineralizzata. Questa quantità è calcolata in modo tale che non ci siano mai fuoriuscite di liquidi dal vaso. I campioni sono stati collocati in serra alla
15 temperatura di circa 24°C – 60-65% U.R. – 16H di luce. Dopo 10 giorni dall'ultimo trattamento ogni campione è stato valutato considerando il peso fresco delle piantine e sono stati registrati gli indici del contenuto di clorofilla (valori NDVI), mediante l'utilizzo dello strumento "Greenseeker" Trimble.

Tabella 8:

Campione	Composto	Dose appl.	Valori NDVI	Valutazione peso fresco pianta (grammi)
1	Testimone		0,76	10,4
2	Ref 1	50 ml	0,83	12,7

3	Ref 1	25 ml	0,79	11,9
4	Comp-Fe	25 ml	0,87	13,6

Ref 1= Composto 55 di WO 2007/003388

ESEMPIO 11

Prova di efficacia di clorosi ferrica su basilico in terreno sterile con applicazione al suolo. Tabella 9

- 5 In bicchieri di plastica con volume pari a 855 cm³, riempiti con 600 g di terreno sterile (fortemente sabbioso), è stato seminato basilico *cultivar Italiano classico*. Allo stadio di 2 foglie vere i campioni 2 e 3 sono stati trattati rispettivamente con 100 ml e 50 ml di soluzione del composto descritto nell'esempio 55 di WO2007/003388 (Ref 1) e il campione 4 con 50 ml del composto Comp-Fe, ogni
- 10 7 giorni (due applicazioni). I campioni sono stati irrorati ogni tre giorni con 50 ml di acqua demineralizzata. Questa quantità è calcolata in modo tale che non ci siano mai fuoriuscite di liquidi dal vaso. I campioni sono stati collocati in serra alla temperatura di circa 24°C – 60-65% U.R. – 16H di luce. Dopo 10 giorni dall'ultimo
- 15 trattamento ogni campione è stato valutato considerando il peso fresco delle piantine e sono stati registrati gli indici del contenuto di clorofilla (valori NDVI), mediante lo strumento "Greenseeker" Trimble.

Tabella 9:

Campione	Composto	Dose appl.	Valori NDVI	Valutazione peso fresco pianta (grammi)
1	Testimone		0,71	8,6
2	Ref 1	100 ml	0,78	9,2
3	Ref 1	50 ml	0,74	8,9

4	Comp-Fe	50 ml	0,85	9,8
---	---------	-------	------	-----

Ref 1= Composto 55 di WO 2007/003388

ESEMPIO 12

Prova di efficacia di clorosi ferrica in prove di campo. Tabelle 10-14

Il composto Comp-Fe è stato testato in prove di campo condotte in varie regioni italiane su colture sensibili alla clorosi ferrica: pero, vite, kiwi, susino, agrumi. E' stato comparato con prodotti commerciali, applicandolo al suolo per fertirrigazione o spruzzandolo sulle foglie. L'efficacia è stata valutata rilevando gli indici del contenuto di clorofilla (valori SPAD) e misurandone l'incremento rispetto ai valori rilevati all'inizio della sperimentazione. Di seguito alcuni esempi dei risultati ottenuti.

Tabella 10: Prova su Uva da tavola (Puglia) applicazione al suolo e fogliare

Campione	Composto	Appl.	Dose appl.	Dose Fe appl. (g)	N° appl.	% di variazione valore SPAD
1	Testimone					-7
2	Comp-Fe	Suolo	5 l/ha	180	3	+28
3	Vanguard	Suolo	5 kg/ha	225	3	+18
4	Comp-Fe	Fogliare	100 ml/ha	3,6	3	+17
5	Sequestrene	Fogliare	100 g/hl	7	3	+17

Vanguard e sequestrene sono prodotti commerciali

Tabella 11: Prova su Pero (Emilia Romagna) applicazione al suolo e fogliare

Campione	Composto	Appl.	Dose appl.	Dose Fe appl. (g)	N° appl.	% di variazione valore SPAD
1	Testimone					+57

2	Comp-Fe	Suolo	6 g/pianta	0,18	3	+87
3	Vanguard	Suolo	6 g/pianta	0,27	3	+86
4	Comp-Fe	Fogliare	150 ml/hl	5,4	3	+89
5	Sequestrene	Fogliare	100 g/hl	7	3	+74

Vanguard e sequestrene sono prodotti commerciali

Tabella 12: Prova su Pero (Emilia Romagna) applicazione fogliare

Campione	Composto	Appl.	Dose appl.	Dose Fe appl. (g)	N° appl.	% di variazione valore SPAD
1	Testimone					+30
2	Comp-Fe	Fogliare	150 ml/hl	5,4	3	+87
3	Sequestrene	Fogliare	100 g/hl	7	3	+53

Sequestrene è un prodotto commerciale

Tabella 13: Prova su Kiwi (Emilia Romagna) applicazione al suolo e fogliare

Campione	Composto	Appl.	Dose appl.	Dose Fe appl. (g)	N° appl.	% di variazione valore SPAD
1	Testimone					+5
2	Comp-Fe	Suolo	20 g/pianta	0,6	2	+33
3	Libfer	Suolo	20 g/pianta	1,2	2	+25
4	Comp-Fe	Fogliare	1,5 L/ha	54	2	+7
5	Ferrochelato ellesei	Fogliare	1,5 L/ha	90	2	+7

5 Libfer e Ferrochelato ellesei sono prodotti commerciali

Tabella 14: Prova su Kiwi (Emilia Romagna) applicazione al suolo e fogliare

Campione	Composto	Appl.	Dose appl.	Dose Fe appl. (g)	N° appl.	% di variazione valore SPAD
1	Testimone					-8.4

2	Comp-Fe	Suolo	5 L/ha	180	3	+34
3	Vanguard	Suolo	5 kg/ha	225	3	+32
4	Comp-Fe	Fogliare	1,5 L/ha	54	3	+31
5	Chelal Fe	Fogliare	1,5 L/ha	97	3	+30

Vanguard e Chelal-Fe sono prodotti commerciali

Le precedenti tabelle 10-14, in cui sono riportati i risultati delle prove di campo condotte applicando la composizione Comp-Fe su colture sensibili alla clorosi ferrica, posti a confronto con i risultati delle prove di campo condotte applicando prodotti commerciali, permettono di evidenziare la maggiore efficacia della
5 composizione apportatrice di ferro secondo la presente invenzione.

10 Bird & Bird

Rivendicazioni

1. Processo di sintesi di composizioni apportatrici di ferro secondo la seguente reazione:



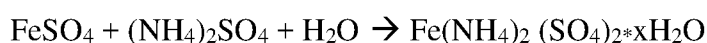
5 comprendente le seguenti fasi:

- i) preparazione di una soluzione acquosa di un sale di Fe, detto sale di ferro è un sale di ferro (II) oppure un sale di ferro (III), solubile in acqua, preferibilmente è un sale costituito dall'anione solfato e da un doppio catione, più preferibilmente il doppio catione è Fe^{3+} e ammonio NH_4^+ oppure Fe^{3+} e K^+ .
- 10 ii) preparazione di una sospensione mediante aggiunta alla soluzione ottenuta nella fase i) di una soluzione acquosa, ad una concentrazione che varia tra il 30% e il 70% p/p, di un copolimero acrilico-saccaridico con un rapporto in peso tra ione ferro e la soluzione di copolimero che varia nell'intervallo tra 1:5 e 1:50, preferibilmente uguale a 1:10, ad una temperatura che varia da 20°C a 40°C
- 15 preferibilmente alla temperatura di 35°C;
- iii) aggiunta di una soluzione acquosa di NH_4OH al 30-33% p/p alla sospensione ottenuta al termine della fase ii) e contemporanea dissoluzione mediante riscaldamento a una temperatura che varia nell'intervallo da 35°C a 60°C;
- iv) condizionamento della miscela di reazione ottenuta al termine della fase iii)
- 20 per un tempo che varia da 1 a 4 ore, preferibilmente per 2 ore, a una temperatura nell'intervallo da 60°C a 70°C, fino a completa omogeneizzazione;
- v) regolazione del pH nell'intervallo da 7,5 a 8,0 a una temperatura compresa tra 20°C e 75°C, preferibilmente alla temperatura di 50°C;

vi) eventuale aggiunta di ulteriori sali o chelati o complessi di elementi essenziali ed infine eventuale aggiunta di acqua in una quantità dallo 0 al 4% p/p rispetto al peso della composizione finale apportatrice di ferro (Comp-Fe).

2. Processo secondo la rivendicazione 1, dove il sale di ferro (II) o ferro (III) è
5 preparato in situ secondo il seguente schema 2:

Schema 2



oppure



- 10 3. Processo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, dove la quantità di idrossido di ammonio che si aggiunge nella fase iii) è la quantità minima necessaria per portare in soluzione il prodotto che si forma in reazione al termine della fase ii).

4. Processo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, dove nella fase
15 v) il pH è regolato nell'intervallo da 7,5 a 8, neutralizzando l'eccesso di idrossido di ammonio tramite aggiunta di una soluzione acquosa diluita al 10%p/p di acido solforico, oppure di acido lattico, oppure di acido citrico, oppure di acido sorbico.

5. Processo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, dove tutte le fasi sono eseguite in sequenza senza isolare, né trasferire alcun intermedio.

- 20 6. Processo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, dove i copolimeri acrilico-saccaridici sono i copolimeri ottenuti per reazione dell'acido acrilico, dell'acido metacrilico e dell'acrilammide e loro derivati solfonati, quale ad esempio l'acido 2-acriloammido-2-metil-1-propansolfonico, con mono o

disaccaridi quali glucosio, saccarosio, fruttosio, leucrosio, palatinosio, maltosio, mannosio, sorbitolo, mannitolo, acido gluconico, acido glucuronico, eterialchilici, idrossialchilici e carbossialchilici di saccaridi, preferibilmente i copolimeri acrilico-saccaridici sono ottenuti per reazione dell'acido acrilico con glucosio, fruttosio o saccarosio, ancora più preferibilmente il copolimero acrilico-saccaridico è ottenuto per reazione di acido acrilico con glucosio.

7. Processo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, dove il sale di ferro è scelto tra solfato ferroso, solfato ferrico, ferro(II)ammonio-solfato, ferro(III)ammonio-solfato, detto sale essendo in qualsiasi forma disponibile, quali ad esempio forme idrate, allo stato solido o in soluzione acquosa.

8. Processo secondo una o più delle precedenti rivendicazioni, dove gli elementi essenziali sono scelti tra zinco, manganese, potassio, boro, calcio, magnesio, rame e molibdeno, preferibilmente zinco, manganese e boro, sotto forma di sali solubili in acqua o di chelati o di complessi.

9. Processo secondo la precedente rivendicazione, dove i sali, i chelati o i complessi degli elementi essenziali sono scelti tra solfato di zinco, solfato di manganese, borato di sodio, nitrato di calcio, molibdato di ammonio, solfato di rame oppure EDTA-Zn, EDTA-Mn, EDDHA-Zn, EDDHA-Mn EDDHSA-Mn, EDDHSA-Zn e EDDHMA-Mn o EDDHMA-Zn, dove EDTA è l'acido etilendiamminotetraacetico, EDDHA è l'acido etilendiammino-di-(o-idrossifenil)acetico, EDDHSA è l'acido etilendiammino-di-(o-idrossi-4-sulfofenil)acetico ed EDDHMA è l'acido etilendiammino-di-(o-idrossi-4-metilfenil)acetico.

10. Composizioni apportatrici di ferro ottenute con il processo di sintesi secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 9.
11. Uso di composizioni apportatrici di ferro e di eventuali ulteriori elementi
5 essenziali secondo la rivendicazione 10, quale prodotto nutrizionale per prevenire e curare le alterazioni fisiologiche o gli squilibri nutrizionali delle piante, quali ad esempio la carenza di ferro, oppure quale prodotto biostimolante per modulare i processi fisiologici delle piante oppure quale induttore di risposte difensive e innate proprie di ciascuna coltura.
- 10 12. Metodo per prevenire e curare i possibili squilibri nutrizionali delle piante, per modularne i processi fisiologici mediante l'applicazione di una composizione apportatrice di ferro e di eventuali ulteriori elementi essenziali ottenuta con il processo di sintesi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 9.

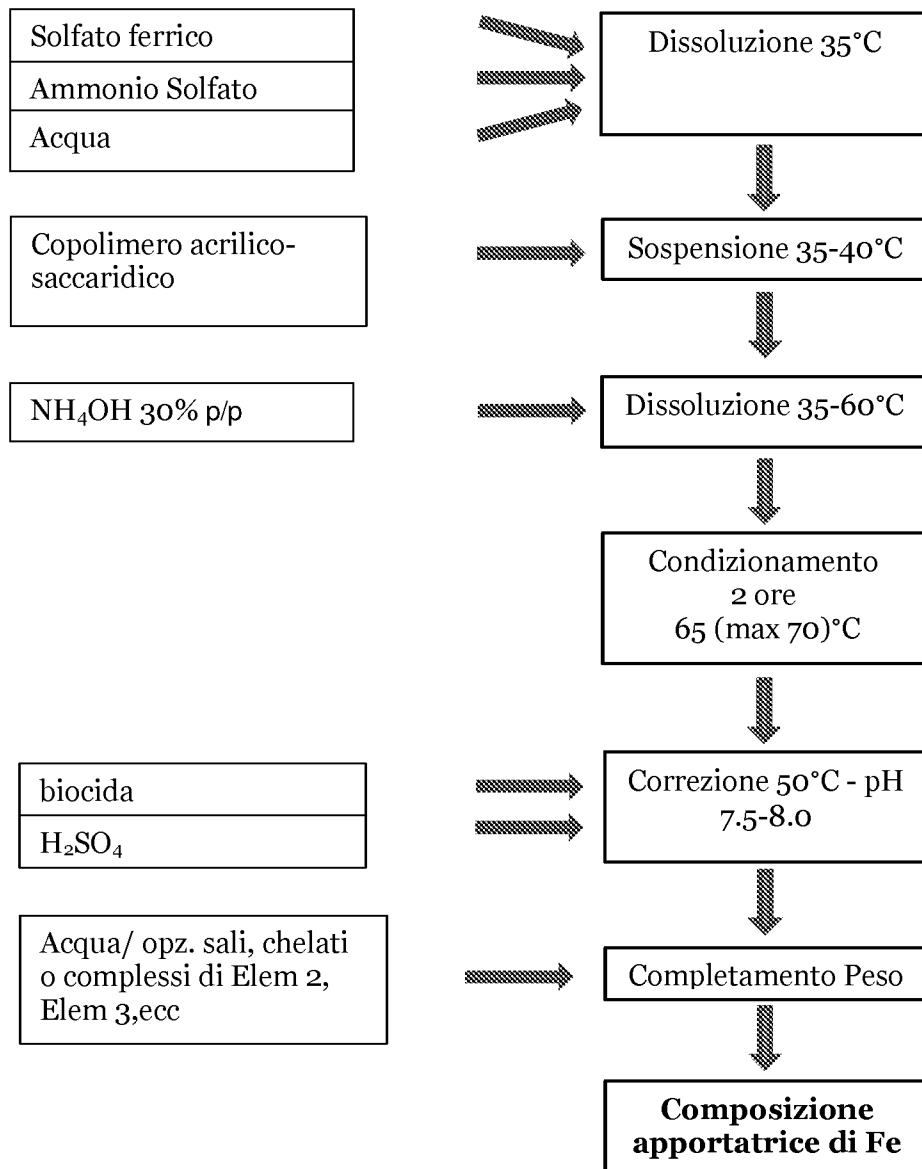


FIGURA 1