



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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102015000087688
Data Deposito	24/12/2015
Data Pubblicazione	24/06/2017

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N	59	20

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N	37	40

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N	25	14

Titolo

Forme cristalline di salicilato di rame ad attivita battericida, loro composizioni agronomiche e relativo uso
--

“Forme cristalline di salicilato di rame ad attività battericida, loro composizioni agronomiche e relativo uso”

La presente invenzione riguarda forme cristalline del salicilato di rame, aventi
5 attività battericida e composizioni agronomiche che le contengono.

La presente invenzione riguarda inoltre l'uso di dette forme cristalline del salicilato di rame per il controllo di batteri fitopatogeni.

Stato dell'arte

Le batteriosi sono malattie delle piante causate da batteri fitopatogeni. I batteri
10 possono colpire qualsiasi tipo di pianta, anche se le batteriosi più comuni riguardano alcune specie ornamentali, alberi da frutto come l'olivo, il kiwi e l'albicocco, ma anche il pomodoro, gli agrumi e l'aglio.

Questi agenti infettivi, contrariamente ai funghi, non sono in grado di superare attivamente le pareti dei tessuti epidermici delle piante. L'ingresso e l'attacco ha
15 pertanto luogo in punti dove le barriere costituite dai tessuti epidermici delle piante, sono naturalmente od occasionalmente interrotte, come ad esempio in condizioni di bagnatura eccessiva delle sedi oppure in caso di innesti errati.

Le batteriosi non solo possono causare la morte della pianta, ma anche tutta una serie di patologie correlate, come i tumori, che portano all'essiccamento della
20 struttura vegetale e poi alla morte della specie colpita. Per contrastare la diffusione della malattia, le piante sintomatiche vengono eradicate e vengono effettuati diversi interventi di prevenzione con prodotti fertilizzanti e/o biostimolanti.

Tuttavia, molto spesso, tali interventi non sono sufficienti a controllare la malattia
25 in modo efficace, rendendo pertanto necessario combattere le batteriosi mediante applicazione di agrofarmaci specifici. A tale scopo, ricordando che in Italia già dal 1971 non è più possibile ricorrere all'utilizzo di antibiotici, quali streptomicina o

tetracicline, le piante sono solitamente trattate con principi attivi induttori di resistenza e/o con composti rameici classici, quali il rame idrossido, che però possono risultare fitotossici a dosaggi elevati.

La Richiedente ha precedentemente trovato che un induttore di resistenza, l'acido salicilico, o suoi derivati funzionali, sinergizza con prodotti ad attività fungicida diretta. In particolare, sono oggetto di brevetto composti di rame inorganici che sinergizzano in efficacia con sali rameici di derivati dell'acido salicilico, come descritto e rivendicato nella domanda di brevetto internazionale WO03/043971.

Tuttavia, come descritto nella successiva domanda WO2005/094580, un importante limite all'utilizzo di soli sali rameici di derivati dell'acido salicilico è legato al rischio che tale impiego causi effetti secondari indesiderati, che influenzano negativamente la qualità e la quantità della coltura trattata.

In aggiunta, da un punto di vista legislativo, i quantitativi di rame ammissibili in agricoltura, sono sempre più ridotti. Questo è chiaramente legato all'elevato impatto ambientale dei metalli pesanti, il cui impiego quindi è sempre più limitato.

E' pertanto particolarmente sentita la necessità di trattamenti alternativi in grado di contenere le batteriosi in modo efficace, anche a basse dosi, che nel contempo siano trattamenti ben tollerati dalle colture agrarie.

La Richiedente ha ora sorprendentemente scoperto che il salicilato di rame, con uno specifico rapporto molare tra rame e acido salicilico e in determinate forme cristalline, è in grado di controllare le batteriosi delle piante, senza causare effetti indesiderati di fitotossicità.

Sono quindi oggetto della presente invenzione forme cristalline di salicilato di rame con un rapporto molare tra rame e acido salicilico di (1:1), scelte tra la forma cristallina I, la forma cristallina II o la forma cristallina III e/o relative miscele;

dove la forma cristallina I è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate e, preferibilmente, da una distribuzione granulometrica che varia da 1,95 μm a 19,40 μm , preferibilmente uguale a circa 6,17 μm ; dove la forma cristallina II è caratterizzata da uno spettro

5 FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate e, preferibilmente, da una distribuzione granulometrica che varia da 15,37 μm a 100,30 μm , preferibilmente uguale a circa 49,45 μm ; dove la forma cristallina III è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate

10

Forma cristallina I	Forma cristallina II	Forma cristallina III
3244,25	3371,87	3252,77
2929,28	3065,63	3067,12
1603,68	1623,17	2925,20
1558,03	1604,97	1603,32
1496,27	1590,00	1572,60
1470,55	1570,31	1558,81
1407,99	1472,32	1507,33
1248,06	1408,52	1471,60
	1253,54	1258,08

Sono ulteriore oggetto della presente invenzione composizioni agronomiche battericide comprendenti quale ingrediente attivo almeno una forma cristallina di salicilato di rame, con un rapporto molare tra rame e acido salicilico di (1:1), scelta tra la forma cristallina I, la forma cristallina II o la forma cristallina III e/o

15 relative miscele; dove la forma cristallina I è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate e, preferibilmente, da

una distribuzione granulometrica che varia da 1,95 μm a 19,40 μm , preferibilmente uguale a circa 6,17 μm ; dove la forma cristallina II è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate e, preferibilmente, da una distribuzione granulometrica che varia da 15,37 μm a 100,30 μm , preferibilmente uguale a circa 49,45 μm ; dove la forma cristallina III è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate

Forma cristallina I	Forma cristallina II	Forma cristallina III
3244,25	3371,87	3252,77
2929,28	3065,63	3067,12
1603,68	1623,17	2925,20
1558,03	1604,97	1603,32
1496,27	1590,00	1572,60
1470,55	1570,31	1558,81
1407,99	1472,32	1507,33
1248,06	1408,52	1471,60
	1253,54	1258,08

in miscela con un solvente e/o diluente, eventualmente uno o più tensioattivi e/o altri coformulanti agronomicamente accettabili.

E' poi ulteriore oggetto della presente invenzione l'uso di almeno una forma cristallina di salicilato di rame, con un rapporto molare tra rame e acido salicilico di (1:1), scelta tra la forma cristallina I, la forma cristallina II o la forma cristallina III e/o relative miscele; dove la forma cristallina I è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate e, preferibilmente, da una distribuzione granulometrica che varia da 1,95 μm a 19,40

5 μm , preferibilmente uguale a circa $6,17 \mu\text{m}$; dove la forma cristallina II è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate e, preferibilmente, da una distribuzione granulometrica che varia da $15,37 \mu\text{m}$ a $100,30 \mu\text{m}$, preferibilmente uguale a circa $49,45 \mu\text{m}$; dove la forma cristallina III è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate

Forma cristallina I	Forma cristallina II	Forma cristallina III
3244,25	3371,87	3252,77
2929,28	3065,63	3067,12
1603,68	1623,17	2925,20
1558,03	1604,97	1603,32
1496,27	1590,00	1572,60
1470,55	1570,31	1558,81
1407,99	1472,32	1507,33
1248,06	1408,52	1471,60
	1253,54	1258,08

per il controllo di batteri fitopatogeni.

10 La forma cristallina I di salicilato di rame secondo la presente invenzione è caratterizzata da uno spettro FTIR, avente quali principali bande di assorbimento le bande sopra riportate in tabella, e sostanzialmente rappresentato in Figura 1 (Spettro FTIR della forma cristallina I del salicilato di rame).

Preferibilmente, detta forma cristallina I del salicilato di rame ha una granulometria molto fine. La distribuzione granulometrica varia da $1,95 \mu\text{m}$ a $19,40 \mu\text{m}$, ed è preferibilmente uguale a circa $6,17 \mu\text{m}$.

Come si può notare dallo spettro FTIR mostrato in Figura 1, la forma cristallina I

è caratterizzata dalla presenza di ioni $[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]^-$ tridentati, coordinati a ponte agli ioni $\text{Cu}(\text{II})$ attraverso gli atomi di ossigeno del carbossilato e l'ossigeno fenolico indissociato. La piccola separazione tra lo stiramento asimmetrico e lo stiramento simmetrico delle bande dei carbossili indica una configurazione del gruppo carbossilato a ponte tra più centri $\text{Cu}(\text{II})$. Inoltre, gli ioni rame recano un ossidrile, interagente mediante legame idrogeno con l'intorno.

La forma cristallina II di salicilato di rame secondo la presente invenzione è caratterizzata da uno spettro FTIR, avente quali principali bande di assorbimento le bande riportate nella precedente tabella, e sostanzialmente rappresentato in Figura 2 (Spettro FTIR della forma cristallina II del salicilato di rame).

Preferibilmente, detta forma cristallina II del salicilato di rame secondo la presente invenzione ha una granulometria più grossolana. La distribuzione granulometrica varia da 15,37 μm a 100,30 μm , ed è preferibilmente uguale a circa 49,45 μm .

Come si può notare dallo spettro FTIR mostrato in Figura 2, la forma cristallina II è caratterizzata da ioni $[\text{Ph}(\text{O})\text{CO}_2]^{2-}$ tridentati, coordinati attraverso l'ossigeno fenolico dissociato e con il gruppo carbossilato monodentato, bidentato e/o chelato a ponte tra più siti rameici. Si è anche rilevata la presenza di gruppi ossidrilici coordinati agli ioni $\text{Cu}(\text{II})$ ed interagenti tramite legame idrogeno.

La forma cristallina III di salicilato di rame secondo la presente invenzione è caratterizzata da uno spettro FTIR, avente quali principali bande di assorbimento le bande riportate nella precedente tabella, e sostanzialmente rappresentato in Figura 3 (Spettro FTIR della forma cristallina III del salicilato di rame).

Forme cristalline preferite sono la forma I, la forma II e miscele di forma cristallina I e forma cristallina II.

E' ulteriore oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione

delle suddette forme cristalline I, II o III di salicilato di rame che comprende le seguenti fasi:

- a) una fase in cui un composto rameico è aggiunto a una sospensione acquosa di acido salicilico, eventualmente in presenza di una base inorganica;
- b) una fase in cui la soluzione/sospensione ottenuta nella fase a) è lasciata sotto agitazione per un tempo che varia da 1 a 4 ore a temperatura ambiente o a una temperatura compresa tra 40 e 100°C;
- c1) la forma cristallina I è isolata e purificata dalla soluzione risultante dalla fase b) condotta a temperatura ambiente;
- c2) oppure la forma cristallina II è isolata e purificata dalla soluzione risultante dalla fase b) condotta a una temperatura compresa tra 40°C e 100°C;
- c3) oppure il prodotto ottenuto per filtrazione ed essiccazione della soluzione risultante dalla fase b) condotta a temperatura ambiente, è sottoposto a un trattamento termico a una temperatura compresa tra 80 e 100°C e, al termine del trattamento termico, la forma cristallina III è isolata e purificata.

Più precisamente, quindi, il salicilato di rame secondo la presente invenzione è preparato mediante aggiunta di un composto rameico a una sospensione acquosa di acido salicilico. Detto composto rameico è preferibilmente scelto tra idrossido di rame, cloruro di rame e solfato di rame. Nel caso in cui si utilizzi il solfato di rame o il cloruro di rame, è necessario aggiungere una base inorganica, preferibilmente scelta tra gli idrossidi di metalli alcalini, più preferibilmente scelta tra idrossido di sodio, idrossido di potassio e idrossido di ammonio. Detta base inorganica è aggiunta alla soluzione risultante in una quantità molare compresa tra

1,5 e 2,5, preferibilmente uguale a circa 2, rispetto alla quantità di composto rameico utilizzato. La suddetta soluzione è lasciata sotto agitazione per un tempo che varia da 1 a 4 ore, preferibilmente per circa 2 ore, a temperatura ambiente o a una temperatura compresa tra 40 e 100°C;

- 5 Infatti, secondo un primo aspetto, la forma cristallina I del salicilato di rame è preparata lasciando reagire detta soluzione a temperatura ambiente. In accordo con un secondo aspetto dell'invenzione, la forma cristallina II del salicilato di rame è preparata portando la soluzione a una temperatura compresa tra 40°C e 100°C, preferibilmente tra 60°C e 65°C. Secondo un ulteriore aspetto, la forma
- 10 cristallina III del salicilato di rame è preparata mediante un trattamento termico a una temperatura compresa tra 80°C e 100°C, preferibilmente uguale a circa 90°C, del prodotto/retentato ottenuto per filtrazione ed essiccazione della soluzione risultante dalla fase precedente condotta a temperatura ambiente. Com'è ben noto all'esperto del settore, una volta completata la reazione di sintesi, la forma
- 15 cristallina ottenuta può essere isolata e purificata mediante tecniche diverse. Dette tre forme cristalline oggetto della presente invenzione possono essere isolate dal mezzo di reazione per precipitazione, cristallizzazione oppure possono essere utilizzate tal quali come slurry per una successiva formulazione.

Il salicilato di rame, quando impiegato in una delle suddette tre forme cristalline I,

20 II, III, o loro miscele, permette di ottenere ottimi livelli di efficacia a dosi di rame metallo particolarmente ridotte rispetto ad altri prodotti commerciali di riferimento come l'idrossido di rame (Kocide® 3000).

Come è evidente dai risultati riportati nel seguente esempio 9, confrontando l'attività del salicilato di rame nella forma cristallina I con l'attività dell'idrossido

25 di rame commerciale, si rileva che la forma cristallina I secondo l'invenzione è significativamente più attiva del prodotto commerciale su batteriosi del

pomodoro. Inoltre, la suddetta forma cristallina I è anche più persistente con intervalli di 10 giorni tra un trattamento della coltura e il trattamento successivo, rispetto all'idrossido di rame con intervalli di 7 giorni tra un trattamento e il successivo.

- 5 Come detto in precedenza, le forme cristalline I, II e III del salicilato di rame sono dotate di una elevata attività battericida e non manifestano alcuna fitotossicità nei confronti delle colture di applicazione. Tali caratteristiche le rendono particolarmente adatte all'impiego in campo agrario nella difesa dai batteri.

Esempi di batteri che possono essere efficacemente contenuti con le forme
10 cristalline I, II e III del salicilato di rame sono *Pseudomonas syringae* pv *tomato* del pomodoro, *Pseudomonas syringae* pv *actinidiae* del kiwi, *Pseudomonas lachrymans* delle cucurbitacee, *Xanthomonas campestris* pv *campestris* della lattuga, *Pseudomonas viridiflava* delle orticole, *Xanthomonas juglandis* del noce, *Xylella fastidiosa* dell'olivo, ecc.

- 15 Le tre forme cristalline del salicilato di rame secondo la presente invenzione possono inoltre essere validamente utilizzate nel controllo di funghi fitopatogeni.

Esempi di funghi che possono essere efficacemente controllati con le forme cristalline I, II e III del salicilato di rame sono *Plasmopara viticola* della vite, *Phytophthora infestans* del pomodoro e patata, *Uromyces appendiculatus* su
20 fagiolo, *Erysiphe cichoracearum* su cetriolo, *Fusicoccum amygdale* del pesco, *Cercospora beticola* della barbabietola da zucchero, *Uncinula necator* della vite, *Bremia lactucae* della lattuga, ecc.

Per gli impieghi pratici in agricoltura, è spesso preferibile utilizzare il salicilato di rame opportunamente formulato in composizioni agronomiche comprendenti una
25 o più forme cristalline della presente invenzione e coformulanti agronomicamente accettabili.

Come indicato precedentemente, la presente invenzione riguarda anche composizioni agronomiche battericide comprendenti una o più forme cristalline I, II o III del salicilato di rame, un solvente e/o diluente, eventualmente uno o più tensioattivi e altri coformulanti agronomicamente accettabili.

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

Le composizioni sono preparate secondo metodologie note, per esempio diluendo
10 o sciogliendo la sostanza attiva con un mezzo solvente e/o diluente solido, eventualmente in presenza di tensioattivi.

Come diluenti inerti solidi, o supporti, possono essere utilizzati caolino, allumina, silice, talco, bentonite, gesso, quarzo, dolomite, attapulgite, montmorillonite, terra di diatomee, cellulosa, amido, ecc.

- 15 Come diluenti inerti liquidi possono essere usati acqua, oppure solventi organici quali idrocarburi aromatici (xiloli, miscele di alchilbenzoli, ecc.), idrocarburi alifatici (esano, cicloesano, ecc.), idrocarburi aromatici alogenati (clorobenzolo, ecc.), alcoli (metanolo, propanolo, butanolo, ottanolo, ecc.), esteri (acetato di isobutile, ecc.), chetoni (acetone, cicloesanone, acetofenone, isoforone,
20 etilamilchetone, ecc.), oppure oli vegetali o minerali o loro miscele, ecc.

Come diluenti liquefatti o sostanze liquefatte che gassificano a temperatura e pressione ambiente possono essere impiegati gas propellenti quali butano, propano, idrocarburi alogenati, azoto o biossido di carbonio.

- Come tensioattivi possono essere utilizzati agenti bagnanti ed emulsionanti di tipo
25 non-ionico (alchilfenoli polietossilati, alcoli grassi polietossilati, ecc.), anionico (alchilbenzen-solfonati, alchilsolfonati, ecc.), cationico (sali quaternari di

alchilammonio, ecc.).

Possono inoltre essere aggiunti disperdenti (ad esempio lignina e suoi sali, derivati di cellulosa, alginati, ecc.), stabilizzanti (ad esempio antiossidanti, assorbenti dei raggi ultravioletti, ecc.).

- 5 La concentrazione di salicilato di rame nelle suddette composizioni può variare entro un ampio intervallo e dipende da diversi fattori. Essa varia in funzione della forma cristallina del salicilato di rame, delle applicazioni cui sono destinate dette composizioni, delle condizioni ambientali e del tipo di formulazione adottato. In generale, la concentrazione di salicilato di rame varia dallo 0,1 al 90% in peso
10 rispetto al peso totale della composizione, preferibilmente dallo 0,5 al 90% in peso.

- Le forme cristalline della presente invenzione tal quali o formulate possono essere usate in miscela con altri principi attivi quali, ad esempio, insetticidi, acaricidi, nematocidi, erbicidi, fungicidi, battericidi diversi dal salicilato di rame,
15 fertilizzanti, biostimolanti, ecc. per ampliarne lo spettro o prevenire la resistenza.

- Costituiscono pertanto un ulteriore oggetto della presente invenzione composizioni agronomiche comprendenti una forma cristallina I, II e III del salicilato di rame e/o relative miscele e almeno un secondo principio attivo scelto tra insetticidi, acaricidi, nematocidi, erbicidi, fungicidi, battericidi diversi dal
20 salicilato di rame, fertilizzanti e biostimolanti.

In alcuni casi, le miscele così ottenute presentano un effetto sinergico tra i componenti, effetto che porta la miscela, ad esempio, ad esplicare una attività superiore rispetto a quella dei singoli elementi che la compongono.

- Esempi di insetticidi, acaricidi, nematocidi che possono essere aggiunti alle
25 composizioni contenenti almeno una forma cristallina del salicilato di rame sono i seguenti: abamectin, acetamiprid, acrinathrin, alphacypermethrin, alphamethrin,

- azadirachtin, *Bacillus subtilis*, *Bacillus thuringiensis*, *Beauveria bassiana*,
 betacyfluthrin, bifenazate, bifenthrin, buprofezin, chlorpyrifos, chlorpyrifos M,
 clofentezine, cyhalothrin, cyhexatin, cypermethrin, cyromazine,
 chloropicrin, cloranthranilipide, clotianidin, deltamethrin, diflubenzuron, dimethoat,
 5 dazonet, difluoruro di solforile, dimetildisulfide, emamectin, esfenvalerate,
 ethoprophos, etofenprox, etoxazole, fenamiphos, fenazaquin, fenoxycarb,
 fenpyroximate, fipronil, fluazinam, flufenoxuron, fluvalinate, fosthiazate,
 formentanate, flonicamid, formet, viruses, hexythiazox, imidaclopridi, indoxacarb,
 lambda-cyhalothrin, lufenuron malathion, metaldehyde, methamidophos,
 10 Metharhizium spp, methiocarb, methomyl, methoxyfenozide, milbemectin,
 metaflumizone, metam sodium, metam potassium, oxamyl, *Paecilomyces*
fumosoroseus, phosmet, pirimicarb, pirimiphos M, pyrethrum, pyridaben,
 pyriproxyfen, piperonyl butoxide, spinosad, spironesifen, spirotetramat,
 spinetoran, spiroticlofen, tau-fluvalinate, tebufenozide, tebufenpyrad,
 15 teflubenzuron, tefluthrin, thiacloprid, triflumuron, zeta-cypermethrin, (1R-cis)-[5-
 (fenilmetil)-3-furanil]-metil-3-[(diidro-2-osso-3(2H)-furanilidene) metil] -2,2-
 dimetilciclopropancarbossilato, (3-fenossifenil)-metil-2,2,3,3-tetrametil-
 ciclopropancarbossilato, 1-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-5-triazina 2-(1H)-immina, 2-
 (2-cloro-6-fluorofenil)-4-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-4,5-diidro-ossazolo, 2-
 20 (acetilossi)-3-dodecil-1,4-naftalenedione, 2-cloro-N-[[[4-(1-feniletossi)-fenil]-
 ammino]-carbonil]-benzammide, 2-cloro-N-[[[4-(2,2-dicloro-1,1-difluoroetossi)-
 fenil]-ammino]-carbonil]-benzammide, 3-metilfenil-propilcarbammato, 4-[4-(4-
 etossifenil)-4-metilpentil]-1-fluoro-2-fenossibenzene, 4-cloro-2-(1,1-dimetiletil)-5-
 [[2-(2,6-dimetil-4-fenossifenossi)etil]tio]-3-(2H)-piridazinone, 4-cloro-2-(2-cloro-
 25 2-metilpropil)-5-[(6-iodo-3-piridinil)(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-iodo-3-
 piridinil)-metossi]-3-(2H)piridazinone, 4-cloro-5-[(6-cloro-3-piridinil)metossi]-2-

(3,4-diclorofenil)-3(2H)piridazinone, *Bacillus thuringiensis* strain EG-2348, acido
 [2-benzoil-1-(1,1-dimetiletil)-idrazino] benzoico, 2,2-dimetil-3-(2,4-diclorofenil)-
 2-osso-1-ossaspiro [4.5]-dec-3-en-4-il butanoato, [3-[(6-cloro-3-piridinil)-metil]-
 2-tiazolidinili-dene]-cianammide, diidro-2-(nitrometilene)-2H-1,3-tiazina-3(4H)-
 5 carbossaldeide, etil[2-[[1,6-diidro-6-osso-1-(fenilmetil)-4-piridazinil]ossi]etil)-
 carbammato, N-(3,4,4-trifluoro-1-osso-3-butenil)-glicina, N-(4-clorofenil)-3-[4-
 (difluorometossi)-fenil]-4,5-diidro-4-fenil-1H-pirazolo-1-carbossammide, N-[(2-
 cloro-5-tiazolil)metil]-N'-metil-N''-nitro-guanidina, N-metil-N'-(1-metil-2-
 propenil)-1,2-idrazinadicarbotioammide, N-metil-N'-2-propenil-1,2-
 10 idrazinadicarbotioammide, O,O-dietyl[2-(dipropilammino)-2-ossoetil]-etil-
 fosforoammidotioato.

Esempi di erbicidi che possono essere aggiunti alle composizioni contenenti
 almeno una forma cristallina I, II o III del salicilato di rame sono i seguenti:
 acetochlor, acifluorfen, aclonifen, AKH-7088 ([metil (E,Z)-[[[1-[2-cloro-4-
 15 (trifluorometil)fenossi]-2-nitrofenil]-2-metossietilidene]ammino]acetato)),
 alachlor, alloxymid, ametryn, amicarbazone, amidosulfuron, amitrole, anilofos,
 asulam, atrazine, azafenidin, azimsulfuron, aziprotryne, BAY MKH 6561 (metil
 2-([(4-metil-5-osso-3-propossi-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazol-1-il)carbonil]
 ammino)sulfonil)benzoato sale sodico), beflubutamid, benazolin, benfluralin,
 20 benfuresate, bensulfuron, bensulide, bentazone, benzfendizone, benzobicyclon,
 benzofenap, benzthiazuron, bifenox, bilanafos, bispyribac-sodium, bromacil,
 bromobutide, bromofenoxim, bromoxynil, butachlor, butafenacil, butamifos,
 butenachlor, butralin, butroxydim, butylate, cafenstrole, carbetamide,
 carfentrazone-ethyl, chlomethoxyfen, chloramben, chlorbromuron, chlorbufam,
 25 chlorflurenol, chloridazon, chlorimuron, chlornitrofen, chlorotoluron,
 chloroxuron, chlorpropham, chloresulfuron, chlorthal, chlorthiamid, cinidon ethyl,

cinmethylin, cinosulfuron, clethodim, clodinafop, clomazone, clomeprop,
 clopyralid, cloransulam-methyl, cumyluron (JC-940), cyanazine, cycloate,
 cyclosulfamuron, cycloxydim, cyhalofop-butyl, 2,4-D, 2,4-DB, daimuron,
 dalapon, desmedipham, desmetryn, dicamba, dichlobenil, dichlorprop,
 5 dichlorprop-P, diclofop, diclosulam, diethatyl, difenoxuron, difenzoquat,
 diflufenican, diflufenzopyr, dimefuron, dimepiperate, dimethachlor,
 dimethametryn, dimethenamid, dinitramine, dinoseb, dinoseb acetate, dinoterb,
 diphenamid, dipropetryn, diquat, dithiopyr, 1-diuron, eglinazone, endothal, EPTC,
 esprocarb, ethalfluralin, ethametsulfuron-methyl, ethidimuron, ethiozin (SMY
 10 1500), ethofumesate, ethoxyfen-ethyl (HC-252), ethoxysulfuron, etobenzanid
 (HW 52), fenoxaprop, fenoxaprop-P, fentrazamide, fenuron, flamprop, flamprop-
 M, flazasulfuron, florasulam, fluazifop, fluazifop-P, fluazolate (JV 485),
 flucarbazone-sodium, fluchloralin, flufenacet, flufenpyr ethyl, flumetsulam,
 flumiclorac-pentyl, flumioxazin, flumipropin, fluometuron, fluoroglycofen,
 15 fluoronitrofen, flupoxam, flupropanate, flupyrsulfuron, flurenol, fluridone,
 flurochloridone, fluroxypyr, flurtamone, fluthiacet-methyl, fomesafen,
 foramsulfuron, fosamine, furyloxyfen, glufosinate, glyphosate, halosulfuron-
 methyl, haloxyfop, haloxyfop-P-methyl, hexazinone, imazamethabenz, imazamox,
 imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, imazosulfuron, indanofan,
 20 iodosulfuron, ioxynil, isopropalin, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxachlortole,
 isoxaflutole, isoxapyrifop, KPP-421, lactofen, lenacil, linuron, LS830556
 acido[[[2-metil(metilsulfonil)ammino]-2-ossoetil]ammino]metilfosfonico, MCPA
 acido 2-metil-4-clorofenossiacetico, MCPA-thioethyl, MCPB (acido 4-(4-cloro-2-
 metilfenossi)butanoico), mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mesosulfuron,
 25 mesotrione, metamiltron, metazachlor, methabenzthiazuron, methazole,
 methoprotryne, methyldymron, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, S-

metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinate, monalide, monolinuron, naproanilide, napropamide, naptalam, NC-330 (metil 5-[(4,6-dimetilpirimidin-2-il)carbamoilsulfamoil]1-piridin-2-il pirazol-4-carbossilato), neburon, nicosulfuron, nipyraclufen, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxasulfuron, oxaziclomefone, oxyfluorfen, paraquat, pebulate, pendimethalin, penoxsulam, pentanochlor, pentoxazone, pethoxamid, phenmedipham, picloram, picolinafen, piperophos, pretilachlor, primisulfuron, prodiamine, profluazol, proglinazine, prometon, prometryne, propachlor, propanil, propaquizafop, propazine, propham, propisochlor, propyzamide, prosulfocarb, prosulfuron, pyraclonil, pyraflufen-ethyl, pyrazogyl (HSA-961), pyrazolynate, pyrazosulfuron, pyrazoxyfen, pyribenzoxim, pyributicarb, pyridafol, pyridate, pyriftalid, pyriminobac-methyl, pyriothiobac-sodium, pyroxasulfone quinclorac, quinmerac, quizalofop, quizalofop-P, rimsulfuron, sethoxydim, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione, sulfentrazone, sulfometuron-methyl, sulfosulfuron, 2,3,6-TBA, TCA-sodium, tebutam, tebuthiuron, tepraloxydim, terbacil, terbumeton, terbuthyl-azine, terbutryn, thenylchlor, thiazafluron, thiazopyr, thidiazimin, thifensulfuron-methyl, thiobencarb, tiocarbazil, tioclorim, tralkoxydim, tri-allate, triasulfuron, triaziflam, tribenuron, triclopyr, trietazine, trifloxysulfuron, trifluralin, triflusulfuron-methyl, tritosulfuron, UBI-C4874 (quizalofop-P), vernolate.

Esempi di fungicidi che possono essere aggiunti alle composizioni contenenti almeno una forma cristallina I, II, III del salicilato di rame sono i seguenti: acibenzolar, ametoctradin, amisulbrom, ampropylfos, anilazine, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl, benalaxyl-M, benomyl, benthiavalicarb, bitertanol, bixafen, blasticidin-S, boscalid, bromuconazole, bupirimate, buthiobate, captafol, captan, carbendazim, carboxin, carpropamid, chinomethionat, chloroneb,

chlorothalonil, chlozolate, cyazofamid, cyflufenamid, cymoxanil,
 cyproconazole, cyprodinil, debacarb, dichlofluanid, dichlone, diclobutrazol,
 diclomezine, dicloran, diclocymet, diethofencarb, difenoconazole, diflometorim,
 dimethirimol, dimethomorph, dimoxystrobin, diniconazole, dinocap, dipyrithione,
 5 ditalimfos, dithianon, dodemorph, dodine, edifenphos, epoxiconazole,
 etaconazole, ethaboxam, ethirimol, ethoxyquin, etridiazole, famoxadone,
 fenamidone, fenaminosulf, fenapanil, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram,
 fenhexamid, fenoxanil, fenciclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fenpyrazamine,
 fentin, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, fluindapyr ((*RS*)-3-
 10 (difluorometil)-*N*-(7-fluoro-2,3-diidro-1,1,3-trimetil-1*H*-inden-4-il)-1-metil-1*H*-
 pirazolo-4-carbossammide), flumetover, flumorph, fluopicolide, fluopyram,
 fluoroimide, fluotrimazole, fluoxastrobin, fluquinconazole, flusilazole,
 flusulfamide, flutianil, flutolanil, flutriafol, fluxapyroxad, folpet, fosetyl-
 aluminium, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, furconazole, furconazole-cis,
 15 guazatine, hexaconazole, hymexazol, idrossichinolina solfato, imazalil,
 imibenconazole, iminoctadine, ipconazole, iprobenfos, iprodione, isoprothiolane,
 iprovalicarb, isopyrazam, isotianil, kasugamycin, kresoxim-methyl, mancopper,
 mancozeb, mandipropamid, maneb, mebenil, mepanipyrim, mepronil,
 meptyldinocap, metalaxyl, metalaxyl-M, metconazole, methfuroxam, metiram,
 20 metominostrobin, metrafenone, metsulfovax, myclobutanil, natamycin, nicobifen,
 nitrothal-isopropyl, nuarimol, ofurace, orysastrobin, oxadixyl, oxpoconazole,
 oxycarboxin, pefurazoate, penconazole, pencycuron, penflufen, pentachlorofenol
 e suoi sali, penthiopyrad, phthalide, picoxystrobin, piperalin, poltiglia bordolese,
 polyoxins, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propiconazole,
 25 propineb, proquinazid, prothiocarb, prothioconazole, pyracarbolid, pyraclostrobin,
 pyrametostrobin, pyraoxystrobin, pyrazophos, pyribencarb, pyrifenox,

- pyrimethanil, pyriofenone, pyroquilon, pyroxyfur, quinacetol, quinazamid, quinconazole, quinoxifen, quíntozene, rabenzazole, rame idrossido, rame ossicloruro, rame (I) ossido, rame solfato, sedaxane, silthiofam, simeconazole, spiroxamine, streptomycin, tebuconazole, tebufloquin, tetraconazole,
- 5 thiabendazole, thiadifluor, thicyofen, thifluzamide, thiophanate, thiophanate-methyl, thiram, tiadinil, tioxymid, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triarimol, triazbutil, triazoxide, tricyclazole, tridemorf, trifloxystrobin, triflumizole, triforine, triticonazole, uniconazole, uniconazole-P, validamycin, valifenalate, vinclozolin, zineb, ziram, zolfo, zoxamide.
- 10 Esempi di battericidi che possono essere aggiunti alle composizioni contenenti almeno una forma cristallina I, II, III del salicilato di rame sono i seguenti: bronopol, dichlorophen, nítrapyrina, nickel dimetilditiocarbammato, kasugamycin, oethilinone, acido furancarbossilico, probenazole, streptomicina, tecloftalam, rame idrossido, rame ossicloruro, rame (I) ossido, rame solfato.
- 15 Esempi di fertilizzanti e biostimolanti che possono essere aggiunti alle composizioni contenenti almeno una forma cristallina I, II, III del salicilato di rame sono i seguenti: miscele di amminoacidi e/o oligopeptidi di origine animale e/o vegetale, acido 4-tiazolidincarbossilico, acido 4-acetiltiazolidin-carbossilico, ectoína, fitosteroli.
- 20 Le composizioni oggetto della presente invenzione sono in grado di esplicare una azione battericida che può essere a carattere curativo o preventivo e, in generale, esibiscono una fitotossicità molto bassa o nulla sulle colture trattate.
- Nel caso in cui le composizioni comprendano almeno una forma cristallina I, II o III di salicilato di rame e almeno un ulteriore principio attivo noto, i rapporti in
- 25 peso nelle suddette composizioni, tra salicilato di rame e gli ulteriori principi attivi noti, variano a seconda dei composti prescelti e possono essere di norma

compresi tra 1:100 e 100:1, preferibilmente tra 1:10 e 10:1.

La concentrazione totale dei componenti attivi nelle suddette composizioni può variare entro un ampio intervallo; in generale, essa varia dall'1% al 99% in peso rispetto al peso totale della composizione, preferibilmente dal 5 al 90% in peso
5 rispetto al peso totale della composizione.

Le forme cristalline I, II e/o III del salicilato di rame o le composizioni che le contengono possono essere applicate alla coltura per via fogliare, oppure al suolo mediante fertirrigazione, oppure incorporazione al terreno, oppure tramite concia del seme.

10 Ulteriore oggetto della presente invenzione è quindi un metodo per il controllo dei batteri in aree coltivate, che consiste nell'applicare dosi efficaci e non fitotossiche di composizioni comprendenti almeno una forma cristallina I, II o III del salicilato di rame e, opzionalmente, uno o più principi attivi con essa compatibili, su una parte qualsiasi della pianta da proteggere.

15 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, il grado di infestazione, le condizioni climatiche, le caratteristiche del suolo, il metodo di applicazione, ecc.

Dosi di salicilato di rame comprese tra 100g e 2000g per ettaro di coltura agricola
20 o, nel caso di composizioni comprendenti altri principi attivi noti, dosi complessive di principi attivi comprese tra 100 g e 2000g per ettaro di coltura agricola forniscono, in genere, un controllo sufficiente.

Preferibilmente, si impiegano dosi di salicilato di rame che variano da 100g a 600g per ettaro di coltura agricola.

25 Allo scopo di meglio illustrare l'invenzione, vengono ora forniti i seguenti esempi che sono da ritenersi illustrativi e non limitativi della stessa.

PARTE SPERIMENTALE

ESEMPIO 1

Preparazione della forma cristallina I del salicilato di rame

A una sospensione di acido salicilico, 100 g (0,724 mol) in 400 ml d'acqua, è stata
5 aggiunta una soluzione di NH_4OH al 28%, 181 g (1,45 mol) in 300 ml, fino ad
ottenere completa solubilizzazione. E' stata poi addizionata una soluzione acquosa
di CuCl_2 , 97,3 g (0,724 mol) in 300 ml, e si è lasciato il sistema sotto agitazione a
temperatura ambiente per 8 ore. Durante il tempo di reazione, è avvenuta
dapprima la precipitazione di un solido fine verde, il cui colore è virato poi
10 all'ocra, accompagnata da aumento di viscosità e innalzamento del pH fino al
valore finale di circa 6, necessitando di un adeguato sistema di miscelazione. La
miscela di reazione è stata macinata e quindi filtrata su buchner. Poi è stata lavata
con molta acqua per eliminare il cloruro d'ammonio formato e seccata all'aria
ottenendo 150 g di prodotto desiderato.

15 Da tale prodotto è stato ottenuto lo spettro FT-IR riportato in Figura 1. Lo spettro
è stato registrato nell'intervallo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ in riflettanza con uno strumento
AVATAR 370 FT-IT Thermo-Nicolet, eseguendo 64 scansioni. Il campione è
stato disperso in KBr.

Il prodotto del presente esempio ha una distribuzione granulometrica uguale a
20 circa $6,17\text{ }\mu\text{m}$ per la D_{50} , $1,95\text{ }\mu\text{m}$ per la D_{10} e $19,40\text{ }\mu\text{m}$ per la D_{90} .

Il termine " D_{50} " rappresenta il valore del diametro del setaccio che consente il
passaggio del 50% delle particelle.

Il termine " D_{10} " rappresenta il valore del diametro del setaccio che consente il
passaggio del 10% delle particelle.

25 Il termine " D_{90} " rappresenta il valore del diametro del setaccio che consente il

passaggio del 90% delle particelle.

La distribuzione granulometrica è stata misurata con uno strumento MALVERN MASTERSIZER secondo metodi standard.

ESEMPIO 2

5 Preparazione della forma cristallina I del salicilato di rame

A una sospensione di acido salicilico, 100 g (0,724 mol) in 400 ml d'acqua, è stata aggiunta una soluzione di NaOH, 58 g (1,45 mol) in 300 ml, fino ad ottenere completa solubilizzazione. E' stata poi addizionata una soluzione acquosa di CuSO_4 , 180,8 g (0,724 mol) in 300 ml, e si è lasciato il sistema sotto agitazione a
10 temperatura ambiente per 8 ore. Durante il tempo di reazione, è avvenuta dapprima la precipitazione di un solido fine verde, il cui colore è virato poi all'ocra, accompagnata da aumento di viscosità e innalzamento del pH fino al valore finale di circa 6, necessitando di un adeguato sistema di miscelazione. La miscela di reazione è stata filtrata su buchner, è stata lavata con molta acqua e
15 seccata all'aria ottenendo 150 g di prodotto desiderato.

ESEMPIO 3

Preparazione della forma cristallina II del salicilato di rame

A una sospensione di 100 g (0,724 mol) di acido salicilico in 1 l d'acqua, mantenuta a 60-65°C per aumentarne la solubilità, sono stati aggiunti, a porzioni,
20 70,6 g (0,724 mol) di $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e si è lasciato il sistema sotto agitazione a tale temperatura per 2 ore. Durante il tempo di reazione, è avvenuta la precipitazione di un solido verde scuro, accompagnata da innalzamento del pH fino al valore finale di circa 6. La miscela di reazione così ottenuta è stata filtrata su buchner e seccata all'aria. In alternativa, la miscela può essere utilizzata come slurry pronto
25 per la successiva formulazione.

Da tale prodotto è stato ottenuto lo spettro FT-IR riportato in Figura 2. Lo spettro è stato registrato nell'intervallo 4000-400 cm^{-1} in riflettanza con uno strumento AVATAR 370 FT-IT Thermo-Nicolet, eseguendo 64 scansioni. Il campione è stato disperso in KBr.

- 5 Il prodotto ottenuto nel presente esempio ha una distribuzione granulometrica uguale a circa 49,45 μm per la D_{50} , 15,37 μm per la D_{10} e 100,30 μm per la D_{90} . La distribuzione granulometrica è stata misurata con uno strumento MALVERN MASTERSIZER secondo metodi standard.

ESEMPIO 4

10 **Preparazione della forma cristallina III del salicilato di rame**

Il solido ottenuto secondo l'Esempio 1 o secondo l'Esempio 2 è stato sottoposto a trattamento termico tramite fornello elettrico a una temperatura uguale a circa 90°C fino ad omogeneità di colore e peso costante. Ne è risultato un solido color rosso mattone.

- 15 Da tale prodotto è stato ottenuto lo spettro FT-IR riportato in Figura 3. Lo spettro è stato registrato nell'intervallo 4000-400 cm^{-1} in riflettanza con uno strumento AVATAR 370 FT-IT Thermo-Nicolet, eseguendo 64 scansioni. Il campione è stato disperso in KBr.

ESEMPIO 5

20 **Preparazione di salicilato di rame sotto forma di polvere bagnabile (WP).**

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

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
Salicilato di rame tecnico al 99%	50,5

Forma cristallina I Esempio 1 (contenuto in Cu = 29%)	(pari a 14,6% di Cu)
Alchil naftalensolfonato di sodio	1,5
Policarbossilato di sodio	1,0
Ligninsolfonato di sodio	3,0
Silice	1,0
Carbonato di calcio	q.b. a 100

ESEMPIO 6

Analogamente all'Esempio 5 è stata preparata un'altra formulazione come polvere bagnabile (WP):

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
Salicilato di rame tecnico al 99% Forma cristallina I Esempio 1 (contenuto in Cu = 29%)	50,5 (pari a 14,6% di Cu)
Alchil naftalensolfonato di sodio	1,0
Policarbossilato di sodio	2,0
Ligninsolfonato di calcio	5,0
Silice	1,0
Caolino	q.b. a 100

5 **ESEMPIO 7**

Preparazione di salicilato di rame sotto forma di granuli dispersibili (WG).

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

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
Alchil naftalensolfonato di sodio	2,3
Polinaftalensolfonato di sodio	9,1
Ligninsolfonato di calcio	11,4
Caolino	48

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

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
Salicilato di rame tecnico al 99% Forma cristallina I Esempio 2 (contenuto in Cu = 29%)	69 (pari a 20% di Cu)
Alchil naftalensolfonato di sodio	1,0
Policarbossilato di sodio	4,0
Ligninsolfonato di calcio	5,0
Caolino	q.b. a 100

5 ESEMPIO 8

Preparazione di salicilato di rame sotto forma di sospensione acquosa concentrata (SC)

Una formulazione del tipo sospensione acquosa concentrata al 5% in rame (SC) è stata preparata aggiungendo allo slurry ottenuto nell'Esempio 1 i seguenti ingredienti:

INGREDIENTI	QUANTITA' % (peso/peso)
-------------	-------------------------

Salicilato di rame tecnico al 99% Forma cristallina I Esempio 2 (contenuto in Cu = 29%)	17,4 (pari a 5% di Cu)
Polinaftalenmetansolfonato di sodio	4
Ligninsolfonato di calcio	6
Monopropilenglicole	7
Agente antischiuma	0,5
Agente antibatterico	0,25
Gomma xantana	5
Acqua	q.b. a 100

ESEMPIO 9

Valutazione biologica della forma cristallina I del salicilato di rame su
Pseudomonas syringae pv tomato

- 5 Piante di pomodoro allo stadio di 4 foglie sono state trapiantate in serra fredda in
 parcelle, replicati 4 volte e trattati secondo il protocollo riportato nella seguente
 tabella con pompe a spalla, con 500 l di volume per ettaro.

Trattamento	Conc. forma (%)	Unità	Tipo	Quantità g a.i.*/100 l	Quantità g p.f. **/100 l
Controllo	-	-	-	-	-
Forma cristallina I Esempio 1	5	% P/P	SC	25	500
				12,5	250
				6,25	125
				3,125	62,5
Cu(OH) ₂	40	% P/P	WG	25	62,5
				12,5	31,25
				6,25	15,625

Acido salicilico	100	% P/P	TQ	54,2	54,2
				27,2	27,2
				13,6	13,6

* a.i. = ingrediente attivo

** p.f. = prodotto finito

Nella precedente tabella SC è un'abbreviazione di "sospensione acquosa concentrata" e TQ di "tal quale".

- 5 Il giorno successivo all'applicazione, le piante sono state infettate con una sospensione di cellule batteriche precedentemente coltivate in brodo di coltura Nutrient Broth, in concentrazione 1:4 batterio-brodo.
L'inoculo, tenuto in agitazione per 2 giorni, è stato irrorato sulle piante al mattino, in fase di guttazione, con irroratori a spalla.
- 10 Dopo 7 giorni da ogni infezione/trattamento sono stati effettuati i rilievi visivi, analizzando 50 piante per parcella, analizzando la percentuale di piante infette e la percentuale di superficie fogliare colpita.

I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella:

Trattamento	Quantità g a.i./100 l	Quantità di piante infette (%)	Superficie fogliare colpita (%)
Controllo	-	50,7	6,4
Forma cristallina I Esempio 1	25	26,3	2,3
	12,5	26,0	2,7
	6,25	12,5	1,7
	3,125	26,6	2,0
Cu(OH) ₂	25	31,0	3,9

	12,5	35,7	4,9
	6,25	37,5	3,4
Acido salicilico	54,2	36,3	3,5
	27,2	31,5	3,9
	13,6	40,7	4,7

Si può notare che l'attività battericida della forma cristallina I del salicilato di rame dell'esempio 1 è significativamente più elevata rispetto all'attività dei singoli componenti del salicilato di rame, ovvero acido salicilico e idrossido di rame.

In aggiunta, la percentuale di piante infette dopo il trattamento con la forma cristallina I dell'esempio 1 a 6,25 g a.i./100 l è di circa un terzo (12,5%) rispetto a quella dopo trattamento con idrossido di rame (37,5%) alla stessa quantità di rame metallo.

Infine, si segnala che nessun sintomo di fitotossicità è stato osservato nelle quattro prove condotte con la forma cristallina I dell'esempio 1.

10

Bird & Bird

RIVENDICAZIONI

1. Forme cristalline di salicilato di rame con un rapporto molare tra rame e acido salicilico di (1:1), scelte tra la forma cristallina I, la forma cristallina II o la forma cristallina III e/o relative miscele; dove la forma cristallina I è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate e, preferibilmente, da una distribuzione granulometrica che varia da 1,95 μm a 19,40 μm , preferibilmente uguale a circa 6,17 μm ; dove la forma cristallina II è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate e, preferibilmente, da una distribuzione granulometrica che varia da 15,37 μm a 100,30 μm , preferibilmente uguale a circa 49,45 μm ; dove la forma cristallina III è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate

Forma cristallina I	Forma cristallina II	Forma cristallina III
3244,25	3371,87	3252,77
2929,28	3065,63	3067,12
1603,68	1623,17	2925,20
1558,03	1604,97	1603,32
1496,27	1590,00	1572,60
1470,55	1570,31	1558,81
1407,99	1472,32	1507,33
1248,06	1408,52	1471,60
	1253,54	1258,08

2. Forme cristalline di salicilato di rame secondo la rivendicazione 1, dove la forma cristallina è la forma cristallina I avente lo spettro FTIR rappresentato in Figura 1.

3. Forme cristalline di salicilato di rame secondo la rivendicazione 1, dove la forma cristallina è la forma cristallina II avente lo spettro FTIR rappresentato in Figura 2.
4. Forme cristalline di salicilato di rame secondo la rivendicazione 1, dove la
5 forma cristallina è la forma cristallina III avente lo spettro FTIR rappresentato in Figura 3.
5. Composizioni agronomiche battericide comprendenti quale ingrediente attivo una o più forme cristalline di salicilato di rame secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 4, in miscela con un solvente e/o diluente, eventualmente
10 uno o più tensioattivi e/o altri coformulanti agronomicamente accettabili.
6. Composizioni agronomiche battericide secondo la rivendicazione 5, dove la composizione è formulata come polveri secche, polveri bagnabili, concentrati emulsionabili, microemulsioni, paste, granulati, soluzioni, sospensioni.
7. Composizioni agronomiche comprendenti una o più forme cristalline di
15 salicilato di rame secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 4, e almeno un secondo principio attivo scelto tra insetticidi, acaricidi, nematocidi, erbicidi, fungicidi, battericidi diversi dal salicilato di rame, fertilizzanti e biostimolanti, preferibilmente con un rapporto in peso tra salicilato di rame e gli altri principi attivi compreso tra 1:100 e 100:1, più preferibilmente tra 1:10 e 10:1.
- 20 8. Uso di almeno una forma cristallina di salicilato di rame, con un rapporto molare tra rame e acido salicilico di (1:1), scelta tra la forma cristallina I, la forma cristallina II o la forma cristallina III e/o relative miscele; dove la forma cristallina I è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate e, preferibilmente, da una distribuzione
25 granulometrica che varia da 1,95 μm a 19,40 μm , preferibilmente uguale a circa 6,17 μm ; dove la forma cristallina II è caratterizzata da uno spettro FTIR che

presenta almeno le bande di assorbimento sotto riportate e, preferibilmente, da una distribuzione granulometrica che varia da 15,37 μm a 100,30 μm , preferibilmente uguale a circa 49,45 μm ; dove la forma cristallina III è caratterizzata da uno spettro FTIR che presenta almeno le bande di assorbimento

5 sotto riportate

Forma cristallina I	Forma cristallina II	Forma cristallina III
3244,25	3371,87	3252,77
2929,28	3065,63	3067,12
1603,68	1623,17	2925,20
1558,03	1604,97	1603,32
1496,27	1590,00	1572,60
1470,55	1570,31	1558,81
1407,99	1472,32	1507,33
1248,06	1408,52	1471,60
	1253,54	1258,08

per il controllo di batteri fitopatogeni.

9. Uso di almeno una forma cristallina di salicilato di rame secondo una o più delle rivendicazioni da 2 a 4, per il controllo di batteri fitopatogeni.

10. 10. Uso di composizioni agronomiche secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 5 a 7, per il controllo di batteri fitopatogeni.

11. Uso secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 8-10, mediante applicazione di una forma cristallina o di una composizione agronomica alla coltura per via fogliare, oppure al suolo mediante fertirrigazione, oppure incorporazione al terreno, oppure tramite concia del seme.

15 12. Processo per la preparazione delle forme cristalline di salicilato di rame secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, che comprende le seguenti

fasì:

- a) una fase in cui un composto rameico è aggiunto a una sospensione acquosa di acido salicilico, eventualmente in presenza di una base inorganica;
- 5 b) una fase in cui la soluzione/sospensione ottenuta nella fase a) è lasciata sotto agitazione per un tempo che varia da 1 a 4 ore a temperatura ambiente o a una temperatura compresa tra 40 e 100°C;
- c1) la forma cristallina I è isolata e purificata dalla soluzione risultante dalla fase b) condotta a temperatura ambiente;
- 10 c2) oppure la forma cristallina II è isolata e purificata dalla soluzione risultante dalla fase b) condotta a una temperatura compresa tra 40°C e 100°C;
- c3) oppure il prodotto ottenuto per filtrazione ed essiccazione della soluzione risultante dalla fase b) condotta a temperatura ambiente, è sottoposto a un trattamento termico a una temperatura compresa tra 80 e 15 100°C e, al termine del trattamento termico, la forma cristallina III è isolata e purificata.
13. Metodo per il controllo dei batteri in aree coltivate, che consiste nell'applicare dosi efficaci e non fitotossiche di composizioni comprendenti
20 almeno una forma cristallina I, II o III del salicilato di rame secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4 e, opzionalmente, uno o più principi attivi con essa compatibili, su una parte qualsiasi della pianta da proteggere.

25

Bird & Bird

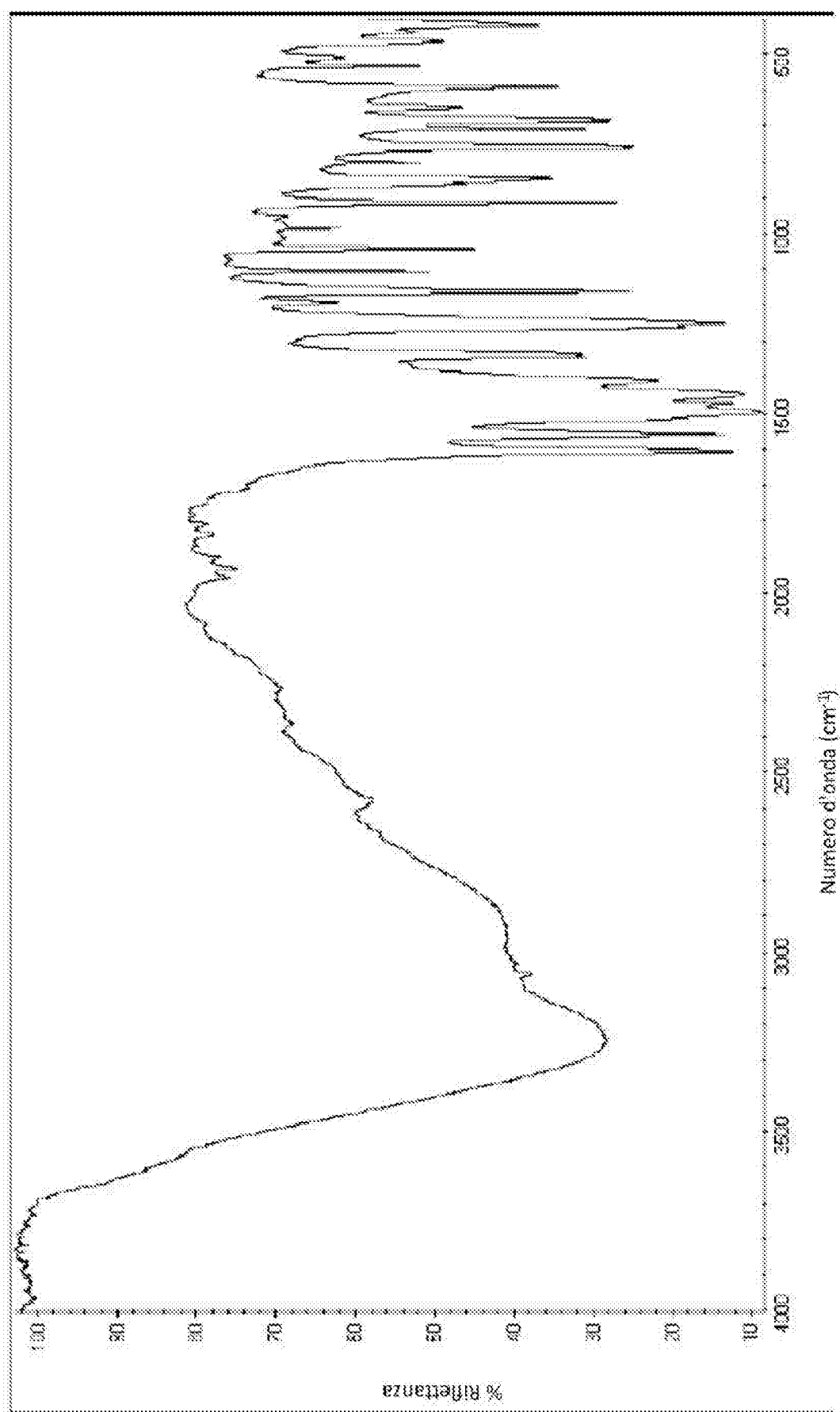


FIG.1

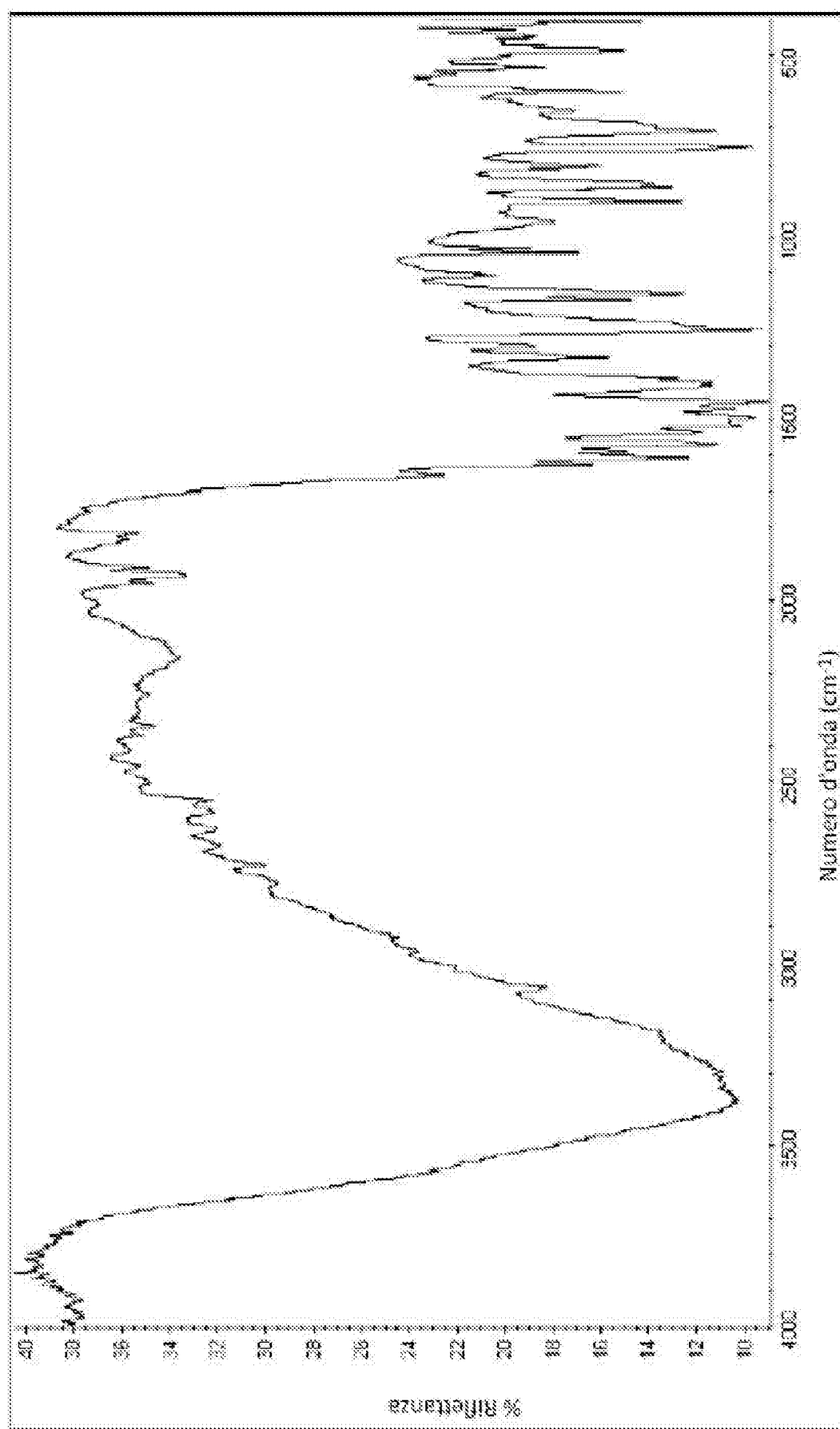


FIG.2

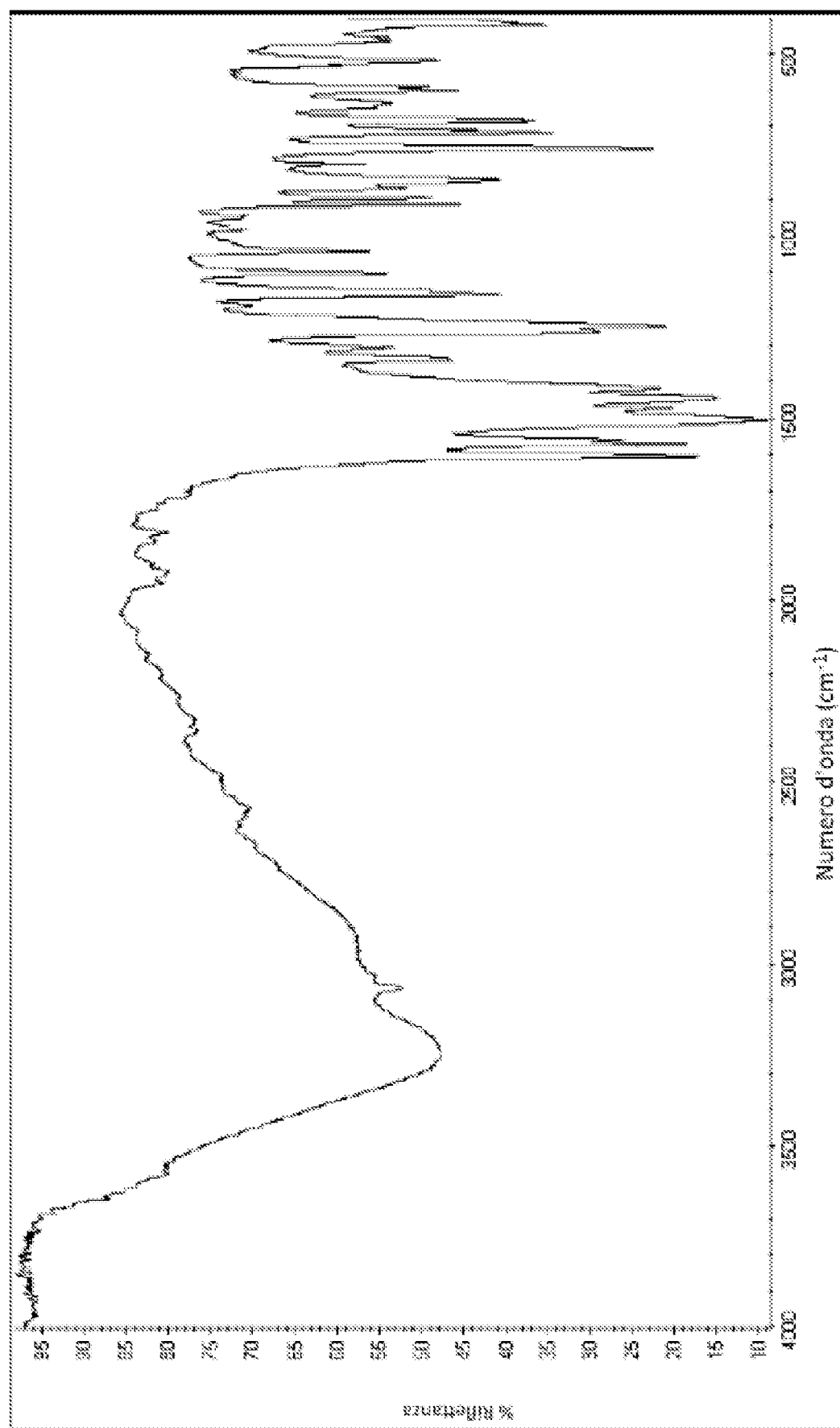


FIG.3