



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 248 758**

⑤① Int. Cl. 7: **A01N 59/20**
A01N 25/14

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **03737297 .6**

⑧⑥ Fecha de presentación : **30.01.2003**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1471787**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2004**

⑤④ Título: **Composiciones de sales cúpricas y su utilización para el control de hongos fitopatógenos.**

③⑩ Prioridad: **05.02.2002 IT MI20020205**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2006

⑦③ Titular/es: **ISAGRO S.p.A.**
Via Caldera 21
20153 Milano, IT

⑦② Inventor/es: **Filippini, Lucio;**
Vanzulli, Mauro y
Faccini, Filippo

⑦④ Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 248 758 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 248 758 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de sales cúpricas y su utilización para el control de hongos fitopatógenos.

5 La presente invención se refiere a unas composiciones basadas en unas sales cúpricas y su utilización para el control de los hongos fitopatógenos.

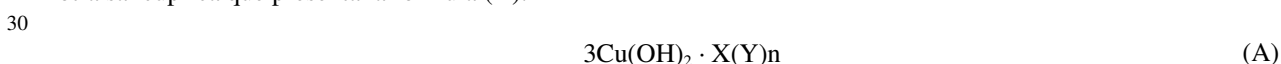
En particular, la presente invención se refiere a unas composiciones basadas en sales cúpricas capaces de controlar eficazmente los fitopatógenos que causan daño a los cultivos de interés económico.

10 El hidróxido cúprico, el oxiclورو cúprico ($3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuCl}_2$), el oxiclورو cuprocálcico ($3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2$), el sulfato cúprico tribásico ($3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuSO}_4$), la mezcla de Bordeaux ($3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaSO}_4$), son unos principios activos que son bien conocidos por ser utilizados solos en las aplicaciones en las hojas para el control de los fitopatógenos. Dichos principios activos cúpricos están descritos, por ejemplo en "THE PESTICIDE MANUAL; 12ª Edición, BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, páginas 200-205.

15 Es conocido y reconocido como tal que el hidróxido cúprico es más eficaz con respecto a otras especies cúpricas, lo que permite que se utilice a unas dosis inferiores. Al mismo tiempo, sin embargo, el hidróxido cúprico presenta una fitotoxicidad mayor. Las mezclas fungicidas que presentan una actividad destacada contra la formación de moho, están descritas en el documento GB-2 016 924 y comprenden la combinación de hidróxido de cobre (II) con una sal cúprica que presenta una fórmula (A) y 2-ciano-N-[(etilamino) carbonil]-2-(metoxiimino) acetamida, pero dicho documento no da a conocer la posibilidad de utilizar mezclas de hidróxido de cobre (II) con por lo menos una sal cúprica que presenta la fórmula (A) como único componente de la mezcla.

20 El solicitante ha descubierto ahora que las mezclas de hidróxido de cobre (II) permiten superar los inconvenientes de la técnica conocida.

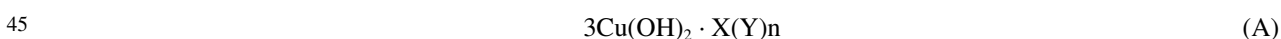
Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a las mezclas de hidróxido de cobre (II) con por lo menos otra sal cúprica que presenta la fórmula (A):



en la que:

- 35
- X representa el ión cobre (II) o calcio (II);
 - Y representa un ión cloruro o sulfato;
 - 40 - n es un número entero que puede presentar el valor de 1 ó 2.

Otro objeto de la presente invención se refiere a la utilización de mezclas de hidróxido de cobre (II) con por lo menos otra sal cúprica que presenta la fórmula (A)



en la que:

- 50
- X representa el ión cobre (II) o calcio (II);
 - Y representa un ión cloruro o sulfato;
 - 55 - n es un número entero que puede presentar el valor de 1 ó 2.

para el control de los hongos fitopatógenos en los cultivos agrícolas.

Un objeto de la presente invención se refiere preferentemente a las mezclas de hidróxido de cobre (II) con oxiclورو cúprico ($3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuCl}_2$), u oxiclورو cuprocálcico ($3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2$), o sulfato cúprico tribásico ($3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuSO}_4$), o mezcla de Bordeaux ($3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaSO}_4$), y su utilización para el control de fitopatógenos.

60 Las mezclas de hidróxido de cobre (II) con por lo menos otra sal cúprica, tal como oxiclورو cúprico ($3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuCl}_2$), oxiclورو cuprocálcico ($3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2$), el sulfato cúprico tribásico ($3\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuSO}_4$), la mezcla de Bordeaux ($3 \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CaSO}_4$), de hecho, presentan una acción sinérgica inesperada que permite el control de muchos agentes fitopatógenos, permitiendo al mismo tiempo la utilización de dosis inferiores de cobre metálico, con respecto a aquéllas adoptadas normalmente para los componentes únicos.

ES 2 248 758 T3

Las composiciones, objeto de la presente invención, son por consiguiente capaces de controlar eficazmente numerosos agentes fitopatógenos que causan un daño considerable en los cultivos de interés económico.

5 Los ejemplos de hongos fitopatógenos que se pueden controlar eficazmente con las composiciones de la invención son *Plasmopara viticola*, *Phytophthora infestans*, *Bremia lactucae*, *Venturia inaequalis*.

10 Las mezclas, objeto de la presente invención, se pueden obtener mediante el mezclado mecánico de unas cantidades adecuadas de hidróxido de cobre (II) y una o más sales cúpricas que presentan la fórmula A tal como se ha definido anteriormente, o mediante el mezclado de sales simples que se han formulado con anterioridad en forma de composiciones específicas.

15 Alternativamente, las mezclas, objeto de la presente invención, se pueden preparar asimismo mediante la transformación parcial de una suspensión de sales cúpricas que presentan la fórmula A seleccionadas de entre cloruro cúprico, sulfato cúprico u oxiclورو cúprico, con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido sódico o potásico o cálcico. Las condiciones de dichas reacciones se pueden extraer, por ejemplo, de la publicación internacional N° WO 02/083566, reduciendo adecuadamente las cantidades formuladas del hidróxido alcalino.

20 La proporción de peso entre el hidróxido de cobre (II) y la sal cúprica que presenta la fórmula (A) en las mezclas anteriores, puede variar entre 1:20 y 20:1, preferentemente entre 1:10 y 10:1, en particular entre 1:2 y 2:1.

Dichas mezclas se pueden utilizar en la práctica agronómica para las aplicaciones en plantas o en una parte de las mismas, en particular en todas las partes de la planta, en las hojas, en los troncos, en las ramas y raíces, o en la tierra en la que crece la planta.

25 Las mezclas, objeto de la presente invención, se pueden utilizar convenientemente en la práctica agronómica solas o en combinación con otros principios activos (fungicidas).

30 Por consiguiente, un objeto de la presente invención se refiere también a la utilización de dichas mezclas en combinación con uno u otros principios activos adicionales tanto como composiciones preparadas específicamente o como una mezcla extemporánea de los componentes únicos.

A modo de ejemplo ilustrativo pero no limitativo, a continuación se describen algunos principios activos que se pueden utilizar convenientemente en una mezcla con los compuestos, objeto de la presente invención:

35 fosetilo, benalaxilo, M-benalaxilo (isómero R del benalaxilo), metalaxilo, oxadixilo, ofurace, mancozeb, maneb, zineb, fenamidona, famoxadona, procimidona, clozolinato, vinclozolina, iprovalicarb, dimetomorfo, propamocarb, protiocarb, hymenaxol, pencicuron, etridiazol, productos sintéticos análogos de las estrobilurinas (tales como azoxistrobina, kresoxim metilo), captano, folpete, dinocap, sulfuro, tiram, tolclofos metil, clorotalonilo, azoles inhibidores de la biosíntesis del ergosterol (tales como tetraconazol miclobutilo, hexaconazol, epoxiconazol), microorganismos
40 (tales como *Ampelomyces quisqualis*), BAS512, IKF916, IR5885, etaboxam, zoxamida, fluazinam.

45 Con el fin de ser utilizados convenientemente en la agricultura, las mezclas, objeto de la presente invención, y también las combinaciones de dichas mezclas con uno o más principios activos adicionales, se pueden asimismo formular adecuadamente con el fin de favorecer la distribución y adhesión a los vegetales que van a ser protegidos.

Se pueden utilizar las composiciones en forma de polvos humidificables, suspensiones concentradas, granulados, etc...

50 Las composiciones se preparan mediante procedimientos conocidos, por ejemplo mediante la dilución de las sustancias activas en medios líquidos o sólidos, opcionalmente en presencia de agentes de superficie activa.

Los diluyentes líquidos que se puede utilizar son, por ejemplo: agua, solventes orgánicos aromáticos o parafínicos, alcoholes, ésteres, acetonas, amidas.

55 Los diluyentes sólidos, o también los vehículos, que se pueden utilizar son, por ejemplo: sílice, caolín, bentonita, talco, tierra infusoria, dolomita, carbonato cálcico, magnesio, yeso, arcilla, silicatos sintéticos, atapulgita, sepiolita.

60 Los agentes de superficie activa que se pueden utilizar son, por ejemplo, sales de sodio, potasio, trietanolamina de: sulfonatos de alquil naftaleno, sulfonatos de alquil naftaleno condensado, sulfonatos de fenilo, policarboxilatos, sulfosuccinatos, sulfo-succinatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de lignina, alcoholes grasos polietoxilados, sulfonatos de alquilarilo, alquilfenoles polietoxilados, ésteres de sorbitol polietoxilados, polietoxilados de polipropoxi (polímeros en bloque).

65 Las composiciones pueden contener asimismo unos aditivos especiales para unos propósitos particulares, tales como, por ejemplo agentes anticongelantes: propilenglicol, o agentes de adhesión tales como goma arábica, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, etc...

ES 2 248 758 T3

En las formulaciones, el contenido en porcentaje de las mezclas, objeto de la presente invención, puede variar entre el 1% y 95%, preferentemente entre 5% y 70%.

Los ejemplos siguientes se proporcionan exclusivamente con fines ilustrativos y no limitan el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

Preparación de un polvo humidificable

Se preparó una formulación del tipo polvo humidificable al 50% de cobre (WP 50) mezclando y moliendo adecuadamente los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Cantidad %(p/p)
Hidróxido cúprico técnico al 93,7% (contenido Cu= 61%)	41,0 (igual al 25% de Cu)
Oxicloruro cúprico técnico al 96,6% (Contenido Cu = 57,5%)	43,5 (igual al 25% de Cu)
Alquil naftalensulfonato sódico	1,5
Policarboxilato sódico	1,0
Sulfonato sódico de lignina	3,0
Sílice	1,0
Carbonato cálcico	9,0

Ejemplo 2

Preparación de una suspensión concentrada

Se preparó una formulación de tipo suspensión concentrada al 20% de cobre (SC 20) mezclando y moliendo adecuadamente los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Cantidad %(p/p)
Hidróxido cúprico técnico al 93,7% (contenido de Cu = 61%)	16,4 (igual al 10% de Cu)
Oxicloruro cúprico técnico al 96,6% (Contenido Cu = 57,5%)	17,4 (igual al 10% de Cu)
Alcohol de ácido graso polietoxilado	2,5
Alquilaril fenol polietoxilado	2,5
Sal de trietanolamina	
Polisacárido	0,3
Propilenglicol	4,0
Conservante	0,4
Agente anti-espumante	0,1
Agua	56,7

ES 2 248 758 T3

Ejemplo 3

Preparación de unos gránulos dispersables

5 Se preparó una formulación del tipo gránulos dispersables al 50% de cobre (WG 50) en agua, mezclando, moliendo y granulando adecuadamente los siguientes ingredientes:

	Ingredientes	Cantidad %(p/p)
10	Hidróxido cúprico técnico al 93,7% (contenido de Cu = 61%)	41,0 (igual al 25% de Cu)
	Oxicloruro cúprico técnico al 96,6% (Contenido Cu = 57,5%)	43,5 (igual al 25% de Cu)
15	Alquil naftalensulfonato sódico	1,0
	Policarboxilato sódico	2,0
	Sulfonato sódico de lignina	8,0
20	Caolín	4,5

Ejemplo 4

Determinación de la eficacia biológica en un invernadero

25 Utilizando la composición descrita en el Ejemplo 1, se ha llevado a cabo un ensayo en un invernadero, para el control de *Phytophthora infestans* (hongo del tomate) comparado con una formulación comercial del hidróxido cúprico y el oxicloruro cúprico utilizado sólo. Se ha utilizado un esquema experimental en bloques aleatorio, que incluye 3 réplicas y 10 plantas en cada lote. Se realizó una inoculación artificial del agente patógeno 24 horas después del tratamiento con el producto.

El grado de acción de los productos se registró después de 7 días.

35 El efecto sinérgico de la mezcla se evaluó mediante la comparación de los resultados experimentales obtenidos con el valor de eficacia teórica calculada según la fórmula de Limpel ("Pesticide Science" (1987), vol. 19, páginas 309-315:

$$E = x + y - xy/100$$

40 en la que:

E es la actividad fungicida esperada de la mezcla obtenida mediante la mezcla de g·x del compuesto X con y gr del compuesto Y;

45 x es la actividad del compuesto X cuando se utiliza sólo a una dosis de g·x;

y es la actividad del compuesto Y cuando se utiliza sólo a una dosis de g·y;

50 Se debe considerar una actividad fungicida experimental superior al valor calculado de E, al tratarse de un efecto sinérgico.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1.

55

60

65

ES 2 248 758 T3

TABLA 1

Formulación	Dosis de aplicación de la formulación (g/hl)	Dosis correspondiente de cobre (g/hl)	Eficacia esperada (Limpel)	Eficacia observada	Eficacia observada/ eficacia esperada
Hidróxido cúprico (WP 40%)	100	40	-	38	
Oxicloruro cúprico (WP 50%)	80	40	-	31	
Hidróxido cúprico + oxicloruro cúprico (50% WP)	160	80	57.2	80	1,40

Ejemplo 5

Determinación de la eficacia biológica en el campo

Se ha llevado a cabo un ensayo de eficacia en el campo, utilizando la composición descrita en el Ejemplo 1, para el control de *Plasmopara vitícola* (hongo de la viña) comparado con la formulación comercial del hidróxido cúprico y el oxicloruro cúprico utilizados solos. Se ha utilizado un esquema experimental en bloques aleatorio, que incluye 4 réplicas y 15 plantas en cada parcela. Se llevó a cabo el calendario de tratamientos (7-8 días) y el grado de acción de los productos se registró 12 días después del quinto y del último tratamiento, comparado con el control no tratado; el efecto sinérgico de la mezcla se evaluó según las bases de la eficacia esperada según Limpel.

Los datos obtenidos se indican en la Tabla 2.

TABLA 2

Formulación	Dosis de aplicación de la formulación (g/hl)	Dosis correspondiente de cobre (g/hl)	Eficacia esperada (Limpel)	Eficacia observada	Eficacia observada/ eficacia esperada
Hidróxido cúprico (WP 40%)	100	40	-	35	
Oxicloruro cúprico (WP 50%)	80	40	-	30	
Hidróxido cúprico + oxicloruro cúprico (50% WP)	160	80	54,5	75	1,37

ES 2 248 758 T3

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de hidróxido de cobre (II) con por lo menos otra sal cúprica que presenta la fórmula (A):



en la que:

- 10 - X representa el ión cobre (II) o calcio (II);
- Y representa un ión cloruro o sulfato;
15 - n es un número entero que puede presentar el valor de 1 ó 2.

2. Mezclas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque comprenden hidróxido de cobre (II) con por lo menos otra sal cúprica seleccionada de entre oxiclорuro cúprico ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$), u oxiclорuro cuprocálcico ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2$), sulfato cúprico tribásico ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$), o mezcla de Bordeaux ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4$).

20 3. Mezclas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque la proporción en peso entre el hidróxido de cobre (II) y la sal cúprica que presenta la fórmula (A) está comprendida entre 1:20 y 20:1.

4. Mezclas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque la proporción en peso entre el hidróxido de cobre (II) y la sal cúprica que presenta la fórmula (A) está comprendida entre 1:10 y 10:1.

25 5. Mezclas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque la proporción en peso entre el hidróxido de cobre (II) y la sal cúprica que presenta la fórmula (A) está comprendida entre 1:2 y 2:1.

6. Procedimiento para la preparación de las mezclas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque comprende el mezclado mecánico del hidróxido de cobre (II) y una o más sales cúpricas que presentan la fórmula A tal como se ha definido anteriormente, o mediante el mezclado de las sales solas formuladas anteriormente en forma de composiciones específicas.

35 7. Procedimiento para la preparación de las mezclas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque comprende la transformación parcial de una suspensión de sales cúpricas que presentan la fórmula A seleccionada de entre cloruro cúprico, sulfato cúprico u oxiclорuro cúprico, con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido sódico o potásico o cálcico.

40 8. Utilización de las mezclas de hidróxido de cobre (II) con por lo menos otra sal cúprica que presenta la fórmula (A)



45 en la que:

- X representa el ión cobre (II) o calcio (II);
- Y representa un ión cloruro o sulfato;
50 - n es un número entero que puede presentar el valor de 1 ó 2.

para el control de los hongos fitopatógenos

55 9. Utilización según la reivindicación 8, de las mezclas que comprenden hidróxido de cobre (II) con por lo menos otra sal cúprica seleccionada de entre oxiclорuro cúprico ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$), oxiclорuro cuprocálcico ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2$), sulfato cúprico tribásico ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$), mezcla de Bordeaux ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4$).

60 10. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en la que los hongos fitopatógenos son *Plasmopara viticola*, *Phytophthora infestans*, *Bremia lactucae*, *Venturia inaequalis*.

11. Procedimiento para el control de los hongos fitopatógenos en los cultivos agrícolas mediante la aplicación de las mezclas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

65 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la aplicación se realiza en todas las partes de la planta, en las hojas, en los troncos, las ramas y raíces, o en la tierra en la que crece la planta.

ES 2 248 758 T3

13. Composiciones fungicidas que contienen una mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 junto con otros principios activos, con la condición que cuando dichos principios activos consisten en otros fungicidas, estando dichos otros fungicidas seleccionados de entre: Fosetilo, benalaxilo, M-benalaxilo (isómero R del benalaxilo), metalaxilo, oxadixilo, ofurace, mancozeb, maneb, zineb, fenamidona, famoxadona, procimidona, clozolinato, vinclozolina, iprovalicarb, dimetomorfo, propamocarb, protiocarb, hymenaxol, pencicuron, etridiazol, productos sintéticos análogos de las estrobilurinas (tales como azoxistrobina, kresoxim metilo), captano, folpete, dinocap, sulfuro, tiram, tolclofos metil, clorotalonilo, azoles inhibidores de la biosíntesis del ergosterol (tales como tetraconazol miclobutanilo, hexaconazol, epoxiconazol), microorganismos (tales como *Ampelomyces quisqualis*), BAS512, IKF916, IR5885, etaboxam, zoxamida, fluazinam.

14. Composiciones según la reivindicación 13, **caracterizadas** porque el contenido en porcentaje de la mezcla basada en sales cúpricas está comprendido entre 1% y 95%.

15. Composiciones según la reivindicación 14, **caracterizadas** porque el contenido en porcentaje de la mezcla basada en sales cúpricas está comprendido entre 5% y 70%.