

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 970**

51 Int. Cl.:
A01N 37/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05715500 .4**
96 Fecha de presentación: **23.02.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1720408**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2006**

54 Título: **Mezclas y procedimientos para la inducción de resistencia en plantas**

30 Prioridad:
03.03.2004 IT MI20040402

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.11.2012

73 Titular/es:
ISAGRO S.P.A. (100.0%)
VIA CALDERA 21
20153 MILANO, IT

72 Inventor/es:
FILIPPINI, LUCIO;
GUSMEROLI, MARILENA;
MORMILE, SILVIA;
GARAVAGLIA, CARLO y
MIRENNA, LUIGI

74 Agente/Representante:
CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 390 970 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).

DESCRIPCIÓN

Mezclas y procedimientos para la inducción de resistencia en plantas.

5 La presente invención se refiere a mezclas y procedimientos para la inducción de resistencia en plantas.

La inducción de resistencia en las plantas es un método para controlar enfermedades, que tiene creciente interés, ya que se basa en la ampliación de un proceso natural ya presente en las plantas mediante la aplicación de productos que, en sí mismos, también puede tener poca o ninguna bioactividad.

10 El proceso natural de defensa de las plantas comprende una compleja red de mensajeros, reguladores y genes que proporcionan una gran cantidad de respuestas, estando dicha red definida como una red de Defensa Innata de las Plantas (DIP). El funcionamiento de este proceso está influido por numerosos factores que no siempre pueden ser controlados fácilmente. Por consiguiente, uno de los problemas asociados a la inducción de resistencia en las plantas es el inicio de efectos indeseables que económicamente dañan el cultivo. Pueden aparecer, de hecho, grandes zonas necrosadas, que reducen el rendimiento de la cosecha y/o su valor económico.

15 Una posible respuesta de la red de defensa innata de las plantas hace de hecho prever que las plantas pueden sintetizar agentes biocidas con varios mecanismos de acción y modificar morfológicamente la estructura celular, incluso tanto como decretar la muerte de la célula (necrosis de los tejidos vegetales).

Factores abióticos de estrés (por ejemplo, temperaturas extremas, sequía, salinidad), que no están relacionados directamente con infecciones fitopatógenas, también pueden interferir con la red de DIP.

25 El ácido salicílico (AS) desempeña un papel clave en la DIP. El inicio o la interrupción de una DIP específica, de hecho, además de la modulación cualitativa y cuantitativa de la respuesta, son una indicación del nivel de AS en los tejidos vegetales. También se ha reconocido que el AS es tanto el interruptor de una respuesta local como también el de una resistencia general adquirida específica (RGA), que se cree que causa la expresión de por lo menos 10 proteínas relacionadas con la patogenicidad (RP). Como cada una de estas respuestas muestra un mecanismo de acción diferente, la inducción de la defensa de la planta se considera un medio importante para la estrategia anti-resistencia (M.Lodovica Gullino, Pierre Leroux y Constance M. Smith, Crop Protection, vol. 19 (1) (2000) páginas 1-11).

35 La invasión de un vegetal por parte de un fitopatógeno estimula el aumento del contenido en AS, que por lo tanto induce la autodefensa de la planta contra la continuación de la infección en curso y permite controlar la infección, un control que, sin embargo, no siempre alcanza un nivel aceptable. Por otra parte, se sabe que la adición de AS exógeno, o un producto análogo funcional, permite un mejor y, a veces, control total de la infección que viene, mediante la estimulación de respuestas preventivas.

40 Se conocen actualmente productos aislados - ácido salicílico y sus derivados, el ácido acetil salicílico y sus derivados, ácido 2,6-dicloroisonicotínico (AIN), éster S-metilico del ácido benzo [1,2,3] tiadiazolil-7-tiocarboxílico (BTH) - que, sin embargo, tienen un uso práctico limitado, ya que no son capaces de ejercer un control siempre fiable de la enfermedad.

45 Este problema puede surgir también en organismos modificados genéticamente (OMG), en los que la modificación consiste en el mantenimiento de un umbral de AS suficiente para alertar constantemente los mecanismos de autodefensa mediadas por el mismo.

50 La utilización de ácido salicílico o de sus productos análogos funcionales, sin embargo, puede causar efectos secundarios indeseados que influyen negativamente en la calidad y cantidad de la cosecha tratada. Estos efectos son una de las causas que no han permitido una amplia explotación de la inducción de la resistencia en plantas en la práctica agronómica.

55 Las solicitudes de patente WO 00/05954 y WO 03/077654 describen la utilización de mezclas que contienen ácido salicílico y, respectivamente, aminas orgánicas o quitosano A + quitosano B, para mejorar la resistencia de las plantas; en la solicitud de patente WO 03/079790, se dan a conocer mezclas de ácido tiazolidin-4-carboxílico y ácido N-acil-tiazolidin-4-carboxílico con actividad bioestimulante.

60 El solicitante ya ha observado anteriormente que el ácido salicílico o sus derivados funcionales, tienen un efecto sinérgico con los productos que tienen una actividad fungicida directa. En particular, los compuestos inorgánicos de cobre, conocidos en la técnica y ya en el mercado, que han sido ya patentados, tienen un efecto sinérgico eficaz con sales cúpricas de derivados del ácido salicílico, como se reivindica en la solicitud de patente internacional PCT/EP02/12982, publicada como WO 03/043971.

El solicitante ha descubierto ahora sorprendentemente que determinados productos que tienen una escasa o nula actividad fungicida directa, cuando están en una mezcla con algunos derivados de ácido salicílico, son capaces de ampliar su actividad.

5 El solicitante ha descubierto por lo tanto, mezclas que permiten la utilización agronómica de DIP de manera eficaz y segura, mediante la combinación de los componentes de la mezcla.

Un objetivo de la presente invención, por consiguiente, se refiere a una mezcla, que consiste en:

- 10 i) un derivado de ácido salicílico (ASE) de fórmula (I),
 ii) un compuesto estimulante (PRO) seleccionado de entre algunas sales u óxidos metálicos.

Un objeto de la presente invención es también la utilización de una mezcla que consiste en:

- 15 i) un derivado de ácido salicílico (ASE) de fórmula (I),
 ii) un compuesto estimulante (PRO) seleccionado de entre algunas sales u óxidos metálicos,
 20 para estimular los sistemas naturales de defensa de las plantas e inducir resistencia en la propia planta.

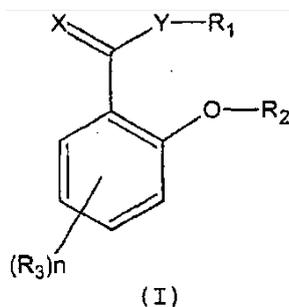
Las mezclas obtenida de este modo tienen propiedades tales como para habilitar el mecanismo de inducción de resistencia en las plantas para ser explotado en la práctica agronómica, proporcionando de este modo un método sumamente válido y fiable desde el punto de vista económico también en condiciones ambientales que pueden causar estrés abiótico a la planta (temperaturas extremas, sequía, salinidad, etc.).

En particular, los compuestos estimulantes PRO definidos, cuando se aplican en una mezcla con algunos derivados de ácido salicílico ASE ("ácido salicílico" exógeno) según la presente invención, son capaces de proporcionar un efecto sinérgico, responsable de una ampliación sorprendente de la actividad biocida con respecto a los agentes fitopatógenos, mucho mayor que la actividad esperada, según se estimó por medio de la fórmula de Limpel.

Más específicamente, el compuesto ASEC de grupo i) tiene el significado siguiente:

un derivado de ácido salicílico de fórmula (I):

35



en la que:

- 40 - R₁ representa un catión de cobre;
 - R₂ representa un átomo de hidrógeno o un grupo acilo COR' o un catión de cobre;
 - R₁ y R₂ conjuntamente pueden representar el mismo catión de cobre;
 45 - R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo bencilo opcionalmente sustituido;
 - R₃, el mismo o diferente cuando n es 2, representa un átomo de halógeno, opcionalmente seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo, o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxilo C₁-C₆, un grupo tioalquilo C₁-C₆, un grupo tioalcoxilo C₁-C₆, un grupo carboalcoxilo C₂-C₇, un grupo ciano, un grupo fenilo opcionalmente sustituido, un grupo hidroxilo, un grupo nitro;
 50 - n es un número entre 0 y 2;
 55 - X e Y tienen el significado de oxígeno.

Dichos compuestos de fórmula general (I) también pueden estar presentes en forma de hidrato por la coordinación de cualquier número de moléculas de agua.

5 Los compuestos PRO incluyen productos que muestran una escasa o nula actividad fungicida directa y que, opcionalmente, puede inducir algún tipo de defensa o, en cualquier caso, la perturbación fisiológica de la planta.

Más específicamente, el compuesto PRO de grupo ii), es una sal u óxido metálico seleccionado de entre dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfato de zinc, sulfato de hierro o ácido silícico.

10 En las fórmulas mencionadas anteriormente, alquilo C₁-C₆ significa un grupo alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, posiblemente sustituido, siendo los sustituyentes iguales o diferentes.

Ejemplos de este grupo son: metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc-butilo, amilo o hexilo.

15 Alcoxilo C₁-C₆ significa un grupo grupo alcoxilo C₁-C₆ en el que la parte alifática es un grupo alquilo C₁-C₆, como se definió anteriormente.

Ejemplos de este grupo son: metoxilo, etoxilo o butoxilo.

20 Grupo tioalquilo C₁-C₆ significa un grupo tioalquilo C₁-C₆ en el que la parte alifática es un grupo alquilo C₁-C₆, como se definió anteriormente. Ejemplos de este grupo son: tiometilo, tioetilo o tioamilo.

25 Grupo tioalcoxilo C₁-C₆ significa un grupo tioalcoxilo C₁-C₆ en el que la parte alifática es un grupo alquilo C₁-C₆, como se definió anteriormente. Ejemplos de este grupo son: tiometoxilo, tioetoxilo o tiopropoxilo.

Grupo carboalcoxilo C₂-C₇ significa un grupo carboalcoxilo C₂-C₇ en el que la parte alifática es un grupo alquilo C₁-C₆, como se definió anteriormente.

30 Ejemplos de este grupo son: carboximetilo, carboxietilo, carboxipropilo o carboxihexilo.

En las definiciones anteriores, opcionalmente sustituido se refiere a uno o más sustituyentes, iguales o diferentes, seleccionados de entre los siguientes grupos: átomos de halógeno, alquilo, alcoxilo, alquiltio, ciano, hidroxilo, aminocarbonilo o carboalcoxilo.

35 Ejemplos de compuestos ASE preferidos son los siguientes:

- sal de cobre (II) de ácido salicílico,
- sal de cobre (II) de ácido acetilsalicílico,
- 40 • sal de cobre (II) de ácido 5-clorosalicílico,
- sal de cobre (II) de ácido 5-cloroacetilsalicílico,
- sal de cobre (II) de ácido 2,6-dihidroxibenzoico,
- sal de cobre (II) de ácido 3-fenilsalicílico,
- sal de cobre (II) de ácido 3-fenilacetilsalicílico,
- 45 • sal de cobre (II) de ácido 3-metoxisalicílico,
- sal de cobre (II) de ácido 3-metoxiacetilsalicílico,
- sal de cobre (II) de ácido 5-nitrosalicílico,
- sal de cobre (II) de ácido 5-nitroacetilsalicílico.

50 Las sales de cobre bivalente son sales en las que las relaciones molares ácido : metal puede ser 1:1 o 2:1, por ejemplo Cu²⁺AS₂, Cu²⁺AS.

Ejemplos de compuestos PRO son los siguientes:

- 55 • dióxido de titanio,
- óxido de zinc,
- sulfato de zinc,
- sulfato de hierro,
- ácido silícico.

60 Los compuestos indicados como PRO, (por ejemplo dióxido de titanio, óxido de cinc, ácido silícico) están preferentemente en forma micronizada con un tamaño de partícula inferior a 1 micra.

65 La utilización de compuestos PRO, en mezclas con compuestos de ASE, está por lo tanto, dentro del espíritu de la presente invención.

Ejemplos de mezclas preferidas son:

- 5 • sal de cobre (II) de ácido salicílico + sulfato de hierro,
- sal de cobre (II) de ácido acetilsalicílico + dióxido de titanio,
- sal de cobre (II) de ácido acetilsalicílico + sulfato de hierro,
- sal de cobre (II) de ácido acetilsalicílico + sulfato de zinc,
- sal de cobre (II) de ácido acetilsalicílico + óxido de zinc,
- 10 • sal de cobre (II) de ácido salicílico + sulfato de amonio y hierro,
- sal de cobre (II) de ácido salicílico + sulfato de zinc.

Los compuestos denominados ASE y PRO son productos disponibles en el mercado o que se pueden obtener por los métodos de síntesis más comunes conocidos en la bibliografía.

- 15 La utilización de las mezclas para estimular los sistemas de defensa naturales de las plantas según la presente invención, permite controlar muchos fitopatógenos o virus fúngicos y bacterianos.

- 20 Más específicamente, las mezclas según la presente invención tienen una actividad fungicida particularmente alta contra hongos fitopatógenos que atacan los cultivos de vides, tabaco, remolacha azucarera, cereales, verduras, arroz, cucurbitáceas o árboles frutales.

Ejemplos de hongos fitopatógenos que pueden ser eficazmente combatidos por medio de esta tecnología, son:

- 25 • *Erysiphe* spp. en cereales;
- *Puccinia* spp. en cereales;
- *Plasmopara viticola* en vides;
- *Pythium* spp. en hortalizas;
- *Phytophthora* spp. en hortalizas;
- *Peronospera tabacina* en tabaco;
- 30 • *Septoria* spp. en cereales;
- *Sphaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas (pepino por ejemplo);
- *Pseudoperonospera cubensis* en cucurbitáceas;
- *Pyricularia oryzae* en arroz;
- *Uncinula necator* en vides;
- 35 • *Venturia* spp. en árboles frutales;
- *Botrytis cinerea* en vides y hortalizas;
- *Fusarium* spp. en cereales;
- *Alternaria* spp. en los árboles frutales y hortalizas;
- *Bremia* en lechugas y espinacas.

- 40 Las mezclas según la presente invención son capaces de ejercer una acción fungicida de naturaleza tanto curativa como preventiva.

- 45 La cantidad de cada compuesto, seleccionado de entre los definidos como ASE y PRO, que debe aplicarse para obtener el efecto deseado puede variar de acuerdo con varios factores, tales como, por ejemplo, el compuesto utilizado, el cultivo que debe conservarse, el tipo de patógeno, el grado de infección, las condiciones climáticas, el método de aplicación o la formulación adoptada.

- 50 La dosis de cada compuesto seleccionado de ASE y PRO puede estar comprendida entre 0,5 g y 5 kg por hectárea y normalmente proporcionan un control suficiente.

La aplicación de las mezclas se puede efectuar en todas las partes de la planta, por ejemplo en las hojas, tallos, ramas y raíces, o en la propia semilla antes de la siembra, o en el suelo en el que crece la planta.

- 55 Pueden adoptarse mezclas formuladas en forma de polvos secos, polvos humectables, concentrados emulsionantes, microemulsiones, pastas, granulados, soluciones, suspensiones, etc. la elección del tipo de formulación dependerá de la utilización específica.

- 60 Las mezclas se preparan de la manera conocida, por ejemplo diluyendo o disolviendo la sustancia activa con un medio disolvente y/o un diluyente sólido, posiblemente en presencia de tensioactivos.

Los diluyentes o soportes sólidos que pueden utilizarse son, por ejemplo: sílice, caolín, bentonita, talco, tierra de infusorios, dolomita, carbonato de calcio, magnesita, yeso, arcilla, silicatos sintéticos, atapulgita o sepiolita.

Los diluyentes líquidos que pueden utilizarse, son, por ejemplo, además de agua, disolventes orgánicos aromáticos (xiloles o mezclas de alquilbenzoles, clorobenzenos, etc.) parafinas (fracciones del petróleo), alcoholes (metanol, propanol, butanol, octanolglicerina, etc.), ésteres (acetato de etilo o isobutilo, etc.) cetonas (ciclohexanona, acetona, acetofenona, isoforona, etil amil cetona, etc.), amidas (N, N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, etc.).

5 Como tensioactivos pueden utilizarse sales de sodio, sales de calcio, trietilamina o trietanolamina, sulfonatos de alquilarilo, alquilfenoles polietoxilados, ésteres polietoxilados de sorbitol, lignin-sulfonatos, etc..

10 Las mezclas según la presente invención puede contener también aditivos especiales para fines específicos, por ejemplo, agentes adhesivos, tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, polividona, etc.

Cuando se desee, se pueden añadir a la mezcla otros principios activos compatibles, según la presente invención, tales como, por ejemplo, otros fungicidas, fitoreguladores, antibióticos, herbicidas, insecticidas o fertilizantes.

15 Preferentemente, pueden utilizarse los productos ya reivindicados en la solicitud de patente internacional PTC/EP02/12982.

Ejemplos de otros fungicidas que pueden incluirse en las composiciones de la invención son:

20 AC-382042, ampropilfós, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo (en su forma racémica o como un isómero R ópticamente activo), benclotiaz, benomilo, bitertanol, blastidicin S, bromuconazol, bupirimato, butiobat, captafol, captán, carbendazim, carboxin, carpropamid, quinometionato, cloroneb, clorotalonil, clozolinato, ciazofamida, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, diclofluanid, diclone, diclobutrazol, diclomezina, diclorano, diciclotet, dietofencarb, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, diniconazol, dinocap, dipiritiona, ditalimfós, ditianón, dodemorf, dodina, edifenfós, epoxiconazol, etaconazol, etaboxam, etirimol, etoxiquina, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenaminosulf, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fempiclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, flumorf, fluoroimida, flutriamorf, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetilaluminio, fuberidazol, furalaxil, furconazol, guazatina, hexaconazol, sulfato de hidroxiquinolona, himexazol, ICIA0858, imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, IR5885, isoprotilano, iprovalicarb, casugamicina, cresoxim-metilo, mancozeb, mancozeb, maneb, mebenilo, mepanipirim, mepronilo, metalaxilo, metalaxilo-M, metconazol, metfuroxam, metiram, metsulfovax, MON-65500, miclobutanilo, natamicina, nitroal-isopropilo, nuarimol, ofurace, orisastrobin, oxadixilo, oxicarboxin, pefurazoato, penconazol, pencicurón, pentaclorofenol y sus sales, ftalida, piperalina, caldo bordelés, polioxinas, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protiocarb, protioconazol, pycoxystrobina, piracarbolid, piraclostrobina, pirazofós, pirifenox, pirimetanilo, piroquilón, piroxifur, quinacetol, quinazamid, quinconazol, quinoxifeno, quinceno, rabenazol, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, RH-7281, RPA-407213, simeconazol, espiroxamina, espiromesifeno, metominostrobina, estreptomycin, SYP-L-190, tebuconazol, tetraconazol, tiabendazol, ticiofeno, tifulzamida, tiofanato-metilo, tiram, tioximid, tolclofos-metilo, tolilfluanida, triadimefón, triadimenol, triarimol, triazbutilo, triazóxido, 40 tricloclazol, tridemorf, trifloxistrobina (CGA 279202), triflumizol, triforina, triticonazol, validamicina, vinclozolina, zineb, ziram, azufre y zoxamida.

45 Estos compuestos fungicidas son productos que ya están en el mercado o a punto de ser comercializados. Su descripción se puede encontrar fácilmente en la bibliografía técnica, por ejemplo en "The Pesticide Manual", 2000, XII edición, British Crop Protection Council Ed.

IR5885 se refiere a uno de los compuestos entre los reivindicados en la solicitud de patente EP-A-1028125.

50 La concentración de principio activo en las mezclas anteriores puede variar dentro de un amplio intervalo dependiendo del compuesto activo, las aplicaciones para las que se destine, las condiciones ambientales y el tipo de formulación adoptada.

La concentración de principio activo está generalmente comprendida entre 1 y 90%, preferentemente entre 5 y 50%.

55 Los siguientes ejemplos de aplicación del método según la presente invención se proporcionan a título ilustrativo pero no restrictivo de la presente invención.

Ejemplo 1

60 Eficacia de las mezclas de compuestos que pertenecen a los grupos de compuestos ASE y PRO en el control de *Plasmopara viticola* en vides en aplicación foliar preventiva (prueba en invernadero).

ES 2 390 970 T3

Tabla 1 - Tabla 3

5 Las hojas de la variedad Merlot, cultivadas en jarrones, en un ambiente acondicionado ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, humedad relativa del 70%), se trataron pulverizando ambos lados de las hojas con las mezclas en cuestión dispersadas en una solución acuosa que contenía 0,3% de Tween 20.

Después de permanecer 7 días en un ambiente acondicionado, las plantas se infectaron en el lado inferior con una suspensión acuosa de esporas de *Plasmopara viticola* (200.000 esporas por cm^3).

10 Las plantas se mantuvieron en un ambiente saturado de humedad, a 21°C , durante el período de incubación del hongo y, al final de este periodo (7 días), se evaluó la actividad fungicida según una escala de porcentaje de evaluación desde 100 (planta sana) a 0 (planta completamente infectada).

15 A partir de los datos indicados en las Tablas 1 y 2, es posible verificar el efecto sinérgico de las mezclas, consistentes en las mezclas que se están probando, en comparación con la eficacia esperada según la fórmula de Limpel ("Pesticide Science "(1987), vol. 19, páginas 309-315):

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

20 en la que:

- E es la actividad fungicida esperada, en ausencia de efectos sinérgicos, de una mezcla obtenida mezclando g.x del compuesto X con g.y del compuesto Y;
- 25 - x es la actividad del compuesto X cuando se utiliza solo a una dosis de g.x;
- y es la actividad del compuesto Y cuando se utiliza solo a una dosis de g.y.

30 Cuando la actividad fungicida obtenida experimentalmente es mayor que el valor de E, debe considerarse que dicha actividad es un efecto sinérgico.

Tabla 1

7 días de actividad preventiva en *Plasmopara viticola* de las mezclas de sal de cobre (II) del ácido acetilsalicílico ($\text{Cu}^{2+}\text{ASA}_2$), que a 64 ppm * (g.x) es 78 (x)

Mezclas	Dosis ppm * (g.y)	Actividad (y)	Actividad de la mezcla según Limpel (E)	Actividad de la mezcla experimental	Factor de sinergia	Efectos no deseados
**TiO ₂	24	24	83,28	100	1,20	0
FeSO ₄	28	40	86,80	100	1,15	0
ZnSO ₄	33	22	82,84	100	1,21	0
**ZnO	33	30	84,60	99	1,17	0

* Las dosis en ppm se refieren a la cantidad de metal equivalente;

** TiO₂ tiene un tamaño de partícula igual a 0,15 micras; ZnO tiene un tamaño de partícula comprendido entre 0,05 y 0,07 micras.

35 Efectos no deseados se refieren a la aparición de necrosis o decoloración de la hoja.

Tabla 2

7 días de actividad preventiva en *Plasmopara viticola* de las mezclas de sal de cobre (II) del ácido acetilsalicílico ($\text{Cu}^{2+}\text{ASA}_2$), que a 50 ppm * (gx) es 66 (x)

Mezclas	Dosis ppm * (g.y)	Actividad (y)	Actividad de la mezcla según Limpel (E)	Actividad de la mezcla experimental	Factor de sinergia	Efectos no deseados
FeNH ₄ SO ₄	* 28	18	72,12	93	1,29	0
Ácido silícico	* 14	14	70,76	96	1,36	0

* Las dosis en ppm se refieren a la cantidad de metal equivalente.

◆ Las dosis en ppm se refieren a la cantidad de principio activo.

Efectos no deseados se refieren a la aparición de necrosis o decoloración hoja.

Tabla 3

5

7 días de actividad preventiva en *Plasmopara viticola* de las mezclas sal de cobre (II) de ácido salicílico ($\text{Cu}^{2+}\text{AS}_2$), que a 64 ppm * (g.x) es 85 (x)

Mezclas	Dosis ppm * (g.y)	Actividad (y)	Actividad de la mezcla según Limpel (E)	Actividad de la mezcla experimental	Factor de sinergia	Efectos no deseados
**TiO ₂	24	24	88,60	100	1,13	2
FeSO ₄	28	40	91,00	100	1,09	5
ZnSO ₄	33	22	88,30	100	1,13	5
**ZnO	33	30	89,5	100	1,11	3

* Las dosis en ppm se refieren a la cantidad de metal equivalente.

** TiO₂ tiene un tamaño de partícula igual a 0,15 micras;

ZnO tiene un tamaño de partícula que oscila entre 0,05 y 0,07 micras.

Efectos no deseados se refieren a la aparición de necrosis o decoloración de la hoja.

Ejemplo 2

10

Eficacia de las mezclas de los compuestos que pertenecen a los grupos de compuestos ASE y PRO en el control de *Peronospora tabacina* en tabaco en aplicación preventiva en hojas (prueba en invernadero). Tabla 4

15

Las hojas de plantas de cultivo de tabaco Burley, cultivadas en jarrones, en un ambiente acondicionado (20 ± 1°C, humedad relativa del 70%), se trataron rociando ambas caras de las hojas con las mezclas en cuestión dispersadas en una solución acuosa que contenía 0,3% de Tween 20.

20

Después de permanecer 7 días en un ambiente acondicionado, se infectó la parte inferior de las plantas con una suspensión acuosa de esporas de *Peronospora tabacina* (200.000 esporas por cm³).

25

Después de permanecer 24 horas en un ambiente saturado de humedad, a 21°C, se transfirieron las plantas a otro ambiente acondicionado durante el período de incubación de los hongos y, al final de este periodo (7 días), se evalúa la actividad fungicida según una escala de porcentaje de evaluación desde 100 (planta sana) a 0 (planta completamente infectada).

Tabla 4

7 días de actividad preventiva en *Peronospora tabacina* de las mezclas de sal de cobre (II) del ácido acetilsalicílico ($\text{Cu}^{2+}\text{AAS}_2$), que a 75 ppm * (g.x) es 85 (x).

Mezclas	Dosis ppm * (g.y)	Actividad (y)	Actividad de la mezcla según Limpel (E)	Actividad de la mezcla experimental	Factor de sinergia	Efectos no deseados
**TiO ₂	24	5	85,75	98	1,14	0
FeSO ₄	28	15	87,25	98	1,12	0
ZnSO ₄	33	20	88,0	98	1,14	0
**ZnO	33	15	87,25	97	1,11	0

* Las dosis en ppm se refieren a la cantidad de metal equivalente.

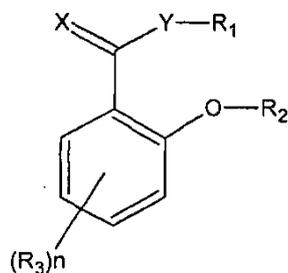
** TiO₂ tiene un tamaño de partícula igual a 0,15 micras; ZnO tiene un tamaño de partícula comprendido entre 0,05 y 0,07 micras.

Efectos no deseados se refieren a la aparición de necrosis o decoloración hoja.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que consiste en:

5 i) un derivado de ácido salicílico (ASE), que tiene la fórmula (I):



(I)

en la que:

- 10
- R₁ representa un catión de cobre;
 - R₂ representa un átomo de hidrógeno o un grupo acilo COR' o un catión de cobre;
 - 15 - o R₁ y R₂ pueden representar conjuntamente el mismo catión de cobre;
 - R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo bencilo opcionalmente sustituido;
 - R₃, el mismo o diferente cuando n es 2, representa un átomo de halógeno, opcionalmente seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo, o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxilo C₁-C₆, un grupo tioalquilo C₁-C₆, un grupo tioalcoxilo C₁-C₆, un grupo carbo-alcoxilo C₂-C₇, un grupo ciano, un grupo fenilo opcionalmente sustituido, un grupo hidroxilo, un grupo nitro;
 - 20
 - n es un número comprendido entre 0 y 2;
 - 25 - X e Y significan oxígeno.

ii) un compuesto estimulante (PRO), que es una sal u óxido metálico, seleccionado de entre dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfato de zinc, sulfato de hierro o ácido silícico.

30

2. Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada porque se selecciona de entre:

- 35
- sal de cobre (II) de ácido salicílico + sulfato de hierro,
 - sal de cobre (II) de ácido acetilsalicílico + dióxido de titanio,
 - sal de cobre (II) de ácido acetilsalicílico + sulfato de hierro,
 - sal de cobre (II) de ácido acetilsalicílico + sulfato de zinc,
 - sal de cobre (II) de ácido acetilsalicílico + óxido de zinc,
 - sal de cobre (II) de ácido acetilsalicílico + ácido silícico,
 - sal de cobre (II) de ácido salicílico + sulfato de amonio y hierro,
 - 40 • sal de cobre (II) de ácido salicílico + sulfato de zinc.

3. Mezcla según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque cada compuesto, seleccionado de entre los definidos como ASE y PRO, está presente en una cantidad comprendida entre 0,5 g y 5 kg por hectárea.

45 4. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende otros principios activos seleccionados de entre otros fungicidas, fitorreguladores, antibióticos, herbicidas, insecticidas, fertilizantes.

5. Mezcla según la reivindicación 4, caracterizada porque la concentración de principio activo está comprendida entre 1 y 90%.

50

6. Utilización de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5, para estimular los sistemas de defensa naturales de las plantas e inducir resistencia en las plantas.

7. Utilización según la reivindicación 6, para controlar los hongos fitopatógenos en cultivos agrícolas, tanto con carácter curativo como preventivo.