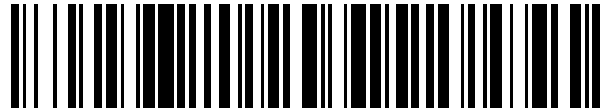


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 970**

51 Int. Cl.:

A01N 37/40 (2006.01)

A01N 59/20 (2006.01)

A01N 25/14 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2009 E 09802116 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2384117**

54 Título: **Composiciones fungicidas a base de sales de cobre**

30 Prioridad:

02.01.2009 IT MI20090001

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.09.2015

73 Titular/es:

**ISAGRO S.P.A. (100.0%)
Via Caldera 21
20153 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**FILIPPINI, LUCIO;
GUSMEROLI, MARILENA;
MORMILE, SILVIA y
VAZZOLA, MATTEO SANTINO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 545 970 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

Composiciones fungicidas a base de sales de cobre.

5 La presente invención se refiere a composiciones a base de sales de cobre y su utilización para el control de los hongos fitopatógenos.

En particular, se refiere a composiciones a base de sales de cobre capaces de controlar eficazmente los hongos fitopatógenos que provocan daños en cultivos de interés económico.

10 El hidróxido de cobre, el oxocloruro de cobre, el oxocloruro cuprocálcico, el sulfato de cobre tribásico y la mezcla de Burdeos son principios activos bien conocidos para su utilización individual, o en una mezcla con otros fungicidas, en la aplicación foliar para el control de los hongos fitopatógenos. Estos principios activos de cobre se describen en, por ejemplo, "The pesticide manual", 11a edición, British Crop Protection Council, páginas 136 y 268 a 270.

15 A pesar de la reconocida eficacia de los productos de cobre en el control de numerosas enfermedades fúngicas que afectan a importantes cultivos agrícolas, debido a la creciente preocupación por los efectos toxicológicos no deseados que puede causar su uso prolongado, la necesidad de reducir las tasas de cobre metálico dentro de límites bien definidos se ha convertido en particularmente importante en los últimos años.

20 La patente europea EP 1471787 describe composiciones fungicidas con las que resulta posible reducir las dosis de utilización de cobre mediante la mezcla de hidróxido de cobre con por lo menos otra sal inorgánica de cobre, tal como oxocloruro de cobre, sulfato de cobre tribásico, mezcla de Burdeos u oxocloruro cuprocálcico. Sin embargo, la reducción del contenido de cobre metálico que puede conseguirse con estas composiciones todavía no resulta satisfactoria. El intervalo fungicida de acción de estas composiciones también se encuentra limitada a algunos hongos pertenecientes al grupo de los oomicetos (*Plasmopara viticola* en particular). El documento WO 03/0437971 A1 da a conocer que el disalicilato de cobre (II), $(C_7H_4O_3)_2Cu$ es sinérgico con el hidróxido de cobre y el oxocloruro de cobre contra los hongos (por ejemplo *Plasmopara viticola*).

30 La patente estadounidense US nº 4.075.326 describe composiciones fungicidas en la que se combinan sales inorgánicas de cobre con sales de cobre de ácidos orgánicos dibásicos insaturados. A pesar de los efectos intensificadores reivindicados, la utilización de dichas composiciones aparentemente no conduce en absoluto a una reducción real de las dosis de cobre. El Ejemplo 4 del presente documento, por ejemplo, describe la actividad fungicida mejorada contra *Colletotrichum lagenarium* de una composición q que consiste de 40% en peso de tereftalato de cobre (contenido de Cu=27,8%), 20% en peso de unos polvos humectables de oxocloruro de cobre (contenido de Cu=41%), 40% en peso de unos polvos humectables de hidróxido de cobre (contenido de Cu=54%). Esta composición q, por lo tanto, presenta un contenido total de cobre igual a $27,8 \times 0,4 + 41 \times 0,2 + 54 \times 0,4 = 40,92\%$ en peso. La actividad fungicida de la composición q se compara con la actividad fungicida del tereftalato de cobre solo (composición l-1), cuyo contenido de cobre (27,8% en peso), de hecho es inferior al de la mezcla de la composición q. Además, el incremento de actividad observado para esta mezcla ternaria con respecto al producto orgánico de cobre utilizado solo, de hecho es modesto (10-20%), teniendo en cuenta que el contenido de cobre de la composición q presenta un incremento de 46% en peso.

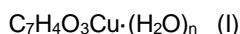
45 La actividad antimicrobiana *in vitro* de las sales de cobre de ácido salicílico con respecto a los hongos fitopatógenos también es conocida, tal como se describe en, por ejemplo, "Pesticides" 14(10):29-30, 1980, y en "Indian Journal of Microbiology", 1981, páginas 331 a 334.

50 Sin embargo, debido a la menor persistencia, la ocasional aparición de fenómenos de fitotoxicidad y el rango reducido de acción, el uso práctico de estos compuestos como fungicidas no resulta completamente satisfactorio, ni siquiera asociados a compuestos capaces de incrementar su acción como inductores sistémicos de resistencia adquirida (ISRA) con respecto a enfermedades fúngicas en plantas, tal como se describe en la solicitud de patente internacional WO 2005/094580.

55 El solicitante ha descubierto que las composiciones ternarias que comprenden, en proporciones adecuadas, una salicilato de cobre (en el que el ácido salicílico y el cobre se encuentran presentes en una proporción molar de aproximadamente 1:1), hidróxido de cobre y oxocloruro de cobre, superan las desventajas indicadas anteriormente para las composiciones según el estado de la técnica. En particular, dichas composiciones ternarias muestran una actividad fungicida inesperadamente alta, que se ejerce a una dosis mucho más baja de cobre que la del salicilato de cobre como tal, y también con respecto a la de las mezclas de sales inorgánicas de cobre descritas en la patente europea EP 1.471.787. Estas composiciones también presentan un rango más amplio de acción y una eficacia más persistente, además de mostrar una fitotoxicidad reducida o nula que permite su utilización segura en cultivos importantes.

60 Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a composiciones fungicidas que comprenden:

65 A) un salicilato de cobre que presenta la fórmula molecular (I) a continuación:



en la que n representa 0, 1, 2 o 3;

5 B) hidróxido de cobre, $Cu(OH)_2$ (II);

C) un oxiclورو de cobre, $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$ (III);

10 opcionalmente en presencia de dispersantes, diluyentes, surfactantes y/o coformulantes agronómicamente aceptables.

Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención se refiere a formulaciones agronómicas que comprenden las composiciones anteriormente indicadas y posibles dispersantes, diluyentes, surfactantes y/o coformulantes agronómicamente aceptables.

15 Son composiciones preferidas según la presente invención aquéllas en las que los compuestos que presentan la fórmula (I), (II) y (III) presentan proporciones de cobre equivalente que varían respectivamente entre 0,2:1:0,3 y 2:1:3, preferentemente entre 0,4:1:0,8 y 1,2:1:1,2.

20 Son composiciones todavía más preferidas aquéllas en las que en el compuesto que presenta la fórmula (I), n representa 1 y los compuestos que presentan la fórmula (I), (II) y (III) se encuentran presentes en proporciones de cobre equivalente que varían, respectivamente, entre 0,2:1:0,3 y 2:1:3, preferentemente entre 0,4:1:0,8 y 1,2:1:1,2.

25 Son composiciones preferidas adicionales aquéllas en las que en el compuesto que presenta la fórmula (I), n representa 1, el compuesto que presenta la fórmula (III) es oxiclورو de cobre [$3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$] y los compuestos que presentan las fórmulas (I), (II) y (III) se encuentran presentes en proporciones de cobre equivalente que varían, respectivamente, entre 0,2:1:0,3 y 2:1:3, preferentemente entre 0,4:1:0,8 y 1,2:1:1,2.

Son composiciones preferidas específicas:

- 30 C1: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 1:1:1;
 C2: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,4:1:1;
 35 C3: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,6:1:1;
 C4: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,8:1:1;
 C5: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,4:1:1,2;
 40 C6: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,8:1:1,2;
 C7: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 1,2:1:0,8;
 45 C8: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 2:1:0,3;
 C9: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,2:1:3;
 C10: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,4:1:1;
 50 C11: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 1:1:1.

55 La preparación de las composiciones objeto de la presente invención puede llevarse a cabo siguiendo diferentes métodos, dependiendo también del hecho de que estas composiciones sólo comprenden sales de cobre o se encuentran en forma de formulaciones agronómicas adecuadas.

60 En el primer caso, las composiciones según la presente invención se obtienen mezclando mecánicamente cantidades adecuadas de salicilato de cobre que presenta la fórmula (I), hidróxido de cobre (II) y oxiclورو de cobre (III), ya preparados individualmente.

El hidróxido de cobre (II) y el oxiclورو de cobre (III) se encuentran disponibles comercialmente como productos técnicos.

65 El salicilato de cobre que presenta la fórmula (I) puede prepararse de diversas maneras, por ejemplo haciendo reaccionar ácido salicílico en un medio acuoso con una base y añadiendo posteriormente una sal de cobre soluble,

tal como, por ejemplo, sulfato de cobre, o mediante la reacción de ácido salicílico directamente con una sal de cobre básico, tal como carbonato de cobre o hidróxido de cobre.

5 Alternativamente, en el caso de que la sal de cobre utilizada para la preparación del compuesto que presenta la fórmula (I) sea hidróxido de cobre, las composiciones de la presente invención pueden prepararse mediante la adición de ácido salicílico a hidróxido de cobre (II) en una proporción molar adecuada y añadiendo posteriormente el oxiclورو de cobre.

10 Además, las composiciones de la presente invención también pueden prepararse mediante la adición de ácido salicílico sin modificación a la mezcla de hidróxido de cobre (II) y el oxiclورو de cobre (III) en una proporción molar adecuada.

15 En el caso de que las composiciones se encuentren en forma de formulaciones agronómicas adecuadas, pueden ser polvos humectables, gránulos, gránulos dispersables en agua, suspensiones concentradas, etc.

Pueden prepararse mediante la formulación de las sales de cobre ya mezcladas en proporciones adecuadas entre sí, o mediante la mezcla de las sales formuladas separadamente, en cualquier orden.

20 Además, durante la preparación de las formulaciones, puede añadirse ácido salicílico sin modificación a la mezcla de hidróxido de cobre (II) y el oxiclورو de cobre (III), en una proporción molar adecuada.

Son diluyentes sólidos que pueden utilizarse en las formulaciones, por ejemplo, sílice, caolín, bentonita, talco, tierra infusoria, dolomita, carbonato de calcio, magnesia, yeso, arcillas, silicatos sintéticos, atapulgita y sepiolita.

25 Son diluyentes líquidos que pueden utilizarse, por ejemplo, agua, solventes orgánicos aromáticos o parafínicos, alcoholes, ésteres, cetonas y amidas.

30 Son surfactantes que pueden utilizarse, por ejemplo, sales de sodio, potasio, trietanolamina de alquil-naftalenosulfonatos, polinaftalensulfonatos, sulfonatos de fenilo, policarboxilatos, sulfosuccinatos, sulfosuccinatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de lignina, sulfonatos de alquilarilo, y nuevamente, también pueden utilizarse alcoholes grasos polietoxilados, alquilfenoles polietoxilados, ésteres polietoxilados de sorbitol, polietoxilatos de polipropoxi (polímeros en bloque).

35 Las composiciones pueden contener además aditivos especiales para fines particulares, por ejemplo agentes anticongelantes tales como propilenglicol o adhesivos tales como goma arábica, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, etc.

40 En las formulaciones fitosanitarias según la presente invención, el contenido en porcentaje de cobre metálico equivalente procedente de la mezcla ternaria de sales de cobre que presentan la fórmula (I), (II) y (III) puede variar entre 3% y 50%, preferentemente entre 10% y 35%.

Tal como ya se ha indicado, las composiciones objeto de la presente invención ejercen una actividad fungicida inesperadamente elevada en comparación con las actividades de los componentes utilizados individualmente.

45 Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención se refiere a la utilización de composiciones fungicidas que comprenden:

A) un salicilato de cobre que presenta la fórmula molecular (I) a continuación:



en la que n representa 0, 1, 2 o 3,

55 B) hidróxido de cobre, $Cu(OH)_2$ (II),

C) un oxiclورو de cobre, $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$ (III),

60 opcionalmente en presencia de dispersantes, diluyentes, surfactantes y/o coformulantes agronómicamente aceptables, para el control de hongos fitopatógenos en cultivos agrícolas.

Un objeto de la presente invención se refiere además a un método para el control de hongos fitopatógenos en cultivos agrícolas mediante la aplicación de una composición fungicida tal como se ha definido anteriormente.

65 Son ejemplos de hongos fitopatógenos que pueden controlarse eficazmente con las composiciones fungicidas o con las formulaciones agronómicas según la presente invención son: *Plasmopara viticola* en la vid, *Phytophthora* spp. en verduras, *Pseudoperonospora cubensis* en cucurbitáceas, *Peronospora tabacina* en el tabaco, *Bremia lactucae* en la

lechuga y la espinaca, *Venturia* spp. en árboles frutales, *Uromyces appendiculatus* en la judía, *Alternaria* spp. en verduras y árboles frutales, *Sphaeroteca fuliginea* en cucurbitáceas, *Erysiphe* spp. en verduras y cereales.

5 Las composiciones de la presente invención también pueden utilizarse eficazmente para el control de bacterias y virus fitopatógenos.

10 Las composiciones fungicidas o formulaciones fitosanitarias según la presente invención pueden utilizarse en la práctica agronómica para las aplicaciones sobre plantas o sobre una parte de ellas, en particular sobre todas las partes de la planta, hojas, tallos, ramas y raíces.

15 Las composiciones fungicidas o formulaciones fitosanitarias según la presente invención pueden utilizarse convenientemente en la práctica agronómica solas o, con el fin de ampliar su rango de acción, asociados a otros principios activos fungicidas.

20 Con fines ilustrativos y sin ninguna intención limitativa, algunos de los principios activos que pueden utilizarse convenientemente en una mezcla con las composiciones o formulaciones objeto de la presente invención, se presentan a continuación:

amisulbrom, benalaxilo, benalaxilo-M, bentiavalicarbisopropilo, captano, ciazofamida, cimoxanilo, dinocap, clorotalonilo, dimetomorf, etaboxam, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fluazinam, flumorf, fluopicolida, folpet, fosetilo-aluminio, furalaxilo, himenaxol, iprovalicarb, mandipropamid, metalaxilo, metalaxilo-M, ofurace, oxadixilo, pencicuron, procimidona, propamocarb, protiocarb, azufre, tiram, tolclofos metilo, valifenalato (IR5885) y zoxamida.

Los ejemplos siguientes se proporcionan con fines ilustrativos y no limitativos de la presente invención.

25 **Ejemplo 1**

Preparación de salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) (no según la invención)

30 Se añadieron 70,6 g (0,724 moles) de $Cu(OH)_2$ en partes a una suspensión de 100 g (0,724 moles) de ácido salicílico en 1 litro de agua y la mezcla se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. El sistema de agitación debe ser adecuado en el sentido de que, a medida que la reacción transcurre y el pH se incrementa hasta el valor final de aproximadamente 6, se incrementa la viscosidad. El color del producto final cambia de verde a ocre. A continuación, se filtra la mezcla de reacción en un Buchner y se seca al aire, obteniendo 148 g del producto deseado (PM=217,5).

35 La mezcla de reacción también puede utilizarse como suspensión lista para la formulación posterior (Ejemplo 7). Análisis elemental en %: C=38,85 (teórico: 38,71); H=2,65 (teórico: 2,70); Cu=29,10 (teórico: 29,2).

40 **Ejemplo 2**

Preparación de salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) (no según la invención)

45 Una solución de NaOH, 58 g (1,45 moles) en 300 ml, se añadió a una suspensión de 100 g (0,724 moles) de ácido salicílico en 400 ml de agua, hasta alcanzar una disolución completa. A continuación, se añadió una solución acuosa de $CuSO_4$, 180,8 g (0,724 moles) en 300 ml, y la mezcla se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 8 horas. El sistema de agitación debe ser adecuado en el aspecto de que, a medida que progresa la reacción y se incrementa el pH hasta el valor final de aproximadamente 6, precipite un sólido verde fino cuyo color cambia seguidamente a ocre en el producto final y se incrementa la viscosidad.

50 A continuación, se filtró la mezcla de reacción en un Buchner, se lavó con agua (500 ml) y se secó al aire, obteniendo 150 g del producto deseado. Análisis elemental en %: C=38,80 (teórico: 38,71); H=2,60 (teórico: 2,70); Cu=29,10 (teórico: 29,2).

55 **Ejemplo comparativo 3**

Preparación de la mezcla de salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + hidróxido de cobre (II), en una proporción de cobre equivalente 1:1.

60 Se añadieron 141,3 g (1,447 moles) de $Cu(OH)_2$ en partes a una suspensión de 100 g (0,724 moles) de ácido salicílico en 1 litro de agua y la mezcla se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, se filtró la mezcla de reacción en un Buchner y se secó al aire, obteniendo 215 g del producto deseado (análisis elemental).

65 La mezcla de reacción también puede utilizarse como suspensión lista para la formulación posterior.

Ejemplo 4

Preparación de la composición C1: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + hidróxido de cobre (II) + oxiclورو de cobre (III-1) en una proporción de cobre equivalente 1:1:1.

5 Se añadieron 70,6 g (0,724 moles) de $Cu(OH)_2$ en partes a una suspensión de 100 g (0,724 moles) de ácido salicílico en 1,5 litros de agua y la mezcla se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. El sistema de agitación debe ser adecuado en el aspecto de que, a medida que transcurre la reacción y se incrementa el pH hasta el valor final de aproximadamente 6, se incrementa la viscosidad. El color cambia de verde a ocre en el producto final. En este punto, se añadieron 70,6 g adicionales (0,724 moles) de $Cu(OH)_2$ y 77,3 g (0,181 moles) de oxiclورو de cobre, $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$ (correspondientes a 0,724 equivalentes de cobre) y la mezcla se dejó bajo agitación durante 30 minutos. A continuación, se filtró la mezcla de reacción en un Buchner y se secó al aire, obteniendo 290 g de la mezcla deseada (análisis elemental).

15 La mezcla de reacción también puede utilizarse como suspensión listada para la formulación posterior.

Ejemplo 5

Preparación de la composición C2: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + hidróxido de cobre (II) + oxiclورو de cobre (III-1) en una proporción de cobre equivalente 0,4:1:1.

20 Se añadieron 40 g (0,289 moles) de ácido salicílico a una suspensión de 98,8 g (1,014 moles) de $Cu(OH)_2$ y 77,3 g (0,181 moles) de oxiclورو de cobre, $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$ (correspondientes a 0,724 equivalentes de cobre), en 1,5 litros de agua; la mezcla se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, la mezcla se reacción se filtró en un Buchner y se secó al aire, obteniendo 192 g de la mezcla deseada (análisis elemental).

25 La mezcla de reacción también puede utilizarse como suspensión lista para la formulación posterior.

Ejemplo comparativo 6

Preparación de salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ como polvos humectables (PH): I-1/PH

Se preparó una formulación del tipo polvos humectables mezclando y triturando convenientemente los ingredientes siguientes:

35

INGREDIENTES	CANTIDAD EN % (p/p)
Salicilato de cobre técnico al 99% (contenido de Cu=29%)	50,5 (equivalente a 14,6% de Cu)
Alquil-naftalenosulfonato sódico	1,5
Policarboxilato sódico	1,0
Ligninsulfonato sódico	3,0
Sílice	1,0
Carbonato de calcio	Complemento hasta 100

Ejemplo comparativo 7

Preparación de salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$, como gránulos dispersables (GD): I-1/GD

40

Se preparó una formulación del tipo gránulos dispersables, de 20% de cobre (GD), mediante la adición de los ingredientes siguientes a la suspensión obtenida tal como se indica en el Ejemplo 1:

INGREDIENTES	CANTIDAD EN % (p/p)
Alquil-naftalenosulfonato sódico	2,3
Polinaftalenosulfonato sódico	9,1
Ligninsulfonato de calcio	11,4
Caolín	48

45

La suspensión preparada de esta manera se granuló mediante evaporación del agua presente (granulación en lecho fluido), obteniendo los gránulos dispersables (GD) finales, que presentaban la composición siguiente:

INGREDIENTES	CANTIDAD EN % (p/p)
Salicilato de cobre técnico al 99% (contenido de Cu=29%)	69,0 (equivalente a 20% de Cu)
Alquil-naftalenosulfonato sódico	1,0
Policarboxilato sódico	4,0
Ligninsulfonato de calcio	5,0
Caolín	Complemento hasta 100

Ejemplo comparativo 8

Preparación de las mezclas de hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 1:1, en forma de polvos humectables (PH): CHCO-1/PH

- 5 Se preparó una formulación del tipo de polvos humectables de 50% de cobre (PH 50) mediante la mezcla y trituración convenientes de los ingredientes siguientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD EN % (p/p)
Hidróxido de cobre técnico al 93,7% (contenido de Cu=61%)	41,0 (equivalente a 25% de Cu)
Oxicloruro de cobre técnico al 96,6% (contenido de Cu=57,5%)	43,5 (equivalente a 25% de Cu)
Alquil-naftalenosulfonato sódico	1,5
Policarboxilato sódico	1,0
Ligninsulfonato sódico	3,0
Sílice	1,0
Carbonato de calcio	9,0

10 **Ejemplo comparativo 9**

Preparación de la mezcla de hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 1:1, en forma de gránulos dispersables (GD): CHCO-1/GD

- 15 Se preparó una formulación del tipo de gránulos dispersables de 50% de cobre (GD) mediante la mezcla, trituración y granulación convenientes de los ingredientes siguientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD EN % (p/p)
Hidróxido de cobre técnico al 93,7% (contenido de Cu=61%)	41,0 (equivalente a 25% de Cu)
Oxicloruro de cobre técnico al 96,6% (contenido de Cu=57,5%)	43,5 (equivalente a 25% de Cu)
Alquil-naftalenosulfonato sódico	1,0
Laurilsulfato sódico	2,0
Ligninsulfonato sódico	8,0
Caolín	Complemento hasta 100

20 **Ejemplo 10**

Preparación de la composición C2: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,4:1:1, en forma de polvos humectables (PH): C2/PH

- 25 Se preparó una formulación del tipo de polvos humectables de 30% de cobre (PH) mediante la mezcla y trituración convenientes de los ingredientes siguientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD EN % (p/p)
Salicilato de cobre técnico al 99% (contenido de Cu=29%)	17,2 (equivalente a 5% de Cu)
Hidróxido de cobre técnico al 93,7% (contenido de Cu=61%)	20,5 (equivalente a 12,5% de Cu)
Oxicloruro de cobre técnico al 96,6% (contenido de Cu=57,5%)	21,7 (equivalente a 12,5% de Cu)
Alquil-naftalenosulfonato sódico	1,5
Policarboxilato sódico	1,0
Ligninsulfonato sódico	5,0
Sílice	1,0
Carbonato de calcio	Complemento hasta 100

- 30 Análogamente, mediante la dosificación conveniente de las proporciones de salicilato de cobre, hidróxido de cobre y oxiclورو de cobre, se preparó una formulación de polvos humectables con cobre al 30% de salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + hidróxido de cobre (II) + oxiclورو de cobre (III-1) en una proporción de cobre equivalente 1:1:1, C1/PH.

Ejemplo 11

Preparación de la composición C1: salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 1:1:1, en forma de gránulos dispersables (GD): C1/GD

5 Se preparó una formulación de GD adicional tal como se ha indicado en el Ejemplo 8, partiendo de los ingredientes siguientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD EN % (p/p)
Salicilato de cobre técnico al 99% (contenido de Cu=29%)	34,5 (equivalente a 10% de Cu)
Hidróxido de cobre técnico al 93,7% (contenido de Cu=61%)	16,4 (equivalente a 10% de Cu)
Oxicloruro de cobre técnico al 96,6% (contenido de Cu=57,5%)	17,4 (equivalente a 10% de Cu)
Alquil-naftalenosulfonato sódico	1,0
Polinaftalenosulfonato sódico	4,0
Ligninsulfonato de calcio	6,0
Carbonato de calcio	Complemento hasta 100

10 **Ejemplo 12**

Actividad preventiva en invernadero (7 días) contra *Plasmopara viticola* en la vid.

15 Se trataron hojas de vid (cultivar Barbera), cultivadas en un tiesto en un ambiente controlado a 24°C y a 60% de H.R. (humedad relativa), mediante pulverización de ambas caras con los productos bajo ensayo.

20 Siete días después del tratamiento, se inocularon las plantas con una suspensión acuosa de conidios de *Plasmopara viticola* (200.000 conidios/cm³) mediante pulverización de la cara inferior con una pistola de aire comprimido.

Tras dejar 24 horas en un ambiente de humedad saturante a 21°C, se transfirieron las plantas durante el periodo de incubación (7 días) a un ambiente acondicionado a 70% de H.R. y 21°C.

25 Después de dicho periodo, aparecieron los síntomas externos del patógeno y por lo tanto resultó posible pasar a la evaluación de la intensidad de la infección, mediante una escala de evaluación visual del porcentaje de área foliar no afectada; la escala comprende el valor 100 (planta sana) y el valor 0 (planta completamente infectada) como extremos.

La Tabla indica los resultados obtenidos para los productos/composiciones siguientes:

30 I-1/PH: formulación de polvos humectables de 50% (14,6% de cobre) del salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1), indicada en el Ejemplo comparativo 6;

35 CHCO-1/PH: formulación de polvos humectables con 50% de cobre, de hidróxido de cobre (II) + oxiclورو de cobre (III-1) en una proporción de cobre equivalente de 1:1, indicada en el Ejemplo comparativo 8;

40 C1/PH: formulación de polvos humectables con 30% de cobre, de salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + hidróxido de cobre (II) + oxiclورو de cobre (III-1) en una proporción de cobre equivalente de 1:1:1, indicada en el Ejemplo 10;

C2/PH: formulación de polvos humectables con 30% de cobre, de salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ (I-1) + hidróxido de cobre (II) + oxiclورو de cobre (III-1) en una proporción de cobre equivalente de 0,4:1:1, indicada en el Ejemplo 10.

45 El efecto sinérgico de las composiciones se evaluó mediante comparación de las actividades obtenidas con las esperadas mediante la aplicación de la fórmula de Limpel, adaptada a mezclas ternarias, y considerando también los efectos aditivos de los componentes.

Según la fórmula de Limpel ("Pesticide Science" 19:309-315, 1987):

50
$$E_{esp} = E_I + E_{II+III} - (E_I \times E_{II+III}/100)$$

en la que:

ES 2 545 970 T3

- E_{esp} es la actividad fungicida esperada de una mezcla obtenida de la mezcla del componente (I) a una dosis D_i y los componentes (II)+(III) a una dosis D_{II+III} ;
- E_i es la actividad observada del componente (I) utilizado solo a una dosis D_i ;
- E_{II+III} es la actividad observada de la mezcla (II)-(III) utilizada sola a una dosis D_{II+III} .

5

Considerando los efectos aditivos:

$$E_{ad} = E_i + E_{II+III}$$

- 10 Se observa un efecto sinérgico en el caso de que las actividades observadas E_{obs} para las composiciones sean superiores a las esperadas E_{esp} y E_{ad} .

A partir de los resultados resulta evidente el considerable incremento de la actividad fungicida obtenida con las composiciones C1 y C2 con respecto a las actividades esperadas. El fuerte efecto sinérgico de las composiciones C1 y C2 resulta adicionalmente confirmado mediante la comparación de las actividades observadas con una proporción de cobre de 30 ppm para C1/PH, C2/PH, I-1/PH y CHCO-1/PH.

15

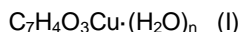
Tabla. Actividad preventiva en invernadero (7 días) contra *Plasmopara viticola* en la vid.

Producto	Dosis de Cu (ppm)	E_{obs}	E_{esp}	E_{ad}
I-1/PH	5	12		
	10	18		
	30	36		
CHCO-1/PH	20	35		
	25	42		
	30	56		
C1/PH	30	100	46,7	53
C2/PH	30	100	49	54

REIVINDICACIONES

1. Composiciones fungicidas que comprenden:

5 A) un salicilato de cobre que presenta la fórmula molecular (I) siguiente:



10 en la que n representa 0, 1, 2 o 3;

B) hidróxido de cobre, $Cu(OH)_2$ (II);

C) oxiclورو de cobre, $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$ (III),

15 opcionalmente en presencia de dispersantes, diluyentes, surfactantes y/o coformulantes agronómicamente aceptables.

2. Composiciones fungicidas según la reivindicación 1, caracterizadas por que los compuestos de fórmulas (I), (II) y (III) existen en proporciones de cobre equivalente comprendidas entre 0,2:1:0,3 y 2:1:3, preferentemente entre 0,4:1:0,8 y 1,2:1:1,2 respectivamente.

20 3. Composiciones fungicidas según la reivindicación 1, caracterizadas por que el compuesto de fórmula (I) presenta n igual a 1 y los compuestos de fórmula (I), (II) y (III) existen en proporciones de cobre equivalente comprendidas entre 0,2:1:0,3 y 2:1:3, preferentemente entre 0,4:1:0,8 y 1,2:1:1,2, respectivamente.

25 4. Composiciones fungicidas según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que se seleccionan de entre:

- salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 1:1:1;

30 - salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,4:1:1;

- salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,6:1:1;

- salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,8:1:1;

35 - salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,4:1:1,2;

- salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,8:1:1,2;

40 - salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 1,2:1:0,8;

- salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu \cdot H_2O$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 2:1:0,3;

45 - salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 0,4:1:1;

- salicilato de cobre, $C_7H_4O_3Cu$ + hidróxido de cobre + oxiclورو de cobre en una proporción de cobre equivalente 1:1:1.

50 5. Formulaciones fitosanitarias que comprenden las composiciones fungicidas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y dispersantes, diluyentes, surfactantes y/o coformulantes agronómicamente aceptables.

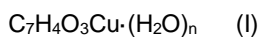
6. Formulaciones agronómicas según la reivindicación 5, caracterizadas por que son polvos humectables, gránulos, gránulos dispersables en agua o suspensiones concentradas.

55 7. Formulaciones agronómicas según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizadas por que contienen aditivos especiales tales como agentes anticongelantes o adhesivos.

60 8. Formulaciones agronómicas según cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizadas por que el contenido en porcentaje de metal de cobre equivalente de la mezcla ternaria de sales cúpricas de las fórmulas (I), (II) y (III) puede estar comprendido entre 3% y 50%, preferentemente entre 10% y 35%.

9. Utilización de composiciones fungicidas que comprenden:

65 A) un salicilato de cobre que presenta la fórmula molecular (I) siguiente:



en la que n representa 0, 1, 2 o 3;

5 B) hidróxido de cobre, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (II);

C) oxiclورو de cobre, $3\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{CuCl}_2$ (III),
opcionalmente en presencia de dispersantes, diluyentes, surfactantes y/o coformulantes agronómicamente
aceptables, para el control de hongos fitopatógenos en cultivos agrícolas.

10 10. Utilización de composiciones fungicidas según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 para el control de hongos
fitopatógenos en cultivos agrícolas.

15 11. Utilización de formulaciones agronómicas según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 para el control de
hongos fitopatógenos en cultivos agrícolas.