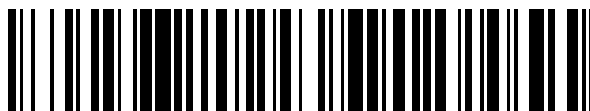


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 731**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 43/90</b>	(2006.01) <b>A01N 25/00</b>	(2006.01)
<b>A01N 25/04</b>	(2006.01) <b>A01N 43/52</b>	(2006.01)
<b>A01N 25/30</b>	(2006.01) <b>A01N 47/30</b>	(2006.01)
<b>A01N 27/00</b>	(2006.01) <b>A01N 47/40</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/653</b>	(2006.01) <b>A01N 55/02</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/34</b>	(2006.01) <b>C09B 67/20</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/38</b>	(2006.01) <b>C09B 67/46</b>	(2006.01)
<b>A61P 3/00</b>	(2006.01)	
<b>C09B 47/04</b>	(2006.01)	
<b>C09B 67/00</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2009 PCT/CA2009/000862**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2009 WO2009155693**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2009 E 09768663 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2303023**

54 Título: **Formulación fungicida para hierba de césped mejorada con pigmento**

30 Prioridad:

**26.06.2008 US 75821 P**  
**27.01.2009 US 147523 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.06.2017**

73 Titular/es:

**SUNCOR ENERGY INC. (100.0%)**  
**Suncor Energy Centre West Tower 22nd Floor**  
**P.O. Box 2844 150 - 6 Avenue S.W.**  
**Calgary, Alberta T2P 3E3, CA**

72 Inventor/es:

**FEFER, MICHAEL;**  
**LIU, JUN;**  
**RUO, TOMOKI y**  
**HEVIA, SONIA, EDITH**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 619 731 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**

Formulación fungicida para hierba de césped mejorada con pigmento

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 Realizaciones de la invención se refieren a emulsiones de aceite en agua que tienen propiedades fungicidas cuando se aplican a hierba de césped, y más particularmente a emulsiones de aceite en agua que tienen dispersiones estables de pigmento en su interior para potenciar la actividad fungicida y para conferir color a la hierba de césped cuando se aplican encima.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 En las solicitudes previas de los solicitantes, tales como en el documento en tramitación junto con la presente US-2005-0261379-A1, el solicitante ha descrito previamente el uso de una emulsión de aceite en agua como medio de control de la hierba. Una desventaja puede ser que ciertos céspedes, tales como las variedades de bentgrass, son sensibles a las formulaciones de aceite en agua que pueden frecuentemente tener el efecto no deseado de decolorar el césped, especialmente bajo el calor del verano. Aunque la salud de la planta no se afecta negativamente, la decoloración puede ser problemática desde una perspectiva estética.

- 15 Los colorantes de pigmento, tales como los compuestos de ftalocianina, son conocidos por haber sido usado en la industria del césped, tanto en presencia como ausencia de fungicida. La bibliografía conocida enseña el uso de color de pigmento, tal como ftalocianina de cobre no clorada como un medio de coloración del césped o hierba. Un ejemplo tal es el documento US 2006/0293188 A1 a Norton (Bayer Cropscience LP). Referencias adicionales incluyen los documentos US 5336661 a Lucas, US 5643852 a Lucas y US 5599804 a Mudge.

- 20 Otras referencias de interés incluyen la solicitud alemana DE 2511077 publicada en 1978, que enseña ftalocianina de cobalto como colorante en ausencia de un ácido. En un resumen inglés para el documento JP 03-221576 a Nippon Chemical Works, publicado el 30 de septiembre de 1991, la formulación desvelada usa "verde" de ftalocianina, un dispersante aniónico, y éster de ácido acrílico-estireno y agua.

- 25 Desafortunadamente, ninguna de las enseñanzas proporciona una solución para el uso de pigmento en sistemas de emulsión de aceite en agua, ya que el solicitante ha encontrado que pigmentos tales como ftalocianina de cobre policlorada parecen aglomerarse o coagular y a partir de aquí precipitan rápidamente en suspensión convirtiendo la formulación en inviable.

- 30 Claramente, hay una necesidad de proporcionar una formulación fungicida de aceite en agua que contenga una dispersión de pigmento o colorante en su interior en la que el colorante siga establemente disperso para aplicación a hierba de césped.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 35 El solicitante ha descubierto que pueden generarse composiciones estables de pigmento en un entorno de emulsión de aceite en agua alto mediante la adición de una pequeña cantidad de un tensioactivo de silicona de una química específica en combinación con una pequeña cantidad de un emulsionante de química específica. Se cree que el tensioactivo de silicona y el emulsionante actúan de dispersantes para el pigmento dentro de la formulación basada en aceite, antes de la dilución para formar la emulsión de aceite en agua y en la emulsión de aceite en agua final. Formulaciones según las realizaciones de la invención tienen una eficacia potenciada en el tratamiento de enfermedad de la hierba de césped.

- 40 Además, el solicitante ha encontrado que la incorporación de un pigmento disperso en la emulsión de aceite en agua desvelada en el presente documento tiene un impacto sinérgico y mejora la eficacia global del control de enfermedades de los componentes fungicidas activos. Al mismo tiempo, la cantidad de aceite requerida para lograr el control adecuado de enfermedades puede reducirse a aproximadamente la mitad de la cantidad de aceite en comparación con la cantidad requerida si el aceite se usa solo, reduciendo así además la posibilidad de fitotoxicidad. Además, los problemas de decoloración que pueden producirse en ciertos céspedes, tales como las variedades de bentgrass que son sensibles a las formulaciones de aceite en agua, especialmente bajo el calor del verano, se vencen por las formulaciones preparadas según realizaciones de la invención.

- 50 Además, el solicitante ha determinado que las realizaciones de la presente invención tienen un efecto sinérgico inesperado cuando se mezclan con fungicidas químicos convencionales tales como inhibidores de la desmetilación (tales como propiconazol), carbamato de metilbencimidazol (tal como tiofanato-metilo) y dicarboximida (tal como iprodiona). Cuando se mezclan con formulaciones según realizaciones de la invención, la dosificación de tales fungicidas químicos convencionales puede reducirse significativamente, tal como a aproximadamente el 50 % de las dosis de la etiqueta recomendadas, además de permitir una reducción significativa en la dosificación requerida de formulaciones de la presente invención.

Ventajosamente, la presente invención también actúa suprimiendo ciertos insectos de la hierba tales como gusanos cogolleros de otoño y gusanos peludos del césped.

En un aspecto de la invención, se proporciona una formulación según la reivindicación 1 adjunta.

5 En otro aspecto, se proporcionan métodos de preparación de dicha formulación fungicida en las reivindicaciones adjuntas 6 y 8.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

10 La Figura 1 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 7 que muestra un efecto sinérgico resultante de la adición de pigmento a una formulación fungicida de aceite en agua preparada como una formulación de 2 envases, que permite el uso de la formulación a dosis más bajas que las dosis predichas cuando se trata hierba de césped infectada con la enfermedad por mancha de dólar;

la Figura 2 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 8 que muestra la eficacia del fungicida de 2 envases aplicado a 0,47 l/100 m<sup>2</sup> (5 gal/acre) (sin porción acuosa) en comparación con el fungicida químico convencional, DACONIL® 2787, aplicado a la misma dosis para tratar hierba de césped infectada con la enfermedad por mancha de dólar;

15 la Figura 3 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 9 que muestra la eficacia del fungicida de 2 envases, aplicado a tanto 0,47 l/100 m<sup>2</sup> (5 gal/acre) (sin porción acuosa) como a 0,94 l/100 m<sup>2</sup> (10 gal/acre) (sin porción acuosa), en comparación con el fungicida químico, DACONIL® 2787, para tratar hierba de césped infectada con la enfermedad por mancha de dólar;

20 la Figura 4 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 10 que muestra la eficacia del uso semanal de 0,235 l/100 m<sup>2</sup> (2,5 gal/acre) (sin porción acuosa) del fungicida de 2 envases en comparación con una formulación de aceite en agua sin la adición del pigmento de ftalocianina de Cu (II) policlorada, emulsionante y aditivos de silicona aplicados semanalmente a 0,47 l/100 m<sup>2</sup> (5 gal/acre) (sin porción acuosa);

25 la Figura 5 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 18 que compara la eficacia de la formulación de 2 envases, una formulación de 1 envase y el fungicida químico convencional DACONIL® Ultrex para tratar hierba de césped infectada con la enfermedad por mancha de dólar;

la Figura 6 es una imagen del aumento de la longitud de raíz como resultado de la aplicación de una formulación de 2 envases preparada según el Ejemplo 6 cuando se aplica a una calle de campo de golf;

la Figura 7 es una imagen de aumento de la longitud de raíz como resultado de la aplicación de una formulación de 2 envases, preparada según el Ejemplo 6, a áreas de bentgrass;

30 la Figura 8 es una imagen de aumento de la longitud de raíz como resultado de la aplicación de una formulación de 2 envases, preparada según el Ejemplo 6, a áreas de bentgrass;

la Figura 9A es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 21 que compara la eficacia de una formulación de 2 envases y un tanque de formulación de 2 envases mezclado a 50:50 con el fungicida químico BANNER MAXX™ para tratar hierba infectada con la enfermedad por mancha de dólar;

35 la Figura 9B es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 21 que muestra un efecto sinérgico de un tanque de formulación de 2 envases mezclado a 50:50 con el fungicida químico BANNER MAXX™ en comparación con la formulación de 2 envases sola para tratar hierba infectada con la enfermedad por mancha de dólar, prolongándose el periodo de residuo de 21 días a 28 días;

40 la Figura 10 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 22 que muestra un efecto sinérgico de un tanque de formulación de 1 envase mezclado 50:50 con el fungicida químico BANNER MAXX™ en comparación con la formulación de 1 envase sola para tratar hierba infectada con la enfermedad por mancha de dólar;

45 la Figura 11 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 23 que ilustra la eficacia de una formulación de 2 envases con 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de BANNER MAXX™ en comparación con la formulación de 2 envases sola, 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de BANNER MAXX™ solo y un control no tratado para tratar hierba infectada con *Typhula ishkariensis*;

50 la Figura 12 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 24 que ilustra la eficacia de una formulación de 2 envases con 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de BANNER MAXX™ en comparación con la formulación de 2 envases sola, 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de BANNER MAXX™ solo y un control no tratado para tratar hierba infectada con *Typhula incarnate*;

la Figura 13 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 25 que ilustra la eficacia de una formulación de 2 envases con 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de BANNER MAXX™ en

comparación con la formulación de 2 envases sola, 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de BANNER MAXX™ solo y un control no tratado para tratar hierba infectada con *Microdochium nivale*;

5 la Figura 14 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 26 que compara la eficacia de una formulación de 2 envases potenciada con 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de ROVRAL® Green GT con respecto a ROVRAL® Green GT a la dosis de la etiqueta completa sola y ROVRAL® Green GT aplicado solo al 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada para el control de la enfermedad de parches de *Fusarium* en bentgrass;

10 la Figura 15 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 27 que compara la eficacia de una formulación de 2 envases preparada según el Ejemplo 6 y aplicada a la dosis completa, el fungicida químico convencional Cleary 3336™ Plus a la dosis de la etiqueta recomendada completa, la formulación de 2 envases mezclada 50:50 con Cleary 3336™ Plus, la formulación de 2 envases sola al 50 % de la dosis recomendada y Cleary 3336™ Plus solo al 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada, cuando se aplica a césped inglés perenne para el control de la enfermedad por mancha foliar gris; y

15 la Figura 16 es una representación gráfica de los resultados del Ejemplo 28 que ilustra un efecto sinérgico de la adición de ftalocianina de Cu (II) policlorada cuando se compara con aceite/emulsionante solo y pigmento solo, cuando se compara con un control no tratado.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA

##### ESTADO DE LA TÉCNICA

20 El solicitante ha encontrado que la adición de colorantes o pigmentos, basándose en las enseñanzas en el estado de la técnica, a formulaciones de emulsión de aceite en agua produjo dispersiones inestables del pigmento en su interior.

El documento CA 2496142 desvela una composición que contiene un pigmento de ftalocianina para mejorar la calidad de la hierba de césped.

25 En los siguientes Ejemplos 1 a 3, se añadió pigmento de ftalocianina de Cu (II) policlorada (disponible de Sun Chemical como SUNSPERSE® Green 7. - 60 % de ftalocianina de Cu (II) policlorada dispersa en agua o como polvo Pigment Green 7 disponible de Hercules Exports, Mombay, India) a un aceite isoparafínico sintético (N65DW disponible de Petro-Canada, Calgary, AB, Canadá), con o sin lauril éter de polioxietileno, etoxilatos de alcohol C<sub>10</sub> a C<sub>16</sub> y oleato de glicerol como emulsionante (disponible como PC Emuls Green, de Petro-Canada, Calgary, AB, Canadá) y se diluyó en agua para formar la emulsión de aceite en agua adecuada para aplicación a hierba de césped.

30 En cada uno de los Ejemplos 1-3, el pigmento coaguló o formó grumos que se separaron rápidamente y/o produjeron separación de fases de las formulaciones. Así, el pigmento no siguió disperso en las formulaciones y, por tanto, las formulaciones no fueron útiles para conferir de forma fiable y uniforme color a la hierba de césped.

##### Ejemplo 1

- 35 a. 0,3 al 0,5 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada (SUNSPERSE® Green 7)  
 b. 10 % en peso de aceite isoparafínico sintético (N65DW)  
 c. 89,5 % en peso de agua

##### Ejemplo 2

- 40 a. 0,3 - 0,5 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada (SUNSPERSE® Green 7)  
 b. 10 % en peso de aceite isoparafínico (N65DW)  
 c. 0,1 % en peso de emulsionante (PC Emuls Green)  
 d. 89,4 % en peso de agua

##### Ejemplo 3

- 45 a. 0,5 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada (polvo de Pigment Green 7)  
 b. 10 % en peso de aceite isoparafínico (N65DW)  
 c. 0,1 % en peso de emulsionante (PC Emuls Green)  
 d. 89,4 % en peso de agua

REALIZACIONES DE LA INVENCION

5 Como se muestra en el Ejemplo 4, el solicitante ha encontrado que la incorporación de tensioactivos de silicona específicos y dispersantes de emulsionante añadidos a una emulsión de aceite en agua, que tiene una porción de aceite significativa en su interior y que contiene pigmento, hace que el pigmento se disperse establemente en su interior para la aplicación, tal como pulverizando, a hierba de césped.

La porción no acuosa de la porción de aceite en agua normalmente se aplica a dosis de aproximadamente 1 gal/acre (0,93 l/100 m<sup>2</sup>) a aproximadamente 15 gal/acre (1,395 l/100 m<sup>2</sup>). El volumen de pulverización total de la emulsión de aceite en agua normalmente es de aproximadamente 20 gal/acre (1,9 l/100 m<sup>2</sup>) a aproximadamente 200 gal/acre (18,6 l/100 m<sup>2</sup>).

10 Ejemplo 4

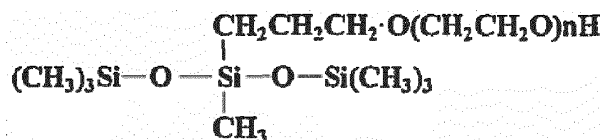
Se preparó una formulación según una realización de la invención del siguiente modo:

- a. 0,5 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada (SUNSPERSE® Green 7)
- b. 10 % en peso de aceite isoparafínico (N65DW)
- c. 0,1 % en peso de emulsionante (PC Emuls Green)
- 15 d. 89,3 % en peso de agua
- e. 0,1 % en peso de tensioactivo de silicona (Lambent MFF-199 SW)

20 Un agente super-humectante de silicona a modo de ejemplo, tal como Lambent MFF- 199 SW (disponible de Lambent Technologies, una división de Petroferm, Inc., Gurnee, IL, EE.UU. MFF-199-SW) es un copoliol de silicona, que contiene un grupo terminal de hidrógeno y un grupo de poli(óxido de etileno) lateral y tiene un peso molecular promedio entre 600 y 1000 Daltons.

Lambent MFF-199 es una clase totalmente diferente de aceite de silicona en comparación con el polidimetilsiloxano lineal o cíclico común. Lambent MFF-199 es un trisiloxano con un grupo alquilo etoxilado que tiene un grupo terminal de hidrógeno (extremo de H). El número de grupo de etoxilación está en el intervalo de 1-20.

La estructura sugerida es la siguiente:



25 donde: n= 1-20 y n promedio=8

FORMULACION DE 2 ENVASES

30 En una realización de la invención, se prepara una primera composición (Envase A) que contiene el aceite parafínico y un emulsionante adecuado. Se prepara una segunda composición (Envase B) que comprende una ftalocianina de Cu (II) policlorada. La ftalocianina de Cu (II) policlorada puede proporcionarse como un polvo disperso en agua o como una dispersión acuosa lista para uso.

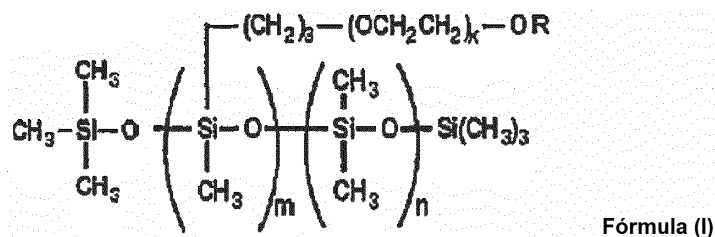
Puede añadirse un tensioactivo de silicona, tal como Lambent MFF 159-100 o MFF 199 SW u otro tensioactivo de silicona adecuado como se describe a continuación, únicamente al Envase A o al Envase B. Alternativamente, el tensioactivo de silicona puede dividirse entre el Envase A y el Envase B.

35 Inmediatamente antes de uso, se mezclan juntos una cantidad eficaz de cada uno del Envase A y Envase B para formar la dispersión de fungicida que se diluye adicionalmente en agua a la concentración deseada, como se describe a continuación, para el suministro a hierba de césped a una tasa de dosificación predeterminada.

40 Más particularmente, en realizaciones de la invención, la cantidad eficaz del Envase A se mezcla con algo o toda el agua que se requeriría para obtener una concentración deseada para formar una emulsión. A partir de aquí, la cantidad eficaz del Envase B y cualquier agua restante se añaden a la emulsión y la mezcla se suministra a la hierba de césped como una emulsión de aceite en agua a una tasa de dosificación predeterminada.

45 La silicona y el emulsionante se seleccionan para proporcionar un equilibrio hidrófilo y lipófilo intermolecular tras la mezcla del Envase A y el Envase B de manera que se prevenga sustancialmente que la ftalocianina de Cu (II) policlorada se aglomere y se separe rápidamente de la suspensión en presencia de la fase aceitosa durante la aplicación a la hierba de césped.

Tensioactivos de silicona adecuados comprenden trisiloxanos o poliéteres de silicona que tienen un grupo alcoxi adecuado con grupos terminales de hidrógeno (terminados con H), grupos terminales de metilo (terminados con CH<sub>3</sub>) o grupos terminales de acetilo (terminados con COCH<sub>3</sub>) según la siguiente fórmula (I):



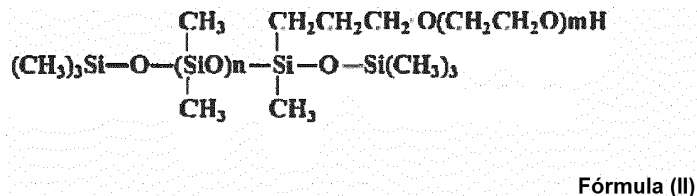
5 Donde:

R = H;	x = 1 a 24;	n = 0;	m = 1;	trisiloxano terminado con H
R = H;	x = 1 a 24;	n ≥ 1;	m = 1;	poliéteres de silicona terminados con H
R = CH <sub>3</sub> ;	x = 1 a 24;	n = 0;	m = 1;	trisiloxano terminado con CH <sub>3</sub>
R = CH <sub>3</sub> ;	x = 1 a 24;	n ≥ 1;	m = 1;	poliéteres de silicona terminados con CH <sub>3</sub>
R = COCH <sub>3</sub> ;	x = 1 a 24;	n = 0;	m = 1;	trisiloxano terminado con COCH <sub>3</sub>
R = COCH <sub>3</sub> ;	x = 1 a 24;	n ≥ 1;	m = 1;	poliéteres de silicona terminados con COCH <sub>3</sub>

Preparaciones comerciales de los tensioactivos de silicona anteriores pueden o pueden no contener pequeñas cantidades de polietilenglicoles (PEG) u otros polidimetilsiloxanos (PDMS) de bajo peso molecular.

En realizaciones de la invención, el tensioactivo de silicona se añade en un intervalo de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso en la porción no acuosa de la emulsión de aceite en agua.

- 10 En una realización de la invención, el tensioactivo de silicona, añadido en una cantidad de aproximadamente el 2 % en peso en la porción no acuosa de la emulsión de aceite en agua, es un polímero de silicona de dimetilmeto (poli(óxido de etileno)) terminado con H que tiene un peso molecular de 200-6000 como se muestra a continuación en la fórmula (II):



- 15 donde: n = 2-70, n promedio = 44; m = 2-16 y m promedio = 10.

Emulsionantes adecuados se seleccionan y añaden en cantidades para generar una emulsión estable y para prevenir la fitotoxicidad. El emulsionante se añade en un intervalo de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso en la porción no acuosa de la emulsión de aceite en agua. Más particularmente, en realizaciones de la invención, el emulsionante se añade en un intervalo de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 3 % en peso en la porción no acuosa de la emulsión de aceite en agua. En una realización de la invención, el emulsionante se añade a aproximadamente el 2 % en peso en la porción no acuosa de la emulsión de aceite en agua,

El emulsionante está seleccionado del grupo que consiste en:

- 25 Etoxilatos de alcohol (naturales y sintéticos) que incluyen lauril éter (C12) de polioxietileno (4 a 12); cetil éter (C16) de polioxietileno (10); estearil éter (C18) de polioxietileno (10); oleil éter (monoinsaturado C18) de polioxietileno (10); alcoholes C12-C15 de polioxietileno (2 a 11); alcoholes C11-C14 de polioxietileno (3 a 9); alcoholes C12-C14 de polioxietileno (9); alcoholes C16-C18 de polioxietileno (11); y alcoholes C12-C15 de polioxietileno (20);

Alcoxilatos de alcohol que incluyen copolímero de bloque de butilpolioxietileno/polioxipropileno;

- 30 Alquilpolisacáridos que incluyen alquil C8-C11-polisacáridos;

Oleato de glicerol;

Copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno de MW 1100 a 11400 y 10 al 80 % de OE;

Etoxilatos de nonilfenol que incluyen polioxietileno (2 a 8)-nonilfenol;

Tensioactivos poliméricos que incluyen copolímero de injerto tal como poli(ácido metacrílico) y acrilato con cadenas de polioxietileno y copolímeros al azar con grupos éster y éter;

5 Polietilenglicoles que incluyen MW: 200 a 8000; MW: 400 dioleato de PEG; y MW: 600 dioleato de PEG; y

Etoxilatos de éster de ácido graso de sorbitano que incluyen polioxietileno (20)-tristearato de sorbitano; polioxietileno (20)-monooleato de sorbitano; polioxietileno (5)-monooleato de sorbitano; y polioxietileno (20)-trioleato de sorbitano.

Ejemplos de realización de 2 envases

10 En realizaciones de la invención, se añadió un volumen suficiente del Envase A a un volumen de agua requerido para obtener una concentración deseada en la formulación final y se mezcló para formar una emulsión. Se añadió Envase B suficiente a la emulsión para producir una dispersión de fungicida que comprendía:

una cantidad eficaz de aceite parafínico, que es de aproximadamente el 5 % en peso;

aproximadamente 0,1 % en peso de emulsionantes;

15 aproximadamente 0,3 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada; y

aproximadamente 0,1 % en peso de tensioactivo de silicona.

La dispersión de fungicida se pulverizó sobre hierba de césped a una dosis de aproximadamente 50 gal/acre (4,7 l/100 m<sup>2</sup>) a aproximadamente 100 gal/acre (9,3 l/100 m<sup>2</sup>).

Ejemplo 5

20 En un ejemplo de la realización de 2 envases de la invención, se prepararon las siguientes composiciones (Envase A y Envase B) y se mezclaron juntas como se describe para lograr la dispersión pulverizable.

Envase A

	Componentes	Descripción química	Nombre del proveedor	% en peso	Fin en la formulación
1	N65DW	Aceites parafínicos altamente saturados con una distribución del número de carbonos en el intervalo de aproximadamente C <sub>16</sub> a aproximadamente C <sub>35</sub>	Petro-Canada	96	Principio activo
2	PC Emuls Green	1. Alcoholes etoxilados que tienen cadenas de carbono C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> primarias con un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 grupos de etoxilación 2. Oleato de glicerol	Petro-Canada	2	Emulsionante
3	Lambent MFF199 SW	Metil (propilhidróxido, etoxilado)-bis (trimetilsiloxi)silano	Lambent Technologies Corp., Gurnee IL EE.UU.	2	Agente humectante/dispersante

Envase B

	Componentes	Descripción química	Nombre del proveedor	% en peso	Fin en la formulación
1	SUNSPERSE® Green 7 (GCD9957)	58 % de ftalocianina de Cu (II) policlorada (C <sub>32</sub> HCl <sub>15</sub> CuN <sub>8</sub> ) dispersa en agua	Sun Chemical Corp Performance Pigment Cincinnati OH, EE.UU.	100	Colorante

En la realización de la invención descrita en el Ejemplo 5, se añadió todo el tensioactivo de silicona al Envase A.

Ejemplo 6

- 5 En un ejemplo de la realización de 2 envases de la invención, se prepararon los siguientes componentes o composiciones y se mezclaron juntos como se describió para lograr la dispersión pulverizable.

Envase A

	Componentes	Descripción química	Nombre del proveedor	% en peso	Fin en la formulación
1	N65DW	Aceites parafínicos altamente saturados con una distribución del número de carbonos en el intervalo de aproximadamente C <sub>16</sub> a aproximadamente C <sub>35</sub>	Petro-Canada	98	Principio activo
2	PC Emuls Green	1. Alcoholes etoxilados que tienen cadenas de carbono C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub> primarias con un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 grupos de etoxilación  2. Oleato de glicerol	Petro-Canada	2	Emulsionante

Envase B

	Componentes	Descripción química	Nombre del proveedor	% en peso	Fin en la formulación
1	SUNSPERSE® Green 7 (GCD9957)	58 % de ftalocianina de Cu (II) policlorada (C <sub>32</sub> HCl <sub>15</sub> CuN <sub>8</sub> ) dispersa en agua	Sun Chemical Corp Performance Pigment Cincinnati, OH, EE.UU.	83,8	Colorante
2	Lambent MFF159-10	Polímero de silicona de dimetil, metil (poli(óxido de etileno))	Lambent Technologies Corp., Gurnee IL EE.UU.	16,2	Agente humectante/dispersante

10

En la realización de la invención descrita en el Ejemplo 6, todo el tensioactivo de silicona se añadió al Envase B.

Ejemplos 7 a 10 - Formulación de 2 envases

Los Ejemplos 7 a 10 se realizaron usando una formulación preparada según el Ejemplo 5.

Ejemplo 7 - Comparación de la eficacia de la formulación de 2 envases con una formulación sin pigmento

- 15 Se aplicó una realización de la invención a bentgrass rastrero (*Agrostis stolonifera*) a una altura del césped de práctica del putt de corte al ras de 5 mm para determinar la eficacia de una realización de la invención para controlar la mancha de dólar. La mancha de dólar se produce por *Sclerotinia homeocarpa* y es la enfermedad más común que requiere control en los campos de golf en gran parte del mundo.

- 20 La realización de la invención, aplicada a la hierba de césped a 5 gal/acre (0,5 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa de la emulsión de aceite en agua, se comparó con el uso de una concentración más alta de emulsión de aceite en agua sin pigmento, aplicada a 10 gal/acre (1 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa de la emulsión de aceite en agua, y un control inoculado. Las parcelas se inocularon con cinco cepas de *Sclerotinia homeocarpa*, una semana después de la aplicación inicial del producto químico.



Los fungicidas se aplicaron en agua a una dosis de volumen de pulverización total de aproximadamente 129 gal/acre (12 l/100 m<sup>2</sup>) usando un pulverizador de barra de aire comprimido montado en ruedas a 140 kPa. Las aplicaciones se hicieron a intervalos de 14 días. Los recuentos semanales de la infección por mancha de dólar se realizaron durante el periodo de 6 semanas.

#### 5 Lista de tratamientos químicos

Tratamiento	Producto por 100 m <sup>2</sup>	N.º de aplicaciones	Intervalo de tratamiento
Fungicida con pigmento (2 envases)	465 ml	3	14 días
Fungicida sin pigmento	930 ml	3	14 días

#### Conclusiones

10 Como se muestra en la Fig. 1, se logró el control aceptable de la mancha de dólar usando el fungicida de 2 envases a 5 gal/acre (0,5 l/100 m<sup>2</sup>) con la adición de la dispersión del pigmento de ftalocianina de Cu (II) policlorada, emulsionante y aditivos de silicona.

El uso de 5 gal/acre (0,5 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa de la formulación fungicida de 2 envases se realizó sustancialmente de la misma forma que usando la emulsión de aceite en agua sola a 10 gal/acre (1 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa. Los datos sugieren un efecto sinérgico resultante de la adición de pigmento, permitiendo el uso de la formulación a dosis inferiores a las dosis predichas.

15 Un beneficio adicional de la dosis de tratamiento más baja es la reducida tendencia a la fitotoxicidad que puede observarse a altas dosis de aceite.

#### Ejemplo 8

20 Se aplicó una realización de 2 envases de la invención a bentgrass rastrero (*Agrostis stolonifera*) a una altura del césped de práctica del putt de corte al ras de 5 mm para determinar la eficacia de una realización de la invención para controlar la mancha de dólar. La hierba cortada al ras es altamente susceptible a la mancha de dólar.

25 La realización de 2 envases de la invención se comparó con un fungicida químico, DACONIL® 2787, también conocido como WEATHERSTIK™, disponible de Syngenta Crop Protection Canada, Inc. Guelph, Ontario, Canadá, y un control inoculado. Los ensayos se realizaron en bentgrass rastrero (*Agrostis stolonifera*) PENNCROSS® de 8 años de edad. Los tratamientos se aplicaron durante un periodo de 7 semanas y la hierba y enfermedad se monitorizaron durante un periodo de 9 semanas para examinar los efectos residuales y la recuperación del césped. Se usó un diseño de bloques completos aleatorizados que tenía cuatro repeticiones y medida de cada parcela de tratamiento 1 m X 2m. Las parcelas se inocularon con cinco cepas de *Sclerotinia homeocarpa*, un día después de la aplicación inicial del producto químico.

30 Debido al corte al ras de la hierba en este ejemplo, la presión de la enfermedad fue extrema. Los fungicidas se aplicaron en agua a una dosis de volumen de pulverización total de 118 gal/acre (11 l/100 m<sup>2</sup>) usando un pulverizador de barra de aire comprimido montado en ruedas a 140 kPa. Las aplicaciones se hicieron a intervalos de 14 días para tanto DACONIL® como la formulación de 2 envases. Se trató una parcela adicional con aplicaciones de la formulación de 2 envases a intervalos de 7 días. Se realizaron recuentos semanales de la infección por mancha de dólar durante el periodo de 7 semanas.

#### 35 Lista de tratamientos químicos

Tratamiento	Producto por 100 m <sup>2</sup>	N.º de aplicaciones	Intervalo de tratamiento
DACONIL® 2787	95 ml	4	14 días
fungicida de 2 envases	465 ml	4	14 días
fungicida de 2 envases	465 ml	7	7 días

#### Resultados

40 Como se muestra en la Fig. 2, estuvieron presentes bajos niveles de la enfermedad por mancha de dólar en todas las parcelas al principio del ensayo. Aproximándose al final del ensayo, los niveles de enfermedad en el control superaron 100 manchas por parcela en las áreas inoculadas. Los tres tratamientos químicos mostraron supresión

significativa de la enfermedad por mancha de dólar cuando se compararon con el control. La supresión de la enfermedad continuó durante aproximadamente dos semanas tras la última aplicación.

Se observó que cuando se aplicó semanalmente, la formulación de 2 envases tuvo sustancialmente mejor rendimiento que la formulación de 2 envases o DACONIL® aplicada a la dosis recomendada de cada dos semanas. Un experto en la materia reconocería, por tanto, que, en casos de extrema enfermedad por mancha de dólar, la eficacia de la formulación de 2 envases mejora si se aplica más frecuentemente.

No se observó fitotoxicidad en ninguno de los tratamientos.

Conclusiones

El fungicida de 2 envases, aplicado a 5 gal/acre (0,5 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa rindió sustancialmente igual que el fungicida químico, DACONIL® 2787.

En casos de presión extrema por enfermedad, la formulación de 2 envases debe aplicarse más frecuentemente.

Ejemplo 9

Se aplicó una realización de la invención a bentgrass rastrero (*Agrostis stolonifera*) a una altura de la calle de 11 mm para determinar la eficacia de una realización de la invención para controlar la mancha de dólar. La mancha de dólar se produce por *Sclerotinia homeocarpa* y es la enfermedad más común que requiere control en los campos de golf en gran parte del mundo.

La realización de la invención se comparó con un fungicida químico, DACONIL® 2878, también conocido como WEATHERSTIK™, disponible de Syngenta Crop Protection Canada, Inc. Guelph, Ontario, Canadá, y un control inoculado. Los ensayos se realizaron en bentgrass rastrero (*Agrostis stolonifera*) PENNCROSS® de 13 años de edad. Los tratamientos se aplicaron durante un periodo de 6 semanas y la hierba y enfermedad se monitorizaron para examinar efectos residuales y la recuperación del césped. Se usó un diseño de bloques completos aleatorizados que tenía cuatro replicaciones y medida de cada parcela de tratamiento 1 m X 2m. Las parcelas se inocularon con cinco cepas de *Sclerotinia homeocarpa*, una semana después de la aplicación inicial del producto químico.

Los fungicidas se aplicaron en agua a una dosis de volumen de pulverización total de 129 gal/acre (12 l/100 m<sup>2</sup>) usando un pulverizador de barra de aire comprimido montado en ruedas a 140 kPa. Las aplicaciones se hicieron a intervalos de 14 días. Se realizaron recuentos semanales de la infección por mancha de dólar durante el periodo de 6 semanas.

Lista de tratamientos químicos

Tratamiento	Producto por 100 m <sup>2</sup>	N.º de aplicaciones	Intervalo de tratamiento
DACONIL® 2787	95 ml	3	14 días
fungicida de 2 envases	465 ml	3	14 días
fungicida de 2 envases	930 ml	3	14 días

Resultados

Como se muestra en la Fig. 3, la enfermedad por mancha de dólar estaba presente en todas las parcelas al principio del ensayo. Los tres tratamientos mostraron supresión significativa de la enfermedad por mancha de dólar cuando se compararon con el control. La supresión de la enfermedad continuó durante aproximadamente dos semanas tras la última aplicación.

No se observó fitotoxicidad en ninguno de los tratamientos.

Conclusiones

El fungicida de 2 envases, aplicado a tanto 5 gal/acre (0,5l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa como 10 gal/acre (1 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa, rindió sustancialmente igual que el fungicida químico, DACONIL® 2787.

Ejemplo 10

Se usó una realización de la formulación de 2 envases para tratar mancha de dólar en parcela de césped Bermuda sembrado encima de *Poa trivialis* (pasto azul de tallo rugoso) cortado a la altura del césped de práctica del putt. La formulación de 2 envases se aplicó a 2,5 gal/acre (0,2 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa y se comparó con una

formulación preparada sin el pigmento, el tensioactivo de silicona y el emulsionante particular, y que se aplicó a 5 gal/acre (0,5 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa y a un control no tratado.

5 Las formulaciones se aplicaron usando un pulverizador de barra de mochila de CO<sub>2</sub> calibrado para suministrar productos en 2 galones (7,6 l) de agua por 1000 sq ft (8 l/100 m<sup>2</sup>) mediante dos boquillas en abanico planas 8003 TEEJET®.

Las parcelas de hierba de césped se dividieron en 4 bloques y se asignaron tratamientos en un diseño de bloques completos aleatorizados. Las parcelas se inocularon con 1 l de semilla de trigo infectada con *Sclerotinia homoeocarpa*. Las formulaciones de fungicida se aplicaron semanalmente durante 8 semanas.

Haciendo referencia a la Fig. 4, se hicieron recuentos de manchas de dólar durante todo el periodo de 8 semanas.

10 Conclusiones:

Se obtuvo control de la mancha de dólar aceptable mediante el uso semanal de 2,5 gal/acre (0,2 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa de fungicida de 2 envases que representa aproximadamente la mitad de la cantidad requerida para lograr el mismo resultado usando una formulación sin la adición de la dispersión del pigmento de ftalocianina de Cu (II) policlorada, emulsionante y aditivos de silicona (5 gal/acre (0,5 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa, 15 semanalmente).

Ventajosamente, el uso de una dosis de tratamiento más baja reduce la tendencia a la fitotoxicidad que puede observarse a dosis de aceite de alta dosis.

Ejemplo 11

El Ejemplo 11 se realizó usando una formulación preparada según el Ejemplo 6.

20 Se segó tres veces a la semana el pasto azul de Kentucky a una altura de corte de 2 pulgadas (5,1 cm). Las aplicaciones de la formulación de 2 envases se hicieron a intervalos de 14 días empezando el 10 de abril. La evaluación de la enfermedad de mancha foliar de la primavera o derretimiento se hizo usando un índice de gravedad de "0 a 10", donde 10 es equivalente a más del 90 % de área de hierba sintomática.

25 Para los fines de comparación con el tratamiento convencional, se usó DACONIL® ULTREX, disponible de Syngenta Crop Protection Canada, Inc. Guelph, Ontario, Canadá, como control.

Resultados

Tratamiento	Dosis de aplicación oz/1000 ft <sup>2</sup> (g/m <sup>2</sup> )	Gravedad de la enfermedad			
		14 de mayo	22 de mayo	28de mayo	4 de junio
Sin tratamiento		2,7 ab	4,3a	5,3 a	6,7a
2 envases	21,75 (6,63)	0,0e	0,3ef	0,3af	0,3hi
DACONIL® Ultrex	3,2 (0,98)	0,0e	0,0f	0,0f	0,0i
LSD (P=0,05)		1,45	0,96	1,38	1,28
Desviación estándar		0,89	0,59	0,85	0,78

Las medias en una fila seguidas de la misma letra no son significativamente diferentes (alfa = 0,05) usando la prueba LSD.

No se observó fitotoxicidad en ninguna parcela de tratamiento.

Conclusiones:

30 La formulación de 2 envases, usada a 7,5 gal/acre (0,7 l/100 m<sup>2</sup>) de la porción no acuosa) proporcionó excelente control de la enfermedad.

FORMULACIÓN DE 1 ENVASE

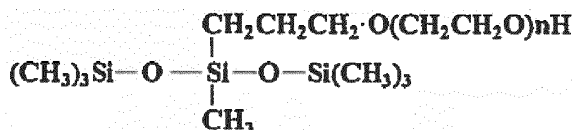
35 En otra realización de la invención, el solicitante ha encontrado sorprendentemente que el pigmento, tal como ftalocianina de Cu (II) policlorada, puede prepararse en una única dispersión estable en una composición fungicida basada en aceite, antes de la dilución en agua para formar una dispersión pulverizable. Así, el usuario no necesita manipular dos componentes separados para preparar una aplicación fungicida estable.

Más específicamente, el pigmento se dispersa en un aceite compatible, tal como un aceite parafínico o el mismo aceite parafínico que se usa para proporcionar las propiedades fungicidas como se describen en realizaciones de la invención, para adicionales a la formulación. El uso de químicas de tensioactivo de silicona y emulsionante específicas estabiliza el colorante en la composición basada en aceite.

- 5 En los ejemplos de la formulación de 1 envase, se dispersa ftalocianina de Cu (II) policlorada en un aceite parafínico, tal como N65DW (disponible de Petro-Canada) para proporcionar aproximadamente el 18 % de ftalocianina de Cu (II) policlorada (SUNSPERSE® EXP 006-102, disponible de Sun Chemical Corp. Performance Pigments, Cincinnati, OH EE.UU.) antes de mezclar con los restantes constituyentes.

- 10 En realizaciones de la invención, la formulación de 1 envase comprende tensioactivo de silicona, emulsionante y polietilenglicoles que se seleccionan para proporcionar un equilibrio hidrófilo y lipófilo intermolecular dentro de la formulación fungicida, de manera que prevengan sustancialmente que la ftalocianina de Cu (II) policlorada se separe de la suspensión durante la aplicación a la hierba del césped.

- 15 El solicitante cree que tensioactivos de silicona adecuados son aquellos previamente identificados para la formulación de 2 envases, como se describe en la fórmula (I). En realizaciones de la invención, los tensioactivos de silicona son trisiloxanos terminados con H, terminados con CH<sub>3</sub> y terminados con COCH<sub>3</sub>. En una realización de la invención, la silicona es un trisiloxano terminado con H como se muestra a continuación en la fórmula (III):



Fórmula (III)

Donde: n = 1-24, n promedio = 8-10.

Emulsionantes adecuados para la formulación de 1 envase se seleccionan de los siguientes:

- 20 Etoxilatos de alcohol (naturales y sintéticos) que incluyen lauril éter (C12) de polioxietileno (4 a 7); cetil éter (C16) de polioxietileno (10); alcoholes C12-C15 de polioxietileno (2 a 11); alcoholes C11-C14 de polioxietileno (3 a 9); alcoholes C12-C14 de polioxietileno (9);

Tensioactivos poliméricos que incluyen copolímero de injerto tal como poli(ácido metacrílico) y acrilato con cadenas de polioxietileno y copolímeros al azar con grupos éster y éter; y

- 25 Ésteres de ácidos grasos de sorbitano que incluyen triestearato de sorbitano y trioleato de sorbitano.

El emulsionante se añade a la formulación en un intervalo de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso en la porción no acuosa de formulación.

En realizaciones de la invención, el solicitante ha observado que los tensioactivos de silicona usados normalmente comprenden 10-30 % de polietilenglicoles (PEG) según la fórmula (IV) mostrada a continuación.

- 30 
$$R_1\text{-O}-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-R}_2$$
 Fórmula (IV)

Donde;

$R_1 = \text{H o CH}_2=\text{CH-CH}_2 \text{ o COCH}_3$

$R_2 = \text{H o CH}_2=\text{CH-CH}_2 \text{ o COCH}_3$

$n \geq 1$

- 35 En realizaciones de la invención, el PEG tiene un peso molecular bajo, normalmente aproximadamente 300 a aproximadamente 1500 Daltons. En realizaciones de la invención, el PEG es un alil éter de polietilenglicol de peso molecular bajo. En realizaciones de la invención, el PEG es un mono-alil éter de polietilenglicol de peso molecular bajo que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 300 a aproximadamente 600 Daltons y que tiene de 1 a 20 moles de etilenglicol con una etoxilación promedio (OE) de 8 a 10.

- 40 Ejemplos 12 a 14: Formulaciones de 1 envase

Ejemplo 12

28 % en peso de SUNSPERSE® EXP 006-102 que contiene 18 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada, dispersa en N65DW;

## ES 2 619 731 T3

2 % en peso de tensioactivo de silicona según la fórmula (I) donde:  $m=1$ ,  $n=0$ ,  $X=1-24$  (promedio 8-10) y  $R = H$ ; y PEG según la fórmula (IV) donde:  $R_1 = CH_2=CH-CH_2$ ,  $R_2 = H$  y  $n = 1-20$  con un  $n$  promedio = 8 (Lambent MFF199);

2 % en peso de alcoholes  $C_{16-18}$  de polioxietileno (11) tales como LUTENSOL® AT11 disponibles de BASF; y

68 % en peso de N65DW.

### 5 Ejemplo 13

28 % en peso de SUNSPERSE® EXP 006-102 que contiene 18 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada, dispersa en N65DW;

2 % en peso de tensioactivo de silicona según la fórmula (I) donde:  $m=1$ ,  $n=0$ ,  $X=1-24$  (promedio 8-10) y  $R = H$ ; y PEG según la fórmula (IV) donde:  $R_1 = CH_2=CH-CH_2$ ,  $R_2 = H$  y  $n = 1-20$  con un  $n$  promedio=8 (Lambent MFF199);

10 2 % en peso de triestearato de sorbitano tal como SPAN65 disponible de Uniqema o S-MAZ® 65K disponible de BASF; y

68 % en peso de N65DW.

### Ejemplo 14

15 28 % en peso de SUNSPERSE® EXP 006-102 que contiene 18 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada, dispersa en N65DW;

1,8 % en peso de tensioactivo de silicona como se describe en la fórmula (I) donde  $m=1$ ,  $n=0$ ,  $X=1-24$  (promedio 8-10) y  $R=COCH_3$ , y polietilenglicoles como se describe en la fórmula (IV) donde  $R_1= CH_2=CH-CH_2$  o  $COCH_3$ ,  $R_2= COCH_3$  (SYLGARD® 309, disponible de Dow Corning, EE.UU.)

20 0,2 % de polietilenglicoles como se describe en la fórmula (IV) donde  $R_1= CH_2=CH-CH_2$ ,  $R_2= H$  (Polyglykol A500, disponible de Clariant);

2 % en peso de alcoholes  $C_{16-18}$  de polioxietileno (11), tales como LUTENSOL® AT11 disponible de BASF; y

68 % en peso de N65DW.

Las formulaciones desveladas en los Ejemplos 12-14 se diluyeron además al 6 % en agua antes de la aplicación a la hierba de césped. Las formulaciones de aceite en agua resultantes comprendieron:

25 aproximadamente 5 % en peso de aceite parafínico;

aproximadamente 0,12 % en peso de emulsionante;

aproximadamente 0,3 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada;

aproximadamente 0,1 % en peso de tensioactivo de silicona;

aproximadamente 0,01-0,03 % en peso de polietilenglicol; y

30 siendo el resto agua.

Se encontró que las dispersiones de emulsión de aceite en agua/pigmento resultantes eran estables hasta que se aplicaron, normalmente en el plazo de un día, y pueden aplicarse a hierba de césped. Las emulsiones de aceite en agua se aplicaron a una dosis de volumen de pulverización total convencional de aproximadamente 50 gal/acre (4,7 l/100 m<sup>2</sup>) a aproximadamente 100 gal/acre (9,3 l/100 m<sup>2</sup>).

### 35 Ejemplos 15-17

Se realizaron pruebas adicionales para determinar la estabilidad de las formulaciones de 1 envase sin la presencia de tensioactivo de silicona y/o PEG.

En los Ejemplos 15-17, las formulaciones se diluyeron además al 6 % en agua para formar la emulsión de aceite en agua antes de la aplicación a la hierba de césped.

### 40 Ejemplo 15

Se preparó una formulación de 1 envase sin tensioactivo de silicona ni PEG según la siguiente fórmula:

28 % en peso de SUNSPERSE® EXP 006-102 que contiene 18 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada, dispersa en N65DW;

2 % en peso de alcoholes C<sub>16-18</sub> de polioxietileno (11) tales como LUTENSOL® AT11 disponible de BASF; y  
70 % de N65DW.

Ejemplo 16

Se preparó una formulación de 1 envase con PEG insuficiente según la siguiente fórmula:

- 5        28 % en peso de SUNSPERSE® EXP 006-102 que contiene 18 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada, dispersa en N65DW;
- 2 % en peso de tensioactivo de silicona como se describe en la fórmula (I) donde m=1, n=0, X=1-24 (promedio 8-10) y R=H (SILTECH® SILSURF® A008-UP);
- 2 % en peso de alcoholes C<sub>16-18</sub> de polioxietileno (11) tales como LUTENSOL® AT11 disponible de BASF; y
- 10        68 % de N65DW.

Ejemplo 17

Se preparó una formulación de 1 envase sin tensioactivo de silicona según la siguiente fórmula:

- 28 % en peso de SUNSPERSE® EXP 006-102 que contiene 18 % en peso de ftalocianina de Cu (II) policlorada, dispersa en N65DW;
- 15        2 % en peso de polietilenglicoles como se describe en la fórmula (IV) donde R<sub>1</sub>= CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>= H (Polyglykol A500, disponible de Clariant);
- 2 % en peso de alcoholes C<sub>16-18</sub> de polioxietileno (11) tales como LUTENSOL® AT11 disponible de BASF; y
- 68 % de N65DW.

Resultados:

- 20        El pigmento se agregó y precipitó fuera de la suspensión en todas las formulaciones probadas en los Ejemplos 15-17, convirtiendo las formulaciones en inservibles.

Conclusiones:

- 25        Como se muestra en los Ejemplos 12-17, sin cantidades suficientes de tanto tensioactivo de silicona como de PEG, las formulaciones de 1 envase resultantes, diluidas para formar emulsiones de aceite en agua, no son estables y, por lo tanto, no pueden usarse para la aplicación a hierba.

Como se demuestra en los Ejemplos 12-17, la presencia de tensioactivos de silicona y polietilenglicoles mejora la estabilidad y dispersibilidad de la formulación de 1 envase, produciendo un dispersante fungicida comercialmente viable para la aplicación a hierba y el tratamiento de enfermedad en ella.

Ejemplo 18

- 30        Se usaron realizaciones de las formulaciones de 1 envase y de 2 envases, según la invención, y un fungicida convencional, DACONIL® Ultrex, para tratar la mancha de dólar en parcela de césped Bermuda sembrado encima de *Poa trivialis* (pasto azul de tallo rugoso) cortado a la altura del césped de práctica del putt. Al igual que con el Ejemplo 10, las formulaciones se aplicaron con un pulverizador de barra de mochila de CO<sub>2</sub> calibrado para suministrar productos en 2 galones (7,6 l) de agua por 1000 sq ft (8 l/100 m<sup>2</sup>) mediante dos boquillas en abanico planas 8003 TEEJET®.
- 35

Las parcelas se dividieron en 4 bloques y los tratamientos se asignaron en un diseño de bloques completos aleatorizados. La parcela se inoculó con 1 l de semilla de trigo infestada con *Sclerotinia homoeocarpa*. Las formulaciones se aplicaron cada dos semanas durante 8 semanas.

Como se muestra en la Fig. 5, se hicieron recuentos de manchas de dólar durante todo el periodo de 8 semanas.

- 40        Conclusiones:

Tanto las formulaciones de 1 envase como de 2 envases tuvieron sustancialmente la misma eficacia que DACONIL® Ultrex.

Ejemplo 19

Se preparó una formulación de 2 envases según el Ejemplo 6 y se aplicó sobre una calle y un área de hierba alta en el Saginaw Golf Course en Cambridge, Ontario, Canadá, durante un periodo de 8 semanas usando un intervalo de aplicación de 14 días.

- 5 Al final de 8 semanas, se obtuvieron muestras centrales de las áreas tratadas y sin tratar para comparar el desarrollo de raíces.

Resultados

10 Como se muestra en la Fig. 6, el césped en las áreas tratadas (izquierda) era mucho más denso y más sano que en las áreas sin tratar (derecha). Además, las áreas tratadas tuvieron un color verde más oscuro que las áreas sin tratar.

Se encontró que las raíces del bentgrass en el área tratada fueron más largas de aproximadamente dos veces la longitud de las raíces del bentgrass no tratado. Además, se observó que las raíces eran más densas que las raíces de bentgrass sin tratar.

Conclusiones:

- 15 Las formulaciones de 2 envases y de 1 envases promueven el crecimiento de bentgrass y pasto azul.

Ejemplo 20

20 Haciendo referencia a las Fig. 7 y 8, las áreas de bentgrass se trataron usando una formulación de 2 envases preparada según el Ejemplo 6. Se tomaron aleatoriamente siete (7) muestras centrales de áreas tratadas y de las áreas sin tratar para comparación. Las muestras centrales se impregnaron durante la noche en agua en una bandeja de vidrio. Posteriormente, se lavó la tierra de las raíces con agua para revelar la estructura de raíz, como se muestra en las Fig. 7 y 8 y se resume en la Tabla A a continuación.

ResultadosTabla A

N.º de muestra central	Longitud de raíz sin tratar, pulgadas (cm)	Longitud de raíz tratada, pulgadas (cm)
1	3,5 (8,9)	5,5 (12,0)
2	3,0 (7,6)	4,5 (11,4)
3	3,75 (9,5)	4,0 (10,2)
4	2,75 (7,0)	5,25 (13,3)
5	2,75 (7,0)	4,5 (11,4)
6	2,75 (7,0)	4,75 (12,1)
7	4,25 (10,8)	4,75 (12,1)
Promedio	3,25 (8,3)	4,75 (12,1)

25 Conclusiones:

En promedio, la longitud de raíz del bentgrass tratado es aproximadamente el 50 % más larga que la del bentgrass sin tratar. Adicionalmente, se observó que la masa de raíz era considerablemente mayor para el bentgrass tratado.

FORMULACIÓN POTENCIADA

30 El solicitante ha determinado que las realizaciones de la presente invención tienen un sorprendente efecto sinérgico cuando se mezclan con algún fungicida químico sistémico convencional seleccionado del grupo que consiste en inhibidores de la desmetilación (tales como propiconazol), carbamato de metilbencimidazol (tal como tiofanato-metilo) y dicarboximida (tal como iprodiona). Como un ejemplo, un fungicida de propiconazol adecuado es BANNER MAXX™ (disponible de Syngenta Crop Protection Canada, Inc. Guelph, Ontario, Canadá), un fungicida de tiofanato-metilo es Cleary 3336™ (disponible de Cleary Chemical Corporation, Dayton, NJ, EE.UU.) y un fungicida de iprodiona es ROVRAL® Green (disponible de Bayer Environmental Science-Canada, Guelph, Ontario, Canadá).

35

El solicitante ha encontrado, sin embargo, que, a pesar de las predicciones al contrario, el efecto sinérgico no se observó con todos los fungicidas químicos convencionales, tales como algunos fungicidas de contacto, uno de los cuales fue clorotalonil (tal como DICONIL® Ultrex, disponible de Syngenta Crop Protection Canada, Inc. Guelph, Ontario, Canadá).

5 Como se muestra en los siguientes ejemplos adicionales para el tratamiento de la mancha de dólar, mohos nevados y mancha foliar gris, mezclar una realización de la presente invención a la mitad de la dosis de la etiqueta recomendada declarada en partes iguales con ciertos fungicidas químicos convencionales a la mitad de la cantidad de la dosis de la etiqueta produjo una eficacia equivalente o mejorada de la mezcla cuando se compara con cada uno de los fungicidas usados solos a la dosis de la etiqueta completa.

10 Como entendería un experto y como se enseña por Burpee y Latin, Plant Disease Vol. 92 No. 4, Abril de 2008, pp 601-606, sabiendo que la eficacia de los fungicidas no es aditiva, no se pensaría convencionalmente que la adición de la mitad de la dosis de la etiqueta de cada una de las dos formulaciones fungicidas produciría alta eficacia. Sorprendentemente, esto no era el caso con realizaciones de la presente invención. Las mezclas de formulaciones de la presente invención y ciertos fungicidas químicos convencionales, a dosis que no se piensa que sean útiles, produjo sinérgicamente una formulación altamente eficaz.

15 El solicitante cree que la cantidad de formulaciones según realizaciones de la invención puede reducirse a un intervalo de aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 75 % de la cantidad usada si se usan sola, cuando se mezcla con el fungicida químico convencional, también se redujo de aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 75 % de la dosis de la etiqueta recomendada.

#### 20 Ejemplos 21 y 22

Los Ejemplos 21 y 22 ilustran los resultados de uso de la formulación de 1 envase, la formulación de dos envases y la formulación potenciada en el tratamiento de la mancha de dólar en *Poa trivialis* (pasto azul de tallo rugoso) cortado a la altura del césped de práctica del putt.

#### Ejemplo 21

25 Haciendo referencia a las Fig. 9A y 9B, la formulación de 2 envases se mezcló en tanque a 50:50 con el fungicida químico BANNER MAXX™ y se aplicó a hierba infectada con la enfermedad por mancha de dólar.

La mezcla del fungicida de 2 envases y el fungicida químico presentó un efecto sinérgico en comparación con usar cualquiera de los fungicidas solos. Como se muestra en la Fig. 9B, el periodo de residuo puede prolongarse de 21 días a 28 días.

#### 30 Ejemplo 22

Haciendo referencia a la Fig. 10, la formulación de 1 envase se mezcló en tanque a 50:50 con el fungicida químico BANNER MAXX™ y se aplicó a hierba infectada con la enfermedad por mancha de dólar.

35 La formulación de 1 envase con la adición del fungicida químico presentó un efecto sinérgico cuando se comparó con el uso de la formulación de 1 envase o BANNER MAXX™ solo, cuando se aplicó a la dosis de la etiqueta completa.

#### Ejemplos 23-25

Realizaciones de la invención se mezclaron 50:50 con el fungicida químico convencional BANNER MAXX™ para formar una formulación potenciada y se aplicaron a bentgrass rastrero (*Agrostis stolonifera*) a la altura de la calle que se infectó con una variedad de mohos nevados.

40 Se comparó una formulación potenciada que contiene la formulación de 2 envases y el fungicida químico para el uso de los fungicidas solos, BANNER MAXX™ se aplicó al 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada para comparación con la formulación potenciada.

#### Ejemplo 23

45 Como se muestra en la Fig. 11, la eficacia de la formulación potenciada se comparó con la formulación de 2 envases, 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de BANNER MAXX™ solo y un control no tratado para tratar hierba infectada con *Typhula ishikariensis*.

#### Ejemplo 24

50 Como se muestra en la Fig. 12, la eficacia de la formulación potenciada se comparó con la formulación de 2 envases, 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de BANNER MAXX™ solo y un control no tratado para tratar hierba infectada con *Typhula incarnata*.



Ejemplo 25

Como se muestra en la Fig. 13, la eficacia de la formulación potenciada se comparó con la formulación de 2 envases, 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de BANNER MAXX™ solo y un control no tratado para tratar hierba infectada con *Microdochium nivale*.

5 Conclusiones:

Es evidente de los Ejemplos 23-25 que el uso de la formulación potenciada que comprende 50 % de la dosis recomendada de una realización de la invención y 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada de BANNER MAXX™ es tan eficaz, o más eficaz, que usar cualquiera de la formulación de 2 envases o el fungicida químico solo.

Ejemplo 26

10 Se preparó una formulación de 2 envases según el Ejemplo 6 usando la mitad de la dosis recomendada (es decir, 232,5 ml por 100 m<sup>2</sup> para la porción no acuosa) y se mezcló con un fungicida comercial ROVRAL® Green GT (disponible de Bayer Environmental Science-Canada, Guelph, Ontario, Canadá) al 50 % de la dosis de la etiqueta recomendada (es decir, se aplicó a 125 ml por 100 m<sup>2</sup>) para formar la formulación potenciada.

15 La formulación potenciada se aplicó a bentgrass rastrero (*Agrostis stolonifera*) cortado a la altura del green para el control de la enfermedad de parches por *Fusarium*. También se aplicó ROVRAL® Green GT solo al 50 % de la dosis recomendada (es decir, se aplicó a 125 ml por 100 m<sup>2</sup>) para comparación.

Los tratamientos se aplicaron durante un periodo de 6 semanas y la enfermedad se monitorizó semanalmente.

Conclusiones:

20 Como se muestra en la Fig. 14, la formulación potenciada ("PC2 50 % + ROVRAL® Green GT 50 %") proporcionó una supresión significativo del daño por enfermedad de parches por *Fusarium*.

Ejemplo 27

La mitad (50 %) de la dosis recomendada de una formulación de 2 envases (es decir, a 2,5 gal por acre de la porción no acuosa), preparada según el Ejemplo 6, se mezcló 50:50 con un fungicida químico convencional Cleary 3336™ Plus al 50 % de la dosis recomendada (es decir, 2 oz por 1000 ft<sup>2</sup>).

25 La formulación potenciada (PC2, ½ dosis + Cleary 3336™ Plus, ½ dosis), además de las formulaciones individuales a dosis completa y a la mitad de la dosis, se aplicaron a césped inglés perenne cortado a la altura de la calle para el control de la enfermedad de manchas foliares grises.

Conclusiones:

30 Como se muestra en la Fig. 15, la formulación potenciada proporcionó excelente control de la enfermedad de manchas foliares grises en césped inglés.

Efecto sinérgico de la dispersión de aceite/emulsión y pigmento

Ejemplo 28

35 Como se muestra en la Fig. 16, el solicitante cree que en todas las formulaciones según realizaciones de la invención, la adición de la ftalocianina de Cu (II) policlorada tiene un efecto sinérgico cuando se compara con el aceite/emulsionante solo o pigmento solo, cuando se compara con un control no tratado.

Hierba infectada con la enfermedad por mancha de dólar se trató con 10 % de aceite/emulsionante solo, 0,5 % de SUNSPERSE® Green 7 solo y una realización de la invención que comprende tanto 10 % de aceite/emulsionante como 0,5 % de SUNSPERSE® Green 7.

Conclusiones:

40 Claramente, parece que la adición de pigmento al componente de aceite fungicida potencia las propiedades fungicidas de la dispersión.

USO DE REALIZACIONES DE LA INVENCION PARA CONTROLAR PLAGAS ADICIONALES EN HIERBA DE CÉSPED

Ejemplo 29

Gusanos cogolleros de otoño

5 Se determinó la eficacia de una realización de la formulación de 2 envases contra diferentes estadios de larva del gusano cogollero de otoño (*Spodoptera frugiperda*) bajo condiciones de laboratorio. Las realizaciones de la invención se compararon con un pesticida convencional, ciflutrina.

Métodos:

- 1) Se obtuvieron larvas de Benzon Research Inc.
- 10 2) 5 larvas/recipiente y 3 recipientes = 1 replicación
- 3) Tratamientos =
  - 1) Control
  - 2) Formulación de 2 envases al 5 % de dilución
  - 3) Ciflutrina (insecticida), AI = 0,75 %, 3 fl oz/gal de H<sub>2</sub>O (22 ml/l)
- 15 4) Recipiente = cuenco de plástico de 760 ml con tapa que contiene papel de filtro húmedo en el fondo y recortes de césped
- 5) Se sumergieron recortes de césped de San Agustín en el tratamiento fungicida respectivo, se drenaron para secarse y se pusieron en un recipiente
- 6) Medir 4 días a 25 °C y medir la supervivencia
- 20 7) Se probaron 7 replicas de larvas pequeñas (2-10 mm)
- 8) Se probaron 6 replicas de larvas medianas (11-20 mm)
- 9) Se probaron 6 replicas de larvas grandes (21-30 mm)
- 10) Análisis estadístico = prueba de diferencia mínima significativa (LSD)

Resultados:

Gusanos cogolleros de otoño	Supervivencia media <sup>a</sup>		
	Larvas control	Ciflutrina	formulación de 2 envases
Pequeñas	3,86 A	0 B	0,43 B
Medianas	3,50 A	0 B	1,17 B
Grandes	3,00 A	0 B	2,50 A

<sup>a</sup> Medias en una fila seguidas de la misma letra no son significativamente diferentes (alfa = 0,05) usando la prueba LSD.

25 Conclusiones:

Los datos indican que las realizaciones de la formulación de 2 envases son eficaces para aniquilar larvas pequeñas y medianas de gusanos cogolleros de otoño.

Gusanos peludos tropicales del césped

30 Se realizaron pruebas similares para determinar la eficacia de realizaciones de la formulación de 2 envases para aniquilar todos los tamaños de larvas (pequeñas, medianas y grandes) de gusanos peludos tropicales del césped.

## ES 2 619 731 T3

Gusanos peludos del césped	Supervivencia media <sup>a</sup>		
	control	Ciflutrina	PC
Larvas			
Pequeñas	3,0 A	0 B	0,3 B
Medianas	4,8 A	0 B	0 B
Grandes	4,0 A	0,3 B	1,0 B

<sup>a</sup> Medias en una fila seguidas de la misma letra no son significativamente diferentes (alfa = 0,05) usando la prueba LSD.

### Conclusiones:

Los datos indican que las realizaciones de la formulación de 2 envases son eficaces para aniquilar larvas pequeñas, medianas y grandes de gusanos peludos tropicales del césped.



preparar una segunda composición que es la ftalocianina policlorada (Cu II) dispersa en agua; y  
añadir el tensioactivo de silicona a una o ambas de la primera y segunda composiciones.

5. El método de la reivindicación 4, que comprende además mezclar una cantidad eficaz de la primera composición con una cantidad eficaz de la segunda composición para formar una mezcla, estando la ftalocianina policlorada (Cu II) dispersa y siendo estable en ella.

6. Un método de preparación de la formulación de la reivindicación 1, comprendiendo el método:

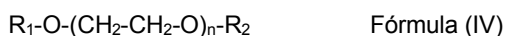
preparar una única composición que tiene

el aceite parafínico;

el emulsionante adecuado seleccionado del grupo que consiste en etoxilatos de alcohol naturales o sintéticos; tensioactivos poliméricos; ésteres de ácidos grasos de sorbitano; y mezclas de los mismos;

estando la ftalocianina policlorada (Cu II) dispersa en aceite; y

el tensioactivo de silicona, en el que la formulación comprende además polietilenglicoles (PEG) según la fórmula (IV):



donde:  $R_1 = H$  o  $CH_2=CH-CH_2$  o  $COCH_3$ ;

$R_2 = H$  o  $CH_2=CH-CH_2$  o  $COCH_3$ ; y

$n \geq 1$ .

7. El método de la reivindicación 5 o la reivindicación 6 que comprende además:

combinar la mezcla de la primera y segunda composiciones o la composición única con un fungicida químico seleccionado del grupo que consiste en un inhibidor de la desmetilación, carbamato de metilbencimidazol y dicarboximida para formar una formulación potenciada.

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 que comprende además

formar la emulsión de aceite en agua diluyendo con agua, en el que la porción de aceite parafínico de la emulsión de aceite en agua se suministra a la hierba de césped en un intervalo de 1 gal/acre (0,093 l/100 m<sup>2</sup>) a 15 gal/acre (1,395 l/100 m<sup>2</sup>), estando un volumen de pulverización total de la emulsión de aceite en agua en un intervalo de 20 gal/acre (1,86 l/100 m<sup>2</sup>) a 200 gal/acre (18,6 l/100 m<sup>2</sup>).

9. Un método de control de una plaga en, o una enfermedad de, una hierba de césped que comprende

aplicar una formulación según las reivindicaciones 1 o 2 a la hierba de césped.

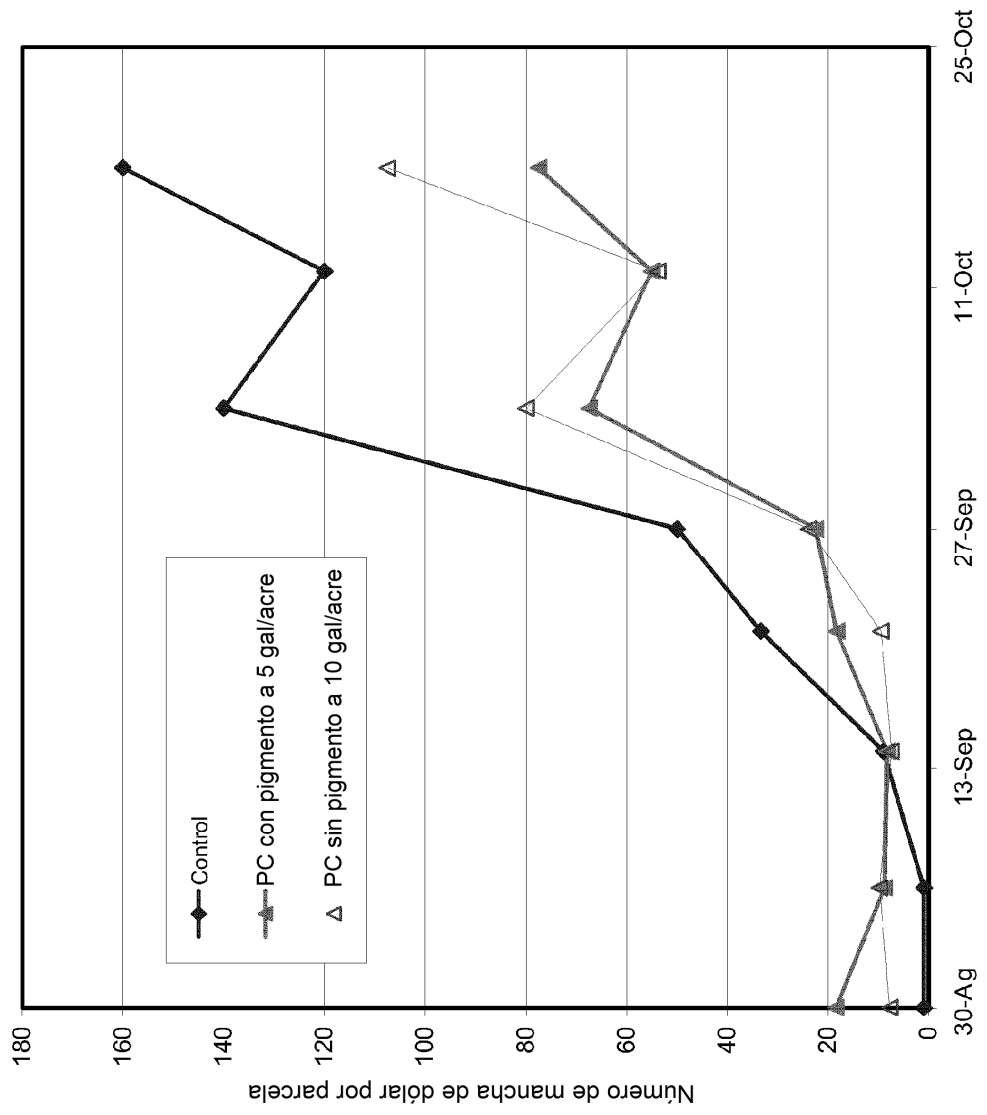
10. El método de la reivindicación 9, en el que la plaga es un hongo o la enfermedad se produce por un hongo.

11. El método de la reivindicación 10, en el que la plaga es un insecto.

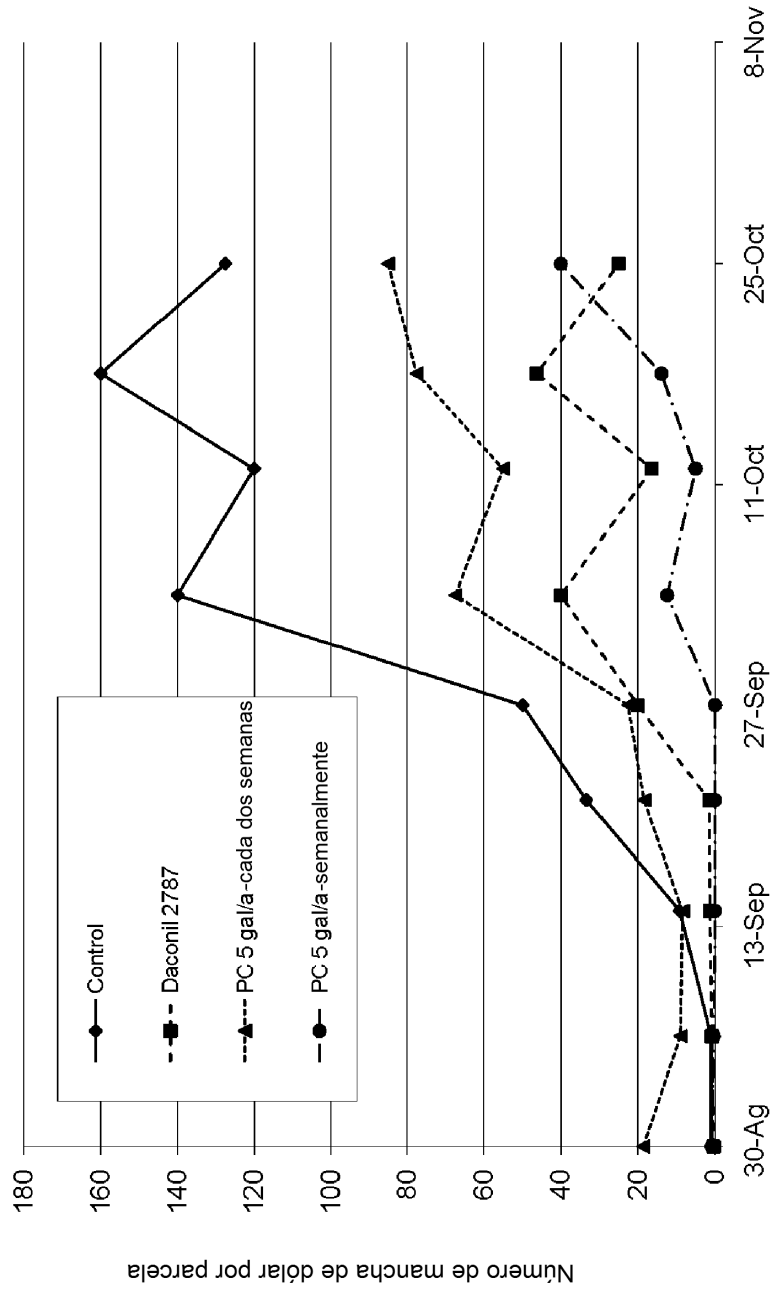
12. El método de la reivindicación 11, en el que el insecto es un gusano cogollero de otoño o un gusano peludo tropical del césped.

13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la porción de aceite parafínico de la emulsión de aceite en agua se suministra a la hierba de césped en un intervalo de 1 gal/acre (0,093 l/100 m<sup>2</sup>) a 15 gal/acre (1,395 l/100 m<sup>2</sup>), estando un volumen de pulverización total de la emulsión de aceite en agua en un intervalo de 20 gal/acre (1,86 l/100 m<sup>2</sup>) a 200 gal/acre (18,6 l/100 m<sup>2</sup>).

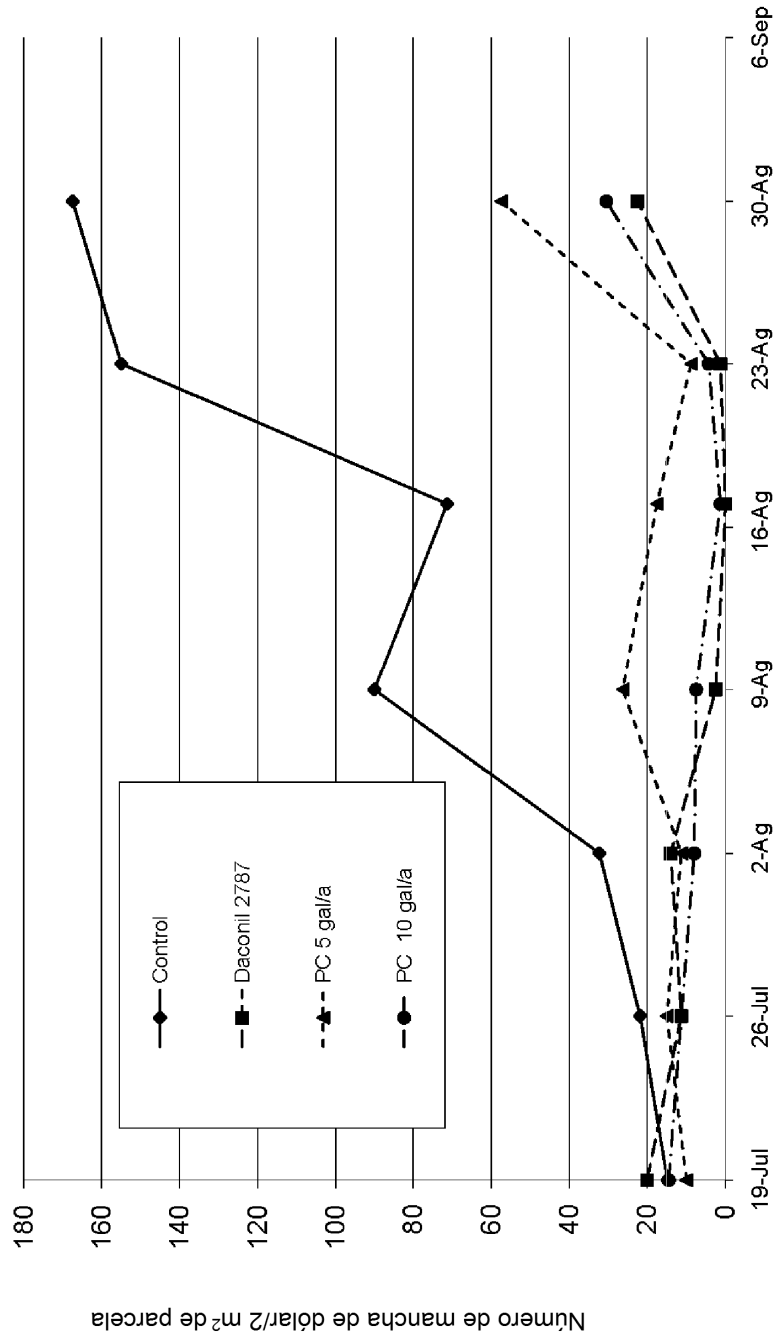
**Fig. 1**



**Fig. 2**

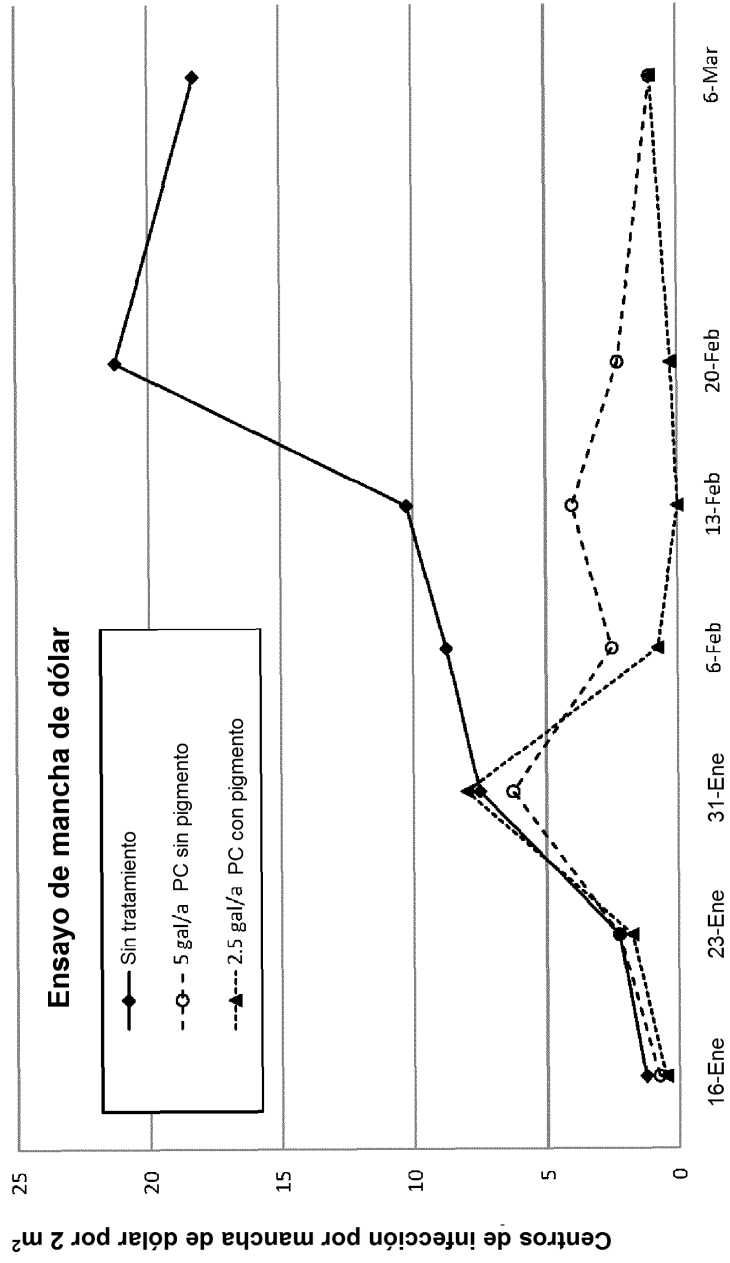


**Fig. 3**

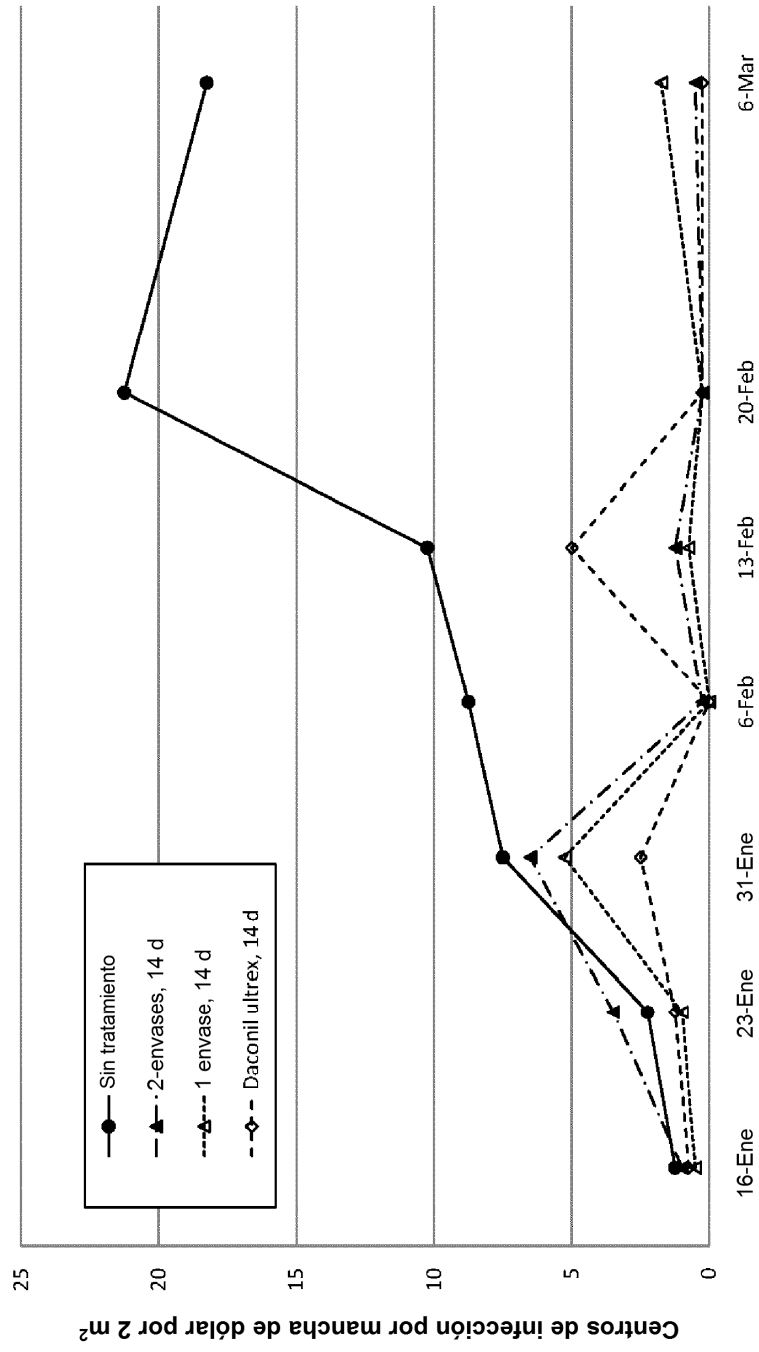


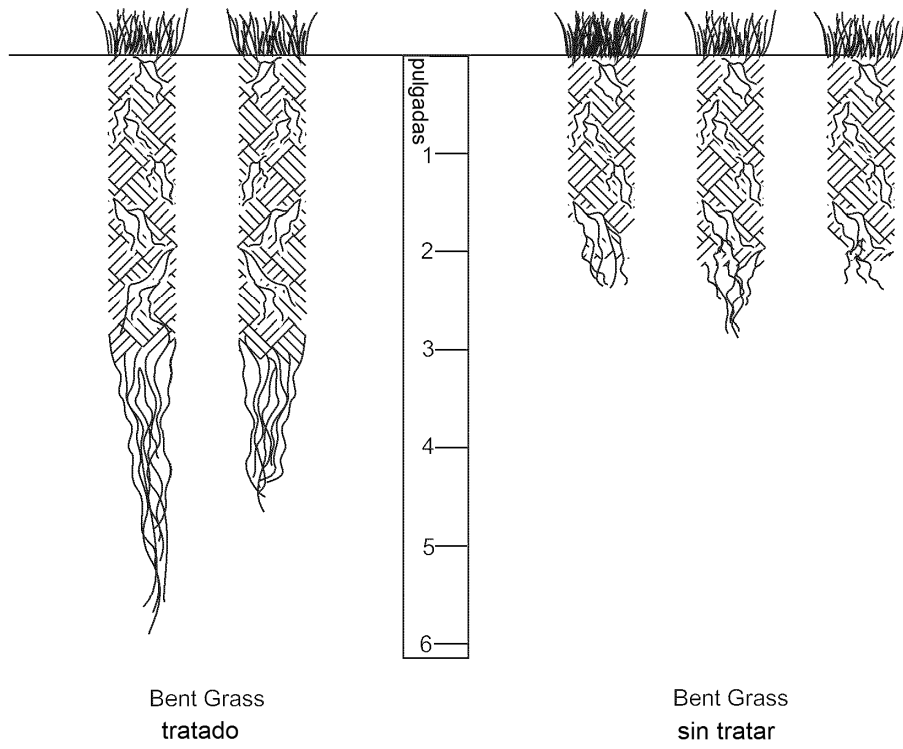


**Fig. 4**

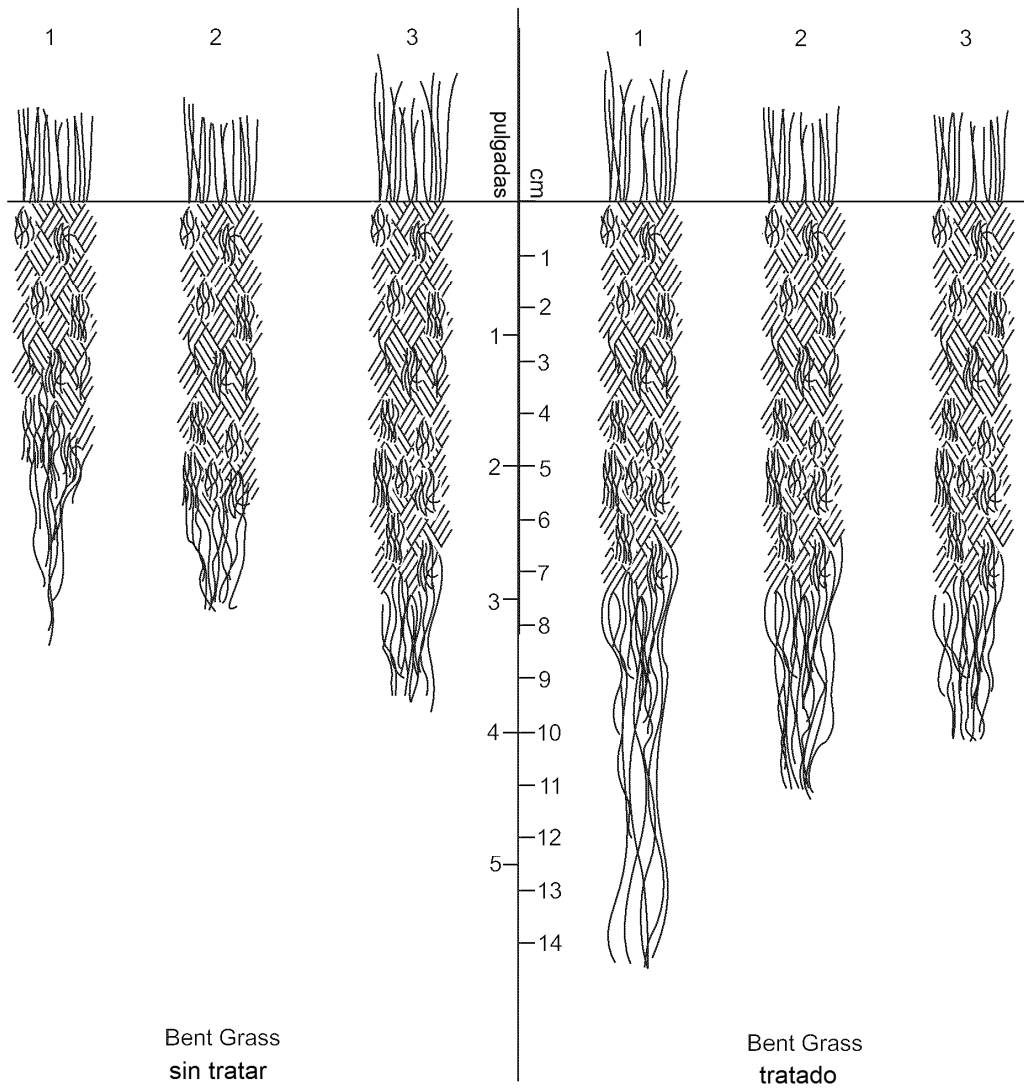


**Fig. 5**

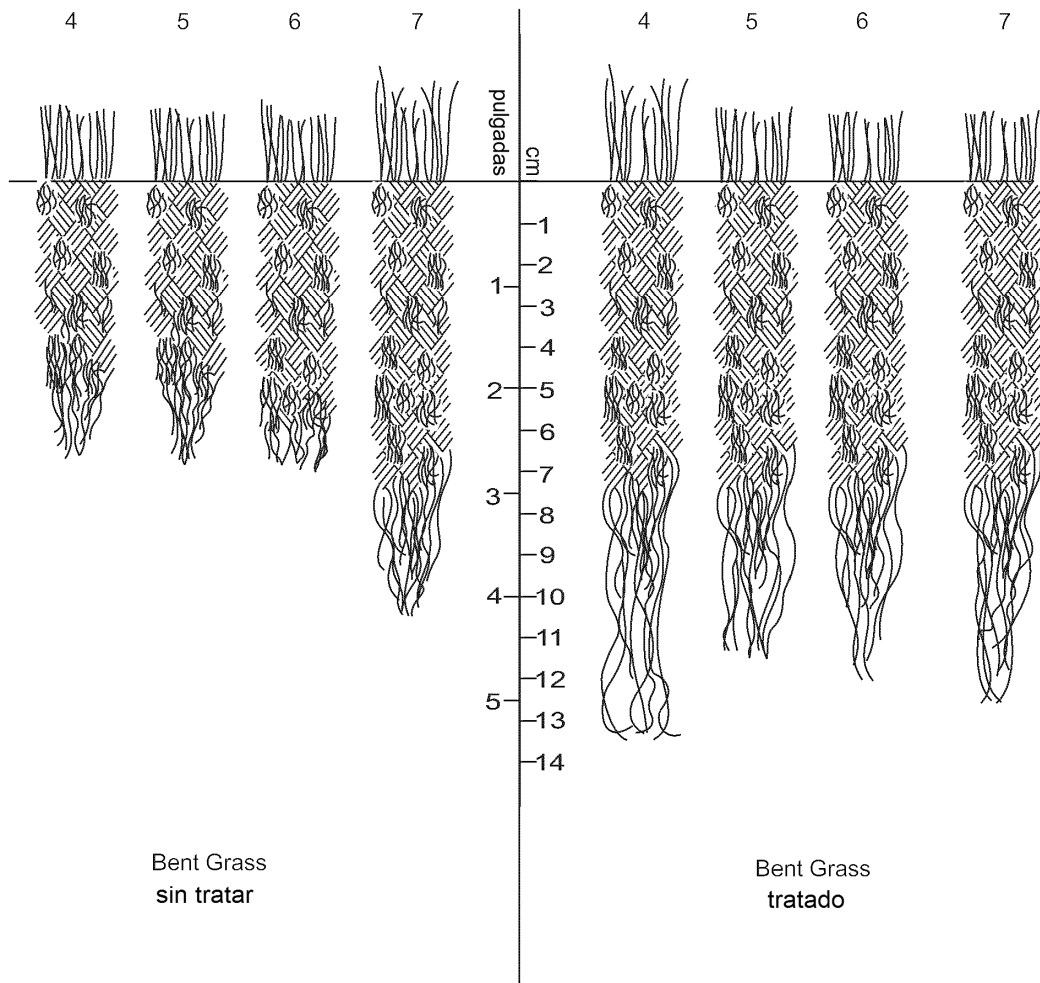




**Fig. 6**

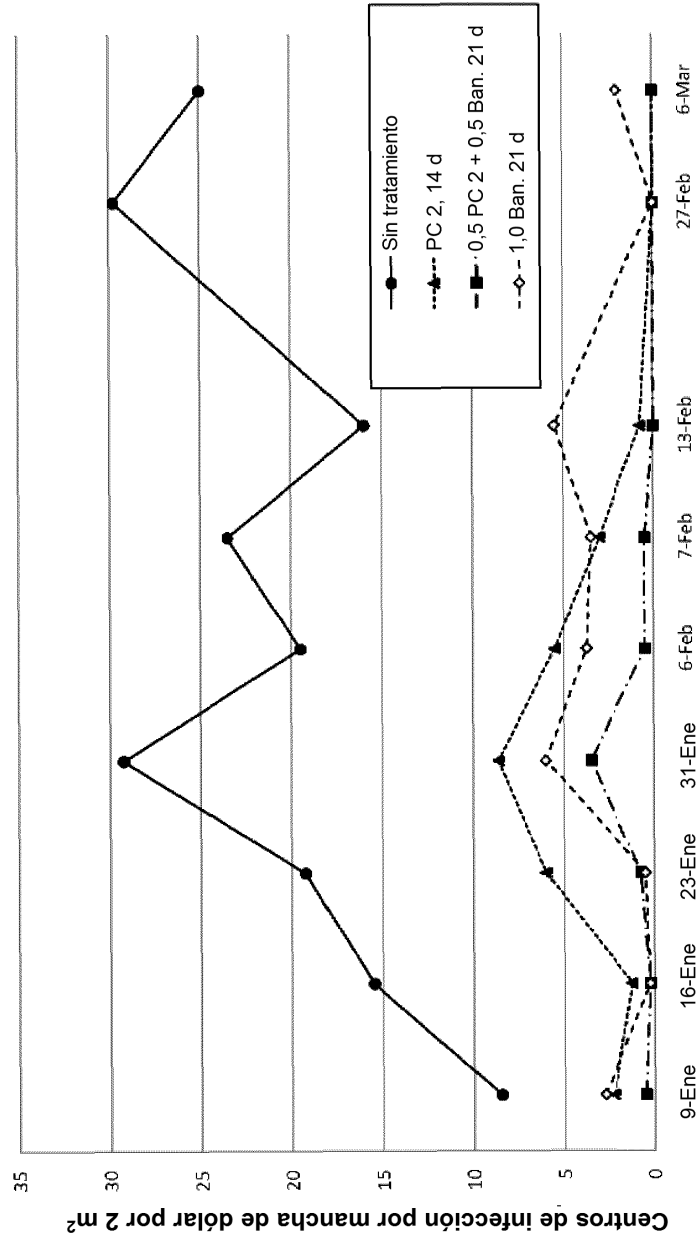


**Fig. 7**

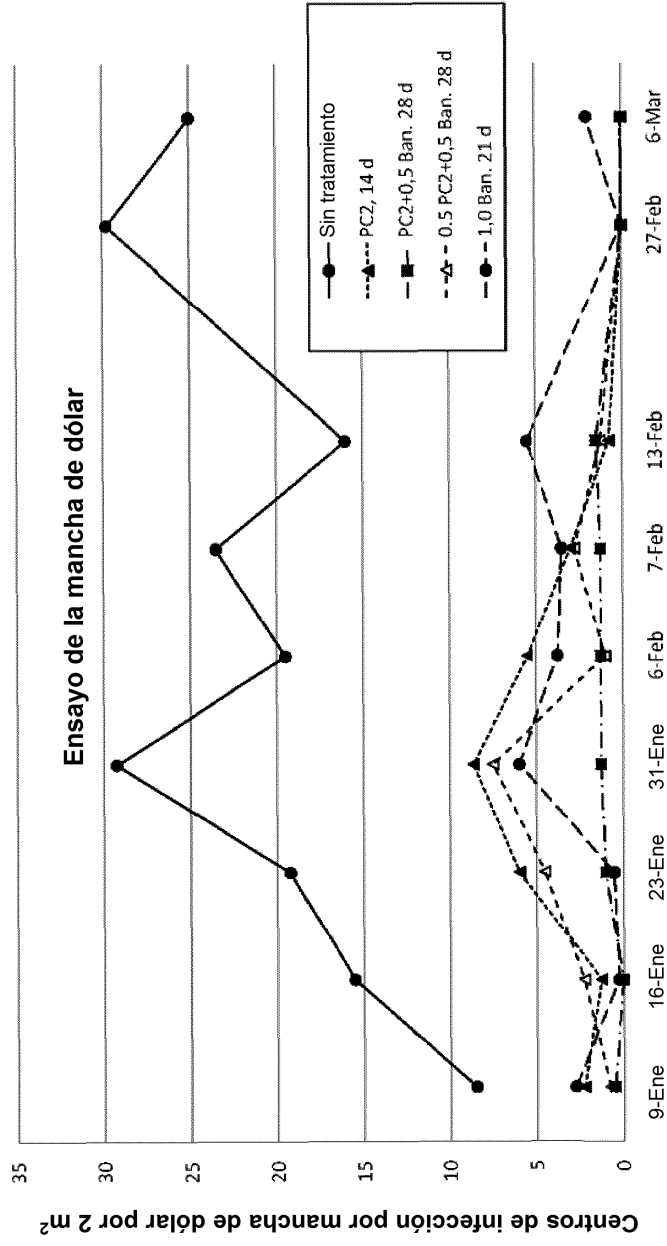


**Fig. 8**

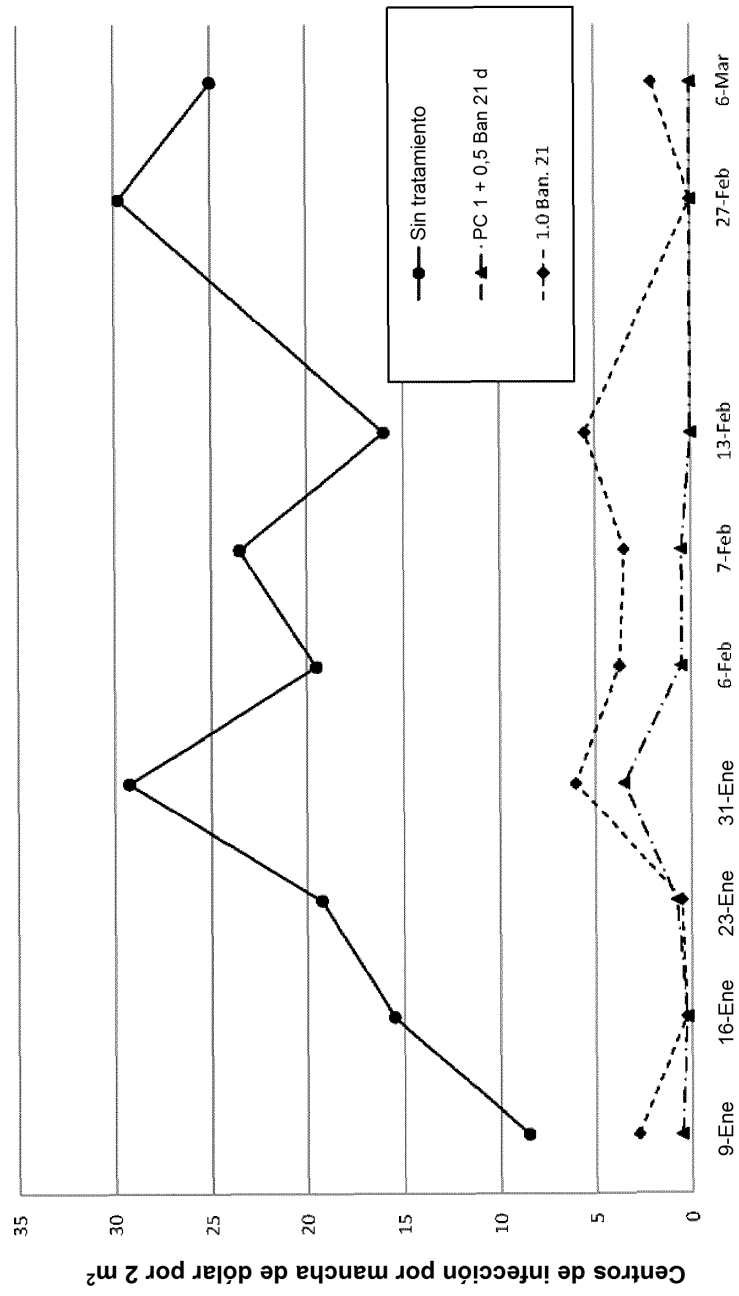
**Fig. 9A**



**Fig. 9B**

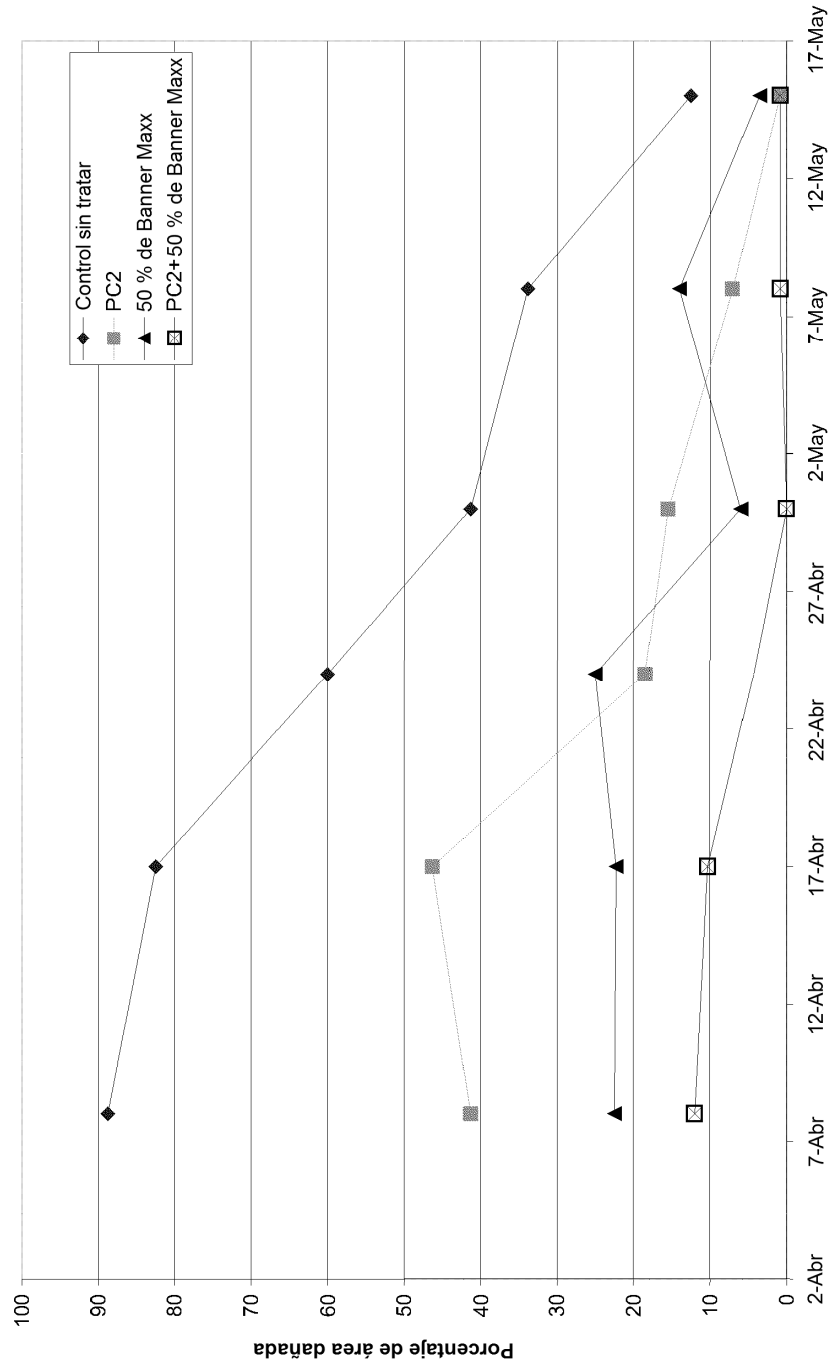


**Fig. 10**

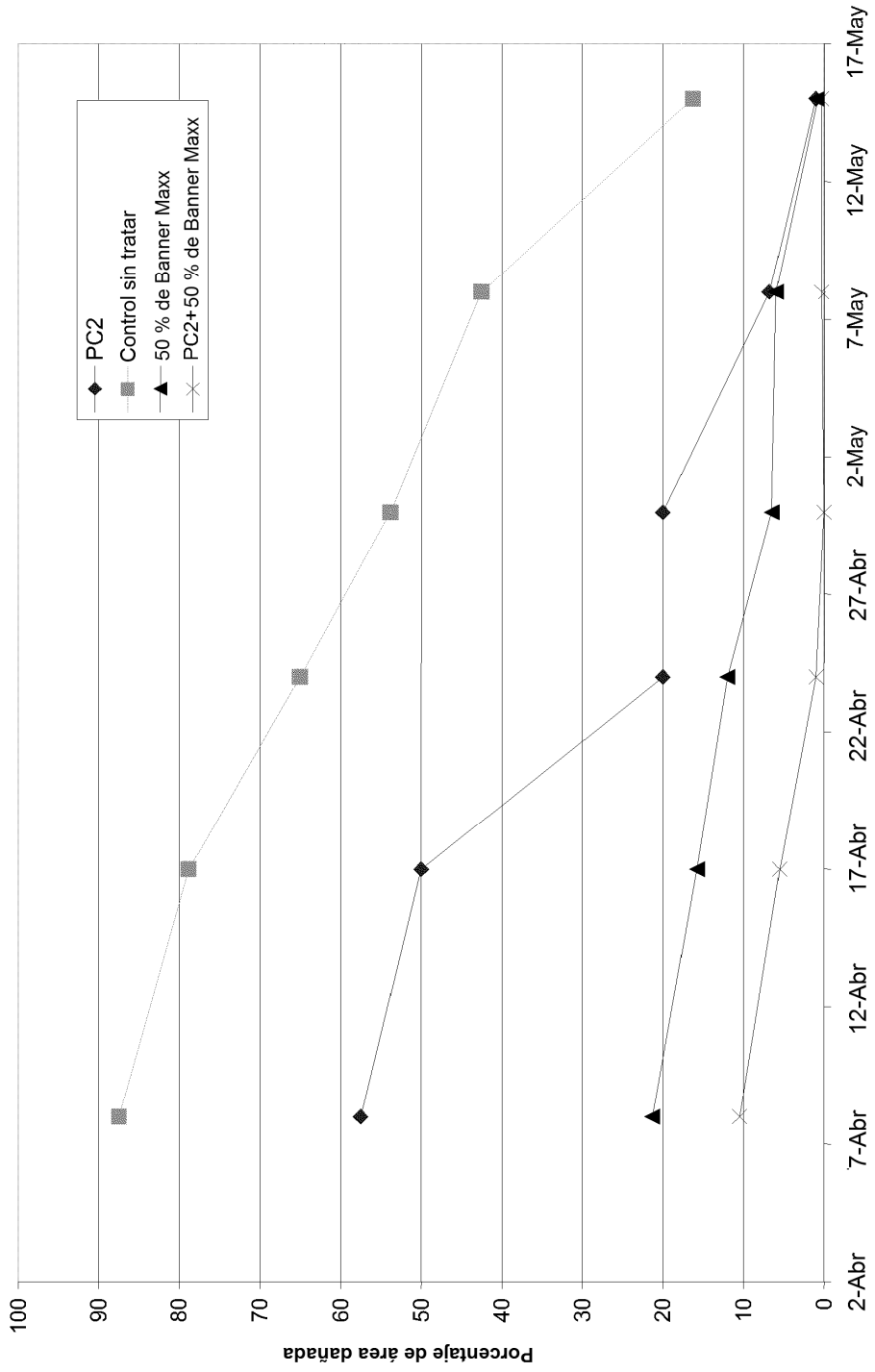




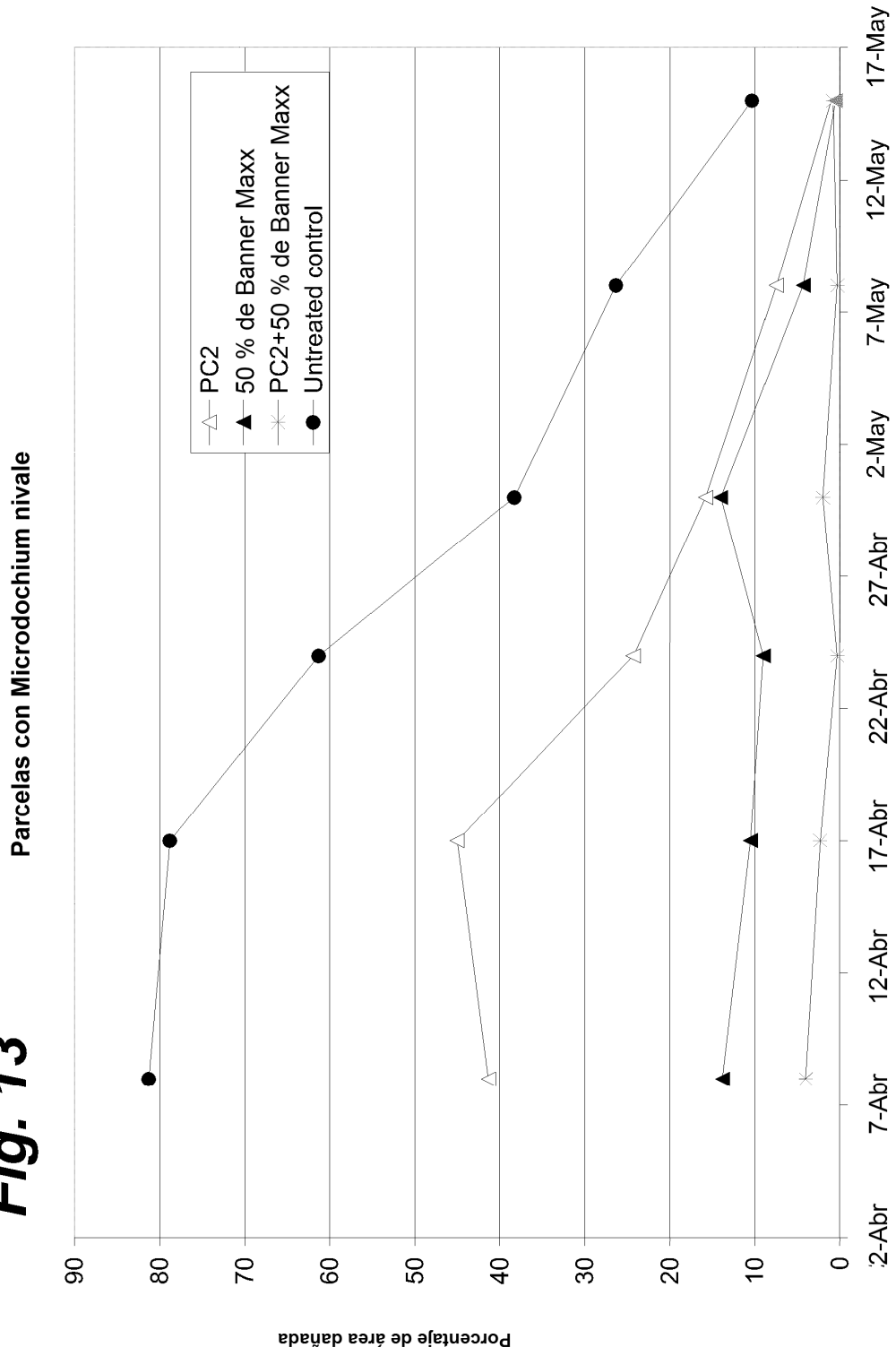
**Fig. 11** Parcelas con *Typhula ishikariensis*



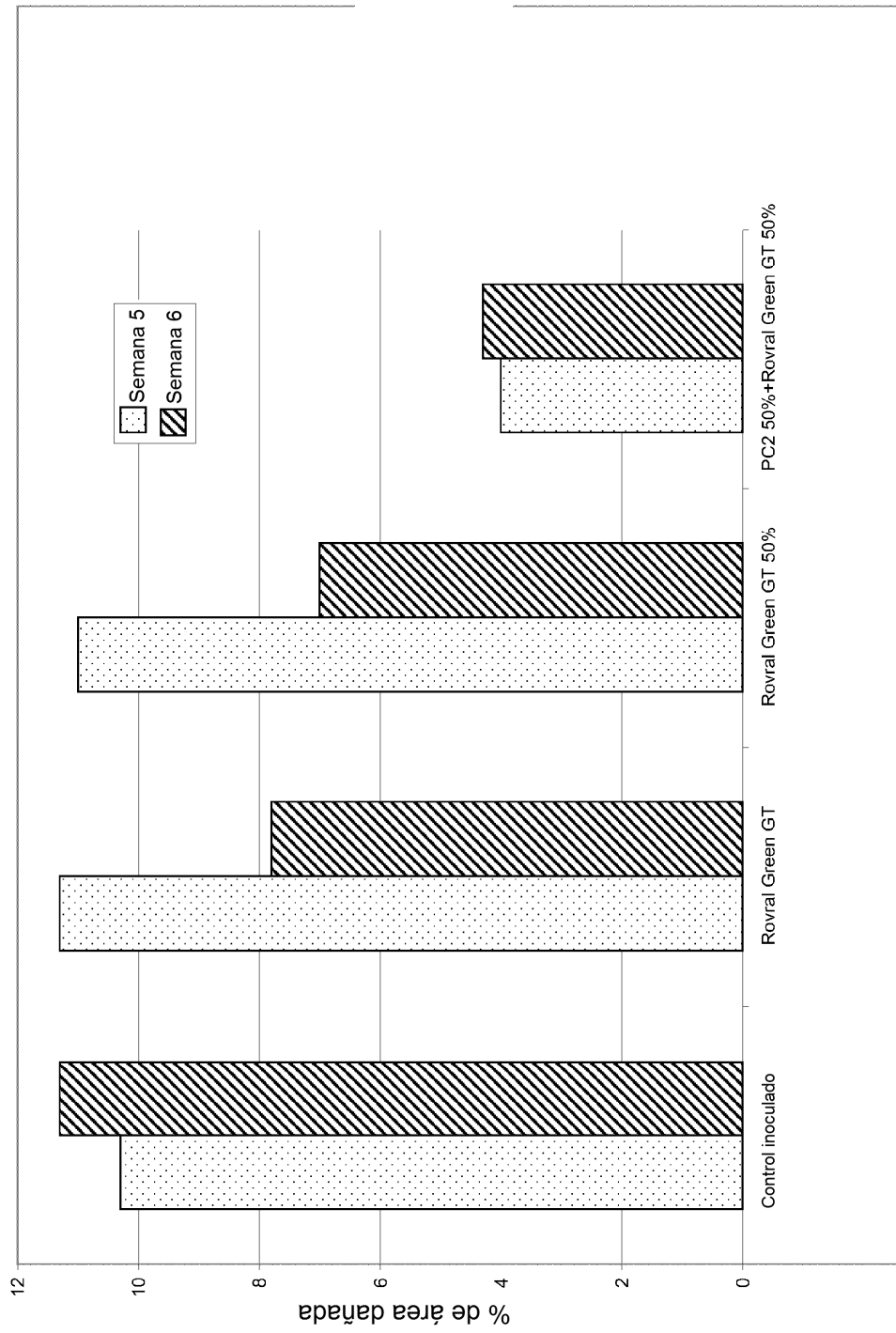
**Fig. 12** Parcelas con *Typhula incarnata*



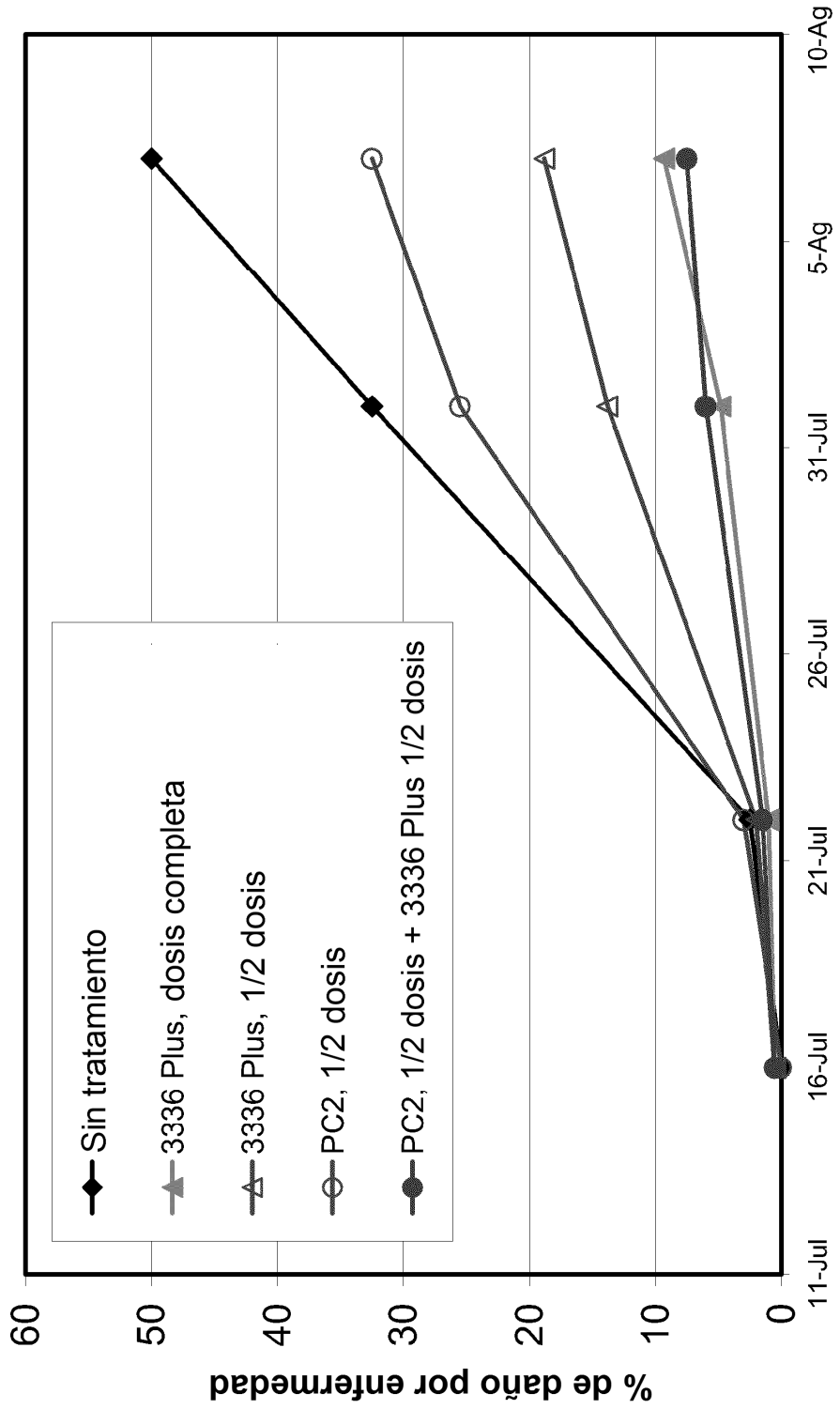
**Fig. 13**



**Fig. 14**



**Fig. 15**



**Fig. 16**

