

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 709**

51 Int. Cl.:

A01N 59/20 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01N 25/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2013 PCT/CZ2013/000070**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13178200**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2013 E 13783831 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2858502**

54 Título: **Compuesto pesticida, uso del mismo y método de protección de plantas**

30 Prioridad:

01.06.2012 CZ 20120371

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

12.07.2017

73 Titular/es:

**AGRA GROUP, A.S. (100.0%)
Tovarni 9
387 15 Strelske Hostice, CZ**

72 Inventor/es:

CIGLER, PETR

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 623 709 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).

COMPUESTO PESTICIDA, USO DEL MISMO Y MÉTODO DE PROTECCIÓN DE PLANTAS**DESCRIPCIÓN****5 Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a un compuesto que presenta actividad pesticida, al uso del mismo para la profilaxis y el tratamiento de infecciones en plantas causadas por patógenos fúngicos, a un método de protección de plantas frente a patógenos fúngicos.

10

Técnica anterior

Las enfermedades fúngicas se encuentran entre los patógenos clave en la producción agrícola. Estos patógenos deben controlarse con el fin de prevenir una infección adicional de las plantas. Aparte de causar el descenso de los rendimientos, los hongos representan un riesgo significativo para la salud tanto para seres humanos como animales, ya que contaminan los cultivos con micotoxinas (productos de su propio metabolismo). El control de enfermedades fúngicas por tanto tiene un impacto económico considerable.

15

20

En la técnica se conocen diversos productos fungicidas que contienen sustancias activas orgánicas o inorgánicas y están disponibles comercialmente. Las sustancias orgánicas muestran habitualmente una alta actividad fungicida, sin embargo, la aplicación de las mismas a menudo da como resultado una acumulación de residuos tóxicos de sustancias orgánicas xenobióticas en el entorno y en productos agrícolas entrando en la cadena alimenticia. Entre las sustancias inorgánicas, los compuestos de Cu(II) poco solubles se usan ampliamente, cuyo efecto fungicida se conoce desde 1882 (mezcla de Bordeaux que comprende hidróxido cúprico). En general, estos compuestos muestran una actividad más bien baja y deben aplicarse en grandes dosis (por ejemplo, la dosis recomendada de oxiclورو cúprico $[\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, disponible comercialmente con el nombre comercial Kuprikol 50, es de 4 a 5 kg por hectárea, que corresponde a de 2,0 a 2,5 kg de cobre por hectárea). Altas dosis de compuestos de cobre cargan el suelo y dan como resultado una acumulación de cobre indeseable (Kaplan M., J. Plant Nutr. 1999, 22, 237-244).

25

30

El documento EP 1471787 da a conocer una preparación fungicida que permite disminuir la dosis de cobre global usando una mezcla de hidróxido cúprico y al menos un compuesto de cobre distinto seleccionado de $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, sulfato cúprico básico, mezcla de Bordeaux y oxiclورو de calcio-cúprico. Esta mezcla permite aumentar la efectividad aproximadamente 1,4 veces, en comparación con los compuestos individuales.

35

La solicitud de patente estadounidense 2009/136581 da a conocer una preparación fungicida y bactericida que comprende hidróxido cúprico y derivado de ácido carboxílico soluble en agua como agente quelante. Esta mezcla permitió disminuir la dosis global de cobre 1,5 veces en comparación con el propio hidróxido cúprico o 6,3 veces en comparación con $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ al tiempo que se mantiene el mismo efecto. Sin embargo, la disminución de la dosis de cobre según los documentos EP 1471787 y US 2009/136581 todavía no es suficiente.

40

45

El documento WO 2010/076038 da a conocer preparaciones fungicidas a base de mezclas ternarias de sal de salicilato cúprico, hidróxido cúprico y un componente que comprende hidróxido-cloruro o hidróxido-sulfato de cobre y/o calcio. El documento muestra el sinergismo de estos componentes usando el ejemplo del moho *Plasmopara viticola*, pero no lidia con la optimización de la dosis global de cobre por hectárea. Todavía existe la necesidad de preparaciones pesticidas novedosas que proporcionen cobre que pueda ser activo a dosis de aplicación muy bajas y sin efectos tóxicos sobre las plantas.

Descripción de la invención

50

El objetivo de la invención se logra según la presente invención mediante la provisión de preparaciones fungicidas novedosas que comprenden sal doble $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sal de Chevreul). Se conocen la síntesis, estructura y propiedades químicas de este compuesto (Silva L. A., Andrade J. B., J. Braz. Chem. Soc., 2004, 15(2), 170-177; Silva L.A. *et al.* Thermochemica Acta, 2000, 360, 17-27), y se publicó su actividad molusquicida (Deschiens, R. *et al.*, Compt. Rend. 1961, 252, 4221-2) pero sus efectos fungicidas todavía no se han dado a conocer.

55

Esta sal doble contiene cobre en dos estados de oxidación: Cu^{2+} y Cu^+ . Su baja solubilidad se explota en la industria metalúrgica para la separación hidrometalúrgica de cobre de disoluciones que contienen iones Cu^{2+} (documento US 4070183). El compuesto puede prepararse mediante varios procedimientos, normalmente mediante reducción de compuestos de Cu^{2+} en una disolución acuosa usando compuestos de S^{4+} (SO_2 , HSO_3^- - etc.) a una temperatura elevada (Calban T. *et al.*, Chem. Eng. Comm. 2009, 196, 1018-1029).

60

El objeto de la invención es el uso del compuesto $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para la protección de plantas frente a enfermedades fúngicas.

65

El objeto de la invención también es un método de protección de plantas frente a enfermedades fúngicas, en el que el compuesto $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se aplica a semillas, planta, frutos o en el suelo.

El compuesto de la invención puede formularse en una preparación fungicida para la protección de plantas, que comprende $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5 La preparación puede contener además sustancias auxiliares tales como agentes de carga, tensioactivos, antioxidantes, agentes desespumantes y otros agentes auxiliares.

Los agentes de carga son sustancias orgánicas o inorgánicas naturales o sintéticas que cuando se mezclan con la sustancia activa facilitan su aplicación. El agente de carga debe ser inerte y aceptable para su uso en la agricultura. Ejemplos son caolín, montmorillonita, atapulgita, bentonita, calcita, dolomita, silicatos y aluminosilicatos naturales o sintéticos, fertilizantes, agua o aceites minerales y vegetales y derivados de los mismos. Igualmente pueden usarse mezclas de estos agentes de carga. El contenido del agente de carga en las mezclas es preferiblemente del 1 al 90% p/p, en polvos humectables preferiblemente del 15 al 80% p/p, en concentrados en suspensión preferiblemente del 5 al 35% p/p.

Los tensioactivos son emulgentes, agentes de humectación o agentes de dispersión iónicos o no iónicos. Ejemplos son sales de ácidos naftalenosulfónicos, fenolsulfónicos y ligninsulfónicos, policondensados de óxido de etileno con ácidos grasos o aminas, fenoles sustituidos (en particular alquifenoles y arilfenoles), sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, sales de ácido alquilbencenosulfónico, derivados de taurina (en particular alquiltauratos), ésteres de ácido fosfórico con alcoholes o fenoles polietoxilados, ésteres de ácidos grasos con polioles, y derivados de los mismos que contienen restos sulfato, sulfonato o fosfato. El contenido del tensioactivo en las mezclas es preferiblemente del 2 al 60% p/p.

Los antioxidantes son cualquier compuesto aceptable para su uso en la agricultura que pueden estabilizar $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ frente a oxidación. Preferiblemente, se usan los compuestos que contienen S^{4+} , por ejemplo, NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ o $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. El contenido del antioxidante en la preparación es preferiblemente del 0,01 al 10% p/p.

Los agentes desespumantes son cualquier compuesto que disminuye la estabilidad de la espuma. Preferiblemente, se usan compuestos a base de silicona.

Agentes auxiliares adicionales son estabilizadores de coloide, adhesivos, aglutinantes y modificadores reológicos. Generalmente, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puede combinarse con cualquier aditivo líquido o sólido usado comúnmente para formulaciones pesticidas o fertilizantes.

La preparación de la presente invención preferiblemente contiene del 1 al 99% p/p de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cuando se formula como un polvo humectable, preferiblemente contiene del 10 al 90% p/p, lo más preferiblemente del 40 al 80% p/p de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cuando se formula como un concentrado en suspensión, preferiblemente contiene del 1 al 50% p/p, lo más preferiblemente del 5 al 30% p/p del compuesto activo.

Las preparaciones de la invención pueden proporcionarse como diversas formulaciones, adecuadas para la aplicación en agricultura como tal o después de la dilución, tales gránulos o microgránulos dispersables en agua, polvos humectables, comprimidos dispersables en agua, suspensiones, concentrados en suspensión, pastas dispersables en agua, polvos emulsionables, gránulos o microgránulos emulsionables, concentrados en suspensión emulsionables, microemulsiones, disoluciones de coloide que contienen nano- o micropartículas de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Los polvos humectables pueden cargarse en envolturas solubles, cuyo uso previene una dispersión o inhalación indeseable del polvo por el usuario.

Para las aplicaciones enumeradas anteriormente, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tiene preferiblemente un tamaño de grano menor de 100 μm , más preferiblemente menor de 75 μm , incluso más preferiblemente menor de 50 μm .

La preparación de la invención puede contener sustancias adicionales, tales como insecticidas, fungicidas, bactericidas, atrayentes, acaricidas, feromonas y sustancias adicionales que muestran efectos biológicos. La presencia de estos compuestos amplía el espectro de efectos de la preparación. Particularmente ventajosas son combinaciones con otros fungicidas. Las sustancias que pueden usarse en tales preparaciones de amplio espectro son, por ejemplo,

- sustancias que pueden inhibir la síntesis de ácido nucleico, tales como benalaxilo, benalaxilo-M, bupirimato, clozilacona, dimetirimol, etirimol, furalaxilo, himexazol, mefenoxam, metalaxilo, metalaxilo-M, ofurace, oxadixilo, ácido oxolínico;
- sustancias que pueden inhibir la mitosis y división celular, tal como benomilo, carbendazim, dietofencarb, etaboxam, fuberidazol, pencicurón, tiabendazol, tiofanato-metilo, zoxamida;
- sustancias que pueden inhibir la respiración, tal como diflometorim, boscalid, carboxina, fenfuram, flutolanilo, furametpir, furmeciclox, mepronilo, oxicarboxina, pentiopirad, tifluzamida, amisulbrom, azoxistrobina,

- 5 ciazofamida, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobrina, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina;
- 5 - sustancias que pueden inhibir la fosforilación oxidativa, tal como dinocap, fluazinam, meptildinocap;
- 10 - sustancias que pueden inhibir la síntesis de ATP, tal como acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina, siltiofam;
- 15 - sustancias que pueden inhibir la biosíntesis de aminoácidos y proteínas, tales como andoprim, blastidina-S, ciprodinilo, kasugamicina, clorhidrato de kasugamicina hidratado, mepanipirim, pirimetanilo;
- 20 - sustancias que pueden inhibir la transmisión de señales, tal como fenciclonilo, fludioxonilo, quinoxifeno;
- 25 - sustancias que pueden inhibir la síntesis de lípidos y componentes de membrana, tales como bifenilo, clozolinato, edifenfós, etridiazol, yodocarb, iprobenfós, iprodiona, isoprotilano, procimidona, propamocarb, clorhidrato de propamocarb, pirazofós, tolclofós-metilo, vinclozolina;
- 30 - sustancias que pueden inhibir la biosíntesis de ergosterol, tales como aldiform, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, dodormorf, acetato de dodormorf, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fenhexamida, fenpropidina, fenpropimorf, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imazalil, imazalil, sulfato, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, naftifina, nuarimol, oxpoconazol, paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, procloraz, propiconazol, protioconazol, piributicarb, pirifenox, simeconazol, espiroxamina, tebuconazol, terbinafina, tetraconazol, triadimefona, triadimenol, tridemorf, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, viniconazol, voriconazol;
- 35 - sustancias que pueden inhibir la síntesis de la pared celular, tales como bentiavalicarb, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, mandipropamida, polioxinas, polioxorim, validamicina A;
- 40 - sustancias que pueden inhibir la biosíntesis de melamina, tales como carpropamida, diclocimet, fenoxanilo, ftalida, piroquilona, triciclazol;
- 45 - sustancias que pueden inducir la resistencia frente a patógenos y plagas de insectos, tales como acibenzolar-S-metilo, probenazol, tiadinilo;
- 50 - sustancias con una amplia gama de efectos terapéuticos, tales como mezcla de Bordeaux, captafol, captán, clortalonilo, naftenato de cobre, óxido de cobre(II), oxiclورو de cobre(II), oxiclورو de cobre-calcio, hidróxido de cobre(II), sulfato de cobre(II), sulfato de cobre(II) básico, diclofluanida, ditanona, dodina, base libre de dodina, ferbam, fluorofolpet, folpet, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, mancozeb, mancozeb, maneb, metiram, metiram de zinc, bis(8-hidroxiquinolino) de cobre(II), propineb, preparaciones de azufre y que contienen azufre, tales como polisulfuro de calcio, tolilfluanida, zineb, ziram;
- 55 - compuestos seleccionados de la siguiente lista: (2E)-2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida, (2E)-2-2-[[[(1E)-1-(3-[[[(E)-1-fluoro-2-fenilvinil]oxi]fenil]etilidén]amino]oxi]metil]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida, 1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol, 1H-imidazol-1-carboxilato de 1-[[4-metoxifenoxi]metil]-2,2-dimetilpropilo, 1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4H-cromen-4-ona, 2-cloro-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)nicotinamida, 2-fenilfenol y sales de los mismos, 3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[(9R)-9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[(9S)-9-isopropil-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3,4,5-tricloropiridin-2,6-dicarbonitrilo, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-6-metilpiridazina, 4-(4-clorofenil)-5-(2,6-difluorofenil)-3,6-dimetilpiridazina, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, sulfato de 8-hidroxiquinolina, bentiazol, betoxazina, capsicina, carvona, quinometionato, cufraneb, ciflufenamida, cimoxanilo, dazomet, debacarb, diclorofeno, diclomezina, diclorán, difenzoquat, metilsulfato de difenzoquat, difenilamina, ecomato, ferimzona, flumetover, fluopicolida, fluoroimida, flusulfamida, fosetil-aluminio, fosetil-calcio, fosetil-sodio, hexaclorobenceno, irumamicina, isotianilo, metasulfocarb, (2E)-2-2-[[ciclopropil[[4-metoxifenil]imino]metil]tio]metil]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, 1-(2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, isotiocianato de metilo, metrafenona, mildiomicina, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-(formilamino)-2-hidroxibenzamida, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metilbencenosulfonamida, N-(4-clorobencil)-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]propanamida, N-[[4-clorofenil]ciano]metil]-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]propanamida, N-[[5-bromo-3-cloropiridin-2-il]metil]-2,4-dicloronicotinamida, N-[1-(5-bromo-3-

cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-[1-(5-bromo--cloropiridin-2-il)etil]-2-fluoro-4-yodonicotinamida, N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil}-2-fenilacetamida, N-{2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]fenil}-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida, natamicina, N-etil-N-metil-N'-(2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil}imidoforamida, N-etil-N-metil-N'-(2-metil-5-(difluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil}imidoforamida, dimetilditiocarbamato de níquel(II), nitrotal-isopropilo, 1H-imidazol-1-carbotioato de O-{1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropilo}, octilinona, oxamocarb, oxifentiina, pentaclorofenol y sales de los mismos, ácido fosfónico y sales del mismo, piperalina, fosetilato de propamocarb, propanosina-sodio, proquinazida, piribencarb, pirrolnitrina, quintozeno, S-5-amino-2-isopropil-4-(2-metilfenil)-3-oxo-2,3-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioato de alilo, tecloftalam, tecnazeno, triazóxido, triclamida, valifenal, zarilamida;

- compuestos con efectos bactericidas, tales como bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel(II), kasugamicina, octilinona, ácido furancarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomina, tecloftalam, sulfato de cobre(II) y compuestos y preparaciones adicionales que contienen cobre.

La preparación de la invención puede usarse para la protección tanto curativa como profiláctica de plantas frente a patógenos fúngicos de tal modo que se aplica a las plantas, semillas, frutos o en el suelo en el que se hacen crecer las plantas. Los cultivos que pueden protegerse mediante este método incluyen, por ejemplo, planta de algodón, lino, vid, cultivos de la familia *Rosaceae* (por ejemplo, manzano, pero, albaricoquero, almendro, melocotonero, planta de fresa), *Ribesioideae*, *Juglandaceae*, *Betulaceae*, *Anacardiaceae*, *Fagaceae*, *Moraceae*, *Oleaceae*, *Actinidaceae*, *Lauraceae*, *Musaceae*, *Rubiaceae*, *Theaceae*, *Sterculiaceae*, *Rutaceae* (por ejemplo, limonero, naranjo, pomelo), *Solanaceae* (por ejemplo, tomate), *Liliaceae*, *Asteraceae* (por ejemplo, lechuga), *Umbelliferae*, *Cruciferae*, *Chenopodiaceae*, *Cucurbitaceae*, *Papilionaceae* (por ejemplo, guisantes), *Graminae* (por ejemplo, maíz, hierba o cereales tales como trigo, cebada, avena, centeno o triticale), *Asteraceae* (por ejemplo, girasoles), *Poaceae* (por ejemplo, arroz, sorgo), *Cucurbitaceae* (por ejemplo, pepino, calabaza, melón, calabacín), *Brassicaceae* (por ejemplo, repollo), *Cruciferae* (por ejemplo, planta de colza), *Apiaceae* (por ejemplo, zanahorias, perejil, apio), *Alliaceae* (por ejemplo, cebolla), *Fabaceae* (por ejemplo, cacahuete), *Papilionaceae* (por ejemplo, soja, lenteja, guisantes, judías), *Solanaceae* (por ejemplo, patatas, pimiento), *Chenopodiaceae* (por ejemplo, remolacha, espinaca); en general, cultivos agrícolas, técnicos y de horticultura y sus homólogos modificados genéticamente.

La preparación de la invención puede usarse preferiblemente para la protección de los cereales de la familia *Graminae*, por ejemplo, trigo, cebada, avena, centeno o triticale.

La preparación de la invención puede usarse para la profilaxis o el tratamiento de, por ejemplo, las siguientes enfermedades causadas por los patógenos de los géneros:

- Alternaria, causada por, por ejemplo, *Alternaria solani*;
- Aspergillus, causada por, por ejemplo, *Aspergillus flavus*;
- Blumeria, causada por, por ejemplo, *Blumeria graminis*;
- Botrytis, causada por, por ejemplo, *Botrytis cinerea*;
- Bremia, causada por, por ejemplo, *Bremia lactucae*;
- Cercospora, causada por, por ejemplo, *Cercospora beticola*;
- Cladosporium, causada por, por ejemplo, *Cladosporium cucumerinum*;
- Claviceps, causada por, por ejemplo, *Claviceps purpurea*;
- Cochliobolus causada por, por ejemplo, *Cochliobolus sativus*;
- Colletotrichum, causada por, por ejemplo, *Colletotrichum lindemuthianum*;
- Corticium, causada por, por ejemplo, *Corticium graminearum*;
- Cyloconium, causada por, por ejemplo, *Cyloconium oleaginum*;
- Diaporthe, causada por, por ejemplo, *Diaporthe citri*;
- Diplodia, causada por, por ejemplo, *Diplodia maydis*;
- Elsinoe, causada por, por ejemplo, *Elsinoe fawcettii*;

- Yesca, causada por, por ejemplo, *Phaemoniella clamydospora*;
- 5 Eutypa, causada por, por ejemplo, *Eutypa lata*;
- Fusarium, causada por, por ejemplo, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium culmorum*, *Fusarium solani*, *Fusarium graminearum*, *Fusarium verticillioides* o *Fusarium moniliforme*;
- 10 Gaeumannomyces, causada por, por ejemplo, *Gaeumannomyces graminis*;
- Gibberella, causada por, por ejemplo, *Gibberella zeae* nebo, *Gibberella fujikuroi*;
- Gloeosporium, causada por, por ejemplo, *Gloeosporium laeticolor*;
- 15 Glomerella, causada por, por ejemplo, *Glomerella cingulata*;
- Guignardia, causada por, por ejemplo, *Guignardia bidwelli*;
- Gymnosporangium, causada por, por ejemplo, *Gymnosporangium sabinae*;
- 20 Helminthosporium, causada por, por ejemplo, *Helminthosporium solani*;
- Hemileia, causada por, por ejemplo, *Hemileia vastatrix*;
- 25 Leptosphaeria, causada por, por ejemplo, *Leptosphaeria maculans* nebo, *Leptosphaeria nodorum*;
- Magnaporthe, causada por, por ejemplo, *Magnaporthe grisea*;
- 30 Microdochium, causada por, por ejemplo, *Microdochium nivale*;
- Monilinia, causada por, por ejemplo, *Monilinia laxa*;
- Monographella, causada por, por ejemplo, *Monographella nivalis*;
- 35 Mycosphaerella, causada por, por ejemplo, *Mycosphaerella graminicola*, *Mycosphaerella arachidicola* o *Mycosphaerella fijiensis*;
- Nectria, causada por, por ejemplo, *Nectria galligena*;
- 40 Ophiostoma, causada por, por ejemplo, *Ophiostoma ulmi* (Brisman) Nannf.;
- Penicillium, causada por, por ejemplo, *Penicillium expansum* nebo, *Penicillium brevicompactum*;
- 45 Peronospora, causada por, por ejemplo, *Peronospora pisi* nebo, *P. brassicae*;
- Phaeosphaeria, causada por, por ejemplo, *Phaeosphaeria nodorum*;
- Phakopsora, causada por, por ejemplo, *Phakopsora pachyrhizi* nebo, *Phakopsora meibomiae*;
- 50 Phoma, causada por, por ejemplo, *Phoma beta*, *Phoma batata* nebo, *Phoma solani*;
- Phomopsis, causada por, por ejemplo, *Phomopsis viticola*;
- 55 Phytophthora, causada por, por ejemplo, *Phytophthora infestans* nebo, *Phytophthora cactorum*;
- Plasmopara, causada por, por ejemplo, *Plasmopara viticola*;
- Podosphaera, causada por, por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*;
- 60 Pseudoperonospora, causada por, por ejemplo, *Pseudoperonospora humuli* nebo, *Pseudoperonospora cubensis*;
- Puccinia, causada por, por ejemplo, *Puccinia recondita*;
- 65 Pyrenophora, causada por, por ejemplo, *Pyrenophora teres*;
- Pythium, causada por, por ejemplo, *Pythium ultimum*;

Ramularia, causada por, por ejemplo, *Ramularia collo-cygni*;

Rhizoctonia, causada por, por ejemplo, *Rhizoctonia solani*;

Rhizopus, causada por, por ejemplo, *Rhizopus arrhizus* nebo, *Rhizopus stolonifer*;

Rhynchosporium, causada por, por ejemplo, *Rhynchosporium secalis*;

Sclerotinia, causada por, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;

Sclerotium, causada por, por ejemplo, *Sclerotium rolfsii*;

Septoria, causada por, por ejemplo, *Septoria apii* nebo, *Septoria lycopersici*;

Sphacelotheca, causada por, por ejemplo, *Sphacelotheca reiliana*;

Sphaerotheca, causada por, por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*;

Tapesia, causada por, por ejemplo, *Tapesia acuformis*;

Taphrina, causada por, por ejemplo, *Taphrina deformans*;

Thielaviopsis, causada por, por ejemplo, *Thielaviopsis basicola*;

Tilletia, causada por, por ejemplo, *Tilletia caries*;

Typhula, causada por, por ejemplo, *Typhula incarnata*;

Ucinula, causada por, por ejemplo, *Ucinula necator*;

Urocystis, causada por, por ejemplo, *Urocystis occulta*;

Uromyces, causada por, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;

Ustilago, causada por, por ejemplo, *Ustilago nuda*;

Venturia, causada por, por ejemplo, *Venturia inaequalis*;

Verticillium, causada por, por ejemplo, *Verticillium alboatrum*.

La preparación puede usarse preferiblemente para la protección frente a enfermedades causadas por los patógenos del género *Fusarium*.

En una realización particularmente preferida, la preparación está en forma de concentrado en suspensión y contiene del 5 al 30% en peso de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, del 5 al 45% en peso de agente de carga, del 2 al 60% en peso de tensioactivo, disolvente y opcionalmente sustancias auxiliares adicionales. El disolvente es preferiblemente agua.

La dosis de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la aplicación foliar puede estar en el intervalo de 10 a 1500 g/ha, preferiblemente de 25 a 500 g/ha, más preferiblemente de 50 a 250 g/ha.

Ejemplos de llevar a cabo la invención

Ejemplo 1

Preparación de polvos humectables

Se preparó polvo humectable A a partir de las siguientes materias primas mediante mezclado, molienda y tamizado concienzudo a través de una malla de 44 μm .

Materia prima	Formulación A [% en peso]
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70
Polinaftalenosulfonato de sodio	4
Caolín (tamaño de partícula: 1,4 μm)	26

Ejemplo 2

Preparación de concentrados en suspensión

5 Se preparó concentrado en suspensión F según el siguiente procedimiento: se suspendió caolín y se hidrató en agua. Se añadieron polinaftalenosulfonato de sodio y $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La mezcla se homogeneizó.

10 Se preparó concentrado en suspensión estabilizado K según el siguiente procedimiento: se suspendió caolín y se hidrató en agua. Se añadieron polinaftalenosulfonato de sodio, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y disolución de hidrogenosulfito de sodio. La mezcla se homogeneizó.

Materia prima	Formulación [% en peso]	
	F	K
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15	15
Polinaftalenosulfonato de sodio	3	3
Caolín (tamaño de partícula: 1,4 μm)	35	35
Hidrogenosulfito de sodio, disolución al 35%		1
Agua	47	46

Ejemplo 3

15 Ensayo de inhibición de crecimiento de micelio fúngico

20 Se llevó a cabo el ensayo para la actividad inhibitoria de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con respecto al crecimiento radial de micelios en agar mediante un método de dilución múltiple. Se diluyó el compuesto hasta concentraciones mostradas en la tabla en agar de dextrosa de patata preparado según las instrucciones del fabricante. Se cargaron placas Petri con el agar así preparado y se inocularon de manera aséptica con un disco del diámetro de 0,4 cm cortado a partir de un cultivo de agar de 7 días del hongo respectivo. Se prepararon controles de manera análoga, usando agua destilada estéril en vez de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se incubaron las placas Petri durante 7 días a 21°C y entonces se midió el diámetro de las colonias. Se calculó el porcentaje de inhibición de crecimiento radial del hongo respectivo según la siguiente ecuación: inhibición [%] = $(\text{DCDT}) / \text{DC} \times 100$, en la que DC es el diámetro de colonia de control y DT es el diámetro de la colonia crecida en el agar que contiene la cantidad respectiva de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La desviación estándar corresponde a promedios de 3 réplicas.

30 Los resultados se muestran en la tabla 1. El compuesto $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ inhibió el crecimiento de todos los micelios sometidos a prueba (tabla 1). Micelios individuales han mostrado una variación en la sensibilidad al compuesto y se observó la dependencia de concentración con respecto a la dosis fungicida.

Tabla 1: Porcentaje de inhibición de crecimiento radial

Micelio	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [mg/ml de agar]		
	0,3	0,4	0,5
<i>Fusarium oxysporum</i>	6,72 ± 0,05% ¹⁾	59,70 ± 0,16% ¹⁾	97,76 ± 0,00%
<i>Fusarium verticillioides</i>	-2,81 ± 0,00% ²⁾	19,10 ± 0,16% ²⁾	30,90 ± 0,00% ²⁾
<i>Penicillium brevicompactum</i>	77,78 ± 0,09%	95,24 ± 0,00%	100,00 ± 0,00%
<i>Penicillium expansum</i>	98,37 ± 0,05%	96,75 ± 0,05%	100,00 ± 0,00%
<i>Aspergillus flavus</i>	97,67 ± 0,05%	98,84 ± 0,05%	100,00 ± 0,00%
<i>Aspergillus fumigatus</i>	100,00 ± 0,00%	100,00 ± 0,00%	100,00 ± 0,00%
¹⁾ micelio disperso			
²⁾ crecimiento disperso de tipo levadura del micelio			

35 Ejemplo 4

Ensayo de campo con cultivos

40 En 2010 y 2011, se realizaron ensayos de campo usando *Triticum aestivum* L. y *Hordeum vulgare* L.. Se eligió el campo experimental en una región cálida adecuada para el cultivo de remolacha, con suficiente precipitación, el tipo de suelo era tierra marrón. Se trataron las plantas usando una agrotecnología común, con la excepción de la aplicación de protección fungicida. En vez de eso, se aplicó el compuesto $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en forma de pulverización foliar de polvo humectable A preparado según el ejemplo 1, en la dosis según la tabla 3, en la fase de crecimiento BBCH 62 (floración), cuando los cereales se tratan normalmente frente a la infección por moho *Fusarium* de las espigas. Se usó la preparación fungicida a gran escala comercial Horizon 250 EW (Bayer), que contiene tebuconazol como sustancia activa, como control, en la dosis recomendada por el fabricante (tabla 2). Se usó agua como control negativo.

Al final de la estación vegetativa, se recogieron los cultivos y se determinó el rendimiento. Para ambos cultivos, se observó un efecto positivo sobre el rendimiento, el rendimiento aumentó en del 3,2 al 10,1% (véase la tabla 2). No se observaron efectos fitotóxicos, ni aparición de fusariosis u otras enfermedades fúngicas. En comparación con la dosis recomendada del fungicida comercial Horizon 250 EW, el rendimiento era similar o mayor. La dosis total de cobre por hectárea que corresponde a la dosis de aplicación más baja de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (125 g/ha), que era totalmente suficiente para asegurar el efecto fungicida protector, es de 61 g/ha, es decir de 30 a 40 veces menos que para la dosis habitual de preparaciones que contienen $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

- 5
- 10 En 2011, se sometió a prueba una alta concentración de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (625 g/ha) para ambos cultivos. No se observaron efectos fitotóxicos ni siquiera a esta dosis.

Tabla 2

Cultivo	Año	Dosis de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [g/ha]	Horizon 250 EW [ml/ha]	Rendimiento [t/ha]	% del control
<i>Triticum aestivum</i>	2010	125	-	7,34	104,7
		-	1000	7,00	100,0
		-	-	7,01	100,0
	2011	125	-	8,45	108,1
		625	-	8,60	110,1
		-	1000	8,08	103,4
<i>Hordeum vulgare</i>	2011	-	-	7,81	100,0
		125	-	8,65	103,2
		625	-	8,73	104,2
		-	1000	8,73	104,2
		-	-	8,38	100,0

15

Tabla 3

Cultivo	Año	Dosis de $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [g/ha]	Horizon 250 EW [ml/ha]	Rendimiento [t/ha]	% del control
<i>Triticum aestivum</i>	2010	125	-	7,34	104,7
		-	1000	7,00	100,0
		-	-	7,01	100,0
	2011	125	-	8,45	108,1
		625	-	8,60	110,1
		-	1000	8,08	103,4
<i>Hordeum vulgare</i>	2011	-	-	7,81	100,0
		125	-	8,65	103,2
		625	-	8,73	104,2
		-	1000	8,73	104,2
		-	-	8,38	100,0

REIVINDICACIONES

1. Uso del compuesto $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para la protección de plantas frente a enfermedades fúngicas.
- 5 2. Método de protección de plantas frente a enfermedades fúngicas, caracterizado porque el compuesto $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se aplica a semillas, planta, frutos o en el suelo.
3. Método según la reivindicación 2, en el que el compuesto $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se aplica usando aplicación foliar en la cantidad en el intervalo de 10 a 1500 g/ha, preferiblemente de 25 a 500 g/ha, más
10 preferiblemente de 50 a 250 g/ha.