

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 588**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 59/26 (2006.01)

A01N 59/20 (2006.01)

A01N 59/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2008** **PCT/NL2008/050796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2009** **WO09082206**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2008** **E 08863719 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017** **EP 2240015**

54 Título: **Composiciones para el control de patógenos de plantas y para usar como fertilizante de plantas**

30 Prioridad:

20.12.2007 EP 07123860

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2017

73 Titular/es:

CERADIS B.V. (100.0%)
Agro Business Park 10
6708 PW Wageningen, NL

72 Inventor/es:

VAN DER KRIEKEN, WIM;
KOK, HANS;
DAVELAAR, EVERT y
STEVENS, LUC

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 641 588 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones para el control de patógenos de plantas y para usar como fertilizante de plantas

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere al campo técnico de la tecnología de formulación de agentes fitosanitarios y particularmente a una composición de agentes fitosanitarios y/o agentes fertilizantes de plantas y a un método que impide sustancialmente la formación de precipitados de cobre o fosfito metálico a partir de ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo y sales metálicas que se disuelven en disolventes acuosos antes y durante su aplicación combinada. En particular, la composición se usa para el control de patógenos de plantas, es decir, como fungicida o como bactericida, y como fertilizante de plantas.

15 Antecedentes de la invención

La producción agrícola mundial está bajo la amenaza permanente de numerosos hongos y bacterias fitopatógenos. Para la protección del rendimiento y la calidad de los productos y para evitar pérdidas económicas, la aplicación de agentes químicos que controlan las enfermedades de las plantas es un requisito absoluto. Aunque generalmente se reconoce la necesidad de plaguicidas, existe una continua preocupación pública por el posible impacto negativo de los plaguicidas en el medio ambiente y en la salud humana. Como consecuencia, las demandas con respecto a la sostenibilidad del control químico de plagas aumentan continuamente, al igual que los costos para traer nuevos pesticidas al mercado.

En principio, la reducción de la presión de los plaguicidas químicos sobre el medio ambiente se puede lograr mediante la reducción de las cantidades de productos químicos que se aplican para el control de plagas. Es obvio que una orientación precisa y una distribución uniforme de los productos químicos sobre el sitio de aplicación previsto es crucial para mantener el ingreso de productos químicos en el medio ambiente lo más baja posible. Esto requiere una formulación óptima y procedimientos de aplicación óptimos. La reducción de la dispersión por rociado (es decir, la reducción del movimiento del plaguicida a través del aire hacia un sitio distinto del sitio previsto) es un ejemplo bien conocido de cómo a nivel macroscópico se pueden lograr reducciones sustanciales de los ingresos sin pérdida de eficacia. Pero también a nivel microscópico y a nivel molecular la orientación y distribución de los productos químicos se puede optimizar, lo que permite un ingreso significativamente menor de cantidades absolutas de productos químicos sin pérdida de eficacia.

Por ejemplo, es evidente que la aplicación por rociado de moléculas disueltas de los componentes activos sobre el área de una hoja de la planta resultará en una cobertura más homogénea de esa área con los componentes activos, que la aplicación por rociado de la misma cantidad de moléculas presentes como cristales suspendidos. Desde este punto de vista, es conveniente aplicar el ingrediente activo como moléculas disueltas o como parte de complejos moleculares disueltos. Por otra parte, sin embargo, bajo condiciones agrícolas prácticas, los ingredientes activos que son altamente solubles en agua se transportan fácilmente fuera del sitio donde se desea que desplieguen su actividad biocida, lo cual resulta en una reducción sustancial de la potencia protectora del plaguicida. Por lo tanto, en una situación ideal los ingredientes activos antes y durante la aplicación están al menos presentes como moléculas disueltas o como parte de complejos moleculares disueltos, mientras que después de la aplicación los ingredientes activos se comportan relativamente inmóviles a largo plazo.

Los compuestos inorgánicos de cobre fueron los primeros biocidas que se desarrollaron y se usaron. Cabe destacar el producto de la reacción entre el sulfato de cobre y el hidróxido de calcio, que se conoce como la mezcla de Burdeos, que se desarrolló a finales del siglo 19 y sigue usándose ampliamente para controlar muchas enfermedades fúngicas y bacterianas de las plantas. Otros ejemplos de sales de cobre inorgánicas que se usan como biocidas son oxiclорuros de cobre (por ejemplo, que se venden como Oxycor®), hidróxidos de cobre (por ejemplo, que se venden como Kocide®, Champ® y Nu-Cop®), óxidos de cobre (por ejemplo, que se venden como Nordox®) y carbonato de amonio y cobre (por ejemplo, que se vende como Copper Count-N® y Kop-R-Spray®). La solubilidad de las sales de cobre varía desde nula (óxido de cobre) hasta relativamente alta (sulfato de cobre). Además de las sales inorgánicas de cobre, las sales inorgánicas de otros metales se conocen por su actividad biocida.

Se sabe poco sobre el modo de acción de los compuestos que contienen metales como biocidas. Generalmente se asume que los iones de cobre pueden entrar en las esporas de los hongos y desnaturalizar las proteínas e inactivar las enzimas. En un estudio publicado se demostró que los fungicidas de cobre matan las esporas de *Venturia inaequalis* al inhibir la respiración mitocondrial (Montag J, Schreiber L, Schönherr J, "Estudio in vitro de la naturaleza de las actividades protectoras del sulfato de cobre, hidróxido de cobre y óxido de cobre contra los conidios de *Venturia inaequalis*", J. Phytopathol 154: 474-481, 2006). Se sabe bien que los iones de cobre móviles, presentes como iones libres o como iones complejos (o quelados), muestran una mayor eficacia por número de moléculas que los compuestos de cobre escasamente solubles o insolubles. El contacto físico entre los compuestos insolubles de cobre y las esporas de los hongos o los microorganismos es esencial para sus efectos biocidas (Montag J, Schreiber L, Schönherr J, "Estudio in vitro de la naturaleza de las actividades protectoras del sulfato de cobre, hidróxido de cobre y óxido de cobre contra los conidios de *Venturia inaequalis*", J. Phytopathol 154: 474-481, 2006). Se sabe bien que sólo una fracción

menor de cada una de las partículas insolubles de metal está implicada en la acción biocida, y que esto proporciona oportunidades para reducir el ingreso cuantitativo de metal sin pérdida de eficacia.

Los iones metálicos o compuestos que contienen iones metálicos pueden incorporarse como constituyentes activos en composiciones que comprenden otros ingredientes activos. Se conocen combinaciones con ácido fosforoso, y/o una sal y/o un éster del mismo. El ácido fosforoso (H_3PO_3) o las sales de ácido fosfórico (fosfitos o fosfonatos) son particularmente eficaces contra patógenos de Oomiceto, tales como Phytophthora, Pythium y mildiú lanoso en varios cultivos. Como se conoce bien en la técnica, el ácido fosforoso y sus sales son distintos del ácido fosfórico (H_3PO_4) y sus sales (fosfatos). Se cree que los fungicidas de ácido fosforoso actúan directamente sobre el patógeno y además estimulan la respuesta de defensa natural de la planta contra el patógeno. La combinación de cobre con fosfito como composición fungicida se describe al menos tan temprano como a finales de los setenta del siglo 20. Por ejemplo, la preparación y aplicación fungicida del fosfito cuproso ($Cu_2HPO_3 \cdot 2H_2O$) se describe en el documento núm. US 4,075,324. El ejemplo 1 del documento núm. US 4,075,324 describe tal composición fungicida como un polvo humectable que contiene además lignosulfato de calcio. Las combinaciones de iones metálicos y fosfito se pueden extender adicionalmente con fungicidas adicionales. Por ejemplo, en el documento núm. WO 2006/128677 se describen composiciones fungicidas que consisten en una sal de cobre(II) de ácido fosforoso y al menos otra sal metálica de ácido fosforoso, combinada con o sin uno o más compuestos fungicidas. Las composiciones fungicidas que comprenden la combinación de fungicidas de cobre con ácido fosforoso y los llamados fungicidas de tipo mandelamida se describen en el documento núm. WO 2006/136551.

En las composiciones fungicidas acuosas que comprenden iones Cu(II) e iones fosfito, estos iones están presentes principalmente como partículas sólidas de fosfito de cobre(II), puesto que la solubilidad del fosfito de cobre(II) en agua es extremadamente baja. Ejemplos de otros iones metálicos que forman precipitados con fosfito en composiciones acuosas incluyen magnesio(II), zinc(II), manganeso(II), níquel(II), aluminio(III) y cobre(I). Por ejemplo, el documento núm. JP 2000/264802 y el documento núm. US 4849219 describen formulaciones que comprenden iones metálicos y fosfito, los cuales están mezclados y triturados o se disuelven en disolventes no acuosos. Debido a esta presencia física de cobre(II) y/o de otros iones metálicos fungicidas como parte de partículas sólidas, se obstaculiza la aplicación homogénea de cobre(II) y/o de los otros iones metálicos sobre el sitio de aplicación previsto, lo cual reduce sustancialmente sus eficacias contra los patógenos. Por lo tanto, será altamente conveniente evitar que el Cu(II) y otros iones metálicos se precipiten con iones fosfito en las composiciones fungicidas acuosas que comprenden iones Cu(II) y/u otros iones metálicos e iones fosfito.

Un método bien conocido para impedir que los iones metálicos se precipiten con otras moléculas es la formación de complejos de los iones metálicos con quelantes. Los quelantes se definen generalmente como compuestos que forman uno o más enlaces de coordinación con un ion metálico central, lo que resulta en anillos heterocíclicos con el ion metálico central como parte del anillo. Ejemplos de quelantes son fosfinas, aminas, difosfinas, diaminas, EDTA, EDDHA, HEDTA, DTPA, citrato, sacarato, gluconato, glucoheptonato y glicina. Con referencia al documento núm. US 5,514,200, el fertilizante que contiene fosfito Nutri-Phite® se recomienda especialmente por su compatibilidad con iones metálicos como el cobre(II), porque contiene ácidos orgánicos quelantes como el citrato que evitan que los iones metálicos como el cobre(II) formen precipitados con fosfito. Además, en la solicitud de patente núm. WO 2002/060248 se describen composiciones biocidas que contienen uno o más iones metálicos, fosfito y uno o más quelantes como el citrato. El documento núm. US 2002/160054 describe una composición para controlar el crecimiento de organismos patógenos que comprende uno o más iones metálicos; uno o más agentes quelantes; y ácido fosforoso. A pesar de que el documento núm. WO 2006/034126 sugiere que el lignosulfonato puede usarse como agente acomplejante, la capacidad de formación de complejos del lignosulfonato es muy baja en el intervalo de pH ácido (ver la Tabla adjunta; Kulik y otros, 1986. J Electroanal Chem 214: 331-342).

Sin embargo, los quelatos solubles de iones metálicos se transportan fácilmente fuera del sitio de aplicación. Generalmente se reconoce que los quelatos solubles de iones metálicos, al igual que los iones metálicos solubles, introducen el riesgo de fitotoxicidad que se debe a la rápida absorción por la planta de estos iones metálicos móviles o movilizables. Además, se sabe que en la práctica agrícola las sales metálicas solubles o los quelatos solubles de iones metálicos se eliminan fácilmente del sitio de aplicación durante períodos húmedos o lluviosos. Debido a esas razones, a menudo se desean los compuestos biocidas insolubles de cobre o los compuestos biocidas insolubles de metal. Por lo tanto, sería muy ventajoso evitar que el Cu(II) y otros iones metálicos en composiciones fungicidas acuosas pasen a formar parte de complejos altamente móviles como quelatos solubles.

El documento núm. EP A 249.566 describe composiciones bactericidas que comprenden una sal metálica de un monoéster de ácido fosforoso. Dichas composiciones bactericidas se usan para tratar plantas que padecen enfermedades bacterianas. Los ejemplos C, E y H describen tal composición bactericida en forma de polvo que contiene además lignosulfonato de calcio o de sodio y opcionalmente una sal metálica, por ejemplo, carbonato de calcio.

El documento núm. US 4,139,616 describe composiciones para controlar enfermedades por hongos, las cuales contienen como material activo una sal metálica de un monoéster de ácido fosforoso. Los ejemplos 1 y 2 describen tales composiciones como polvos humectables que contienen además lignosulfato de calcio.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de agentes protectores de plantas y/o agentes fertilizantes de plantas y un método que impida sustancialmente la formación de precipitados de cobre o fosfito metálico a partir de ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo y las sales metálicas que se disuelven en disolventes acuosos antes y durante su aplicación combinada. Por eso, el método asegura que después de la aplicación, los ingredientes activos se comporten relativamente inmóviles a largo plazo.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a una composición acuosa que comprende un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo, en donde la composición es una solución y en donde la composición tiene un pH de 4.5 a 6. La composición es en particular una composición fungicida o bactericida, o una composición fertilizante vegetal. La presente invención se refiere también a un método para preparar una composición acuosa que comprende un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo, en donde la composición es una solución en donde (a) se mezcla un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo; y (b) se añade agua a la mezcla que se forma en la etapa (a), en donde la composición tiene un pH de 4.5 a 6.

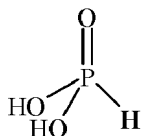
Por último, la presente invención se refiere al uso de una composición acuosa que comprende un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo, para impedir la formación de un precipitado de fosfito metálico en una composición acuosa, en donde la composición es una solución; y en donde la composición tiene un pH entre 4.5 y 6, y el uso de dicha composición como fungicida, como bactericida o como fertilizante vegetal.

Descripción detallada de la invención

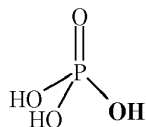
El verbo "comprender" y sus conjugaciones, como se usan en esta descripción y en las reivindicaciones, se utilizan en su sentido no limitante, lo cual significa que los elementos que siguen a la palabra están incluidos, pero los elementos que no se mencionan específicamente no están excluidos. Además, la referencia a un elemento por el artículo indefinido "un" o "una" no excluye la posibilidad de que más de uno de los elementos estén presentes, a menos que el contexto exija claramente que sea uno y solo uno de los elementos. Por lo tanto, el artículo indefinido "un" o "una" usualmente significa "al menos uno".

En esta descripción, los lignosulfonatos (CAS número 8062-15-5) deben entenderse como polímeros aniónicos solubles en agua que se forman como subproductos en el proceso de formación de pasta de sulfito. Los lignosulfonatos generalmente tienen una distribución de peso molecular amplia, típicamente en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 150,000. Los lignosulfonatos pueden comprender diferentes iones metálicos o de amonio como contra cationes de los grupos sulfonato, por ejemplo, calcio (ver www.lignin.org).

En esta descripción, los términos genéricos "fosfito" y "ácido fosforoso, y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo" abarcan al ácido fosforoso y sus formas tautómeras, derivados tales como sales de fosfito, es decir, sales de H_2PO_3^- , HPO_3^{2-} o PO_3^{3-} , o ésteres de ácido fosforoso tales como hidrógeno fosfonato de etilo. Tales derivados pueden ocurrir en diferentes formas polimórfas. El ácido fosforoso tiene la fórmula química:



y por lo tanto es distinto del ácido fosfórico que tiene la fórmula química:



La presente invención proporciona una composición acuosa que comprende un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo, en donde se prefiere que la composición sea una solución y en donde la composición tenga un pH de 4.5 a 6. Se describe adicionalmente un método que impide sustancialmente la formación de un precipitado de fosfito metálico en un disolvente acuoso que comprende una composición que comprende un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo. La composición puede usarse para tratar plantas agrícolas o partes de las mismas y productos agrícolas, por ejemplo, como fungicida, bactericida o fertilizante. Al impedir la formación de un precipitado de fosfito metálico, la composición mejora significativamente la aplicación homogénea de los iones metálicos, lo cual permite un ingreso reducido de iones metálicos sin pérdida de eficacia.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que la formación de precipitado de fosfito metálico en condiciones de pH desde 4.5 hasta 6, en composiciones acuosas de sales metálicas y sales de fosfitos, se evita marcadamente por la presencia de un lignosulfonato. Dicha acción del lignosulfonato es imprevisible y completamente inesperada porque se sabe que la capacidad acomplejante de las ligninas y de los derivados de lignina, como la lignina Kraft, para iones metálicos disminuye con la disminución del pH (Kulik F, Wieber J, Pethica B, Zuman P, "Unión de iones de cobre(II) y Zinc(II) sobre diversas ligninas", J. Electroanal. Chem. 214:331-342, 1986), y que la capacidad acomplejante del lignosulfonato es muy baja en el intervalo de pH ácido. Esto se ilustra mediante la Tabla siguiente, que muestra el porcentaje de iones de cobre (Cu) acomplejados con lignosulfonato (LS) a diferentes pH y diferentes cantidades de Cu por 100 gramos de lignosulfonato (datos derivados de Borregaard LignoTech Ltd).

pH	% de Cu acomplejado		
	11 g Cu/100 g LS	8,5 g Cu/100 g LS	5,4 g Cu/100 g LS
9	100	100	100
7	92	89	82
5	18	15	13
3	10	10	9.5

La baja capacidad de formación de complejos, entre otras características de los lignosulfonatos, hace que un lignosulfonato sea muy adecuado como aditivo para composiciones fungicidas que comprenden iones metálicos y fosfito, ya que la precipitación de los fosfitos metálicos se inhibe y no se forman quelatos altamente móviles.

Los presentes inventores han encontrado que dicha acción del lignosulfonato es en gran medida preventiva, ya que la formación de un precipitado de fosfito metálico es irreversible, es decir, no se puede revertir mediante la adición de un lignosulfonato después, mientras que dicha formación de un precipitado de fosfito metálico puede revertirse fácilmente por la adición posterior de pequeñas cantidades de quelantes como EDTA o citrato. Por lo tanto, es crucial que un lignosulfonato ya forme parte de la composición que comprende la(s) sal(es) metálica(s) y la(s) sal(es) de fosfito antes de mezclar dicha composición con disolvente(s) acuoso(s), o en otras modalidades de la invención, la(s) sal(es) metálica(s) y la(s) sal(es) de fosfito se mezclan con disolventes acuosos que comprenden lignosulfonato.

En una modalidad preferida de la presente invención, la proporción de ion(es) metálico(s) con respecto a lignosulfonato (en peso) en la composición está entre 1:1 (peso/peso) y 1:100 (peso/peso), preferiblemente entre 1:5 (peso/peso) y 1:20 (peso/peso), y la concentración de ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo está entre 0.1 mM y 2000 mM, preferiblemente entre 20 mM y 1500 mM.

Los ejemplos adecuados de sales de fosfito incluyen KH_2PO_3 , K_2HPO_3 , NaH_2PO_3 , Na_2HPO_3 , hidrógeno fosfonato de etilo, ácido fosforoso y mezclas de estos compuestos. Una mezcla de, por ejemplo, KH_2PO_3 y K_2HPO_3 se puede obtener fácilmente al añadir, por ejemplo, KOH o K_2CO_3 para un pH final de 5.0 - 6.0 a una composición de KH_2PO_3 .

Los ejemplos adecuados de compuestos metálicos incluyen carbonato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfatos de cobre, óxidos de cobre, nitrato de cobre, sales de cobre de ácidos grasos y de colofonia, lignosulfonato de cobre, óxido de zinc, sulfato de zinc, lignosulfonato de zinc, sulfato de magnesio, lignosulfonatosulfato de magnesio, sulfato de manganeso, lignosulfonato de manganeso, y mezclas de estos compuestos. Preferiblemente, el compuesto metálico comprende un ion metálico que se selecciona del grupo que consiste en cobre, zinc, magnesio, manganeso y mezclas de los mismos. El ion metálico puede tener diferentes valencias o valencias mixtas. El ion metálico puede estar en una forma compleja.

Los ejemplos adecuados de lignosulfonatos incluyen el lignosulfonato de sodio (por ejemplo, que se vende como Borresperse NA®, Borregaard LignoTech Ltd, Alemania), lignosulfonato de calcio (por ejemplo, que se vende como Borresperse CA®, Borregaard LignoTech Ltd, Alemania) y lignosulfonato de amonio.

La composición puede comprender además uno o más compuestos para formar una composición con un pH entre pH 4.5 y pH 6.0. Ejemplos adecuados de tales compuestos incluyen KOH y K_2CO_3 .

La composición de acuerdo con la invención puede comprender opcionalmente componentes adicionales. En particular, dicha composición puede comprender uno o más surfactantes iónicos o no iónicos, por ejemplo, como dispersor, agente humectante, dispersante o emulsionante. Ejemplos adecuados de tales surfactantes incluyen sales de ácido fenolsulfónico, sales de ácido naftalenosulfónico, policondensados de óxidos de alquileño con alcoholes grasos, con ácidos grasos, con aminas grasas, o con fenoles sustituidos, sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, ésteres de ácidos grasos de polioles, ésteres de alcoholes o fenoles polioxiethylados, y sus derivados que contienen grupos sulfato, sulfonato, fosfato o carboxilato.

La composición de acuerdo con la invención también puede comprender opcionalmente un adhesivo que mejora el pegado del (de los) compuesto(s) bioactivo(s) al sitio de aplicación previsto. Ejemplos adecuados de tales agentes de pegado son productos a base de látex como Prolong® (Holland Fyto BV, Países Bajos), Bond® (Loveland Industries Ltd) y Guard 2000® (Headland Agrochemicals Ltd), productos a base de pinoleno/terpeno como Nu-film® (Hygrotech Saad) y Spray-Fast® (Mandops) y polisacáridos de cadena larga como goma de xantano y goma de guar. La composición de acuerdo con la invención puede contener también opcionalmente uno o más soportes, transportadores o rellenos apropiados para la agricultura. Ejemplos adecuados de tales componentes incluyen arcillas, silicatos, resinas, ceras, disolventes orgánicos y aceites minerales y vegetales o derivados de los mismos. Generalmente, pueden incluirse otros componentes que cumplan los términos de las técnicas de formulación convencionales.

La composición acuosa de acuerdo con la presente invención es una solución que puede usarse para su aplicación por medio de inmersión, vertimiento o, preferiblemente, rociado. Dicha composición acuosa comprende de 0.1 % en peso a 40 % en peso de materia seca, preferiblemente de 0.5 % en peso a 30 % en peso de materia seca, calculada sobre el peso total de la composición acuosa. La composición de acuerdo con la presente invención muestra actividad sistémica, preventiva y curativa para proteger a las plantas contra patógenos de plantas. De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, dicha composición puede usarse para proporcionar nutrientes a las plantas. La presente composición se puede aplicar a las semillas, a los frutos, a las flores o a los tallos de la planta, al follaje de la planta, a cortes de los tallos, a la planta completa o a las raíces de la planta o al suelo o sustrato en el cual la planta está creciendo o en el cual está destinada a crecer.

Las enfermedades de las plantas que se pueden controlar por fungicidas a base de cobre, zinc o manganeso son muchas y bien conocidas por la persona entrenada en la técnica de protección de cultivos. Entre los ejemplos se encuentran la costra en la manzana (*Venturia inaequalis*), el fuego bacteriano (*Erwinia amylovora*), la podredumbre de *Phytophthora* en el cacao (*Phytophthora megakarya* y *Phytophthora palmivora*), el óxido en el trigo (especies de *Puccinia*), el añublo del arroz (*Piricularia oryzae*) la mancha parda en la hierba de césped (especies de *Rhizoctonia* y *Helminthosporium*), moho gris (*Botrytis*) en muchas especies vegetales, como por ejemplo fresa, papa y vid, mildiú lanoso y polvoroso (oídio) en vid (*Plasmopara viticola* y *Uncinula necator*), Sigatoka negra en banano (*Mycosphaerella fijiensis*) y el tizón tardío en la papa (*Phytophthora infestans*).

Los siguientes ejemplos se dan con fines puramente ilustrativos y con los propósitos no limitantes de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

El precipitado de fosfito de cobre se formó al combinar 0.6 g/l de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y 14.4 g/l de KH_2PO_3 en presencia de 1 g/l de K_2CO_3 para asegurar pH 5.5 en agua desmineralizada. Este precipitado desapareció inmediatamente después de la adición del agente quelante EDTA disódico (concentración final de 10 mM). Lo mismo se observó después de la adición del agente quelante citrato trisódico (concentración final de 10 mM). Sin embargo, la adición de 6 g/l de lignosulfonato de sodio no revirtió la formación de este precipitado, ni siquiera después de 48 horas de agitación. Este ejemplo muestra que la capacidad de formación de complejos del lignosulfonato de sodio a pH 5.5 es muy baja.

Ejemplo 2

Se unieron 6 g de lignosulfonato de sodio, 0.6 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 14.4 g de KH_2PO_3 y 1 g de K_2CO_3 y después se mezclaron con agua desmineralizada hasta un volumen total de 1 litro, lo cual inmediatamente dio como resultado una solución transparente de pH 5.5. Este ejemplo muestra que la presencia de lignosulfonato de sodio impide la formación de precipitado de fosfito de cobre a pH 5.5.

Ejemplo 3

Se disolvieron 6 g de lignosulfonato de sodio en 1 litro de agua desmineralizada. Posteriormente, una mezcla de 0.6 g de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 14.4 g de KH_2PO_3 y 1 g de K_2CO_3 se añadió y se mezcló, lo cual inmediatamente dio como resultado una solución transparente de pH 5.5. Este ejemplo muestra que la presencia de lignosulfonato de sodio impide la formación de precipitado de fosfito de cobre a pH 5.5.

Ejemplo 4

Se prepararon soluciones de: (a) sulfato de cobre 6 mM ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), (b) sulfato de zinc 6 mM ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 6 g/l de lignosulfonato de sodio, (d) ácido cítrico 10 mM, (e) dihidrogenofosfito potásico 120 mM (KH_2PO_3), (f) dihidrogenofosfato potásico 120 mM (KH_2PO_4). Las soluciones se mezclaron de acuerdo con la Tabla 1 y se añadió 1 g/l de K_2CO_3 para obtener un pH de 5.5. Los resultados muestran que el lignosulfonato de sodio puede impedir la formación de precipitados de sulfato de cobre y sulfato de zinc con dihidrogenofosfito de potasio, pero no con dihidrogenofosfato de potasio. El ácido cítrico, por el contrario, impidió la formación de precipitados de sulfato de cobre y sulfato de zinc tanto

con dihidrogenofosfito de potasio como con dihidrogenofosfato de potasio. Este ejemplo muestra que la capacidad del lignosulfonato para impedir precipitados depende de la presencia de fosfito, lo que no es el caso de un quelante verdadero como el ácido cítrico. La Tabla 1 muestra el efecto del lignosulfonato de sodio y el ácido cítrico sobre la formación de precipitados por mezclas de $\text{CuSO}_4\text{KH}_2\text{PO}_3$ o KH_2PO_4 y ZnSO_4 , KH_2PO_3 o KH_2PO_4 a pH 5

Tabla 1

Mezcla	Precipitación
Lignosulfonato - CuSO_4 - fosfito	-
Lignosulfonato - ZnSO_4 - fosfito	-
Lignosulfonato - CuSO_4 - fosfato	+
Lignosulfonato - ZnSO_4 - fosfato	+
Ácido cítrico - CuSO_4 - fosfito	-
Ácido cítrico - ZnSO_4 - fosfito	-
Ácido cítrico - CuSO_4 - fosfato	-
Ácido cítrico - ZnSO_4 - fosfato	-

Ejemplo 5

Uso de la Composición 1 contra la Sigatoka Negra del Banano, causada por el hongo *Mycosphaerella fijiensis*

Materiales y métodos:

Materiales

Tabla 2: Composición 1

Compuesto	g/l
Lignosulfonato de sodio	143
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	7.5
ZnSO_4	11.3
KH_2PO_3	180
K_2CO_3	30
pH	5.5

Tabla 3: Tratamientos fungicidas y dosis de fungicidas que se aplicaron en el experimento

Fungicida	Dosis del ingrediente activo (expresada por rociado por hectárea)	
Nombre de la marca	Ingrediente activo	
Composición 1	Cobre (Cu^{2+})	52 g
	Zinc (Zn^{2+})	57 g
	Fosfito (H_2PO_3^-)	1215 g
Pencozeb 75	Mancozeb	1500 g
Bravo 720	Clorotalonil	720 g
Baycor 300	Bitertanol	150 g
Control	-	0

Tabla 4: Preparación de mezclas de rociado para el experimento (dosificación expresada por rociado por hectárea).

	Composición 1	Pencozeb 75	Bravo 720	Baycor 300
Aceite	7.5 l	7.5 l	0	7.5 l
Emulsionante	75 ml	75 ml	0	75 ml
Producto	12.4 l	2 kg	1.0 l	300 ml
Agua	0	10.5 l	19.0 l	12.1 l
Total	20 l	20 l	20 l	20 l

Métodos

El experimento se llevó a cabo en Ekona, Camerún. El diseño experimental fue un diseño de bloques completos al azar con 5 tratamientos en 3 repeticiones. Cada parcela contenía 30 pseudotallos de banano. Los tratamientos fueron la Composición 1 (ver Tabla 2), tres fungicidas comercialmente disponibles Pencozeb 75, Bravo 720 y Baycor 300 con los respectivos ingredientes activos mancozeb, clorotalonil y bitertanol y un control no tratado. Los fungicidas comercialmente disponibles se aplicaron a una velocidad normal en la práctica (ver Tabla 3).

Los rociados se prepararon mediante la mezcla de los productos en aceite de banano en aerosol (Banole) y emulsionante (Triton X100) para la Composición 1, Pencozeb y Baycor o mediante la mezcla con agua para Bravo. Cada producto se aplicó en dosis de 20 l/rociado/hectárea, mediante el uso de un rociador manual de mochila y un soplador de niebla con motor de mochila. Las mezclas de rociado exactas para cada producto se muestran en la Tabla 4. El volumen de rociado y el modo de aplicación de cada fungicida comercial reflejan la práctica en las principales plantaciones industriales de banano en Camerún.

Las parcelas se rociaron con un intervalo de 8-12 días, en dependencia de las condiciones meteorológicas. La primera aplicación fue el 7 de julio de 2007 y la última aplicación fue el 23 de noviembre de 2007. Debido a las fuertes lluvias no se aplicaron rociados entre el 27 de julio de 2007 y el 24 de septiembre de 2007. La clasificación de la enfermedad se realizó semanalmente durante los períodos de tratamiento, mediante el uso de la clasificación del Estado de Evolución.

Conclusión

Los resultados muestran que la Composición 1 tiene una actividad superior a la de los fungicidas comerciales probados. Inmediatamente después del reinicio de las aplicaciones, el índice de enfermedad fue claramente menor para las parcelas tratadas con la Composición 1, lo que indica una resistencia superior a la lluvia, o un efecto sistémico que dura varias semanas o una combinación de ambas posibilidades.

Ejemplo 6

El control del mildiú (*Plasmopara viticola*) en vides jóvenes en el invernadero por la Composición 2 y la Composición 3

Materiales

Tabla 5: Composición 2

Compuesto	g/l
Lignosulfonato de sodio	6.0
Cu(OH) ₂	0.64
KH ₂ PO ₃	14.4
K ₂ CO ₃	1.0
Surfactante	1.5
pH	5.5

Tabla 6: Composición 3

Compuesto	g/l
Lignosulfonato de sodio	6.0
ZnSO ₄	0.10
MnSO ₄	0.88
KH ₂ PO ₃	14.4
K ₂ CO ₃	1.0
Surfactante	1.5
pH	5.5

Métodos

El ensayo se realizó con plantas jóvenes de un cultivar de vid Merlot en invernadero. Los tratamientos fueron: Composición 2, Composición 3, suspensión de hidróxido de cobre (fungicida comercial: Champ Flo) y un control no tratado. Cada tratamiento tenía 10 plantas replicadas. El diseño experimental fue un diseño completamente al azar. La aplicación de los tratamientos se realizó con un rociador manual. Los productos se aplicaron hasta que los líquidos comenzaron a correr de las hojas. La composición de las Composiciones 2 y 3 se da en las Tablas 4 y 5. La solución de Champ Flo se preparó a una concentración de 4.3 g/l.

El tratamiento de las plantas con los fungicidas se realizó en la etapa de crecimiento de 6-7 hojas por planta.

La inoculación de la planta con el patógeno *Plasmopara viticola* se realizó 10 días después del tratamiento con los fungicidas. La cepa patógena se tomó de una infestación natural de vid en esos mismos días. Se preparó una suspensión de esporas en agua a la concentración de 20,000-30,000 esporas/ml. La solución se roció en la parte inferior de cada hoja. Después de la inoculación las plantas se envolvieron en plástico durante 12 horas para crear las condiciones óptimas para la infección.

Quince días después de la infección se evaluaron las plantas y se estimó el área de esporulación del hongo en la hoja como porcentaje del área total de la hoja.

Los datos se transformaron con el seno inverso y se analizaron con el Análisis de Varianza y la prueba de Newman-Keul.

Los resultados del experimento se muestran en la Tabla 7. La Tabla 7 muestra el efecto de diferentes tratamientos en el área foliar cubierta por esporulación de *Plasmopara viticola* 15 días después de la inoculación con el hongo a plantas jóvenes de vid.

Tabla 7

Tratamiento	% del área foliar cubierta con hongo esporulante	Significación ¹
Champ Flo	0.0	a
Composición 2	1.4	a
Composición 3	0.8	a
Control no tratado	65.3	b
¹ Las medias con letras diferentes son significativamente diferentes (p<0.05 en la prueba de Newman-Keul)		

Conclusión

Tanto la Composición 2 como la Composición 3 suprimen eficazmente el desarrollo del hongo del mildiú *Plasmopara viticola* sobre plantas jóvenes de vid en prueba de invernadero. La eficacia de ambas composiciones no es significativamente diferente del producto comercial de hidróxido de cobre Champ Flo, que contiene una concentración 5.7 veces mayor de hidróxido de cobre que la composición 2.

Ejemplo 7

Control del mildiú polvoroso (*Uncinula necator*) en vides jóvenes en invernadero por la Composición 2 y la Composición 3

Métodos

El ensayo se realizó con plantas jóvenes (etapa de crecimiento: 6-7 hojas) de un cultivar de vid Merlot en invernadero. Los tratamientos fueron: Composición 2, Composición 3, y un control no tratado. Cada tratamiento tenía 4 plantas replicadas. El diseño experimental fue un diseño completamente al azar. La aplicación de los tratamientos se realizó con un rociador manual. Los productos se aplicaron hasta que los líquidos comenzaron a correr de las hojas. La composición de las Composiciones 2 y 3 se da en las Tablas 5 y 6 (ver Ejemplo 6). Los tratamientos se aplicaron 7, 14, 24 y 34 días después del inicio del experimento.

La inoculación de la planta con el patógeno *Uncinula necator* se realizó al comienzo del experimento. Se preparó una suspensión de esporas en agua a la concentración de 20,000-30,000 esporas/ml. La solución se roció sobre cada hoja. Después de la inoculación las plantas se envolvieron en plástico durante 12 horas para crear las condiciones óptimas para la infección.

Cuarenta y cuatro días después de la infección se evaluaron las plantas y se estimó el área de infestación del hongo en la hoja como porcentaje del área total de la hoja.

Los datos se transformaron con el seno inverso y se analizaron con el Análisis de Varianza y la prueba de Newman-Keul.

Los resultados del experimento se muestran en la Tabla 8. La Tabla 8 muestra el efecto de diferentes tratamientos sobre el área foliar cubierta por *Uncinula necator* 15 días después de la inoculación con el hongo en plantas jóvenes de vid.

Tabla 8

Tratamiento	% del área foliar cubierta con mildiú polvoroso	Significación ¹
Composición 1	0.0	a
Composición 2	0.0	a
Control no tratado	61.4	c
¹ Las medias con diferentes letras son significativamente diferentes (p<0.05 en la prueba de Newman-Keul)		

Conclusión

La Composición 2 y la Composición 3 controlaron eficazmente el mildiú polvoroso causado por *Uncinula necator* durante el período de 40 días del ensayo. No se encontró ninguna indicación de infección con mildiú polvoroso en las plantas.

Ejemplo 8

Control del tizón tardío (*Phytophthora infestans*) sobre la papa por la Composición 2

Método

La localización del ensayo fue en Ravenstein, Países Bajos.

El tamaño de la parcela fue de 5 m x 3.75 m con una parcela neta para evaluaciones de 4 m x 2.25 m. La separación entre las hileras fue de 0.75 m. La variedad de papa era Bintje. La fecha de siembra fue el 5 de mayo de 2007.

El experimento se estableció como un diseño de bloques al azar en dos repeticiones con tres tratamientos: La composición 2 (ver la Tabla 5 en el ejemplo 6) y los fungicidas comercialmente disponibles Shirlan (ingrediente activo: Fluazinam) y Dithane NewTec (ingrediente activo Mancozeb).

Las parcelas estaban flanqueadas por dos hileras de papas no tratadas que servían como fuente de inóculo.

Los productos se aplicaron seis veces, precedidos por tres aplicaciones con 2.0-2.25 kg/ha de Dithane NewTec que se aplicó de igual manera durante todo el ensayo. La primera aplicación del ensayo se llevó a cabo cuando se hicieron

visibles los primeros brotes de inflorescencia. Las cinco aplicaciones siguientes se llevaron a cabo con un intervalo de 5-7 días. El equipo que se usó para llevar a cabo las aplicaciones fue un rociador de aire comprimido montado en un tractor con un brazo de 3.75 m que llevaba boquillas planas de ventilador de tipo XR11003VS.

- 5 Se diluyó Shirlan (dosis 0.4 l/ha/rociado) y Dithane NewTec (dosis 2.25 kg/ha/rociado) con agua hasta un volumen equivalente a 300 l/ha, antes del rociado. La composición 2 se roció a 300 l/ha/rociado.

El progreso de la enfermedad que produce *Phytophthora infestans* se evaluó una o dos veces por semana. El porcentaje de área foliar de las plantas de patata infectadas con *Phytophthora infestans* se estimó visualmente.

- 10 Los datos se analizaron con Análisis de Varianza y la prueba de Newman-Keul.

Resultados

- 15 Los datos que muestran el progreso de las curvas de enfermedad para los tres tratamientos se muestran en la Tabla 9. La Tabla 9 muestra el efecto de los tratamientos fungicidas sobre el progreso del tizón tardío (*Phytophthora infestans*) en la papa. Los datos son el porcentaje de la superficie de la hoja dañada por el tizón tardío. Para los ingredientes de la Composición 2, ver la Tabla 5, en el Ejemplo 5.

- 20 Tabla 9

Fecha	02-jul	05-jul	09-jul	12-jul	16-jul	19-jul	23-jul	27-jul
shirlan	4	6.5	16.5	23.5	37.5	60	65	60
ditiano								
NewTec	1.5	5	9	22.5	47.5	67.5	75	80
Composición 2	0.75	0.5	2.5	4	6.5	7.5	12.5	17.5

- 25
- 30 El análisis estadístico muestra que el progreso de la enfermedad en las parcelas tratadas con Composición 2 es significativamente más lento que para las parcelas tratadas con Shirlan y Dithane NewTec ($p < 0.05$, prueba de Newman Keul). El progreso de la enfermedad en las parcelas tratadas con Shirlan y Dithane NewTec no fue significativamente diferente ($p = 0.35$, prueba de Newman-Keul).
- 35

Conclusión

- 40 La composición 2 es un fungicida eficaz contra el tizón tardío (*Phytophthora infestans*) en la papa. La Composición 2 proporcionó una protección significativamente mejor contra la infección de la hoja que los fungicidas disponibles comercialmente Shirlan y Dithane NewTec.

Reivindicaciones

- 5 1. Composición acuosa que comprende un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo, en donde la composición es una solución, y en donde la composición tiene un pH de 4.5 a 6.
- 10 2. Composición acuosa fungicida o bactericida que comprende un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo, en donde la composición es una solución y en donde la composición tiene un pH de 4.5 a 6.
3. Composición acuosa fertilizante que comprende un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo, en donde la composición es una solución y en donde la composición tiene un pH de 4.5 a 6.
- 15 4. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la composición comprende desde 0.1 % en peso hasta 40 % en peso de materia seca, calculada sobre el peso total de la composición acuosa.
- 20 5. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la relación del ion metálico o los iones metálicos con respecto al lignosulfonato está entre 1:1 (peso/peso) y 1:100 (peso/peso).
- 25 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la relación del ion metálico o los iones metálicos con respecto al lignosulfonato está entre 1:5 (peso/peso) y 1:100 (peso/peso).
7. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la concentración del ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo está entre 0.1 mM y 2000 mM.
- 30 8. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el compuesto metálico comprende un ion metálico que se selecciona del grupo que consiste en cobre, zinc, manganeso, níquel, magnesio y mezclas de los mismos.
- 35 9. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el lignosulfonato se selecciona del grupo que consiste en lignosulfonato de sodio, lignosulfonato de calcio, lignosulfonato de amonio, lignosulfonato de manganeso, lignosulfonato de cobre, lignosulfonato de zinc y mezclas de los mismos.
- 40 10. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la composición comprende un surfactante.
11. Método para la preparación de una composición acuosa que comprende un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo, en donde la composición es una solución y en donde:
(a) se mezclan un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo; y
(b) se añade agua a la mezcla que se forma en la etapa (a), en donde la composición tiene un pH de 4.5 a 6.
- 45 12. Uso de una composición acuosa que comprende un compuesto metálico, un lignosulfonato y ácido fosforoso y/o una sal y/o un hidrato y/o un éster del mismo como fungicida, bactericida y/o fertilizante vegetal, en donde la composición tiene un pH de 4.5 a 6.
- 50 13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la composición es la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
- 55 14. Uso de lignosulfonato en una composición acuosa que comprende una sal metálica y una sal de fosfito con el fin de impedir la formación de un precipitado de fosfito metálico; en donde la composición es una solución; y en donde la composición tiene un pH entre 4.5 y 6.