

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 553**

51 Int. Cl.:

A01N 59/26 (2006.01)
A01N 31/16 (2006.01)
A01N 65/00 (2009.01)
A01P 3/00 (2006.01)
A23B 7/154 (2006.01)
A23B 7/157 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2011 PCT/EP2011/070912**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012 WO12069576**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2011 E 11793714 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2642858**

54 Título: **Nuevo procedimiento de tratamiento de productos vegetales precosecha o poscosecha con ácido fosfónico y un aceite esencial**

30 Prioridad:

24.11.2010 FR 1059693

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

25.11.2019

73 Titular/es:

**XEDA INTERNATIONAL (100.0%)
Zone Artisanale la Crau Route Nationale 7
13670 Saint Andiol, FR**

72 Inventor/es:

SARDO, ALBERTO

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 732 553 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

Nuevo procedimiento de tratamiento de productos vegetales precosecha o poscosecha con ácido fosfónico y un aceite esencial

5

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de productos vegetales precosecha o poscosecha. Es importante que las frutas y verduras no pierdan su calidad organoléptica y conserven un aspecto atractivo al comercializarse para un consumo rápido. Los fenómenos susceptibles de alterar el aspecto y el sabor de frutas y verduras son en concreto la proliferación de hongos y de bacterias en su superficie, que pueden aparecer durante el cultivo y/o la poscosecha. Estos deterioros son aún más rápidos en las microlesiones y los cortes que aparecen en la piel durante el almacenamiento durante periodos relativamente largos antes de ser comercializados, o durante la manipulación de las frutas y verduras. Otro fenómeno susceptible de dañar las plantas cultivadas, las frutas y verduras es el fenómeno de la quemadura que se manifiesta por un ennegrecimiento de la piel de las frutas y de las verduras afectadas.

15

[0002] El ácido fosfónico ($\text{H-PO}_3\text{H}_2$) (AP) también se denomina ácido fosforoso (H_3PO_3). La actividad del AP se conoce sobre todo sobre los mildius (ficomicetos). En cambio, en cuanto a los ascomicetos y los hongos imperfectos parásitos de frutas y verduras (*Fusarium spp.*, *Botrytis sp.*, *Phlyctema sp.*, *Penicillium spp.*, etc.) el AP tiene poca eficacia. Sin embargo, se han hecho intentos de aplicar el AP en la poscosecha. Efectivamente, los límites máximos de residuo autorizados (LMR) (expresados en AP) después del tratamiento en varios cultivos se encuentran entre 25 y 50 ppm: por tanto se podría utilizar en la poscosecha con dosis relativamente elevadas. A modo de comparación, la LMR de pirimetanil para los mismos cultivos se encuentra entre 5 y 10 ppm. Por desgracia, a temperatura ambiente, en concreto sobre los *Penicilliums*, la actividad es muy débil, incluso a dosis de tratamiento cercanas a 10 000 ppm, en concreto en el caso de los *Penicilliums* de naranjas.

25

[0003] Se sabe que el aumento de la temperatura de la solución de tratamiento aumenta de manera importante los rendimientos de los diferentes fungicidas, sobre todo cuando las temperaturas superan los 40 °C. Así, en las solicitudes EP 1 941 802 y EP 1 952 694 se describe un nuevo procedimiento de tratamiento de frutas y verduras mediante ácido fosfónico y eugenol, mediante aplicación de esta combinación a temperatura comprendida entre 30 ° y 60 °C. Sin embargo, esta aplicación es poco fácil de realizar a temperatura elevada, conlleva limitaciones, y debe realizarse y generalmente se realiza mediante inmersión y es poco apropiada para el rociado. De hecho, este tratamiento es poco conveniente para las plantaciones. El documento EP 1 941 802 solo describe la actividad sobre *Penicillium* y no informa de ningún resultado sobre la actividad del procedimiento a temperatura ambiente.

35

[0004] En la práctica, se ha demostrado que el ácido fosfónico y el eugenol ejercen una actividad generalmente en caliente en un amplio espectro pero de baja intensidad que se considera insuficiente en la práctica cotidiana.

[0005] Por tanto, es deseable poner a disposición un nuevo procedimiento de tratamiento de cultivos, frutos y verduras, a temperatura ambiente.

40

[0006] Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de productos vegetales precosecha o poscosecha que comprende la aplicación de una composición que comprende:

- una forma al menos parcialmente salificada del ácido fosfónico, y

45

- un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, elegido entre el aceite de clavo, y a título de agentes terpénicos, el eugenol y/o sus mezclas, tal que dicha composición comprende entre un 1 % y un 20 % en peso/volumen de eugenol o de aceite de clavo, a temperatura ambiente.

50

[0007] La forma al menos parcialmente salificada del ácido fosfónico puede ser un monofosfito (una molécula de fosfito $\text{H-PO}_3\text{H}^-$), un difosfito (H-PO_3^{2-}) o un sesquifosfito ($\text{H-PO}_3\text{H}_{0,5}^{15-}$) con un catión de un metal, como un metal alcalino (Na^+ o K^+) o alcalinotérreo (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Así, la sal de ácido fosfónico adaptada al procedimiento según la invención responde a la fórmula general:



55

donde:

M representa un átomo de metal, en concreto un metal alcalino o alcalinotérreo, o un grupo amonio o un grupo amino, x está comprendida entre 1 y 2,8, en concreto comprendida entre 1 y 2,5, particularmente entre 1,3 y 1,7; y está comprendida entre 0,2 y 2, en concreto comprendida entre 0,5 y 2, particularmente entre 1,3 y 1,7 y $x+y=3$.

60

[0008] Se prefiere en concreto la sal $\text{H}_{1,5}\text{M}_{1,5}\text{PO}_3$ donde M=potasio por ejemplo.

[0009] Se prefieren en concreto las sales de metal alcalino o alcalinotérreas y particularmente las sales de potasio de ácido fosfónico y particularmente el sesquifosfito de potasio.

5 **[0010]** La sal de ácido fosfónico puede prepararse previamente o formarse *in situ* dentro de la composición tratante. Generalmente se prepara o se forma por reacción entre el ácido fosfónico y la base correspondiente, tal como KOH, por ejemplo, y la cantidad de base se adapta a la sal deseada.

10 **[0011]** En lo anterior y en adelante, las expresiones «forma al menos parcialmente salificada del ácido fosfónico» y «sal de ácido fosfónico» podrán utilizarse de manera intercambiable y hacen referencia a la sal previamente preparada o a la sal formada *in situ*.

15 **[0012]** El tratamiento según la invención está particularmente adaptado al tratamiento fungicida y/o bactericida. Conviene más particularmente contra los hongos *Phytophthora*, *Monilia*, *Penicillium sp*, *Geotrichum sp*, *Rhizoctonia*, *Helminthosporium*, *Colletotrichum*, y en concreto *Geotrichum candidum*, *Rhizoctonia*, *Helminthosporium solani* y *Colletotrichum gloeosporioides*.

20 **[0013]** La expresión «productos vegetales precosecha o poscosecha» se refiere a los cultivos, así como a las frutas y verduras en la mata o cosechadas.

25 **[0014]** El tratamiento puede hacerse en la plantación o en la poscosecha, utilizando métodos conocidos. Así, la aplicación de la composición tratante puede realizarse con cualquier medio conocido en sí, en concreto por rociado de los productos vegetales o poscosecha o por inmersión mantenida de las frutas o verduras en la solución de tratamiento.

[0015] Las frutas y verduras también pueden tratarse cuando están almacenadas en cajas o palés, o incluso fuera de la caja o del palé, antes de su comercialización, como es el caso de las naranjas, por ejemplo.

30 **[0016]** Más preferiblemente, cuando las frutas y verduras en cajas o palés se tratan por inmersión, la composición tratante puede aplicarse mediante un dispositivo tal como el que se describe en la solicitud FR 01 096 27, o EP 1 941 802. Estos dispositivos son particularmente ventajosos porque permiten la aplicación homogénea de la solución en las frutas y verduras almacenadas en palés o en cajas.

35 **[0017]** Sin embargo, el tratamiento está adaptado más particularmente a la plantación, por rociado a temperatura ambiente.

[0018] La cantidad de producto aplicado depende generalmente de la cantidad de productos vegetales precosecha o poscosecha que haya que tratar, así como de las condiciones de almacenamiento y del grado de madurez de las frutas y verduras almacenadas y/o deseadas.

40 **[0019]** Generalmente, las dosis de aplicación del aceite esencial o de uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene y/o de sus mezclas, están comprendidas entre 300 y 4500 ppm, en concreto entre 500 y 1000 ppm. Las dosis de aplicación de sal de potasio del ácido fosfónico están comprendidas generalmente entre 1000 y 20 000 ppm, en concreto entre 1000 y 15 000 ppm.

45 **[0020]** El procedimiento según la invención comprende la aplicación de dicha composición, mezcla que comprende el aceite de clavo o eugenol y/o sus mezclas, y de la sal del ácido fosfónico.

50 **[0021]** En ese caso, el procedimiento puede comprender asimismo la etapa preliminar de preparación de dicha mezcla, que comprende la adición de una composición que comprende un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas, por un lado, a una composición que comprende una sal de ácido fosfónico por otro lado.

55 **[0022]** Esta etapa puede realizarse mediante la mezcla de las dos composiciones en agua, eventualmente en presencia de emulsionante, después por neutralización por adición lenta de la cantidad de base necesaria para la obtención de la sal y/o pH deseado.

60 **[0023]** Dicha mezcla puede comprender asimismo uno o varios solventes orgánicos como alcoholes y/o uno o varios emulsionantes tal como Tween 80.

[0024] Generalmente, la composición que comprende la sal de ácido fosfónico es una solución acuosa de la sal de fosfito deseada o una solución acuosa que comprende el ácido fosfónico y la base deseada con la concentración necesaria. Así, se puede citar una solución acuosa concentrada de sesquifosfito de potasio de 750g/l.

65 **[0025]** La composición que comprende el ácido fosfónico se utiliza generalmente a una concentración

comprendida entre el 0,1 % y el 1 % volúmenes, es decir, entre 0,1 litros y 1 litro de composición por 100 litros de agua.

[0026] La composición que comprende un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas, puede comprender, además del aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas, uno o varios emulsionantes no iónicos, lecitina y aceite de soja.

[0027] Así, se puede citar la composición Bioxeda®, comercializada por Xeda; que comprende generalmente (porcentaje en peso):

10 - aceite de clavo: 20 %

- emulsionante no iónico: 18 %

- lecitina hidrolizada: 27 %

15

- aceite de soja: 35 %

[0028] La composición que comprende un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas, se utiliza generalmente con una concentración comprendida entre el 0,1 % y el 1 % peso/volumen, es decir, entre 0,1 kg y 1 kg de composición por 100 litros de agua; generalmente entre el 0,3 % y el 0,7 % peso/volumen.

[0029] En general, se aplican entre 3000 y 10 000 litros de composición tratante así reconstituida con las concentraciones indicadas anteriormente para 100-300 toneladas de frutas o verduras que haya que tratar poscosecha y entre 500 y 1000 litros/hectárea en la plantación.

25

[0030] Sin querer atarse a la teoría, parece que la actividad sinérgica de la sal de ácido fosfónico y del aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o de sus mezclas puede ejercerse mediante una acción inmediata que controla cualquier desarrollo de hongos, y/o por el efecto de salificación parcial del ácido fosfónico y por ejemplo por el eugenol, que conduce a la formación de una sal mixta fosfito/eugenato de potasio que, al actuar como una solución amortiguadora, ralentizaría la evaporación rápida del producto volátil (el eugenol) y garantizaría así la presencia prolongada de dos materias activas en la base vegetal.

30

[0031] El efecto sinérgico potencial de la mezcla puede vincularse así a la limitación de la evaporación del aceite esencial o de uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o de sus mezclas, permitiendo así la presencia constante en el tiempo de esta materia activa sobre el vegetal tratado.

35

[0032] El procedimiento según la invención permite el tratamiento de productos alimenticios sin dejar residuos de productos orgánicos de síntesis. Presenta un muy amplio espectro de actividad fungicida y/o bactericida. Permite asimismo controlar la pudrición en frío con concentraciones bastante bajas, garantizando niveles de residuos muy inferiores a los límites autorizados para los distintos cultivos. Así, las concentraciones de ácido fosfónico utilizadas por el procedimiento según la invención permiten obtener residuos hasta aproximadamente diez veces por debajo de los límites autorizados.

40

[0033] La combinación de las dos materias activas no da lugar a cepas de hongos resistentes. Además, el procedimiento según la invención presenta un riesgo muy bajo de contaminación ambiental, ya que el ácido fosfónico se transforma en fosfato y el eugenol se evapora en la atmósfera.

45

[0034] El procedimiento según la invención también puede comprender la aplicación de uno o varios productos fitosanitarios diferentes, como fungicidas, acaricidas, insecticidas o herbicidas.

50

[0035] Según otro aspecto, la presente invención se refiere asimismo a las composiciones adaptadas al procedimiento según la invención.

[0036] Así, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden ácido fosfónico en una forma salificada al menos parcialmente, un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas, y un emulsionante no iónico, lecitina, aceite de soja, una base mineral, una base orgánica, agua, uno o varios solventes orgánicos y/o uno o varios emulsionantes, de forma que el aceite esencial se elige entre el aceite de clavo, y los agentes terpénicos son el eugenol, de forma que dicha composición comprende entre el 1 % y el 20 % en peso/volumen o aceite de clavo.

60

[0037] La sal de ácido fosfónico puede prepararse previamente o formarse *in situ* dentro de la composición tratante por reacción entre el ácido fosfónico y la base correspondiente, tal como KOH por ejemplo, la cantidad de base se adapta a la sal deseada.

[0038] La presente invención se refiere por tanto también a una composición que comprende ácido fosfónico

65

en una forma salificada al menos parcialmente, un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas, y un emulsionante no iónico, lecitina, aceite de soja, una base mineral, una base orgánica, agua, uno o varios solventes orgánicos y/o uno o varios emulsionantes, de forma que el aceite esencial se elige entre el aceite de clavo, y los agentes terpénicos son el eugenol, de forma que dicha composición comprende entre el 1 % y el 20 % en peso/volumen o aceite de clavo.

[0039] De manera inesperada, las composiciones según la invención son lípidas y estables en el tiempo.

[0040] Las combinaciones según la invención presentan una temperatura comprendida entre 0 °C y 30 °C.

[0041] Así, las composiciones comprenden generalmente:

- entre el 10 % y el 60 % en peso/volumen de sal de ácido fosfónico,

15 - entre el 1 % y el 20 % en peso/volumen de un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene y/o sus mezclas

- en agua.

20 **[0042]** Más particularmente:

- entre el 10 % y el 20 % en peso/volumen de ácido fosfónico, entre el 3 % y el 10 % en peso/volumen de un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas y entre el 10 % y el 20 % en peso/volumen de base.

25

[0043] Las composiciones según la invención también pueden comprender un emulsionante no iónico, lecitina, aceite de soja, una o varias bases de agua, uno o varios solventes orgánicos tal como los alcoholes y/o uno o varios emulsionantes como Tween 80.

30 **[0044]** Las composiciones según la invención pueden prepararse por mezcla de una solución concentrada de sesquifosfito de potasio de 750 g/l y de una composición que comprende (% en peso):

- aceite esencial: 20 %

35 - emulsionante no iónico: 18 %

- lecitina hidrolizada: 27 %

- aceite de soja: 35 %

40

[0045] Las composiciones según la invención pueden prepararse según el método descrito anteriormente para la etapa preliminar del procedimiento según la invención.

45 **[0046]** Generalmente, el pH de las composiciones según la invención está comprendido entre 5 y 8, particularmente entre 6,2 y 7,4 et y más ventajosamente entre 6,5 y 7.

50 **[0047]** Más particularmente, la presente invención se refiere por tanto también a una composición que comprende una sal de ácido fosfónico, parcial o totalmente salificada, mezclada con un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas no salificadas, en solución acuosa, donde dicha composición presenta un pH comprendido entre 5 y 8.

[0048] Se considera que un pH más elevado conduciría a la pérdida excesiva de volatilidad del eugenol cuya actividad parcialmente por los vapores, así como a un fenómeno de fitotoxicidad.

55 **[0049]** Un pH inferior produciría una evaporación rápida del terpeno con pérdida de actividad de la mezcla.

[0050] Los ejemplos siguientes se dan a título ilustrativo y no limitativo de la presente invención.

Ejemplos

60

Ejemplo 1: Actividad de combinaciones de ácido fosfónico y de aceites esenciales (o sus ingredientes terpénicos) a temperatura ambiente.

65 **[0051]** La eficacia de las combinaciones de aceites esenciales y de sal de potasio de ácido fosfónico (sesquifosfito de potasio) para reducir la viabilidad de enfermedades fungicidas en patatas durante el almacenamiento

se midió de la siguiente manera: se cosecharon los tubérculos. Se seleccionaron 500 tubérculos para someterlos a una infección media de *rhizoctonia* (variedad Nicola Bio); *Helminthosporium solani* (variedad Vivaldi convencional). Se incubaron los tubérculos a 15° durante 45 días para permitir el desarrollo de los síntomas. Se trataron 50 tubérculos (6 a 8 kg) con una composición de aceite esencial (a 570 ppm o 1140 ppm), una composición de sal de potasio de ácido fosfónico al 0,6 % o al 1,2 % en peso, así como sus mezclas. La solución de ácido fosfónico se roció a temperatura ambiente a razón de 75 ml por 5 kg. Se vaporizaron 50 ml de solución de aceite de clavo: Se incubaron los tubérculos a 8 °C durante 45 días después del tratamiento. Se monitorizó la viabilidad de las colonias de *rhizoctonia* y de *Helminthosporium*. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

10

Tabla 1

Tratamiento	Viabilidad de los propágulos (%)	
	<i>Rhizoctonia</i>	<i>Helminthosporium solani</i>
Control	92	82
0,6 % sesquifosfito de potasio	60	30
1,2 % sesquifosfito de potasio	22	6
570 ppm aceite de clavo	64	40
570 ppm timol	75	45
570 ppm carvacrol	52	50
570 ppm geraniol	83	38
570 ppm aceite de clavo + 0,6 % sesquifosfito de potasio	24	24
570 ppm aceite de clavo + 1,2% sesquifosfito de potasio	20	0
1140 ppm aceite de clavo	30	6
1140 ppm aceite de clavo + 0,6 % sesquifosfito de potasio	6	0
1140 ppm aceite de clavo + 1,2% sesquifosfito de potasio	0	0
570 ppm timol + 0,6 % sesquifosfito de potasio	18	16
570 ppm carvacrol + 0,6 % sesquifosfito de potasio	15	22
570 ppm geraniol + 0,6 % sesquifosfito de potasio	26	16

[0052] Los resultados anteriores muestran que el ácido fosfónico solo o un aceite esencial (o su ingrediente terpénico) solo controla de manera totalmente insuficiente el desarrollo de *rhizoctonia* o de *Helminthosporium solani*. La combinación de los dos agentes activos permite obtener un control total del desarrollo de *Helminthosporium* con las dosis más bajas de aceite y de ácido fosfónico. Asimismo, la concentración en las dosis más altas de aceite de clavo permite inhibir de manera total el desarrollo de *rhizoctonia*, lo que es llamativo porque dicho hongo es difícil de controlar. Estos resultados son particularmente inesperados porque permiten llegar a un control total de un hongo después de la inoculación, lo que es muy raro.

20

Ejemplo 2: Actividad de una combinación de ácido fosfónico y de aceite de clavo a temperatura ambiente en cítricos

[0053] La eficacia/selectividad de una composición de aceite de clavo y de sal de potasio de ácido fosfónico se evaluó contra *Geotrichum sp* en cítricos (naranja y mandarina).

25

[0054] Las frutas se inocularon con una suspensión de esporas de *Geotrichum sp* tras perforar la piel. La aplicación se realizó por rociado, a temperatura ambiente en el caso del ácido fosfónico solo o de la combinación con aceite de clavo. Cuando se aplicó solo el aceite de clavo, se sumergieron las frutas durante 2 min en un baño a temperatura ambiente comprendida entre 49 °C y 51 °C. Las frutas se almacenaron. A intervalos de tiempo, se inspeccionaron las frutas individualmente para buscar signos de fitotoxicidad y de eficacia, y para determinar el porcentaje de piel afectada y el estado de desarrollo de la enfermedad en los controles. Las variables estudiadas fueron la incidencia de la enfermedad (porcentaje de frutas afectadas) y la severidad del ataque (porcentaje de la superficie de fruta afectada por la enfermedad).

35 **[0055]**

Los tratamientos efectuados se resumen en la siguiente tabla.

Tratamiento	Formulación		Ingrediente activo	Disolución	Dosis aplicada (peso ingrediente activo)	Condiciones de aplicación	Porcentaje de frutas afectadas a los 14 días	Porcentaje de los daños por fruta a los 14 días
	Conc.	Unidad						
1. Control no tratado							12,5 (0,0 %)	0,37 (0,0 %)
2. BioXeda	180	g/l	Eugenol	700 ml/100 l	126 g/100 l	Inmersión a 50 °C (2 min)	15 (-20 %)	0,32 (12,9 %)
3. K-Phos	750	g/l	Sesquifosfito de potasio	500 ml/100 l	375 g/100 l		14,78 (-18,2 %)	0,95 (-156,9 %)
4. BioXeda K-Phos	180 750	g/l g/l	Eugenol Sesquifosfito de potasio	1500 ml/100 l 500 ml/100 l	270 g/100 l 375 g/100 l	Rociado a temperatura ambiente	2,5 (80 %)	0,03 (91,6 %)

EC: concentrado emulsionable
SL: concentrado soluble

[0056] Los resultados de la tabla anterior obtenidos para la mandarina ortanique comparan los testigos no tratados con frutas tratadas con aceite de clavo solo aplicado a 50 °C, las frutas tratadas con sal de potasio de ácido fosfónico solo y frutas tratadas a temperatura ambiente con la combinación de las dos composiciones.

5 **[0057]** Después de 14 días de tratamiento, la actividad del aceite de clavo solo y de la sal de potasio de ácido fosfónico sola es nula. Sin embargo, la mezcla de las dos composiciones dio una actividad del 80 % respecto del control. Este fenómeno es todavía más importante para el análisis de la superficie de las frutas afectadas donde el tratamiento separado no ofrece ningún control del desarrollo de los hongos, mientras que la mezcla permite alcanzar un 91,6 % de control.

10

Ejemplo 3: Actividad de una combinación de ácido fosfónico y de aceite de clavo a temperatura ambiente en olivos afectados por *Colletotrichum gloeosporioides*.

15 **[0058]** Este hongo ataca con fuerza las plantaciones de olivos (aproximadamente el 70 % de las plantaciones de olivos en España se ven atacadas por este hongo).

[0059] El control de esta enfermedad es prácticamente inexistente, ya que los únicos tratamientos que muestran una baja actividad son los tratamientos con cobre, con caldo bordelés y con captán. Se aplicaron por separado una composición de aproximadamente un 20 % de aceite de clavo y una composición de sal de potasio de ácido fosfónico en dosis del 0,3 % y del 0,5 % respectivamente, así como en combinación con las mismas dosis.

20

[0060] Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

	Porcentaje de hojas de olivos que presentan síntomas de infección	
	t1	t1 + 90 días
Control	36,5 %	54 %
0,3 % aceite de clavo (al 20 %)	31 %	42 %
0,5 % sesquifosfito de potasio	41 %	50 %
0,3% aceite de clavo (al 20 %) + 0,5 % sesquifosfito de potasio de 750g/l	14 %	12 %

25

[0061] Los resultados de la tabla anterior muestran que la aplicación de aceite de clavo solo o de ácido fosfónico solo muestra una baja actividad respecto al control, con, además, una tendencia al aumento progresivo del porcentaje de infección en el tiempo, paralelamente al testigo. En cambio, la mezcla de los dos productos muestra una reducción de la infección muy significativa (aproximadamente 3 veces superior respecto al ácido fosfónico solo), así como una

30

[0062] El conjunto de los resultados anteriores demuestra la sinergia entre el aceite de clavo y la sal de potasio del ácido fosfónico, a temperatura ambiente.

35 **Ejemplo 4:** Preparación de una composición según la invención.

[0063] Se mezcla agua, eugenol, isopropanol, emulsionante y se añade la cantidad calculada de ácido fosfónico. A continuación se neutraliza añadiendo lentamente a pequeñas cantidades la potasa cáustica hasta el punto de salificación deseado que corresponde a un pH de 6,8 de la solución de la mezcla al 1 % en agua.

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de productos vegetales precosecha o poscosecha que comprende la aplicación de una composición que comprende:
- 5 - una forma al menos parcialmente salificada del ácido fosfónico, y
- un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, elegido entre el aceite de clavo, y a título de agentes terpénicos, el eugenol y/o sus mezclas, tal que dicha composición comprende entre un 1 % y un 20 % en peso/volumen de eugenol o de aceite de clavo,
- 10 a temperatura ambiente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 tal que la sal de ácido fosfónico responde a la fórmula general:
- 15
$$H_xM_yPO_3$$
- donde:
- 20 M representa un átomo de metal tal como un metal alcalino o alcalinotérreo, o un grupo amonio o amino,
- x está comprendida entre 1 y 2,8;
- y está comprendida entre 0,2 y 2,
- 25 y $x+y=3$.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores tal que la sal responde a la fórmula $H_{1,5}M_{1,5}PO_3$ donde M=potasio.
- 30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores tal que la sal de ácido fosfónico se prepara previamente o se forma *in situ* dentro de la composición tratante, en presencia de la base correspondiente.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para el tratamiento de *Phytophthora*, *Monilia*, *Penicillium sp*, *Geotrichum sp*, *Rhizoctonia*, *Helminthosporium*, *Cholletotrichum*.
- 35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores realizado por rociado.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores tal que las dosis de aplicación de aceite esencial o de uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas están comprendidas entre 300 y 4500 ppm y las dosis de aplicación de sal de potasio del ácido fosfónico están comprendidas entre 1000 y 20 000 ppm.
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además la etapa preliminar de preparación de dicha mezcla de ingredientes por adición de una composición que comprende el aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas, por un lado, a una composición que comprende una sal de ácido fosfónico por otro lado.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8 tal que la composición que comprende la sal de ácido fosfónico es una solución acuosa concentrada de sesquifosfito de potasio de 750 g/l.
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9 tal que la composición que comprende un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene y/o sus mezclas comprende (porcentaje en peso):
- aceite de clavo: 20 %
- 55 - emulsionante no iónico: 18 %
- lecitina hidrolizada: 27 %
- 60 - aceite de soja: 35 %
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la aplicación de uno o varios productos fitosanitarios diferentes.
- 65 12. Composición que comprende ácido fosfónico en una forma salificada al menos parcialmente, un aceite

esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene, y/o sus mezclas, y un emulsionante no iónico, lecitina, aceite de soja, una base mineral, una base orgánica, agua, uno o varios solventes orgánicos y/o uno o varios emulsionantes, de forma que el aceite esencial se elige entre el aceite de clavo, y los agentes terpénicos son el eugenol, de forma que dicha composición comprende entre el 1 % y el 20 % en peso/volumen o aceite de clavo.

5

13. Composición según la reivindicación 12 que comprende:

- entre el 10 % y el 60 % en peso/volumen de sal de ácido fosfónico,

10 - entre el 1 % y el 20 % en peso/volumen de un aceite esencial o uno de los agente(s) terpénico(s) que contiene y/o sus mezclas,

- en agua.

15 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13 tal que su pH está comprendido entre 5 y 8.

15. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 tal que la sal de ácido fosfónico responde a la fórmula $H_{1,5}M_{1,5}PO_3$ donde M=potasio.