

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 685**

51 Int. Cl.:

**A01N 59/02** (2006.01)

**A01N 59/20** (2006.01)

**A01P 3/00** (2006.01)

**A01N 25/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2015** **E 15152450 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019** **EP 2904903**

54 Título: **Combinaciones de azufre y un fungicida de contacto multisitio**

30 Prioridad:

**05.02.2014 IN KO01452014**

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

**15.01.2020**

73 Titular/es:

**UPL LIMITED (100.0%)  
Agrochemical Plant, Durgachak, Midnapore Dist.  
Haldia, West Bengal 721 602, IN**

72 Inventor/es:

**BERGAMASCHI, ANDREA;  
SHROFF, JAIDEV RAJNIKANT y  
SHROFF, VIKRAM RAJNIKAN**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 737 685 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

Combinaciones de azufre y un fungicida de contacto multisitio

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una combinación que comprende un concentrado de suspensión de azufre y un fungicida de contacto multisitio.

10 **Antecedentes y técnica anterior**

El reto implicado en desarrollar productos comercialmente aceptables que contienen compuestos agrícolamente activos en combinación sigue aumentando debido a la rápida aparición de requisitos del cliente y regulatorios más complejos. Estas composiciones agrícolas deben exhibir una excelente estabilidad química y también deben mantener un alto nivel de estabilidad física en un riguroso intervalo de condiciones de uso y almacenamiento, especialmente cuando se usan en combinación.

El azufre es el elemento químico con número atómico 16. En la tabla periódica, se representa mediante el símbolo S. Es un metal multivalente abundante. En condiciones normales, los átomos de azufre forman moléculas octoatómicas cíclicas con fórmula química S<sub>8</sub>. A temperatura ambiente, el azufre elemental es un sólido cristalino amarillo brillante. Químicamente, el azufre puede reaccionar indistintamente como agente oxidante o reductor. Oxida a la mayoría de metales y varios no metales, incluyendo el carbono, lo que conduce a su carga negativa en la mayoría de compuestos organoazufrados, pero reduce a varios oxidantes fuertes, tales como oxígeno y flúor. También es el elemento más ligero para producir fácilmente excepciones estables a la regla del octeto.

El azufre es uno de los pesticidas más antiguos conocidos, ampliamente usado también actualmente como pesticida para el control de oidios, royas, tizones foliares y chancros (Agrios, G. N., Plant Pathology, 4ª edición, página 208). El azufre altera los procesos metabólicos de los hongos y protege a las plantas de enfermedades inhibiendo la germinación de esporas (Ellis, B. W. y F. Marshall Bradley, eds., Natural Insect and Disease Control, página 369). En ocasiones, el azufre también se usa como acaricida. Por ejemplo, Kumulus D F, un fungicida granular dispersable en agua, es un pesticida homologado para su uso contra aradores del moho. Tradicionalmente, algunas enfermedades de las plantas se controlaban con aplicaciones de azufre elemental, pero esto necesita aplicaciones frecuentes y de alto volumen de un material irritante. El azufre causa lesiones a las plantas en condiciones climáticas cálidas y secas.

Sin embargo, el azufre es difícil de formular en una formulación indistintamente solo o en combinación. Los problemas asociados a las formulaciones de azufre incluyen la formación de residuos antiestéticos en las plantas decorativas y la tendencia del azufre a sedimentar cuando está en forma líquida (Olkowski, W. y col., Common Sense Pest Control, página 109). Algunas plantas son sensibles al azufre y se puede producir daño a las plantas cuando las temperaturas durante la aplicación son mayores de 30 °C.

La patente de EE. UU. n.º 6 835 719 desvela una composición de suspensión de pesticida líquida que incluye una mezcla de azufre combinado con piretrinas y/o piretroides. La composición se puede preparar como formulaciones concentradas o listas para su uso. Sin embargo, esta no desvela el azufre en suspensión líquida y, por tanto, no elimina la fitotoxicidad debida a la formación de residuos no deseados. La presencia de alta cantidad de azufre en una formulación otorga inestabilidad, por tanto, se reduce la cantidad de azufre en una formulación.

Es evidente a partir de lo anterior que se conocen combinaciones de azufre granular en la técnica y que también se conocen en la técnica los problemas para formular una composición estable de azufre granular y un segundo pesticida individualmente. Se asocian varias desventajas a la formulación conocida de azufre granular tales como alta toxicidad del azufre, formación de residuos, inestabilidad y dificultad para emplearlo en el campo y aumento de la fitotoxicidad. El azufre particulado también sedimenta en las formulaciones líquidas y, por tanto, requiere un sistema de suspensión para ser suspendido en líquido. Como resultado, las etiquetas del azufre comercial contienen avisos contra la mezcla de azufre y aceite y llevan advertencias tales como "no usar en el plazo de 30 días tras un aerosol de aceite y no mezclar con aceite". (US6835719 Parker Diana L y col.). Por tanto, hay una necesidad en la técnica de una formulación que comprenda azufre que elimine la necesidad de usar un aceite mineral.

En nuestra solicitud EP2695519 A2 en tramitación con la presente, presentada el 10 de agosto de 2012, se describe una formulación que comprende aceite mineral; concentrado de suspensión que comprende azufre particulado suspendido en un medio acuoso, en donde dicho azufre particulado tiene una distribución de tamaños de partícula basada en diámetros D<sub>90</sub> inferior a aproximadamente 10 micras; al menos otros pesticida seleccionado entre los fungicidas tiram, ziram y mancoceb; y al menos un espesante.

- US 2013/309327 A1 desvela una composición de pesticida que comprende azufre, un fungicida seleccionado del grupo que consiste en cimoxanilo, fenhexamida, fenamidona, ciazofamida, clorotalonilo, kresoxim-metil, azoxistrobina, trifloxistrobina, piraclostrobina, iprodiona, validamicina, kasugamicina, ciprodinilo, pencicurón, hexaconazol, procloraz, epoxiconazol, protioconazol, trifloxistrobina, tiofanato-metil, espiroxamina, metrafenona o sales de los mismos y al menos un excipiente agrícolamente aceptable. Sin embargo, la descripción solo se puede considerar que indica una preferencia por partículas de azufre dentro del intervalo de 1 a 10 micras. Por consiguiente, esta descripción fracasa a la hora de proporcionar alguna sugerencia o enseñanza de que mantener los tamaños de partícula del azufre es de alguna importancia o significancia.
- 10 WO 2012/053894 A2 se refiere a una suspensión acuosa que comprende bioazufre elemental y al menos un tensioactivo. La invención se refiere además al uso de la suspensión acuosa como fertilizante, fungicida y/o insecticida, y a un métodos para proteger una planta agrícola de una enfermedad de las plantas aplicando la composición acuosa a una planta agrícola. Esta descripción se centra únicamente en un tipo particular de azufre, es decir, bioazufre, y establece distinciones claras
- 15 entre bioazufre y azufre “producido químicamente” obtenido convencionalmente. Asimismo, un experto en la materia entenderá que, durante la lectura de esta descripción, su enseñanza es específica para el bioazufre y no se puede generalizar para abarcar cualquier composición de azufre.
- 20 Bob Emmett y col.: Sulphur formulations, particle size and activity - a review, Strategic Use of Sulphur in integrated pest and disease management (IPM) programs for grapevines, diciembre de 2003, páginas 52-57 desvelan, en la página 7, que la degradación del azufre sobre las superficies de las plantas está relacionada con la temperatura y el tamaño de partícula, y que la resistencia al lavado por la lluvia está principalmente relacionada con el tamaño de partícula. Sin embargo, este documento de consulta únicamente desvela el tamaño de partícula del azufre y su efecto
- 25 sobre la resistencia al lavado por la lluvia sobre el propio azufre, pero no sobre los otros fungicidas de contacto multisitio presentes en una coformulación con azufre.

En la técnica hay una necesidad de desarrollar una formulación estable de azufre que supere las desventajas anteriores de las formulaciones conocidas y tenga una eficacia incluso superior.

### 30 **Objetivo de la invención**

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un concentrado de suspensión de azufre en combinación con un segundo pesticida respetuoso con el medioambiente en donde la combinación resultante presenta una resistencia al lavado por la lluvia más alta y tiene baja toxicidad.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un concentrado de suspensión de azufre en combinación con un segundo pesticida en donde la formulación exhibe un efecto protector y/o curativo sinérgico.

40 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un concentrado de suspensión de azufre en combinación con un segundo pesticida en donde el contenido de azufre mejora sorprendentemente la resistencia al lavado por la lluvia del segundo pesticida.

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un concentrado de suspensión de azufre en combinación con un segundo pesticida en donde la combinación presenta una eficacia sinérgica que es mayor que la eficacia de los componentes individuales.

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de una combinación estable y respetuosa con el medioambiente de un concentrado de suspensión de azufre en combinación con un segundo fungicida.

### 50 **Resumen de la invención**

Un concentrado de suspensión que comprende azufre particulado suspendido en un medio acuoso, comprendiendo adicionalmente dicho medio acuoso al menos un tensioactivo en donde:

dicho azufre particulado tiene la distribución de tamaños de partícula  $D_{99}$  de 1,2 micras; y al menos un fungicida de contacto multisitio, y el fungicida de contacto multisitio es un fungicida de cobre seleccionado entre oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, hidróxido de cobre y sulfato de cobre tribásico.

60 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende:

a) un concentrado de suspensión que comprende azufre particulado suspendido en un medio acuoso, comprendiendo adicionalmente dicho medio acuoso al menos un tensioactivo; en donde dicho azufre particulado tiene una distribución de tamaños de partícula  $D_{99}$  de 1,2 micras; y

- 5 b) al menos un fungicida de contacto multisitio, siendo dicho fungicida de contacto multisitio un fungicida de cobre seleccionado entre oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, hidróxido de cobre y sulfato de cobre tribásico.

En otro aspecto más, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición que comprende las etapas de:

10

a) mezclar una cantidad predeterminada de agua y al menos un tensioactivo seguido de añadir (a) una cantidad eficaz de un fungicida de contacto multisitio; (b) un concentrado de suspensión que comprende azufre particulado suspendido en un medio acuoso, comprendiendo adicionalmente dicho medio acuoso al menos un tensioactivo;

15

b) mezclar una segunda cantidad de agua y al menos un espesante en otro recipiente y obtener una premezcla de espesante;

c) mezclar la premezcla de espesante de la etapa (b) con mezcla de la etapa (a); y

20

d) filtrar la mezcla de la etapa (c).

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para tratar un locus, comprendiendo dicho método someter el locus a un tratamiento con una composición que comprende:

25

c) un concentrado de suspensión que comprende azufre particulado suspendido en un medio acuoso, comprendiendo adicionalmente dicho medio acuoso al menos un tensioactivo; en donde dicho azufre particulado tiene una distribución de tamaños de partícula  $D_{99}$  de 1,2 micras; y

30

d) al menos un fungicida de contacto multisitio, siendo dicho fungicida de contacto multisitio un fungicida de cobre seleccionado entre oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, hidróxido de cobre y sulfato de cobre tribásico.

#### Descripción detallada de la invención

Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado que un concentrado de suspensión de azufre particulado que tiene una distribución de tamaños de partícula basada en diámetros de  $D_{90}$  entre aproximadamente 1 y 3 micras exhibe una resistencia al lavado por la lluvia significativamente mejorada y reducida fitotoxicidad para las superficies de las hojas. Aún más sorprendentemente, se ha encontrado que tal concentrado de suspensión que tiene una distribución de tamaños de partícula basada en diámetros  $D_{90}$  entre aproximadamente 1 y 3 micras, indistintamente solo o en combinación con un segundo fungicida de contacto multisitio, exhibe una eficacia significativamente mejorada contra infestaciones fúngicas.

La distribución de tamaños de partícula del componente de azufre particulado de la presente invención tiene una  $D_{99}$  de 1,2 micras.

45 Sorprendentemente se ha encontrado que un concentrado de suspensión que comprende azufre particulado que tiene un tamaño de partícula predeterminado en combinación con un fungicida de contacto multisitio sinergiza significativamente la eficacia del fungicida de contacto. Esta complementación sinérgica no se vio cuando el fungicida de contacto o el concentrado de suspensión de azufre particulado se usaron individualmente por separado, sino que se observó únicamente cuando los dos componentes se usaron en combinación.

50

El término "tamaño de partícula predeterminado" usado en el presente documento en relación con la distribución de tamaños de partícula del azufre particulado presente en el concentrado de suspensión se debe interpretar que denota una distribución de tamaños de partícula entre 1 y 6 micras, preferiblemente que tiene una distribución de tamaños de partícula basada en diámetros de  $D_{90}$  entre aproximadamente 1 y 3 micras, y más preferiblemente que tiene una

55

distribución de tamaños de partícula basada en diámetros  $D_{99}$  de aproximadamente 1,2 micras.

Los fungicidas de contacto multisitio de la presente invención inhiben el crecimiento fúngico a través de múltiples sitios de acción y tienen actividad de contacto y preventiva. El fungicida de contacto multisitio son fungicidas de cobre seleccionados entre oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, hidróxido de cobre y sulfato de cobre tribásico (mezcla de

60

Bordeaux).

En una realización, se encontró que estas combinaciones también eran especialmente eficaces contra el oídio, la

sarna del manzano y la familia de hongos de la cercosporiosis.

En una realización, el fungicida de contacto multisitio se puede aplicar en una cantidad eficaz para que actúe como agente sinérgico al componente de azufre particulado de las composiciones de la presente invención. Sin embargo, 5 las cantidades apropiadas de los fungicidas usados en la presente invención, ya sean fungicidas de contacto multisitio o el componente de azufre particulado, no es particularmente limitante y la puede elegir convenientemente un experto en la materia.

El método de control de la presente invención se puede llevar a cabo pulverizando las mezclas en tanque sugeridas, 10 o los fungicidas individuales se pueden formular como un kit de partes que contienen diversos componentes que se pueden mezclar como se indica antes de la pulverización.

Se desvela un procedimiento para la preparación de concentrado de suspensión de azufre, comprendiendo dicho procedimiento:

- 15 a) mezclar una cantidad predeterminada de agua y al menos un tensioactivo con azufre en bruto;
- b) moler la mezcla de la etapa (a) y filtrar a través de una malla de un tamaño predeterminado para obtener azufre particulado que tiene un tamaño de partícula predeterminado;
- 20 c) mezclar una segunda cantidad de agua y al menos un espesante en otro recipiente y obtener una premezcla de espesante;
- d) mezclar la premezcla de espesante de la etapa (c) y moler el azufre de la etapa (b) en otro recipiente; y
- 25 e) filtrar la mezcla de la etapa (d) a través de una malla de 100  $\mu\text{m}$ .

La cantidad predeterminada y la segunda cantidad de agua no son particularmente limitantes y las puede seleccionar un experto en la materia en función de las cantidades de ingredientes restantes.

30 El tensioactivo se puede seleccionar entre tensioactivos no iónicos tales como etoxilatos de alcohol, por ejemplo, de C<sub>9</sub> a C<sub>15</sub>, particularmente alcoholes primarios, que pueden ser lineales o ramificados, particularmente monorramificados, etoxilatos con de 5 a 30 moles de óxido de etileno; y alcoxilatos de tales alcoholes, particularmente etoxilatos/proxoxilatos mixtos, que pueden ser alcoxilatos mixtos de bloques o aleatorios, que contienen típicamente 35 de 3 a 10 residuos de óxido de etileno y de 1 a 5 residuos de óxido de propileno, particularmente donde la cadena de poliacoxilato está terminada con una o más unidades de óxido de propileno; copolímeros de polioxi-etileno/polioxi-propileno, particularmente copolímeros de bloques, tales como la serie de copolímeros Synperonic PE y Atlas G 5000 comercializados por Uniquema, y polisacáridos de alquilo; tensioactivos aniónicos, p. ej., isetionatos, tales como cocoil isetionato de sodio, ácidos sulfónicos de naftaleno o sulfosuccinatos en una 40 cantidad de aproximadamente 0,1 % a 5 %.

En otra realización, el componente de azufre particulado de las composiciones de la presente invención comprende un agente antiespumante. El agente antiespumante incluido en las composiciones de la presente invención se puede seleccionar entre, pero no se limita a, estearatos, siliconas, dimetilpolisiloxanos y etoxilatos. Preferiblemente, el agente 45 antiespumante es un desespumante a base de dimetilpolisiloxanos o silicona. En una realización, el agente antiespumante puede estar presente en las composiciones según la presente invención en una cantidad de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 % del peso total de la formulación.

Las composiciones según una realización de la presente invención preferiblemente incluyen al menos un espesante.

50 El espesante según la presente invención se puede seleccionar entre un heteropolisacárido o una goma sintética o natural. La goma puede estar preferiblemente en forma de un gel de fuerza predeterminada tal como 2 por ciento. El espesante puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5 % del peso total de la formulación.

55 Preferiblemente, las composiciones de la presente invención incluyen además un biocida, que puede ser una mezcla que comprende dipropilenglicol, 1,2-bezisotiazolin-3-ona o hidróxido de sodio y agua. Sin embargo, se debe entender que la presente invención no se limita a estos biocidas específicos y que también se pueden usar convenientemente otros biocidas conocidos en la técnica. El biocida puede estar presente en las composiciones según la presente 60 invención en una cantidad de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,5% del peso total de la formulación. Las composiciones de la presente invención también incluye un disolvente tal como agua destilada.

Se sabe que el azufre es bastante difícil de moler y conseguir el tamaño de partícula deseado. La velocidad del flujo a través de molinos de perlas cerámicas se ajusta para obtener el tamaño de partícula deseado. El procedimiento se enfría en cada etapa de la molienda (50 °C máx.). No hay ningún problema particular con la mezcla de concentrado de suspensión y aceite (agitadores a 1500 y 3000 revoluciones por minuto). Sin embargo, el azufre en forma 5 particulada en sistemas líquidos forma residuos o sedimenta.

Las composiciones de la presente invención se pueden preparar convenientemente en forma concentrada o en una forma lista para su uso.

- 10 La composición de la presente invención se puede aplicar en áreas que están infectadas por infestaciones fúngicas, áreas de jardín y sobre o alrededor de árboles, plantas y arbustos. La composición de la presente invención es una composición respetuosa con el medioambiente que tiene baja fitotoxicidad y, por tanto, se puede aplicar a un abanico de plantas, flores, árboles, arbustos y gramíneas.
- 15 Por tanto, en esta realización, la presente invención describe un método para tratar un locus, comprendiendo dicho método someter el locus a un tratamiento con una composición que comprende (a) un concentrado de suspensión que comprende azufre particulado, en donde el azufre particulado tiene una distribución de tamaños de partícula D99 de 1,2 micras, suspendido en un medio acuoso, comprendiendo adicionalmente dicho medio acuoso al menos un tensioactivo; y (b) al menos un fungicida de contacto multisitio, siendo el fungicida de contacto multisitio un fungicida 20 de cobre, seleccionado entre oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, hidróxido de cobre y sulfato de cobre tribásico.

### Ejemplos

#### Ejemplo comparativo 1

25

Tabla 1

N.º de sr.	Ingredientes	% (p/p)
1.	Mancoceb	41,7 %
2.	Azufre	9,9 %
3.	Etoxilato de alcohol graso	5,0 %
4.	Agua	Hasta 100 % ≤ 43,43 %

#### Procedimiento:

- 30 Se mezcló agua y una parte de la cantidad dada de etoxilato de alcohol graso con azufre en bruto. La mezcla se molió y filtró a través de una malla de un tamaño predeterminado para obtener azufre particulado que tenía el tamaño de partícula predeterminado definido anteriormente. Se mezcló agua y etoxilato de alcohol graso, seguido de adición del concentrado de suspensión de azufre particulado suspendido en un medio acuoso en presencia de etoxilato de alcohol graso. Se añadió la cantidad definida de mancoceb a la mezcla con mezclado constante para obtener una composición 35 estable.

#### Ejemplo comparativo 2

- 40 El procedimiento descrito en el ejemplo 1 se utilizó para preparar composiciones que tenían diferentes tamaños de partícula, una según el tamaño de partícula predeterminado de la presente invención y la otra que tenía tamaños de partícula conocidos convencionalmente, comercializada como Heliosoufre. La distribución de tamaños de partícula en las dos composiciones preparadas se midió usando el método de detección por láser. Se observó la distribución de tamaños de partícula siguiente.

45

N.º de S	Composición	DTP ≤ 1,2 μ (%)	DTP ≤ 2,6 μ (%)	DTP ≤ 6,0 μ (%)
1	Composición según la presente invención	94,6	5,4	0,0
2	Composición comparativa (Heliosoufre)	40,3	39,9	19,8

#### Resistencia al lavado por la lluvia

Las dos composiciones se sometieron a un ensayo de resistencia al lavado por la lluvia en un ensayo de lluvia artificial de 30 mm. La cantidad de azufre residual sobre las hojas de ensayo después de la precipitación artificial comparada con la cantidad de azufre en la composición aplicada se usó para medir el porcentaje de resistencia al lavado por la lluvia. Las composiciones se compararon adicionalmente para determinar la resistencia al lavado por la lluvia frente a las composiciones de azufre disponibles convencionalmente. Se observaron los resultados siguientes:

N.º de S	Composición	Porcentaje de resistencia al lavado por la lluvia (% de azufre residual)
1	Composición según la invención	60,8
2	Composición comparativa (Heliosoufre)	37,4
3	Microtiol	13,4
4	Tiovit	5,4

10 Por tanto, se concluyó que las composiciones de la presente invención que tienen el tamaño de partícula predeterminado presentaban una resistencia al lavado por la lluvia significativamente mejorado en comparación con las formulaciones comparativas y frente a las composiciones disponibles convencionalmente de microtiol y tiovit, respectivamente.

15 Eficacia

Las dos composiciones preparadas anteriormente se ensayaron para determinar su eficacia frente al oídio en un viñedo. El intervalo de pulverización para las composiciones de la presente invención se mantuvo en 10-12 días, a diferencia de los intervalos de pulverización usados convencionalmente de 6-8 días para los gránulos humectables de azufre disponibles de modo convencional. Se mantuvo la dosificación de 800 mL/Ha para las composiciones de las invenciones y las formulaciones convencionales. Se observaron los porcentajes de eficacia siguientes:

N.º de S	Composición	Porcentaje de eficacia frente a oídio de la vid
1	Composición según la invención	73,74
2	Composición comparativa (Heliosoufre)	57,37

25 Se encontró que, al mismo régimen de dosificación, las composiciones de la presente invención, a intervalos de pulverización de 10-12 días, presentaban una eficacia significativamente mejor que la formulación convencional de Heliosoufre frente al oídio de la vid.

**Ejemplo comparativo 3**

30

Se realizaron experimentos para evaluar la resistencia al lavado por la lluvia de fungicidas de contacto multisitio en presencia del concentrado de suspensión de azufre particulado que tenía el tamaño de partícula predeterminado de la presente invención, es decir, que tenía una distribución de tamaños de partícula basada en diámetros  $D_{99}$  de aproximadamente 1,2 micras. El azufre particulado de la invención a 5 L/Ha se coformuló con 20 % de formulación de sulfato de cobre neutralizado, comercializada como Poltiglia Disperss a 2,5 kg/Ha. La composición se aplicó a un huerto de manzanos y se simuló 7,5 mm/h de lluvia artificial. Se observó el porcentaje de cobre residual después del lavado (debido a la lluvia) del componente de sulfato de cobre cuando se aplicó Poltiglia Disperss solo en comparación con la combinación de la presente invención. Se observaron las observaciones siguientes:

40

N.º de S	Composición aplicada	Porcentaje de cobre residual después del lavado por la lluvia	
		Cantidad de lluvia = 30 mm	Cantidad de lluvia = 60 mm
1	Poltiglia Disperss	20	13

2	Poltiglia Disperss + Concentrado de suspensión de azufre D <sub>99</sub> = 1,2 micras	52	45
---	--	----	----

Por tanto, se encontró que el componente concentrado de suspensión de azufre (D<sub>99</sub> = 1,2 micras) de la invención mejoraba significativamente la resistencia al lavado por la lluvia del fungicida de contacto.

5

**Ejemplo comparativo 4**

Se realizaron experimentos individuales para evaluar la eficacia del concentrado de suspensión de azufre (D<sub>99</sub> = 1,2 micras) en combinación con un fungicida de contacto. En cada experimento, el concentrado de suspensión de azufre (D<sub>99</sub> = 1,2 micras) se aplicó solo, el fungicida de contacto clorotalonilo se aplicó solo y la combinación de concentrado de suspensión de azufre (D<sub>99</sub> = 1,2 micras) con el fungicida de contacto se aplicaron a áreas foliares de remolacha azucarera en dosis estándar. Se observó el porcentaje de daño foliar en cada experimento y se observó el porcentaje de control del daño a la fruta. La eficacia de la combinación se evaluó usando la fórmula de Limpel, que establece:

15

$$EE = X + Y - (XY/100)$$

donde EE era la eficacia esperada si la combinación fuera aditiva;

20 X era el porcentaje de inhibición del crecimiento por el fungicida A a x gramos de principio activo por hectárea (gpa/ha);

Y era el porcentaje de inhibición del crecimiento por el fungicida B a y gpa/h; y

25 E representa el porcentaje esperado de inhibición del crecimiento por los fungicidas A + B en combinación a x + y gpa/ha, respectivamente.

30 Cuando el porcentaje observado de inhibición del crecimiento por los fungicidas A + B es mayor que E (esperado), la combinación es sinérgica. Si la inhibición observada es menor a la esperada, la combinación es antagonista y, cuando las inhibiciones observada y esperada son iguales, la combinación es aditiva.

Al aplicar la fórmula de Limpel, se encontró que el porcentaje observado de control era mayor que el porcentaje esperado de control cuando el concentrado de suspensión de azufre (D<sub>99</sub> = 1,2 micras) se combinaba con clorotalonilo. La tabla siguiente presenta los resultados observados:

35

Sr.	Dosis		% de control de la enfermedad			
			(Control = 19,592)		(Control = 94,189)	
	Activa	Régimen (unidad)	Esperado	Real	Esperado	Real
1	Azufre	5L/ha	-	11,01	-	13,980
2	Clorotalonilo	2L/ha	-	73,85	-	56,316
3	Clorotalonilo + Azufre	5L/ha	76,73	86,24	64,423	73,625
	E(O)/E(E) =		1,123		1,14	

Se encontró que la relación de observado a real era mayor que uno, lo que indica sinergismo entre el azufre de la presente invención y el clorotalonilo.

40

**Ejemplo comparativo 5**

Se realizaron experimentos individuales para evaluar la eficacia del concentrado de suspensión de azufre (D<sub>99</sub> = 1,2 micras) en combinación con un fungicida de contacto. En cada experimento, el concentrado de suspensión de azufre (D<sub>99</sub> = 1,2 micras) se aplicó solo, el fungicida de contacto mancoceb se aplicó solo y la combinación de concentrado de suspensión de azufre (D<sub>99</sub> = 1,2 micras) con el fungicida de contacto se aplicaron a áreas foliares de remolacha azucarera en dosis estándar. Se observó el porcentaje de daño foliar en cada experimento y se observó el

## ES 2 737 685 T3

porcentaje de control del daño a la fruta. La eficacia de la combinación se evaluó usando la fórmula de Limpel, que establece:

$$EE = X + Y - (XY/100)$$

5 donde EE era la eficacia esperada si la combinación fuera aditiva;

X era el porcentaje de inhibición del crecimiento por el fungicida A a x gramos de principio activo por hectárea (gpa/ha);

10 Y era el porcentaje de inhibición del crecimiento por el fungicida B a y gpa/h; y

E representa el porcentaje esperado de inhibición del crecimiento por los fungicidas A + B en combinación a x +y gpa/ha, respectivamente.

15 Cuando el porcentaje observado de inhibición del crecimiento por los fungicidas A + B es mayor que E (esperado), la combinación es sinérgica. Si la inhibición observada es menor a la esperada, la combinación es antagonista y, cuando las inhibiciones observada y esperada son iguales, la combinación es aditiva.

20 Al aplicar la fórmula de Limpel, se encontró que el porcentaje observado de control era mayor que el porcentaje esperado de control cuando el concentrado de suspensión de azufre ( $D_{99} = 1,2$  micras) se combinaba con mancoceb. La tabla siguiente presenta los resultados observados:

Sr.	Dosis		% de control de la enfermedad	
			(Control = 19,592)	
	Activa	Régimen (unidad)	Esperado	Real
1	Azufre	5L/ha	-	58,44
2	Mancoceb	2,1 kg/ha	-	11,01
3	Mancoceb + Azufre	2,1 kg + 5L/ha	63,016	68,885
	E(O)/E(E) =		1,093	

25 Se encontró que la relación de observado a real era mayor que uno, lo que indica sinergismo entre el azufre de la presente invención y el mancoceb.

### Ejemplo comparativo 6

30 Se realizaron experimentos individuales para evaluar la mejora del rendimiento del concentrado de suspensión de azufre ( $D_{99} = 1,2$  micras) en combinación con un fungicida de contacto. En cada experimento, el concentrado de suspensión de azufre ( $D_{99} = 1,2$  micras) se aplicó solo, el fungicida de contacto mancoceb se aplicó solo y la combinación de concentrado de suspensión de azufre ( $D_{99} = 1,2$  micras) con el fungicida de contacto se aplicaron a

35 áreas foliares de remolacha azucarera en dosis estándar. Se observó el porcentaje de rendimiento en cada experimento y se observó el porcentaje de control del rendimiento de la fruta. La eficacia de la combinación se evaluó usando la fórmula de Limpel, que establece:

$$EE = X + Y - (XY/100)$$

40 donde EE era la eficacia esperada si la combinación fuera aditiva;

X era el porcentaje de rendimiento cuando el fungicida A se aplicaba a x gramos de principio activo por hectárea (gpa/ha);

45 Y era el porcentaje de rendimiento cuando el fungicida B se aplicaba a y gpa/h; y

E representa el porcentaje de rendimiento esperado cuando se aplican los fungicidas A + B en combinación a x +y gpa/ha, respectivamente.

Quando el porcentaje de rendimiento observado con los fungicidas A + B es mayor que E (esperado), la combinación es sinérgica. Si el rendimiento observado es menor al esperado, la combinación es antagonista y, cuando los rendimientos observado y esperado son iguales, la combinación es aditiva.

5

Al aplicar la fórmula de Limpel, se encontró que el porcentaje de rendimiento observado era mayor que el porcentaje de rendimiento esperado cuando el concentrado de suspensión de azufre ( $D_{99} = 1,2$  micras) se combinaba con mancoceb. La tabla siguiente presenta los resultados observados:

10

Sr.	Dosis		Rendimiento (%)	
			(Control = 93,95)	
	Activa	Régimen (unidad)	Esperado	Real
1	Azufre	5L/ha	-	104,73
2	Mancoceb	2,1 kg/ha	-	111,33
3	Mancoceb + Azufre	2,1 kg + 5L/ha	99,464091	117,83
	E(O)/E(E) =		1,18	

Se encontró que la relación de observado a real era mayor que uno, lo que indica sinergismo entre el azufre de la presente invención y el mancoceb.

15

**Ejemplo comparativo 7**

Se realizaron experimentos individuales para evaluar la mejora del rendimiento del concentrado de suspensión de azufre ( $D_{99} = 1,2$  micras) en combinación con un fungicida de contacto. En cada experimento, el concentrado de suspensión de azufre ( $D_{99} = 1,2$  micras) se aplicó solo, el fungicida de contacto clorotalonilo se aplicó solo y la combinación de concentrado de suspensión de azufre ( $D_{99} = 1,2$  micras) con el fungicida de contacto se aplicaron a áreas foliares de remolacha azucarera en dosis estándar. Se observó el porcentaje de rendimiento en cada experimento y se observó el porcentaje de control del rendimiento de la fruta. La eficacia de la combinación se evaluó usando la fórmula de Limpel, que establece:

25

$$EE = X + Y - (XY/100)$$

donde EE era la eficacia esperada si la combinación fuera aditiva;

30

X era el porcentaje de rendimiento cuando el fungicida A se aplicaba a x gramos de principio activo por hectárea (gpa/ha);

Y era el porcentaje de rendimiento cuando el fungicida B se aplicaba a y gpa/h; y

35

E representa el porcentaje de rendimiento esperado cuando se aplican los fungicidas A + B en combinación a x + y gpa/ha, respectivamente.

Quando el porcentaje de rendimiento observado con los fungicidas A + B es mayor que E (esperado), la combinación es sinérgica. Si el rendimiento observado es menor al esperado, la combinación es antagonista y, cuando los rendimientos observado y esperado son iguales, la combinación es aditiva.

40

Al aplicar la fórmula de Limpel, se encontró que el porcentaje de rendimiento observado era mayor que el porcentaje de rendimiento esperado cuando el concentrado de suspensión de azufre ( $D_{99} = 1,2$  micras) se combinaba con clorotalonilo. La tabla siguiente presenta los resultados observados:

45

Sr.	Dosis	Rendimiento (%)
		(Control = )

## ES 2 737 685 T3

	Activa	Régimen (unidad)	Esperado	Real
1	Azufre	5L/ha	-	104,73
2	Clorotalonilo	2L/ha	-	105,95
3	Clorotalonilo + Azufre	5L/ha	99,718	114
	E(O)/E(E) =		1,14	

Se encontró que la relación de observado a real era mayor que uno, lo que indica sinergismo entre el azufre de la presente invención y el clorotalonilo.

5

Aparte de en los ejemplos operativos proporcionados anteriormente en el presente documento o donde se indique de otro modo, todos los números que expresan cantidades de ingredientes o condiciones de reacción se debe entender que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

**REIVINDICACIONES**

1. Un concentrado de suspensión que comprende azufre particulado suspendido en un medio acuoso, comprendiendo adicionalmente dicho medio acuoso al menos un tensioactivo en donde:
- 5 dicho azufre particulado tiene la distribución de tamaños de partícula  $D_{99}$  de 1,2 micras; y al menos un fungicida de contacto multisitio, y
- el fungicida de contacto multisitio es un fungicida de cobre seleccionado entre oxiclорuro de cobre, sulfato de cobre, 10 hidróxido de cobre y sulfato de cobre tribásico.
2. Un procedimiento para la preparación de una composición que comprende las etapas de:
- 15 a) mezclar una cantidad predeterminada de agua y al menos un tensioactivo seguido de añadir (a) una cantidad eficaz de al menos un fungicida de cobre seleccionado entre oxiclорuro de cobre, sulfato de cobre, hidróxido de cobre y sulfato de cobre tribásico; (b) un concentrado de suspensión que comprende azufre particulado suspendido en un medio acuoso, teniendo dicho azufre particulado la distribución de tamaños de partícula  $D_{99}$  de 1,2 micras, comprendiendo adicionalmente dicho medio acuoso al menos un tensioactivo;
- 20 (b) mezclar una segunda cantidad de agua y al menos un espesante en otro recipiente y obtener una premezcla de espesante;
- (c) mezclar la premezcla de espesante de la etapa (b) con mezcla de la etapa (a); y
- 25 (c) filtrar la mezcla de la etapa (c).
3. Un método para tratar un locus, comprendiendo dicho método someter el locus a un tratamiento con una composición que comprende:
- 30 a) un concentrado de suspensión que comprende azufre particulado suspendido en un medio acuoso, comprendiendo adicionalmente dicho medio acuoso al menos un tensioactivo; en donde dicho azufre particulado tiene una distribución de tamaños de partícula  $D_{99}$  de 1,2 micras; y
- 35 b) al menos un fungicida de contacto multisitio, siendo dicho fungicida de contacto multisitio un fungicida de cobre seleccionado entre oxiclорuro de cobre, sulfato de cobre, hidróxido de cobre y sulfato de cobre tribásico.