

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 741**

51 Int. Cl.:

A01N 59/20 (2006.01)

A01N 37/40 (2006.01)

A01N 25/12 (2006.01)

A01N 25/14 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2016 PCT/IB2016/057819**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17109694**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2016 E 16829121 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3393248**

54 Título: **Uso de formas cristalinas de salicilato de cobre para el control de bacterias fitopatógenas**

30 Prioridad:

24.12.2015 IT UB20159406

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

10.06.2020

73 Titular/es:

ISAGRO S.P.A. (100.0%)

Via Caldera 21

20153 Milano, IT

72 Inventor/es:

BELLANDI, PAOLO;

GUSMEROLI, MARILENA;

MORMILE, SILVIA;

LIGUORI, RICCARDO;

BADARACCO, CHRISTIAN y

VAZZOLA, MATTEO

74 Agente/Representante:

GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio

ES 2 765 741 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

Uso de formas cristalinas de salicilato de cobre para el control de bacterias fitopatógenas

- 5 La presente invención se refiere al uso no terapéutico de formas cristalinas de salicilato de cobre que tienen actividad bactericida, y a composiciones agronómicas que las contienen, para el control de bacterias fitopatógenas.

Estado de la técnica

- 10 Las bacteriosis son enfermedades de las plantas causadas por bacterias fitopatógenas. Las bacterias pueden atacar cualquier tipo de planta, aunque las enfermedades bacterianas más comunes están relacionadas con algunas especies ornamentales, árboles frutales tales como olivos, kiwis y albaricoqueros, así como tomates, cítricos y ajo.

- 15 A diferencia de los hongos, estos agentes infecciosos no son capaces de penetrar activamente en las paredes de los tejidos epidérmicos de las plantas. Su entrada y ataque ocurre, en consecuencia, en puntos donde las barreras formadas por los tejidos epidérmicos de las plantas, se interrumpen natural u ocasionalmente, tal como, por ejemplo, en condiciones de humectación excesiva de las ubicaciones o en caso de injerto incorrecto.

- 20 Las bacterias no solo pueden causar la muerte de la planta, sino también toda una serie de enfermedades correlacionadas, tales como tumores, que conducen al secado de la estructura de la planta y posteriormente a la muerte de las especies afectadas. Para combatir la propagación de la enfermedad, las plantas sintomáticas se erradican y se realizan diversas intervenciones preventivas con fertilizantes y/o bioestimulantes.

- 25 Muy frecuentemente, sin embargo, estas intervenciones no son suficientes para controlar eficazmente la enfermedad, haciendo por tanto necesario combatir las enfermedades bacterianas mediante la aplicación de compuestos agroquímicos específicos. Para este fin, recordando que en Italia, desde 1971, ya no se puede recurrir al uso de antibióticos, tales como estreptomina o tetraciclina, las plantas se tratan normalmente con principios activos inductores de resistencia y/o con compuestos cúpricos clásicos, tales como hidróxido de cobre, posiblemente combinado con algunos ácidos carboxílicos, como se indica en la solicitud de patente US2009/136581, que sin embargo puede probar ser fitotóxico a dosis altas.

- 30 El Solicitante descubrió previamente que un inductor de resistencia, el ácido salicílico, o derivados funcionales del mismo, causa sinergia con productos que tienen una actividad fungicida directa. En particular, algunas patentes se refieren a compuestos inorgánicos de cobre que causa sinergia efectivamente con sales cúpricas de derivados del ácido salicílico, como se describe y reivindica en la solicitud de patente internacional WO03/043971. El salicilato de cobre básico, una sal cúprica del ácido salicílico, se indicó previamente en la patente FR572758 para su uso contra enfermedades fúngicas.

- 35 Como se describe en la solicitud de patente posterior WO2005/094580, sin embargo, una limitación importante en el uso solo de sales cúpricas de derivados del ácido salicílico está relacionada con el riesgo de que este uso pueda causar efectos secundarios no deseados, que influyen negativamente en la calidad y cantidad del cultivo tratado.

- 40 Además, desde un punto de vista legislativo, las cantidades de cobre admisibles en agricultura se reducen cada vez más. Esto está claramente relacionado con el alto impacto ambiental de los metales pesados, cuyo uso, por tanto, se está volviendo cada vez más limitado.

- 45 También se han descrito en la bibliografía formas cristalinas hidratadas de monosalicilato de cobre y el procedimiento de preparación relacionado, tal como, por ejemplo, en Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2003, 425-427 y en Nippon Kagaku Kaishi, 1979, 4, 502-505. Sin embargo, se ha mencionado que no hay ninguna actividad biológica correlacionada con las formas cristalinas mencionadas anteriormente.

Por tanto, existe la necesidad particular de encontrar un tratamiento alternativo capaz de limitar eficazmente las bacteriosis, también a bajas dosis, que al mismo tiempo, pueda ser bien tolerado por los cultivos agrarios.

- 55 El Solicitante acaba de descubrir sorprendentemente que el salicilato de cobre, en ciertas formas cristalinas, es capaz de controlar bacteriosis en plantas, sin causar efectos no deseados de fitotoxicidad.

- 60 Un objeto de la presente invención, por tanto, se refiere al uso no terapéutico de al menos una forma cristalina de salicilato de cobre, con una relación molar entre cobre y ácido salicílico de (1:1), seleccionado de forma cristalina I, forma cristalina II o forma cristalina III y/o mezclas relativas; en donde la forma cristalina I se caracteriza por una estructura cristalina ortorrómbica, una celda cristalina unitaria indicada posteriormente en la Tabla 1, un espectro de FTIR que tiene al menos las bandas de absorción indicadas posteriormente en la Tabla 2, un espectro de XRD que tiene al menos los picos característicos indicados posteriormente en la Tabla 3 y, preferentemente, una distribución de tamaño de partícula que varía de 1,95 μm a 19,40 μm , preferentemente igual a aproximadamente 6,17 μm ; en donde la forma cristalina II se caracteriza por una estructura cristalina triclinica, una celda cristalina unitaria indicada posteriormente en la Tabla 1, un espectro de FTIR que tiene al menos las bandas de absorción indicadas

posteriormente en la Tabla 2, un espectro de XRD que tiene al menos los picos característicos indicados posteriormente en la Tabla 3 y, preferentemente, una distribución de tamaño de partícula que varía de 15,37 µm a 100,30 µm, preferentemente igual a aproximadamente 49,45 µm; en donde la forma cristalina III se caracteriza por una estructura cristalina bidimensional, una celda cristalina unitaria indicada posteriormente en la Tabla 1, un espectro de FTIR que tiene al menos las bandas de absorción indicadas posteriormente en la Tabla 2, un espectro de XRD que tiene al menos los picos característicos indicados posteriormente en la Tabla 3

Tabla 1

Forma cristalina	a, Å	b, Å	c, Å	α, °	β, °	γ, °	V, Å ³	Z	V/Z, Å ³
I	18,868	15,884	5,042	90	90	90	1507	8	188
II	7,322	10,677	15,580	70,67	83,82	76,31	1116,09	6	186
III	24,46	-	5,66	-	90	-	-	-	-

10

Tabla 2

Forma cristalina I	Forma cristalina II	Forma cristalina III
3244,25	3371,87	3252,77
2929,28	3065,63	3067,12
1603,68	1623,17	2925,20
1558,03	1604,97	1603,32
1496,27	1590,00	1572,60
1470,55	1570,31	1558,81
1407,99	1472,32	1507,33
1248,06	1408,52	1471,60
	1253,54	1258,08

Tabla 3

Forma cristalina I (2θ, °)	Forma cristalina II (2θ, °)	Forma cristalina III (2θ, °)
9,420	6,034	7,283
22,638	17,171	20,759
26,512	18,103	25,867
28,296	25,033	-
29,575	25,968	-
-	27,458	-

para el control de bacterias fitopatógenas.

15

La forma cristalina I del salicilato de cobre se caracteriza por un espectro de FTIR, que tiene, como principales bandas de absorción, las bandas indicadas en la tabla anterior, y representadas sustancialmente en la Figura 1 (espectro de FTIR de la forma cristalina I de salicilato de cobre).

20

Dicha forma cristalina I de salicilato de cobre también se caracteriza por un espectro de XRD que tiene, como picos característicos, los picos indicados en la tabla anterior, y representados sustancialmente en la Figura 4 (espectro de XRD de la forma cristalina I de salicilato de cobre).

25

Dicha forma cristalina I de salicilato de cobre tiene preferentemente un tamaño de partícula muy fino. La distribución del tamaño de partícula varía de 1,95 µm a 19,40 µm, y es preferentemente igual a aproximadamente 6,17 µm.

30

Como se puede observar en el espectro de FTIR en la Figura 1, la forma cristalina I se caracteriza por la presencia de iones tridentados $[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]^-$, coordinado en puente con iones Cu(II) a través de los átomos de oxígeno del carboxilato y oxígeno fenólico no disociado. La pequeña separación entre el estiramiento asimétrico y el estiramiento simétrico de las bandas del carboxilo indica una configuración de puente del grupo carboxilato entre varios centros de Cu(II). Además, los iones de cobre portan un hidroxilo, que interactúa a través de enlaces de hidrógeno con el entorno.

35

La forma cristalina II del salicilato de cobre se caracteriza por un espectro de FTIR, que tiene, como principales bandas de absorción, las bandas indicadas en la tabla anterior, y sustancialmente representadas en la Figura 2 (espectro de FTIR de la forma cristalina II del salicilato de cobre).

40

Dicha forma cristalina II de salicilato de cobre también se caracteriza por un espectro de XRD que tiene, como picos característicos, los picos indicados en la tabla anterior, y representados sustancialmente en la Figura 5 (espectro de XRD de la forma cristalina II del salicilato de cobre).

Dicha forma cristalina II de salicilato de cobre según la presente invención, tiene preferentemente un tamaño de

partícula más grueso. La distribución del tamaño de partícula varía de 15,37 µm a 100,30 µm, y es preferentemente igual a aproximadamente 49,45 µm.

5 Como se puede ver en el espectro de FTIR en la Figura 2, la forma cristalina II se caracteriza por iones tridentados $[\text{Ph}(\text{OH})\text{CO}_2]^-$, coordinados a través del oxígeno fenólico disociado y con el grupo carboxilato monodentado, bidentado y/o quelado coordinado en puente entre múltiples sitios cúpricos. La presencia de grupos hidroxilo coordinados con iones Cu(II) e interactuando a través de un enlace de hidrógeno, también se puede observar.

10 La forma cristalina III del salicilato de cobre se caracteriza por un espectro de FTIR, que tiene, como principales bandas de absorción, las bandas indicadas en la tabla anterior, y sustancialmente representadas en la Figura 3 (espectro de FTIR de la forma cristalina III del salicilato de cobre).

15 Dicha forma cristalina III de salicilato de cobre también se caracteriza por un espectro de XRD que tiene, como picos característicos, los picos indicados en la tabla anterior, y representados sustancialmente en la Figura 6 (espectro de XRD de la forma cristalina III del salicilato de cobre).

Las formas cristalinas preferentes para el control de bacterias fitopatógenas son la forma I, la forma II y mezclas de la forma cristalina I y la forma cristalina II.

20 Dichas formas cristalinas pueden prepararse según procedimientos bien conocidos por personas expertas en el campo, tales como los indicados, por ejemplo, en el documento WO2010/076038 para la forma cristalina I mencionada anteriormente, en Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2003, 425-427 para la forma cristalina II mencionada anteriormente, o en Nippon Kagaku Kaishi, 1979, 4, 502-505 para la forma cristalina III mencionada anteriormente.

25 El salicilato de cobre, cuando se usa en una de las tres formas cristalinas I, II, III mencionadas anteriormente, o mezclas de las mismas, permite obtener excelentes niveles de eficacia a dosis particularmente reducidas de cobre metálico con respecto a otros productos de referencia comerciales tales como hidróxido de cobre (Kocide® 3000).

30 Como es evidente por los resultados indicados en el Ejemplo 9 posteriormente, al comparar la actividad del salicilato de cobre en forma cristalina I con la actividad del hidróxido de cobre comercial, puede observarse que la forma cristalina I según la invención es mucho más activa que el producto comercial en bacteriosis de plantas de tomate. Además, la forma cristalina I anterior también es más persistente con intervalos de 10 días entre un tratamiento del cultivo y el tratamiento posterior, con respecto al hidróxido de cobre con intervalos de 7 días entre un tratamiento y otro.

35 Como ya se especificó, las formas cristalinas I, II y III de salicilato de cobre tienen una alta actividad bactericida y no muestran ninguna fitotoxicidad con respecto a los cultivos de aplicación. Estas características los hacen particularmente adecuados para su uso en el campo agrario en defensa contra las bacterias.

40 Ejemplos de bacterias que pueden reducirse eficazmente con las formas cristalinas I, II y III de salicilato de cobre son *Pseudomonas syringae pv tomato* de plantas de tomate, *Pseudomonas syringae pv actinidiae* de plantas de kiwi, *Pseudomonas lachrymans* de cucurbitáceas, *Xanthomonas campestris pv camyestris* de lechugas, *Pseudomonas viridiflava* de verduras, *Xanthomonas juglandis* de nogales, *Xylella fastidiosa* de olivos, etc.

45 Las tres formas cristalinas de salicilato de cobre según la presente invención también pueden usarse válidamente en el control de hongos fitopatógenos. Ejemplos de hongos que pueden controlarse eficazmente con las formas cristalinas I, II y III de salicilato de cobre son *Plasmoyara viticola* de vides, *Phytophthora infestans* de plantas de tomate y patata, *Uromyces appendiculatus* en judías, *Erysiphe cichoracearum* en pepinos, *Fusicoccum amygdale* de melocotoneros, *Cercospora beticola* de remolacha azucarera, *Uncinula necator* de vides, *Bremia lactucae* de lechugas, etc.

50 Para usos prácticos en agricultura, a menudo es preferente usar salicilato de cobre adecuadamente formulado en composiciones agronómicas que comprenden una o más formas cristalinas de la presente invención y coformulantes agronómicamente aceptables.

55 Como se ha indicado previamente, la presente invención también se refiere al uso de composiciones agronómicas bactericidas que comprenden una o más formas cristalinas I, II y III de salicilato de cobre, un solvente y/o diluyente, posiblemente uno o más tensioactivos y otros coformulantes agronómicamente aceptables.

60 Las composiciones pueden usarse en forma de polvos secos, polvos humectables, concentrados emulsionables, microemulsiones, pastas, granulados, soluciones, suspensiones, etc.: la elección del tipo de composición depende del uso específico.

65 Las composiciones se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo diluyendo o disolviendo la sustancia activa con un medio disolvente y/o diluyente sólido, posiblemente en presencia de tensioactivos.

Caolín, alúmina, sílice, talco, bentonita, yeso, cuarzo, dolomita, atapulgita, montmorillonita, tierra de diatomeas, celulosa, almidón, etc., pueden usarse como diluyentes sólidos inertes o vehículos.

5 Los diluyentes líquidos inertes que pueden usarse son agua o disolventes orgánicos tales como hidrocarburos aromáticos (xiloles, mezclas de alquilbencenos, etc.), hidrocarburos alifáticos (hexano, ciclohexano, etc.) hidrocarburos aromáticos halogenados (clorobenceno, etc.), alcoholes (metanol, propanol, butanol, octanol, etc.), ésteres (acetato de isobutilo, etc.), cetonas (acetona, ciclohexanona, acetofenona, isoforona, etilamilcetona etc.), o aceites vegetales o minerales o mezclas de los mismos, etc.

10 Gases propulsores tales como butano, propano, hidrocarburos halogenados, nitrógeno o dióxido de carbono pueden usarse como diluyentes licuados o sustancias licuadas que se gasifican a temperatura ambiente y presión atmosférica.

15 Los tensioactivos que pueden usarse son agentes humectantes y emulgentes de tipo no iónico (alquilfenoles polietoxilados, alcoholes grasos polietoxilados, etc.), de tipo aniónico (alquilbencenosulfonatos, alquilsulfonatos, etc.), de tipo catiónico (sales cuaternarias de alquilamonio, etc.).

20 También pueden añadirse agentes dispersantes (por ejemplo, lignina y sus sales, derivados de celulosa, alginatos, etc.), estabilizantes (por ejemplo antioxidantes, absorbentes de UV, etc.).

25 La concentración de salicilato de cobre en las composiciones anteriores puede variar en un amplio intervalo y depende de varios factores. Varía en relación con la forma cristalina de salicilato de cobre, las aplicaciones para las que están destinadas dichas composiciones, las condiciones ambientales y el tipo de formulación adoptada. La concentración de salicilato de cobre generalmente varía de 0,1 a 90 % en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente de 0,5 a 90 % en peso.

30 Las formas cristalinas empleadas en la presente invención como tales o formuladas pueden usarse en una mezcla con otros principios activos tales como, por ejemplo, insecticidas, acaricidas, nematocidas, herbicidas, fungicidas, bactericidas diferentes del salicilato de cobre, fertilizantes, bioestimulantes, etc., para ampliar su espectro o prevenir resistencia.

35 Dichas composiciones agronómicas pueden comprender una forma cristalina I, II y III de salicilato de cobre y/o mezclas de las mismas y al menos un segundo principio activo seleccionado de insecticidas, acaricidas, nematocidas, herbicidas, fungicidas, bactericidas diferentes del salicilato de cobre, fertilizantes, bioestimulantes.

40 En algunos casos, las mezclas así obtenidas tienen un efecto sinérgico entre los componentes, que hace que la mezcla, por ejemplo, ejerza una actividad superior con respecto a la de los elementos individuales de los que está compuesta.

45 Ejemplos de insecticidas, acaricidas, nematocidas que pueden añadirse a las composiciones que contienen al menos una forma cristalina de salicilato de cobre son los siguientes: abamectina, acetamiprid, acrinatrina, alfacipermetrina, alfametrina, azadiractina, *Bacillus subtilis*, *Bacillus thuringiensis*, *Beauveria bassiana*, betaciflutrina, bifenazato, bifentrina, buprofezina, clorpirifos, clorpirifós M, clofentezina, cihalotrina, cihexatin, cipermetrina, ciromazina, cloropicrina, clorantranilipida, clotianidina, deltametrina, diflubenzurón, dimetoat, dazonet, difluoruro de sulfurilo, disulfuro de dimetilo, emamectina, esfenvalerato, etoprofos, etofenprox, etoxazol, fenamifos, fenazaquina, fenoxicarb, fenpiroximato, fipronilo, fluazinam, flufenoxurón, fluvalinato, fostiazato, formentanato, flonicamid, formet, virus, hexitiazox, imidaclopridi, indoxacarb, lambda-cihalotrina, lufenurón malatión, metaldehído, metamidofos, *Metharhizium* spp, metiocarb, metomilo, metoxifenozida, milbemectina, metaflumizona, metam sodio, metam potasio, oxamilo, *Paecilomyces fumosoroseus*, fosmet, pirimicarb, pirimifós M, piretro, piridaben, piriproxifeno, butóxido de piperonilo, espinosad, espiroresifeno, espirotetramat, espinetorán, espirodiclofeno, tauflualinato, tebufenozida, tebufenpirad, teflubenzurón, teflutrina, tiacloprid, triflumurón, zeta-cipermetrina, (1R-cis)-[5-(fenilmetil)-3-furanil]-metil-3-[(dihidro-2-oxo-3(2H)-furanilideno) metil]-2,2-dimetil-ciclopropano-carboxilato, (3-fenoxifenil)-metil-2,2,3,3-tetra-
50 metilciclopropanocarboxilato, 1-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-5-triazina 2-(1H)-imina, 2-(2-cloro-6-fluorofenil)-4-[4-(1,1-dimetiletil)-fenil]-4,5-dihidro-oxazol, 2-(acetiloxi)-3-dodecil-1,4-naftalenediona, 2-cloro-N-[[[4-(1-feniletoksi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida, 2-cloro-N-[[[4-(2,2-dicloro-1,1-difluoroetoxi)-fenil]-amino]-carbonil]-benzamida, 3-metilfenil-propilcarbamato, 4-[4-(4-etoxifenil)-4-metilpentil]-1-fluoro-2-fenoxi-benceno, 4-cloro-2-(1,1-dimetiletil)-5-[[2-(2,6-dimetil-4-fenoxifenoxi)etil]tio]-3-(2H)-piridazinona, 4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)-metoxi]-3-(2H)piridazinona, 4-cloro-5-[(6-cloro-3-piridinil)metoxi]-2-(3,4-dicloro-
55 fenil)-3(2H)piridazinona, *Bacillus thuringiensis* cepa EG-2348, ácido [2-benzoil-1-(1,1-dimetiletil)-hidrazina]benzoico, butanoato de 2,2-dimetil-3-(2,4-diclorofenil)-2-oxo-1-oxaespíro [4.5]-dec-3-en-4-ilo, [3-[(6-cloro-3-piridinil)-metil]-2-tiazolidinilidene]-cianamida, dihidro-2-(nitro-metileno)-2H-1,3-tiazina-3(4H)-carboxaldehído, etil[2-[[1,6-dihidro-6-oxo-1-(fenilmetil)-4-pirid-azinil]oxi]etil]-carbamato, N-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butenil)-glicina, N-(4-clorofenil)-3-[4-(difluorometoxi)-fenil]-4,5-dihidro-4-fenil-1H-pirazol-1-carboxamida, N-[(2-cloro-5-tiazolil)-metil]-N'-metil-N'-nitro-guanidina, N-metil-N'-(1-metil-2-propenil)-1,2-hidrazinadicarbotioamida, N-metil-N'-2-propenil-1,2-hidrazinadicarbotioamida, O,O-dietil[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]-etil-fosforoamido-tioato.

Ejemplos de herbicidas que pueden añadirse a las composiciones que contienen al menos una forma cristalina I, II o III de salicilato de cobre son los siguientes: acetocloro, acifluorfenó, aclonifen, AKH-7088 ((E,Z)-[[[1-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]-2-nitrofenil]-2-metoxietilideno]amino]acetato de metilo)), alacloro, aloxidim, ametrina, amicarbazona, amidosulfurón, amitrol, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, azimsulfurón, aziprotrina, BAY MKH 6561 (sal sódica de 2-(((4-metil-5-oxo-3-propoxi-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il)carbonil]amino)sulfonil)benzoato de metilo), beflubutamida, benazolin, benfluralin, benfuresato, bensulfurón, bensulida, bentazona, benzfendazona, benzobiciclón, benzofenap, bentiazurón, bifenox, bilanafos, bispiribac-sodio, bromacilo, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinilo, butacloro, butafenacilo, butamifos, butenaclor, butralina, butroxidim, butilato, cafenstrol, carbetamida, carfentrazona-etilo, clometoxifeno, clorambeno, clorbromurón, clorbufam, clorflurenol, cloridazon, clorimurón, clornitrofenó, clorotolurón, cloroxurón, clorprofam, clorsulfurón, clorthal, clortiamida, cinidón etilo, cinmetilin, cinosulfurón, cletodim, clodinafop, clomazona, clomeprop, clopiralid, cloransulam-metilo, cumilurón (JC-940), cianazina, cicloato, ciclosulfamurón, cicloxidim, cihalofop-butyl, 2,4-D, 2,4-DB, daimurón, dalapón, desmedifam, desmetrina, dicamba, diclobenilo, diclorprop, diclorprop-P, diclofop, diclosulam, dietatilo, difenoxurón, difenzoquat, diflufenican, diflufenzopir, dimefurón, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, dinoseb, acetato de dinoseb, dinoterb, difenamida, dipropetrina, diquat, ditiopir, 1-diurón, eglinazina, endothal, EPTC, esprocarb, etalfluralin, etametsulfurón-metilo, etidimurón, etiozina (SMY 1500), etofumesato, etoxifén-etilo (HC-252), etoxisulfurón, etobenzanid (HW 52), fenoxaprop, fenoxaprop-P, fentrazamida, fenurón, flamprop, flamprop-M, flazasulfurón, florasulam, fluazifop, fluazifop-P, fluazolato (JV 485), flucarbazona-sodio, flucloralina, flufenacet, flufenpir etilo, flumetsulam, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, flumipropina, fluometurón, fluoroglicofeno, fluoronitrofenó, flupoxam, flupropanato, flupirsulfurón, flurenol, fluridona, flurocloridona, fluroxipir, flurtamona, flutiacet-metil, fomesafen, foramsulfurón, fosamina, furiloxifeno, glufosinato, glifosato, halosulfurón-metil, haloxifop, haloxifop-P-metilo, hexazinona, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, imazosulfurón, indanofan, yodosulfurón, ioxinil, isopropalina, isoproturón, isourón, isoxabén, isoxaclortola, isoxaflutol, isoxapirifop, KPP-421, lactofen, lenacilo, linurón, LS830556 ácido [[[2-metil(metilsulfonil)amino]-2-oxoetil]amino]-metilfosfónico, MCPA ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético, MCPA-tioetilo, MCPB (ácido 4-(4-cloro-2-metilfenoxi)butanoico), mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mesosulfurón, mesotriona, metamitrón, metazacloro, metabentiazurón, metazol, metoprotrina, metildimron, metobenzurón, metobromurón, metolacloro, S-metolacloro, metosulam, metoxurón, metribuzina, metsulfurón, molinato, monalida, monolinurón, naproanilida, napropamida, naptalam, NC-330 (5-[(4,6-dimetilpirimidin-2-il)carbamoil-sulfamoil]1-piridin-2-il pirazol-4-carboxilato de metilo), neburón, nicosulfurón, nipiraclofenó, norflurazón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxasulfurón, oxaziclomefona, oxifluorfenó, paraquat, pebulato, pendimetalina, penoxsulam, pentanoclor, pentoxazona, petoxamid, fenmedifam, picloram, picolinafén, piperofos, pretilacloro, primisulfurón, prodiamina, profluzol, proglinazina, prometón, prometrina, propacloro, propanilo, propaquizafop, propazina, profam, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraclonilo, piraflufen-etilo, pirazolilo (HSA-961), pirazolinato, pirazosulfurón, pirazoxifeno, piribenzoxim, piributicarb, piridafol, piridato, pirifalid, piriminobacmetilo, piritiobac-sodio, piroxasulfona quinclorac, quinmerac, quizalofop, quizalofop-P, rimsulfurón, setoxidim, sidurón, simazina, simetrín, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometurón-metil, sulfosulfurón, 2,3,6-TBA, TCA-sodio, tebutam, tebutiurón, tepraloxidim, terbacilo, terbutometón, terbutil-azina, terbutrina, tenilcloro, tiazafurón, tiazopir, tidiazimina, thifensulfuron-metilo, tiobencarb, tiocarbazilo, tioclorim, tralcoxidim, trilateralo, triasulfurón, triaziflam, tribenurón, triclopir, trietazina, trifloxisulfurón, trifluralin, triflusulfurón-metil, tritosulfurón, UBI-C4874 (quizalofop-P), vernolato.

Ejemplos de fungicidas que pueden añadirse a las composiciones que contienen al menos una forma cristalina I, II o III de salicilato de cobre son los siguientes: acibenzolar, ametocradina, amisulbrom, ampropilfós, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benalaxil-M, benomilo, bentiavalicarb, bitertanol, bixafen, blasticidina-S, boscalid, bromuconazol, bupirimato, butiobato, captafol, captano, carbendazima, carboxina, carpropamid, cinometionat, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, cyazofamid, ciflufenamid, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, debacarb, diclofluanida, diclorona, diclobutrazol, diclomezina, dicloran, diclocimet, dietofencarb, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, dinocap, dipiritiona, ditalimfós, ditionona, dodemorfo, dodina, edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etaboxam, etirimol, etoxiquina, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenaminosulf, fenapanil, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid, fenoxanilo, fencipclonilo, fenpropidina, fenpropimorfo, fenzapir, fentona, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, fluindapir ((RS)-3-(difluorometil)-N-(7-fluoro-2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida), flumetover, flumorf, fluopicolida, fluopiram, fluoroimida, fluotrimazol, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutianilo, flutolanilo, flutriafol, fluxapiraxad, folpet, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, furconazol, furconazol-cis, guazatina, hexaconazol, himexazol, sulfato de hidroxiquinolona, imazalilo, imibenconazol, iminocadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, isoprotiolano, iprovalicarb, isopirizam, isotianilo, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, mancozeb, mandipropamida, maneb, mebenil, mepanipirim, mepronilo, metiptinocap, metalaxilo, metalaxil-M, metconazol, metfuroxam, metiram, metominostrobina, metrafenona, metsulfovax, miclobutanilo, natamicina, nicobifeno, nitrothal-isopropilo, nuarimol, ofurace, orisastrobina, oxadixilo, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicurón, penflufeno, pentaclorofenol y sus sales, pentiopirad, ftalida, picoxistrobina, piperalina, mezcla de Burdeos, polioxinas, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protiocarb, protioconazol, piracarbolid, piraclostrobina, pirametostrobina, piraxistrobina, pirazofos, piribencarb, pirifenox, pirimetanilo, piriofenona, piroquilón, piroxifur, quinacetol, quinazamida, quinconazol, quinoxifen, quintoceno, rabenzazol, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, óxido de cobre(I), sulfato de cobre, sedaxano, siltiofam, simeconazol, espiroxamina, estreptomycin, tebuconazol, tebufloquin,

tetraconazol, tiabendazol, tiadiflur, ticiofeno, tifluzamida, tiofanato, tiofanato de metilo, tiram, tiadinilo, tioximid, tolclofos-metilo, tolifluanida, triadimefón, triadimenol, triarimol, triazbutilo, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, uniconazol-P, validamicina, valifenalato, vinclozólín, zineb, ziram, azufre, zoxamida.

5 Ejemplos de bactericidas que pueden añadirse a las composiciones que contienen al menos una forma cristalina I, II o III de salicilato de cobre son los siguientes: bronopol, diclorofen, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilnona, ácido furanocarboxílico, probenazol, estreptomina, tecloftalam, hidróxido de cobre, oxiclóruo de cobre, óxido de cobre(I), sulfato de cobre.

10 Ejemplos de fertilizantes y bioestimulantes que pueden añadirse a las composiciones que contienen al menos una forma cristalina I, II o III de salicilato de cobre son los siguientes: mezclas de aminoácidos y/u oligopéptidos de origen animal y/o vegetal, ácido 4-tiazolidinacarboxílico, ácido 4-acetiltiazolidina-carboxílico, ectoína, fitosteroles.

15 Las composiciones anteriores pueden ejercer una acción bactericida que puede ser de naturaleza curativa o preventiva y generalmente tienen una fitotoxicidad extremadamente baja o nula con respecto a los cultivos tratados.

20 Cuando las composiciones comprenden una forma cristalina I, II o III de salicilato de cobre y al menos otro principio activo conocido, las relaciones en peso en las composiciones anteriores, entre el salicilato de cobre y los principios activos más conocidos, varían según los compuestos seleccionados y normalmente pueden estar dentro del intervalo de 1:100 a 100:1, preferentemente de 1:10 a 10:1.

25 La concentración total de componentes activos en las composiciones anteriores puede variar dentro de un amplio intervalo; generalmente varían de 1 % a 99 % en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente de 5 a 90 % en peso con respecto al peso total de la composición.

30 Las formas cristalinas I, II y/o III de salicilato de cobre o las composiciones que los contienen pueden aplicarse al cultivo a través de las hojas, o al suelo mediante fertirrigación, o incorporación al suelo, o mediante el cuidado de las semillas.

35 Un objeto adicional de la presente invención, por tanto, se refiere a un procedimiento para el control de bacterias en áreas cultivadas, que consiste en aplicar dosis eficaces y no fitotóxicas de composiciones que comprenden al menos una forma cristalina I, II o III de salicilato de cobre y, opcionalmente, uno o más principios activos conocidos compatibles con ellas, en cualquier parte de la planta a proteger.

La cantidad de compuesto que se aplica para obtener el efecto deseado puede variar en relación con diferentes factores tales como, por ejemplo, el compuesto usado, el cultivo que se protege, el grado de infestación, las condiciones climáticas, las características del suelo, el procedimiento de aplicación, etc.

40 Las dosis de salicilato de cobre varían de 100 g a 2.000 g por hectárea de cultivo agrícola o, en el caso de composiciones que comprenden otros principios activos conocidos, dosis globales de principios activos que van desde 100 g a 2.000 g por hectárea de cultivo agrícola, proporcionan generalmente un control suficiente.

45 Se usan preferentemente dosis de salicilato de cobre que varían de 100 g a 600 g por hectárea de cultivo agrícola.

Los siguientes ejemplos ilustrativos se proporcionan para una mejor comprensión de la invención.

Parte experimental

50 Ejemplo 1

Preparación de la forma cristalina I de salicilato de cobre

55 Una solución de NH₄OH al 28 %, 181 g (1,45 moles) en 300 ml, se añadió a una suspensión de ácido salicílico, 100 g (0,724 moles) en 400 ml de agua, hasta que se obtuvo solubilización completa. A continuación se añadió una solución acuosa de CuCl₂, 97,3 g (0,724 moles) en 300 ml, y el sistema se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 8 horas. Durante el tiempo de reacción, tuvo lugar primero el precipitado de un sólido verde fino, cuyo color luego se volvió ocre, acompañado de aumento de la viscosidad y un aumento del pH a un valor final de aproximadamente 6, requiriendo un sistema de mezcla adecuado. La mezcla de reacción se molió y luego se filtró en un embudo Buchner. Luego se lavó con una gran cantidad de agua para eliminar el cloruro de amonio formado, y se secó al aire obteniendo 150 g del producto deseado.

65 El espectro de FT-IR indicado en la Figura 1, se obtuvo a partir de este producto. El espectro se registró en el intervalo de 4.000-400 cm⁻¹ en reflectancia con un instrumento AVATAR 370 FT-IT Thermo-Nicolet, efectuando 64 barridos. La muestra se dispersó en KBr.

El espectro de XRD indicado en la Figura 4, se obtuvo a partir de este producto. Se utilizaron las siguientes condiciones experimentales para el análisis:

5 Difractómetro Bruker AXS D8 Advance; ajuste del generador 40 kV, 40 mA; hendidura de divergencia = 0,3°; Radio goniométrico = 300 mm; radiación Cu-K α , λ = 1,5418 Å; detector sensible a la posición Lynx-eye; filtro de níquel en el haz difractado. Geometría θ : θ ; barrido por etapas con $\Delta 2\theta$ = 0,02°. Soporte de muestra de silicio (monocristal) de 200 μ de profundidad. Búsqueda de picos y ajuste de perfil con Fundamental Parameters Approach (Cheary & Coelho, 1992), con el programa TOPAS-R (v. 3.0, Bruker).

10 El producto del presente ejemplo tiene una distribución de tamaño de partícula igual a aproximadamente 6,17 μ m para D₅₀, 1,95 μ m para D₁₀ y 19,40 μ m para D₉₀.

La expresión "D₅₀" representa el valor del diámetro del tamiz que permite el paso del 50 % de las partículas.

15 La expresión "D₁₀" representa el valor del diámetro del tamiz que permite el paso del 10 % de las partículas.

La expresión "D₉₀" representa el valor del diámetro del tamiz que permite el paso del 90 % de las partículas.

20 La distribución del tamaño de partícula se midió con un instrumento MALVERN MASTERSIZER según procedimientos convencionales.

Ejemplo 2

Preparación de la forma cristalina I de salicilato de cobre

25 Una solución de NaOH, 58 g (1,45 moles) en 300 ml, se añadió a una suspensión de ácido salicílico, 100 g (0,724 moles) en 400 ml de agua, hasta que se obtuvo solubilización completa. A continuación se añadió una solución acuosa de CuSO₄, 180,8 g (0,724 moles) en 300 ml, y el sistema se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 8 horas. Durante el tiempo de reacción, tuvo lugar primero el precipitado de un sólido verde fino, cuyo color
30 luego se volvió ocre, acompañado de aumento de la viscosidad y un aumento del pH a un valor final de aproximadamente 6, requiriendo un sistema de mezcla adecuado. La mezcla de reacción se molió y luego se filtró en un embudo Buchner. Luego se lavó con una gran cantidad de agua para eliminar el cloruro de amonio formado, y se secó al aire obteniendo 150 g del producto deseado.

35 Ejemplo 3

Preparación de la forma cristalina II de salicilato de cobre

40 Se añadieron 70,6 g (0,724 moles) de Cu(OH)₂, en porciones, a una suspensión de 100 g (0,724 moles) de ácido salicílico en 1 l de agua, mantenido a 60-65 °C para aumentar su solubilidad, y el sistema se mantuvo en agitación a esta temperatura durante 2 horas. Durante el tiempo de reacción, tuvo lugar la precipitación de un sólido verde oscuro, acompañado de aumento en el pH hasta un valor final de aproximadamente 6. La mezcla de reacción así obtenida se filtró en un embudo Buchner y se secó al aire. Alternativamente, la mezcla puede usarse como
45 suspensión lista para la formulación posterior.

El espectro de FT-IR indicado en la Figura 2, se obtuvo a partir de este producto. El espectro se registró en el intervalo de 4.000-400 cm⁻¹ en reflectancia con un instrumento AVATAR 370 FT-IT Thermo-Nicolet, efectuando 64 barridos. La muestra se dispersó en KBr.

50 El espectro de XRD indicado en la Figura 5, se obtuvo a partir de este producto. Se utilizaron las siguientes condiciones experimentales para el análisis:

Difractómetro Bruker AXS D8 Advance; ajuste del generador 40 kV, 40 mA; hendidura de divergencia = 0,3°; Radio goniométrico = 300 mm; radiación Cu-K α , λ = 1,5418 Å; detector sensible a la posición Lynx-eye; filtro de níquel en el
55 haz difractado. Geometría θ : θ ; barrido por etapas con $\Delta 2\theta$ = 0,02°. Soporte de muestra de silicio (monocristal) de 200 μ de profundidad. Búsqueda de picos y ajuste de perfil con Fundamental Parameters Approach (Cheary & Coelho, 1992), con el programa TOPAS-R (v. 3.0, Bruker).

60 El producto obtenido en el presente ejemplo tiene una distribución de tamaño de partícula igual a aproximadamente 49,45 μ m para D₅₀, 15,37 μ m para D₁₀ y 100,30 μ m para D₉₀.

La distribución del tamaño de partícula se midió con un instrumento MALVERN MASTERSIZER según procedimientos convencionales.

65 Ejemplo 4

Preparación de la forma cristalina III de salicilato de cobre

El sólido obtenido según el Ejemplo 1 o según el Ejemplo 2 se sometió a tratamiento térmico usando un horno eléctrico a una temperatura igual a aproximadamente 90 °C hasta que se alcanzó un color homogéneo y peso constante. Se obtuvo un sólido que tenía color rojo ladrillo.

El espectro de FT-IR indicado en la Figura 3, se obtuvo a partir de este producto.

El espectro se registró en el intervalo de 4000-400 cm⁻¹ en reflectancia con un instrumento AVATAR 370 FT-IT Thermo-Nicolet, efectuando 64 barridos. La muestra se dispersó en KBr.

El espectro de XRD indicado en la Figura 6, se obtuvo a partir de este producto. Se utilizaron las siguientes condiciones experimentales para el análisis:

15 Difractómetro Bruker AXS D8 Advance; ajuste del generador 40 kV, 40 mA; hendidura de divergencia = 0,3°; Radio goniométrico = 300 mm; radiación Cu-Ka, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$; detector sensible a la posición Lynx-eye; filtro de níquel en el haz difractado. Geometría $\theta:\theta$; barrido por etapas con $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. Soporte de muestra de silicio (monocristal) de 200 μ de profundidad. Búsqueda de picos y ajuste de perfil con Fundamental Parameters Approach (Cheary & Coelho, 1992), con el programa TOPAS-R (v. 3.0, Bruker).

Ejemplo 5**Preparación de salicilato de cobre en forma de polvo humectable (WP).**

25 Se preparó una formulación en forma de un polvo humectable al 50 % en peso (WP) mezclando y moliendo adecuadamente los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	% CANTIDAD (peso/peso)
Salicilato técnico de cobre al 99 % Forma cristalina I Ejemplo 1 (Contenido de Cu = 29 %)	50,5 (igual a 14,6 % de Cu)
Alquilnaftalenosulfonato sódico	1,5
Policarboxilato sódico	1,0
Ligninsulfonato sódico	3,0
Sílice	1,0
Carbonato cálcico	complemento a 100

Ejemplo 6

30

Se preparó otra formulación como un polvo humectable (WP), análogamente al Ejemplo 5:

INGREDIENTES	% CANTIDAD (peso/peso)
Salicilato técnico de cobre al 99 % Forma cristalina I Ejemplo 1 (Contenido de Cu = 29 %)	50,5 (igual a 14,6 % de Cu)
Alquilnaftalenosulfonato sódico	1,0
Policarboxilato sódico	2,0
Ligninsulfonato cálcico	5,0
Sílice	1,0
Caolín	complemento a 100

Ejemplo 7

35

Preparación de salicilato de cobre en forma de gránulos dispersables (WG).

Se preparó una formulación en forma de gránulos dispersables al 20 % de cobre (WG) agregando los siguientes ingredientes a la suspensión obtenida en el Ejemplo 1:

40

INGREDIENTES	% CANTIDAD (peso/peso)
Alquilnaftalenosulfonato sódico	2,3
Polinaftalenosulfonato sódico	9,1

(continuación)

INGREDIENTES	% CANTIDAD (peso/peso)
Ligninsulfonato cálcico	11,4
Caolín	48

La suspensión así preparada se granuló por evaporación del agua presente (granulación en lecho fluido), se obtuvo el WG final con la siguiente composición:

INGREDIENTES	% CANTIDAD (peso/peso)
Salicilato técnico de cobre al 99 % Forma cristalina I Ejemplo 2 (Contenido de Cu = 29 %)	69 (igual a 20 % de Cu)
Alquilnaftalenosulfonato sódico	1,0
Policarboxilato sódico	4,0
Ligninsulfonato cálcico	5,0
Caolín	complemento a 100

5

Ejemplo 8

Preparación de salicilato de cobre en forma de suspensión acuosa concentrada (SC).

10 Se preparó una formulación en forma de una suspensión acuosa de concentración al 5 % de cobre (SC) añadiendo los siguientes ingredientes a la suspensión obtenida en el Ejemplo 1:

INGREDIENTES	% CANTIDAD (peso/peso)
Salicilato técnico de cobre al 99 % Forma cristalina I Ejemplo 2 (Contenido de Cu = 29 %)	17,4 (igual a 5 % de Cu)
Polinaftalenometanosulfonato sódico	4
Ligninsulfonato cálcico	6
Monopropilenglicol	7
Agente antiespumante	0,5
Agente antibacteriano	0,25
Goma de xantano	5
Agua	complemento a 100

15

Ejemplo 9

Evaluación biológica de la forma cristalina I de salicilato de cobre en *Pseudomonas syringae pv tomato*

Las plantas de tomate en estadio de 4 hojas se trasplantaron en parcelas en un invernadero frío, replicadas cuatro veces y tratadas según el protocolo indicado en la siguiente tabla con bombas de mochila, con un volumen de 500 l por hectárea.

20

Tratamiento	Forma conc. (%)	Unidad	Tipo	Cantidad g a.i.*/100 l	Cantidad g p.f.**/100 l
Control	-	-	-	-	-
Forma cristalina I Ejemplo 1	5	% P/P	SC	25	500
				12,5	250
				6,25	125
				3,125	62,5
CU(OH) ₂	40	% P/P	WG	25	62,5
				12,5	31,25
				6,25	15,625
Ácido salicílico	100	% P/P	TQ	54,2	54,2
				27,2	27,2
				13,6	13,6

* a.i. = ingrediente activo
** p.f. = producto acabado

En la tabla anterior, SC es abreviatura de "suspensión acuosa concentrada" y TQ de "como tal".

El día después de la aplicación, las plantas se infectaron con una suspensión de células bacterianas cultivadas previamente en caldo de cultivo Nutrient Broth, a una concentración de caldo bacteriano de 1:4.

5 El inóculo, mantenido en agitación durante 2 días, se roció sobre las plantas por la mañana, en fase de exudación, con pulverizadores de mochila.

Las inspecciones visuales se realizaron 7 días después de cada infección/tratamiento, analizando 50 plantas por parcela, analizando el porcentaje de plantas infectadas y el porcentaje de superficie foliar afectada.

10 Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla:

Tratamiento	Cantidad g a.i./100 l	Cantidad de plantas infectadas (%)	Superficie foliar afectada (%)
Control	-	50,7	6,4
Forma cristalina I Ejemplo 1	25	26,3	2,3
	12,5	26,0	2,7
	6,25	12,5	1,7
	3,125	26,6	2,0
Cu(OH) ₂	25	31,0	3,9
	12,5	35,7	4,9
	6,25	37,5	3,4
Ácido salicílico	54,2	36,3	3,5
	27,2	31,5	3,9
	13,6	40,7	4,7

15 Se puede observar que la actividad bactericida de la forma cristalina I del salicilato de cobre del Ejemplo 1 es mucho mayor con respecto a la actividad de los componentes individuales del salicilato de cobre, es decir, ácido salicílico e hidróxido de cobre.

20 Además, el porcentaje de plantas infectadas después del tratamiento con la forma cristalina I del Ejemplo 1 a 6,25 g a.i./100 l es aproximadamente un tercio (12,5 %) con respecto a después del tratamiento con hidróxido de cobre (37,5 %) con la misma cantidad de cobre metálico.

Por último, cabe señalar que no se observó ningún síntoma de fitotoxicidad en las cuatro pruebas realizadas con la forma cristalina I del Ejemplo 1, a diferencia de los componentes individuales que demostraron ser fitotóxicos a dosis altas.

25 **Ejemplo 10 (comparativo)**

Evaluación biológica de sales cúpricas de ácidos carboxílicos en *Pseudomonas syringae pv tomat*

30 Se realizó una comparación entre la actividad bactericida de varias sales cúpricas de ácidos carboxílicos descritas en la solicitud de patente US2009/136581 con la de la forma cristalina I.

35 Las plantas de tomate en estadio de 4 hojas se trasplantaron en parcelas en un invernadero frío, replicadas cuatro veces y tratadas con los diversos compuestos que se prueban mediante bombas de mochila, con un volumen de 500 l por hectárea. El día después de la aplicación, las plantas se infectaron con una suspensión de células bacterianas cultivadas previamente en caldo de cultivo Nutrient Broth, a una concentración de caldo bacteriano de 1:4.

El inóculo, mantenido en agitación durante 2 días, se roció sobre las plantas por la mañana, en fase de exudación, con pulverizadores de mochila.

40 Las inspecciones visuales se realizaron 7 días después de cada infección/tratamiento, analizando 10 plantas por parcela, analizando el porcentaje de superficie foliar afectada.

Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla:

Tratamiento	Dosificación (ppm a.i.)	Superficie foliar afectada (%)	Fitotoxicidad (%)
Control		50	0
Forma cristalina I Ejemplo 1	250	5	0
Forma cristalina II Ejemplo 3	250	5	0
Glutarato de cobre	250	69	0

45

(continuación)

Tratamiento	Dosificación (ppm a.i.)	Superficie foliar afectada (%)	Fitotoxicidad (%)
Malato de cobre	250	5	20
Succinato de cobre	250	50	0
Tartrato de cobre	250	69	0

5 Como se puede observar, el único compuesto que permite un control casi completo de la bacteriosis es el salicilato de cobre tanto en forma cristalina I como en forma cristalina II, ya que demostró una excelente eficacia bactericida (5 % de la superficie foliar afectada correspondiente a una actividad del 95 %) sin mostrar fenómenos de fitotoxicidad, a diferencia del malato de cobre que, por otro lado, resultó ser fitotóxico (20 %) a la misma dosis de uso.

REIVINDICACIONES

1. Uso no terapéutico de al menos una forma cristalina de salicilato de cobre, con una relación molar entre cobre y ácido salicílico de (1:1), seleccionada de forma cristalina I, forma cristalina II o forma cristalina III y/o mezclas de las mismas; en el que la forma cristalina I se **caracteriza por** una estructura cristalina ortorrómbica, una celda cristalina unitaria indicada posteriormente en la Tabla 1, un espectro de FTIR que tiene al menos las bandas de absorción indicadas posteriormente en la Tabla 2, un espectro de XRD que tiene al menos los picos característicos indicados posteriormente en la Tabla 3 y, preferentemente, una distribución de tamaño de partícula que varía de 1,95 μm a 19,40 μm , preferentemente igual a aproximadamente 6,17 μm ; en el que la forma cristalina II se **caracteriza por** una estructura cristalina triclinica, una celda cristalina unitaria indicada posteriormente en la Tabla 1, un espectro de FTIR que tiene al menos las bandas de absorción indicadas posteriormente en la Tabla 2, un espectro de XRD que tiene al menos los picos característicos indicados posteriormente en la Tabla 3 y, preferentemente, una distribución de tamaño de partícula que varía de 15,37 μm a 100,30 μm , preferentemente igual a aproximadamente 49,45 μm ; en el que la forma cristalina III se **caracteriza por** una estructura cristalina bidimensional, una celda cristalina unitaria indicada posteriormente en la Tabla 1, un espectro de FTIR que tiene al menos las bandas de absorción indicadas posteriormente en la Tabla 2, un espectro de XRD que tiene al menos los picos característicos indicados posteriormente en la Tabla 3

Tabla 1

Forma cristalina	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	V, Å ³	Z	V/Z, Å ³
I	18,868	15,884	5,042	90	90	90	1507	8	188
II	7,322	10,677	15,580	70,67	83,82	76,31	1116,09	6	186
III	24,46	-	5,66	-	90	-	-	-	-

Tabla 2

Forma cristalina I	Forma cristalina II	Forma cristalina III
3244,25	3371,87	3252,77
2929,28	3065,63	3067,12
1603,68	1623,17	2925,20
1558,03	1604,97	1603,32
1496,27	1590,00	1572,60
1470,55	1570,31	1558,81
1407,99	1472,32	1507,33
1248,06	1408,52	1471,60
	1253,54	1258,08

Tabla 3

Forma cristalina I (2 θ , °)	Forma cristalina II (2 θ , °)	Forma cristalina III (2 θ , °)
9,420	6,034	7,283
22,638	17,171	20,759
26,512	18,103	25,867
28,296	25,033	-
29,575	25,968	-
-	27,458	-

25 para el control de bacterias fitopatógenas.

2. Uso según la reivindicación 1, en el que la forma cristalina es la forma cristalina I.

3. Uso según la reivindicación 1, en el que la forma cristalina es la forma cristalina II.

4. Uso según la reivindicación 1, en el que la forma cristalina es la forma cristalina III.

5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que una o más formas cristalinas de salicilato de cobre se formulan en composiciones agronómicas, en una mezcla con un disolvente y/o diluyente, posiblemente uno o más tensioactivos y/u otros coformulantes agronómicamente aceptables.

6. Uso según la reivindicación 5, en el que la composición agronómica se formula como polvos secos, polvos humectables, concentrados emulsionables, microemulsiones, pastas, granulados, soluciones, suspensiones.

7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que una o más formas cristalinas de salicilato de cobre se formulan con al menos un segundo principio activo seleccionado de insecticidas, acaricidas, nematocidas,

herbicidas, fungicidas, bactericidas diferentes del salicilato de cobre, fertilizantes, bioestimulantes, preferentemente en una relación en peso entre salicilato de cobre y los otros principios activos que varía de 1:100 a 100:1, más preferentemente de 1:10 a 10:1.

- 5 8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones previas, mediante la aplicación de una forma cristalina o una composición agronómica que contiene la forma cristalina, al cultivo a través de las hojas, o al suelo mediante fertirrigación, o incorporación al suelo, o mediante tratamiento de semillas.
- 10 9. Un procedimiento para el control de bacterias en áreas cultivadas, que consiste en aplicar dosis eficaces y no fitotóxicas de composiciones que comprenden al menos una forma cristalina I, II o III de salicilato de cobre, con una relación molar entre cobre y ácido salicílico de (1:1), seleccionada de forma cristalina I, forma cristalina II o forma cristalina III y/o mezclas de las mismas; en el que la forma cristalina I se **caracteriza por** una estructura cristalina ortorrómbica, una celda cristalina unitaria indicada posteriormente en la Tabla 1, un espectro de FTIR que tiene al menos las bandas de absorción indicadas posteriormente en la Tabla 2, un espectro de XRD que tiene al menos los picos característicos indicados posteriormente en la Tabla 3 y, preferentemente, una distribución de tamaño de partícula que varía de 1,95 μm a 19,40 μm , preferentemente igual a aproximadamente 6,17 μm ; en el que la forma cristalina II se **caracteriza por** una estructura cristalina triclinica, una celda cristalina unitaria indicada posteriormente en la Tabla 1, un espectro de FTIR que tiene al menos las bandas de absorción indicadas posteriormente en la Tabla 2, un espectro de XRD que tiene al menos los picos característicos indicados posteriormente en la Tabla 3 y, preferentemente, una distribución de tamaño de partícula que varía de 15,37 μm a 100,30 μm , preferentemente igual a aproximadamente 49,45 μm ; en el que la forma cristalina III se **caracteriza por** una estructura cristalina bidimensional, una celda cristalina unitaria indicada posteriormente en la Tabla 1, un espectro de FTIR que tiene al menos las bandas de absorción indicadas posteriormente en la Tabla 2, un espectro de XRD que tiene al menos los picos característicos indicados posteriormente en la Tabla 3

25

Tabla 1

Forma cristalina	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	V, Å ³	Z	V/Z, Å ³
I	18,868	15,884	5,042	90	90	90	1507	8	188
II	7,322	10,677	15,580	70,67	83,82	76,31	1116,09	6	186
III	24,46	-	5,66	-	90	-	-	-	-

Tabla 2

Forma cristalina I	Forma cristalina II	Forma cristalina III
3244,25	3371,87	3252,77
2929,28	3065,63	3067,12
1603,68	1623,17	2925,20
1558,03	1604,97	1603,32
1496,27	1590,00	1572,60
1470,55	1570,31	1558,81
1407,99	1472,32	1507,33
1248,06	1408,52	1471,60
	1253,54	1258,08

30

Tabla 3

Forma cristalina I (2 θ , °)	Forma cristalina II (2 θ , °)	Forma cristalina III (2 θ , °)
9,420	6,034	7,283
22,638	17,171	20,759
26,512	18,103	25,867
28,296	25,033	-
29,575	25,968	-
-	27,458	-

y, opcionalmente, uno o más principios activos compatibles con las mismas, en cualquier parte de la planta a proteger.

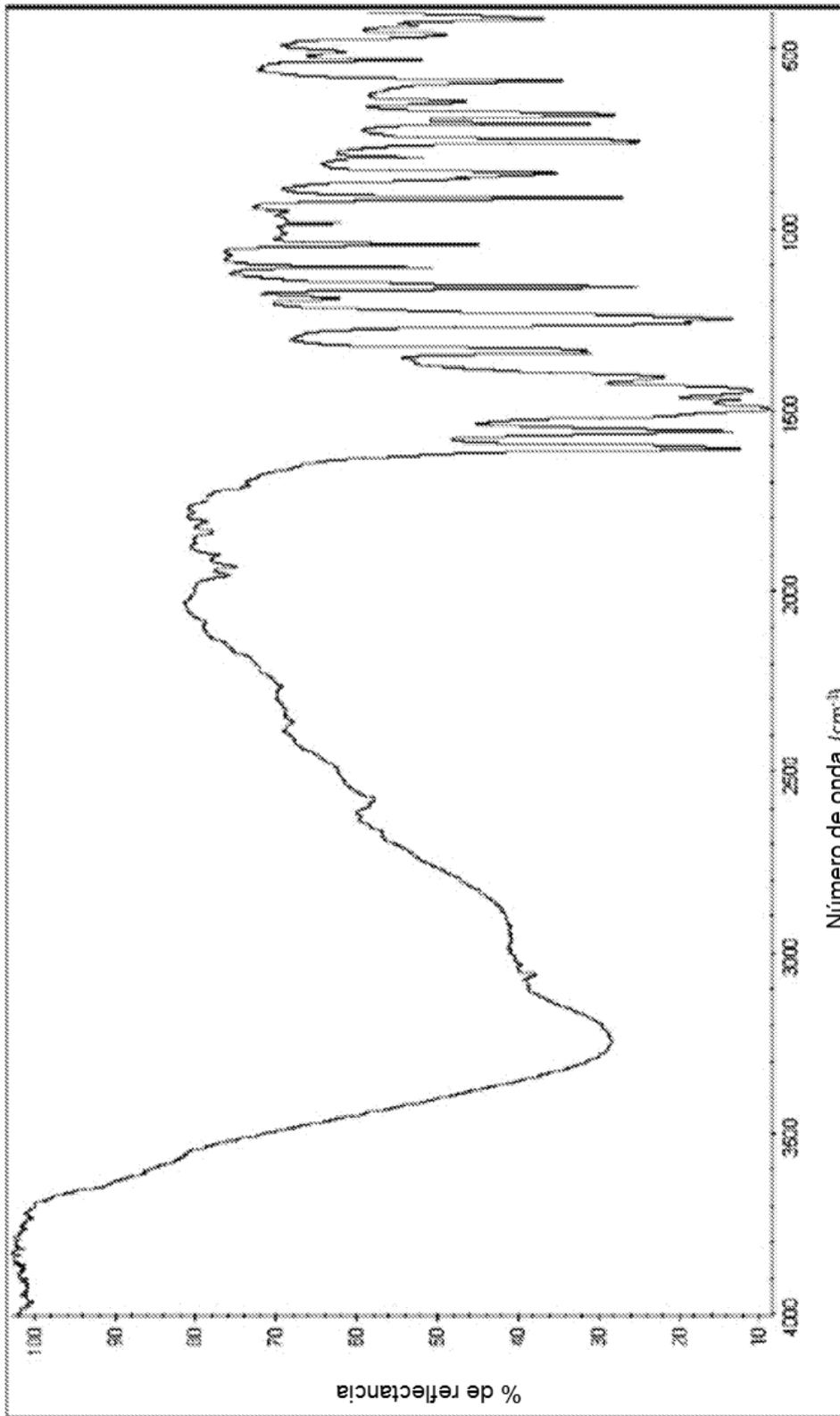


FIG.1

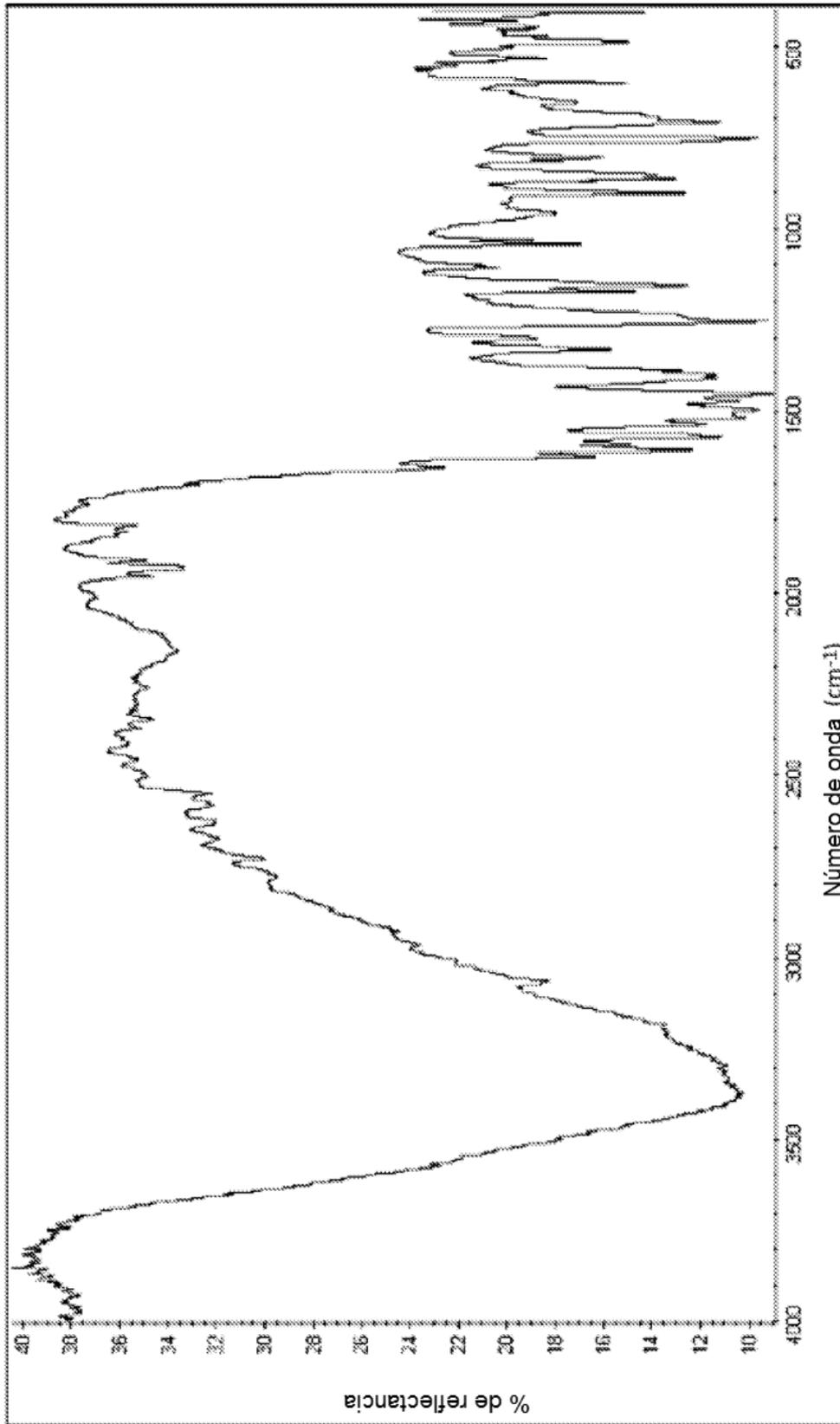


FIG.2

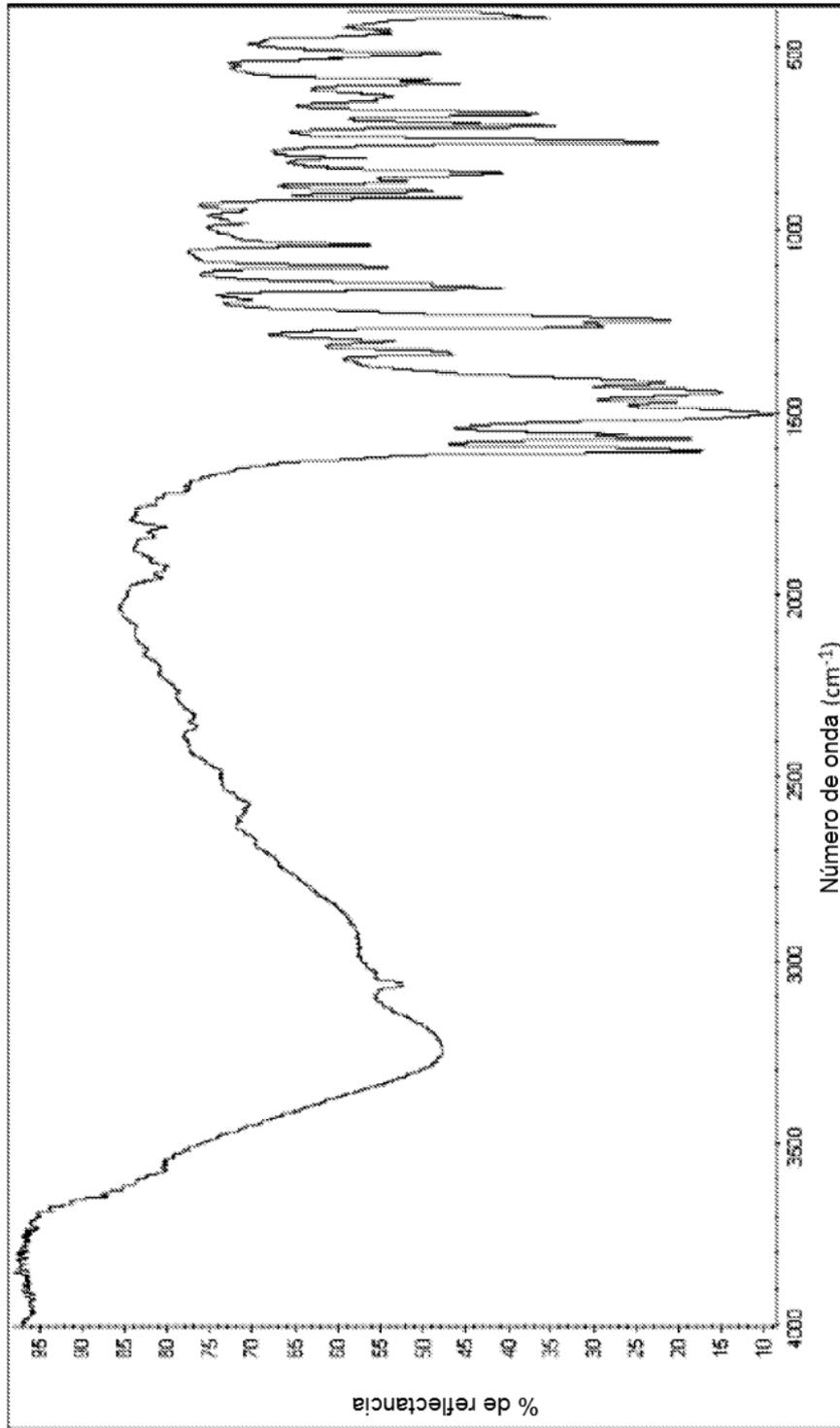


FIG.3

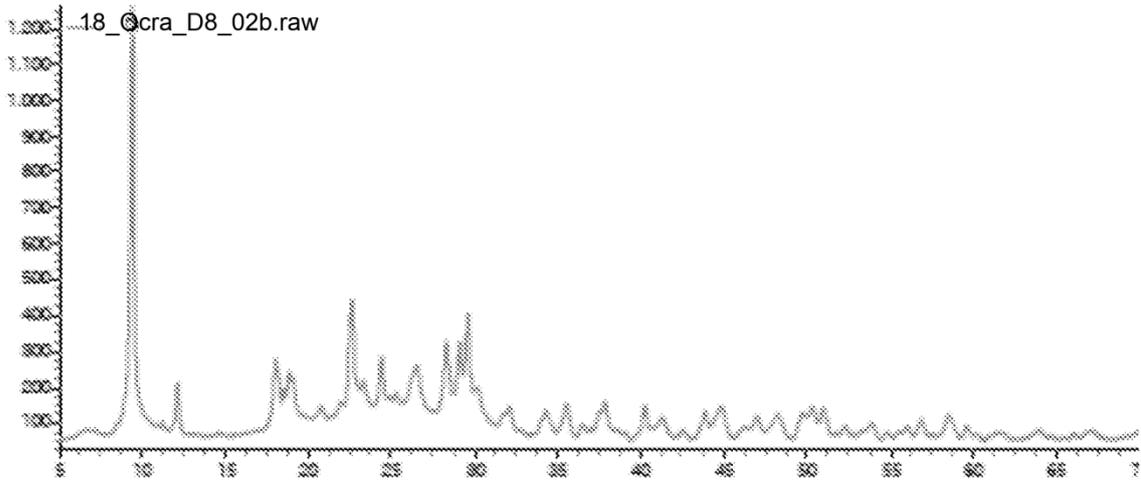


FIG.4

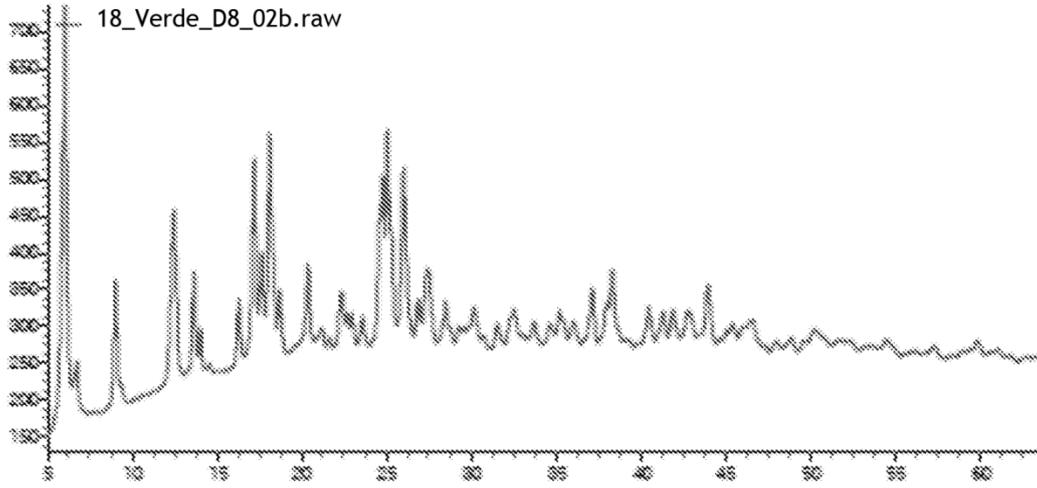


FIG.5

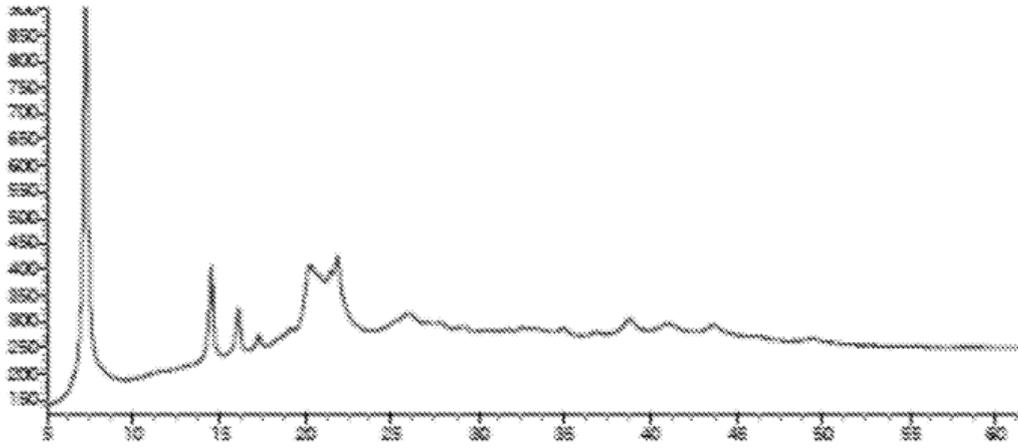


FIG.6