



Chelal[®] Kubig

**Quelato de cobre de nueva generación
en forma de poliamina (Cu-TEPA)**



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 248 511**

⑤① Int. Cl.7: **A01N 59/20**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **02447035 .3**

⑧⑥ Fecha de presentación : **08.03.2002**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1342413**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2003**

⑤④ Título: **Formulación fitosanitaria que contiene un quelato de cobre-poliamina.**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2006

⑦③ Titular/es: **BMS Micro-Nutrients N.V.**
Rijksweg 32
2880 Bornem, BE

⑦② Inventor/es: **Camerlynck, Rudiger y**
De Potter, Pierre

⑦④ Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 248 511 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).

ES 2 248 511 T3

DESCRIPCIÓN

Formulación fitosanitaria que contiene un quelato de cobre-poliamina.

5 La presente invención se refiere a una formulación fitosanitaria que contiene como ingrediente activo por lo menos un compuesto de Cu^{2+} , tal como se describe en la primera reivindicación.

10 Proteger las cosechas de los patógenos es de una gran importancia económica. Para proteger las cosechas contra ciertos ataques inesperados de patógenos se ha venido utilizando ampliamente y desde hace mucho tiempo la aplicación tópica de sales de cobre (Cu^{2+}) (Lodeman, E.G., *The spraying of plants*, Mac Millan, N.Y. 1902). El uso de los compuestos de Cu^{2+} para proteger las plantas se basa en la observación de que los organismos inferiores son mucho más sensibles al efecto tóxico de los compuestos de Cu^{2+} que los organismos superiores, por ejemplo las plantas cultivadas. La toxicidad de los iones Cu^{2+} libres sobre los organismos inferiores se atribuye a la gran afinidad de los iones de Cu^{2+} por los compuestos basados en N, en particular por compuestos que contienen grupos amino, por ejemplo las proteínas (Tomono, K. y col., *J. Pestic. Sci.* 7, p. 329, 1982 y Graham, R.D. en: "Micronutrients in Agriculture", 2ª ed., 1991). La capacidad de los iones de Cu^{2+} para desnaturalizar tales proteínas se cree que es el factor clave de su toxicidad para con los microorganismos.

20 Las formulaciones fitosanitarias empleadas habitualmente contienen suspensiones de sales de Cu^{2+} sustancialmente insolubles. Las sales de Cu^{2+} se convierten habitualmente en insolubles en la formulación acuosa aumentando el pH por adición de una base, por ejemplo el carbonato cálcico, el hidróxido cálcico, etc. o seleccionando como compuesto activo de Cu^{2+} una sal que tengan escasa solubilidad en agua, por ejemplo el oxiclорuro de cobre. Las suspensiones se aplican por lo general en forma de suspensión foliar (*Index Phytosanitaire Acta* 2002, 38ª ed.; *The Pesticide Manual*, 11ª ed., 1997). Se prefieren las suspensiones neutralizadas de sales de Cu^{2+} a las soluciones acuosas puras de sales de Cu^{2+} solubles en agua, debido a la agresividad de las solubles en agua sobre las plantas, que provoca daños en las hojas si no están neutralizadas.

30 Aparte de este efecto adverso se ha observado que las formulaciones basadas en Cu^{2+} que se usan habitualmente presentan efectos contradictorios en muchos aspectos. Si se pretende conseguir un daño mínimo en las hojas cuando se aplica una formulación foliar y se utiliza una sal poco soluble de Cu^{2+} , las formulaciones conocidas tienen que llevar grandes cantidades de esta sal para lograr una protección eficaz de las plantas. A menudo se aplican cantidades totales de Cu^{2+} que superan 200 veces las necesidades nutricionales (es decir, 100 g de Cu^{2+} por hectárea) (A. Loué, *Les Oligo-Éléments en Agriculture*, Agri-Nathan Int., París, 1986; W. Bergmann, *Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen*, G. Fischer Verlag, 1988). Este proceder supone una grave carga para el medio ambiente y la fertilidad del suelo. En repetidas ocasiones se ha publicado que el uso de gran cantidades de sales de Cu^{2+} para fines fitosanitarios implica una grave contaminación de la capa superior del suelo y convierte el campo en inadecuado para la explotación de cultivos que no tienen raíces profundas, estos últimos serían la viña y los frutales. Sin embargo, la aplicación de sales de Cu^{2+} ya sea solas, ya sea en combinación con otros pesticidas, se sigue considerando indispensable si se desea realizar un control específico de las enfermedades que aquejan a estas plantas.

40 En el documento DE-A-3632166 se describen complejos de cobre (II) con poliaminas, por ejemplo con polietiléniminas, que son útiles como fungicidas en el ámbito fitosanitario. Las poliaminas tienen un peso molecular de 3.000 a 5.000.000.

45 En GB-A-1491137 se describen complejos de cobre con poliaminas, incluidas las poliaminas simples, como alguicidas o herbicidas acuáticos.

50 En FR-A-1301904 se describen productos fungicidas para utilizar en plantas, dichos productos contienen complejos de cobre y de otros metales con poliaminas de la fórmula $\text{R.NH}(\text{CH}_2)_3.\text{NH}(\text{CH}_2)_3.\text{NH.R}'$, en la que R es un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y R' es hidrógeno o $(\text{CH}_2)_3.\text{NH}_2$.

55 En FR-A-1130117 se describen fungicidas para utilizar como fitosanitarios, que contienen complejos metálicos, incluidos los complejos de cobre con poliaminas. Estos complejos son "supercomplejos" que contienen más de un quelato.

60 En US-A-4048324 se describen complejos de cobre-poliamina que son útiles como fungicidas. Los compuestos amínicos tienen por lo menos dos "grupos más bien pesados" fijados sobre el nitrógeno, de los cuales por lo menos uno es alquilo o alquenilo provisto por lo menos de 4 átomos de carbono.

65 En US-A-2977279 se describen complejos fungicidas de cobre con N-alquenil-alquilen-poliaminas.

En US-A-2924551 se describen complejos fungicidas de metales, por ejemplo cobre, con diaminas, en los que las diaminas tienen por lo menos una amina secundaria.

65 En JP-A-58162508 se describen complejos de metales, por ejemplo cobre, con poliaminas, por ejemplo etilendiamina, etc., que pueden utilizarse como herbicidas.

En lo que respecta a consideraciones medioambientales y económicas, existe, pues, demanda de una formulación

ES 2 248 511 T3

fitosanitaria en la que pueda reducirse la cantidad total de compuestos de Cu^{2+} requerida para proteger las cosechas contra los patógenos, sin que ello se haga a expensas de la eficacia de la formulación.

Es, por tanto, un objeto de esta invención proporcionar una formulación fitosanitaria que permita reducir la cantidad total de compuestos de Cu^{2+} utilizados, sin que esto implique una merma en la eficacia protectora de la formulación.

Esto se logra con la presente invención, cuyas características técnicas se definen en la primera reivindicación.

La formulación fitosanitaria de esta invención contiene como ingrediente activo una cantidad por lo menos de un quelato cargado positivamente de Cu^{2+} con un compuesto poliamina.

Si se desea aumentar la eficacia de la formulación contra patógenos específicos o adecuarla a la naturaleza de la planta, dicha formulación podrá contener dos o más quelatos de Cu^{2+} con dos o más compuestos poliamina diferentes.

Según la primera forma preferida de ejecución de esta invención, el ingrediente activo contiene una cantidad de una o varias poliaminas que se ajustan a la fórmula (I):



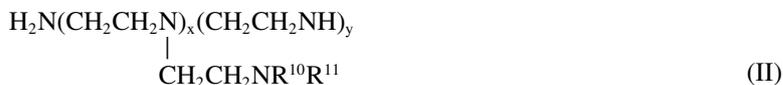
en la que

- n puede tener cualquier valor entre 0 y 50,

- m y k, con independencia entre sí, pueden tener cualquier valor entre 1 y 5.

Sin embargo, es más preferible que m y k con independencia entre sí sean 2 ó 3, ya que estos valores corresponden a etilen- y propilen-aminas, respectivamente y etilen-propilen-aminas mixtas. Se ha constatado que este tipo de poliaminas forman anillos quelatos de 5 ó 6 eslabones con el Cu^{2+} . Los quelatos que tienen anillos quelatos de 5 ó 6 eslabones son los que se forman con mayor facilidad y además son los más estables.

El ingrediente activo contiene opcionalmente una cantidad de una polietilenimina (PEI), la polietilenimina se ajusta a la fórmula (II):



o un derivado o sal de dicho compuesto, en el que R^{10} y R^{11} pueden ser con independencia entre sí: H, un resto alquilo de cadena lineal o ramificada o un resto arilo; el resto alquilo o arilo pueden contener uno o varios grupos funcionales, elegidos entre un resto hidroxilo, un resto alcoxi o ariloxi, un resto alquilamino o arilamino, un resto amino, un resto que contenga fósforo o un resto que contenga azufre; y uno o varios átomos de N, con independencia entre sí, pueden estar cuaternizados por un sustituyente adicional (véase por ejemplo en la fórmula I: R_p^{12} , R_q^{13} , R_s^{14} siendo p, q, s = 1), los sustituyentes incluyen restos alquilo, arilo o alquilamino.

La polietilenimina de la fórmula II contiene con preferencia aproximadamente del 25 al 30% de grupos amina primaria, del 40 al 50% de grupos amina secundaria y del 25 al 30% de grupos amina terciaria.

Las polietileniminas preferidas tienen un peso molecular comprendido entre 300 y 70.000.

Las poliaminas preferidas se eligen entre el grupo formado por compuestos de origen natural, que consta por ejemplo entre otras de la espermina ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$), la canavalmina ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$) y la termohexamina ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$) o una mezcla de dos o más de estos compuestos. Sin embargo pueden utilizarse también poliaminas sintéticas.

Se ha constatado que los quelatos Cu^{2+} de esta invención presentan una mejor eficacia contra los patógenos, si se comparan con las formulaciones conocidas. El inventor atribuye este hecho a la mejor adsorción y/o adherencia de la formulación de la presente invención a las hojas y al fruto de la planta. Debido a su mejor eficacia, puede reducirse la dosificación de la formulación y la cantidad de Cu^{2+} requerida para lograr el nivel deseado de protección de las cosechas en un factor comprendido entre 5 y 25 con respecto a las composiciones ya conocidas.

Un análisis de los problemas que surgen con las formulaciones conocidas ha puesto de manifiesto que la mayoría de las partes externas de las plantas, por ejemplo las hojas y el fruto, tienen carga negativa. Dado que el ingrediente activo de esta invención llega carga positiva, puede lograrse una interacción más fuerte, basada en la interacción iónica, entre el ingrediente activo y las partes cargadas negativamente de la planta, en particular las partes aéreas de dicha planta. En efecto, se ha encontrado que, una vez absorbidos, los quelatos de Cu^{2+} se adhieren fuertemente a las hojas y difícilmente pueden sacarse de allí arrastrados por el agua. Si se desea desorber los iones de quelato de Cu^{2+} ,

entonces es necesaria la aplicación de una formulación que contenga otro catión. Esto contrasta con los micronutrientes quelatados empleados habitualmente en agricultura, que contienen agentes quelantes del tipo EDTA, DTPA, HEDTA, EDDHA o EDDHMA, que son neutros o llevan carga negativa. Debido a su carga negativa o neutra, estos compuestos no se adsorben directamente en las partes aéreas de las plantas.

Después de la adsorción del quelato de Cu^{2+} cargado positivamente en las hojas y otras partes externas de las plantas se crea una película resistente al agua, que está firmemente adherido a las hojas y al fruto. Esta película firmemente adherida protege las plantas y el fruto de posibles ataques de patógenos. Los patógenos que entran en contacto con esta capa protectora absorberán directa o indirectamente una cantidad de este quelato de Cu^{2+} . En el último caso, la absorción de Cu^{2+} implica un intercambio de compuestos que contienen N del patógeno con los cationes del quelato de Cu^{2+} . Debido a la presencia del quelato de Cu^{2+} en el patógeno, sus proteínas vitales se desnaturalizan, este efecto resulta fatal para el patógeno.

El ingrediente activo poliamina de la fórmula (I) y el ingrediente activo polietilenimina (PEI) de la fórmula (II) de esta invención tienen la ventaja de que los átomos de N contienen pares de electrones libres, que están disponibles para la interacción con los orbitales 3d de los iones Cu^{2+} cargados positivamente. Los agentes quelantes de este tipo forman quelatos que tienen la misma carga que el átomo de metal, con el que forman el quelato. Un quelato fuerte se forma cuando los iones de Cu^{2+} están atrapados dentro de una entidad cíclica de un anillo heterocíclico (Dwyer, F.P. y Mellor, D.P.: *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, Nueva York 1964). Se establece un enlace químico fuerte entre los orbitales 3d de los iones Cu^{2+} y los electrones libres del agente quelante. Este enlace químico fuerte implica que puede minimizarse el desprendimiento de cobre libre, que se traduce en una minimización de la toxicidad de la formulación fitosanitaria de esta invención para las plantas y del daño inferior a hojas y frutos, cuando dicha formulación se aplica por vía tópica o foliar.

El inventor ha encontrado además que puede minimizarse la penetración del ingrediente activo de esta invención en la parte metabólica interna de la planta y, por consiguiente, la influencia de los cationes Cu^{2+} en el metabolismo de la planta. Se cree que hay dos factores que contribuyen a ello: por un lado las interacciones fuertes existentes entre las hojas y el ingrediente activo, por otro lado la penetración limitada en la parte metabólica de la planta, debida a la carga y a la forma del quelato.

La formulación fitosanitaria recién descrita se aplica a las plantas, con preferencia a las partes aéreas de las plantas. En particular, la formulación fitosanitaria se aplica a las hojas y al fruto, pero puede aplicarse también a las ramas de una planta. Sin embargo, es preferida la aplicación foliar y la aplicación a las partes externa del fruto, ya que se ha observado que estas partes poseen una gran capacidad de intercambio catiónico. La capacidad de intercambio iónico de las hojas parece ser aproximadamente del mismo orden de magnitud que la capacidad de intercambio catiónico de las raíces (Fregoni, M.: *Some aspects of epigeal nutrition of grapevines*, en "Foliar Fertilizers", ed. Alexander A. Martinus Nijhof Pub. 1986). Las hojas de la planta como tales constituyen una parte aérea idónea para la adsorción de una cantidad significativa de cationes en la superficie de las mismas.

Los quelatos de Cu^{2+} de esta invención, en particular los quelatos de Cu^{2+} de la fórmula II presentan buena estabilidad en valores de pH comprendidos entre 3 y 12. De este modo, los iones de Cu^{2+} están protegidos contra reacciones secundarias con fosfatos, carbonatos e hidróxidos. Esto es importante, dado que los últimos se utilizan con frecuencia a los campos, entre otros como fertilizantes, en aplicaciones sobre el suelo o sobre las hojas.

La formulación fitosanitaria de esta invención puede contener una mezcla de una o varias poliaminas de la fórmula I y/o una o varias polietileniminas de la fórmula II.

En función de la naturaleza de la poliamina o de la polietilenimina empleada en la formulación de esta invención, es decir el número de grupos amina presentes en la molécula, podrá variar la proporción molar del agente quelante con respecto a Cu^{2+} . Los iones Cu^{2+} tienen una coordinación de 4 y 6, en función de la naturaleza del agente quelante. Por ello, cuando se emplea como agente quelante una polietilenimina, la proporción molar de Cu^{2+} con respecto al agente quelante variará con preferencia entre 450:1 y 2:1; y cuando se emplea como agente quelante un compuesto poliamina, dicha proporción variará entre 1:3 y 5:1, con preferencia entre 1:3 y 3:1, con mayor preferencia entre 1:3 y 1:1. Por ejemplo, cuando se emplea como agente quelante la EDA o la DETA, la proporción molar EDA: Cu^{2+} o DETA: Cu^{2+} para formar el quelato de Cu^{2+} puede ser 1:1 ó 2:1.

Los ejemplos de poliaminas preferidas para el uso en la presente invención incluyen las etilenpoliaminas, las propilénpoliaminas o las etilen-propilén-poliaminas mixtas. Los ejemplos de poliaminas preferidas incluyen la etilendiamina (EDA) $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$, la dietilentriammina (DETA) $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$, la trietilentetraammina (TETA) $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$, la tetraetilenpentammina (TEPA) $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$, la pentaetilenhexaammina (PEHA) $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$, la hexaetilenheptaammina (HEPA), la propilendiamina, la dipropiléntriammina, la tripropiléntetraammina, la tetrapropilénpentaammina, la pentapropilénhexaammina, la etilénpropiléntriammina, la dietilénpropiléntetraammina, la etiléndipropiléntetraammina, las etilénpropilénpoliaminas, la $\beta,\beta',\beta'',\beta'''$ -triamino-trietilenammina $(\text{N}^+(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_4)$, la N^4 -bis(aminopropil)-norespermidina $(\text{N}^+(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_4)$ y la N^4 -bis(aminopropil)-espermidina $(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2)_3)$ y/o la sal fosfato, sulfato o HCl de tales poliaminas y mezclas de dos o más de los compuestos recién mencionados. Algunos de estos compuestos son productos comerciales.

ES 2 248 511 T3

La formulación fitosanitaria puede contener además uno o varios fertilizantes, con preferencia uno o varios elementos fertilizantes micronutrientes principales y/o secundarios y/o quelatados y/o no quelatados.

La formulación fitosanitaria puede contener además una cantidad de uno o de varios pesticidas.

La formulación fitosanitaria de la presente invención puede contener además los adyuvantes y auxiliares de formulación habituales, por ejemplo emulsionantes, agentes humectantes, agentes adherentes y detergentes.

La formulación de la presente invención puede contener además o estar formulada junto con otros pesticidas usuales, si se desea controlar mejor determinadas enfermedades de las plantas. Los pesticidas preferidos incluyen aquellos que poseen un efecto sinérgico con el ingrediente activo de esta invención.

El ingrediente activo de esta invención puede estar presente en formas diferentes, puede estar ya sea disuelto o ya sea suspendido en la formulación fitosanitaria, puede utilizarse como sólido, puede adsorberse sobre un soporte, puede encapsularse o microencapsularse, puede granularse o microgranularse, puede estar presente en forma de tabletas.

La presente invención se refiere además a un método para la fabricación de la formulación recién descrita, dicho método consiste en hacer reaccionar un compuesto de Cu^{2+} , con preferencia una sal de Cu^{2+} , con una solución acuosa de por lo menos un compuesto poliamina correspondiente a la fórmula (I) y/o una solución acuosa por lo menos de una polietilenimina según la fórmula II:



o un derivado o sal de dicho compuesto, en el que R^{10} y R^{11} pueden ser con independencia entre sí: H, un resto alquilo de cadena lineal o ramificada o un resto arilo; el resto alquilo o arilo pueden contener uno o varios grupos funcionales, elegidos entre un resto hidroxilo, un resto alcoxi o arilo, un resto alquilamino o arilamino, un resto amino, un resto que contenga fósforo o un resto que contenga azufre; y uno o varios átomos de N, con independencia entre sí, pueden estar cuaternizados por un sustituyente adicional, los sustituyentes incluyen restos alquilo, arilo o alquilamino.

Las sales de cobre pueden estar añadidas a la solución o bien pueden estar en estado sólido.

En calidad de compuesto de Cu^{2+} se utiliza con preferencia una sal de Cu^{2+} elegida entre el grupo formado por el sulfato, nitrato, fosfato, cloruro, óxido, hidróxido óxido hidratado e hidróxido de Cu^{2+} y las sales orgánicas de Cu^{2+} . Sin embargo pueden utilizarse también otras sales idóneas que los expertos en la materia ya conocen.

Para mejorar el rendimiento y la velocidad de reacción puede añadirse a la mezcla reaccionante un ácido inorgánico y/u orgánico. El ácido inorgánico y/u orgánico puede añadirse en cualquier etapa en forma de auxiliar de reacción.

La presente invención se refiere además a un método para proteger cosechas, según este método se aplica la formulación descrita anteriormente a las hojas y/o a los frutos de una planta.

En la práctica, la formulación fitosanitaria de esta invención contendrá por lo general de 50 a 150 g de Cu^{2+} por litro, con preferencia de 60 a 120 g de Cu^{2+} por litro y se aplicará habitualmente a razón de 0,5 a 2 l/ha de cultivo, con preferencia de 1 a 1,5 l/ha. En la mayor parte de casos se utilizarán entre 80 y 150 g de Cu^{2+} por ha y por aplicación. Para garantizar un reparto uniforme se emplea la formulación en dosificaciones entre 400 y 1000 l por ha. A diferencia de ello, en la técnica conocida, por ejemplo las mezclas bordelesas o de oxiclورو de cobre, se utilizan habitualmente de 1500 a 4300 g de Cu^{2+} por ha y por aplicación (Index Phytosanitaire Acta 2002, Association de Coordination Technique Agricole, París 2002). En otros casos, en Italia se utilizan tres aplicaciones de compuestos de Cu^{2+} , lo cual supone una aplicación de 7270 g, 6000 g y 3600 g de Cu^{2+} por ha (de sulfato de cobre, de oxiclورو de cobre y de hidróxido de cobre neutralizados, respectivamente) (Terra e Vite 38, 2000). En zonas problemáticas, los agricultores pueden efectuar incluso las once aplicaciones. Con la formulación fitosanitaria de la presente invención pueden aplicarse de 8 a 16 veces menos de Cu^{2+} sin que la formulación pierda eficacia protectora.

En la tabla 1 se recoge la constante de estabilidad (log K) de algunos quelatos de Cu^{2+} que tienen como agente quelante un ácido poliaminocarboxílico (EDTA, DTPA, HEDTA) o una poliamina (EDA, DETA, TETA, TEPA).

TABLA 1

Log K de algunos quelatos de Cu^{2+}

	EDTA	DTPA	HEDTA	EDA	DETA	TETA	TEPA
CuL (k1)	18,8	21,6	18,8	10,7	16,0	20,5	22,8
CuL2 (k1k2)				20,1	21,3		

ES 2 248 511 T3

La invención se ilustra además con los ejemplos anexos.

Ejemplo 1

5 Se aplican pulverizaciones sobre parcelas de viña con 1,5 l de una solución de tetraetilenpentaamina de Cu^{2+} (Cu-TEPA) que contiene 80 g de Cu^{2+} /l. Las viñas tratadas de este modo se comparan con viñas no tratadas y con viñas tratadas con las formulaciones combinatorias habituales de sales de Cu^{2+} y pesticidas específicos. Se evalúa la presencia de *Plasmopara viticola*, de *Uncinula necator*, de *Guignardia bidwellii* y de *Botrytis cinerea* en las viñas.

10 Los resultados, en % de uva afectada dos semanas antes de la vendimia, se recogen en la tabla 2. Los tratamientos se interrumpen en todos los casos 2 semanas antes de la vendimia con el fin de evitar residuos. De la tabla se desprende que se puede reducir hasta niveles comparables de los tratamientos tradicionales la infección de las viñas con la aplicación foliar de la formulación de esta invención.

15

TABLA 2

% de uva afectada 2 semanas antes de la vendimia

20

	<i>Plasmopara viticola</i>	<i>Uncinula necator</i>	<i>Guignardia bidwellii</i>	<i>Botrytis cinerea</i>
no tratada	51,73	7,16	8,32	7,45
25 tratada con Cu-TEPA	1,97	0,96	1,57	0,87
tratamiento convencional	0,52	0,39	1,93	1,42

25

30

35

40

45

50

55

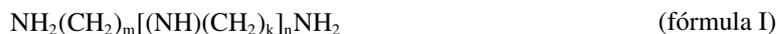
60

65

ES 2 248 511 T3

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición fitosanitaria que contiene un ingrediente activo en forma de amina-complejo metálico de Cu^{2+} cargado positivamente, **caracterizado** porque el ingrediente activo contiene una cantidad de una o varias poliaminas que se ajustan a la fórmula (I):



en la que

- n puede tener cualquier valor entre 0 y 50,

- m y k, con independencia entre sí, pueden tener cualquier valor entre 1 y 5.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la fórmula (I), m y k con independencia entre sí pueden tener el valor 2 ó 3.

3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque en la fórmula (I), n tiene un valor distinto de 0.

4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque la proporción molar entre el Cu^{2+} y el agente quelante poliamina varía entre 1:3 y 6:1, con preferencia entre 1:3 y 3:1, con mayor preferencia entre 1:3 y 1:1.

5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque la poliamina se elige entre el grupo formado por los compuestos de origen natural que abarca la espermina, la canavalmina y la termohexamina y una mezcla de dos o más de dichos compuestos.

6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** porque el ingrediente activo contiene además una cantidad de una polietilenimina (PEI), la polietilenimina se ajusta a la fórmula (II):



o un derivado o sal de dicho compuesto, en el que R^{10} y R^{11} pueden ser con independencia entre sí: H, un resto alquilo de cadena lineal o ramificada o un resto arilo; el resto alquilo o arilo pueden contener uno o varios grupos funcionales, elegidos entre un resto hidroxilo, un resto alcoxi o ariloxi, un resto alquilamino o arilamino, un resto amino, un resto que contenga fósforo o un resto que contenga azufre; y uno o varios átomos de N, con independencia entre sí, pueden estar cuaternizados por un sustituyente adicional, los sustituyentes incluyen un resto alquilo, arilo o alquilamino.

7. Uso según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la polietilenimina contiene aproximadamente del 25 al 30% de grupos amina primaria, del 40 al 50% de grupos amina secundaria y del 25 al 30% de grupos amina terciaria.

8. Uso según la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado** porque la polietilenimina tiene un peso molecular comprendido entre 300 y 70.000.

9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 6-8, **caracterizado** porque la proporción molar entre el Cu^{2+} y el agente quelante polietilenimina varía aproximadamente entre 450:1 y 2:1.

10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizado** porque la composición contiene una cantidad de uno o varios fertilizantes, con preferencia uno o varios elementos fertilizantes micronutrientes principales y/o secundarios y/o quelatados y/o no quelatados, uno o varios pesticidas, uno o varios de los auxiliares habituales de formulación o una mezcla de dos o más de dichos compuestos.

11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado** porque el ingrediente activo se disuelve o se suspende en la formulación fitosanitaria o porque el ingrediente activo está presente en forma de sólido, en forma adsorbida sobre un soporte, en forma encapsulada o microencapsulada, en forma granulada o microgranulada o en forma de tabletas.

12. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, **caracterizado** porque se aplica una cantidad de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 a las hojas y/o a las partes aéreas y/o a los frutos de una planta.

13. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, **caracterizado** porque se utilizan de 80 a 150 g de Cu^{2+} por ha y por aplicación.

ES 2 248 511 T3

14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, **caracterizado** porque para proteger las viñas contra uno o varios patógenos seleccionados entre el grupo formado por la *Plasmopara viticola*, *Uncinula necator*, *Guignardia bidwellii* y *Botrytis cinerea* se aplica a dichas viñas una composición fitosanitaria, en dicha composición la poliamina es la tetraetilenpentaamina.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65