

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 391**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/12** (2006.01)

**A01N 59/06** (2006.01)

**A01N 37/02** (2006.01)

**A01P 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2017 PCT/EP2017/082176**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2018 WO18114420**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2017 E 17811594 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024 EP 3554234**

54 Título: **Sustancia activa a base de hidróxido de calcio, libre de metales pesados**

30 Prioridad:

**19.12.2016 EP 16205018**

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

**11.11.2024**

73 Titular/es:

**KALFFABRIK NETSTAL AG (100.0%)  
Oberlanggüetli  
8754 Netstal, CH**

72 Inventor/es:

**STARK, WENDELIN JAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

Observaciones:

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

ES 2 986 391 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

Sustancia activa a base de hidróxido de calcio, libre de metales pesados

5 La presente invención se refiere a productos fitosanitarios para su aplicación como formulación líquida así como a su producción.

10 La agricultura moderna utiliza numerosos productos para el aumento del rendimiento, la protección y la mejora de la calidad de la cosecha y ha evolucionado hasta ser una rama de la ciencia compleja y exigente. El uso de grandes cantidades de productos químicos artificiales, en la mayoría de los casos sintéticos, ha conducido a problemas secundarios en el medio ambiente, en particular en la diversidad de especies, así como el servicio de los ecosistemas y en la salud humana. Estas consecuencias a menudo graves de la utilización de los productos fitosanitarios en la mayoría de los casos sintéticos ha conducido a una concienciación más intensa en todos los implicados, de modo que hoy en día muchos consumidores y productores cambian, o quieren cambiar, a métodos más sostenibles.

15 Por tanto, el desarrollo de sustancias activas con un menor daño demostrable para el medio ambiente y el ser humano es básicamente relevante. Junto con la persistencia medioambiental en el caso de compuestos difícilmente degradables y con ello la posibilidad asociada del enriquecimiento en ecosistemas y la cadena alimentaria, el uso de metales pesados es especialmente problemático. Un ejemplo específico de un metal pesado problemático es el cobre, que por un lado es eficaz con un gran éxito contra numerosos organismos nocivos, pero por otro lado debido a la exposición durante años conduce a cargas considerables en suelos y el agua. Además, restos del metal pesado llegan a la cosecha, donde conducen a su vez entonces a una exposición en el ser humano.

20 Por tanto, en particular en la agricultura biológica, existe la tendencia hacia productos más sencillos, con una sustancia activa biodegradable, y una duración de acción limitada. En este contexto se conocen una serie de sustancias activas.

25 A) Sales de cobre y derivados. Los productos que contienen cobre se utilizan desde hace siglos en la viticultura y se permiten incluso en la agricultura biológica con condiciones. Se conoce el caldo bordelés clásico, una dispersión a partir de un derivado de hidróxido de cobre precipitado. Con el nombre comercial Atempo Kupfer Pilzfrei se comercializan productos fitosanitarios, que contienen 100 g/l de octanoato de cobre. Sin embargo, en todos los casos el uso de cobre es indeseable, dado que conduce a las desventajas mencionadas anteriormente.

30 B) Sales metálicas. Sedun (documentos US5395851 y US5246716) describe formulaciones para el tratamiento de heridas de árbol. Las formulaciones contienen sales metálicas de ácidos grasos, como metales se mencionan Ca, Cu, Fe, Mg y Zn. Mientras que estas formulaciones son adecuadas como medida preventiva en la silvicultura, el espectro de acción en otros campos es insuficiente. Schotte *et al* (documento DE543308) describe ya en 1932 productos fitosanitarios pulverulentos en los que productos vegetales, tales como polvo de tabaco o serrín, se tratan superficialmente con sales metálicas para mejorar la capacidad de molturación. A ese respecto se propone producir sulfato de calcio u oxalato de calcio a partir de *in situ*. Sin embargo, la acción fungicida o insecticida no parte a ese respecto de la sal metálica, sino del producto vegetal (tabaco) o del producto fitosanitario añadido (formaldehído).

35 C) Óxido de calcio recubierto. Stark (documentos WO 2014/075197 y EP2944610) describe un óxido de calcio modificado y su empleo en la protección fitosanitaria, en particular como fungicida o bactericida. Las formulaciones descritas en los mismos muestran básicamente una buena acción. Sin embargo, los materiales descritos son adecuados solo para formulaciones secas, pero no para formulaciones líquidas. La limitación a formulaciones secas es desventajosa, dado que los métodos de aplicación secos en la agricultura están poco extendidos. En particular el polvo asociado con tales métodos de aplicación, la propagación de las nubes de polvo así como el esfuerzo para la seguridad en el trabajo son desventajosos.

40 D) Además, el documento DE3806192 describe un procedimiento para la producción jabones de calcio pulverulentos; el documento EP1077199 describe partículas de CaOH modificadas superficialmente con tensioactivos aniónicos, que como aditivos para películas de PE muestran una eficacia fungicida y el documento DE102008045041 describe mezclas particuladas que contienen estearato de Ca, que se proponen para la producción de productos fitosanitarios.

45 Por tanto, existe una necesidad de transmitir el espectro de acción de las formulaciones que contienen cobre a una formulación libre de metales pesados y combinar así por un lado una buena protección fitosanitaria y por otro lado una buena compatibilidad medioambiental. Tales formulaciones deben tener en cuenta además requisitos económicos y prácticos, en particular una capacidad de empleo sencilla y una capacidad de producción favorable.

50 Los objetivos esbozados anteriormente se alcanzan según las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes representan formas de realización ventajosas. Configuraciones adicionales de la invención pueden extraerse de la descripción.

55 La invención se explica a continuación en detalle. Siempre que del contexto directo no resulte ningún otro significado, los siguientes términos tienen el **significado** indicado en el presente documento.

El término “que comprende” pretende incluir los significados “que contiene” y “compuesto por”. Los datos porcentuales, siempre que no se mencione lo contrario, se indican como % en masa (% en peso).

5 Tamaño de partícula o de grano. El término “tamaño de partícula o de grano” se usa de manera sinónima, se conoce en general y puede determinarse según métodos usuales. Siempre que en la presente invención no resulte lo contrario, el tamaño de partícula se indica como “tamaño medio de partícula”. Para partículas en el intervalo de los micrómetros (diámetro por encima de 10 micrómetros), la medición tiene lugar preferiblemente por medio de granulometría láser (por ejemplo, Sympatec HELOS). Para partículas por encima de 100 micrómetros de tamaño se emplea preferiblemente un análisis de tamizado. Un dato de 0-200 micrómetros como resultado de un análisis de tamizado  
10 debe entenderse en el sentido de que el valor límite superior para el tamaño de partícula asciende a 200 micrómetros (por ejemplo, mediante la determinación del residuo de tamizado mediante tamizado por chorro de aire), pero que el valor límite inferior se encuentra en un intervalo técnico razonable (por ejemplo, tal como se indica mediante un procedimiento de molienda).

15 Estabilidad: La estabilidad de una composición o formulación en el marco de la presente invención debe entenderse en el sentido de que la composición en las condiciones de la práctica, en particular del empleo como formulación de sustancia activa en la agricultura, no experimenta variaciones sustanciales. Variaciones sustanciales pueden ser variaciones químicas, tal como la transformación de una sustancia química en otra. Variaciones sustanciales pueden ser también variaciones físicas, tal como la compactación de un polvo, no pudiendo emplearse ya la sustancia de ese  
20 modo. Estas últimas son de interés en particular en el caso de dispersiones, dado que las dispersiones por un lado pueden ser dispersiones buenas (es decir que desde el punto de vista del usuario siguen pudiendo emplearse suficiente tiempo) o por otro lado dispersiones malas (que desde el punto de vista del usuario pueden emplearse difícilmente, y de ese modo se vuelven irregulares, o ya no pueden bombearse o pulverizarse, o incluso se descomponen totalmente y forman un depósito sólido, y arriba en la dispersión forman un sobrenadante claro). Las  
25 variaciones químicas pueden demostrarse con métodos de análisis correspondientes y las conoce suficientemente el experto en la técnica.

Las variaciones físicas pueden medirse igualmente con métodos adecuados y las conoce el experto en la técnica.

30 Se describe, en un **primer aspecto**, una composición particulada, que contiene una mezcla de (a) hidróxido de calcio, (b) ácidos grasos y dado el caso (c) aditivos. Tales composiciones particuladas no forman, en sí, parte de la invención reivindicada.

35 Según la invención, la composición particulada se encuentra en forma de una formulación líquida que contiene un medio de dispersión acuoso, tal como se define en la reivindicación 1.

Se muestra que estas composiciones presentan un espectro de acción sorprendentemente amplio en el campo de la protección fitosanitaria y al mismo tiempo son tan estables que puede generarse una formulación sólida o líquida. Finalmente, estas composiciones son fáciles de producir y son baratas debido a sus materiales de partida.

40 Los componentes (a) y (b) son reactivos y forman en el caso de contacto sales de calcio de ácidos grasos con escisión de agua. Esta reacción puede transcurrir parcial o completamente. Si se añaden cantidades reducidas de (b), este componente puede dado el caso reaccionar completamente, de modo que la composición además de hidróxido de calcio contenga todavía la sal de calcio del ácido graso, pero nada de ácido graso libre. En el caso de porcentajes  
45 mayores de ácido graso, la reacción puede ser incompleta y por consiguiente la composición contiene hidróxido de calcio, la sal de calcio del ácido graso y ácido graso libre. Por tanto, las composiciones particuladas descritas en el presente documento contienen los componentes (a) y (b) y/o sus productos de reacción (es decir sales de calcio de los ácidos grasos) así como dado el caso el componente (c) y dado el caso agua. La mezcla de los componentes (a) y (b) así como sus productos de reacción se denomina debido a su acción en la protección fitosanitaria (véanse el 3<sup>er</sup>  
50 aspecto de la invención y los ejemplos) también “sustancia activa”.

Tal como se ha mencionado, los componentes (a) y (b) reaccionan entre sí configurando jabones de calcio (sales de calcio de ácidos grasos) y agua. Por tanto, las composiciones particuladas contienen partículas de hidróxido de calcio, que están cubiertas parcial o completamente por jabones de calcio, así como dado el caso partículas de jabones de  
55 calcio y dado el caso partículas de hidróxido de calcio en relaciones de cantidad variables. El contenido de ácido graso libre (componente (b)) es más bien bajo. Por consiguiente, la composición particulada presenta al menos el 50% en peso de partículas de hidróxido de calcio (preferiblemente al menos el 80% en peso, de manera especialmente preferible al menos 90% en peso), que están cubiertas parcial o completamente por jabones de calcio, así como dado el caso hasta el 30% en peso de partículas de jabones de calcio (preferiblemente hasta el 15% en peso, de manera especialmente preferible hasta el 8% en peso) y dado el caso hasta el 20% en peso de partículas de hidróxido de  
60 calcio (preferiblemente hasta el 5% en peso, de manera especialmente preferible hasta el 2% en peso).

Este 1<sup>er</sup> aspecto de la invención se explicará, en particular con respecto a los componentes individuales, a continuación.

65

**Componente (a), hidróxido de calcio**, también denominado cal hidratada o cal apagada. El término se conoce y describe sustancialmente hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con un contenido variable de humedad, dióxido de carbono residual y en todo caso óxido de calcio residual. El contenido de material orgánico como impureza es muy bajo (menos de 1 g por kg de hidróxido de calcio), dado que el material se produce mediante el apagado (reacción con agua) de cal calcinada. Esta última se produce mediante la calcinación (calentamiento hasta al menos 700, en la mayoría de los casos por encima de 1000°C) de piedra caliza; a ese respecto se calcinan los compuestos orgánicos. Los materiales típicos contienen > 90% en peso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . El material se encuentra normalmente como polvo muy fino con un tamaño de partícula en el intervalo de los micrómetros. El hidróxido de calcio es al aire resistente a la humedad, pero absorbe lentamente del aire dióxido de carbono ("carbonatación"). Debido a la reducida concentración de  $\text{CO}_2$  en el aire, la carbonatación es muy lenta y por tanto el hidróxido de calcio se considera estable para la mayoría de los empleos al aire, en condiciones ambientales.

Contenido de metales pesados: Las composiciones de la presente invención están libres de metales pesados y por consiguiente son respetuosas con el medio ambiente.

Se denomina metal pesado a los metales cuya densidad se encuentra por encima de 5 g por  $\text{cm}^3$ . Correspondientemente, el componente (a) presenta un contenido de metales pesados de menos de 5000 ppm, preferiblemente menos de 1000 ppm, en particular menos de 500 ppm, por ejemplo, menos de 100 ppm. Para determinados metales pesados tales como cobre, cadmio, mercurio o plomo son válidos en el campo de la protección fitosanitaria dado el caso valores límite adicionales; estos pueden cumplirse sin problemas por las composiciones descritas en el presente documento. El contenido de metales pesados de los componentes individuales, de la composición y de la formulación puede medirse con diferentes métodos, según el elemento, y es suficientemente conocido para el experto en la técnica. Son adecuadas, por ejemplo, ICP-MS (espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente) o AAS (espectroscopia de absorción atómica), que determinan estos valores en comparación con una referencia.

Calidades adecuadas del componente (a) pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, a través de la empresa Kalkfabrik Netstal AG, con el nombre nekapur 2 o nekablanc 0 ("cal blanca hidratada", "cal hidratada").

**Componente (b), ácidos grasos:** El término ácidos grasos se conoce y comprende ácidos carboxílicos, que se denominan ácidos grasos más cortos, medios o más largos. Se denominan de cadena corta los ácidos carboxílicos de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_5$  (de ácido fórmico a ácido pentanoico). Se denominan ácidos carboxílicos de longitud de cadena media los ácidos carboxílicos de  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{14}$ . Los ácidos carboxílicos de cadena larga contienen al menos 15 átomos de carbono por unidad de ácido. Con ello, la clase de sustancias "ácidos grasos con longitud de cadena media" comprende los ácidos carboxílicos ácido hexanoico ( $\text{C}_6$ ), ácido octanoico ( $\text{C}_8$ ), ácido decanoico ( $\text{C}_{10}$ ), ácido dodecanoico ( $\text{C}_{12}$ ) y ácido tetradecanoico ( $\text{C}_{14}$ ). Además, a esta clase de sustancias pertenecen también los ácidos grasos  $\text{C}_n$  impares,  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_9$ , etc., pero que son poco frecuentes en los ácidos grasos de origen natural. Se prefieren ácido hexanoico ( $\text{C}_6$ ), ácido octanoico ( $\text{C}_8$ ), ácido decanoico ( $\text{C}_{10}$ ), ácido dodecanoico ( $\text{C}_{12}$ ) y ácido tetradecanoico ( $\text{C}_{14}$ ).

Ácidos grasos comprende los ácidos grasos saturados e insaturados, prefiriéndose los ácidos grasos saturados.

La mayoría de los ácidos grasos naturales tienen solo una función ácido por molécula. La mayoría de los ácidos grasos no están funcionalizados adicionalmente y son lineales. Ácidos grasos poco frecuentes contienen grupos funcionales adicionales, en particular grupos hidroxilo, o ramificaciones.

Los ácidos grasos pueden encontrarse como compuesto químicamente puro o como mezcla de diferentes ácidos grasos. En el marco de esta invención están comprendidos tanto los ácidos grasos puros como mezclas de ácidos grasos por el término "ácido graso".

En función de la producción pueden emplearse ácidos grasos con una menor pureza química, Por consiguiente, también están comprendidos ácidos grasos de pureza técnica ("technical grade").

En una configuración de la invención, el componente (b) se obtiene de fuentes naturales.

En una configuración de la invención, el componente (b) está formado en al menos un 50% en peso por ácidos grasos de longitud de cadena media (de  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{14}$ ). Preferiblemente, el componente (b) está formado en un 50% en peso por ácidos grasos del grupo que consiste en ácido octanoico, decanoico y dodecanoico; de manera especialmente preferible el componente (b) está formado en al menos un 50% en peso por ácido octanoico.

En una configuración adicional de la invención, al menos el 80% en peso de las moléculas de ácido graso (b) presentan una longitud de cadena de al menos 6 átomos de carbono (ácido hexanoico).

En una configuración adicional de la invención, el componente (b) es un ácido graso  $\text{C}_{8-12}$  puro.

En una configuración adicional de la invención, el componente (b) es una mezcla de ácidos grasos, conteniendo al menos el 80% en peso de las moléculas de ácido graso una longitud de cadena de al menos 8 átomos de carbono (ácido octanoico).

5 Los ácidos grasos, componente (b), pueden obtenerse comercialmente. El componente (b) puede obtenerse de fuentes naturales, por ejemplo, mediante la purificación y en todo caso la destilación de grasas hidrolizadas, o a partir de la producción industrial. La longitud de cadena de los ácidos grasos es variable y puede variar según el empleo específico, disponiendo los ácidos grasos de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, en particular los ácidos grasos de C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>, de una acción a menudo preferida.

10 El término **ésteres de ácido graso** es conocido y comprende ésteres de los ácidos grasos mencionados anteriormente. Como componente de éster se prefieren alcoholes de cadena corta, es decir alcoholes C<sub>1-4</sub>. Es especialmente adecuado el metanol, correspondientemente son especialmente adecuados los ésteres metílicos de ácido graso.

15 Por consiguiente, la clase de sustancias "ésteres de ácido graso con longitud de cadena media" comprende los ésteres del ácido hexanoico (C<sub>6</sub>), ácido octanoico (C<sub>8</sub>), ácido decanoico (C<sub>10</sub>), ácido dodecanoico (C<sub>12</sub>) y ácido tetradecanoico (C<sub>14</sub>), ácido palmítico (C<sub>16</sub>) y ácido esteárico (C<sub>18</sub>); en particular los respectivos ésteres metílicos. Se prefieren los ésteres metílicos del aceite de colza (de C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>). En una configuración adicional de la invención, al menos el 80% en peso de las moléculas de ácido graso (b) presentan una longitud de cadena de al menos 6 átomos de carbono (ácido hexanoico).

20 Los ésteres de ácido graso comprenden los ácidos grasos saturados e insaturados, prefiriéndose los ésteres de ácido graso saturados.

25 Los ésteres de ácido graso naturales tienen una o varias funciones éster por molécula; los ésteres o bien no están funcionalizados adicionalmente y a menudo son lineales. Otros ésteres de ácido graso contienen grupos funcionales adicionales, en particular grupos hidroxilo, o ramificaciones.

30 Los ésteres de ácido graso pueden encontrarse como compuesto químicamente puro o como mezcla de diferentes ácidos grasos. En el marco de esta invención están comprendidos tanto ésteres de ácido graso puros como sus mezclas por el término ésteres de ácido graso. Las mezclas de ésteres de ácido graso son a menudo ventajosas. Estas se utilizan entre otros como biocombustibles, o como materias primas en la producción de bienes de consumo, cosméticos y como aditivos alimentarios.

35 En función de la producción pueden emplearse ésteres de ácido graso con una pureza química menor, por consiguiente están comprendidos también ácidos grasos de pureza técnica ("technical grade"). En relación con la presente invención, especialmente las impurezas con ácidos grasos en la mayoría de los casos no son problemáticas. Correspondientemente, el término ésteres de ácido graso comprende también aquellos productos, que contienen hasta el 5% en peso de ácidos grasos.

40 En una configuración de la invención, el componente (b) está formado en al menos un 50% en peso por ésteres de ácido graso de longitud de cadena (C<sub>6</sub> - C<sub>22</sub>). Preferiblemente, el componente (b) es en al menos un 50% en peso, preferiblemente al menos un 80% en peso, éster metílico de ácido de colza u otro éster metílico de un aceite vegetal usado ampliamente, tal como grasa de coco, grasa de palma o aceite de girasol.

En una configuración adicional de la invención, el componente (b) es un éster metílico de ácido graso C<sub>6-22</sub> puro.

50 En una configuración adicional de la invención, el componente (b) es una mezcla de ésteres de ácido graso, conteniendo al menos el 80% en peso de las moléculas de ácido graso una longitud de cadena de al menos 8 átomos de carbono (ácido octanoico).

55 Los ésteres de ácido graso, componente (b), pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Agnique de BASF. El componente (b) puede obtenerse de fuentes naturales, por ejemplo, mediante la purificación y en todo caso la destilación de grasas hidrolizadas, o a partir de la producción industrial. La longitud de cadena de los ácidos grasos es variable y puede variar según el empleo específico, disponiendo los ácidos grasos de C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>, en particular los ácidos grasos de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>, de una acción a menudo preferida.

60 Se ha mostrado que como componente (b) pueden usarse ácidos grasos o ésteres de ácido graso, tal como se describen en el presente documento. Igualmente son adecuadas mezclas de ácidos grasos y ésteres de ácido graso como componente (b). Tanto los ácidos grasos como los ésteres de ácido graso conducen a composiciones particuladas, que son eficaces en el empleo como productos fitosanitarios. Sin sentirse ligada a una teoría, se parte de que los ésteres de ácido graso se saponifican parcial o completamente en presencia del hidróxido de calcio Ca(OH)<sub>2</sub> durante la producción para dar los ácidos correspondientes. Es decir los productos de reacción de los ésteres de ácido graso y del hidróxido de calcio están depositados sobre las partículas.

65

**Componente (c), aditivos:** Las composiciones según la invención pueden contener aditivos. Tales aditivos los conoce el experto en la técnica e incluyen adyuvantes de dispersión, agentes antiaglomerantes, estabilizadores, adyuvantes de humectación, adyuvantes de formación de película, etc. La cantidad y el tipo de los adyuvantes dependen de los empleos deseados, tal como se describe a continuación. Preferiblemente se seleccionan aquellos aditivos, que no reaccionan ni con el componente (a) ni (b).

En una configuración de la invención, la composición está libre de aditivos; por tanto está compuesta solo por los componentes (a) y (b), así como sus productos de reacción, tal como se describió anteriormente.

En una configuración alternativa de la invención, la composición contiene adicionalmente aditivos; por tanto está compuesta por los componentes (a) y (b), así como sus productos de reacción, y el componente (c).

**Composición particulada:** El término se conoce y se refiere a una composición material a partir de un gran número de partículas individuales. El término se refiere a sólidos y por consiguiente comprende en particular polvos y granulados.

Ventajosamente, las composiciones pulverulentas presentan un tamaño de partícula de desde 1 hasta 200, preferiblemente menor de 100 micrómetros. Tales polvos son adecuados en particular para empleos en seco.

Las partículas de granulados son en general más grandes, normalmente en el intervalo de 20 micrómetros a 10 milímetros, preferiblemente mayores de 100 micrómetros. Las partículas de granulado están compuestas normalmente por un gran número de partículas individuales pegadas. Estas partículas individuales tienen a su vez un tamaño en el intervalo de desde 1 hasta 200 micrómetros. Normalmente, tales granulados se mezclan antes del empleo con un líquido.

Dichos tamaños de partícula pueden ajustarse con métodos conocidos, por ejemplo, mediante tamizado, molienda, granulación. Los tamaños de partícula pueden determinarse según los métodos mencionados anteriormente.

En las composiciones según la invención, los componentes (a), (b) y dado el caso (c) mencionados anteriormente pueden variarse en intervalos amplios. Dado que las masas molares de ácidos grasos se diferencian enormemente, un dato en porcentaje en peso resulta ser inadecuado, más bien se definen la capacidad de neutralización de ácido y la basicidad de la composición, tal como se describen a continuación, como parámetros adecuados.

**Capacidad de neutralización de ácido.** Una descripción cuantitativa adecuada es la capacidad de una determinada masa de la composición inventiva para proporcionar una determinada cantidad de equivalentes básicos. Es decir, la capacidad de neutralización de ácido se indica como molalidad  $[b_{H^+}]$ , es decir en moles de ácido  $[n_{H^+}]$  que se ponen a disposición por kg composición  $[m_{zus.}]$ .

Las composiciones reivindicadas disponen de una capacidad de neutralización de ácido  $b_{H^+}$  de al menos 5 moles por kg preferiblemente de al menos 6 moles/kg, de manera especialmente preferible 8 moles/kg. Las composiciones preferidas disponen de una capacidad de neutralización de ácido  $b_{H^+}$  de desde 6 hasta 26 moles de ácido por kg de sustancia activa.

La capacidad de neutralización de ácido de una composición puede determinarse a partir de la masa molar y su comportamiento químico; ejemplos se indican en la siguiente tabla:

N.º	Componente (a): $Ca(OH)_2$	Componente (b): sal de Ca	Molalidad b [moles/kg]
1	33,3% en peso	66,6% en peso de octanoato de calcio	13
2	10% en peso	90% en peso de octanoato de calcio	8
3	50% en peso	50% en peso de octanoato de calcio	16
4*	95% en peso	5% en peso de estearato de calcio	26
5*	90% en peso	10% en peso de octanoato de calcio	25
6*	80% en peso	20% en peso de sales de Ca de los ácidos grasos $C_8$ , $C_{10}$ y $C_{12}$	20

La composición n.º 2 se prefiere especialmente. Esta muestra una acción excelente en la viticultura, pero es más cara que las mezclas más ricas en hidróxido de calcio.

La composición n.º 4 se prefiere especialmente. Esta puede producirse de manera favorable y muestra una acción excelente.

La composición n.º 5 se prefiere especialmente. Esta puede producirse de manera favorable y muestra una acción excelente.

La composición n.º 6 se refiere a una mezcla del 20% en peso de sales de calcio de los ácidos grasos de longitud media (ácidos C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> y C<sub>12</sub>). Según la composición, la capacidad varía, pero es de al menos 20 mol de ácido por kg de esta mezcla. La composición n.º 6 se prefiere especialmente. Esta puede producirse de manera favorable y muestra una acción excelente. Las mezclas de ácidos grasos pueden proceder de fuentes naturales y son como mezcla a menudo más económicas que las sustancias puras.

Se señala que se conocen compuestos con capacidades de neutralización de ácido b<sub>H+</sub> muy altas. Así, por ejemplo, NaOH (b<sub>H+</sub>=25 moles/kg); Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (b<sub>H+</sub>=27 moles/kg) o NH<sub>3</sub>, 59 moles/kg). Sin embargo, tales compuestos o bien no son resistentes a la intemperie (todos los compuestos anteriores son solubles en agua de manera excelente y se eliminan por lavado mediante precipitación), volátiles (amoníaco) o caros (sales de litio), y por tanto no son de interés práctico en la protección fitosanitaria.

**Valor de pH:** El valor de pH de las composiciones según la invención se encuentra en el rango alcalino. En la configuración reivindicada, la composición presenta un pH de más de 11,0 (medido como el 5% en peso (ac.) tal como se describe a continuación); preferiblemente de más de 11,5, de manera especialmente preferible de más de 12,0.

El valor de pH de los productos fitosanitarios difiere en la mayoría de los casos solo poco del valor neutro y asciende habitualmente a pH de 4 a 10. El motivo para ello es que con ello deben evitarse daños en la planta. En la presente invención se encontró inesperadamente que las composiciones según la invención no provocaban ningún daño en las plantas, aunque sean claramente más alcalinas, es decir que presenten un valor de pH de claramente más de 10.

Además, composiciones descritas, aunque no reivindicadas, pueden utilizarse como polvos secos, entonces puede medirse el valor de pH introduciendo una cantidad definida de la composición en una cantidad definida de agua, agitando hasta la constancia del valor de pH y midiendo entonces el valor de pH. Dado que las composiciones según la invención se usan como productos fitosanitarios y estos se utilizan como dispersiones acuosas, en el marco de esta invención deberá usarse el siguiente procedimiento para la determinación del valor de pH: 50 gramos de composición se disponen previamente y llenando hasta 1 litro de volumen total se mezcla durante al menos 15 minutos y se mide el valor de pH. Entonces se mezcla una vez más 15 minutos y se mide a su vez el pH. En el caso de que el valor de pH difiera entonces menos de 0,1 unidades de pH con respecto al valor de pH de la medición anterior, este último valor puede usarse como valor de pH relevante. En el caso de que la desviación sea mayor, tiene que seguir agitándose una vez más 15 minutos y medirse a su vez el pH. Esto se repite hasta que el pH de los dos últimos puntos de medición difiera menos de 0,1 unidades de pH entre sí.

Las composiciones según la invención se utilizan en forma de una dispersión. Entonces debe medirse el valor de pH de la dispersión. A ese respecto, en todos casos tiene que ponerse un filtro delante del electrodo de pH, para evitar su ensuciamiento. Las dispersiones acuosas según la invención de las sustancias activas usadas en el presente documento contienen del 0,1 al 10% en peso de la composición en agua, es decir de 1 a 100 gramos por litro de dispersión. También pueden emplearse contenidos menores de menos del 0,1% en peso en agua, pero por motivos prácticos son menos atractivos y tampoco están comprendidos por las presentes reivindicaciones. También pueden usarse contenidos mayores de 100 gramos por litro, pero debido a la capacidad de empleo cada vez más difícil, en particular durante la pulverización, por motivos prácticos son menos atractivos. Por tanto, las dispersiones acuosas con un contenido de composición particulada de más del 10% en peso no están comprendidas por la presente reivindicación 1.

Se describen, pero no se reivindican, procedimientos para producir una composición tal como se describe en el presente documento (en particular 1<sup>er</sup> aspecto), que comprenden las etapas de (i) proporcionar y combinar los componentes (a) y (b), y (ii) dado el caso dosificar el componente (c).

Este segundo aspecto, no según la invención, se explicará a continuación.

**Etapas (i):** La provisión y la combinación de materiales de partida particulados sólidos así como de materiales de partida líquidos se conocen en sí. El mezclado mecánico de ácidos grasos con hidróxido de calcio conduce a la formación de mezclas a partir de sales de ácido graso de calcio e hidróxido de calcio. La composición de la mezcla así formada depende de la cantidad de las respectivas sustancias de partida y de su tipo (por ejemplo, longitud de cadena media de los ácidos grasos).

El mezclado de las sustancias de partida puede tener lugar en mezcladores habituales en el mercado. Los aparatos adecuados los conoce el experto en la técnica y comprenden entre otros mezcladores de banda y mezcladores de alta energía. Los aparatos adecuados se encuentran en otros numerosos sectores industriales, tal como, por ejemplo, la industria alimentaria en el procesamiento de productos pulverulentos.

Las sustancias de partida se introducen según el tamaño de la producción (cantidad por etapa de producción) y el tipo de producción (producción continua o producción por cargas de las sustancias activas) así como los aparatos disponibles conjuntamente, en una o varias etapas, o sucesivamente en los recipientes de mezclado. Según el tipo y el propósito de uso de la composición específica varían el tiempo de permanencia en los aparatos así como los

parámetros de procesamiento óptimos (temperatura, número de revoluciones o velocidad de rotación, tipo de los elementos de mezclado o componentes de máquina, tales como rompedores de grumos).

5 Las sales de ácido graso técnicas de calcio son, debido a la mala solubilidad y la producción en la mayoría de los casos muy mecánica, basada en mezclado, productos con un intervalo de composiciones normalmente muy amplio. Así, por ejemplo, la empresa aic describe en su ficha de datos para caprilato de calcio monohidratado (= octanoato de Ca) su producto tal como sigue: contenido de calcio: 10,4-12,8%; contenido de ácido caprílico: 75,3-92,1%; el contenido de metales pesados está expuesto detalladamente. Es comprensible para el experto en la técnica que tales sales de ácido graso se generan durante la producción anterior de las mezclas y por tanto deben incluirse en el marco de la presente invención como tales. Por tanto, las presentes composiciones como tales pueden describirse más bien funcionalmente que exactamente de manera química. Correspondientemente, en el marco de esta invención se remite siempre a la composición de los materiales utilizados y esta se indica en % en peso.

15 La etapa (i) se realiza normalmente a temperaturas, que se encuentran por encima del punto de fusión del componente (b).

**Etapa (ii):** El mezclado de una composición particulada con aditivos se conoce en sí y puede tener lugar en los aparatos habituales en el mercado.

20 En una configuración ventajosa, la invención se refiere a un procedimiento tal como se describe en el presente documento, en el que en la etapa (i) en primer lugar se muelen los componentes (a) y (b) en un molino a temperaturas de 20 - 80°C y dado el caso a continuación de esto en la etapa (ii) se pulverizan aditivos como formulación líquida.

25 En un **tercer aspecto**, la invención se refiere a productos fitosanitarios en forma de una formulación líquida, que contiene (i) el 0,1-10% en peso de una composición particulada tal como se describe en el presente documento (1<sup>er</sup> aspecto de la invención) y (ii) el 90 - 99,9% en peso de medio de dispersión, especificándose adicionalmente (i) y (ii) en la reivindicación 1.

Este tercer aspecto de la invención se explicará a continuación.

30 **Tipo de empleo y formulación.** Los agentes descritos en el presente documento pueden emplearse como formulación sólida o líquida. Ambas formas de empleo, es decir en seco (en particular como polvo) y en húmedo (en particular como dispersión) tienen determinadas ventajas, y según el objetivo de tratamiento (en particular plantas, pero también simiente), la época del año, las circunstancias locales (en particular el tamaño de los campos; la distancia hasta cultivos vecinos, hasta masas de agua hasta regiones habitadas) será ventajosa una u otra forma de empleo. Solo en el caso de las formulaciones líquidas con un medio de dispersión acuoso según la reivindicación 1 se trata de formulaciones según la invención.

40 **Formulaciones líquidas:** En general es ventajoso un empleo como dispersión, dado que esta forma de empleo húmeda conduce a un empleo más local de la sustancia activa. Las formas de empleo usadas actualmente se basan en gotas de líquido más bien grandes, con lo que se reduce el transporte por el viento (las gotas descienden en el aire rápidamente hacia el suelo) y la adhesión a las plantas es mejor. Se consideran ventajosas las gotas en el intervalo de desde 10 micrómetros hasta 1 milímetros en el empleo en húmedo de los productos fitosanitarios inventivos. Correspondientemente, las composiciones según la invención pueden introducirse en medios de dispersión (d) (en particular agua o disoluciones acuosas) y pasarse con agitación u otros aparatos de dispersión adecuados a una dispersión líquida. Estas pueden aplicarse por medio de aparatos conocidos al destino que debe tratarse (en particular plantas). Los aparatos adecuados se conocen y comprenden pulverizadores, arcos de pulverización, lanzas y nebulizadores habituales en el mercado.

50 A ese respecto, normalmente se lleva conjuntamente un recipiente de reserva con un agitador instalado sobre un medio de transporte correspondiente (por ejemplo, tractor) y la dispersión se bombea por medio de bombas a los brazos de distribución y se convierten en los mismos por medio de boquillas en gotas finas, que entonces se depositan sobre las plantas.

55 Por tanto, la invención se refiere a un producto fitosanitario tal como se define en la reivindicación 1, en forma de una formulación líquida, que contiene los componentes (a), (b) y (c) en un 0,1-10% en peso (preferiblemente un 0,2-5% en peso) y medio de dispersión (d) en un 90-99,9% en peso (preferiblemente en un 95-99,8% en peso). El experto en la técnica conoce que tales formulaciones líquidas contienen una concentración de sustancias activas compatible para el cultivo objetivo correspondiente. Además, los componentes individuales de la formulación líquida se eligen de modo que se genere un producto compatible con el medio ambiente. El medio de dispersión es según la reivindicación 1 agua o una disolución acuosa. En una forma de realización, dicho medio de dispersión contiene agua, preferiblemente del 90 al 99,9% en peso; aceite, preferiblemente del 0,1 al 9% en peso; dispersante, preferiblemente del 0,1 al 5% en peso; emulsionante, preferiblemente del 0,1 al 5% en peso; y aditivos, preferiblemente del 0 al 8% en peso.

**Aceites adecuados** (componente d): los conoce el experto en la técnica y comprenden aceites vegetales, ésteres de glicerina de los ácidos grasos, ésteres de ácido graso tal como se describieron anteriormente, en particular ésteres metílicos del aceite de colza u otros aceites vegetales.

5 **Dispersantes** (componente e): son sustancias tensioactivas (Grundl. Landtechnik, tomo 34 (1984) n.º 2) o compuestos poliméricos, que ayudan a distribuir sólidos distribuidos finamente, pero poco solubles o insolubles, en un líquido y los pueden mantener en suspensión. Correspondientemente, el experto en la técnica conoce dispersantes adecuados. Estos comprenden copolímeros anfífilos, con una parte hidrófila y una hidrófoba, y otros compuestos, que a través de estéricamente, o a través de cargas pueden mantener los sólidos preferiblemente en suspensión. Un ejemplo de  
10 dispersantes se conocen por los nombres comerciales TEGO Dispers (empresa Evonik) o Dispex (empresa BASF) o Dispersogen (empresa Clariant).

**Emulsionantes** adecuados (componente f) los conoce el experto en la técnica y comprenden Joncryl (empresa BASF), Emulsogen (empresa Clariant), BREAK-THRU EM e Intelimer (empresa Evonik), los productos Dimodan y Grindsted  
15 (empresa DuPont y Danisco), lecitinas y monoésteres de glicerina.

**Aditivos** adecuados (componente g) los conoce el experto en la técnica y comprenden un amplio grupo de sustancias, que se emplean en la protección fitosanitaria, para mejorar uno o varios aspectos de un producto fitosanitario. Ejemplos de tales aspectos son la idoneidad para la pulverización del producto fitosanitario, evitar la desagregación de las  
20 dispersiones usadas, o una distribución mejorada del producto fitosanitario sobre la superficie de las hojas o evitar la formación de espuma al agitar el producto fitosanitario por parte del usuario. Los ejemplos de aditivos comprenden Aerosol (empresa Solvay), Synergen (empresa Clariant), espesantes, alginatos, pectinas, gomas vegetales y resinas, goma de algarrobo, atapulgita, tierra de batán, almidón, derivados de celulosa y otros.

25 **Concentrados:** Los productos fitosanitarios descritos anteriormente (formulaciones líquidas) contienen componentes (a) y (b) en concentraciones comparativamente bajas, normalmente del 0,1-10% en peso. Estos presentan la concentración de sustancia activa determinada para el usuario final, por ejemplo, el agricultor. Sin embargo, como producto comercial se comercializan, junto con los productos fitosanitarios, normalmente concentrados, estos presentan una concentración claramente elevada de sustancia activa y solo están listos para su uso tras la dilución  
30 con agua. Por tanto, la presente invención se refiere también a concentrados que, por ejemplo, son adecuados para convertirse por parte del usuario final en un producto fitosanitario. Por tanto, en una forma de realización, la invención se refiere a un concentrado, en particular para la producción de un producto fitosanitario, que contiene medio de dispersión no acuoso en un 66,7 - 87,5% en peso y una composición particulada en un 12,5 - 33,3% en peso, conteniendo la composición particulada una mezcla de (a) hidróxido de calcio y/u óxido de calcio; (b) ácidos grasos  
35 y/o ésteres de ácido graso; y/o sus productos de reacción; así como conteniendo el medio de dispersión no acuoso, ésteres de ácido graso, dispersantes y emulsionantes líquidos.

Tal como se ha expuesto, el componente (a) puede contener tanto CaO como Ca(OH)<sub>2</sub>. Dado que el medio de dispersión no es acuoso, también el CaO es estable. Tras la producción del producto fitosanitario mencionado  
40 anteriormente mediante la dilución con agua se convierte CaO en Ca(OH)<sub>2</sub>. Sin embargo, en el concentrado según la invención como componente (a) se encuentra Ca(OH)<sub>2</sub>, tal como se define en la reivindicación 6. Los ésteres de ácido graso, dispersantes y emulsionantes líquidos son tal como se describieron anteriormente. Estos concentrados muestran una estabilidad en almacenamiento muy buena, lo que es inesperado en particular en vista del alto contenido de componente (a). Además pueden convertirse fácilmente mediante dilución en las formulaciones fitosanitarias  
45 líquidas mencionadas anteriormente.

En el tratamiento de plantas, las formulaciones líquidas descritas en el presente documento pueden aplicarse a las hojas secas de las plantas o a las hojas húmedas de las plantas.

50 **Estabilidad.** Dado que el empleo en el campo requiere una cierta robustez de las composiciones, estas tienen que ser estables al menos algunas horas. Los empleos en campo típicos incluyen un mezclado previo a partir de una forma de suministro o un concentrado por medio de medios auxiliares adecuados (agitadores, bombas) en un recipiente, que después se lleva por medio de un vehículo al campo que debe tratarse. Correspondientemente, la operación de empleo y el transporte durante algunas horas; durante este tiempo, el producto fitosanitario tiene que seguir siendo estable.  
55 Por tanto, los productos fitosanitarios con una estabilidad de menos de una hora no son adecuados por motivos prácticos. Los productos fitosanitarios según la invención cumplen el criterio de estabilidad. Correspondientemente, la invención se refiere a productos fitosanitarios tal como se describen en el presente documento del grupo de los bactericidas, fungicidas e insecticidas (con acción contra insectos, ácaros y/o arácnidos).

60 **Mecanismo de acción.** El mecanismo de los productos fitosanitarios inventivos no se conoce en detalle, pero es sorprendente en cuanto al hecho de que puede conseguirse una acción comparable a aquella con preparaciones de cobre. Sin sentirse restringido a una teoría, se consideran importantes los dos efectos siguientes:

- Localización de ácidos grasos de longitud media y largos sobre superficies de plantas incluso durante fases de  
65 exposición a la intemperie. En este caso, la sustancia activa se vincula presumiblemente a la acción de jabones, pero

mejora la posibilidad de empleo y el periodo de tiempo de acción, dado que los aniones (restos de ácido carboxílico de los jabones) están disponibles durante de días a semanas sobre la superficie de las plantas.

5 - Provisión de posibilidades de neutralización de ácido. Muchos microorganismos usan ácidos orgánicos para atravesar los mecanismos de protección de la superficie de las plantas o para colonizar células vegetales. A ese respecto, un ácido prominente es el ácido oxálico. Por tanto, se supone que las composiciones inventivas a través de su contenido de calcio presentan un potencial considerable para la neutralización de tales ácidos. Se conoce que los ácidos carboxílicos forman a menudo sales difícilmente solubles con calcio; en el caso del ácido oxálico esta es un oxalato de calcio especialmente insoluble.

10 En una configuración adicional, la invención se refiere al uso de un agente según se describe en el presente documento, en cultivos de viticultura; y/o en cultivos frutales; y/o en cultivos de verduras; y/o en cultivos de invernadero. Se ha encontrado que mezclas específicas son de acción excelente frente a diferentes parásitos vegetales y por tanto son atractivas para su empleo en la protección fitosanitaria. En particular ensayos comparativos con productos habituales en el mercado, que contienen cobre, han mostrado que los agentes según la invención presentan una acción comparable o incluso mejor que las preparaciones de cobre, pero a ese respecto presentan la ventaja de estar libres de metales pesados y por consiguiente ser más compatibles con el medio ambiente.

15 Composiciones preferidas se mencionan en el 1<sup>er</sup> aspecto de la invención, datos de acción se indican en los ejemplos. Experimentalmente, las composiciones de hidróxido de calcio y ácido octanoico se han reconocido como muy eficientes. En función del objetivo de tratamiento también son ventajosos ácidos carboxílicos más largos. Debido al gran número de objetivos de tratamiento y de tipos de empleo pueden identificarse composiciones y agentes adecuados por parte del experto en la técnica en el marco de series de ensayos sencillas y basándose en los parámetros descritos en el presente documento.

20 **Rentabilidad.** La provisión de acción sobre un cultivo (plantas) genera costes. Los costes generales se componen en una primera aproximación de: costes totales = (costes para productos fitosanitarios y adyuvantes) + (costes por descarga). Los costes por descarga se componen de costes de máquinas, esfuerzo de personal, posibles alquileres, etc. Una parte de estos costes está siempre presente por descarga (provisión de los aparatos, las máquinas, etc.), y es independiente de los costes del material.

25 Por tanto, un tratamiento es atractivo cuando (a) presenta costes bajos para sustancias activas y auxiliares (b) tiene que ejecutarse menos frecuentemente. Es decir, el periodo de tiempo entre dos descargas de la sustancia activa debería ser lo más largo posible. Los productos fitosanitarios inventivos son económicamente atractivos con respecto a los puntos (a) y (b) discutidos.

30 Con respecto al punto (a): Los agentes según la invención usan mezclas de hidróxido de calcio y sales de ácido graso de calcio. Es decir, esto quiere decir que una parte de la masa de la sustancia activa puede constituirse a partir de un componente más económico (hidróxido de calcio) y así el precio final de la sustancia activa es menor que en el caso de formulaciones muy ricas en ácido graso.

El experto en la técnica reconocerá inmediatamente que en este caso existe una posibilidad para la optimización, es decir la cuestión de qué aumento de acción por utilización o masa tolera todavía qué aumento de costes.

35 Para los productos fitosanitarios descritos en el presente documento es válido que el hidróxido de calcio es aproximadamente 10 veces más económico (por masa) que los ácidos grasos.

40 Dado que los pesos molares de los ácidos grasos aumentan masivamente con la longitud de cadena, longitudes de cadena bajas conducen a menores porcentajes de ácidos grasos en el producto, es decir, una sal de calcio comparable es más favorable en el caso de que puede constituirse a partir de ácidos grasos más cortos.

45 Con respecto al punto (b): La resistencia mejorada de las sales de calcio en comparación con los jabones blandos tradicionales muy solubles en agua (o también sales de Na o de NH<sub>4</sub> de los ácidos grasos) en el caso de exposición a la intemperie (sobre todo lluvia, pero también rocío) prolonga la duración de acción y reduce el número de descargas de la sustancia activa durante el crecimiento de la cosecha/las plantas.

50 Con respecto a la duración de acción/frecuencia de empleo: La solubilidad en agua de las sales de Ca de ácido graso de cadena corta es alta, el acetato de calcio (ácido graso C<sub>2</sub>) es muy soluble en agua; el butirato de calcio (ácido graso C<sub>4</sub>) es todavía soluble de buena adecuada, mientras que los ácidos grasos medios son muy difícilmente solubles o prácticamente insolubles.

55 Por consiguiente, se muestra que el porcentaje de los dos componentes (a) y (b) es flexible y puede ser diferente para diferentes campos de empleo. Esto significa en particular que pueden ser ventajosos diferentes porcentajes y diferentes componentes (hidróxido de calcio, o tipo y composición de los ácidos grasos) según el tipo de empleo (estación del año, forma de aplicación), tipo de aplicación (líquido o como sólido), tipo de planta (vid, cebolla, cereza, etc.) y parásito (hongos, infecciones bacterianas, insectos).

La capacidad de neutralización de ácido es un factor importante, pero según el cultivo, las condiciones y el tipo de los parásitos puede ser interesante para el experto en la técnica también la distribución de las longitudes de cadena de los ácidos grasos. Los ácidos grasos de longitud media son ventajosos en el tratamiento del oídio (en particular en el cultivo de vides), los ácidos grasos más largos son ventajosos en el tratamiento de la podredumbre parda (en particular en tomates). En el caso del cultivo de cebollas, la utilización de ácidos grasos de cadena larga en un menor porcentaje en masa (por ejemplo, el 5 o el 10% en peso con hidróxido de calcio) puede representar una mezcla económicamente atractiva. En general es interesante un empleo frecuente en cultivos que deben protegerse de manera intensa (por ejemplo, cebollas) y proporcionar entonces un producto económico (precio por masa de composición). Es decir, esto significa contenidos menores de sales de ácido graso en la mezcla según la invención.

En empleos en momentos de baja precipitación (por ejemplo, viticultura en verano o a principios de otoño) puede ser interesante aplicar con menor frecuencia sustancia activa y elegir porcentajes más bien mayores de sales de ácido graso en la sustancia activa. En este caso son adecuadas, por ejemplo, sustancias activas con el 50, el 66 o incluso más del 80% en peso de sal de ácido graso. Estas composiciones son entonces más caras, su atractivo se basa en un mayor intervalo de tiempo entre los empleos y con ello en costes reducidos para la aplicación de la sustancia activa.

Los **ejemplos** mencionados a continuación sirven para explicar adicionalmente la invención.

## 20 **I. Formulaciones sólidas (no según la invención)**

### **Producción de las muestras y composición:**

Diferentes cantidades de hidróxido de calcio se mezclaron con diferentes ácidos grasos (ácidos carboxílicos). En todos los ensayos se usó un molino planetario Fritsch, Pulverisette 6 y recipientes de molienda de circón (volumen = 0,5 l; diámetro: 10 cm, altura: 7 cm) a una velocidad de 500 rpm.

#### **Ejemplo 1: $\text{Ca(OH)}_2$ / 5% en peso de $\text{Ca(St)}_2$ .**

Se mezcló hidróxido de calcio con ácido esteárico en un molino planetario en lotes de desde 100 hasta 200 g y por medio de bolas de molienda de óxido de circonio y se calentó durante el procesamiento hasta al menos 60°C. La composición del material era del 95% en peso de hidróxido de calcio y del 5% en peso de estearato de calcio  **$\text{Ca(St)}_2$** , que se ha formado debido a la reacción de hidróxido de calcio y del ácido esteárico utilizado durante el proceso. El material es un polvo blanco, muy fino.

#### **Ejemplo 2: $\text{Ca(OH)}_2$ puro (ensayo de control sin ácido graso)**

Se molió hidróxido de calcio sin aditivos adicionales con un molino planetario, usando los mismos aparatos y la misma duración de molienda.

#### **Ejemplo 3: $\text{CaCO}_3$ / 5% en peso de $\text{Ca(St)}_2$ (ensayo de control con carbonato de calcio en lugar de hidróxido de calcio)**

Se mezcló carbonato de calcio (piedra caliza) con ácido esteárico en un molino planetario en lotes de desde 200 hasta 300 g y por medio de bolas de molienda de óxido de circonio, y se calentó durante el procesamiento hasta al menos 60°C. La composición nominal del material era del 95% en peso de carbonato de calcio y del 5% en peso de estearato de calcio, que se forma previsiblemente debido a la reacción de carbonato de calcio y el ácido esteárico utilizado durante el proceso. El material es un polvo blanquecino-grisáceo, muy fino.

#### **Ejemplo 4: $\text{Ca(St)}_2$ puro (ensayo de control solo con ácido graso)**

Se molió estearato de calcio sin aditivos adicionales con un molino planetario, usando los mismos aparatos y la misma duración de molienda.

La composición de los polvos se confirmó por medio de microanálisis (contenido de C, H, N; Cube, elemental, Alemania). Todas las muestras anteriores se pasaron conjuntamente de manera ciega a un instituto de investigación y se sometieron a prueba como sustancia activa:

### **Ensayos contra *Plasmopara viticola* en uvas**

Las muestras descritas anteriormente se sometieron a prueba en un instituto de investigación de plantas independiente. Los ensayos se aplicaron como muestras ciegas en paralelo a los controles expuestos a continuación.

### **Diseño del estudio:**

## ES 2 986 391 T3

Como plantas objetivo se utilizaron vides Chasselas (estadio: 3-5 hojas; altura 11 - 15 cm) en macetas (275 ml de tierra por maceta). Durante el ensayo se cumplieron las siguientes condiciones: humedad del aire: 100% de h. r.; temperatura 20 - 21°C; 16 h por día de luz. Para la inoculación se pulverizaron al lado abaxial de las hojas completamente desarrolladas *Plasmopara viticola* (50.000 esporas/ml), a ese respecto se inoculó toda la planta.

5 Todos los ensayos se realizaron de dos modos: modo 1. aplicación de polvo sobre la planta de prueba seca antes de la inoculación con el patógeno (el denominado procedimiento estándar) modo 2. aplicación de polvo a una planta de prueba húmeda antes de la inoculación con el patógeno.

10 Evaluación: según (1) el número de hojas con síntomas de enfermedad (incidencia de la enfermedad) (2) el grado de gravedad de los síntomas de enfermedad (gravedad de la enfermedad): porcentaje de la superficie de hojas infestada, en % de la superficie de hojas total. A partir de esto se calculó entonces la "gravedad de la eficacia" combinada en %.

15 Controles: (a) negativo, sin tratamiento, (b) positivo, tratamiento con una preparación de cobre, Kocide Opti 0,003%.

El 5% en peso de estearato de calcio sobre hidróxido de calcio (ej. 1) e hidróxido de calcio puro (ej. 2) se han comprobado en un estudio. El 5% en peso de estearato de calcio sobre hidróxido de calcio muestra una acción mejor que el control positivo. Sin embargo, el Ca(OH)<sub>2</sub> puro muestra solo una reducción baja de la infestación.

### 20 Resultados:

Los resultados se resumen en las siguientes tablas; la representación de los resultados tiene lugar como valor medio +/- desviación estándar.

Tipo de empleo:	% de área de hojas con síntomas de infestación		% de hojas infestadas		Gravedad de la eficacia / %	
	modo 1 (en seco)	modo 2 (en húmedo)	modo 1 (en seco)	modo 2 (en húmedo)	modo 1 (en seco)	modo 2 (en húmedo)
Ej. 1: Ca(OH) <sub>2</sub> /5% en peso de Ca(St) <sub>2</sub>	16 +/- 9	8 +/- 7	65 +/- 15	40 +/- 18	83,2	91,8
Ej. 2: Ca(OH) <sub>2</sub> 100% en peso	50 +/- 22	59 +/- 22	89 +/- 17	93 +/- 10	46,8	36,4
Contr. negativo	93 +/- 4	93 +/- 4	100	100		
Contr. positivo	17 +/- 6	17 +/- 6	84 +/- 8	84 +/- 8	81,7	81,7

25 El 5% en peso de estearato de calcio sobre carbonato de calcio (ej. 3) y estearato de calcio puro (ej. 4) se han comprobado en un estudio independiente. Ambos son inactivos y no conducen a ninguna reducción relevante de la infestación.

Tipo de empleo:	% de área de hojas con síntomas de infestación		% de hojas infestadas		Gravedad de la eficacia / %	
	modo 1 (en seco)	modo 2 (en húmedo)	modo 1 (en seco)	modo 2 (en húmedo)	modo 1 (en seco)	modo 2 (en húmedo)
Ej. 3 CaCO <sub>3</sub> /5% en peso de Ca(St) <sub>2</sub>	42 +/- 7	47 +/- 9	91 +/- 10	86 +/- 11	37,6	30,3
Ej. 4 Ca(St) <sub>2</sub> 100% en peso	62 +/- 20	58 +/- 8	93 +/- 10	91 +/- 10	7,3	13,3
Contr. negativo	67 +/- 18	67 +/- 18	92 +/- 20	92 +/- 20		
Contr. positivo	6 +/- 3	6 +/- 3	61 +/- 16	61 +/- 16	90,6	90,6

Los resultados muestran que los productos fitosanitarios según la invención presentan una acción comparable a la del control positivo, pero a ese respecto están libres de metales pesados. Además se muestra que la ausencia de uno de los componentes (a) o (b) conduce a productos ineficaces. Igualmente, la sustitución de Ca(OH)<sub>2</sub> por CaCO<sub>3</sub> conduce a productos ineficaces.

## **II. Formulaciones líquidas (según la invención)**

### **Producción de un concentrado**

#### Ejemplo 5

Para la producción de una formulación líquida se mezclaron los siguientes componentes por medio de un mezclador Silverson (agitador con agujeros grandes) a 4000 revoluciones por minuto en el plazo de 20 minutos (todos los datos en % en peso):

Agnique ME 18 RDF (éster de ácido graso)	53,8
Ganex V220 (dispersante)	4,0
Attagel 50 (agente formador de estructura)	2,0
AOT (emulsionante)	4,5
Soprophor BSU (emulsionante)	4,5
Brij L 4 (emulsionante)	6,0
nekagard 2 (Ca(OH) <sub>2</sub> )	25,2

La mezcla se siguió mezclando entonces con un molino de bolas Eiger (bolas de vidrio de 300 gramos con un diámetro de desde 1,0 hasta 1,3 mm; 4000 revoluciones por minuto; grado de llenado 80%; 17 minutos). Esto dio como resultado un líquido gris, que fluye libremente, y un tamaño de partícula D(50) de 2,2 micrómetros, y D (90) de 10,4 micrómetros; medido con un Malvern Mastersizer 2000; antes de la medición se diluyeron las muestras con Agnique ME 18 RDF, para obtener así un concentrado.

#### Ejemplo 6

Para la producción de una formulación líquida se mezclaron los siguientes componentes por medio de un mezclador Silverson (agitador con agujeros grandes) a 4000 revoluciones por minuto en el plazo de 20 minutos (todos los datos en % en peso):

Agnique ME 18 RDF (éster de ácido graso)	53,8
Ganex V220 (dispersante)	4,0
Attagel 50 (agente formador de estructura)	2,0
AOT (emulsionante)	4,5
Soprophor BSU (emulsionante)	6,0
Brij L 4 (emulsionante)	4,5
nekafin 2 (CaO)	25,2

La mezcla se siguió mezclando entonces con un molino de bolas Eiger (bolas de vidrio de 300 gramos con un diámetro de desde 1,0 hasta 1,3 mm; 4000 revoluciones por minuto; grado de llenado 80%; 17 minutos). Esto dio como resultado un líquido ligeramente gris, que fluye libremente, con una densidad de 1,17 gramos por cm<sup>3</sup> (CIPTAC MT 3) y un tamaño de partícula D(50) de 1,4 micrómetros, y D (90) de 3,7 micrómetros; medido con un Malvern Mastersizer 2000; antes de la medición se diluyeron las muestras con Agnique ME 18 RDF, para obtener así un concentrado.

### **Producción de un producto fitosanitario**

#### **Ensayos de campo**

Los concentrados de los ejemplos 5 y 6 se sometieron a prueba en un instituto de investigación de plantas independiente.

**Diseño del estudio:** Los concentrados anteriores se diluyeron antes de la aplicación con agua con agitación y se sometieron a prueba en una dosificación del 0,5% en peso para la lucha contra el mildiú en vides como plantas.

**Resultados:** Los productos fitosanitarios producidos mediante la dilución de los concentrados del ejemplo 5 y 6 eran en el caso del empleo en vides muy eficaces contra el mildiú. Los productos fitosanitarios sometidos a prueba mostraron una acción comparable a o mejor que los tratamientos de referencia a base de cobre.

5

**REIVINDICACIONES**

1.- Producto fitosanitario en forma de una formulación líquida, que contiene medio de dispersión en un 90-99,9% en peso y una composición particulada en un 0,1-10% en peso;

5 en el que la composición particulada comprende una mezcla de

- hidróxido de calcio (a), ácidos grasos y/o ésteres de ácido graso (b) y/o sus productos de reacción y
- 10 • dado el caso aditivos (c); y

en el que

- dicho hidróxido de calcio (a) presenta un contenido de metales pesados de menos de 5000 ppm;
- 15 • al menos el 80% en peso de dichos ácidos grasos y/o ésteres de ácido graso (b) presentan una longitud de cadena de al menos 6 átomos de carbono;
- dicha composición particulada presenta un pH de más de 11,0 (medido como el 5% en peso (ac.));
- 20 • dicha composición particulada presenta una capacidad de neutralización para ácidos  $b_{H^+}$  de al menos 5 moles/kg; y

en el que el medio de dispersión es agua o una disolución acuosa; y

25 en el que dichos productos de reacción comprenden sales de calcio de ácidos grasos, y

en el que la composición particulada contiene

- 30 • al menos el 50% en peso de partículas de hidróxido de calcio que están cubiertas parcial o completamente por jabones de calcio, así como
- dado el caso hasta el 30% en peso de partículas de jabones de calcio, y
- 35 • dado el caso hasta el 20% en peso de partículas de hidróxido de calcio.

2.- Producto fitosanitario según la reivindicación 1, en el que

- 40 • el hidróxido de calcio presenta un contenido de metales pesados de menos de 1000 ppm; y/o
- el ácido graso o bien

- es un ácido graso puro seleccionado del grupo del ácido graso  $C_{8-12}$  o bien

- 45 • es una mezcla de ácidos grasos, en la que al menos el 80% en peso de las moléculas de ácido graso contiene una longitud de cadena de al menos 8 átomos de carbono; y/o

- el éster de ácido graso o bien

- 50 • es un éster de ácido graso puro de un ácido graso con al menos 6 átomos de carbono y un alcohol con de 1 a 4 átomos de carbono, o bien

- es una mezcla de ésteres de ácido graso de ácidos grasos con al menos 6 átomos de carbono y uno o varios alcoholes con de 1 a 4 átomos de carbono; y/o bien

- 55 • es un éster de ácido graso, obtenido de la transesterificación de aceites vegetales naturales con alcoholes de desde 1 hasta 4 átomos de carbono; y/o

- 60 • los aditivos se seleccionan del grupo que comprenden adyuvantes de dispersión, agentes antiaglomerantes, estabilizadores, humectantes y agentes formadores de película.

3.- Producto fitosanitario según una de las reivindicaciones 1 - 2, en el que dicha composición particulada

- 65 • presenta una capacidad de neutralización para ácidos  $b_{H^+}$  de desde 6 hasta 26 moles/kg; y/o

- presenta un tamaño de partícula primario de desde 1 hasta 200 micrómetros; y/o

- presenta un pH>11,5 (medido como el 5% en peso (ac.)).
- 5 4.- Producto fitosanitario según una de las reivindicaciones 1 - 3, en el que el componente (b) se obtiene de fuentes naturales, y/o al menos el 50% en peso de los ácidos grasos son de longitud de cadena media, seleccionados del grupo de los ácidos carboxílicos C<sub>6-14</sub>.
- 10 5.- Producto fitosanitario según una de las reivindicaciones 1 - 4, en el que dicho medio de dispersión contiene
- 10 ◦ agua, preferiblemente el 90 - 99,9% en peso
  - aceite, en particular aceites y ésteres de ácido graso naturales (d), preferiblemente el 0,1 - 9% en peso
  - 15 ◦ dispersante (e), preferiblemente el 0,1 - 5% en peso
  - emulsionante (f), preferiblemente el 0,1 - 5% en peso
  - dado el caso aditivos (g), preferiblemente hasta el 8% en peso.
- 20 6.- Concentrado para la producción de un producto fitosanitario según una de las reivindicaciones 1-5, que contiene medio de dispersión no acuoso en un 66,7 - 87,5% en peso y una composición particulada en un 12,5 - 33,3% en peso,
- 25 en el que la composición particulada contiene una mezcla de (a) hidróxido de calcio; (b) ácidos grasos y/o ésteres de ácido graso; y/o sus productos de reacción; y
- en el que el medio de dispersión no acuoso contiene ésteres de ácido graso, dispersantes y emulsionantes líquidos; y
- 30 en el que dichos productos de reacción comprenden sales de calcio de ácidos grasos; y
- en el que la composición particulada contiene
- 35 • al menos el 50% en peso de partículas de hidróxido de calcio que están cubiertas parcial o completamente por jabones de calcio, así como
  - dado el caso hasta el 30% en peso de partículas de jabones de calcio, y
  - dado el caso hasta el 20% en peso de partículas de hidróxido de calcio.
- 40 7.- Uso de un producto fitosanitario según una de las reivindicaciones 1 - 5 como bactericida, fungicida o insecticida.
- 8.- Uso de un agente según una de las reivindicaciones 1-5,
- 45 a. en cultivos de viticultura; y/o
- b. en cultivos frutales
- 50 c. en cultivos de verduras;
- d. en cultivos de invernadero.