



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 229 964**

51 Int. Cl.:
A01N 25/26 (2006.01)
C05G 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02765310 .4**
96 Fecha de presentación : **02.09.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1424891**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2004**

54 Título: **Ayuvantes de múltiples capas para el suministro controlado de agromateriales en tejidos vegetales.**

30 Prioridad: **03.09.2001 IL 145236**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.05.2011

73 Titular/es: **Ben Gurion University of the Negev
Research and Development Authority
P.O. Box 653
84105 Beer Sheva, IL**

72 Inventor/es: **Wiesman, Zeev y
Markus, Arie**

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 229 964 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

Adyuvantes de múltiples capas para el suministro controlado de agromateriales en tejidos vegetales

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones para el tratamiento de plantas, que combinan agromateriales con adyuvantes que tienen una estructura de múltiples capas, permitiendo dichos adyuvantes una penetración controlada, y particularmente una penetración de larga duración, de los agromateriales a través de la piel de la planta, a la vez que reducen los costes de aplicación y el riesgo de dañar los tejidos de la planta.

Antecedentes de la invención

10 El término "agromateriales", como se emplea en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, incluye particularmente cualesquiera materiales escogidos del grupo que consiste en fertilizantes, oligoelementos, reguladores del crecimiento de las plantas, bioestimulantes, plaguicidas, herbicidas e insecticidas. Sin embargo, cualesquiera materiales que afecten al crecimiento de plantas, o que sirvan para un fin deseable a la hora de manejar cosechas vegetales, se han de considerar incluidos en dicho término. El término "planta" se usa aquí para designar cualquier cosecha vegetal, y no implica limitación del tipo de cosecha tratada según la invención.

15 La piel de la planta (en lo sucesivo "membrana cuticular" o "CM") es la barrera principal para la penetración de agromateriales en los tejidos de las plantas. La red de CM está formada por alcanos, alquenos, ácidos grasos y alcoholes grasos. También contiene una fracción amorfa formada por terpenos y otros compuestos aromáticos.

20 Los agromateriales se aplican a menudo en disolución o suspensión acuosa, que se pulveriza preferiblemente sobre las plantas a tratar. La penetración de agromateriales en los tejidos de la planta se produce mediante difusión a través de la CM. El tamaño molecular del agromaterial aplicado y su naturaleza electrolítica determina su capacidad para penetrar a través de la CM. A fin de permitir una difusión eficaz a través de la CM, habitualmente se incluyen en la disolución pulverizadora tensioactivos que contienen agentes humectantes, de pegajosidad y de distribución. Los tensioactivos se seleccionan así para dirigir las propiedades de la superficie de la cutícula. Por ejemplo, hay varias formulaciones en el mercado basadas en organosiliconas que son buenos materiales distribuidores, pero que, por

25 otro lado, provocan un daño irreversible a los tejidos de la planta.

La humedad medioambiental, la temperatura y la irradiación en el hábitat de la planta pulverizada controlan la velocidad de evaporación del agua de la disolución pulverizada, y en consecuencia determinan el tiempo de cristalización de los agromateriales aplicados. La cristalización se produce habitualmente entre 0,5 y 2 horas tras la pulverización. Después de la cristalización, cualquier difusión adicional del agromaterial en los tejidos de la planta se detiene completamente. En muchos casos, particularmente en condiciones de temperaturas extremadamente elevadas, elevada irradiación y baja humedad, se produce una cristalización rápida, dando como resultado un daño grave a los tejidos de la planta. También, una velocidad de penetración demasiado rápida puede dañar los tejidos de la planta, particularmente cuando la disolución pulverizada está muy concentrada. Los intentos de usar polietilenglicol para reducir la velocidad de evaporación de las gotas pulverizadas, y de este modo reducir el daño a los tejidos de la planta y retrasar la cristalización, no han producido resultados satisfactorios.

30 La técnica anterior ha intentado facilitar y controlar la penetración en los tejidos de las plantas, y generalmente mejorar la acción de los agroquímicos, añadiéndoles composiciones auxiliares. Cualquier composición citada se denominará en lo sucesivo "adyuvante". Los agentes espesantes, tales como polisacáridos, están incluidos en algunas formulaciones de adyuvantes de la técnica anterior, usadas para la aplicación mediante pulverización de fertilizantes y plaguicidas, con el fin de prolongar la duración de vida de las gotas pulverizadas: véanse los documentos US 5.389.386, US 6.074.987, US 6.093.682 y EP 0784040. Sin embargo, las formulaciones de adyuvantes descritas en dichas patentes y en otras publicaciones de la técnica anterior no proporcionan un control significativo de la velocidad de penetración, y particularmente no proporcionan una penetración duradera de agromateriales, como es deseable para minimizar la toxicidad a la planta y reducir el número de aplicaciones requeridas para un resultado biológico deseado.

35 Es conocido en la técnica que los compuestos no electrolíticos, tales como urea, penetran mejor a través de membranas biológicas, incluyendo la CM de la planta, que las especies de una naturaleza más electrolítica, tales como fosfato monopotásico (MKP). En muchos casos, se produce el anclaje indeseado de la especie electrolítica en la CM ionizada, y dicha especie no alcanza los tejidos de la planta.

50 A fin de potenciar la difusión a través de la CM, se requieren mediadores que funcionan saturando parcialmente los sitios de unión en la CM y/o modificando su elasticidad y plasticidad, dando como resultado una potenciación de su permeabilidad a agromateriales ionizados.

El documento WO 00/05953 de los presentes inventores describe sistemas adyuvantes líquidos, que comprenden un agente humectante, un polisacárido y un plastificante, y demuestra la capacidad para usar un cóctel de adyuvantes

5 para obtener un mejor comportamiento en la fertilización foliar que el mostrado por otra técnica anterior. Sin embargo, los mencionados adyuvantes tienen dos inconvenientes. Un inconveniente es la separación de la mezcla de adyuvantes, durante el transporte o almacenamiento, del polisacárido, que constituye un ingrediente crítico. De este modo, los adyuvantes descritos en el documento WO 00/05953, a la vez que son eficaces cuando se preparan de forma reciente, carecen de estabilidad en el transporte y almacenamiento. El otro inconveniente es que los mencionados adyuvantes no producen una protección completa de la atmósfera tanto del agromaterial como del polisacárido, dando como resultado una eficacia biológica disminuida de los agromateriales. Por ejemplo, Fe^{2+} se oxida rápidamente a Fe^{3+} , y MKP cristaliza poco tiempo después de la aplicación debido a una rápida evaporación.

10 Es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones de agromateriales y adyuvantes que permitan una velocidad controlada de penetración de los agromateriales en los tejidos de la planta, y que permitan particularmente una penetración duradera.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un material en partículas que combina agromateriales y adyuvantes en una estructura en la que los agromateriales forman los núcleos de las partículas y los adyuvantes forman revestimientos de dichos núcleos.

15 Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar tal material en partículas, en el que los adyuvantes comprenden una pluralidad de componentes, incluyendo componentes sólidos y semisólidos.

Es todavía un objeto adicional de la presente invención proporcionar combinaciones estructurales de agromateriales y adyuvantes, que provoquen un metabolismo mejorado en los agromateriales cuando se aplican a cosechas vegetales.

20 Es todavía un objeto adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar la composición como se describe o se define en la descripción.

Otros fines y ventajas de la invención serán manifiestos a medida que avanza la descripción.

Sumario de la invención

25 Las reivindicaciones que definen el alcance de la presente invención se incorporan de este modo aquí como referencia en el sumario de la invención.

30 La presente invención proporciona una nueva composición, algunas veces denominada en lo sucesivo "agrocomposición", que es una combinación estructural de agromateriales y formulaciones de adyuvantes. Dicha composición forma un material en partículas, en el que una partícula de agromaterial constituye el núcleo de cada partícula de la composición, y las formulaciones de adyuvantes constituyen un revestimiento de la partícula de la composición. Preferiblemente, las formulaciones de adyuvantes comprenden una pluralidad de componentes, y más preferiblemente dichos componentes constituyen capas de revestimiento sustancialmente superpuestas en cada partícula de la composición. Preferiblemente, las composiciones adyuvantes comprenden una combinación de agentes activos lipófilos e hidrófilos de la superficie de la cutícula, agentes humectantes, agentes espesantes y componentes autoemulsionados grasos. Los agentes activos de la superficie de la cutícula se sorben en la CM, después de lo cual potencian la penetración del agromaterial.

35 En una realización de la invención, la agrocomposición comprende adicionalmente materiales sólidos o semisólidos, preferiblemente inertes, con la misma formulación de adyuvantes o una diferente absorbida sobre ellos. Estos materiales que son preferiblemente semisólidos, particularmente similares a gel, se pueden aplicar al núcleo desnudo o ya revestido, creando sobre él una capa adyuvante. Tal capa o capas adicionales incrementan la cantidad de adyuvante en la agrocomposición.

40 Las formulaciones de adyuvantes preferidas incluyen agentes humectantes y tensioactivos que optimizan la distribución y pegajosidad de las partículas de la composición a la CM de la planta. También incluyen agentes espesantes, tales como polisacáridos, que retrasan la cristalización de los agroquímicos. Los componentes del adyuvante se pueden sorber opcionalmente en un soporte sólido o semisólido hecho de materiales tales como sílice pirolizada o arcilla, y el soporte sorbido con el adyuvante se puede usar para formar una capa de revestimiento sobre la partícula del núcleo. La adición de una capa de revestimiento de adyuvante sólido o semisólido puede contribuir a conservar la integridad del sistema, haciéndolo estable durante el almacenamiento y transporte.

45 A diferencia de los adyuvantes sólidos de la técnica anterior, tales como se describen en los documentos US 4.874.423, US 6.074.987 y en otras publicaciones, también se incluyen en los adyuvantes sólidos o semisólidos de la presente invención componentes lipídicos que pueden potenciar o retardar la velocidad de penetración del agromaterial. La determinación de la velocidad de penetración del agromaterial tiene dos fines: optimizar su metabolismo en la planta, y reducir el riesgo de efectos tóxicos. Según el conocimiento de los inventores, no se han descrito composiciones que puedan ejercer un efecto a largo plazo sobre la movilización de agromateriales a través

de la CM de la planta.

Los siguientes Ejemplos demuestran algunos intervalos de relaciones en peso entre los diferentes componentes de la agrocomposición.

5 En una realización preferida de la invención, la composición es un material en partículas en el que cada partícula tiene un núcleo de un agromaterial, como se define aquí, revestido por varias capas superpuestas que consisten en un polisacárido, una grasa sólida (que tiene un punto de fusión relativamente elevado), un alcohol graso y un aceite vegetal esterificado que contiene un autoemulsionante. Las partículas pueden tener núcleos idénticos, es decir, siendo todas del mismo agromaterial, o tienen un núcleo de diferentes agromateriales.

10 El componente de polisacárido, debido a su naturaleza hidrófila, se adhiere al núcleo y lo cubre completamente. La capa de polisacárido está cubierta por una capa de grasa sólida, que a su vez está cubierta por una capa de alcohol graso. La capa superior está hecha de una mezcla de aceites vegetales líquidos. El orden de las capas se determina por las diferencias en la densidad relativa de los componentes lipídicos. Las mencionadas capas están sustancialmente superpuestas, por cuya expresión se quiere decir que las capas no están separadas claramente, y cualesquiera dos capas adyacentes están mezcladas parcialmente en su interfaz.

15 La estructura de múltiples capas de las partículas de la composición de la invención proporciona las siguientes ventajas:

a) un cubrimiento completo y uniforme del núcleo.

b) Una distribución mejorada del agromaterial sobre la CM de la planta.

c) La prevención de formación de tortas de las partículas de la composición.

20 d) La prevención de la oxidación de agromateriales sensibles a la oxidación.

e) El control de la velocidad de penetración (y duración de la penetración) del agromaterial, permitiendo particularmente una penetración duradera a través de la membrana cuticular y membranas internas de la planta.

25 f) La adhesión del material pulverizado a la CM de la planta, que reduce la cantidad perdida durante la lluvia, y el efecto rebote de las gotitas, de la hoja.

g) La reducción de los costes de aplicación.

h) La prevención, o al menos la reducción de cualquier daño a los tejidos de la planta.

30 El polisacárido hidrófilo tiende a absorber agua producida durante la transpiración. Las capas lipídicas revestidas en la parte superior inhiben la evaporación del agua, permitiendo una difusión moderada y duradera del agromaterial en los tejidos de la planta. Los componentes lipídicos en la composición de la presente invención también plastifican la membrana cuticular induciendo un desorden moderado (y reversible) en ella, lo que permite la absorción parcial del polisacárido en la capa cerosa epicuticular de la planta (la barrera principal a la penetración). El agromaterial, debido a su fuerte adhesión al polisacárido, se convierte así en una ruta en la CM, y se puede difundir lentamente a través de ella.

35 Las composiciones de la presente invención permiten la carga de concentraciones elevadas de agromateriales (hasta 10% de sales) sobre la planta, sin dañar los tejidos. Como resultado, se necesitan menos aplicaciones de pulverización para lograr los efectos biológicos deseados, mejorando de ese modo la eficacia del coste de las aplicaciones de la pulverización agrícola.

40 Sorprendentemente, se encuentra que las agrocomposiciones de la presente invención permiten una duración de la penetración de los agronutrientes excepcionalmente larga, hasta tres semanas en condiciones de campo habituales, sin afectar de forma perjudicial el follaje de la planta. Por el contrario, las composiciones de la técnica anterior, en particular las formulaciones de adyuvantes, proporcionan sólo tiempos de difusión considerablemente más cortos, que nunca superan las 24 horas. Adicionalmente, las composiciones de esta invención tienen una distribución y pegajosidad mejoradas a la superficie de la CM de la planta.

45 Descripción detallada de la invención

Como se afirma aquí anteriormente, el término "agromateriales", como se emplea en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, incluye, pero no se limita a, cualesquiera materiales escogidos del grupo que consiste en fertilizantes, oligoelementos, reguladores del crecimiento vegetal, bioestimulantes, plaguicidas, herbicidas e insecticidas. En una realización preferida de la invención, el agromaterial puede comprender uno o más materiales de las siguientes clases: 1) al menos un fertilizante, que contiene preferiblemente al menos un elemento

5 seleccionado del grupo que consiste en potasio, nitrógeno, fósforo y sus mezclas; 2) al menos un microelemento, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en hierro, cinc, boro, magnesio, manganeso, cobre, calcio, molibdeno y sus mezclas, 3) al menos un regulador del crecimiento vegetal, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en auxina, giberelina, citocinina, etileno, ácido abscísico, un retardante del crecimiento, ácido jasmónico, poliamina, brasinólida, ácido salicílico, y sus mezclas.

10 El agromaterial también puede ser 4) un insecticida, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en reguladores del crecimiento de insectos, compuestos organofosforados, carbamidas, tiocarbamidas, y sus mezclas; 5) un herbicida, seleccionado preferiblemente de un grupo que consiste en bromacilo, diurón, glifosato, y sus mezclas; 6) un bioestimulante, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido húmico, aminoácidos, algas marinas, algas, y sus mezclas.

15 Las formulaciones de adyuvantes, las cuales, combinadas con uno o más de los mencionados agromateriales, forman realizaciones preferidas de las composiciones de esta invención, pueden incluir: a) al menos un agente tensioactivo; b) al menos un agente espesante; c) al menos una grasa de punto de fusión elevado; d) al menos un alcohol graso; e) al menos un aceite vegetal esterificado que contiene un autoemulsionante; f) al menos un triglicérido epoxidado.

20 En una segunda realización preferida de la presente invención, dicho sustrato sólido o semisólido es un sólido o semisólido no agromaterial, tal como sílice pirolizada, que funciona como un soporte para la mezcla de adyuvantes, que se absorbe allí, en el que una capa o capas de dicho soporte sólido o semisólido, absorbidas con dichos componentes adyuvantes, se puede revestir sobre el mencionado núcleo de agromaterial, o sobre un núcleo que ya está revestido con un adyuvante. Como alternativa, dicho soporte sólido o semisólido está formado por una arcilla. La sílice pirolizada y la arcilla, que son polvos muy finos fluidos y muy porosos, son soportes particularmente adecuados, y pueden adquirir propiedades similares a un gel cuando se cargan más allá de su capacidad de absorción. De este modo, cuando se cargan estos soportes con el "cóctel adyuvante", aquella parte del cóctel que no es absorbida, particularmente la mezcla de polisacárido-aceite, queda fuera de los poros del polvo y confiere propiedades similares a un gel.

25 Las composiciones de la presente invención se usan preferiblemente contenidas en formulaciones agroquímicas, preferiblemente formulaciones en aerosol o de pulverización. Tales formulaciones se preparan suspendiendo la composición en un disolvente adecuado, preferiblemente agua.

Las más preferidas son las formulaciones números 1 a 6 descritas en los Ejemplos.

30 En un aspecto adicional, la invención se refiere a métodos para tratar plantas aplicando a las plantas, preferiblemente al follaje, una composición de la invención o una formulación que comprende a la misma. Los métodos de la invención están destinados pero no se limitan a la aplicación foliar duradera de macroelementos, a la aplicación foliar duradera previa a la floración de macroelementos y oligoelementos, a la aplicación foliar duradera de oligoelementos, particularmente hierro y otros elementos sensibles al oxígeno, y a mejorar la cosecha mecánica de plantas con frutas reduciendo la fuerza de retención del fruto.

35 Las ventajas de aplicar las composiciones o formulaciones de la invención se demuestran en los siguientes Ejemplos.

Todavía más, la invención se refiere a un procedimiento para preparar las composiciones de la invención, que comprende:

- 40 a) preparar una mezcla homogénea de componentes de la formulación de adyuvantes,
- b) preparar un polvo cristalino fino de los agromateriales,
- c) pulverizar dicha mezcla sobre dicho polvo mientras se hace girar y se calienta dicho polvo, con lo que se revisten las partículas de dicho polvo,
- d) enfriar mientras se hacen girar dichas partículas de polvo revestidas, y
- 45 e) secar dichas partículas de polvo revestidas.

En otra realización, la invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición según la invención, que comprende:

- a) proporcionar al menos un agromaterial en forma de partículas y un soporte sólido o semisólido;
- b) preparar una mezcla de adyuvantes homogénea de componentes de la formulación de adyuvantes,

- c) pulverizar dicha mezcla de adyuvantes sobre dicho al menos un agromaterial,
- d) sorber dicha mezcla de adyuvantes en dicho soporte sólido o semisólido,
- e) aplicar el soporte sorbido con dicha mezcla de adyuvantes obtenido en la etapa d) sobre las partículas obtenidas en la etapa c),
- 5 f) opcionalmente pulverizar las partículas obtenidas en la etapa e) con dicha mezcla de adyuvantes,
- g) enfriar las partículas obtenidas en la etapa e) o en la etapa f), y
- h) dejar secar el agromaterial enfriado obtenido en la etapa g).

En una realización particular de este procedimiento, se emplea más de un agromaterial en forma de partículas.

10 Explicada y descrita, se entenderá que esta invención no está limitada a los ejemplos particulares, etapas del procedimiento, y materiales descritos aquí, puesto que tales etapas del procedimiento y materiales pueden variar en cierta manera. También se entenderá que la terminología usada aquí se usa con el fin de describir realizaciones particulares solamente, y no pretende ser limitante, puesto que el alcance de la presente invención estará limitado sólo por las reivindicaciones anejas.

15 Se debe señalar que, como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones anejas, las formas singulares “un”, “una”, y “el/la” incluyen referencias plurales, excepto que el contenido indique claramente lo contrario.

20 A lo largo de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones que siguen, excepto que el contexto lo requiera de otro modo, la palabra “comprender”, y variaciones tales como “comprende” y “que comprende”, se entenderán que implican la inclusión de un número entero o etapa señalada o grupo de números enteros o etapas pero no la exclusión de cualquier otro número entero o etapa o grupo de números enteros o etapas.

Los siguientes Ejemplos son representativos de las técnicas empleadas por los inventores para llevar a cabo aspectos de la presente invención. Estas técnicas son ejemplares de realizaciones preferidas para la práctica de la invención.

Ejemplos

25 I – Ingredientes adyuvantes

Aceites:

- Vegeol SPOR, un aceite vegetal más emulsionante usado como distribuidor y plastificante (Aarhus, Dinamarca).
- Aceite de ricino, distribuidor y plastificante.
- 30 - Aceite de vernonia, triglicérido epoxidado, plastificante.

Grasas:

COATEX 21^R, grasa sólida de estearina. Usada para revestimientos de geles de goma (Aarhus, Dinamarca).

Ceras:

- 35 - Jojoba – cera vegetal líquida. Retarda la velocidad de penetración de materiales a través de la CM de la planta.
- Plastinol^R – sustituto de cera de hidrocarburo mineral. Usado para revestimiento de gomas y para retrasar la penetración (Loders, Croklean, Países Bajos).

Detergentes:

- Triton X-100^R, tensioactivo (Sigma, U.S.A.).
- 40 - Tween 20^R, tensioactivo (Sigma, U.S.A.).
- Optima^R, tensioactivo y plastificante cuticular (Helena, U.S.A.).
- Induce, tensioactivo y plastificante cuticular (Helena, U.S.A.).

- Dehydrol LT-6^R, plastificante y acelerador de la penetración (Henkel, Alemania).

Polisacáridos:

- Goma guar derivatizada, agente de pegajosidad y agente contra la evaporación (Economy Polymers, U.S.A.).
- Glucopon HH/EC 600^R, plastificante y acelerador de la penetración (Henkel, Alemania).

5 Absorbentes:

- Tixoseal^R, sílice pirolizada (Airosil 300^R, Airosil 380^R y Airosil 972^R).
- Arcilla (secada en aceite, U.S.A.).
- Silicato de calcio.

Fertilizantes:

10 MKP y ácido fosfórico procedían de Rotem Amfert Negev (Israel).

ENOs procedía de SQM, Chile.

II – Formulaciones de adyuvantes

En todas las siguientes formulaciones (1 a 6) se usó agua como el disolvente.

Formulación 1:

<u>MKP-Nutri-Vant</u>	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo preferido</u>
	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>
MKP	1 - 5	1 - 3
Vegeol SPO ^R	0,01 - 2	0,1 - 1
Aceite de vernonia	"	0,05 - 0,2
Coatex 21 ^R	"	0,05 - 0,2
Induce ^R	"	0,1 - 0,3
Optima ^R	"	0,1 - 0,3
Dehydrol LT-6	"	0,1- 0,3
Goma guar derivatizada	"	0,1 - 1

15

Formulación 2:

<u>MKP-Nutri-Vant II</u>	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo preferido</u>
	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>
MKP	1 - 5	1 - 3
Vegeol SPO ^R	0,01 - 2	0,1 - 1
Tween 20 ^R	"	0,1 - 0,3
Coatex 21 ^R	"	0,05 - 0,2
Cera de jojoba	"	0,05 - 0,2
Induce ^R	"	0,1 - 0,3

Goma guar derivatizada " 0,1 - 1

Formulación 3:

	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo preferido</u>
<u>Nutri-Vant III</u>	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>
KNOs	1 - 7	1 - 4
MKP	1 - 5	1 - 3
2,4-Dp	0,001 - 0,1	0,001 - 0,01
Vegeol SPO ^R	0,01 - 2	0,1 - 1
Tween 20 ^R	"	0,1 - 0,3
Coatex 21 ^R	"	0,05 - 0,2
Cera de jojoba	"	0,05 - 0,2
Induce	"	0,1 - 0,3
Goma guar derivatizada	"	0,1 - 1

El ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico (2,4-Dp) procedía de Sigma, USA.

Formulación 4:

	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo preferido</u>
<u>Olive-Nutri-Vant^R</u>	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>
Urea	0,5 - 3	0,5 - 1,5
MKP	1 - 5	0,1 - 3
Ácido bórico	0,5 - 4	0,5 - 2
Aceite de ricino	0,01 - 2	0,1 - 1
Tween 20 ^R	0,01 - 2	0,1 - 0,3
Plastinol ^R	0,01 - 2	0,05 - 0,2
Coatex 21 ^R	0,01 - 2	0,05 - 0,2
Induce ^R	0,01 - 2	0,1 - 0,3
Optima	0,01 - 2	0,1 - 0,3
Goma guar derivatizada	0,01 - 2	0,1 - 1

Formulación 5:

	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo preferido</u>
<u>Ferri-Vant^R</u>	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,01 - 1	0,1 - 0,8
Vegeol SPO ^R	0,01 - 1	0,1 - 0,3
Tween 20 ^R	"	0,01 - 0,1
Cera de jojoba	"	0,01 - 0,1
Plastinol ^R	"	0,01 - 0,1
Coatex 21 ^R	"	0,01- 0,1
Induce ^R	"	0,01 - 0,1
Goma guar derivatizada	"	0,1 - 0,3
Tixoseal ^R	"	0,01 - 0,05

Formulación 6:

	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo preferido</u>
<u>HarvestVant^R</u>	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>	<u>% p/p en la formulación de pulverización</u>
MKP	1 - 5	1 – 3
DKP	0 - 3	0 - 2
Ethephon	0,01 - 1	0,05 - 0,15
Ácido fosfórico	0,01 - 1	0,05 - 0,01
Ácido húmico	0,01 - 0,5	0,05 - 0,1
Vegeol SPO ^R	0,01 - 1	0,1- 0,3
Tween 20 ^R	"	0,01- 0,1
Cera de jojoba	"	0,01- 0,1
Plastinol ^R	"	0,01 - 0,1
Coatex 21 ^R	"	0,01 - 0,1
Induce ^R	"	0,01 - 0,1
Goma guar derivatizada	"	0.1- 0,3
Tixoseal ^R	"	0,01 - 0,05

III – Procedimientos de preparación de composiciones

Procedimiento A:

- 5 El cóctel de adyuvante líquido que contiene la lista específica de aceites, grasas, ceras, detergentes y polisacáridos para cada formulación se precalentó hasta 35-45°C y se mezcló bien durante alrededor de 30 minutos hasta que se

5 obtuvo una disolución homogénea. El cóctel se vertió entonces en un pulverizador sobre una bandeja giratoria calentada hasta 35-45°C, en la cual se colocó un polvo cristalino fino del agromaterial o una mezcla de agromateriales. El cóctel se pulverizó sobre los cristales de agromateriales durante la rotación, el calentamiento se substituyó por una bandeja de aire frío, y la mezcla se hizo girar durante otros 30 minutos, después de lo cual el agromaterial revestido se secó durante varias horas.

El procedimiento anterior se siguió cuando se requiere una relación en el intervalo de 10:1 a 20:1 p/p entre los cristales de agromaterial y el cóctel adyuvante.

Procedimiento B:

10 Cuando se requiere una relación entre 1:2 y 1:5 p/p entre el agromaterial y el cóctel adyuvante (tal como en el caso de oligoelementos, y más particularmente de hierro), se siguió un procedimiento diferente (que se describirá, a título de ejemplo, con referencia a Fe₂(SO₄)₃ como el agromaterial, pero que se puede llevar a cabo con cualquier otro agromaterial.

15 Se pulverizaron inicialmente 3 kg de Fe₂(SO₄)₃ con 0,75 kg de cóctel adyuvante líquido bien mezclado precalentado (35-45°C) (véase la Formulación 5, todos los ingredientes excepto para el Fe₂(SO₄)₃ y el Tixoseal^R). En una segunda etapa, se mezclaron 0,468 kg del cóctel absorbido sobre 0,156 de sílice pirolizada (Tixoseal^R) con el Fe₂(SO₄)₃ inicialmente pulverizado. El Tixoseal^R permite cargar suficiente cóctel adyuvante en los cristales de Fe₂(SO₄)₃ para alcanzar una relación de 3:1 p/p y para evitar la separación de los componentes. Finalmente, se pulverizaron otros 0,281 kg de cóctel adyuvante líquido sobre los cristales, ya adsorbidos con una capa del Tixoseal^R sorbido con el adyuvante, para asegurar un revestimiento uniforme de múltiples capas. El producto se enfrió entonces y se dejó secar.

Procedimiento C:

25 Cuando se requiere separar entre diversos componentes de la mezcla de agromateriales en la formulación revestida para mantener su actividad y evitar la liberación de un compuesto después de un almacenamiento prolongado como un gas, como es el caso de "HarvestVantTM", que contiene MKP, DKP, ácido húmico y agente formador de etileno – Ethephon – diseñado específicamente para debilitar la fuerza de retención del fruto (Ethephon se descompone rápidamente en etileno en condiciones alcalinas y de temperatura elevada), se lleva a cabo un procedimiento de revestimiento de tres cubiertas.

30 En la etapa inicial, Ethephon se sorbe sobre sílice pirolizada (Tixoseal) y después se precalienta (35-45°C). El cóctel adyuvante líquido bien mezclado (véase la Formulación 6) se pulveriza para formar la primera cubierta. Una segunda cubierta del mismo cóctel adyuvante se forma sobre los otros ingredientes de la formulación (MKP, DKP, ácido fosfórico y ácido húmico). Los dos lotes revestidos se mezclan juntos bien, y otro cóctel adyuvante líquido igual bien mezclado precalentado se pulveriza para formar una tercera cubierta que reviste a la formulación final. El producto se enfría entonces y se deja secar.

IV – Resultados experimentales

35 Ejemplo 1

Efecto de MKP-Nutri-Vant^R I en el porcentaje de penetración de fósforo (³²P) a través de cutículas aisladas de *Citrus grandis*

40 El experimento se llevó a cabo durante tres semanas en una cámara de agitación controlada ajustada al 60% de humedad relativa y 25°C. Los valores se calculan a partir de la fórmula de transformación $-\ln(1-M_t/M_0)$. Mt es la acumulación de radioactividad penetrada en cada período de tiempo ensayado; M₀ es la radioactividad total aplicada a la cutícula aislada, basándose en Schönherr y Riederer [Schönherr, J. y M. Riederer, Plant Cell Environ. 4:349-354 (1986)]. Los valores son las medias de al menos 20 réplicas ± S.E.

Tabla I

% de penetración de ³² P							
Horas de tratamiento	0	24	48	96	168	336	504
(1)MK ³² P* solo	0	2,6 ± 0,8	3,4 ± 1,1	5,7 ± 1,4	6,3 ± 1,9	7,5 ± 1,6	7,9 ± 1,9
(2) MK ³² P* + Nutri-Vant I	0	3,7 ± 0,9	21,2 ± 1,6	36,1 ± 2,2	42,0 ± 1,6	54,4 ± 1,9	67,2 ± 2,4

* MK³²P: fosfato monopotásico de actividad específica 1,0 mCi, 3% MBq, Biotec, Israel, revestido con: Vegeol SPO^R, aceite de vernonia, Coatex 21^R, Induce^R, Optima^R, Dehydol LT-6^R y goma guar derivatizada 0,7%.

Ejemplo 2

Efecto de MKP-Nutri-Vant II sobre el porcentaje de penetración de fósforo (^{32}P) en las hojas de *Citrus grandis*

El experimento se llevó a cabo durante dos semanas en una cámara de agitación controlada ajustada al 60% de humedad relativa y 25°C. Todos los detalles son similares a aquellos en la tabla previa.

Tabla II

% de penetración de ^{32}P					
Horas de tratamiento	0	48	96	168	336
(1)MK ^{32}P * solo	0	3,1 ± 0,8	4,7 ± 0,6	5,5 ± 0,6	6,4 ± 0,4
(2)MK ^{32}P + Silwet L-77*	0	4,4 ± 0,6	5,2 ± 0,4	6,9 ± 0,5	8,5 ± 0,6
(3) MK ^{32}P ** + Nutri- Vant II	0	1,9 ± 1,2	5,4 ± 0,8	12,9 ± 0,8	18,3 ± 3,4
* formulación de referencia (0,2% p/p).					
** MKP (3% p/p) revestido con: Vegeol SPO ^R , Tween 20 ^R , Coatex 21 ^R , cera de jojoba, Induce ^R , goma guar derivatizada (0,2% p/p).					

Ejemplo 3

Efecto de Ferri-Vant ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ revestido con adyuvante de múltiples capas sobre la actividad biológica de hierro pulverizado en el follaje de *Citrus lemon urika chlorotic*

Se examinaron los cambios en el color de las hojas, el nivel de clorofila, el contenido de hierro y quemaduras de las hojas diez días después de la aplicación. El efecto de Ferri-Vant se comparó con el control sin tratar, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ pulverizado solo y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tratado con el tensioactivo Silwet^R L-77. Se muestrearon diez hojas procedentes de cinco árboles pulverizados para cada tratamiento, y se puntuaron para el color verde. La puntuación se basó en lo siguiente: 1 – hojas amarillas; 2 – hojas de color verde claro; 3 – hojas de color verde intenso. El nivel de clorofila se determinó espectrofotométricamente según se da a conocer por Moran [Moran, R., Plant Physiol. 69:1376-1381 (1949)]. El contenido de hierro se obtuvo usando el sistema ICP, y las quemaduras de las hojas se detectaron visualmente.

Tabla III

Tratamiento/día	Color de las hojas				Nivel de clorofila en el día 4*		Contenido de hierro en el día 4 (mg/g)	Quemadura de las horas en el día 4
	0	2	4	10	Chl. A	Chl. B		
(1) control (sin tratar)	1	1	1,1 ± 0,3	1 ± 0	2,6	1,1	0,60	-
(2) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solo	1	1	1,3 ± 0,4	1,2 ± 0,4	2,8	1,2	0,61	-
(3) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + Silwet L-77	1	1,2 ± 0,4	1,5 ± 0,5	1,6 ± 0,5	5,1	2,1	0,64	+
(4) Ferri-Vant**	1	1,6 ± 0,5	2,0 ± 0,8	2,2 ± 0,8	9,2	4,6	0,69	-
* mg/sq cm de área de hoja.								
** Ferri-VantR: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Deshanim and Chemical Compounds, Israel, 0,2% p/p) revestido con: Vegeol SPO ^R , Tween 20 ^R , cera de jojoba, Plastinol ^R , Coatex 21 ^R , Induce ^R , goma guar derivatizada, Tixoseal ^R (0,1% p/p).								

20

Ejemplo 4

Efecto de la pulverización en la etapa de prefloración durante la primavera con Olive-Nutri-Vant (mezcla de nutrientes que consiste en MKP, urea y ácido bórico, revestida con adyuvante de múltiples capas) en el campo de aceitunas "Nabali" según se determina seis meses más tarde, en la cosecha

- 5 Este experimento se llevó a cabo en dos años consecutivos (1999 y 2000) en el huerto de Givat Yo'av en el norte de Israel. El efecto de Olive-Nutri-Vant^R se comparó con un control sin tratar y con el tanque que contiene el mismo nutriente mezclado con un tensioactivo habitual.

Tabla IV

Tratamiento	Nº de árboles	Rendimiento medio del año 1999 (kg/árbol)	Rendimiento total del año 1999 (kg/10 ⁸ m ²)	Rendimiento medio del año 2000 (kg/árbol)	Rendimiento total del año 2000 (kg/10 ⁸ m ²)	Rendimiento total de los años 1999 y 2000 (kg/10 ⁸ m ²)	Porcentaje de control
Control- sin tartar	23	1,2	45,0	51,8	1865,0	1910,0	100,0
Nutrientes + Triton X-100	45	2,3	82,0	51,9	1871,0	1953,0	102,2
Olive-Nutri-Vant	44	15,8	571,0	49,5	1872,0	2353,0	123,2

*Olive-Nutri-Vant: MKP/urea/ácido bórico (3:1:05% p/p) revestido con aceite de ricino, Tween 20, Plastinol, Coatex 21, Induce, Optima, goma guar derivatizada (0,2% p/p).

10 Ejemplo 5

Efecto del procedimiento de revestimiento de tres capas de HarvestVant sobre la estabilidad del producto en el almacenamiento y su actividad sobre el debilitamiento de la fuerza de retención de la aceituna

- 15 Se sabe que los compuestos que liberan etileno estimulan la zona de abscisión en el tallo de las aceitunas [Goren, et al., J. Amer. Soc. Hort. Sci. 123:545-549 (1998)]. Los compuestos de fósforo, y principalmente Ethephon, liberan etileno cuando se descomponen, y mejoran el cosechado mecánico de las frutas. Este proceso está catalizado significativamente en condiciones alcalinas. HarvestvantTM contiene una mezcla de compuestos de fósforo que liberan etileno, revestida con Formulación 5 (sin óxido de hierro). Sin embargo, la estabilidad del producto después del almacenamiento se reduce significativamente, debido a la descomposición del Ethephon por los otros compuestos de fósforo relativamente alcalinos (principalmente DKP, y en menor medida por MKP). Para superar este obstáculo de estabilidad del producto, se desarrolló un procedimiento de revestimiento de tres capas (véase el Procedimiento C).

- 25 Usando el método de Tseng et al. para la determinación del resto de Ethephon en productos agrícolas [Tseng et al., J. Food and Drug Analysis 8:213-217 (2000)], se analizó Ethephon mediante cromatografía de gases. Como se muestra en la Tabla V, después del almacenamiento del producto durante 45 días, casi todo (98%) del Ethephon introducido en la formulación original se recuperó en el procedimiento de revestimiento de tres capas. En el procedimiento de un revestimiento normal, se recuperó el 65% del Ethephon en comparación con el 5% de recuperación de Ethephon en el producto no revestido, que se basó sólo en el mezclamiento de los mismos ingredientes.

- 30 La actividad de los tres productos sobre el debilitamiento de la fuerza de retención de la aceituna se ensayó en una plantación de aceitunas comercial, y los resultados indicaron claramente las diferencias en la estabilidad de los productos. El producto no revestido no tuvo ninguna diferencia en términos del valor de FRF (fuerza de retención del fruto) en comparación con los árboles sin pulverizar. El producto HarvestVantTM con un revestimiento normal redujo el valor de FRF en comparación con el control, pero fue considerablemente menor que el valor de FRF del producto revestido con tres capas. A fin de mejorar la cosecha mecánica de aceitunas, es necesario debilitar el valor de FRF por debajo de 200 g, al menos en la variedad ensayada. Adicionalmente, para mantener el producto activo a largo plazo es esencial evitar la descomposición de Ethephon, puesto que en el producto HarvestVantTM el nivel de Ethephon que se aplica al árbol es 2,5 veces menor que la cantidad recomendada cuando se usa este producto solo.

Tabla V

Tratamiento	Recuperación de Ethephon (%) después de 45 días de almacenamiento	Actividad de la FRF del producto (gr)
(1) Control (no tratado)		350
(2) Mezcla no revestida*	5%	350 ± 45**
(3) Procedimiento de una cubierta de HarvestVant	65%	240 ± 30
(4) Procedimiento de tres cubiertas de HarvestVant	98%	120 ± 40

* La mezcla de ingredientes de todos los tratamientos consistió en Ethephon (Rhone-Poulenc, 2,4% p/p), ácido fosfórico (2,4% p/p), MKP (66% p/p), DKP (20% p/p), y ácido húmico (1,2% p/p), y el resto se basó en la formulación de revestimiento.

** FRF – fuerza de retención del fruto, medida por un aparato de FRF digital portátil. Nota: el valor de FRF de los olivos sin tratar fue el mismo que el de los árboles pulverizados con un producto no revestido (350 gr).

Los mismos materiales usados para el análisis de recuperación de Ethephon se pulverizaron (3% p/p) mediante un pulverizador comercial sobre 20 olivos "Barnea" para cada tratamiento. Los valores de los ensayos de FRF son la media de 20 réplicas para cada árbol.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de material en partículas para el tratamiento de plantas, que es una combinación estructural de agromateriales y formulaciones de adyuvantes, en la que una partícula de agromaterial constituye el núcleo de cada partícula de la composición, y las formulaciones de adyuvantes constituyen un revestimiento de la partícula de la composición, en la que las formulaciones de adyuvantes comprenden una pluralidad de componentes, y en la que dichos componentes constituyen capas de revestimiento superpuestas en cada partícula de la composición, caracterizada porque las formulaciones de adyuvantes comprenden una combinación de agentes tensioactivos en la cutícula lipófilos e hidrófilos, agentes humectantes, agentes espesantes y componentes autoemulsionados grasos.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que al menos una de dichas capas de revestimiento superpuestas es una capa compuesta por materiales sólidos o semisólidos sorbidos con una formulación de adyuvantes idéntica o diferente de la formulación de adyuvantes con la que se revisten los agromateriales.
3. Composición según la reivindicación 2, en la que dichos materiales sólidos o semisólidos se sorben con la misma formulación de adyuvantes con la que se revisten los agromateriales.
4. Composición según la reivindicación 1, en la que los agentes espesantes son polisacáridos.
5. Composición para el tratamiento de plantas, que comprende la composición de material en partículas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho núcleo de agromaterial está revestido por varias capas superpuestas que consisten en un polisacárido, una grasa sólida, un alcohol graso y una mezcla de aceites vegetales, aceites autoemulsionados esterificados y epoxidados, en la que opcionalmente al menos una de dichas capas superpuestas consiste en soporte sólido o semisólido sorbido con una mezcla de un polisacárido, una grasa sólida, un alcohol graso y una mezcla de aceites vegetales, aceites autoemulsionados esterificados y epoxidados.
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los agromateriales se eligen del grupo que consiste en fertilizantes, oligoelementos, reguladores del crecimiento vegetal, bioestimulantes, plaguicidas, herbicidas e insecticidas.
7. Composición según la reivindicación 6, en la que el agromaterial contiene al menos uno de los siguientes componentes: al menos un fertilizante, al menos un oligoelemento y al menos un regulador del crecimiento vegetal.
8. Composición según la reivindicación 7, en la que el fertilizante contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en potasio, nitrógeno, fósforo, y sus mezclas.
9. Composición según la reivindicación 7, en la que el oligoelemento contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en hierro, cinc, boro, magnesio, manganeso, cobre, calcio, molibdeno, y sus mezclas.
10. Composición según la reivindicación 7, en la que el regulador del crecimiento vegetal, contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en auxina, giberelina, citocinina, etileno, ácido abscísico, un retardante del crecimiento, ácido jasmónico, poliamina, brasinólida, ácido salicílico, y sus mezclas.
11. Composición según la reivindicación 7, que comprende un bioestimulante seleccionado del grupo que consiste en ácido húmico, aminoácidos, algas marinas, algas, y cualesquiera mezclas de los mismos.
12. Composición según la reivindicación 7, que comprende un insecticida seleccionado del grupo que consiste en reguladores del crecimiento de insectos, compuestos organofosforados, carbamidas, tiocarbamidas, y sus mezclas.
13. Composición según la reivindicación 7, que comprende un herbicida, seleccionado del grupo que consiste en bromacilo, diurón, glifosato, y cualesquiera mezclas de los mismos.
14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en la que los componentes lipófilos se seleccionan del grupo que consiste en alcoholes grasos etoxilados polidispersados, ácidos dicarboxílicos, hidrocarburos fosfatados, aceites vegetales, triglicéridos epoxidados, aceites autoemulsionados esterificados.
15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en la que el material sólido o semisólido se elige del grupo que consiste en sílice pirolizada y arcilla.
16. Procedimiento para preparar una composición según la reivindicación 2 ó 3, que comprende:
- proporcionar al menos un agromaterial en forma de partículas y un soporte sólido o semisólido;
 - preparar una mezcla de adyuvantes homogénea de componentes de la formulación de adyuvantes,
 - pulverizar dicha mezcla de adyuvantes sobre dicho al menos un agromaterial,

d) sorber dicha mezcla de adyuvantes en dicho soporte sólido o semisólido,

e) aplicar el soporte sorbido con dicha mezcla de adyuvantes obtenido en la etapa d) sobre las partículas obtenidas en la etapa c),

f) opcionalmente pulverizar las partículas obtenidas en la etapa e) con dicha mezcla de adyuvantes,

5 g) enfriar las partículas obtenidas en la etapa e) o en la etapa f), y

h) dejar secar el agromaterial enfriado obtenido en la etapa g).

17. Un procedimiento según la reivindicación 16, que comprende:

a) proporcionar más de un agromaterial en forma de partículas y un soporte sólido o semisólido,

b) preparar una mezcla de adyuvantes homogénea de componentes de la formulación de adyuvantes,

10 c) pulverizar dicha mezcla de adyuvantes sobre cada uno de dichos agromateriales,

d) sorber dicha mezcla de adyuvantes en dicho soporte sólido o semisólido,

e) aplicar el soporte sorbido con dicha mezcla de adyuvantes obtenido en la etapa d) sobre las partículas obtenidas en la etapa c),

f) pulverizar las partículas obtenidas en la etapa e) con dicha mezcla de adyuvantes,

15 g) enfriar las partículas obtenidas en la etapa f), y

h) dejar secar el agromaterial enfriado obtenido en la etapa g).