

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 851**

51 Int. Cl.:

C05C 5/04 (2006.01)

C05D 3/00 (2006.01)

C05G 3/06 (2006.01)

C05G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99101673 .4**

96 Fecha de presentación: **05.02.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **0934917**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.1999**

54 Título: **COMPOSICIÓN FERTILIZANTE Y USO DE LA MISMA.**

30 Prioridad:
06.02.1998 JP 2604198
06.02.1998 JP 2604298

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.01.2012

73 Titular/es:
KAO CORPORATION
14-10, NIHONBASHI-KAYABA-CHO 1-CHOME,
CHUO-KU
TOKYO 103-8210, JP

72 Inventor/es:
Hayashi, Masaharu;
Suzuki, Tadayuki;
Kurita, Kazuhiko;
Kamei, Masatoshi y
Yamaguchi, Katsuhiko

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 371 851 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

Composición fertilizante y uso de la misma

5 La presente invención se refiere a una composición fertilizante, más específicamente a una composición fertilizante que se va a aplicar o pulverizar a las raíces, tallos, hojas o frutos de las plantas con el propósito de evitar que las plantas desarrollen lesiones fisiológicas debido a la deficiencia de elementos nutrientes, tales como calcio.

10 Las plantas requieren diversos elementos nutrientes para su crecimiento, pero dichos elementos no siempre están presentes en abundancia en el suelo. Por lo tanto, se sabe que las plantas padecen obstrucción del crecimiento cuando no se les suministra lo suficiente algunos elementos. En lo que respecta a los tres elementos principales de los fertilizantes, por ejemplo, el nitrógeno (N) es un elemento constituyente (es decir, componente) de proteínas, el fósforo (P) no sólo es un elemento constituyente (es decir, componente) de ácidos nucleicos y fosfolípidos, sino que también cumple una función importante en el metabolismo de la energía y la síntesis y descomposición de
15 sustancias, y el potasio (K) descarga funciones fisiológicas del metabolismo y la transferencia de masa. El suministro insuficiente de estos componentes principales (es decir, elementos) generalmente hace que el crecimiento de las plantas sea inferior. Además, el calcio es un componente importante que constituye las propias plantas y las células de las mismas y tiene la importante función de equilibrar el sistema metabólico. Sin embargo, tiende a causar síntomas de deficiencia de calcio y provocar lesiones fisiológicas, por ejemplo, la pudrición de la punta de la hoja en los tomates, pudrición del núcleo en las uvas blancas y en las coles, pepitas amargas en las manzanas y la quemadura de la punta de la hoja de las fresas.

25 Cuando el suelo es deficiente en nitrógeno, fósforo y potasio, es una práctica general incorporar un fertilizante químico al mismo. Con el fin de inhibir las lesiones fisiológicas debido a la deficiencia de calcio, entre tanto, se han hecho muchos intentos para incorporar calcio inorgánico, o similares en el suelo para suministrar de esta manera calcio a la planta a través de sus raíces. La mayor parte de las veces, sin embargo, el calcio suministrado de esta manera no se absorbe por completo por la planta debido a que parte del calcio reacciona con el dióxido de carbono atmosférico y en última instancia escapa en forma de carbonato cálcico hacia el subsuelo, porque el calcio reacciona con otro fertilizante químico incorporado y por consiguiente incurre en inactivación, y debido a que un fenómeno de
30 este tipo conduce a una aplicación de fertilizante desequilibrada entre el fertilizante químico y el calcio. Incluso cuando el calcio se absorbe de una u otra manera a través de la raíz de una planta, a menudo no llega a alcanzar el sitio en el que la lesión fisiológica se desarrolla realmente debido a que este elemento provoca una dificultad inusual en la migración dentro del sistema de una planta. Cuando llega al sitio en su totalidad, necesita un tiempo considerablemente largo para hacerlo y por lo tanto, no puede ejercer un efecto inmediato sobre la lesión.

35 Por lo tanto, en los últimos años se han hecho intentos de proteger las plantas, que sufrirán fácilmente lesiones fisiológicas debido a la deficiencia de calcio, de dichas lesiones de pulverizar un fertilizante de calcio en forma de una solución acuosa directamente sobre las hojas y los frutos de las plantas.

40 Los fertilizantes de calcio conocidos que se van a aplicar por la técnica anterior de pulverización del follaje incluyen sales cálcicas solubles en agua, tales como formiato cálcico (JP-A 59-137384), acetato cálcico (JP-A 60-260487), propionato cálcico (JP-A 4-202080), cloruro cálcico o nitrato cálcico.

45 Adicionalmente, también se conocen fertilizantes de calcio obtenidos combinando sales cálcicas altamente solubles con las poco solubles (JP-A 7-10666). Entre tanto, el documento WO98/06681 abierta a inspección pública el 19 de febrero de 1998 describe la adición a los fertilizantes de ácido heptónico o heptonato sódico y un tensioactivo.

50 Sin embargo, la pulverización del follaje de la solución acuosa de una sal cálcica tenía el problema de una deficiente eficacia de absorción debido a que la absorción del calcio a través de las hojas y los frutos de una planta era generalmente baja. Además, un esfuerzo para pulverizar un exceso de un fertilizante, tal como N, P, K o sales cálcicas con el fin de mejorar la absorción del mismo irónicamente da como resultado la transmisión de estrés a la planta y provoca un daño tóxico a la planta.

55 El documento US 5.482.529 describe una preparación de fertilizante que comprende del 30 al 90% en peso de mezclas que contienen nutrientes de plantas, del 5 al 50% en peso de agua, del 2 al 20% en peso de un agente de superficie activa, y del 0,1 al 10% en peso de un ácido o su mezcla, sal o anhídrido. El agente de superficie activa es preferiblemente del tipo w/o y más preferiblemente una lecitina.

60 Los inventores de la presente invención han realizando intensos estudios con el fin de resolver los problemas anteriores y han descubierto que cuando una composición fertilizante que comprende una combinación de un tensioactivo no iónico hidrófilo que tiene un HLB especificado con un fertilizante, particularmente un compuesto de calcio, se aplica a las raíces o las hojas de una planta en forma de una solución acuosa o una dispersión acuosa, la planta puede absorber de forma eficaz el fertilizante, particularmente el calcio.

La presente invención proporciona una composición fertilizante que comprende (A) del 0,1 al 30% en peso de al menos un tensioactivo no iónico hidrófilo que tiene un HLB de 8 o más, como se especifica a continuación, (B) del 1 al 60% en peso de un fertilizante que es un compuesto de calcio orgánico o inorgánico, y (C) del 0,01 al 10% en peso de un ácido orgánico, exclusivo del ácido heptónico, o una sal del mismo, como se especifica a continuación. En lo sucesivo en este documento, "un ácido orgánico, exclusivo del ácido heptónico, o una sal del mismo" se refiere no sólo a la exclusión del ácido heptónico, sino también a la exclusión de una sal del ácido heptónico.

En particular, se proporciona una composición fertilizante que permite una absorción de alta eficacia del fertilizante en la planta cuando se pulveriza sobre las hojas de la planta en forma de una solución acuosa o una suspensión acuosa. En este documento, el fertilizante también es un componente de fertilizante eficaz.

Además, la presente invención también proporciona un procedimiento para mejorar la eficacia de absorción del fertilizante (B) por una planta aplicando la composición fertilizante anterior a las raíces, tallos, hojas o frutos de la planta.

Adicionalmente, la presente invención proporciona un procedimiento para suministrar el fertilizante (B) a una planta aplicando la composición fertilizante anterior a las raíces, tallos, hojas o frutos de la planta.

El tensioactivo no iónico hidrófilo es uno que tiene un valor de HLB de 8 o superior, preferiblemente 10 o superior, como se calcula mediante la ecuación Griffin y se selecciona de entre ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de polioxialquilen sorbitán, alquil(poli)-glucósidos y polioxialquilen alquil(poli)glucósidos. Cada uno de estos tensioactivos no iónicos puede usarse sólo o en forma de una mezcla de dos o más de ellos. En general, cada uno de los tensioactivos no iónicos contiene como el grupo hidrófobo un grupo hidrocarburo que tiene de 12 a 18 átomos de carbono. Con respecto a los tensioactivos no iónicos que tienen grupos de polioxialquilen, los grupos de polioxialquilen son preferiblemente grupos polioxietileno en los que el número de moléculas añadidas es de 1 a 50, más preferiblemente de 8 a 40.

Además, pueden usarse tensioactivos no iónicos distintos como los componentes esenciales en la presente invención, y tensioactivos catiónicos, anfotéricos o aniónicos en la presente invención junto con los componentes esenciales.

La composición fertilizante contiene un fertilizante además del tensioactivo no iónico hidrófilo específico anterior que es un compuesto de calcio inorgánico u orgánico. Los ejemplos de los compuestos de calcio incluyen sales cálcicas inorgánicas, tales como cloruro cálcico, nitrato cálcico, carbonato cálcico, sulfato cálcico, cal viva o cal apagada; sales de calcio con ácidos orgánicos, tales como ácido acético, ácido fórmico y ácido láctico; y sales de calcio con agentes quelantes del tipo ácido poliaminocarboxílico, tales como ácido etilendiaminatetraacético, y ácidos grasos, que pueden usarse como una mezcla de dos o más de ellos. En particular, es preferible usar una sal cálcica soluble en agua, tal como cloruro cálcico, nitrato cálcico, formiato cálcico y gluconato cálcico.

La composición fertilizante comprende el tensioactivo no iónico hidrófilo en una cantidad del 0,1 al 30% en peso y un fertilizante, particularmente un fertilizante cálcico en una cantidad del 1 al 60% en peso (en cuanto a sal cálcica), y adicionalmente puede contener otros componentes opcionales y agua o un disolvente para el equilibrio, aunque la formulación de los mismos puede variar en caso de necesidad.

La composición fertilizante puede mejorarse adicionalmente en eficacia de absorción añadiendo a la misma un ácido orgánico que tiene una capacidad quelante o una sal del mismo. En particular, es preferible que el ácido orgánico sea un ácido hidroxicarboxílico, tal como ácido cítrico, ácido glucónico, ácido málico, ácido ascórbico o ácido oxálico. Los ejemplos de las sales incluyen sales potásicas, sales sódicas, sales de alcanolamina y sales de amina alifática.

Un ácido orgánico de este tipo (o sal) está contenido en la composición en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, preferiblemente del 0,1 al 5% en peso.

Aunque la composición fertilizante puede tomar cualquier forma seleccionada entre soluciones, polvos fluidos, polvos humectables (en forma de hidratos), gránulos (en forma de partículas) o polvos (polvos finos), se prefieren particularmente las formas líquidas acuosas desde el punto de vista de la facilidad de preparación de una dilución. En general, la composición se diluye con respecto a una concentración de fertilizante convencional, particularmente una concentración de calcio de 1 ppm al 1%, preferiblemente 50 ppm al 0,5% y después se aplica a las hojas o las raíces de una planta en forma de una solución acuosa, una dispersión acuosa o una emulsión.

Pueden usarse diversos medios para el suministro de la composición fertilizante de la presente invención a una planta. Los ejemplos de los medios incluyen pulverización directa de una solución acuosa diluida de la composición sobre las hojas, tallos o frutos de una planta, inyección de la solución acuosa al suelo, y adición de la composición a la solución de cultivo o agua de riego usada en el cultivo en agua o lana de roca en contacto con las raíces de una

planta.

La composición fertilizante puede usarse pulverizada en diversos campos de cultivo y plantas de jardín (domésticas), ya que no causa ningún daño tóxico a las plantas y permiten que las plantas absorban calcio y otros fertilizantes de forma eficaz.

A continuación, la presente invención se describirá haciendo referencia a los Ejemplos.

El Producto de Referencia 1 contiene un tensioactivo aniónico, mientras que los Productos 2 a 7 de la invención contienen tensioactivos no iónicos de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 1 (Referencia)

Se describirá un ejemplo preparativo del Producto 1 de la invención. Se disolvieron $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como una fuente de calcio y gluconato sódico en una cantidad apropiada de agua potable en concentraciones del 25% en peso y del 0,5% en peso, respectivamente, en base a la preparación final que se va a formar. La solución acuosa obtenida se ajustó a pH 7,0 con ácido clorhídrico 0,1 N. Se disolvió oleato potásico (un producto de Kao Corporation, "FR-14") como un tensioactivo aniónico en la solución resultante en una concentración del 2% en peso en base a la preparación final que se va a formar, y después se añadió agua potable a la misma para constituir una cantidad total del 100%. La preparación obtenida de esta manera era una solución acuosa transparente ligeramente de color amarillo. Para comparación, también hubo preparaciones formuladas (como los Productos Comparativos 8 a 10) que comprendían sólo $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ o formiato cálcico, respectivamente, una preparación (como Producto Comparativo 11) que comprendía $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y heptonato sódico, una preparación (como Producto Comparativo 12) que comprendía $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y citrato sódico, una preparación (como Producto Comparativo 15) que comprendía $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y citrato sódico, y una preparación (como Producto Comparativo 14) que comprendía $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, dodecibencenosulfonato sódico y gluconato sódico. Las preparaciones de calcio obtenidas de esta manera se sometieron a ensayos que se describirán. Las fórmulas de estas preparaciones de calcio se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se describirá un ejemplo preparativo del Producto 2 de la invención. Los Productos 3 a 7 de la invención también se prepararán de acuerdo con el mismo procedimiento que el del ejemplo anterior. Se disolvieron $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como una fuente de calcio y gluconato sódico en una cantidad apropiada de agua potable en concentraciones del 40% en peso y del 2% en peso, respectivamente, en base a la preparación final que se va a formar. La solución acuosa obtenida se ajustó a pH 7,0 con ácido clorhídrico 0,1 N. Se disolvió alquil(lauril)glucósido (un producto de Kao Corporation: Mydol 10) como un tensioactivo no iónico en la solución resultante en una concentración del 10% en peso en base a la preparación final que se va a formar, y después a la misma se le añadió agua potable para constituir una cantidad total del 100%. La preparación obtenida de esta manera era una solución transparente acuosa ligeramente de color amarillo. Para comparación, se preparó una preparación (como Producto comparativo 15) que comprendía $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y monoestearato de glicerol. Las preparaciones de calcio obtenidas de esta manera se sometieron a ensayos que se describirán. Las fórmulas de estas preparaciones de calcio se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Preparación N°	Materias primas usadas en la composición	Proporciones de mezcla (%)
Producto de la Invención	1 (Referencia)	CaCl ₂ ·2H ₂ O	25
		Oleato potásico	2
		Gluconato sódico	0,5
	2	CaCl ₂ ·2H ₂ O	40
		Lauril glucósido	10
		Gluconato sódico	2
	3	CaCl ₂ ·2H ₂ O	40
		Oleato de POE(20) sorbitán	10
		Citrato sódico	5
	4	Ca(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	40
		éster del ácido poliglicerín oleico	20
		Citrato sódico	5
	5	CaCl ₂ ·2H ₂ O	40
		Éster de ácidos grasos de sacarosa (C ₁₈ /C ₁₈)	5
		Gluconato sódico	1
6	Formiato cálcico	10	
	Laurato de POE(20) sorbitán	4	
	Monooleato de glicerina	1	
	Gluconato sódico	0,5	
7	Ca(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	40	
	Oleato de POE(10)	10	
	EDTA - 3Na	1	
Producto Comparativo	8	CaCl ₂ ·2H ₂ O	40
	9	Ca(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	40
	10	Formiato cálcico	15
	11	CaCl ₂ ·2H ₂ O	40
		Heptonato sódico	5
	12	CaCl ₂ ·2H ₂ O	45
		Citrato sódico	5
	13	Ca(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	40
		Citrato sódico	5
	14	Ca(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	20
Dodecilbencenosulfonato sódico		2	
Gluconato sódico		0,5	
15	CaCl ₂ ·2H ₂ O	40	
	Monoestearato de glicerina	5	

El resto de la mezcla es agua
(nota) La abreviatura "POE" en la tabla se refiere a polioxietileno y el número entre paréntesis representa el número medio de moléculas de óxido de etileno añadidas.

Ejemplo de Ensayo 1 <Suministro de prueba de calcio a *Brassica campestris*>

- 5 Se plantaron semillas de *Brassica campestris* (un producto de Takii Shubyo K.K.) en una celda de 50 pocillos. Después de que se desarrollaran las segundas hojas, se aplicó una dilución de cada preparación de calcio al suelo en cada parcela experimental que comprendía diez pocillos dos veces por semana. Esta dilución era una preparada diluyendo la preparación de calcio con respecto al 0,5% en cuanto a CaO. La dilución se aplicó en una cantidad de aproximadamente 100 ml por planta en crecimiento en diez pocillos, lo que fue suficiente para humedecer el suelo
- 10 suficientemente (con exceso de dilución atravesando los orificios de la parte inferior). Este ensayo continuó durante cuatro semanas. Después de que se completara el ensayo, las partes aéreas de las plantas de cada parcela se recogieron, se lavaron abundantemente, se liberaron de agua y se pesaron. Después, las *Brassica campestris* (diez plantas) de cada parcela se trataron en un exprimidor para recoger el jugo de las hojas. Este jugo de las hojas se diluyó diez veces y se mezcló con ácido clorhídrico 6 N en cantidades iguales. La mezcla obtenida (de ácido clorhídrico 3 N) se trató con calor para realizar la extracción. La mezcla resultante se filtró, y el filtrado se diluyó 50 veces y se examinó su contenido de calcio por ICP. Las concentraciones de calcio en las hojas se proporcionan en la Tabla 2. Además, las plantas se examinaron también para comprobar su daño tóxico a simple vista de acuerdo con los siguientes criterios (este procedimiento analítico se empleó también en el Ejemplo de Ensayo 2).
- 15 - : sin cambios
- 20 ± : manchas de color pardo en cuenta para menos del 5% del área de la hoja.
+ : manchas de color pardo en cuenta para el 5% a menos del 20% del área de la hoja,

++: manchas de color pardo en cuenta para el 20% a menos del 50% del área de la hoja,
 +++: manchas de color pardo en cuenta para el 50% o superior del área de la hoja.

5 Puede apreciarse a partir de los resultados anteriores que los productos de la invención obtenidos combinando los tensoactivos no iónicos hidrófilos con componentes de calcio permiten una incorporación más acelerada de Ca en *Brassica campestris* en comparación con la de los productos comparativos

Tabla 2

	Preparación N°	Concentración de Ca en las hojas (ppm)	Daño Tóxico
		Sistema de dispersión acuosa	1735
	1 (Referencia)	3470	-
Producto de la invención	2	3530	-
	3	3750	-
	4	3485	-
	5	3850	-
	6	3653	-
	7	3384	-
	8	2564	-
Producto comparativo	9	2388	-
	10	2450	-
	11	2483	-
	12	2260	-
	13	2255	-
	14	2986	++
	15	2605	-

10 Ejemplo de Ensayo 2 <Pulverización del follaje de prueba de calcio sobre melón>

Se plantaron fijas plántulas de melón "Earl's". Después de un periodo de tiempo de diez días desde la plantación fija, se pulverizó dos veces por semana ocho veces en total una dilución de cada preparación de Ca que tenía una concentración del 0,1% en cuanto a CaO en una cantidad de 700 ml por plántula. Después de un transcurso de diez días desde la pulverización final, las plántulas se recogieron y se analizaron (el periodo de pulverización correspondió con el periodo que varía de la fase de elongación de la vid a la fase de floración y engrosamiento). El análisis se realizó en cada parcela experimental que comprendían tres plántulas. Las muestras para el análisis se prepararon de acuerdo con el procedimiento empleado en el Ejemplo 1.

15
 20 Como se muestra en la Tabla 3, puede apreciarse que los productos de la invención obtenidos combinando los tensoactivos no iónicos hidrófilos con los componentes de calcio permiten una incorporación más acelerada de Ca en el melón en comparación con la de los productos comparativos.

Tabla 3

	Preparación N°	CaO de absorción del melón (g/plántula)	Daño Tóxico
		Sistema de dispersión acuosa	3,02
	1 (Referencia)	6,34	-
Producto de la invención	2	6,11	-
	3	6,86	-
	4	6,45	-
	5	6,84	-
	6	6,79	-
	7	6,67	-
	8	4,66	-
Producto comparativo	9	5,09	-
	10	4,33	-
	11	4,26	-
	12	4,23	-
	13	4,11	-
	14	5,68	+
	15	3,98	-

25

REIVINDICACIONES

1. Una composición fertilizante que comprende
- 5 (A) del 0,1 al 30% en peso de al menos un tensioactivo no iónico hidrófilo que tiene un HLB de 8 o más seleccionados entre ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de polioxialquilen sorbitán, alquil(poli)glucósidos y polioxialquilen alquil(poli)glucósidos,
- (B) del 1 al 60% en peso de un fertilizante que es un compuesto de calcio orgánico o inorgánico, y
- (C) del 0,01 al 10% en peso de un ácido orgánico, exclusivo del ácido heptónico, o una sal del mismo, en el que el
- 10 ácido orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido glucónico, ácido málico, ácido ascórbico y ácido oxálico.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (C) tiene una capacidad quelante.
- 15 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la sal es una sal potásica, sódica, una alcanolamina o una amina alifática.
4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene
- 20 adicionalmente agua.
5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el compuesto de calcio orgánico o inorgánico es soluble en agua.
- 25 6. La composición de la reivindicación 5, en la que el compuesto de calcio soluble en agua se selecciona entre cloruro cálcico, nitrato cálcico, formiato cálcico y gluconato cálcico.
7. Un procedimiento para mejorar la eficacia de la absorción del fertilizante (B) para una planta, que comprende aplicar la composición como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 a las raíces,
- 30 tallos, hojas o frutos de la planta.
8. Un procedimiento para suministrar el fertilizante (B) a una planta, que comprende aplicar la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 a las raíces, tallos, hojas o frutos de la planta.
- 35 9. Uso de una composición como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para suministrar elementos nutrientes a las plantas.