

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 677**

51 Int. Cl.:

C05C 1/00	(2006.01)
C05C 3/00	(2006.01)
C05C 5/02	(2006.01)
A01N 37/44	(2006.01)
C05F 11/10	(2006.01)
C05G 3/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2011 PCT/JP2011/071875**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12043470**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2011 E 11829024 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2623486**

54 Título: **Fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico y procedimiento para producir el mismo**

30 Prioridad:

30.09.2010 JP 2010220455

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

23.04.2020

73 Titular/es:

**COSMO TRADE & SERVICE CO., LTD. (100.0%)
1-1, Shibaura 1-chome, Minato-ku
Tokyo 105-8325, JP**

72 Inventor/es:

**FUNADA, SHIGEYUKI y
IWAI, KAZUYA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 755 677 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

Fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico y procedimiento para producir el mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un fertilizante sólido que tiene un efecto promotor del crecimiento de las plantas y a un procedimiento para producirlo.

10 Técnica anterior

Se sabe que un ácido 5-aminolevulínico, un derivado del mismo, o una sal del ácido o el derivado muestran una mejora de la actividad fotosintética, una mejora de la capacidad de absorción de CO₂, una acción para suprimir la respiración, una acción para mejorar el contenido de clorofila, y también una excelente acción para promover el crecimiento. Como resultado, se sabe que los compuestos muestran excelentes efectos en la promoción de la generación de raíces, la prevención del encamado, el aumento del rendimiento, la mejora de la resistencia al frío, la retención de la frescura, la mejora del verdor, la retención del verdor, la cría de plántulas sanas, la promoción del desarrollo de órganos, el aumento del número de macollas, el acortamiento del período de tiempo requerido para el crecimiento, el alivio de los efectos secundarios nocivos de los productos químicos o el aumento de la supervivencia después de cortar y similares (Bibliografía relacionada con Patentes 1 y similares).

Puesto que el ácido 5-aminolevulínico es una sustancia soluble en agua, en un método para fertilizar plantas con el mismo, se aplicó a plantas en un estado en el que se disolvió en un líquido.

25 Enumeración de referencias**Bibliografía relacionada con Patentes**

Bibliografía relacionada con Patentes 1 Documento JP-A-04-338305

El documento EP 714600 A2 describe un método para mejorar la tolerancia a la sal de las plantas. Smolen et al. Acta Sci. Pol., Hortorum Cultus 9(1) 2010, 25-36 describen el efecto de la bioestimulación de la planta con 'Pentakeep V'.

El documento WO2012/003782 A1 describe composiciones para mejorar el suelo.

Compendio de la invención**Problema técnico**

Sin embargo, un método para fertilizar plantas con una solución fue un método muy problemático que incluyó, por ejemplo, pulverizar sobre los cuerpos de las plantas y regar las raíces.

Por otra parte, se sabe que cuando se administra un ácido 5-aminolevulínico disuelto en una solución, la duración del efecto promotor del crecimiento obtenido por el ácido 5-aminolevulínico es de aproximadamente 2 semanas, y se necesitan muchas administraciones regulares para obtener una promoción suficiente del efecto de crecimiento.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un medio para lograr un excelente efecto promotor del crecimiento de las plantas de un ácido 5-aminolevulínico fácilmente incluso con algunas aplicaciones del mismo.

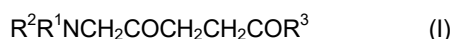
Solución al problema

A continuación, los autores de la presente invención estudiaron un medio para aplicar un ácido 5-aminolevulínico, y completaron la presente invención, cuya aplicación es fácil, formando un ácido 5-aminolevulínico y una materia prima de fertilizante sólido en una sustancia en estado sólido, recubriendo el sustancia en estado sólido para obtener un fertilizante sólido previa petición, y descubriendo que se puede obtener un notable efecto promotor del crecimiento de la planta incluso con algunas aplicaciones del mismo.

La presente invención proporciona los siguientes apartados [1] a [6].

[1] Un fertilizante sólido que comprende los siguientes componentes (A) y (B):

(A) un ácido 5-aminolevulínico representado por la siguiente fórmula general (I)

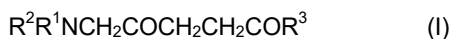


en donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alcóxicarbonilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo; y R^3 es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo alcóxicarboniloxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquiloxi o un grupo amino, o una sal del ácido y

(B) una materia prima de fertilizante sólido, que comprende 1% en masa o más, como contenido de nitrógeno, de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrato de amonio, sulfato de amonio y nitrato de potasio en el fertilizante sólido o 1% en masa o más, en términos de P_2O_5 , de un ácido fosfórico en el fertilizante sólido, en donde una superficie del fertilizante sólido está recubierta con un material de recubrimiento, en donde el material de recubrimiento es una cera de petróleo.

[2] El fertilizante sólido de acuerdo con el apartado [1], en donde la forma del fertilizante sólido se selecciona entre una forma granular y una forma agregada.

[3] Un procedimiento para producir un fertilizante sólido de acuerdo con el apartado [1], en donde el procedimiento comprende añadir una solución que comprende un ácido 5-aminolevulínico, o una sal del ácido o el derivado (A) representado por la siguiente fórmula general (I)



en donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alcóxicarbonilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo; y R^3 es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo alcóxicarboniloxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquiloxi o un grupo amino, a una materia prima de fertilizante sólido (B), que comprende 1% en masa o más, como contenido de nitrógeno, de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrato de amonio, sulfato de amonio y nitrato de potasio en el fertilizante sólido o 1% en masa o más, en términos de P_2O_5 , de un ácido fosfórico en el fertilizante sólido, por pulverización y secar la mezcla.

[4] El procedimiento para producir el fertilizante sólido de acuerdo con el apartado [3], que comprende adicionalmente recubrir el fertilizante sólido con un material ceroso reblandecido.

[5] El procedimiento para producir el fertilizante sólido de acuerdo con el apartado [4], en donde el material ceroso es una cera de petróleo.

[6] El procedimiento para producir el fertilizante sólido de acuerdo con el apartado [5], en donde la cera de petróleo es cera de parafina.

Efectos de la invención

Dado que el fertilizante sólido de la presente invención presenta una liberación sostenida de un ácido 5-aminolevulínico excelente y una aplicación del fertilizante sólido corresponde a varias aplicaciones de una solución, el número de aplicaciones se puede reducir y el esfuerzo se puede reducir considerablemente. Por otra parte, se puede obtener un efecto promotor del crecimiento de las plantas notablemente excelente mediante la interacción con un componente fertilizante que se mezcla en el fertilizante sólido.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La Figura 1 es un gráfico que muestra la diferencia de un efecto promotor del crecimiento entre un fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico y un fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico.

[Figura 2] La Figura 2 es un gráfico que muestra la diferencia de un efecto promotor del crecimiento entre un fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico y un fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico.

[Figura 3] La Figura 3 es un gráfico que muestra la diferencia de un efecto promotor del crecimiento entre un fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico y un fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico.

[Figura 4] La Figura 4 es un gráfico que muestra la diferencia de un efecto promotor del crecimiento entre un fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico y un fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico.

[Figura 5] La Figura 5 es un gráfico que muestra la diferencia de un efecto promotor del crecimiento entre un fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico y un fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico.

[Figura 6] La Figura 6 es un gráfico que muestra la diferencia de un efecto promotor del crecimiento entre un fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico y un fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico.

Descripción de las realizaciones

El fertilizante sólido de la presente invención comprende (A) un ácido 5-aminolevulínico representado por una fórmula general (I), o una sal del ácido y (B) una materia prima de fertilizante sólido.

En la fórmula general (I), el compuesto en el que R^1 y R^2 son un átomo de hidrógeno y R^3 es un grupo hidroxilo, es

un ácido 5-aminolevulínico.

En la fórmula general (I), como grupo alquilo proporcionado en R^1 y R^2 , se prefiere un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada con un número de carbonos de 1 a 24, y es más preferido un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 18, y especialmente se prefiere un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 6. El ejemplo del grupo alquilo con el número de carbonos de 1 a 6 incluye un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo y similares. Como grupo acilo, se prefiere un grupo alcanilo de cadena lineal o ramificada, un grupo alquenilcarbonilo o un grupo aroilo con un número de carbonos de 1 a 12, y especialmente un grupo alcanilo con un número de carbonos de 1 a 6. El ejemplo del grupo acilo incluye un grupo formilo, un grupo acetilo, un grupo propionilo, un grupo butirilo y similares. Como grupo alcoxicarbonilo, se prefiere un grupo alcoxicarbonilo con un número total de carbonos de 2 a 13, y especialmente se prefiere un grupo alcoxicarbonilo con un número de carbonos de 2 a 7. El ejemplo del grupo alcoxicarbonilo incluye un grupo metoxicarbonilo, un grupo etoxicarbonilo, un grupo n-propoxicarbonilo, un grupo isopropoxicarbonilo y similares. Como grupo arilo, se prefiere un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 16, e incluye, por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo naftilo y similares. Como grupo aralquilo, se prefiere un grupo que consiste en un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 16 y el grupo alquilo anterior con un número de carbonos de 1 a 6, e incluye, por ejemplo, un grupo bencilo y similares.

Como grupo alcoxi proporcionado en R^3 , se prefiere un grupo alcoxi de cadena lineal o ramificada con un número de carbonos de 1 a 24, es más preferido un grupo alcoxi con un número de carbonos de 1 a 16, y especialmente se prefiere un grupo alcoxi con un número de carbonos de 1 a 12. El ejemplo del grupo alcoxi incluye un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo pentiloxi, un grupo hexiloxi, un grupo octiloxi, un grupo deciloxi, un grupo dodeciloxi, y similares. Como grupo aciloxi, se prefiere un grupo alcaniloxi de cadena lineal o ramificada con un número de carbonos de 1 a 12, y especialmente se prefiere un grupo alcaniloxi con un número de carbonos de 1 a 6. El ejemplo del grupo aciloxi incluye un grupo acetoxi, un grupo propioniloxi, un grupo butiriloxi y similares. Como grupo alcoxicarboniloxi, se prefiere un grupo alcoxicarboniloxi con un número de carbono total de 2 a 13, y especialmente se prefiere un grupo alcoxicarboniloxi con un número de carbono total de 2 a 7. El ejemplo del grupo alcoxicarboniloxi incluye un grupo metoxicarboniloxi, un grupo etoxicarboniloxi, un grupo n-propoxicarboniloxi, un grupo isopropoxicarboniloxi y similares. Como grupo ariloxi, se prefiere un grupo ariloxi con un número de carbonos de 6 a 16, e incluye, por ejemplo, un grupo fenoxi, un grupo naftiloxi y similares. Como grupo aralquilo, se prefiere un grupo aralquilo que tenga el grupo aralquilo mencionado anteriormente, e incluye, por ejemplo, un grupo benciloxi y similares.

También se puede preferir un éster de ácido 5-aminolevulínico, se prefiere más un éster alquílico de ácido 5-aminolevulínico, especialmente se prefiere un éster alquílico C_1-C_6 de ácido 5-aminolevulínico tal como un éster metílico de ácido 5-aminolevulínico, un éster etílico de ácido 5-aminolevulínico, un éster propílico de ácido 5-aminolevulínico, un éster butílico de ácido 5-aminolevulínico, un éster pentílico de ácido 5-aminolevulínico y un éster hexílico de ácido 5-aminolevulínico, y especialmente es muy preferido un éster metílico de ácido 5-aminolevulínico o un éster hexílico de ácido 5-aminolevulínico.

Como sal de ácido 5-aminolevulínico, se prefieren sales de adición de ácido tales como hidrocloruros, fosfatos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, acetatos, propionatos, butiratos, valeratos, citratos, fumaratos, maleatos y malatos y sales metálicas tales como sales de sodio, sales de potasio, y sales de calcio, y son más preferidos los hidrocloruros, fosfatos, nitratos o sulfonatos.

Se pueden utilizar un ácido 5-aminolevulínico y una sal del mismo solos o combinando dos o más de ellos.

El componente (A) del fertilizante sólido de la presente invención es preferiblemente una sal de un ácido 5-aminolevulínico donde R^1 y R^2 en la fórmula general (1) son un átomo de hidrógeno y R^3 es un grupo hidroxilo. Se prefiere una sal de ácido 5-aminolevulínico donde la sal es un hidrocloruro, fosfato, nitrato o sulfonato, y son muy preferidos el hidrocloruro de ácido 5-aminolevulínico y el fosfato de ácido 5-aminolevulínico.

(A) se puede producir un ácido 5-aminolevulínico, o una sal del ácido por cualquier método de síntesis química, producción por un microorganismo y producción por una enzima. El producto se puede utilizar tal como está, sin separación ni purificación del mismo, siempre que no contenga una sustancia nociva para las plantas. Por otra parte, si contiene una sustancia nociva, se puede utilizar después de que la sustancia nociva se haya eliminado adecuadamente a un nivel en el que no se observe ninguna acción nociva.

El contenido del componente (A) en el fertilizante sólido de la presente invención es preferiblemente de 0,0001 a 1% en masa, más preferiblemente de 0,003 a 0,6% en masa, y especialmente de 0,003 a 0,3% en masa en términos de una acción promotora del crecimiento de las plantas y la acción de liberación sostenida del componente (A).

En cuanto a (B) la materia prima de fertilizante sólido utilizada en el fertilizante sólido de la presente invención, ésta puede ser cualquier materia prima para un fertilizante siempre que pueda estar presente en estado sólido a

temperatura normal, e incluye una materia orgánica sólida tal como humus, tal como musgo de turbera/turba negra, harina de soja, harina de colza, harina de pescado y harina de plumas; y además de estos, un regulador del crecimiento de las plantas, sacáridos, un aminoácido, un ácido orgánico, un alcohol, una vitamina, un mineral y similares.

5 Entre las materias orgánicas sólidas mencionadas anteriormente, el humus es más preferido.

10 El regulador del crecimiento de las plantas puede incluir, por ejemplo, brasinólidos tales como epibrasinólido, un agente de colina tal como cloruro de colina y nitrato de colina, ácido indolbutírico, ácido indolacético, un agente de eticlozato, un agente de 1-naftilacetamida, un agente de isoprotiolano, un agente de nicotinamida, un agente de hidroxiiisoxazol, un agente de peróxido de calcio, un agente de bencilaminopurina, un agente de metasulfocarb, un agente de oxietilendocosanol, un agente de etefon, un agente de cloquinfonaco, giberelina, un agente de estreptomycin, un agente de daminozida, un agente de bencilaminopurina, un agente de 4-CPA, un agente de 4-CPA, un agente de ancimidol, un agente de inabenfuro, un agente de uniconazol, un agente de clormecuat, un agente de dicegulac, un agente de mefluidida, un agente de carbonato de calcio, un agente de butóxido de piperonilo y similares.

20 Los sacáridos incluyen, por ejemplo, glucosa, sacarosa, xilitol, sorbitol, galactosa, xilosa, manosa, arabinosa, madurosa, sacarosa, ribosa, ramnosa, fructosa, maltosa, lactosa, maltotriosa y similares.

El aminoácido puede incluir, por ejemplo, asparragina, glutamina, histidina, tirosina, glicina, arginina, alanina, triptófano, metionina, valina, prolina, leucina, lisina, isoleucina, un ácido glutámico, un ácido aspártico y similares.

25 El ácido orgánico puede incluir, por ejemplo, un ácido fórmico, un ácido acético, un ácido propiónico, un ácido butírico, un ácido valérico, un ácido oxálico, un ácido ftálico, un ácido benzoico, un ácido láctico, un ácido cítrico, un ácido tartárico, un ácido malónico, un ácido málico, un ácido succínico, un ácido glicólico, un ácido maleico, un ácido caproico, un ácido caprílico, un ácido mirístico, un ácido esteárico, un ácido palmítico, un ácido pirúvico, un α -ácido cetoglutarico, un ácido levulínico y similares.

30 El alcohol incluye, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, glicerol y similares.

35 La vitamina puede incluir, por ejemplo, nicotinamida, vitamina B6, vitamina B12, vitamina B5, vitamina C, vitamina B13, vitamina B1, vitamina B3, vitamina B2, vitamina K3, vitamina A, vitamina D2, vitamina D3, vitamina K1, α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, σ -tocoferol, ácido p-hidroxibenzoico, biotina, ácido fólico, ácido nicotínico, ácido pantoténico, ácido α -lipoico y similares.

El mineral puede incluir, por ejemplo, nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, boro, manganeso, magnesio, cinc, cobre, hierro, molibdeno, magnesio y similares.

40 De acuerdo con la reivindicación 1, como un tipo de fuente de nitrógeno, se utilizan nitrato de potasio, sulfato de amonio o nitrato de amonio. La concentración de la fuente de nitrógeno es de 1% en masa o más de nitrógeno en el fertilizante sólido de la presente invención, y preferiblemente de 1 a 50% en masa de nitrógeno.

45 De acuerdo con la reivindicación 1, como un tipo de fuente de fósforo, se utiliza un ácido fosfórico. La concentración de la fuente de fósforo es de 1% en masa o más de fósforo en términos de P_2O_5 en el fertilizante sólido de la presente invención, y preferiblemente de 1 a 50% en masa de fósforo.

50 En cuanto a (B) la materia prima de fertilizante sólido, es preferible que comprenda al menos la materia orgánica sólida mencionada anteriormente, y especialmente es preferible que comprenda al menos humus. Es preferible que comprenda de 10 a 90% en masa de la materia orgánica sólida en el fertilizante sólido de la presente invención, y es más preferible que comprenda de 20 a 60% en masa de la materia orgánica sólida. Por otra parte, es preferible que (B) la materia prima de fertilizante sólido, comprenda al menos la materia orgánica sólida mencionada anteriormente y la fuente de nitrógeno y/o la fuente de fósforo en términos del efecto promotor del crecimiento de las plantas. Ahora, como fuente de nitrógeno, se utiliza al menos una seleccionada del grupo que consiste en nitrato de potasio, sulfato de amonio y nitrato de amonio, y el contenido de esta fuente de nitrógeno es de 1% en masa o más, especialmente de 1 a 50% en masa de nitrógeno en el fertilizante sólido de la presente invención. También como fuente de fósforo, se utiliza un ácido fosfórico. El contenido de la fuente de fósforo en el fertilizante sólido de la presente invención es de 1% en masa o más, especialmente de 1 a 50% en masa de fósforo en términos de P_2O_5 .

60 La forma de (B) la materia prima de fertilizante sólido utilizada en la presente invención incluye, pero no se limita a, una forma en polvo, granular o agregada, y se prefiere una forma granular en términos de la producción del fertilizante sólido.

El tamaño de partícula de (B) la materia prima de fertilizante sólido utilizada en la presente invención es, pero no se

limita a, de 0,5 a 10 mm preferiblemente en términos de manejo y más preferiblemente de 1,0 a 6,0 mm.

La forma del fertilizante sólido de la presente invención incluye, pero no se limita a, una forma granular o agregada, y se prefiere una forma granular en términos de la facilidad de producción.

5 El tamaño de partícula del fertilizante sólido de la presente invención es, pero no se limita a, de 0,5 a 10 mm preferiblemente en términos de manejo y más preferiblemente de 1,0 a 6,0 mm.

10 Por otra parte, la superficie del fertilizante sólido de la presente invención está recubierta con un material de recubrimiento. Para controlar la liberación sostenida de un ácido 5-aminolevulínico, es preferible recubrir la superficie. El "material de recubrimiento" utilizado en la presente invención es cera de petróleo tal como cera de parafina, cera microcristalina y petrolato. Se puede utilizar cualquiera de estos, solo o combinando dos o más de ellos. Entre estos materiales de recubrimiento, se prefiere especialmente la cera de parafina en términos de la liberación sostenida de un ácido 5-aminolevulínico.

15 La cantidad de recubrimiento por el material de recubrimiento es, en relación con el peso total del fertilizante sólido de la presente invención, preferiblemente de 2 a 20% en masa y más preferiblemente de 4 a 15% en masa en términos de la liberación sostenida de un ácido 5-aminolevulínico.

20 En el fertilizante sólido de la presente invención, la razón residual de un ácido 5-aminolevulínico en las condiciones de "40°C, después de 1 mes" es deseablemente 80% o más, preferiblemente 85% o más, y más preferiblemente 90% o más.

25 Para el fertilizante sólido de la presente invención, se puede utilizar cualquiera siempre que comprenda los componentes (A) y (B) mencionados anteriormente, y es preferible producir el fertilizante sólido de la presente invención combinando los componentes (A) y (B) mencionados anteriormente, granulándolos, y recubriendo a continuación su superficie con un material de recubrimiento previa solicitud. El medio de granulación no está particularmente limitado, pero es esencial un medio según la reivindicación 3, que incluye una etapa de pulverización del componente (A) sobre el componente (B) y una etapa de secado de la sustancia granulada obtenida. Por otra parte, se puede obtener una sustancia granulada recubierta incluyendo una etapa de recubrimiento de la sustancia granulada obtenida con un material ceroso fundido.

35 Más específicamente, el fertilizante sólido de la presente invención se puede producir, haciendo rodar el componente (B), añadiendo la solución que contiene el componente (A) mediante pulverización para que se adhiera al componente (B). Sin embargo, además de esto, después de añadir la solución que contiene el componente (A) a una parte del componente (B) por pulverización, se pueden mezclar, o se puede añadir la solución que contiene el componente (A) al granulado por pulverización.

40 Después de que el componente (A) se adhiere uniformemente a la superficie del componente (B), se secan y se enrollan. Por lo general, el secado natural es suficiente, pero se pueden secar artificialmente con una brisa cálida.

45 Un dispositivo usado para la presente invención puede ser cualquiera de un dispositivo continuo o discontinuo, y se puede utilizar cualquiera siempre que se obtengan suficientemente los efectos de la mezcla y la granulación. Un ejemplo del mismo incluye un tambor mezclador giratorio, un granulador de tipo bandeja, un granulador de pélets, un granulador de tipo comprimido y similares.

La etapa de recubrimiento añade la sustancia granulada obtenida a un material ceroso fundido y da como resultado el recubrimiento en estado fundido de la misma.

50 Para calentar la sustancia granulada hasta que el material ceroso esté fundido, la sustancia granulada se puede calentar previamente mediante un precalentador o se puede calentar en un dispositivo de laminación. La temperatura para calentar la sustancia granulada puede ser la temperatura en la que el material ceroso añadido está fundido, pero es preferiblemente una temperatura de 10 a 20°C más alta que el punto de fusión del material ceroso.

55 Después de que el material ceroso se adhiera uniformemente a la superficie de la sustancia granulada, la temperatura se reduce a una temperatura menor que el punto de fusión del material ceroso con la laminación de la sustancia granulada. Por lo general, el enfriamiento natural es suficiente, pero se puede enfriar artificialmente con una brisa fresca.

60 Después de que el material ceroso se adhiera uniformemente a la superficie de la sustancia granulada, la sustancia granulada recubierta se puede recubrir adicionalmente con tierra de diatomeas.

La planta sujeto que es aplicable al fertilizante sólido de la presente invención son todas las plantas que muestran un efecto mediante la administración de una solución que contiene ácido 5-aminolevulínico. Éstas incluyen, pero no se

limita a, preferiblemente vegetales de hoja y más preferiblemente espinaca de mostaza japonesa, lechuga de hoja, cebada y tomate.

5 El fertilizante sólido de la presente invención se utiliza administrándolo al suelo alrededor de la planta. Se puede administrar a la planta antes de enraizar la planta, enraizar los esquejes de la planta o similares. Además, se puede añadir al agua durante la hidroponía.

10 El tiempo de aplicación del fertilizante sólido de la presente invención a la planta puede ser en cualquier momento durante un período en que la planta crece.

15 La cantidad aplicada de fertilizante sólido de la presente invención puede ser de 0,6 a 600 kg/10 a como cantidad de fertilizante sólido.

Ejemplos

15 Lo siguiente describirá específicamente la presente invención con referencia a los Ejemplos, pero se citan solamente a modo ilustrativo y no limitan la presente invención.

20 Ejemplo 1 (Comparativo) Producción de un fertilizante sólido 1 que contiene ácido 5-aminolevulínico

25 Se preparó un líquido de materia prima fertilizante al que se le añadieron 40 g de una solución acuosa al 3% de hidrocloreto de ácido 5-aminolevulínico (ALA · HCL), 140 g de sulfato de amonio, 180 g de agua destilada y 40 g de ácido cítrico. Para la materia prima del fertilizante en la que está incluido el ácido 5-aminolevulínico, se utilizó turba negra (fabricada por RHP: sustrato VRIEZENVEEN). Un granulador de tipo bandeja se calentó a una temperatura de aproximadamente 50°C. Después de calentarlo, se colocaron 40 g de turba negra (contenido de agua 72%) y a continuación se laminó en el granulador de tipo bandeja. Se hizo rodar en el granulador de tipo bandeja durante 30 minutos para granularlo con pulverización de 25 g de la materia prima de fertilizante líquido sobre turba negra. Después, el producto granulado se secó a 40°C durante la noche (hasta que no se observó cambio de masa) para obtener un fertilizante sólido A que contenía ácido 5-aminolevulínico. La Tabla 1 o 2 muestra la composición del fertilizante sólido A que contiene ácido 5-aminolevulínico antes y después de secar. El tamaño de partícula del fertilizante sólido A que contiene ácido 5-aminolevulínico obtenido estaba en el intervalo de 4 a 6 mm.

Tabla 1

Fertilizante sólido que contiene ALA antes del secado	
Turba negra	61,54%
(contenido de humedad aproximadamente 72%)	
(NH ₄) ₂ SO ₄	13,5%
Agua pura	20,99%
Ácido cítrico	3,85%
ALA · HCl	0,12%
Total	100%

35

Tabla 2

Fertilizante sólido que contiene ALA después del secado	
Turba negra	43,08%
(NH ₄) ₂ SO ₄	33,75%
ALA · HCl	0,30%
Ácido cítrico	9,62%
Contenido de humedad	13,25%
Total	100%

Ejemplo 2 Producción de un fertilizante sólido 2 que contiene ácido 5-aminolevulínico

40 La cera de parafina (punto de fusión 48 a 50°C) se vertió en un baño, se calentó a 55°C y se disolvió. A continuación se sumergió en el baño fertilizante sólido que contenía ácido 5-aminolevulínico durante aproximadamente 30

minutos hasta que no se formó ninguna burbuja. Después de eso, se drenó la cera de parafina adicional, se bajó la temperatura del fertilizante sólido haciéndolo rodar en el granulador de tipo bandeja, y después se secó el fertilizante sólido. Posteriormente, la tierra de diatomeas se dragó en fertilizante sólido que contenía ácido 5-aminolevulínico A recubierto con cera de parafina para obtener fertilizante sólido B que contenía ácido 5-aminolevulínico B. El tamaño de partícula del fertilizante sólido B que contenía ácido 5-aminolevulínico obtenido estaba en el intervalo de 4 a 6 mm.

En este momento, también se recubrió con cera de parafina un fertilizante sólido similar que no contenía ácido 5-aminolevulínico.

Para someter a prueba la liberación sostenida de un ácido 5-aminolevulínico así como el efecto promotor del crecimiento de las plantas, se realizaron pruebas utilizando el fertilizante sólido B que contenía ácido 5-aminolevulínico recubierto.

Ejemplo 3 Efecto promotor del crecimiento de la espinaca de mostaza japonesa por el fertilizante sólido B que contiene ácido 5-aminolevulínico

El efecto promotor del crecimiento de la espinaca de mostaza japonesa se sometió a prueba utilizando el fertilizante sólido B obtenido en el Ejemplo 2. Se colocó suelo de Kuroboku en una maceta con una capacidad de 10 x 10 x 10 cm, y a continuación se diseminaron 4 semillas de espinaca de mostaza japonesa. Catorce días después de la diseminación, en el momento del desarrollo de la hoja verdadera, la espinaca de mostaza japonesa se sometió a clareo hasta 1 cepa por maceta. Después de eso, las espinacas de mostaza japonesa de cada maceta se fertilizaron con fertilizante sólido B que contenía ácido 5-aminolevulínico cubierto con cera de parafina y el fertilizante sólido que no contenía ácido 5-aminolevulínico, respectivamente. La cantidad de fertilizante sólido aplicado se ajustó para que fuera 10 kg de nitrógeno por 10 a en términos de la cantidad de nitrógeno elemental. En este momento, la cantidad de ácido 5-aminolevulínico aplicado fue de 300 g/10 a. Veintiún días después de la aplicación, se cosecharon las espinacas de mostaza japonesa, y a continuación se evaluó su incremento de crecimiento comprobando su peso seco (n = 3). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Efecto promotor del crecimiento de la espinaca de mostaza japonesa de un fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico			
	fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico	fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico	Tasa de aumento del peso seco por ácido 5-aminolevulínico (%)
Espinaca de mostaza japonesa peso seco (g)	7,14 ± 0,88	8,17 ± 0,34	14

Como se muestra en la Tabla 3, aproximadamente 14% del peso seco se incrementó mediante la aplicación del fertilizante sólido que contenía ácido 5-aminolevulínico. Por lo tanto, se encontró que el fertilizante en el que está incluido el ácido 5-aminolevulínico tiene un efecto promotor del crecimiento de las plantas.

Ejemplo 4 Efecto promotor del crecimiento de la lechuga de hoja del fertilizante sólido B que contiene ácido 5-aminolevulínico

El efecto promotor del crecimiento de la lechuga de hoja se sometió a prueba utilizando el fertilizante sólido B obtenido en el Ejemplo 2. Se colocó suelo de Kuroboku en una maceta con una capacidad de 10 x 10 x 10 cm, y a continuación se diseminaron 4 semillas de lechuga de hoja. Catorce días después de la diseminación, en el momento del desarrollo de la hoja verdadera, la lechuga se sometió a clareo hasta 1 cepa por maceta y después se fertilizó con un fertilizante compuesto (N-P-K = 8-8-8) para que su cantidad fuera 10 kg de nitrógeno por 10 a en términos de la cantidad de nitrógeno elemental. Después de eso, la lechuga de hoja de cada maceta se fertilizó con el fertilizante sólido B que contenía ácido 5-aminolevulínico cubierto con cera de parafina y el fertilizante sólido que no contenía ácido 5-aminolevulínico, respectivamente. La cantidad de cada uno de los fertilizantes sólidos aplicados se ajustó para que fuera 3 kg de nitrógeno por 10 a en términos de la cantidad de nitrógeno elemental. En este momento, la cantidad de ácido 5-aminolevulínico aplicado fue de 90 g/10 a. Treinta y cinco días después de la aplicación, se cosechó la lechuga de hoja, y después se evaluó su incremento de crecimiento comprobando su peso fresco (n = 3). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Efecto promotor del crecimiento de la lechuga de hoja de un fertilizante sólido de ácido 5-aminolevulínico			
	fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico	fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico	Tasa de aumento de peso fresco por ácido 5-aminolevulínico (%)
Lechuga de hoja peso fresco (g)	1,71 ± 1,09	4,30 ± 1,69	151

5 Como se muestra en la Tabla 4, se incremento aproximadamente 151% el peso fresco mediante la aplicación del fertilizante sólido que contenía ácido 5-aminolevulínico. Por lo tanto, se encontró que el fertilizante en el que está incluido el ácido 5-aminolevulínico tiene un efecto promotor del crecimiento de las plantas.

Ejemplo 5 Efecto promotor del crecimiento de la cebada del fertilizante sólido B que contiene ácido 5-aminolevulínico

10 El efecto promotor del crecimiento de la cebada se sometió a prueba utilizando el fertilizante sólido B obtenido en el Ejemplo 2. Se colocó suelo de Kuroboku en una maceta con una capacidad de 10 x 10 x 10 cm, y a continuación se
 15 diseminaron 15 semillas de cebada. Después de la diseminación, en el momento del desarrollo de 5 hojas verdaderas, la cebada se sometió a clareo hasta 5 cepas por maceta y después se fertilizó con un fertilizante compuesto (N-P-K = 8-8-8) para que su cantidad fuera de 10 kg de nitrógeno por 10 a en términos de la cantidad del
 20 nitrógeno elemental. Después de eso, la cebada de cada maceta se fertilizó con el fertilizante sólido B que contenía ácido 5-aminolevulínico cubierto con cera de parafina y el fertilizante sólido que no contenía ácido 5-aminolevulínico, respectivamente. La cantidad de cada uno de los fertilizantes sólidos aplicados se ajustó para que fuera 3 kg de nitrógeno por 10 a en términos de la cantidad de nitrógeno elemental. En este momento, la cantidad de ácido 5-aminolevulínico aplicado fue de 90 g/10 a. Sesenta días después de la aplicación, se cosechó la cebada, y después se evaluó su incremento de crecimiento comprobando su peso fresco (n = 2). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Efecto promotor del crecimiento de la cebada de un fertilizante sólido de ácido 5-aminolevulínico			
	fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico	fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico	Tasa de aumento de peso fresco por un ácido 5-aminolevulínico (%)
Peso fresco de 5 cepas de cebada (g)	31,6 ± 1,5	34,0 ± 1,4	11

25 Como se muestra en la Tabla 5, aproximadamente el peso fresco se incremento 11% mediante la aplicación del fertilizante sólido que contenía ácido 5-aminolevulínico. Por lo tanto, se encontró que el fertilizante en el que está incluido el ácido 5-aminolevulínico tiene un efecto promotor del crecimiento de las plantas.

Ejemplo 6 Efecto promotor del crecimiento del tomate del fertilizante sólido B que contiene ácido 5-aminolevulínico

30 El efecto promotor del crecimiento del tomate se cometió a prueba utilizando el fertilizante sólido B obtenido en el Ejemplo 2. Se colocó suelo de Kuroboku en una maceta con una capacidad de 10 x 10 x 10 cm, y a continuación se
 35 diseminaron 4 semillas de tomate en el mismo. Después de la diseminación, en el momento del desarrollo de 3 hojas verdaderas, el tomate se sometió a clareo hasta 1 cepa por maceta y después se fertilizó con un fertilizante compuesto (N-P-K = 8-8-8) para que su cantidad fuera de 10 kg de nitrógeno por 10 a en términos de la cantidad del nitrógeno elemental. Después de eso, el tomate de cada maceta se fertilizó con el fertilizante sólido B que contenía ácido 5-aminolevulínico cubierto con cera de parafina y el fertilizante sólido que no contenía ácido 5-aminolevulínico, respectivamente. La cantidad de cada uno de los fertilizantes sólidos aplicados se ajustó para que fuera 3 kg de nitrógeno por 10 a en términos de la cantidad de nitrógeno del elemento. En este momento, la cantidad de ácido 5-aminolevulínico aplicado fue de 90 g/10 a. Sesenta y ocho días después de la aplicación, el tomate se cosechó y a
 40 continuación se evaluó su incremento de crecimiento comprobando su peso fresco (n = 3). Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Efecto promotor del crecimiento del tomate de un fertilizante sólido de ácido 5-aminolevulínico			
	fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico	fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico	Tasa de aumento de peso fresco por ácido 5-aminolevulínico (%)
peso fresco de tomate (g)	57,0 ± 3,9	66,1 ± 8,2	16

Como se muestra en la Tabla 6, aproximadamente el peso fresco se incrementó 16% mediante la aplicación del fertilizante sólido que contenía ácido 5-aminolevulínico. Por lo tanto, se encontró que el fertilizante en el que está incluido el ácido 5-aminolevulínico tiene un efecto promotor del crecimiento de las plantas.

Ejemplo comparativo Efecto promotor del crecimiento de una solución que comprende ácido 5-aminolevulínico

Se colocó suelo de Kuroboku en una maceta con una capacidad de 10 × 10 × 10 cm, y después se diseminaron 4 semillas de espinaca de mostaza japonesa. Catorce días después de la diseminación, en el momento del desarrollo de la hoja verdadera, la espinaca de mostaza japonesa se sometió a clareo hasta 1 cepa por maceta. Después de eso, las espinacas de mostaza japonesa de cada maceta se fertilizaron con 100 mL/maceta de un fertilizante líquido en el que se había añadido ácido 5-aminolevulínico en 500 x diluyente de HANAJOJO (fabricado por Sumitomo Chemical Garden Products inc., nitrógeno-ácido fosfórico-potasio = 5-10-5), que es un fertilizante líquido comercial de modo que el ácido 5-aminolevulínico estaba a 10 mg/L y 100 ml/maceta de un fertilizante líquido en el que no se había añadido ácido 5-aminolevulínico, respectivamente, una vez a la semana y tres veces en total. Veintiún días después de la primera fertilización, se cosecharon las espinacas de mostaza japonesa, y después se evaluó el incremento de crecimiento de las mismas mediante el control de su peso seco (n = 2). Los resultados se muestran en la Tabla 7. La cantidad de ALA aplicado fue la misma que en el Ejemplo 1, 300 g/10 a.

Tabla 7

Efecto promotor del crecimiento de una solución que contiene ácido 5-aminolevulínico (fertilizante líquido)			
	fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico	fertilizante líquido que contiene ácido 5-aminolevulínico	Tasa de aumento del peso seco por ácido 5-aminolevulínico (%)
Espinaca de mostaza japonesa peso seco (g)	10,61	11,24	6

Como se muestra en la Tabla 7, se observó un aumento de 6% en el peso seco al continuar proporcionando una solución acuosa tres veces en total en la que se había disuelto el hidrocloreto de ácido 5-aminolevulínico. Éste fue más pequeño que el efecto promotor del crecimiento de la planta que se pudo identificar mediante una aplicación del fertilizante sólido. Por lo tanto, se reveló que el fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico podría dar como resultado un efecto promotor del crecimiento que era similar o mayor que el obtenido al disolver el hidrocloreto de ácido 5-aminolevulínico en una solución acuosa disminuyendo el número de aplicaciones.

Ejemplo 7 Producción de un fertilizante sólido 3 que contiene ácido 5-aminolevulínico (Producción de un fertilizante sólido compuesto de nitrógeno o fósforo)

Se obtuvo un fertilizante sólido que contenía ácido 5-aminolevulínico de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron urea, nitrato de magnesio, nitrato de potasio, sulfato de amonio y nitrato de amonio individualmente como fuente de nitrógeno. A continuación, el fertilizante sólido se recubrió con cera de parafina de la misma manera que en el Ejemplo 2 para obtener fertilizantes sólidos C, D, E, F y G que contenían ácido 5-aminolevulínico individualmente. En este momento, la cantidad de urea, nitrato de magnesio, nitrato de potasio, sulfato de amonio y nitrato de amonio se ajustó individualmente para que la cantidad de nitrógeno fuera 2,6% como componente de nitrógeno en los fertilizantes sólidos.

Además, se preparó el fertilizante sólido H en el que se utilizó ácido fosfórico como fuente de fósforo de la misma manera. En este momento, la cantidad de ácido fosfórico compuesto se ajustó para que la cantidad de fósforo en el fertilizante sólido fuera de 8% en términos de P₂O₅.

Por otra parte, también se prepararon de la misma manera los fertilizantes sólidos c, d, e, f, g y h que no contenían ácido 5-aminolevulínico.

Los fertilizantes sólidos preparados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

	Composición del fertilizante
Fertilizante c	Fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico y que contiene urea
Fertilizante d	Fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico y que contiene nitrato de magnesio
Fertilizante e	Fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico y que contiene nitrato de potasio
Fertilizante f	fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico y que contiene sulfato de amonio
Fertilizante g	Fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico y que contiene nitrato de amonio
Fertilizante h	Fertilizante libre de ácido 5-aminolevulínico y que contiene ácido fosfórico
Fertilizante C	Fertilizante que contiene ácido 5-aminolevulínico y que contiene urea
Fertilizante D	Fertilizante que contiene ácido 5-aminolevulínico y que contiene nitrato de magnesio
Fertilizante E	Fertilizante que contiene ácido 5-aminolevulínico y que contiene nitrato de potasio
Fertilizante F	Fertilizante que contiene ácido 5-aminolevulínico y que contiene sulfato de amonio
Fertilizante G	Fertilizante que contiene ácido 5-aminolevulínico y que contiene nitrato de amonio
Fertilizante H	Fertilizante que contiene ácido 5-aminolevulínico y que contiene ácido fosfórico
Los fertilizantes c a h, C y D son ejemplos comparativos.	

Ejemplo 8 Influencia de una diferencia en la composición de fertilizante sólido que contiene ácido 5-aminolevulínico sobre el efecto promotor del crecimiento de la espinaca de mostaza japonesa

5

Se colocó suelo de Kuroboku en una maceta con una capacidad de 10 × 10 × 10 cm, y a continuación se diseminaron 4 semillas de espinaca de mostaza japonesa. Siete días después de la diseminación, en el momento del desarrollo de la hoja verdadera, la espinaca de mostaza japonesa se sometió a clareo hasta 1 cepa por maceta y después se fertilizó con 3,8 g de cada uno de los fertilizantes sólidos C, D, E, F y G, que contenían ácido 5-aminolevulínico recubierto con cera de parafina y tenían diferentes componentes de nitrógeno individualmente, el fertilizante sólido H en el que el ácido fosfórico se compuso como fuente de fósforo y los fertilizantes sólidos c, d, e, f, g y h que no contenían ácido 5-aminolevulínico individualmente. En este momento, excepto los fertilizantes sólidos H y h, la espinaca de mostaza japonesa fue fertilizada con fertilizantes sólidos utilizando fosfato de potasio e hidrógenofosfato de potasio por separado, de modo que la cantidad de fósforo fuera de 10 kg de fósforo/10 a en términos de la cantidad del fósforo elemental y la cantidad de potasio fuera de 10 kg de potasio/10 a en términos de la cantidad de potasio elemental para prevenir la deficiencia del elemento durante el crecimiento. Por otra parte, la espinaca de mostaza japonesa se fertilizó con los fertilizantes sólidos H y h utilizando sulfato de amonio por separado, de modo que su cantidad fuera de 10 kg de nitrógeno total por 10 a en términos de la cantidad de nitrógeno elemental. Veintiún días después de la fertilización, se cosecharon las espinacas de mostaza japonesa, y después se evaluó su incremento de crecimiento comprobando su peso seco (n = 3). Los resultados se muestran en las Figuras 1 a 6.

10

Como se muestra en las Figuras 1 a 6, se entiende que hay un caso en el que se utilizaron nitrato de potasio, sulfato de amonio y nitrato de amonio como fuente de nitrógeno o un caso en el que se utilizó ácido fosfórico como fuente de fósforo, como composición del fertilizante sólido que mostraron el efecto promotor del crecimiento vegetal del hidrocloreuro de ácido 5-aminolevulínico.

15

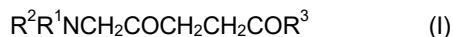
20

25

REIVINDICACIONES

1. Un fertilizante sólido, que comprende los siguientes componentes (A) y (B):

5 (A) un ácido 5-aminolevulínico representado por la siguiente fórmula general (I)



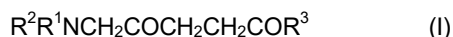
10 en donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alcóxicarbonilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo; y R^3 es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo alcóxicarboniloxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquiloxi o un grupo amino, o una sal del ácido y

15 (B) una materia prima de fertilizante sólido, que comprende 1% en masa o más, como contenido de nitrógeno, de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrato de amonio, sulfato de amonio y nitrato de potasio en el fertilizante sólido o 1% en masa o más, en términos de P_2O_5 , de un ácido fosfórico en el fertilizante sólido, en donde la superficie del fertilizante sólido está recubierta con un material de recubrimiento, en donde el material de recubrimiento es una cera de petróleo.

20 2. El fertilizante sólido según la reivindicación 1, en donde la forma del fertilizante sólido se selecciona entre forma granular y forma agregada.

3. Un procedimiento para producir un fertilizante sólido según la reivindicación 1, en donde el procedimiento comprende:

25 añadir una solución que comprende un ácido 5-aminolevulínico, o una sal del ácido (A) representada por la siguiente fórmula general (I):



30 en donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo alcóxicarbonilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo; y R^3 es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi, un grupo alcóxicarboniloxi, un grupo ariloxi, un grupo aralquiloxi o un grupo amino, en una materia prima de fertilizante sólido (B) que comprende 1% en masa o más, como contenido de nitrógeno, de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrato de amonio, sulfato de amonio y nitrato de potasio en el fertilizante sólido o 1% en masa o más, en términos de P_2O_5 , de un ácido fosfórico en el fertilizante sólido, por pulverización; y

35 secar la mezcla.

40 4. El procedimiento según la reivindicación 3, que comprende adicionalmente recubrir el fertilizante sólido con un material ceroso fundido.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, en donde el material ceroso es una cera de petróleo.

45 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en donde la cera de petróleo es cera de parafina.

Figura 1

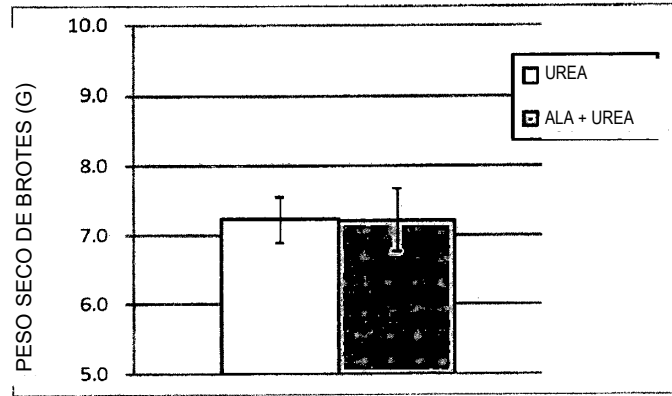


Figura 2

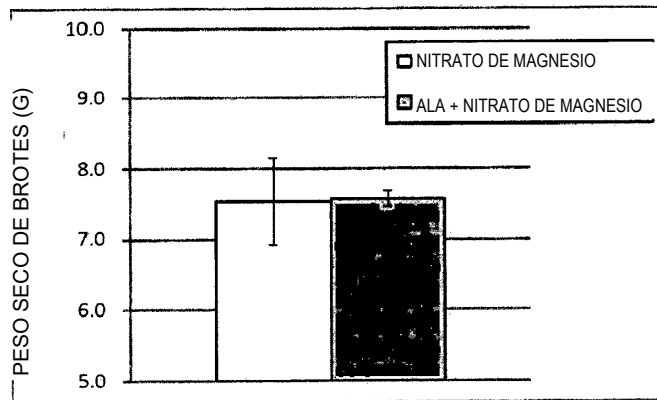


Figura 3

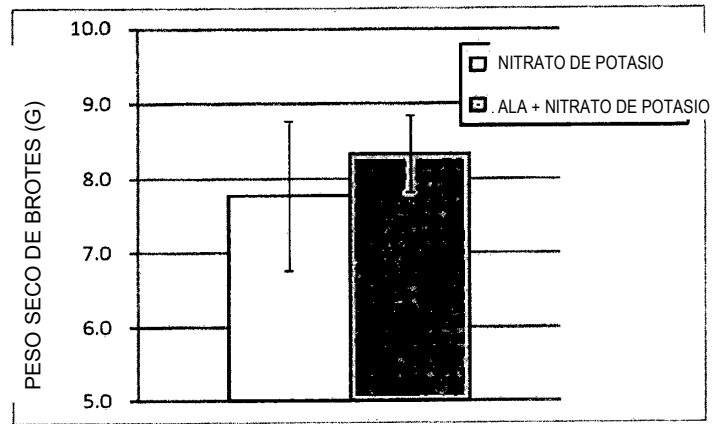


Figura 4

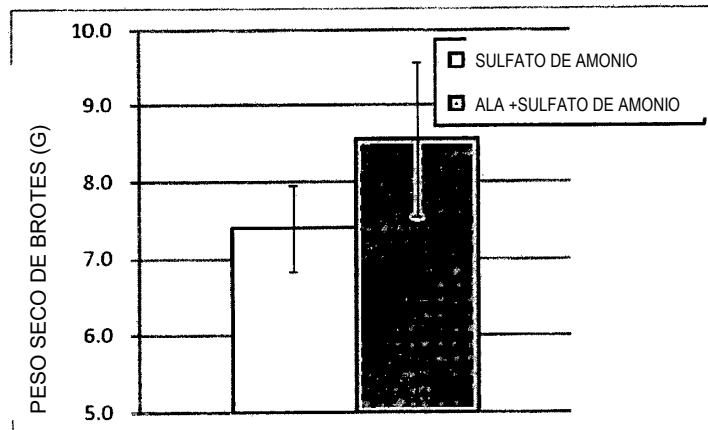


Figura 5

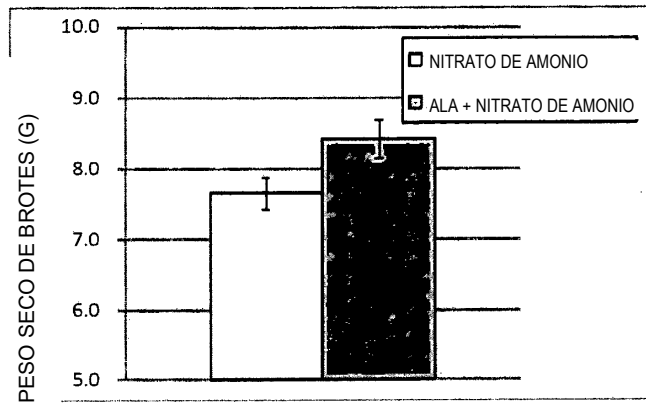


Figura 6

