

280068

PATENTE DE INVENCION

Nº 4120



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para el entresacado de frutas caedizas".

Solicitante:

FMC CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 633 Third Avenue, New York 17,
New York, EE. UU. de A.

Este invento se refiere a métodos para tratar químicamente las plantas de frutas caedizas, para entresacar o desprender éstas sin perjuicio para el follaje, el fruto o el vigor de las plantas.

5.

285568



-2-

- El entresacado o desprendimiento de la fruta, es esencial si han de obtenerse buenas cosechas de frutas deseables. En las estaciones normales, los árboles frutales producen una cantidad de fruto considerablemente superior a la que pueden madurar debidamente, Si no se someten a tratamiento, parte del fruto cae por causas naturales, pero queda una gran parte del mismo en la planta y esto dá por resultado la producción de cantidades de fruta pequeña, indeseable para el mercado: De ahí la práctica en todos los huertos, de entresacar o desprender el fruto en las primeras etapas de su desarrollo. Esto requiere una considerable cantidad de trabajo, que ha de realizarse en un plazo relativamente reducido. Se ha solicitado con gran insistencia, algún tratamiento químico eficaz, que sustituya este trabajo manual.
- 5.
- 10.
- 15.

- A causa de la posibilidad de la defectuosa polinización y del peligro de las heladas tardías de primavera, muchos cultivadores de árboles frutales, prefieren entresacar el fruto de las plantas después de desarrollarse éste y de asegurar una buena cosecha, con preferencia a realizar la labor en la etapa de la floración. El problema consiste en hallar un tratamiento para el entresacado o desprendimiento de la fruta sin deformar la que quede, sin dejar residuo tóxico alguno y sin deteriorar el follaje ni aceptar perjudicialmente el vigor de las plantas.
- 20.
- 25.

- De acuerdo con este invento, el entre-
- 30.

285568



-3-

- sacado o desprendimiento efectivo de los frutos caedizos, tales como manzanas y melocotones, puede lograrse sin peligro para la fruta el follaje o el vigor de la planta, y sin depositar residuos tóxicos,
5. pulverizando los árboles frutales en el período comprendido entre el desarrollo de los capullos o botones y el desarrollo práctico del fruto, en una emulsión acuosa que contenga N-(3,4-diclorofenil)metacrilamida, material corriente en el comercio con el
10. nombre de Dicryl (Niágara Chemical División, FMC Corporation). Con preferencia el producto químico se aplica en una emulsión que contenga de 100 a 600 partes por millón, del mismo.

15. El producto químico puede separarse por la reacción de 3,4-dicloroanilina, con cloruro de metacrililo, o con tricloruro de fósforo y ácido metacrílico. Estos métodos se aclaran en los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1 -

20. Método del cloruro de metacrililo

25. A una solución agitada de 17,8 g (0,11 mol) de 3,4-dicloroanilina, y 10,1 g (0,1 mol) de trietilamina en 200 cc de benceno, se añadió, a gotas, 10,5 g (0,01 mol) de cloruro de metacrililo recién destilado. La mezcla se calentó sometida a reflujo durante una hora con agitación y luego se dejó enfriar a la temperatura ambiente. A la mezcla enfriada, se le agregaron 100 cc de ácido clorhídrico al 1%, y la agitación se continuó durante 30 minutos.
30. La capa bencénica se separó, y la fase acuosa se ex-

285568

28 FEB 1953



-4-

- trajo dos veces con porciones de 50 cc de éster. Las soluciones combinadas de benceno y éster, se lavaron con 100 cc de agua, se separaron y se secaron sobre carbonato potásico anhidro. El disolvente se eliminó por destilación, para obtener 18,5 g (76%) de producto sólido que fundía a 123-125°C. La re-cristalización en ligroína-etanol dió un sólido que fundía a 124-126°C Análisis: calculado $C_{10}H_9Cl_2NO$: C: 52,20; H: 3,94. Encontrado C: 52,02; H: 3,67.
- 5.
10. EJEMPLO 2 -
Método del ácido metacrílico/tricloruro de fósforo
- Se calentó suavemente una suspensión de 4.460 g (27,5 moles) de 3,4-dicloroanilina en 8.550 cc de tolueno, con agitación y hasta que se disolvió toda la anilina. A la solución se le añadieron lentamente durante un período de 30 minutos, 755 g (5,5 moles) de tricloruro de fósforo, dejando que la temperatura ascendiera a 85°C. La mezcla se calentó con reflujo durante 90 minutos y en este período se separaron sólidos que hicieron difícil la agitación. La mezcla se dejó enfriar ligeramente, y a la solución se agregaron lentamente 1.041 g (12,1 moles) de ácido metacrílico glacial. Cuando la adición del ácido fué completa, la mezcla se calentó sometida a reflujo, durante otras 2 horas. Al final de este período, la lechada color naranja se filtró a través de un embudo Buchner calentado. La torta del filtro de cloruro de amina, se devolvió al recipiente de reacción y se trituró con 4.000 cc de tolueno hirviendo y se filtró de nuevo a través de un Buchner caliente. Los
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

285568

28 FEB 1960



-5-

filtrados de tolueno se dejaron enfriar, y el sólido blanco que cristalizó, se aisló por filtración, para dar 1.715 g de producto que fundía a 122-124°C.

5. La concentración del líquido madre a 1/10 de volumen, proporcionó otros 150 g de producto que fundía a 122-124°C. El rendimiento total fué de 71%.

10. El producto térmico es un polvo blanco insoluble en agua, soluble en xileno menos del 5%, pero bastante soluble en piridina (33%), hexametilfosforamida (50%), isoforona (25-33%), acetona (20%), dimetilformamida (51%) y metil isobutilcetona (16,7%). El producto se vende con preferencia en forma de concentrado emulsionable, combinado con un buen disolvente para el producto químico, y un agente de superficie activa. Las fórmulas típicas comprenden las siguientes:
- 15.

EJEMPLO 3 - 2 libras Dicryl/gallón.

| | | |
|-----|------------------|-----------------|
| | Dicryl | 23,40 % en peso |
| 20. | Dimetilformamida | 7,50 % " |
| | Isoforona | 54,10 % " |
| | Encol H300X | 1,50 % " |
| | Encol H500X | 13,50 % " |

25. (Los dos últimos productos son mezclas de éteres de glicol polioxi-etilénico combinado con sal de calcio del sulfonato soluble en aceite).

EJEMPLO 4 - 1,6 libras Dicryl/gallón

| | | |
|-----|------------------|-----------------|
| | Dicryl | 19,50 % en peso |
| | Dimetilformamida | 6,18 % " |
| 30. | Xileno | 18,41 % " |

28558-7B



-6-

Encol H300X 1,24 % en peso
Encol H500X 11,14 % "

5. Al utilizar estos concentrados emulsio-
nables, se diluyen en el huerto a la concentración
deseada de producto tóxico, y se aplican como se de-
see. Estos concentrados forman buenas emulsiones cuan-
do se mezclan con agua en cualquier proporción.

10. El material puede formularse también en
forma de un polvo susceptible de mojarse, combinando
el producto tóxico con cualquier auxiliar pulverulen-
to convencional y un agente de dispersión. Estos pol-
vos susceptibles de mojarse, pueden prepararse tam-
bién en forma de emulsiones de las concentraciones
deseadas con agua, y pueden usarse como los concen-
15. trados emulsionables. Dado que son algo más difíci-
les de transformar en buenas emulsiones, es más fá-
cil utilizar el concentrado emulsionable.

20. Los ejemplos siguientes, aclaran el em-
pleo del compuesto en el entresacado de gruta. Des-
de luego no significa limitación alguna sino sola-
mente aclaraciones del invento.

EJEMPLO 5 -

25. El concentrado emulsionable del Ejem-
plo 3, se utilizó diluido en 300-500 partes por mi-
llón de Dicryl con agua. Los materiales se aplica-
ron a ramas de árboles separados y se compararon
con un testigo sin tratar. Las manzanas eran de la
variedad "Wealthy". El ensayo se realizó durante la
floración. Los frutos "a tiempo" se redujeron co-
30. mo indica la tabla siguiente.

285508

28 FEB



-7-

T A B L A I

| Material | Proporción de aplicación | Agrupaciones totales | Nº de frutos conservados | % frutos conservados |
|----------|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| Dicryl | 300 p.p.m. | 119 | 47 | 40 |
| Testigo | - | 127 | 81 | 64 |
| Dicryl | 500 p.p.m. | 113 | 47 | 42 |
| Testigo | - | 133 | 92 | 69 |

Se observó un ligero agostado y amarilleo del follaje, pero sin efecto perjudicial en las manzanas. Cuando estas maduraron no se observó residuo alguno.

5. EJEMPLO 6 -

Ensayo en manzanas

En este ensayo se utilizó el concentrado emulsionable del Ejemplo 4, diluido como se indica en la Tabla siguiente. La emulsión se aplicó a manzanos Wealthy, aproximadamente 10 días después de la floración completa. Se utilizó un pulverizador de jardín Bean de 300 gallo-

10. nes. Los árboles se mojaron hasta el goteo. Las comprobaciones de las condiciones del follaje se realizaron 8, 14 y 21 días después del rociado. Se contaron las flores de las agrupaciones pocos días antes de la pulverización, y el fruto "a tiempo" se determinó un mes después de la operación. Los resultados se indican en las Tablas II y III.

15.

233508

28FE



T A B L A I I

| Grupo | Material | Proporción aplicación | CONDICIONES DEL FOLLAJE | | |
|-------|----------------------|-----------------------|---|---|--|
| | | | Después de 8 días | Después de 2 semanas | Después de 3 semanas |
| 15 | Dicryl 1.6 EC | 800 partes por millón | N,B, muy ligero daño en el mismo | N,B, muy ligero daño en el mismo | N,B,C, daño muy ligero en el follaje maduro |
| 16 | Dicryl 1.6 EC | 600 partes por millón | N,B, muy ligero daño en el mismo | N,B, muy ligero daño en el mismo | N,B, muy ligero daño en el mismo |
| 17 | Dicryl 1.6 EC | 400 partes por millón | N,Y, clorosis muy ligera esparcida | N,C,B, posible ligero enrollado y abrasado de las hojas | N,C,B, daños muy ligeros en el follaje |
| 18 | Dicryl 1.6 EC | 200 partes por millón | N,Y, clorosis muy ligera esparcida | N,C, posible ligero enrollamiento de las hojas | N,C,B, posibles daños muy ligeros y esparcidos en el follaje |
| 20 | Testigo (sin tratar) | - | N,C, posible ligero rizado de las hojas | N | N |

N = follaje normal

Y = clorosis

B = margenes de las hojas quemados

C = rizado de las hojas

28558

28 FEB

28 FEB



- 9 -

T A B L A III

| Grupo | Material | Proporción aplicación | Agrupaciones totales | Frutos conservados | Frutos conservados por 100 agrupaciones |
|-------|-------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|---|
| 15 | Dicryl 1.6 EC | 800 partes/millón | 219 | 52 | 23,7 |
| 16 | Dicryl 1.6 EC | 600 partes/millón | 265 | 21 | 7.9 |
| 17 | Dicryl 1.6 EC | 400 partes/millón | 248 | 49 | 19.8 |
| 18 | Dicryl 1.6 EC | 200 partes/millón | 352 | 137 | 38.9 |
| 20 | Testigo (sin tratar) | - | 379 | 483 | 127.4 |

285508

-10-

28 FEB 1957

EJEMPLO 7 -

En melocotoneros Hale Haven, se realizaron el mismo grupo de ensayos del Ejemplo 6, con la excepción de la proporción de aplicación. Se obtuvieron los resultados siguientes:

5.

T A B L A IV

| Grupo | Material | Proporción aplicación | Condiciones del follaje | | |
|-------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|--|-----------|
| | | | 8 días | 2 semanas | 3 semanas |
| 10 | Dicryl 1.6 EC | 300 ppm | N | N | N |
| 11 | Dicryl 1.6 EC | 200 ppm | N | N,Y, posible clorosis ligera esparcida | N |
| 12 | Dicryl 1.6 EC | 100 ppm | N | N | N |
| 19 | Testigo (sin tratar) | - | N | N | N |

N = follaje normal

Y = clorosis

285568 FEB
-11-



T A B L A V

| Grupo | Material | Proporción aplicación | Cantidad de flores | Frutos conservados | % de frutos conservados |
|-------|-------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| 10 | Dicryl 1.6 EC | 300 partes/millón | 388 | 55 | 14.2 |
| 11 | Dicryl 1.6 EC | 200 " | 545 | 125 | 22.8 |
| 12 | Dicryl 1.6 EC | 100 " | 468 | 197 | 42.1 |
| 19 | Testigo (sin tratar) | - | 138 | 43 | 30.9 |

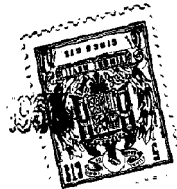
EJEMPLO 8 -

Con objeto de comprobar el valor del método en el tiempo de aplicación más conveniente, cuando el fruto está ya cuajado, el material se aplicó a un huerto de melocotoneros Hale Haven, cuando el fruto ya cuajado se encontraba en la etapa de rotura de la vaina o cáscara, y cuando estaban ya expuestas las 3/4 partes de la superficie del fruto. El concentrado emulsionable del Ejemplo 3 que fué el utilizado,

5. se aplicó como en el Ejemplo 6. Los árboles se mojaron hasta el goteo. Se hicieron tres repeticiones de cada tratamiento, al azar. El material se aplicó en proporciones variables desde 200 a 500 partes por mi-

10.

285538



-12-

- llón. Diez días antes del ensayo, se contaron los frutos que volvieron a contarse 5 semanas después del ensayo. El huerto se mojó por la lluvia unas 5 horas después de la aplicación, con temperaturas del orden de 10 a 12,7°C. Debe observarse que no se contaron todos los árboles, sino solamente ramas elegidas que parecían gozar de lozanía y vigor normal, que se marcaron al hacer las primeras cuentas. En cada ensayo se contaron alrededor de 1.500 a 2.000 frutas inicialmente. Los resultados fueron los siguientes.

T A B L A VI

| Grupo | Material | Proporción aplicación | Cuenta frutos antes de la aplicación 4 árboles | Frutos totales para madurar; 4 árboles | % frutos conservados |
|-------|-------------------------|-----------------------|--|--|----------------------|
| 1 | Dicryl 1,6 EC | 500 ppm | 1,644 | 96 | 5,8 |
| 2 | Dicryl 1.6 EC | 400 ppm | 1,382 | 96 | 6,9 |
| 3 | Dicryl 1.6 EC | 300 ppm | 2,058 | 233 | 11,3 |
| 4 | Dicryl 1.6 EC | 200 ppm | 1,644 | 164 | 10,0 |
| 5 | Testigo (sin tratar) | - | 1,508 | 359 | 23,8 |

285568

28 FEB



-13-

- Se observará que el fruto conservado se redujo alrededor del 50% por la aplicación de 200 á 300 partes por millón del agente regulador, mientras que a concentraciones superiores, se obtuvieron reducciones mayores. Las plantas en las que se conservaron los grupos, que habían experimentado una reducción de frutos del 50% proporcionaron frutas de tamaño y calidad excelente. En los mismos grupos, y por operarios experimentados, se entresacaron frutos en árboles completos equivalentes. Los grupos se observaron a intervalos semanales, para los síntomas fitotóxicos, y no se observaron más que estos muy ligeros. Las frutas se ensayaron después de recogerlas, para descubrir evidencias de Dicryl, no encontrándose ninguna.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los árboles que habían sufrido un entresacado más pronunciado, en la cosecha, proporcionaron frutas excepcionalmente grandes. Lo más notable con respecto a estas frutas es que se hallaban libres de grietas de crecimientos que a menudo ocurren con los árboles cuando se entresaca el fruto a mano, en las proporciones que se hizo con el Dicryl.
- 20.

- Se observará, de estos ensayos, que el regulador de crecimiento puede utilizarse en una gran variedad de concentraciones, tanto para entresacar los conjuntos de floración como los frutos después de cuajarse.
- 25.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza
- 30.

285568



-14-

- del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, de lo hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 5 de marzo de 1.962, nº Ser. 177.228 acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA EL ENTRESACADO DE FRUTAS CAEDIZAS"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 15. 1ª - Procedimiento para el entresacado de frutas caedizas, caracterizado porque los árboles se rocían en el estado comprendido entre el tiempo de floración y el primer período después de cuajarse el fruto, con una emulsión acuosa que contenga una eficaz cantidad y concentración de N-(3,4-diclorofenil)metacrilamida.
10. 20. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto químico se aplica en una emulsión que contenga de 100 a 600 partes por millón de N-(3,4-diclorofenil)metacrilamida.
25. 30. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la emulsión se aplica a melocotones en la etapa de rotura de la vaina o corteza.

285568



-15-

4ª - Procedimientop para el entresaca-
do de frutas caedizas, tal y como queda substancial-
mente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de quince hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 FEB. 1965

FMC CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO / X MODER