



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 179 730**

⑫ Número de solicitud: 200000881

⑬ Int. Cl.⁷: A01N 37/02

A01N 37/06

C07C 55/02

C07C 57/13

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **06.04.2000**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2003**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.01.2003

⑰ Solicitante/s:
**COMERCIAL DISTRIBUIDORA DE
AGROCORRECTORES, S.L. CODIAGRO**
Pol. Ind. El Serrallo, nº 38
12100 Grao, Castellón, ES

⑱ Inventor/es: **Bresolí Buixadé, José;
Flors Herrero, Víctor y
Pareja Lázaro, José María**

⑲ Agente: **Ungría López, Javier**

⑳ Título: **Uso de combinaciones de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular, de sus monoésteres y de sus carboxilatos, para la elaboración de productos agrícolas.**

㉑ Resumen:

Uso de combinaciones de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular, de sus monoésteres y de sus carboxilatos, para la elaboración de productos agrícolas.

Comprende el uso de dichos compuestos para la elaboración de productos agrícolas destinados a estimular el metabolismo general de las plantas.

Dichos compuestos están seleccionados entre los de las fórmulas (I) a (VI) siguientes:

* $\text{COOH}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_n(\text{OH})_m-\text{COOH}$ (I)

* $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (II)

* $[\text{OOC}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_n(\text{OH})_m-\text{COO}]^= \text{e}[\text{M}]^{+r}$ (III)

* $[\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}]^= \text{e}[\text{M}]^{+r}$ (IV)

* $\text{COOH}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_n(\text{OH})_m-\text{COO}-\text{R}_3$ (V)

* $\text{R}_4\text{COO}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_n(\text{OH})_m-\text{COO}-\text{R}_3$ (VI)

Estos productos pueden aplicarse tanto a la planta como al suelo.

Aplicación en el sector agrícola.

ES 2 179 730 A1

DESCRIPCION

Uso de combinaciones de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular, de sus monoésteres y de sus carboxilatos, para la elaboración de productos agrícolas.

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra del sector agrícola proporcionando en concreto el uso de ciertos ácidos carboxílicos corrientes en la biología vegetal, sus formas esterificadas y sus carboxilatos, en especial los de calcio y potasio para estimular de forma benéfica y por vías no hormonales, el metabolismo integral de las plantas cultivadas.

Este uso se fundamenta en la experiencia comprobada de múltiples investigadores y en las respuestas concretas obtenidas por los inventores en el desarrollo experimental de productos y aplicaciones concretas de dichas combinaciones.

Estado de la técnica anterior a la invención

Se ha establecido de forma indiscutible tanto en la abundante bibliografía existente, como en la práctica habitual del cultivo agrícola, la falta de seguridad con el empleo de bioestimulantes hormonales exógenos (PGRs) mal llamados reguladores del crecimiento, como son citoquininas (CYT), giberelinas (GA), auxinas (AIA), ácido abscísico (ABA), etileno (Et), los cuales tienen supeditado su éxito a las condiciones ambientales, a la auténtica similitud con las hormonas endógenas y a la capacidad de alcanzar de forma efectiva, en el tiempo, los tejidos sumideros de dichos bioestimulantes.

Incluso en muchas ocasiones, si la suma de interferencias es la adecuada, se consiguen los efectos opuestos a los esperados.

Por este motivo se han desarrollado de forma paralela búsqueda de soluciones más consistentes al uso de bioestimulantes exógenos, que trabajen a niveles menos concretos y menos susceptibles de influencias negativas, en el metabolismo de las plantas.

Antes de entrar a comentar detalladamente los antecedentes bibliográficos analizados por el solicitante para el desarrollo de su invención, se listan las referencias bibliográficas que posteriormente se irán citando:

(1) Lopez J. (1989). Uso de mejoradores químicos en suelos con problemas de sodio. Boletín informativo D.R.A. 041. Río Yaqui, Sonora, México. pp.20.

(2) Miyamoto, S. and C. Enríquez. (1990). Comparative effects of chemical amendments on salt and (Na) leaching. Irrigation Science. N° 11 (1): pp1-10.

(3) Nuñez, H. y J. Sabory (1991). Evaluación de productos Profit y Carboxy en el cultivo de lechuga. Reporte de Investigación SARH.INIFAP.CIANO pp. 7.

(4) Zamudio. B. (1992). Efecto de seis productos en la rehabilitación de un suelo afectado por sales y de lento drenaje. CECH INFORMA SARH-INIFAP-CIANO. 26, pp.6-10.

(5) Scott, J. (1993). PHCA effect on mass rooting on mung beans (*Vigna radiata* L.). Research report. Bio-lab of Microflo, Sparks Georgia.

(6) Stutte, C.A., T.H. Clark on C. Guo (1989). Evaluations of carboxylic acids on soybean nutrients uptake. Research report. University of Arkansas, pp. 3.

(7) T.H. Clark, Stutte, C.A, on C. Guo (1992). Influence of PHCA on soybean Physiology and metabolism.

(8) Alexieva, V. (1987) Thesis, Sofia, Bulgaria.

(9) Alexieva, V., V. Karanov, E. (1987). (a) Growth retarding activity. Comp. Rend. Acad. Bulg. Sci. 40: 85-88.

(10) Alexieva, V., V. Karanov, E. (1987). (b) Growth retarding activity. Comp. Rend. Acad. Bulg. Sci. 40: 87-90.

- (11) Georgief, G., Karanov, E. (1989). IFR-13 a biological active substance for improving quality and productivity of soybean. In: Proc. of Inter. Conf. on Chemistry and Biotechnology, Sofia. 5: 356-360.
- 5 (12) Georgief, G., Karanov, E. (1991). Effect of mono and disubstituted ester of succinic acid on the water relations of mays and barley seedling. In. Proc. of inter youth Sym plant Metabolim Regulation 5: 7-21.
- 10 (13) Muñoz, C.S. 1980 (1978). Physiological alterations in corn Zea mays L. using monoesters from some low weight organics acids. Graduate College ESAHE, Research Report. School Main Library.
- (14) Muñoz, C.S. 1980 (1992). Nutrient uptake and plant physiology enhacement on cotton plants DP90 using dicarboxylic acids polyhidroxilates, NCC. Proceedings Beltwide Cotton Conferences Vol 3: 1360-1363.
- 15 (15) Muñoz, C.S. (1995), Concentrated polyhidroxy Carboxylic Acids-TOG, Enhancer Power Novelty for potassium Nitrate (KNO_3) Nutrient Effivency of Cotton. Proceedings Beltwide Cotton Conferences. Vol 2. 1350-1352.
- 20 (16) Velichkov, D. et al 1989. Effects of some aliphatic dicarboxylic acid esters on soybean Glycine max M. photosynthesis and transpiration. Fiziolna. Rast. Sofia 15: 21-26.
- (17) Sales, A. (1986). Evaluación de productos químicos a base de (Zn) de fabricación nacional para corrección de deficiencias de (Zn) en nogal. Dia del nogalero SARH INIFAP CAEDEL. Mexico.
- 25 (18) Carballo (1993). Efecto de las aplicaciones foliares de calcio sobre la dinámica de maduración de manzana (*Malus domestica* Borkh). Tesis. Facultad de Fruticultura. Uni. Autónoma de Chihuahua. Mexico.
- (19) Herrero, A., (1995). Cooperativa Agrícola Práctica. Ensayo en manzana Ens. n° 0291 y melocotón Ens. n° 0292 utilizando carboxilatos de (Ca) y (K) de PHCA. Lérida. España.
- 30 (20) Karanov, E., Alexieva, V. (1985). Retardation of leaf senescence by some aliphatic di carboxylic acids and their diesters. Acta Univ. Agric. Brno. CSSR 33: 453-456.
- 35 (21) D. Todorov, V. Alexieva, E. Karanov et al. (1992). Effect of certain Dicarboxylic acids monoesters on Growth, Chlorophyl content, Chlorophyllase and Peroxidase activiti and Gas-Exchange of young maize plants. Journal of plant growth regulation 11: 233-238.
- (22) Todorov, D. 1995. Changes in mineral content of young maize plants under the influence of some dicarboxylic acid monoesters. Journal of plant Nutrition, 1995 V. 18 (1) pp 25-34.
- 40 En los años ochenta aparecieron los primeros trabajos serios que indicaban el buen comportamiento de ciertos ácidos mono y dicarboxílicos, con estructura alifática en los procesos de asimilación radicular (5), (6), en especial, cuando dichos ácidos encontraban en el suelo calcio con el que reaccionar o que se desplazaban en forma de carboxilatos de calcio.
- 45 En (1), (5) se determina un sustancial aumento en el incremento de la masa radicular tanto en pesos frescos como en pesos secos, en especial cuando el cultivo se enfrenta a situaciones de salinidad y salinidad por sodio, con el uso de ácidos dicarboxílicos de la familia del ácido glucónico y del glutárico y/o sus correspondientes carboxilatos de calcio. Incluso se constató, en múltiples trabajos (1), (2), (3), (4), un abatimiento en el contenido en sodio de los suelos y una mejora en la estructura y en el lavado de sales
- 50 solubles de los mismos. Este fue el punto de partida de todos los productos comercializados en el mundo como desalinizadores o también llamados "correctores salinos".
- Muñoz A.C., (14) y (15), establece en sus trabajos sobre algodón, que se consiguen substanciales incrementos en la asimilación de nutrientes, tales como N, P, K, Mg, Ca, etc. y en sus correspondientes transportes y acumulación en hoja. Incluso en (15) se establece un mecanismo más efectivo de transporte de los nutrientes desde fuera hacia dentro del tejido foliar (nitrato de potasio) gracias a la presencia de ácidos carboxílicos.
- 55 También Scott en 1993, (5), y anteriormente Stutte, C.A. y T.H. Clark et al., en 1987 y 1992, (6) y (7), pusieron de manifiesto el hecho de que aplicaciones foliares de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular y que se denominan (PHCA), repercuten en los contenidos totales de nutrientes y agua en el vegetal, así como en el incremento neto tanto del peso húmedo como del peso seco de la raíz, del tallo, de
- 60

las hojas y de los frutos de las plantas tratadas. T.H. Clark en (7) pone de manifiesto que el incremento de masa radicular se debe a un aumento de la traslocación basipetal de fotosintatos de las hojas hacia la raíz (metabolismo positivo en la síntesis de ácido málico).

5 Todos estos trabajos fueron completados y confirmados por múltiples investigadores privados e institucionales, en la búsqueda de mejoras en la asimilación de nutrientes y agua vía radicular y en el intento de conseguir y demostrar la mejor traslocación de nutrientes como el N, P, K, y de micronutrientes como Fe, Zn, Mn, etc. cuando éstos se aplican vía radicular o vía foliar al vegetal, aprovechando las grandes propiedades citotrópicas y traslocadoras de los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular. Entre los
10 autores que lo han enunciado y demostrado, se enumeran entre otros los trabajos correspondientes a las citas (5), (6), (7), (14) y (15), englobados todos en un esfuerzo común dirigido a conseguir mejoras en los mecanismos de asimilación y de rendimiento agrícola de los cultivos.

A medida que van apareciendo y publicándose todos los anteriores trabajos, se va poniendo de manifiesto que aquellos resultados se justifican y explican porque la acción de los ácidos carboxílicos incide en
15 mecanismos muy básicos de la bioquímica vegetal. Stutte y Clark en (6) y (7), además de los resultados sobre la asimilación de nutrientes antes indicados, señalan la directa relación entre la aplicación foliar de ácidos carboxílicos y el aumento de la concentración de ácido málico y cítrico en raíces y ácido cítrico en tallos. Esto en si mismo explica y garantiza una mayor asimilación de nutrientes+agua y de mayor
20 transporte acropetal, vía xilema.

Los mismos autores en dichos trabajos (6) y (7), informan de una relación directamente favorable a la transformación de carbohidratos en polioles, en presencia de dichos ácidos carboxílicos. Esto explica y confirma a la vez el sustancial incremento de carbohidratos en frutos y de materiales de pared celular
25 en forma de pectinas y glucoproteínas. "Los polioles son considerados como precursores en la síntesis de elementos de pared celular y del almidón y de los carbohidratos de reserva de frutos y semilla", "sic".

Todo lo anterior demuestra que estos ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular no actúan en los ciclos bioquímicos de los bioestimulantes hormonales exógenos o de sus precursores, si no en los ciclos
30 bioquímicos básicos, como son el pH del apoplasto y del simplasto y en sus consecuencias metabólicas, en, los mecanismos de transporte de membrana, en su capacidad de formar carboxilatos poco ionizados que facilitan el transporte fisiológico de los cationes acompañantes y quizás como esqueletos de carbono para la síntesis de compuestos de reserva de nitrógeno. En definitiva no funcionan como hormonas exógenas. Sólo colaboran con el vegetal conservando o mejorando ciertas condiciones básicas para su actividad
35 bioquímica.

En todos los trabajos mencionados en (5), (6), (7), (14), (15), (17), (18), (19) y posteriores, también se constata y valora mayoritariamente no solo el efecto de los ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular, sino mas bien su uso en forma de carboxilatos, destinados a corregir carencias nutricionales muy
40 específicas como las de calcio y a incrementar la actividad fotosintética con carboxilatos de potasio. Sales, A. 1986 (17), Carballo 1993 (18) y Herrero, A. 1995 (19).

Sin embargo, a pesar de los éxitos agronómicos que todo lo anterior representa, entre los investigadores institucionales y en especial la escuela Rumana de TODOROV, D. et al., se han buscado efectos más
45 consistentes (durante más tiempo), más acumulativos (efectos sobre la producción final) y más decisivos sobre la bioquímica de la planta.

Alexieva, V. Todorov, D. Karanov, E. Georgief, G. et al., en los trabajos (8), (9), (10), (11), (12), (20), (21) y (22) ensayan y describen excelentes y consistentes resultados obtenidos con el uso de distintos
50 monoésteres de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular, buscando unas respuestas más consistentes y prolongadas en el tiempo que las conocidas con los ácidos dicarboxílicos simples.

En dichos trabajos se valoran y examinan los efectos antisenescentes de dichos monoésteres en las plantas tratadas, en los siguientes conceptos:

55 Se observa un fuerte incremento a lo largo del tiempo, en la tasa de clorofila, una sustancial disminución en la actividad de enzimas degradantes como clorofilasa, peroxidasa y proteasas, así como una reducción en el intercambio gaseoso y evapotranspiración de las plantas en los primeros estadios de vida; consiguiéndose en estas fases críticas un uso eficiente del agua (WUE) mucho mayor. Todorov, V.
60 1995, (22), también constata de nuevo que el uso de monoésteres de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular, no sólo incrementan los contenidos totales en hojas y vegetal de nutriente como N.P.K., sino que se acelera el transporte acropetal de dichos nutrientes. También se pone de manifiesto un mejor

metabolismo del nitrógeno (más N total, menos nitratos en hoja y más formas de nitrógeno orgánico de reserva).

Estos resultados han sido confirmados por autores distintos y en otros cultivos Muñoz, C.S. 1978 (13),
 5 Velinchkov, D. 1989 (16), en cuyos trabajos, además de los parámetros anteriores, se constata la prolon-
 gación de un estado de estimulación de la fotosíntesis a lo largo del tiempo, que conlleva un incremento en
 la producción de biomasa, casi siempre asociado a la presencia de potasio formando parte del monoéster
 o formando carboxilatos.

10 Está, pues, constatada la utilidad de estos ácidos alifáticos dicarboxílicos, de sus carboxilatos y de
 sus ésteres a lo largo de una extensa bibliografía que no hemos agotado en la presente exposición. Está
 confirmada y demostrada la beneficiosa actuación en el suelo de los ácidos alifáticos dicarboxílicos de
 bajo peso molecular por su capacidad para movilizar calcio formando carboxilatos y actuar sobre los
 15 equilibrios Na/Ca de los coloides del suelo, corrigiendo las desviaciones a favor del (Na) y facilitando
 la eliminación por lavado del exceso de (Na). Esta misma capacidad de movilización de (Ca) los hace
 un instrumento muy útil para aportar el calcio imprescindible en el entorno radicular (espacio libre de
 Donnan) para garantizar el correcto funcionamiento de las membranas de los pelos y células radiculares
 (efectos de no apantallamiento, bombas de transporte, formación de nuevas membranas, estimulación
 del crecimiento radicular, etc.). Esta capacidad trabaja en beneficio de una mayor asimilación y mejor
 20 transporte de nutrientes y agua, no sólo en situaciones normales sino, y muy especialmente, en situaciones
 de alta salinidad y alta conductividad eléctrica del suelo.

También se ha establecido de forma irrefutable el efecto traslocador que dichos ácidos y sus carboxila-
 tos ejercen tanto en raíces como en los tejidos aéreos y su influencia en los mecanismos de síntesis de otros
 25 ácidos responsables de la asimilación y transporte de nutrientes y agua a las hojas. Esta mejor nutrición
 se complementa inevitablemente con un mayor suministro de fotosintatos a los frutos y, en especial, a las
 raíces mejorando su masa y capacidad de trabajo.

Finalmente se ha demostrado que todas las acciones benéficas, hasta este momento atribuidas a los
 30 ácidos dicarboxílicos puros, están fuertemente incrementadas en algunos de sus monoésteres, con el fuerte
 atractivo que representa su acción antisenescente y promotora de un Uso mas Eficiente del Agua (WUE).

Todos estos antecedentes respaldan la importancia de este paquete de productos en el sector agrícola,
 cuando se manejan parámetros de estimulación no hormonal y no agresiva de los cultivos y de ayuda
 35 edáfica a dichos cultivos en situaciones de estrés salino o de prácticas agrícolas que implican abonados
 intensivos.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención, tal y como se indica en su enunciado, se refiere al uso de ciertas combinaciones
 de ácidos dicarboxílicos, sus monoésteres y sus carboxilatos, en la fabricación de productos agrícolas
 destinados a estimular el metabolismo general de las plantas.

La presente invención se refiere a la asociación en o combinación en forma de productos comerciales
 45 concretos, de ácidos carboxílicos y sus derivados ésteres y carboxilatos, no de forma aleatoria, sino bus-
 cando la suma de los efectos confirmados de cada uno de ellos y las acciones sinérgicas que se inducen al
 ser unos precursores de los otros en forma de cadena bioquímica, en el metabolismo de las plantas.

De forma específica la presente invención está destinada a proteger la originalidad en el uso específico
 50 y concreto de ciertos ácidos carboxílicos, sus ésteres simples y sus carboxilatos, en cantidades acotadas,
 para la elaboración de productos comerciales agrícolas destinados a mejorar el funcionamiento específico
 del metabolismo vegetal, en sus tres grandes aspectos, a saber:

- Desarrollo general, crecimiento de las raíces del vegetal, trabajo de asimilación y transporte acropetal,
 55 responsabilidad del paquete radicular, tanto en condiciones normales como en condiciones de salinidad.
 En este aspecto, el aparato radicular se beneficia, además, de la actuación de dichos compuestos sobre
 los equilibrios edáficos entre las sales y los coloides del suelo.

- Ciertos factores fundamentales del metabolismo básico de la planta que permiten mejorar la res-
 60 puesta masiva de la fotosíntesis y del uso eficiente del agua y, en definitiva, del crecimiento del vegetal y
 el engorde de los frutos, que se conoce como incremento de la biomasa.

- Control bioquímico de algunos de los factores endógenos desencadenantes de la senescencia natural de la planta y de la pérdida prematura de su capacidad de producción.

Por tanto, la presente invención pretende promover el uso inteligente y acotado de las propiedades de cada una de las familias de los productos indicados, esto es, ácidos dicarboxílicos, sus carboxilatos y sus monoésteres, combinándolas de forma que constituyan la base de productos comerciales muy específicos y con un uso concreto, en momentos fenológicos concretos, buscando efectos concretos y benéficos para la rentabilidad de los cultivos.

El acotado de las combinaciones de estas familias de productos, así como la concreción de sus usos proceden de los exhaustivos ensayos que los inventores han desarrollado para confirmar los extremos señalados en la bibliografía, así como las dosis más eficaces en los cultivos estudiados.

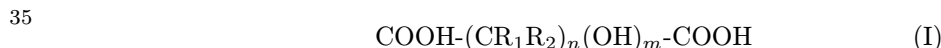
Las combinaciones que se proponen en la presente invención contemplan dos destinos o aplicaciones diferentes: un destino o uso edáfico y un destino o aplicación foliar a todo el vegetal.

Los productos destinados a trabajar en el suelo (uso edáfico) prevén dos acciones concretas, a saber, una acción sobre los equilibrios salinos y movilización del calcio y otra, la estimulación de los mecanismos de asimilación radicales. Una especialización de los productos edáficos, en forma de un subgrupo, serán los empleados en la formulación de soluciones hidropónicas.

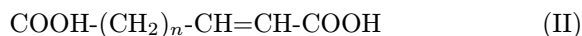
Los productos formulados para aplicación foliar estarán formados por una única base que permita modificaciones específicas según la acción que se planee realizar sobre el vegetal. Esta base aporta su acción antisenescente en todos los formulados y añade los fisionutrientes en forma de carboxilatos específicos según se trate de corregir disfunciones de calcio, de hierro y de otros microelementos, o se planee actuar de forma persistente sobre la fotosíntesis mediante el fisionutriente potasio.

Según la experimentación, previa a la invención, se selecciona la familia de ácidos alifáticos dicarboxílicos que ha presentado respuestas más concluyentes y porcentualmente mejores frente a los testigos de los ensayos. Con esta misma familia se han sintetizado la serie de carboxilatos, monoésteres cuya combinación se reivindica en esta invención.

Se proponen como ácidos alifáticos dicarboxílicos aptos para su uso en los citados formulados, los que responden a la siguiente clasificación estructural y que se refleja en las formulas (I) y (II):



donde R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 puede representar un hidrógeno (H), un metilo ($-\text{CH}_3$) o un metenilo ($=\text{CH}_2$); n puede representar 1, 2, 3 ó 4 carbonos (C); m puede representar 0, 1, 2, 3 ó 4 hidroxilos ($-\text{OH}$) según el valor previo de n ;



donde n puede representar 0, 1, 2, 3 carbonos (C).

Los ácidos alifáticos dicarboxílicos propuestos en las Formulas (I) y (II) son las estructuras que se manejan en la presente invención para formular los distintos carboxilatos que se precisen para los diferentes fines concretos.

Sin embargo, aunque en teoría todas las estructuras propuestas en las Formulas (I) y (II) pueden dar carboxilatos, no todas sus sales poseen idéntica solubilidad, tanto por la estructura más o menos compleja del ácido, como por el tipo de catión acompañante (mono o divalente).

Por ello, se proponen más específicamente, como ácidos alifáticos dicarboxílicos aptos para su uso en la formulación de carboxilatos los que responden a la siguiente clasificación estructural y que se refleja en las formulas (III) y (IV)



donde $e[\text{M}]^{+r}$ representa un catión con carga mono o divalente y donde (e) representa 1 ó 2 equivalentes según el valor de la carga (+r), (1) ó (2), del catión; pudiendo ser el catión $e[\text{M}]^{+r}$ (Ca^{++}), (Mg^{++}), (Fe^{++}), (Mn^{++}), (Zn^{++}), (K^+), (NH_4^+) y pudiendo ser también específicamente mono o diaminas ($\text{R}-\text{NH}_3^+$) alifáticas de cadena lineal de no mas de 3 carbonos y pudiendo representar los restantes símbolos

los significados correspondientes a las opciones (A) y (B) siguientes:

- Opción A: donde R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un hidrógeno (H), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m puede representar 0, 1, 2, 3, 4 hidroxilos (-OH) según el valor previo de n.

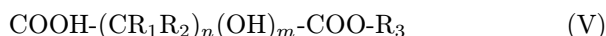
- Opción B: donde R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un único metenilo ($=CH_2$), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C) y m no está presente.



donde $e[M]^{+r}$ representa un catión con carga mono o divalente y donde (e) representa 1 ó 2 equivalentes según el valor de la carga (+r), (1) ó (2), del catión; pudiendo ser el catión $e[M]^{+r}$ (Ca^{++}), (Mg^{++}), (Fe^{++}), (Mn^{++}), (Zn^{++}), (K^+), (NH_4^+) y pudiendo ser también específicamente mono o diaminas ($R-NH_3^+$) alifáticas de cadena lineal de no mas de 3 carbonos.

Para la preparación de los monoésteres que se incluyen en las combinaciones objeto de la presente invención, podrían utilizarse todos los ácidos alifáticos dicarboxílicos cuyas estructuras están descritas en las Fórmulas (I), (II), (III) y (IV), sin embargo los resultados experimentales confirman lo que la esteoquímica predice con respecto a la facilidad de asimilación de unas estructuras sobre otras por parte de las plantas.

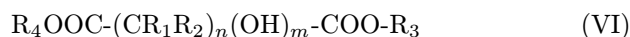
Por este motivo, se proponen, concretamente como ácidos alifáticos dicarboxílicos cuyos monoésteres manifiestan mayor respuesta antisenescente sobre las plantas tratadas, los que responden a la siguiente clasificación estructural y que se refleja en las fórmulas (V) y (VI)



donde los significados de los diferentes símbolos se ajustan a las definiciones correspondientes a las dos opciones siguientes:

- Opción (A): R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un hidrógeno (H), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m puede representar 0, 1, 2, 3, 4 hidroxilos (-OH) según el valor previo de (n), R_3 puede representar un radical metilo ($-CH_3$) o un radical etilo ($-CH_2-CH_3$).

- Opción (B): R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un único metenilo ($=CH_2$), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m no está presente, R_3 puede representar un radical metilo ($-CH_3$) o un radical etilo ($-CH_2-CH_3$).



donde los significados de los diferentes símbolos se ajustan a las definiciones correspondientes a las dos opciones siguientes:

- Opción (A): R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un hidrógeno (H), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m puede representar 0, 1, 2, 3, 4 hidroxilos (-OH) según el valor previo de (n), R_3 puede representar un radical metilo ($-CH_3$) o un radical etilo ($-CH_2-CH_3$), R_4 puede representar (H^+), (Na^+), (K^+) (NH_4^+).

- Opción (B): R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un único metenilo ($=CH_2$), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m no está presente, R_3 puede representar un radical metilo ($-CH_3$) o un radical etilo ($-CH_2-CH_3$), R_4 puede representar (H^+), (Na^+), (K^+) (NH_4^+).

En toda la literatura consultada, las estructuras que se describen como más eficaces, tanto en la opción (A) como en la opción (B), son aquellas que presentan como radical (R_3) un etilo ($-CH_2-CH_3$). Esta misma característica la han constatado los inventores en los ensayos previos. Sin embargo y dado que los dos tipos de radicales enunciados para R_3 tienen un alto grado de respuesta frente a la senescencia y que la solubilidad del éster es distinta con un tipo u otro de radical R_3 , según sea la complejidad del ácido acompañante, se dan situaciones en la práctica en las que ciertos ésteres metílicos de ácidos complejos proporcionan respuestas comparables a los ésteres etílicos de ácidos más sencillos. Por este motivo se incluyen ambos en la presente invención.

Los métodos para la preparación de estos compuestos se describen en los párrafos siguientes:

Método general de síntesis de los carboxilatos

Los ácidos alifáticos dicarboxílicos propuestos como aptos para su uso en la formulación de carboxilatos y que responden a la clasificación estructural reflejada en las fórmulas (III) y (IV) en sus opciones (A) y (B), se preparan en solución acuosa a una concentración apropiada y en cantidades equimolares para reaccionar de forma completa con cantidades preestablecidas de sales de anión débil de los cationes que se pretenda carboxilar, tal como carbonatos, sulfuros o soluciones acuosas de las aminas. Al término de la reacción de desplazamiento que tendrá lugar, la solución obtenida se diluye hasta concentraciones de trabajo, cómodas y estables.

Método general para la síntesis de los monoésteres

Los ácidos alifáticos dicarboxílicos propuestos como aptos para su uso en la formulación de monoésteres y que responden a la clasificación estructural reflejada en las formulas (V) y (VI) en sus opciones (A) y (B), que se pretendan esterificar en forma monomérica, deben neutralizarse parcialmente con un catión fácilmente ionizable, de entre los que se indican en las opciones (A) y (B) de la fórmula (VI), de forma que se proteja uno de los carboxilos presentes.

Mediante un reactivo apropiado de esterificación, de los de uso corriente en la química de síntesis, en presencia de un exceso del alcohol elegido, se consiguen buenos rendimientos de monoésteres con la mayoría de los ácidos dicarboxílicos señalados en las formulas (V) y (VI).

Variando la polaridad del medio de reacción o con la ayuda de disolventes, aprovechando la solubilidad parcial de los monoésteres en agua y medios polares, se separan dichos monoésteres.

Posteriormente se preparan las soluciones acuosas de baja concentración que permita la solubilidad de cada Monoéster.

Los criterios que rigen las combinaciones entre los ácidos alifáticos dicarboxílicos y/o sus carboxilatos y/o sus monoésteres, se guían por los efectos buscados en el suelo y la planta, en relación con los efectos señalados anteriormente para cada producto, en el estado de la técnica, y confirmados por los autores en los ensayos previos.

Para agrupar dichos criterios se sigue la clasificación de las combinaciones a preparar según se ha indicado anteriormente en:

- Productos destinados al suelo y raíces.
- Productos destinados a ser aplicados a la parte aérea o vía foliar.

Para determinar la concentración relativa de cada uno de los componentes presentes en las combinaciones reseñadas, se parte de lo indicado al respecto en la bibliografía presentada y, en la experiencia personal adquirida por los inventores en ensayos con cultivos y condiciones locales.

Criterios para la elaboración de productos destinados al suelo

En estos productos se consideran importantes tres aspectos o campos de actuación, a saber, que se destinen a luchar contra situaciones salinas, salino-sódicas o estructurales, que se destinen a favorecer los procesos de asimilación de nutrientes y que se destinen a trabajar en soluciones hidropónicas.

(A) Que se destinen a luchar contra situaciones salinas salino-sódicas o estructurales del suelo

La combinación que se establece para este uso está formada por ácidos alifáticos dicarboxílicos con la estructura definida en las formulas (I) y (II) y por carboxilatos de calcio según las estructuras definidas por las formulas (III) y (IV), preparados según la técnica anteriormente descrita, en el siguiente marco porcentual de masas molares:

- Ácidos alifáticos dicarboxílicos de fórmulas (I) y (II): 90 % - 50 % en moles
- Carboxilatos de calcio de fórmulas (III) y (IV): 10 % - 50 % en moles

Esta proporción varía con la disponibilidad de calcio en suelo y según se estén tratando problemas

eminentemente salinos, salino-sódicos o simplemente de estructura de suelo.

Las dosis de uso frente a problemas concretos del suelo se calculan mediante los Parámetros de Porcentaje de Sodio Intercambiable (P.I.S.) del suelo, la Capacidad de Intercambio Catiónico (C.I.C.) y a través de la siguiente fórmula:

$$\text{Moles/ha} = \frac{(\text{P.S.I.suelo}-\text{P.S.I.óptimo})\text{C.I.C}*0,3}{0,83}$$

Los moles calculados mediante esta formula se entienden como moles totales (M) de la combinación elegida, sin que se superen en ningún caso los 200 moles totales (M)/ha/cultivo.

(B) *Que se destinen a favorecer los procesos de asimilación de nutrientes del suelo*

La combinación que se establece para este uso está formada por ácidos alifáticos dicarboxílicos con la estructura definida en las formulas (I) y (II), por carboxilatos de calcio según las estructuras definidas por las formulas (III) y (IV) y por monoésteres con la estructura definida en las formulas (V) y (VI), preparados según las técnicas anteriormente descritas para carboxilatos y monoésteres; en el siguiente marco porcentual de masas molares.

- Ácidos alifáticos dicarboxílicos de formulas (I) y (II): 25 % - 70 % en moles
- Carboxilatos de calcio de formulas (III) y (IV): 75 % - 20 % en moles
- Monoésteres de formulas (V) y (VI): 0 % - 10 % en moles.

La proporción variará según la textura del suelo, la intensidad de la nutrición y lo intensivo de las condiciones del cultivo (invernaderos, cultivos forzados, alta frecuencia de riegos, etc.), asegurando en estos últimos la colaboración máxima de los monoésteres.

Para su aplicación en campo se establece un abanico de dosis que abarca desde 30 a 100 milimoles (mM)/m³ de agua de riego, entendiéndose como milimoles (mM) totales de la combinación elegida. Este abanico se establece específicamente para poder abarcar todas las posibles tasas y frecuencias de riego que normalmente se establecen en los programas de riego, sin que se sobrepasen nunca las dosis máximas de 200 moles (M) totales/ha/cultivo.

(C) *Que específicamente se destinen a potenciar la asimilación de nutrientes dentro de soluciones hidropónicas*

La combinación que se establece para este uso está formada por ácidos alifáticos dicarboxílicos con la estructura definida en las formulas (I) y (II), por carboxilatos de hierro, cinc o magnesio según las estructuras definidas por las formulas (III) y (IV) y por monoésteres con la estructura definida en las formulas (V) y (VI), preparados según las técnicas anteriormente descritas para carboxilatos y monoésteres; en el siguiente marco porcentual de masas molares;

- Ácidos alifáticos dicarboxílicos de formulas (I) y (II): 90 % - 70 % en moles
- Carboxilatos de calcio de formulas (III) y (IV): - 20 % en moles
- Monoésteres de fórmulas (V) y (VI): 5 % 10 % en moles.

La proporción variará según capacidad de retención del soporte hidropónico y del interés que represente para el cultivo una acidificación orgánica frente a la tradicional acidificación inorgánica del medio.

Para su aplicación en la preparación de las soluciones de trabajo en equipos de hidroponía se establece un abanico de dosis que abarca desde 50 a 100 moles (M)/ha/ cultivo, entendiéndose en moles totales de la combinación elegida. Este abanico se establece específicamente para poder abarcar la mayor parte de la duración de los cultivos y los variables consumos totales de solución nutritiva, sin que se sobrepasen nunca las dosis máximas de 0,1 milimoles (mM)/litro de solución nutritiva, ni los 200 moles totales/ha/cultivo.

Criterios para la elaboración de productos de uso en la parte aérea del vegetal también denominados de uso foliar

Este apartado engloba el conjunto de combinaciones y de usos más amplio de todos. Por un lado, en todos ellos, se aprovecha el efecto antisenescente de los monoésteres los cuales se acompañan, cuando es preciso de carboxilatos concretos de hierro, magnesio, manganeso o cinc destinados a favorecer la asimilación y la corrección de carencias de microelementos.

Cuando el carboxilato acompañante es de calcio, se busca corregir disfunciones en el manejo del calcio en la fisiología del vegetal en orden a obtener una mayor estabilidad estructural de los tejidos, una mayor síntesis de elementos de pared celular, mejor aprovechamiento del agua o más baja transpiración, más calidad de los frutos y plantas en post-cosecha.

Si el carboxilato acompañante es de potasio, se busca estimular la fotosíntesis, la producción de biomasa final en la planta y estimular de forma positiva la síntesis de ácidos orgánicos endógenos, principalmente málico y cítrico. Cuando además de carboxilatos de potasio están presentes los amónicos y las aminas, tal como se indica en la formula (III), se pretende apoyar el metabolismo del nitrógeno, buscando formas de nitrógeno de reserva que sean altamente móviles y responsables de la génesis de aminoácidos y proteínas.

La combinación que se establece para este uso foliar esta formada por ácidos alifáticos dicarboxílicos con la estructura definida en las formulas (I) y (II), por los carboxilatos de los cationes especificados en las opciones (A) y (B) de las estructuras definidas por las formulas (III) y (IV) y por monoésteres con la estructura definida en las formulas (V) y (VI), preparados los dos últimos, según las técnicas anteriormente descritas para carboxilatos y monoésteres; en el siguiente marco porcentual de masas molares.

- Ácidos alifáticos dicarboxílicos de formulas (I) y (II): 30 % - 60 % en moles

- Carboxilatos en general de formulas (III) y (IV): 50 % - 20 % en moles

- Monoésteres de formulas (V) y (VI): 10 % - 20 % en moles.

Para su aplicación en campo se establece un abanico de dosis que abarca desde 0,5 a 10 milimoles (mM)/litro de caldo de aplicación, entendiéndose como milimoles (mM) totales de la combinación elegida. Este abanico se establece específicamente para poder abarcar todas las posibles combinaciones de mayor, a menor contenido de monoésteres, los cuales no deben sobrepasar en ningún caso valores de 5 (mM)/litro de caldo/tratamiento.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una representación gráfica del efecto sobre la aparición de tejidos reproductivos, correspondiente a los estudios mostrados en el Ejemplo 1.

La Figura 2 es una representación gráfica del efecto de los tratamientos sobre la fijación de biomasa radicular y aérea, correspondiente a los estudios mostrados en el Ejemplo 1.

La Figura 3 es una representación gráfica del efecto de los tratamientos sobre la asimilación radicular de macronutrientes, correspondiente a los estudios mostrados en el Ejemplo 1.

La Figura 4 es una representación gráfica del estudio de la actividad enzimática peroxidasa tras los tratamientos indicados en el Ejemplo 2.

La Figura 5 es una representación gráfica del estudio de la actividad proteasa tras los tratamientos indicados en el Ejemplo 2.

La Figura 6 es una representación gráfica del estudio de la actividad clorofilasa tras los tratamientos indicados en el Ejemplo 2.

La Figura 7 es una representación gráfica del estudio de la actividad fenilalanina-amonioliasa tras los tratamientos indicados en el Ejemplo 3.

Las Figuras 8 y 9 son una representación gráfica correspondiente a la identificación de los azúcares

de pared celular vegetal tras los tratamientos indicados en el Ejemplo 3, refiriéndose la Figura 8 a los azúcares celulósicos y la Figura 9 a los azúcares no celulósicos.

Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos concretos, no limitativos en modo alguno de su alcance.

Ejemplo 1

Se preparó una combinación destinada a estimular el trabajo de la raíz en la asimilación de nutrientes y agua del suelo.

Concretamente, se reunieron en la formulación 91,8 moles de ácidos dicarboxílicos de fórmula (I) en la proporción de 50 % de moles de ácido pentanodioico, 25 % de ácido hidroxibutanodioico y 25 % de ácido butanodioico; que se disuelven en el agua precisa para obtener aproximadamente una solución de 50 moles totales en 100 litros totales.

Se hace reaccionar esta mezcla de ácidos dicarboxílicos con 23 moles de carbonato de calcio hasta la total formación de los correspondientes 23 moles de carboxilatos de calcio de fórmula (III).

Finalmente se agregan 8,2 moles de un monoéster etílico de un ácido de fórmula (VI) específicamente del ácido hexanodioico sintetizado previamente, según el procedimiento anteriormente descrito.

Se enrasa la solución con agua hasta la concentración aproximada de 50 moles totales en 100 litros, que será la solución final de trabajo en el campo.

Se diseñaron ensayos de campo con este producto en cultivos hortícolas, considerando parámetros de incrementos de masa radicular, masa vegetal aérea y acumulación total de nutrientes en raíz, con resultados muy satisfactorios frente a testigos (controles) con iguales tratamientos nutritivos y de riegos, como se refleja en los siguientes resultados:

Experiencia N° 1

Se ha estudiado el desarrollo radicular, el peso foliar, la floración, el cuaje, el desarrollo de los folíolos y la nutrición del vegetal en plantas de tomate bajo cultivo hidropónico.

El producto se ha incorporado al sistema de fertirrigación junto con la solución de riego.

La dosificación ha sido de 5 l/ha y semana.

En la Figura 1 se representa el efecto sobre la aparición de tejidos reproductivos.

En la Figura 2 se representa el efecto de los tratamientos sobre la fijación de biomasa radicular aérea.

En la Figura 3 se representa el efecto de los tratamientos sobre la asimilación radicular de macronutrientes.

Ejemplo 2

Se preparó una combinación destinada a estimular el trabajo de la hoja en lo relacionado a la síntesis de biomasa y el control de los procesos de senescencia de la planta.

Concretamente se reunieron en la formulación 90 moles de ácidos dicarboxílicos según la fórmula (I) en la proporción de 50 % de moles de ácido hidroxibutanodioico y 50 % moles de ácido butanodioico; que se disolvieron en el agua precisa para obtener aproximadamente una solución de 50 moles totales en 100 litros totales.

Se hizo reaccionar esta mezcla de ácidos dicarboxílicos con 30 moles de hidróxido de potasio, hasta la total formación de los correspondientes 30 moles de los carboxilatos.

Finalmente se agregaron 10 moles de un monoéster etílico de un ácido de fórmula (VI) específicamente

ES 2 179 730 A1

del ácido hexanodioico sintetizado previamente, según el procedimiento anteriormente descrito.

Se enrasó la solución con agua hasta la concentración aproximada de 50 moles totales en 100 litros, que será la solución final de trabajo en el campo.

Se diseñaron ensayos de campo con este producto en cultivos hortícolas, considerando parámetros de incrementos de producción de biomasa vegetal e incremento de actividad fotosintética, así como la disminución de la actividad de enzimas senescentes como son proteasas clorofilasas y peroxidasas, con resultados muy satisfactorios frente a testigos con iguales tratamientos nutritivos y de riegos, como se refleja en los siguientes resultados:

Experiencia N° 2

Se estudió el efecto sobre el intercambio gaseoso y la fotosíntesis de los tratamientos foliares con los productos de formulación indicada en el ejemplo 2 anterior.

El instrumento utilizado para realizar las mediciones fue un detector de infrarrojos modelo LCA-4.

Se hicieron tratamientos foliares en cuatro dosis diferentes: 1, 2, 3 y 4 l/ha, cada 15 días después del trasplante.

En la siguiente Tabla 1 se muestran las medidas de los parámetros fotosintéticos antes de aplicar ningún tratamiento, esto es, al inicio de la experiencia.

TABLA 1

Dosis	CO ₂ diferencial $\mu\text{mol.mol}^{-1}$	Tasa fotosintética $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Tasa transpiración $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Urea $\mu\text{mol.mol}^{-1}$
1	45,9±5,2	28,6±3,3	3,8±0,5	7,5±1,0
2	40,4±4,7	25,1±2,9	3,0±0,9	8,3±2,0
3	34,0±7,4	21,2±3,9	2,5±0,5	8,6±0,6
4	34,1±7,0	21,1±4,8	2,2±1,0	9,6±1,0
control	43,7±3,3	27,1±2,1	4,3±0,7	6,3±0,7

En la siguiente Tabla 2 se muestran las medidas de los parámetros fotosintéticos antes del tratamiento de la flor.

TABLA 2

Dosis	CO ₂ diferencial $\mu\text{mol.mol}^{-1}$	Tasa fotosintética $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Tasa transpiración $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Urea $\mu\text{mol.mol}^{-1}$
1	11,1±3,0	6,9±0,8	1,02±0,2	6,8±1,2
2	11,5±2,0	7,1±2,0	1,1±0,4	6,2±1,0
3	10,5±1,7	6,5±0,9	0,9±0,3	7,5±0,9
4	11,2±2,0	7,0±1,0	1,2±0,5	5,8±0,8
control	10,8±1,4	6,7±0,9	2,7±0,1	2,5±0,5

En la Tabla 3 se muestran las medidas de los parámetros fotosintéticos antes del tratamiento de los frutos.

TABLA 3

Dosis	CO ₂ diferencial $\mu\text{mol.mol}^{-1}$	Tasa fotosintética $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Tasa transpiración $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Urea $\mu\text{mol.mol}^{-1}$
1	8,4 \pm 1,0	1,3 \pm 1,2	1,5 \pm 0,6	3,4 \pm 0,3
2	7,2 \pm 0,5	4,5 \pm 0,6	1,7 \pm 0,4	2,6 \pm 1,0
3	8,1 \pm 0,9	3,9 \pm 0,7	1,7 \pm 0,4	2,3 \pm 0,8
4	5,4 \pm 0,2	3,4 \pm 0,2	2,3 \pm 0,1	1,4 \pm 0,1
control	6,3 \pm 1,0	3,3 \pm 0,1	4,0 \pm 0,5	0,8 \pm 0,1

En la Tabla 4 se muestran las medidas de los parámetros fotosintéticos al final de la experiencia.

TABLA 4

Dosis	CO ₂ diferencial $\mu\text{mol.mol}^{-1}$	Tasa fotosintética $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Tasa transpiración $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Urea $\mu\text{mol.mol}^{-1}$
1				
2	7,1 \pm 0,2	4,5 \pm 0,1	5,2 \pm 0,9	0,8 \pm 0,3
3	10,4 \pm 2,1	6,5 \pm 0,9	5,5 \pm 0,3	1,2 \pm 0,4
4	11,5 \pm 2,0	7,2 \pm 1,0	4,7 \pm 1,0	1,5 \pm 0,2
control	6,7 \pm 2,1	4,2 \pm 0,5	3,0 \pm 0,8	1,4 \pm 0,5

Experiencia N° 3

Se estudió el efecto de la aplicación de productos foliares preparados con la formulación citada anteriormente sobre el cultivo de tomate, más concretamente se estudió el efecto sobre las principales enzimas implicadas en procesos de senescencia.

La Figura 4 muestra el estudio de la actividad enzimática peroxidasa tras los citados tratamientos.

La Figura 5 muestra el estudio de la actividad proteasa tras los citados tratamientos.

La Figura 6 muestra el estudio de la actividad clorofilasa tras los citados tratamientos.

Ejemplo 3

Se preparó una combinación destinada a estimular la formación y acumulación de carbohidratos y componentes de pared como manifestación de una mejor formación y construcción de los tejidos vegetales en crecimiento.

Concretamente se reunieron en la formulación 90 moles de ácidos dicarboxílicos según la formula (I) en la proporción de 50 % de moles de ácido hidroxibutanodioico y 50 % de ácido butanodioico; que se

disolvieron en el agua precisa para obtener aproximadamente una solución de 50 moles totales en 100 litros totales.

Se hizo reaccionar esta mezcla de ácidos dicarboxílicos con 20 moles de carbonato de calcio, hasta la total formación de los correspondientes 20 moles de carboxilatos. A continuación se añadieron 0,05 moles de ácido bórico.

Finalmente se agregaron 10 moles de un monoéster etílico de un ácido de fórmula (VI), específicamente del ácido hexanodioico sintetizado previamente, según el procedimiento anteriormente descrito.

Se enrasó la solución con agua hasta la concentración aproximada de 50 moles totales en 100 litros, que será la solución final de trabajo en el campo.

Se diseñaron ensayos de campo con este producto en cultivos hortícolas, considerando parámetros de incrementos de carbohidratos de pared y fenoles totales y específicos de pared, en los tejidos en formación, con resultados muy satisfactorios frente a testigos con iguales tratamientos nutritivos y de riegos, como se refleja en los resultados mostrados más adelante.

Los tratamientos foliares en plantas de tomate se llevaron a cabo cada 15 días desde su trasplante hasta el final del cultivo.

Experiencia N° 4

Se emplearon tres dosis correspondientes a 2, 3 y 4 l/ha y se estudió el efecto de los tratamientos foliares sobre la ruta del ácido shikímico (también descrito shiquímico).

La Figura 7 es una representación del estudio de la actividad fenilalanina-amonioliasa tras los citados tratamientos.

También se efectuó una cuantificación de compuestos fenólicos en hoja tras los citados tratamientos.

Los compuestos fenólicos cuantificados fueron los siguientes: ácido clorogénico, ácido ferúlico, cafeico, sinápico y la fitoalexina quercetina. Para ello se utilizó la técnica de cromatografía HPLC.

En la siguiente Tabla 5 se muestran los fenoles de pared celular de hoja, las unidades se expresan en μg fenol/mg material vegetal $\times 10^{-2}$.

TABLA 5

Dosis de tratamiento		Acidos fenólicos	Flavonoides (fitoalexinas)
	Control	8,31	0,054
	2	19,99	0,085
	3	3,01	0,175
	4	6,33	0,155

En la siguiente Tabla 6 se muestran los fenoles solubles cuantificados en hoja. Los resultados se expresan en: μg fenol/ mg material vegetal $\times 10^2$. El signo (-) representa trazas de compuestos fenólicos inferiores al 1 0/00 del resto de valores cuantificados.

TABLA 6

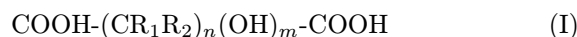
Dosis de tratamiento		Acidos fenólicos	Acido clorogénico	Flavonoides (fitoalexinas)
	Control	0,29	0,19	7,01
	2	5,1	2,56	14,55
	3	-	-	4,61
	4	4,25		6,31

También se evaluó el efecto de los tratamientos con el producto de la formulación del Ejemplo 3 sobre los azúcares de la pared celular de plantas de tomate. En la Figura 8 se hace una representación gráfica de los azúcares celulósicos y en la Figura 9 de los azúcares no celulósicos.

REIVINDICACIONES

1. Uso de combinaciones de ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular, de sus monoésteres y de sus carboxilatos, para la elaboración de productos agrícolas comerciales destinados a estimular el metabolismo general de las plantas.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los ácidos utilizados en dichas combinaciones con sus carboxilatos y monoésteres corresponden a la clasificación estructural que se refleja en las siguientes formulas (I) y (II):



donde R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 puede representar un hidrógeno (H), un metilo ($-\text{CH}_3$) o un metenilo ($=\text{CH}_2$); n puede representar 1, 2, 3 ó 4 carbonos (C); m puede representar 0, 1, 2, 3 ó 4 hidroxilos ($-\text{OH}$) según el valor previo de n; y



donde n puede representar 0, 1, 2, 3 carbonos (C).

3. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los ácidos utilizados en dichas combinaciones con sus carboxilatos y monoésteres corresponden a la clasificación estructural que se refleja en las siguientes formulas (III) y (IV):



donde $\text{e}[\text{M}]^{+r}$ representa un catión con carga mono o divalente y donde (e) representa 1 ó 2 equivalentes según el valor de la carga (+r) (1) ó (2), del catión; pudiendo ser el catión $\text{e}[\text{M}]^{+r}$ (Ca^{++}), (Mg^{++}), (Fe^{++}), (Mn^{++}), (Zn^{++}), (K^+), (NH_4^+) y pudiendo ser también específicamente mono o diaminas ($\text{R}-\text{NH}_3^+$) alifáticas de cadena lineal de no mas de 3 carbonos y pudiendo representar los restantes símbolos los significados correspondientes a las opciones (A) y (B) siguientes:

- opción A: donde R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un hidrógeno (H), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m puede representar 0, 1, 2, 3, 4 hidroxilos ($-\text{OH}$) según el valor previo de n;

- opción B: donde R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un único metenilo ($=\text{CH}_2$), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C) y m no está presente;

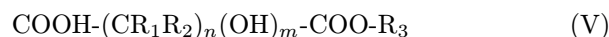


donde $\text{e}[\text{M}]^{+r}$ representa un catión con carga mono o divalente y donde (e) representa 1 ó 2 equivalentes según el valor de la carga (+r) (1) ó (2), del catión; pudiendo ser el catión $\text{e}[\text{M}]^{+r}$ (Ca^{++}), (Mg^{++}), (Fe^{++}), (Mn^{++}), (Zn^{++}) (K^+), (NH_4^+) y pudiendo ser también específicamente mono o diaminas ($\text{R}-\text{NH}_3^+$) alifáticas de cadena lineal de no mas de 3 carbonos y pudiendo representar los restantes símbolos los significados correspondientes a las opciones (A) y (B) siguientes:

- opción A: donde R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un hidrógeno (H), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m puede representar 0, 1, 2, 3, 4 hidroxilos ($-\text{OH}$) según el valor previo de n;

- opción B: donde R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un único metenilo ($=\text{CH}_2$), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C) y m no está presente.

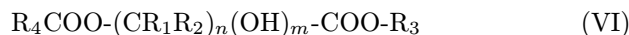
4. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los ácidos utilizados en dichas combinaciones con sus carboxilatos y monoésteres corresponden a la clasificación estructural que se refleja en las siguientes formulas (V) y (VI):



donde los significados de los diferentes símbolos se ajustan a las definiciones correspondientes a las dos opciones siguientes:

- opción (A): R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un hidrógeno (H), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m puede representar 0, 1, 2, 3, 4 hidroxilos (-OH) según el valor previo de (n), R_3 puede representar un radical metilo (-CH₃) o un radical etilo (-CH₂-CH₃).

5 - opción (B): R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un único metenilo (=CH₂), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m no está presente, R_3 puede representar un radical metilo (-CH₃) o un radical etilo (-CH₂-CH₃);



10 donde los significados de los diferentes símbolos se ajustan a las definiciones correspondientes a las dos opciones siguientes:

- opción (A): R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un hidrógeno (H), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m puede representar 0, 1, 2, 3, 4 hidroxilos (-OH) según el valor previo de (n), R_3 puede representar un radical metilo (-CH₃) o un radical etilo (-CH₂-CH₃), R_4 puede representar (H⁺), (Na⁺), (K⁺) (NH₄⁺);

20 - opción (B): R_1 representa un hidrógeno (H), R_2 representa un único metenilo (=CH₂), n puede representar 1, 2, 3, 4 carbonos (C), m no está presente, R_3 puede representar un radical metilo (-CH₃) o un radical etilo (-CH₂-CH₃), R_4 puede representar (H⁺), (Na⁺), (K⁺), (NH₄⁺).

25 5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, **caracterizado** porque dichas combinaciones están destinadas a la elaboración de productos para uso agrícola destinados a ser aplicados al suelo.

6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, **caracterizado** porque dichas combinaciones están destinadas a la elaboración de productos para uso agrícola destinados a ser aplicados a la parte aérea de la planta.

30 7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, **caracterizado** porque dichas combinaciones están destinadas a la elaboración de productos agrícolas que ejercen su acción sobre el suelo, su composición y su estructura.

35 8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, **caracterizado** porque dichas combinaciones están destinadas a la elaboración de productos agrícolas que ejercen su acción sobre los mecanismos de asimilación radicular.

40 9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, **caracterizado** porque dichas combinaciones están destinadas a la elaboración de productos agrícolas que ejercen su acción en tratamientos de hidroponía.

10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque dichas combinaciones tienen la siguiente composición expresada en porcentaje de moles:

45 - Ácidos alifáticos dicarboxílicos de formulas (I) y (II): 90 % - 50 % en moles,

- Carboxilatos de calcio de formulas (III) y (IV): 10 % - 50 % en moles.

50 11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque dichas combinaciones tienen la siguiente composición expresada en porcentaje de moles:

- Ácidos alifáticos dicarboxílicos de formulas (I) y (II): 25 % - 70 % en moles

55 - Carboxilatos de calcio de fórmulas (III) y (IV) 75 % - 20 % en moles,

- Monoésteres de formulas (V) y (VI): 0 % - 10 % en moles.

60 12. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque dichas combinaciones tienen la siguiente composición expresada en porcentaje de moles:

- Ácidos alifáticos dicarboxílicos de formulas (I) y (II): 90 % - 70 % en moles,

ES 2 179 730 A1

- Carboxilatos de calcio de formulas (III) y (IV): 5 % - 20 % en moles

- Monoésteres de formulas (V) y (VI): 5 % - 10 % en moles.

5 13. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque dichas combinaciones tienen la siguiente composición expresada en porcentaje de moles:

- Acidos alifáticos dicarboxílicos de formulas (I) y (II): 30 % - 60 % en moles,

10 - Carboxilatos de formulas (III) y (IV): 50 % - 20 % en moles

- Monoésteres de formulas (V) y (VI): 10 % - 20 % en moles.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

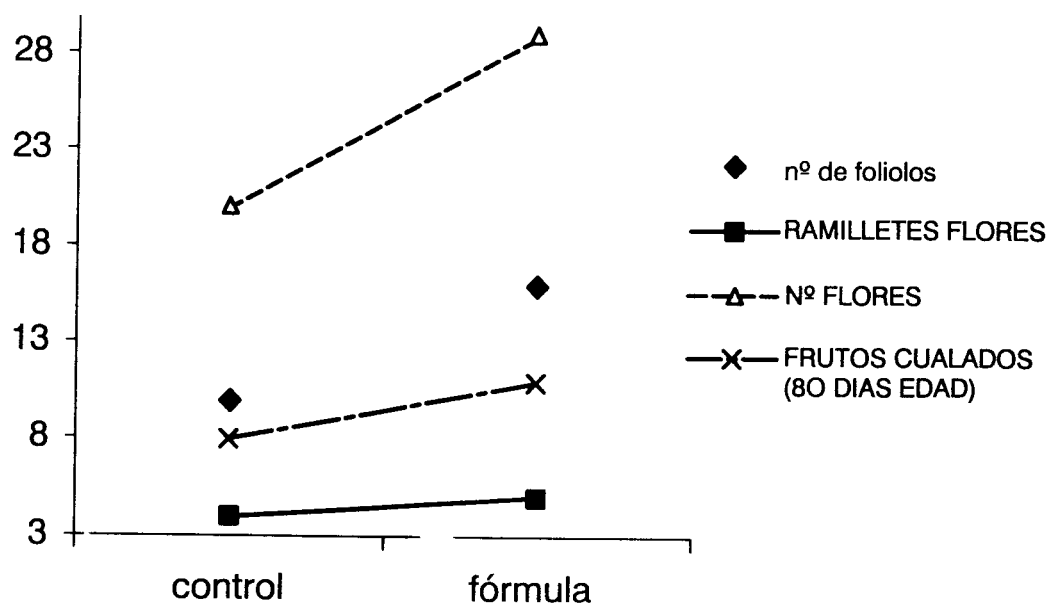


FIG.1

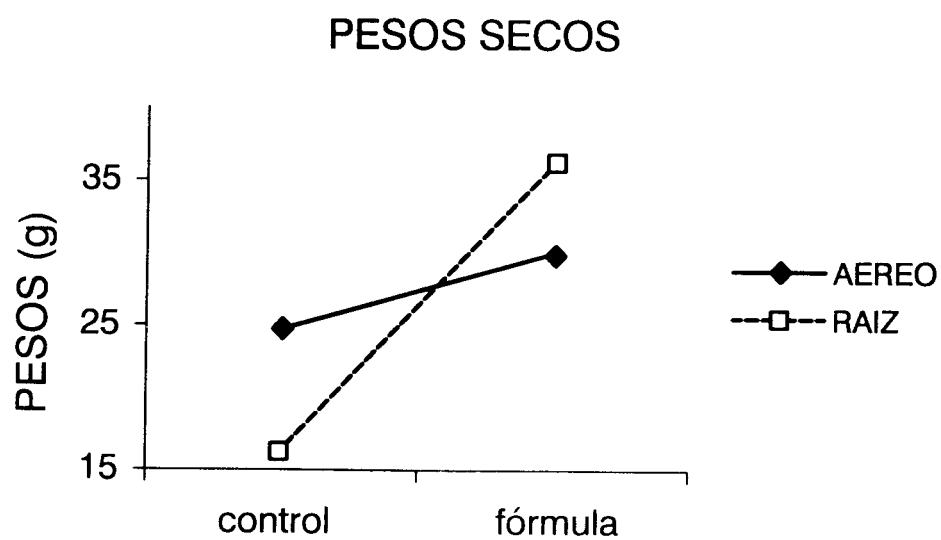


FIG.2

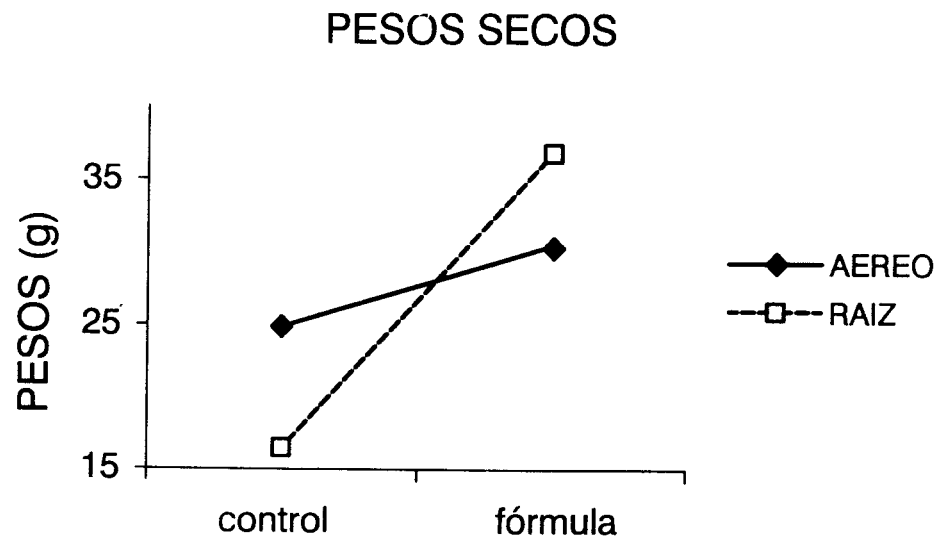


FIG.3

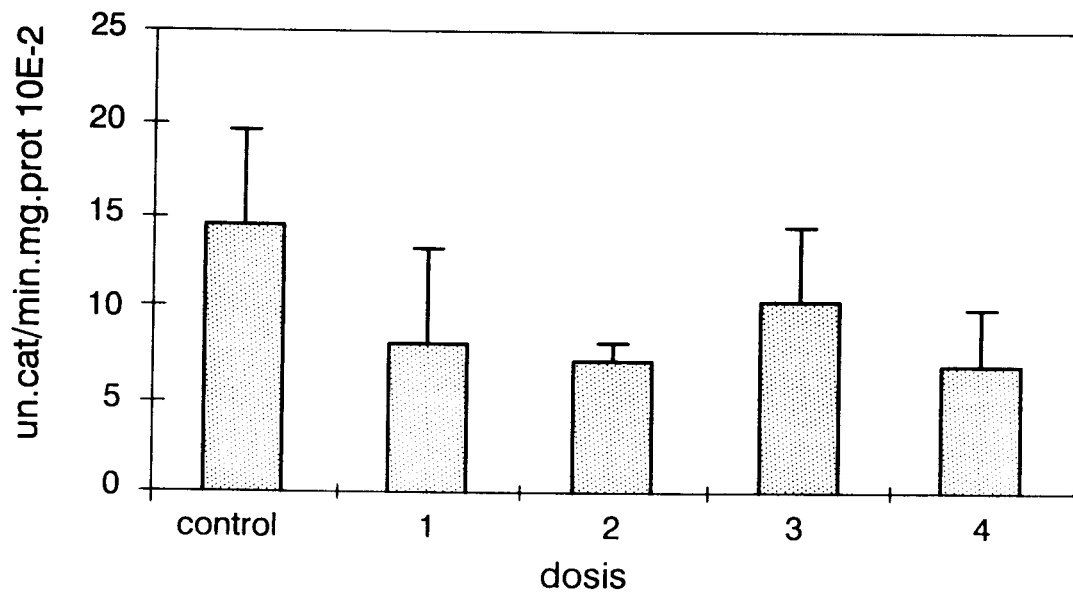


FIG.4

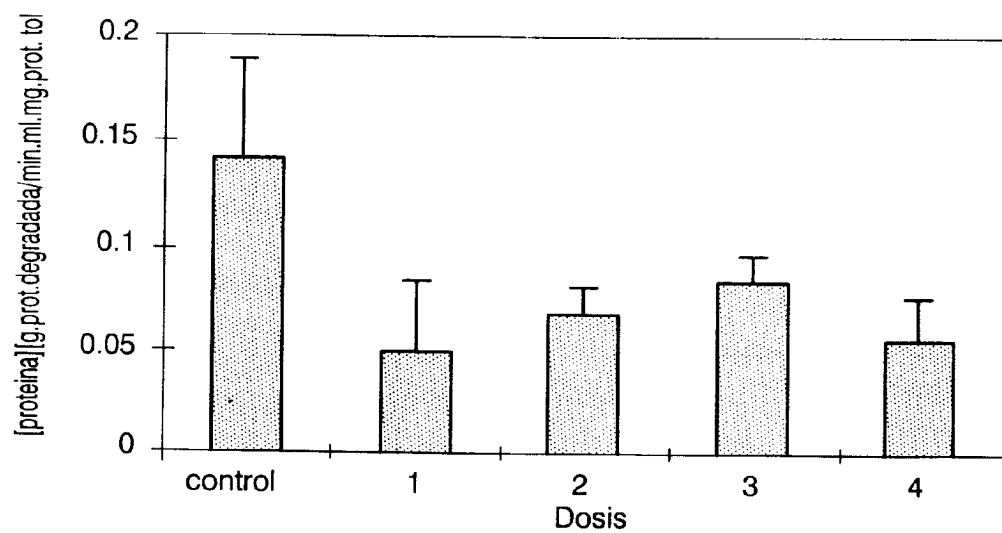


FIG.5

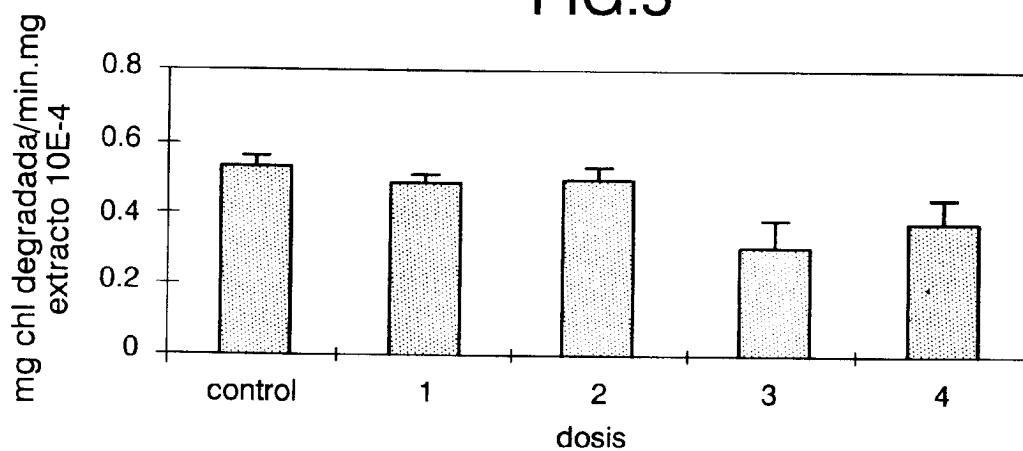


FIG.6

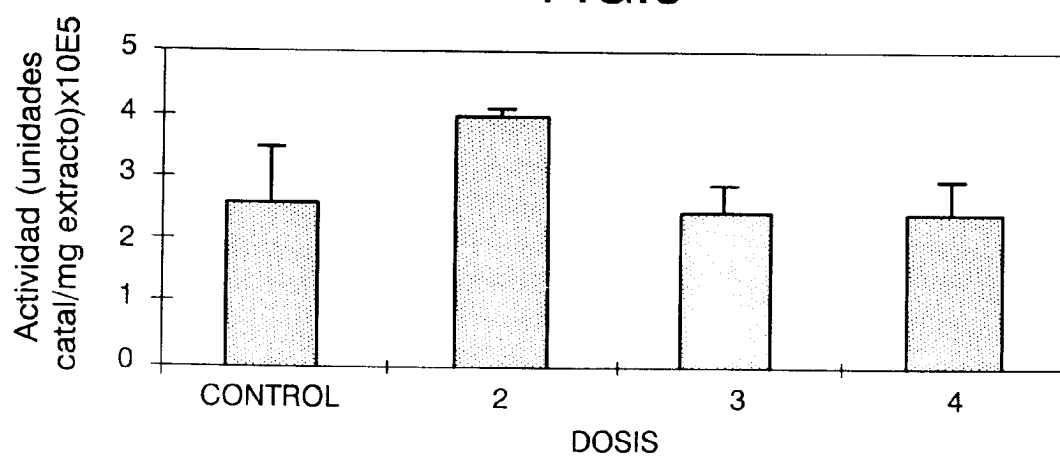


FIG.7

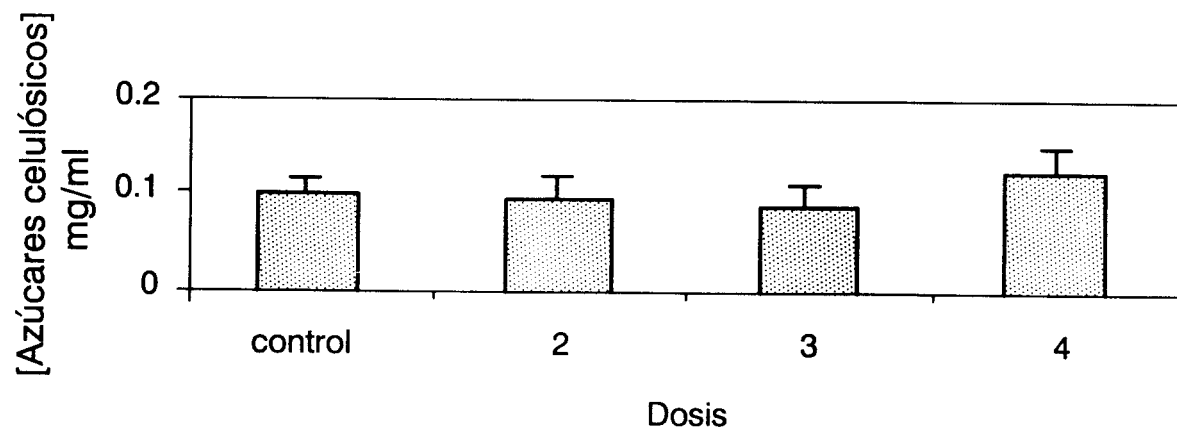


FIG.8

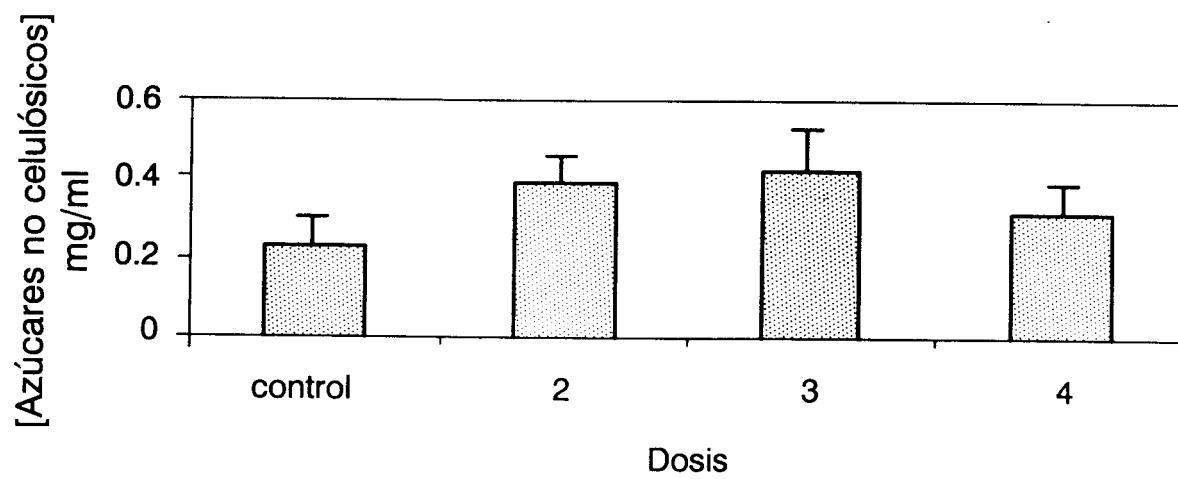


FIG.9



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 179 730
⑫ N.º solicitud: 200000881
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 06.04.2000
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: A01N 37/02, 37/06, C07C 55/02, 57/13

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 5389598 A (HOWARD C. BERK; JAMES W. KASSEBAUM) 14.02.1995, columna 1, líneas 5-18,34-38; columna 3, líneas 4-7; columna 6, líneas 3-17,39-46.	1,2,5,6,9
Y	GB 2291641 A (LAMBSON LIMITED) 31.01.1996, página 1, líneas 23-36; página 2, líneas 12-17; página 3, líneas 14-19.	1,2,5,6,9
A	EP 0414572 A (SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD.) 27.02.1991, página 3; página 15, líneas 1-4; reivindicaciones 1,7.	1
A	GB 1313130 A (RIKAGAKU KENKYUSHO) 11.04.1973, página 1; página 10, líneas 27-31.	1,10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe 05.12.2002	Examinador A. Colomer Nieves	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------