



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-011727- -00000-0000

Fecha: 2008-02-06 17:42:42 Dep. 2020 NUECREACIONE

Tra. 11 PATENTLIYII Eve: 379 FASENACIONALII

Act. 411 PRESENTACIÓN Folios. 95

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

12. Feb 2008

SOLICITUD DE:

- 1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☐ Capítulo I.

☒ Capítulo II.

2

SOLICITANTE

(71)

Nombre: ADELAIDE RESEARCH AND INNOVATION PTY LTD. y COMMOWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION

sociedades constituidas y existentes bajo las leyes de Australia.

Dirección: Level 7,
115 Grenfell Street,
Adelaide,
South Australia 5000,
Australia

y

Limestone Avenue,
Campbell,
Australian Capital Territory 2612,
Australia

Domicilio: Adelaide,
South Australia,
Australia

y

Campbell,
Australian Capital Territory,
Australia

Respectivamente

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE

O APODERADO

Nombre: EMILIO FERRERO

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: clientes@cavelier.com

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)

(72)

1. Mike McLAUGHLIN
14 Medway Street,
Fullarton,
South Australia 5063,
Australia
3. Enzo LOMBI
8 Solway Crescent,
Encounter Bay,
South Australia 5211,
Australia

2. Samuel STACEY
20 Elmgrove Street,
Aberfoyle Park,
South Australia 5159,
Australia

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/AU2006/000951Fecha: 11 de julio de 2006Publicación Internacional No. WO 2007/006078 A1Fecha: 18 de enero de 2007

6

Título (54)**AGENTE QUELANTE PARA FERTILIZADORES DE MICRONUTRIENTES**

7

Clasificación Internacional (51) C05G 003/000

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

AU

(32) Fecha

12 de julio de 2005

(31) Número de Solicitud

2005903682

9

Comprobante de pago No.: 08-9,458**Fecha:** 4 de febrero de 2008

10

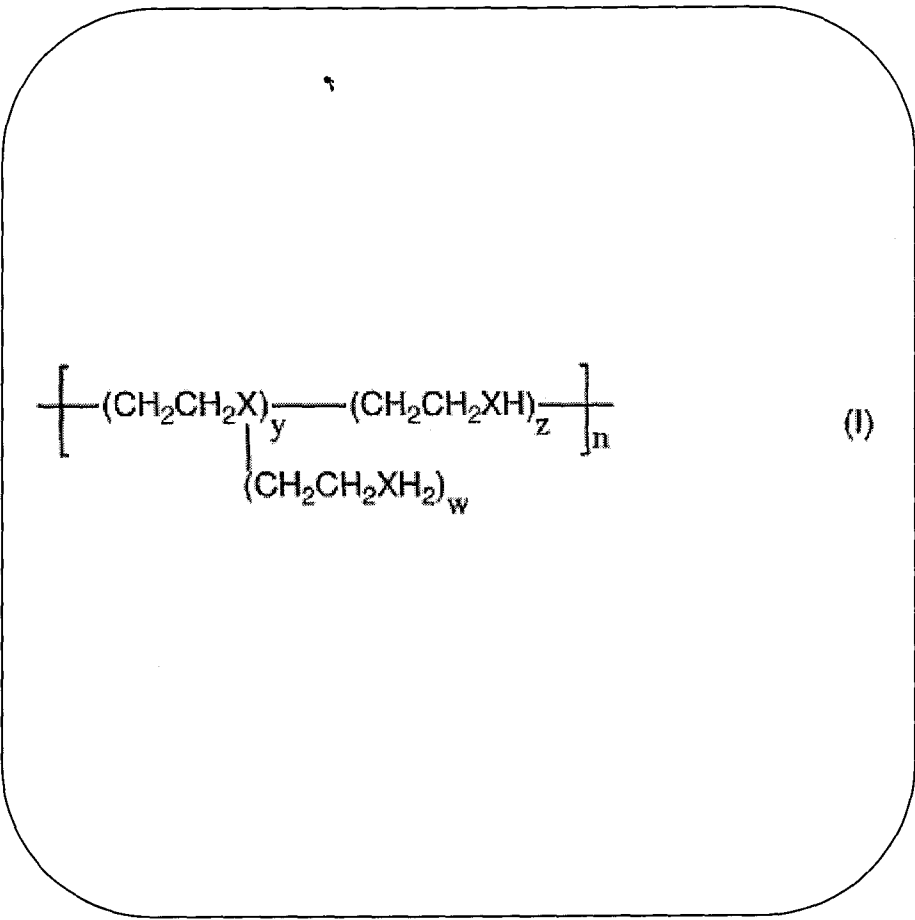
Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.oo.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

3
3

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

168 JGG

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/006078 A1

Descripción:

Páginas 16 en el idioma original

Páginas 22 en español

Reivindicaciones: Número (s) 28

Figuras: Número (s) 7

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.

4. ☒ Extracto de publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

86

5607860

3050 =

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
ADELAIDE RESEARCH AND INNOVATION PTY LTD

16156
5597

domiciliado (s) en/of Level 7, Grenfell Street,
Adelaide, South Australia 5000,
Australia

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those

COMO NOTARIO SIENTO DEL CIRCULO
DE BOGOTÁ
04 FEB 2008
JUAN MARCELO GARCIA
NOTARIO

[Handwritten signature]
7 Oct 2007

Administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 4th October 2007

en/in

Adelaide

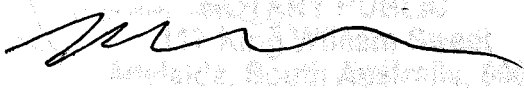
por/by

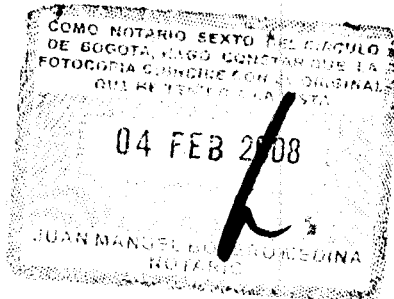
Robert Chalmers

Managing Director

Firma

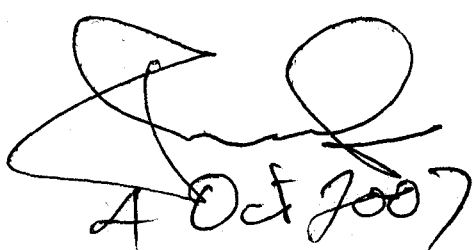
Signature





© CAVELIER ABOGADOS

COLO 16156-841-0013/FBH\ID-109354\WPC16156


4 Oct 2007



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: **Australia**

This public document
2. has been signed by **Howard Kenneth Schulze**
3. acting in the capacity of **Notary Public**
4. bears the seal/stamp of **Howard Kenneth Schulze**

Certified

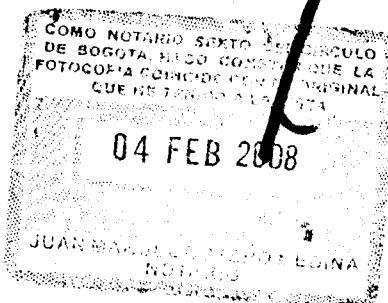
5. at Adelaide 6. the 25th day of October, 2007

7. by Janice Gamble **Department of Foreign Affairs and Trade,
South Australia, Australia**

8. No. A00016435

9. Seal/Stamp:

10. Signature



TRADUCCION OFICIAL NO.1053/2007

EL TEXTO QUE SIGUE ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES Y FRANCES; LLEVA SELLO Y FIRMA DE HELENA URIBE DE LEMOINE, TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL, SEGÚN RESOLUCION No. 3618 EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA EL 6 DE SEPT. DE 1972.

TRADUCCION DE LOS SELLOS QUE SE ENCUENTRAN EN EL DOCUMENTO DE REPRESENTACION Y PODER OTORGADO POR ADELAIDE RESEARCH AND INNOVATION PTY LTD., DOMICILIADA EN LEVEL 7, GRENFELL STREET, ADELAIDE, SOUTH AUSTRALIA 5000, AUSTRALIA, A LOS DOCTORES EMILIO FERRERO, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ Y DANIEL PEÑA.

DADO Y FIRMADO EL 4 DE OCTUBRE DE 2007

POR: ROBERT CHALMERS.

DIRECTOR GERENTE.

AUTENTICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

EL SUSCRITO ABOGADO, CERTIFICA: QUE LA FIRMA QUE ANTECEDE DE ROBERT CHALMERS ES AUTENTICA, QUE EL SIGNATARIO DESEMPEÑA ACTUALMENTE EL CARGO DE _____ DE LA SOCIEDAD ADELAIDE RESEARCH AND INNOVATION PTY LTD., SOCIEDAD QUE ACTUALMENTE EXISTE Y ESTA ORGANIZADA DE ACUERDO A LAS LEYES DE AUSTRALIA, QUE LA DIRECCION DE DICHA COMPAÑIA ES LEVEL 7 GRENFELL STREET, ADELAIDE, SOUTH AUSTRALIA 5000, AUSTRALIA Y QUE EL SIGNATARIO TIENE FACULTAD PARA OTORGAR ESTE DOCUMENTO.

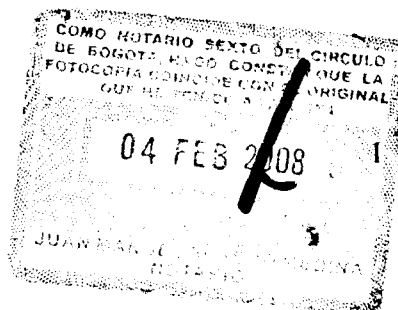
TODOS LOS HECHOS ANTERIORES LE CONSTAN POR HABER EXAMINADO LOS DOCUMENTOS RESPECTIVOS Y DE TODO ELLO DA FE.

DADO Y FIRMADO: EN ADELAIDE S. AUSTRALIA EL 4 DE OCTUBRE DE 2007

FIRMADO: HOWARD KENNETH SCHULZE, NOTARIO.

HAY SELLO DEL NOTARIO

[Handwritten signature]



APOSTILLA

CONVENIO DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961

1. PAIS: AUSTRALIA

EL PRESENTE DOCUMENTO PUBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR: HOWARD KENNETH SCHULZE
3. ACTUANDO EN SU CAPACIDAD DE: NOTARIO PUBLICO
4. LLEVA EL SELLO DE: HOWARD KENNETH SCHULZE

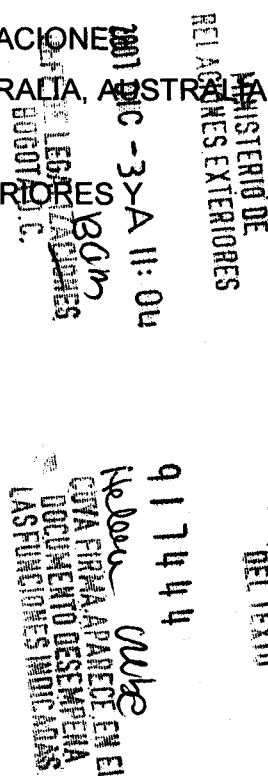
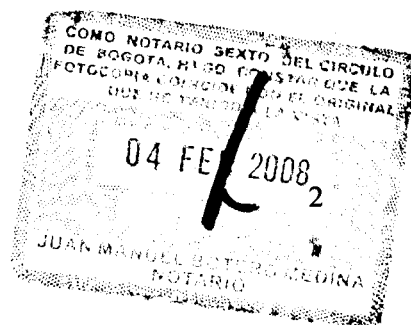
CERTIFICADO

5. EN: ADELAIDE
6. EL: 25 DE OCTUBRE DE 2007
7. POR: JANICE GAMBLE, DEPARTAMENTO DE RELACIONES EXTERIORES Y DE COMERCIO DE SOUTH AUSTRALIA, AUSTRALIA
8. BAJO EL NO.: A00016435
9. SELLO: DEPARTAMENTO DE RELACIONES EXTERIORES COMERCIO DE ADELAIDE
10. FIRMA: ILEGIBLE.

LA TRADUCTORA OFICIAL

Helena Uribe de Lemoine

HELENA URIBE DE LEMOINE



CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseññas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of- Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION

domiciliado (s) en/of Limestone Avenue

Campbell, Australian Capital Territory 2612,

Australia

Hereby ratify the patent application No. 07.108.036 filed by Emilio Ferrero on October 12, 2007, and,

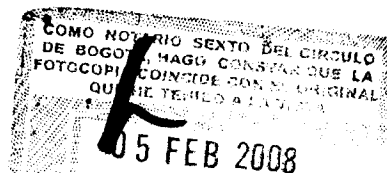
por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before

© CAVELIER ABOGADOS
COLO 16156-841-0013FBH\ID-109355\WPC16156



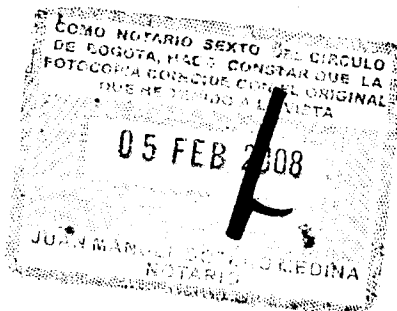
5607860

tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñanzas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 19 NOV 2007
en/in MELBOURNE
por/by JOHN HERBERT WALKER
AUTHORISED OFFICER
Firma Signature

Firmado ante mí en
Melbourne, Australia



COLUMBIA VB (3)

CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de _____
es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de _____
de la compañía _____,
sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de _____,
que la dirección de dicha compañía es _____,
y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.
Dado y firmado en _____

El _____

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of JOHN HERBERT WALKER
is authentic, that the signatory currently acts in the position of AUTHORISED OFFICER
of the company COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION
a company currently existing and organized under the laws of Australia

that the address is Limestone Avenue
Campbell, Australian Capital Territory 2612,
Australia
and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.
Given and signed in Melbourne, Australia
On 19th November 2007

[Signature]
El Notario Publico - The Notary Public
(Firma-sello) (Signature-seal)

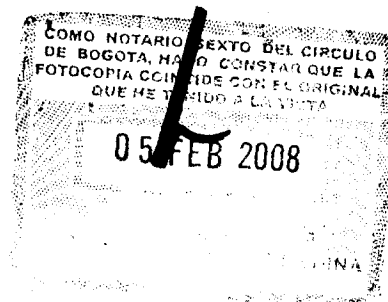


APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

- Country:
This public document
- has been signed by
- acting in the capacity of
- bears the seal/stamp of

Certified

- at 6. the
- by
- No.
- Seal/stamp 10. Signature
.....

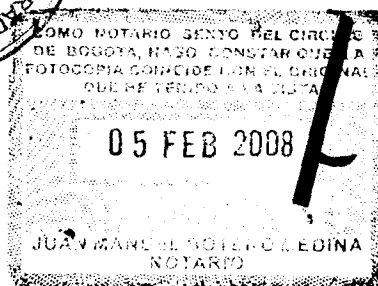
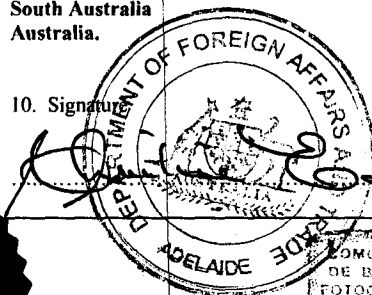




APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: **Australia**
- This public document
2. has been signed by **Phillip Alexander Hamilton**
3. acting in the capacity of **Notary Public**
4. bears the seal/stamp of **Phillip Alexander Hamilton**
- Certified
5. at **Adelaide**
6. the **20th day of December, 2007**
7. by **Christine Evans**
- Department of Foreign Affairs and Trade**
South Australia
Australia.
8. No. **A00016758**
9. Seal/Stamp:
10. Signature:



1) 4
a

TRADUCCIÓN OFICIAL 016/2008 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS
Y EN ESPAÑOL DE ACUERDO CON EL CUAL COMMONWEALTH SCIENTIFIC
AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION, ENTIDAD DOMICILIADA EN
LIMESTONE AVENUE, CAMPBELL, AUSTRALIAN CAPITAL TERRITORY
2612, AUSTRALIA, POR LA PRESENTE RATIFICA LA SOLICITUD DE
PATENTE NO. 07.108.036 PRESENTADA POR EMILIO FERRERO EL 12 DE
OCTUBRE DE 2007 Y OTORGA PODER A EMILIO FERRERO, TPA 31929,
GONZALO PERDOMO, TPA 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y
A DANIEL PEÑA, TPA 65620.

EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 19 DE NOVIEMBRE DE 2007 EN MELBOURNE
POR JOHN HERBERT WALKER, FUNCIONARIO AUTORIZADO.

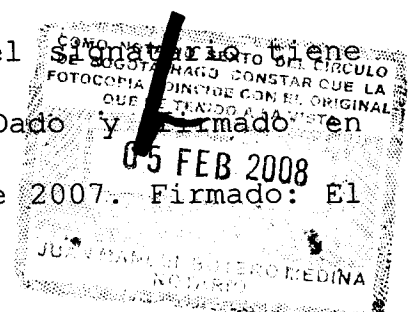
FIRMA ILEGIBLE.

NOTA EN ESPAÑOL: FIRMADO ANTE MI EN MELBOURNE, AUSTRALIA

FIRMA ILEGIBLE

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito notario certifica que la firma que antecede de
JOHN HERBERT WALKER, es auténtica y que dicho signatario
actualmente actúa en el cargo de funcionario autorizado de la
entidad COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH
ORGANIZATION una entidad actualmente existente y organizada
de acuerdo con las leyes de Australia y que el domicilio de
dicha empresa es LIMESTONE AVENUE, CAMPBELL, AUSTRALIAN
CAPITAL TERRITORY 2612, AUSTRALIA y que el ~~signatario~~ tiene
facultad para otorgar este documento. Dado y firmado en
MELBOURNE, AUSTRALIA el 19 de noviembre de 2007. Firmado: El
notario público.



Sello realizado: PHILIP ALEXANDER HAMILTON, NOTARIO PÚBLICO,
SOUTH MELBOURNE, AUSTRALIA

APOSTILLA

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAIS: AUSTRALIA

Este documento público

2. ha sido firmado por PHILLIP ALEXANDER HAMILTON

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO PÚBLICO

4. y lleva el sello/estampilla de PHILLIP ALEXANDER HAMILTON

CERTIFICADO

5. en ADELAIDE

6. el 20 de diciembre de

2007 7. por Christine Evans, Departamento de asuntos
extranjeros y comercio, South Australia, Australia

8. No.A00016758

9. Sello: DEPARTAMENTO DE ASUNTOS EXTRANJEROS Y COMERCIO,
ADELAIDE.

10. Firma: ILEGIBLE

COLO- 16156- 841-001-3

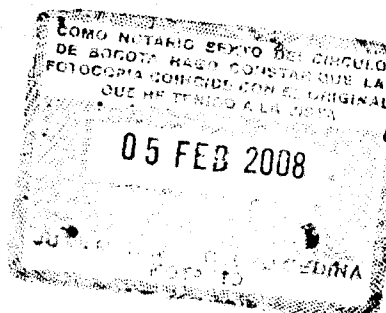
ECN\ECN\ID-117417\WPCL002G

Bogotá, 24 de enero de 2008.

Eduardo Calado
Eduardo Calado Riquelme
"TRADUCTOR OFICIAL"
INGLES - ESPAÑOL - INGLIS
Res. 541. Febrero de 1976

2008 ENE 25 P 12:35
b. C. M. P.
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES



929903
Colombia Calado
CIVA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS.

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
18 January 2007 (18.01.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/006078 A1

(51) International Patent Classification:
C05G 3/00 (2006.01) C05D 9/02 (2006.01)

(74) Agent: COLLISON & CO; 117 King William Street,
Adelaide, S.A. 5000 (AU).

(21) International Application Number:
PCT/AU2006/000951

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 11 July 2006 (11.07.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2005903682 12 July 2005 (12.07.2005) AU

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicants (for all designated States except US): ADE-
LAIDE RESEARCH AND INNOVATION PTY
LTD [AU/AU]; Level 7, 115 Grenfell Street, Adelaide,
S.A. 5000 (AU). COMMONWEALTH SCIENTIFIC
AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION
[AU/AU]; Limestone Avenue, Campbell, ACT 2612 (AU).

(72) Inventors; and

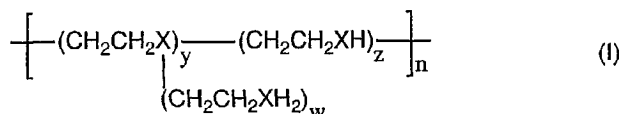
(75) Inventors/Applicants (for US only): McLAUGHLIN,
Mike [AU/AU]; 14 Medway Street, Fullarton, S.A. 5063
(AU). STACEY, Samuel [AU/AU]; 20 Elmgrove Street,
Aberfoyle Park, S.A. 5159 (AU). LOMBI, Enzo [IT/AU];
8 Solway Crescent, Encounter Bay, S.A. 5211 (AU).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: CHELATING AGENTS FOR MICRONUTRIENT FERTILISERS



(57) Abstract: The invention describes a method and product for chelating micronutrients when used to provide the micronutrients to a plant, which comprises applying to an area of the plant or soil/substrate surrounding the plant an effective amount of a plant fertiliser composition comprising a chelating polymer having the general formula (I), capable of forming coordinate bonds with the micronutrients, transporting the micronutrients across a membrane of the plant and releasing the micronutrients for use by the plant.

WO 2007/006078 A1

CHELATING AGENTS FOR MICRONUTRIENT FERTILISERS

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a composition and method for improving the bioavailability of micronutrients to plants.

5 DESCRIPTION OF THE PRIOR ART

Agriculture is a multi-million dollar industry. In order to improve plant growth good fertile soils are required and, in the absence of these, fertilisers are often used in order to facilitate the growth of agricultural crops.

Essential nutrients for plant growth include metal ions, such as Cu, Zn, Mn,
10 etc. which are crucial to various metabolic pathways of plants such as photosynthesis and so forth. Traditional farming methods have resulted in general deficiency of such metal ions in soil and indeed in some areas these metal ions are almost completely absent and this can result in diminished yields and poor plant growth of crops grown in such areas. It is well known
15 that the addition of surplus metal ions to either the soil or plant foliage can help to significantly alleviate such growth deficiencies in agricultural crops. One of the more common ways of delivering the appropriate metal micronutrient has been to form a chelated complex of the metal ion with a synthetic chelate as this maintains the metal ion in a soluble form for ease of
20 application and reduces metal adsorption and fixation in soil.

Currently there are a number of synthetic chelating agents in use including EDTA, EDDHA, DTPA and NTA. The most commonly used of these is EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), which has a wide range of commercial uses from detergents to food additives.

25 As a chelating agent, EDTA has a strong affinity for metal ions to form metal-EDTA complexes. EDTA is a polyprotic acid with two tertiary amine groups that can also become protonated. The result is a ligand that can bind 1:1 with many metals ions.

1810
In 1997 global production of EDTA was in the order of 32,500 tons and has risen significantly. The use of EDTA is becoming increasingly restricted in Europe due to its overuse and the compound has been classified as a persistent substance.

- 5 Citric acid has been previously used as a chelating agent to provide an inexpensive alternative. The major drawback with metal ion-citric acid chelates is that they are unstable at $\text{pH} > 7$.

OBJECT OF THE INVENTION

- 10 It is an object of the present invention to provide new metal chelating compounds that are capable of delivering micronutrients to plant crops.

It is a further object of the present invention to overcome, or at least substantially ameliorate, the disadvantages and shortcomings of the prior art.

- Other objects and advantages of the present invention will become apparent from the following description, taking in connection with the accompanying
15 drawings, wherein, by way of illustration and example, an embodiment of the present invention is disclosed.

SUMMARY OF THE INVENTION

- What we have found then is that by employing a compound being a chelating polymer, the chelating polymer has the capability of chelating metal ions such
20 as copper, zinc, manganese, iron etc, in a very efficient manner. The action of chelating polymers are in contrast to the action of EDTA and other conventionally used chelating agents, which are not generally absorbed by plant roots and indeed are known to compete against the plant roots for the micronutrients present in the rhizosphere, being the zone that surrounds the
25 roots of the plants.

According to the present invention, although this should not be seen as limiting the invention in any way, there is provided a method of chelating micronutrients when used to provide the micronutrients to a plant, which comprises applying to an area of the plant or soil/substrate surrounding the

plant an effective amount of a plant fertiliser composition comprising a chelating polymer capable of forming coordinate bonds with the micronutrients, transporting the micronutrients across a membrane of the plant and releasing the micronutrients for use by the plant.

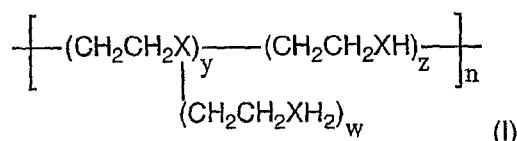
- 5 In preference, the chelating polymer is a polythiol or polyamine.

In preference, the polyamine is selected from the group consisting of polyamidoamine, polyethyleneamine, polyethyleneimine, polyethylenimine and dendrimers thereof.

In preference, the chelating polymer is linear.

- 10 In preference, the chelating polymer is branched.

In preference, the chelating polymer has the general formula (I):



wherein X = N or S and W is equal to or greater than 0, and y, z and n are equal to or greater than 1.

- 15 In preference, when X = N the molecular weight is between approximately 400 and 25,000.

When X = N this is then the compound polyethyleneimine (PEI), which is a water-soluble polymer that has a high concentration of chelating sites thus allowing for a higher metal binding capacity than EDTA.

- 20 In preference, the composition is applied in combination with the micronutrients, either alone or in combination, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.

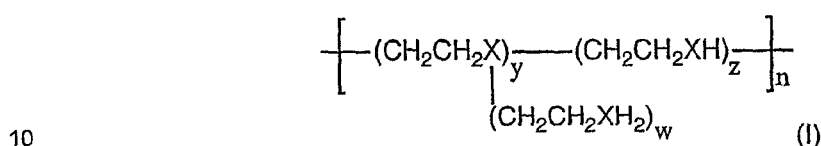
In preference, the composition is applied either alone or in combination with the macronutrients N, P, K, S, Ca, Mg.

In preference, the composition is in a form selected from the group consisting of liquids, suspensions, dispersions, emulsions, powders, and pellets.

In preference, the composition further includes a pesticide and/or insecticide.

In preference, the composition is applied to the foliage of the plant, soil or
5 other substrate, seeds, fruits, shoots, flowers or nuts.

In a further aspect of the invention there is provided a method of increasing the bioavailability of nutrients to plant roots or foliage, comprising applying an effective amount of a plant fertiliser composition including the polymer PEI having the formula (I):



wherein X = N or S and W is equal to or greater than 0, and y, z and n are equal to or greater than 1.

In preference, when X = N the molecular weight is between approximately 400 and 25,000.

15 In yet a further aspect of the invention there is described a plant fertiliser composition including a chelating polymer capable of forming coordinate bonds with micronutrients and releasing the micronutrients for use by the plant, when used to increase the rate of micronutrient uptake by the plant.

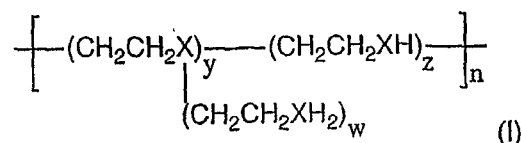
In preference, the chelating polymer is a polythiol or polyamine.

20 In preference, the polyamine is selected from the group consisting of polyamidoamine, polyethylethamine, polyethyleneimine and dendrimers thereof.

In preference, the chelating polymer is linear.

In preference, the chelating polymer is branched.

[001] In preference, the chelating polymer has the general formula (I):



wherein X = N or S and W is equal to or greater than 0, and y, z and n are equal to or greater than 1.

- 5 In preference, when X= N the molecular weight is between approximately 400 and 25,000.

In preference, the composition is in a form selected from the group consisting of liquids, suspensions, dispersions, emulsions, powders, and pellets.

In preference, the composition includes a pesticide and/or insecticide.

- 10 In preference, the composition is applied to the foliage of the plant, soil or other substrate, seeds, fruits, shoots, flowers or nuts.

In preference, the composition is applied as a seed coat or pre-treatment to the seed prior to planting.

- 15 In preference, the composition is applied in combination with the micronutrients, either alone or in combination, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.

In preference, the composition is applied either alone or in combination with the macronutrients N, P, K, S, Ca, Mg.

- 20 As will be appreciated by those skilled in this particular field, the invention will have many other uses in other related industries such as horticulture and aquaculture, wherever there is a need to supply micronutrients.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

By way of example, an employment of the invention is described more fully the renown for with reference to the accompanying drawings, in which:

22
22

Figure 1 is a graph of Total Zn absorbed by canola roots and translocated into shoots (± 1 S.E)

Figure 2 is a graph showing the Cu(II) binding capacities (BC) of EDTA and PEI.

- 5 Figure 3 is a graph showing the amount of Zn remaining in soil solution after 24 hours.

Figure 4 is a graph of the uptake of Zn fertilisers into the apoplast and symplast of canola roots.

- 10 Figure 5 is a graph of the relationship between PEI molecular weight and the complexing capacity and stability of Cu(II)-PEI complexes.

Figure 6 is a graph of the mean transfer coefficients for Zn uptake and translocation into canola shoots from chelate-buffered solutions.

Figure 7 is a graph of the transfer coefficients for Zn uptake by canola with increasing chelate rates.

15 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Having now generally described the invention, a further understanding can be obtained by reference to certain specific examples that are provided herein for purposes of illustration only and are not intended to be limiting.

- 20 Broadly speaking, the current invention provides an improved and more economical fertiliser composition that can deliver trace amounts of micronutrients to plants.

The use of PEI (polyethyleneimine) to chelate Zn on alkaline and calcareous soils

- 25 The purpose is to show how PEI increases the availability of Zn fertiliser to Canola grown on alkaline and calcareous soils. The performance of this ligand was benchmarked against EDTA, the most commonly used chelating agent on alkaline and calcareous soils in Australia.

23
23

Materials and Methods

A pot experiment was designed to test the availability of Zn to Canola when applied to calcareous and alkaline soils either as $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ or chelated with PEI or EDTA.

- 5 Soil samples were collected from field sites known to be Zn responsive at Streaky Bay, South Australia and Birchip, Victoria (Table 1). Topsoils from each location were collected, oven dried and passed through a 2mm sieve. The ^{65}Zn labelled experimental fertilisers were mixed with 20g of soil, which was banded between 100g of the unfertilised bulk soil. Total nutrient
- 10 application equated to ($\mu\text{g/g}$ soil) P 60, N 27, applied as TGMAP, and Zn 0.2 as $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Chelate rates were based on the concentrations required to complex 100% of the Zn in the fertiliser solution. Rates varied depending on the stoichiometry of the Zn-ligand complexes. GEOCHEM was used to predict the degree of chelation in the EDTA fertiliser solution. The metal binding
- 15 capacity of PEI was established in a previous experiment using Cu^{2+} and a Cu(II) ISE (Figure 2). Chelate application rates were ($\mu\text{M/g}$ soil) PEI 0.043 and EDTA 0.37. Experimental controls were chelate free (ZnSO_4 only) and chelate and Zn free. Each treatment was replicated four times.

- Two pre-germinated Canola seeds (variety Pinnacle) were transferred to each
- 20 pot. The pots were watered to $\theta\text{g} = 0.5$ with deionised water every second day and evaporation was reduced with polyethylene beads, which were spread over the exposed surface of each pot. The plants were grown for 21 days in a controlled environment growth chamber (10 h dark at 15°C , 14 h light at 20°C , 41% humidity) before the shoots were harvested, rinsed, dried, weighed and
- 25 then digested in concentrated HNO_3 . Plant digests were analysed for ^{65}Zn by gamma spectroscopy and for total nutrient contents by ICP-OES.

Analysis of Data

- Data for shoot dry weight, shoot nutrient concentrations and Zn fertiliser uptake were analysed by analysis of variance (ANOVA). Significance between
- 30 means was determined using the Least Significant Difference (LSD) test.

24
24

Results

Table 1. Properties of the soils used for the experiments^a.

Site	Soil description and Classification	Carbonate (%)	pH (H ₂ O)	% Clay
Streaky Bay	Calcareous grey sandy loam	39	8.7 ± .02	25
Birchip	Sodosol light clay	2.8	8.8 ± 0.01	40

^aoven dry soil.

EDTA was ineffective on both the calcareous grey sandy loam from streaky
5 bay and the Sodosol from Birchip, Victoria (Figure 1) (LSD=1.72).

PEI significantly increased total Zn uptake by canola on the Birchip Sodosol
($p < 0.01$). The PEI treatment was statistically similar to ZnSO₄, but more
effective than ZnEDTA, on the calcareous soil. The results from the PEI
treatment applied to Birchip soil are highly significant, given that the PEI
10 application rate was 8.6 times smaller than that of EDTA.

Effect of Chelate Rate on Zn in Soil Solutions

The purpose is to show that EDTA, which forms a negatively charged complex
with divalent metal ions such as Zn, increases the concentration of
micronutrients retained within the soils solution phases. However, the increase
15 in soluble Zn that was attributed to EDTA did not increase the uptake of Zn by
canola (Figure 1).

The purpose is to show that PEI behaves in a different manner to EDTA in
soil, which resulted in increased uptake of micronutrient fertiliser by plants.

Materials and Methods

20 The soils and fertiliser rates used in this experiment were similar to those
applied to the fertiliser band in the pot experiment already described.

Five grams of oven dry soil were weighed into 50ml polypropylene vials (Table
1). Fertiliser solutions, containing 6µg of Zn as ZnSO₄·7H₂O and either EDTA
or PEI, were applied to the soils. Chelates were applied at 7 rates to consider
25 the full range of ligand concentrations used in the pot experiment already

25
85

described. EDTA and PEI rates were ($\mu\text{M/g soil}$) 0.008 0.018, 0.03, 0.04, 0.05, 0.062 and 0.07. The soil solution phase was made up to 25ml with deionised water.

5 The soils and fertiliser solutions were shaken end-over-end for 24 hours. After shaking, vials were centrifuged for 20 minutes at 2500rpm. Five ml of the supernatant liquid was removed, filtered through a 0.2 μM syringe filter and digested in concentrated HNO_3 before analysis by graphite furnace atomic adsorption spectrometry (GFAAS) for total Zn. The pH's of the supernatant solutions were measured to ensure that the chelating agents did not alter the
10 pH of the soil solutions during the course of the experiment.

Results

EDTA significantly increased the amount of Zn in the solution phase of both soils (Figure 3). However, EDTA did not increase plant uptake of Zn (Figure 1). These results indicate that plant roots did not readily absorb the ZnEDTA
15 complexes.

PEI increased Zn adsorption to the soil solid phase (Figure 3). However, in the pot experiment, PEI significantly increased plant uptake of Zn (Figure 1). These results suggest that the Zn complexed by PEI was retained within the soils 'plant-available' pool of metal ions despite being associated with the soils
20 solid phase.

Uptake of chelated Zn by canola grown in solution culture

The purpose of this experiment is to show that EDTA reduces the rate of micronutrient absorption by plant roots.

The purpose is to show that PEI increases the rate of micronutrient absorption
25 by plant roots.

26

Materials and Methods

Pretreatment:

Pre-germinated canola seedlings were grown in complete nutrient solution for 13 days. The canola plants, three per pot, were transferred to pre-treatment solution for 24 hours. Pre-treatment solution contained 2mM NaMES (pH 6.0) and 0.5mM CaCl₂. Following pre-treatment, the plants were used in the ⁶⁵Zn uptake experiments.

Uptake of ⁶⁵Zn from ice-cold solutions:

Canola seedlings were transferred to ice-cold uptake solutions containing 2mM NaMES (pH 6.0), 0.5mM CaCl₂ and 10 μM ZnCl₂ as either the metal salt or chelated by 10μM EDTA or 5μM PEI. Uptake solutions were spiked with ⁶⁵Zn to give 0.037 MBq L⁻¹. Each treatment was replicated in triplicate.

After 30 minutes the canola roots were removed from the uptake solutions and rinsed with MilliQ water. Those roots used to measure symplastic absorption of Zn were transferred to ice-cold desorption solutions for 30 minutes in order to desorb apoplastically bound Zn. Desorption solutions contained 2mM NaMES (pH 6.0), 5mM CaCl₂ and 60μM ZnCl₂.

Canola plants were separated into roots and shoots, blotted dry and weighed. Roots were transferred into radioactivity counting vials, to which 4ml of 5M HNO₃ was added. Samples were left overnight to solubilise the cell contents before the ⁶⁵Zn contents of roots were determined by gamma spectroscopy.

Results

Zn complexed by EDTA was not readily absorbed into either the root symplast or apoplast (Figure 4). These results explain why canola plants did not readily absorb ZnEDTA from the solution phases of the alkaline and calcareous soils (Figures 1 and 3).

PEI significantly increased intracellular uptake of Zn (uptake into the root symplast). In fact, the use of PEI increased symplastic absorption of Zn by 42% compared with the application of ZnCl_2 alone (Figure 4).

- PEI molecular weight (MW) and structure affected trace element chelation,
5 absorption by plant roots and translocation to plant shoots

Materials and Methods

Branched PEI was obtained from Sigma-Aldrich in average MW's of (atomic mass units - amu) 423, 800, 1200, 1800, 25000 and 750000. Linear PEI was obtained from Polysciences with average MW's of 2500amu and 25000amu.

- 10 PEI complexing capacity (CC) and the stability of Cu-PEI.

The Cu(II) complexing capacity of each form of PEI was measured by titration using a Cu(II) ion selective electrode (Orion 9629) to measure the free Cu^{2+} activity in solution (Kaschl et al, 2002). Scatchard plots were drawn to determine the stability constants ($\text{Log}_{10}K$) of Cu-PEI and Cu-rhamnolipid
15 complexes.

Calibration of the ISE was performed in a solution containing 0.001M CuSO_4 , 0.084M KNO_3 and 0.0045M EN. All reagents were made up using MilliQ water. The Cu(II) ISE was polished using the manufacturers polishing strip prior to each titration. Solution pH was altered by incremental addition of 0.1M
20 KOH and the activity of Cu(II) in solution calculated using GEOCHEM-PC with each pH change.

A weighed sample of each ligand was mixed into a salt-buffered solution containing 0.095M KNO_3 and 0.005M EN. The solution was stirred continuously with a magnetic stirrer bar and the pH altered to pH 5.8 using
25 0.1M KOH or 0.1M HNO_3 . Measured volumes of 0.01M CuSO_4 were titrated into the chelate solution, and incremental additions of 0.1M KOH were used to maintain constant pH. The mV output from the Cu(II) probe was recorded when a stable reading was achieved (~5 minutes). The activity of free Cu^{2+}

26
28

was then calculated from the calibration curve. Each titration was replicated in triplicate.

- The free Cu^{2+} activity was plotted against the ratio of total Cu^{2+} and ligand concentrations in the titration vessel. The x-axis intercept of the linear regression was considered to be equivalent to the metal complexing capacity of each PEI ligand (Kaschl et al. 2002).

Conditional average stability constants were determined from the titration data using the Scatchard plot method. Briefly, the ratio of metal binding sites filled by Cu (θ) were defined by:

$$\theta = \frac{\text{Molar conc. of bound metal ion}}{\text{maximum complexing capacity}} \quad [1]$$

Hence, $\theta = 1$ at when all of the ligand binding sites have been filled by Cu.

Scatchard plots were graphed (θ/M versus θ), where M is the activity of free Cu^{2+} ions, from which conditional average stability constants (pK_i) were derived from the slope of each graphed point (Stevenson 1994).

- Stability constants were measured in a solution buffered with 95mM KNO_3 and 5mM EN. Adjustment for infinite dilution was performed using the Davies equation:

$$\log(\gamma_{\pm}) = -A |Z_m| |Z_n| \left[\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.2\mu \right] \quad [2]$$

- Where μ = ionic strength, Z_m & Z_n = ion charges, γ = activity coefficient at $\mu=0$, A = constant unique to the solvent & temperature ($A = 0.512$ for water at 25°C).

PEI stability constants were not adjusted for infinite dilution because the exact polarity of each polymer was unknown.

29
24Uptake kinetics

Canola seedlings (*Brassica napus* var. Pinnacle) were pre-germinated on filter paper moistened with deionised water. On day 6, the seedlings were transferred to complete nutrient solution and moved into the glasshouse. The nutrient solution contained Ca (3.55mM), Mg (1.45mM), NO_3^- (8.1mM), H_2PO_4^- (0.2mM), Cl (10 μM), Na (1.1mM), K (1.2mM), SO_4 (1.45mM), H_3BO_3 (30 μM), MoO_4^{2-} (0.2 μM), FeEDDHA (25 μM), Mn (10 μM), Zn (1 μM), Cu (1 μM), buffered at pH 6.0 with 2mM MES (2-morpholinoethanesulphonic acid, 50% as potassium salt) (Kupper et al, 2000). After 14 days, the canola plants, three per pot, were transferred to pre-treatment solution for 24 hours. Pre-treatment solution contained 2mM NaMES (pH 6.0) and 0.5mM CaCl_2 . Following pre-treatment, the plants were used in the ^{65}Zn uptake experiments.

Kinetic uptake and translocation of Zn from PEI-buffered solutions

Pre-treated canola seedlings were transferred to uptake solutions containing 2mM KMES (pH 6.0), 0.5mM CaCl_2 and 1 μM ZnSO_4 as either the metal salt or chelated with EDTA (control) or the eight forms of PEI described above. Each chelate was applied at four rates according to its complexing capacity, so that the percentage of Zn chelated approximated 0% (chelate-free controls) 25%, 50%, 75% and 100% of the total solution Zn. Each treatment was replicated in triplicate. Hanging mercury drop anodic stripping voltammetry was used to measure the concentration of labile Zn in each uptake solution, an approximate measure of free (or kinetically labile) versus chelated Zn. Uptake solutions were spiked with ^{65}Zn to give 0.037 MBq/L.

After a 24-hour uptake period, canola shoots were harvested, weighed and digested in concentrated HNO_3 at 140°C. Digest solutions were transferred to radioactivity counting vials for ^{65}Zn measurement by gamma spectroscopy.

The Zn transfer coefficient (K_T) (Zn uptake and translocation to canola shoots per unit of free, non-chelated, Zn supplied to roots) was used to compare the availability of chelated Zn between PEI and EDTA treatments:

30
30

$$[002] \quad K_T(L/g \text{ shoot}) = \frac{\text{Zn uptake } (\mu\text{g Zn/g shoot})}{\text{ASV labile Zn } (\mu\text{g Zn/L})} \quad [4]$$

ANOVA followed by the L.S.D. test was used to determine statistical significance at the 0.05 probability level.

Results

5 PEI complexing capacity (CC) and the stability of Cu-PEI

The capacity of PEI to complex Cu²⁺ was generally not strongly influenced by the molecular weight of the polymer (Table 2). However, there was a small increase in the Cu(II) CC with increasing PEI MW up to 1800amu (Figure5).

10 The CC's of linear PEI were more than twofold higher than those of branched PEI (Table 2). However, the Cu(II) CC's of all polymers were substantially below that previously measured for branched PEI obtained from BASF (Stacey 2006). Therefore, it appears that the CC's of polymers vary significantly between manufacturers.

15 Table 2. The complexing capacity (CC) and stability constants (Log₁₀Ki) of Cu-PEI and Cu-rhamnolipid complexes.

Ligand	Average	Ligand CC (g Cu/g ligand)	Highest recorded	Average Log ₁₀ Ki at CC
	M _w		Log ₁₀ Ki	
Branched PEI	425	0.24	13.6	9.5
	800	0.24	12.2	10.9
	1200	0.29	11.8	10.1
	1800	0.30	11.6	10.1
	25000	0.31	11.2	9.1
	750000	0.30	11.2	9.5
Linear	2500	0.70	10.7	7.9
PEI	25000	0.52	9.6	8.3

20 There was a small decrease in complex stability (Log₁₀K) with increasing molecular weight (Table 2, Figure 5). Linear PEI's formed less stable complexes with Cu²⁺ than branched PEI (Table 2). This instability may have been due to incomplete ring formation; linear PEI would probably have more difficulty forming true chelate rings around metal ions than branched PEI. The

31
31

importance of ring formation to complex stability has been well documented (Mellor 1964).

Kinetic Uptake and Translocation of Zn

5 The Zn transfer coefficient is essentially a measure of Zn uptake and translocation to canola shoots per unit of free (non-chelated) Zn^{2+} supplied to the roots. A high transfer coefficient indicates that chelated Zn was readily absorbed and translocated to canola shoots. A low transfer coefficient suggests that the chelated Zn was not readily absorbed by canola.

10 Mean transfer coefficients showed that Zn uptake was significantly ($P \leq 0.05$) affected by chelate type and the MW of PEI (Figure 6). Canola readily absorbed Zn chelated by PEI within the MW range of 423-1800amu. Zn complexed by high MW PEI ($\geq 25000\text{amu}$) or EDTA was not readily absorbed and translocated to canola shoots (Figure 6). The existence of a MW cut-off was more clearly evident at the highest chelate application rate, when Zn
15 absorption was limited by the availability of free (non-chelated) Zn^{2+} (Figure 7).

Neither linear PEI increased the Zn transfer coefficient (Figure 6, Figure 7). This was because the two linear forms of PEI did not significantly decrease ASV-labile Zn in the uptake solutions (probably due to Zn-PEI dissociation during ASV analysis). Dissociation seems likely, because linear PEI also
20 produced relatively unstable complexes with Cu^{2+} (Table 2). Nevertheless, linear forms of PEI are unlikely to be used in fertilizer products due to their high cost and poor solubility when compared with branched PEI.

What can now be seen then is that the use of a chelating polymer, such as PEI, is that it is possible to provide greater levels of micronutrients to plants
25 than was achievable prior to this discovery.

Although the invention has been herein shown and described in what is conceived to be the most practical and preferred embodiment, it is recognized that departures can be made within the scope of the invention, which is not to be limited to the details described herein and that modifications may be made

32
36

that do not depart from the scope of the invention so as to embrace any and all equivalent compositions and methods.

- Chandrasekaran E V and BeMiller J N 1980 Constituent analysis of glycosaminoglycans. *In* Methods in Carbohydrate Chemistry, Eds W R.L. and W M.L. pp 89-96. Academic Press, New York.
- 5

Kaschl A, Romheld V and Chen Y 2002 Cadmium binding by fractions of dissolved organic matter and humic substances from municipal solid waste compost. *Journal of Environmental Quality* 31, (6) 1885-1892.

- Kupper H, Lombi E, Zhao F J and McGrath S P 2000 Cellular compartmentation of cadmium and zinc in relation to other elements in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Planta* 212, 75-84.
- 10

Mellor D P 1964 Historical background and fundamental concepts. *In* Chelating Agents and Metal Chelates, Eds F P Dwyer and D P Mellor. pp 1-50. Academic Press, Inc., New York.

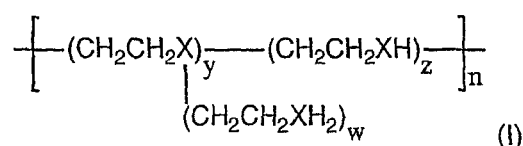
- Stacey S P 2006 New micronutrient fertilisers for alkaline soils. PhD Thesis, University of Adelaide.
- 15

Stevenson F J 1994 Stability constants of metal complexes with humic substances. *In* Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. pp 405-428. John Wiley & Sons, Inc., New York.

33

CLAIMS

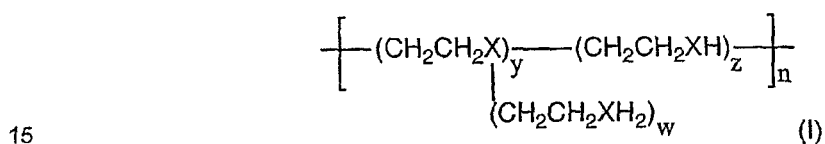
1. A method of chelating micronutrients when used to provide the micronutrients to a plant, which includes applying to an area of the plant or soil/substrate surrounding the plant an effective amount of a plant fertiliser composition comprising a chelating polymer capable of forming coordinate bonds with the micronutrients, transporting the micronutrients across a membrane of the plant and releasing the micronutrients for use by the plant.
2. The method of claim 1, wherein the chelating polymer is a polythiol or polyamine.
3. The method of claim 2, wherein the polyamine is selected from the group consisting of polyamidoamine, polyethyleneamine, polyethyleneimine, polyethylenimine and dendrimers thereof.
4. The method of claim 3, wherein the chelating polymer is linear.
5. The method of claim 4, wherein the chelating polymer is branched.
6. The method of claim 5, wherein the chelating polymer has the general formula (I):



- wherein X = N or S and W is equal to or greater than 0, and y, z and n are equal to or greater than 1.
7. The method of claim 6, wherein when X= N the molecular weight is between approximately 400 and 25,000.
8. The method of claim 7, wherein the compound is polyethyleneimine (PEI).

37
34

9. The method of claim 8, wherein the composition is applied in combination with the micronutrients, either alone or in combination, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.
10. The method of claim 9, wherein the composition is applied either alone or in combination with the macronutrients N, P, K, S, Ca, Mg.
- 5 11. The method of claim 10, wherein the composition is in a form selected from the group consisting of liquids, suspensions, dispersions, emulsions, powders, and pellets.
12. The method of claim 11, wherein the composition further includes a pesticide and/or insecticide.
- 10 13. The method of claim 12, wherein the composition is applied to the foliage of the plant, soil or other substrate, seeds, fruits, shoots, flowers or nuts.
14. A method of increasing the bioavailability of nutrients to plant roots or foliage, comprising applying an effective amount of a plant fertiliser composition including the polymer PEI having the formula (I):

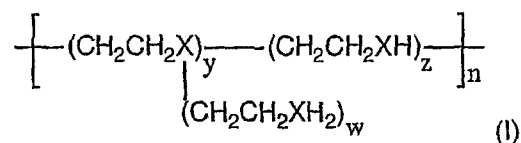


wherein X = N or S and W is equal to or greater than 0, and y, z and n are equal to or greater than 1.

15. The method of claim 14, wherein when X = N the molecular weight is between approximately 400 and 25,000.
- 20 16. A plant fertiliser composition including a chelating polymer capable of forming coordinate bonds with micronutrients and releasing the micronutrients for use by the plant, when used to increase the rate of micronutrient uptake by the plant.
- 25 17. The composition of claim 16, wherein the chelating polymer is a polythiol or polyamine.

35
38

18. The composition of claim 17, wherein the polyamine is selected from the group consisting of polyamidoamine, polyethyleneamine, polyethyleneimine and dendrimers thereof.
19. The composition of claim 18, wherein the chelating polymer is linear.
- 5 20. The composition of claim 19, wherein the chelating polymer is branched.
21. The composition of claim 20, wherein the chelating polymer has the general formula (I):



- wherein X = N or S and W is equal to or greater than 0, and y, z and n are equal to or greater than 1.
- 10 22. The composition of claim 21, wherein when X= N the molecular weight is between approximately 400 and 25,000.
23. The composition of claim 22, wherein the composition is in a form selected from the group consisting of liquids, suspensions, dispersions, emulsions, powders, and pellets.
- 15 24. The composition of claim 23, wherein the composition includes a pesticide and/or insecticide.
25. The composition of claim 24, wherein the composition is applied to the foliage of the plant, soil or other substrate, seeds, fruits, shoots, flowers or nuts.
- 20 26. The composition of claim 25, wherein the composition is applied as a seed coat or pre-treatment to the seed prior to planting.
27. The composition of claim 26, wherein the composition is applied in combination with the micronutrients, either alone or in combination, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.
- 25

37
38

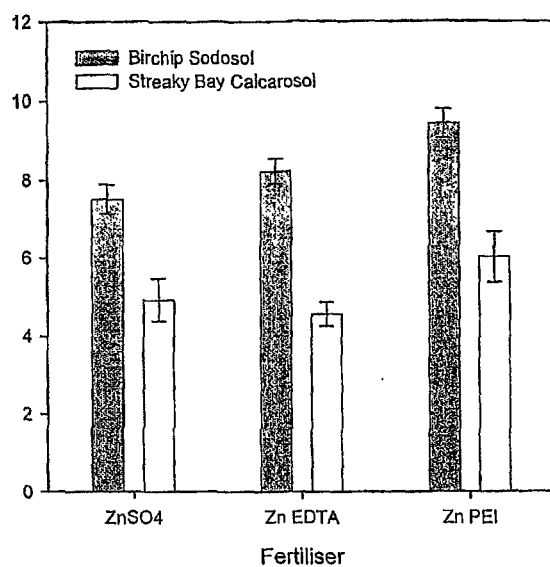


Figure 1.

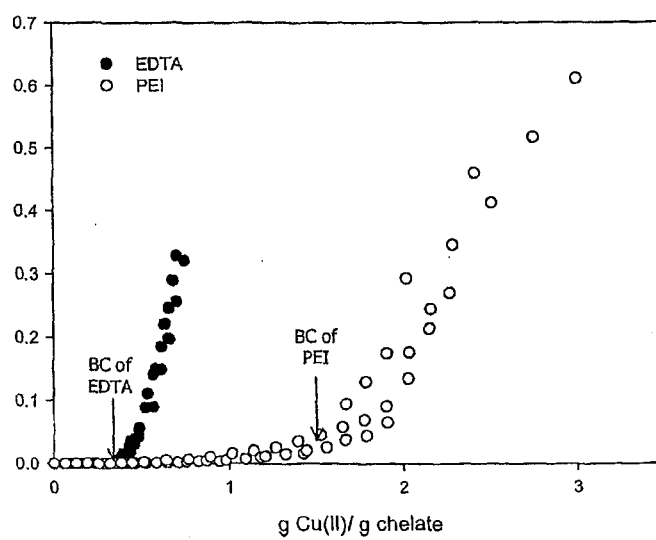


Figure 2.

38
38

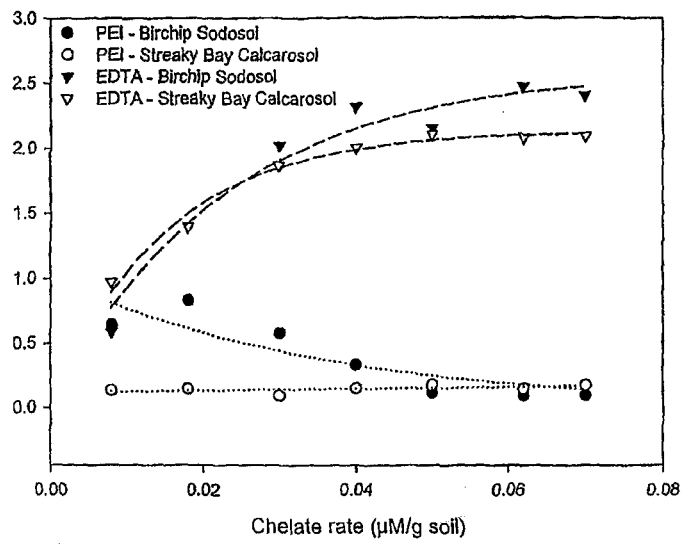


Figure 3

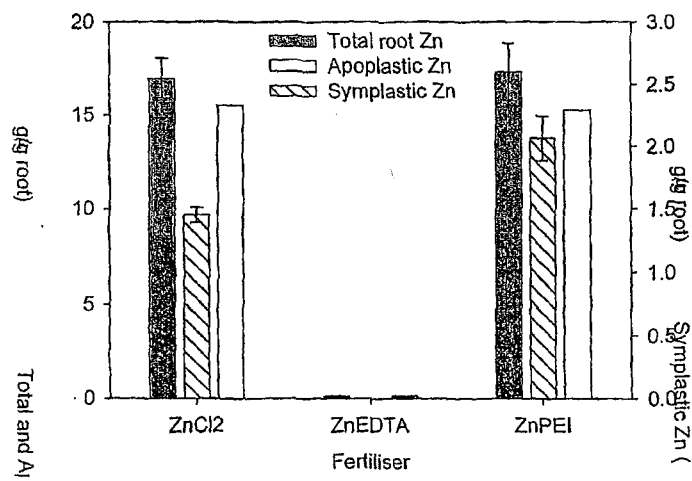


Figure 4.

39
39

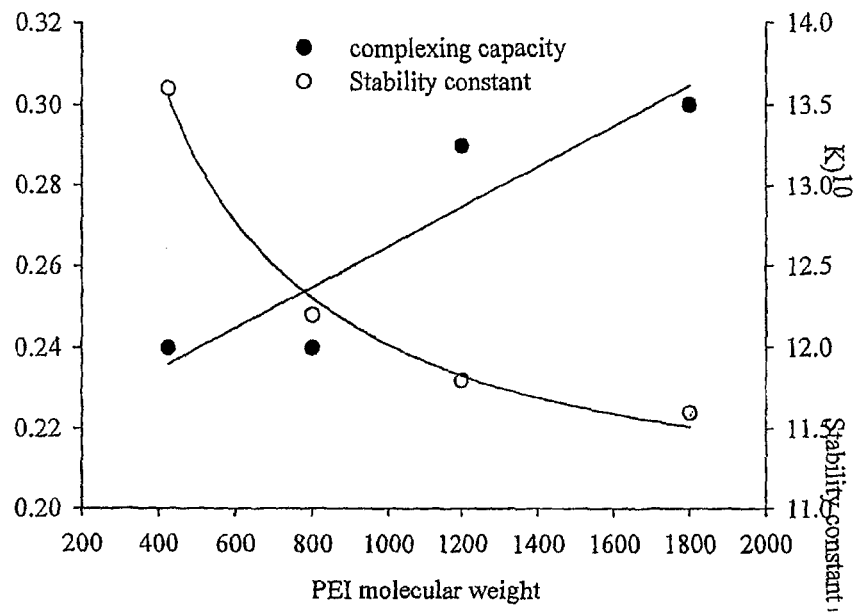


Figure 5

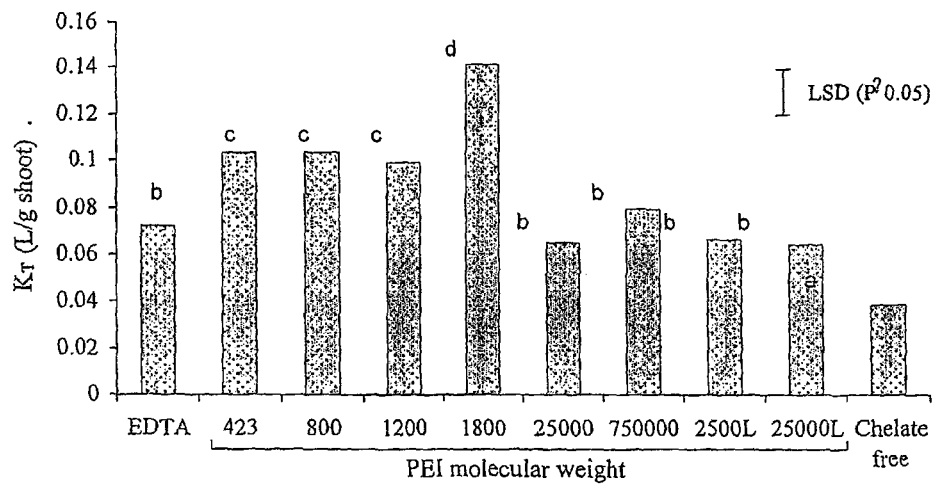


Figure 6

40
92

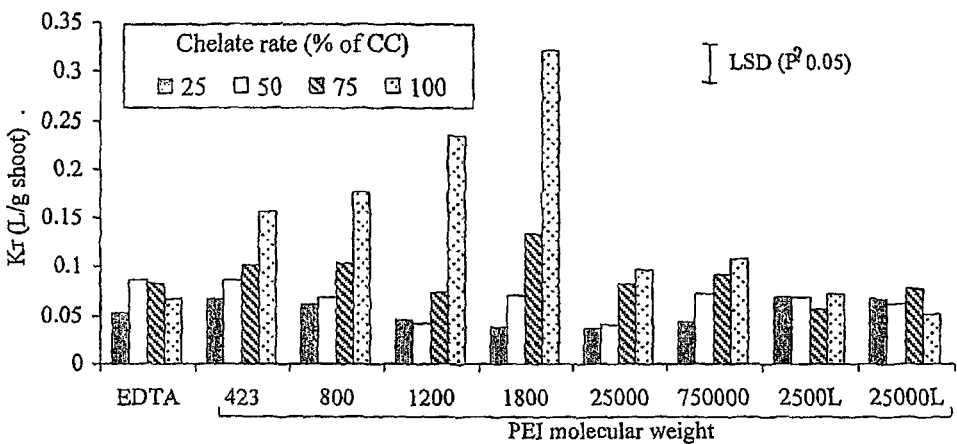


Figure 7

AT
al**AGENTE QUELANTE PARA FERTILIZADORES DE MICRONUTRIENTES****CAMPO DE LA INVENCION**

- 5 La presente invención se relaciona con una composición y método para mejorar la biodisponibilidad de micronutrientes a las plantas.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ANTERIOR

- 10 La agricultura es una industria multimillonaria en dólares. Con el fin de mejorar el crecimiento de las plantas se requieren tierras bien fértiles y, en ausencia de estos, son a menudo utilizados fertilizantes con el fin de facilitar el crecimiento de los cultivos agrícolas.
- 15 Los nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas incluyen iones de metal, tales como Cu, Zn, Mn, etc. que son cruciales para varias rutas metabólicas de plantas tales como la fotosíntesis y así sucesivamente. Los métodos tradicionales de las fincas han dado como resultado la deficiencia general de tales iones de metal en la tierra y de hecho en algunas áreas estos iones de metal están
- 20 casi completamente ausentes y esto puede dar como resultado rendimientos disminuidos y pobre crecimiento de las plantas de cultivos que crecen en tales áreas. Es bien conocido que la adición de exceso de iones de metal a la tierra o al follaje de las plantas puede ayudar aliviar significativamente tales deficiencias de crecimiento en los cultivos agrícolas. Una de las vías más comunes para
- 25 proporcionar los micronutrientes de metal apropiados ha sido formar un complejo quelado de ión de metal con un quelato sintético mientras este mantiene el ión de

42
42

metal en una forma soluble para facilitar la aplicación y reducir la adsorción de metal y la fijación en la tierra.

Existe un número concurrente de agentes quelantes sintéticos en uso que incluyen

5 EDTA, EDDHA, DTPA y NTA. El más comúnmente utilizado es EDTA (ácido etilenodiaminatetraacético), que tiene un amplio rango de usos comerciales desde detergentes hasta aditivos alimenticios.

Como un agente quelante, el EDTA tiene una fuerte afinidad para iones de metal

10 para formar complejos de EDTA-metal. El EDTA es un ácido poliprótico con dos grupos amina terciarios que también pueden llegar a ser protonados. El resultado es un ligando que se puede unir 1:1 con iones de muchos metales.

En 1997 la producción global de EDTA estuvo en el orden de 2-32.500 tons y se

15 ha elevado significativamente. El uso de EDTA ha llegado a ser restringido de forma incrementada en Europa debido a su uso excesivo y el compuesto ha sido clasificado como una sustancia persistente.

El ácido cítrico ha sido previamente utilizado como un agente quelante para

20 proporcionar una alternativa económica. La mayor desventaja con quelatos de ácido cítrico-ión metal es que ellos son inestables a $\text{pH} > 7$.

OBJETO DE LA INVENCION

25 Es un objeto de la presente invención proporcionar nuevos compuestos quelatantes que sean capaces de proporcionar micronutrientes a las plantas.

43
43

Es un objeto de la presente invención solucionar, o al menos mejorar sustancialmente, las desventajas y los inconvenientes de la técnica anterior.

Otros objetos y ventajas de la presente invención serán evidentes de la siguiente descripción, tomada en relación con los dibujos que la acompañan, en donde, por vía de ilustración y de ejemplo, se describe una modalidad de la presente invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

10

Lo que hemos encontrado entonces es que al emplear un compuesto que es un polímero quelante, el polímero quelante tiene la capacidad de quelar iones tales como el cobre, zinc, manganeso, hierro, etc., en una forma muy eficiente. La acción de los polímeros quelantes está en contraste con la acción de EDTA y otros agentes quelantes utilizados convencionalmente, que no son generalmente adsorbidos por las raíces de la planta y de hecho son conocidos por competir contra las raíces de la planta para los micronutrientes presentes en la rizósfera, que es la zona que circunda las raíces de las plantas.

El polímero de este tipo
debe ser adsorbido

De acuerdo con la presente invención, aunque no se debe ver como un limitante de la invención de ninguna manera, se proporciona un método de quelar micronutrientes cuando se utiliza para proporcionar los micronutrientes a la planta, que comprende aplicar a un área de la planta o tierra/sustrato circundante de la planta una cantidad efectiva de una composición fertilizante de la planta que comprende un polímero quelante capaz de formar enlaces coordinados con los micronutrientes, transportando los micronutrientes a través de una membrana de la planta y liberando los micronutrientes para uso por la planta.

25

44

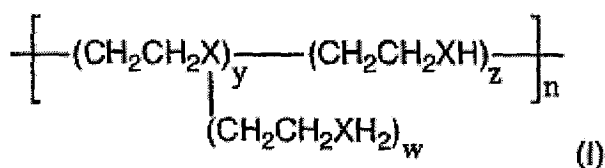
En preferencia, el polímero quelante es un politiol o poliamina.

En preferencia, la poliamina se selecciona del grupo que consiste de
5 poliamidoamina, polietilenoamina, polietilenoimina, polietilenimina y dendrímeros de estos.

En preferencia, el polímero quelante es lineal.

10 En preferencia, el polímero quelante es ramificado.

En preferencia, el polímero quelante tiene la fórmula general (I):



15

en donde X = N o S y W es igual a o mayor de 0, y y, z y n son igual a o mayor de 1.

En preferencia, cuando X= N el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.

20

Cuando X = N este es entonces el compuesto polietilenoimina (PEI), que es un polímero soluble en agua que tiene un alta concentración de sitios quelantes así se permite una mayor capacidad de unión al metal que el EDTA.

9/15
11/5

En preferencia, la composición se aplica en combinación con los micronutrientes, solos o en combinación, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.

En preferencia, la composición se aplica sola o en combinación con los macronutrientes N, P, K, S, Ca, Mg.

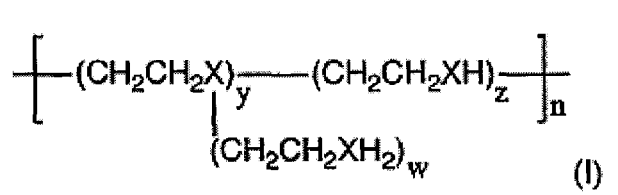
En preferencia, la composición está en una forma seleccionada del grupo que consiste de líquidos, suspensiones, dispersiones, emulsiones, polvos, y glóbulos.

En preferencia, la composición incluye un pesticida y/o insecticida.

10

En preferencia, la composición se aplica al follaje de la planta, tierra u otro sustrato, semillas, frutos, brotes, flores o nueces.

En un aspecto adicional de la invención se proporciona un método para incrementar la biodisponibilidad de nutrientes para raíz o follaje de plantas, que comprende aplicar una cantidad efectiva de una composición fertilizante para planta que incluye el polímero PEI que tiene la fórmula (I):



20

en donde X = N o S y W es igual a o mayor de 0, y y, z y n son igual a o mayor de 1.

En preferencia, cuando X= N el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.

25

46
46

En todavía otro aspecto de la invención se describe una composición fertilizante para planta que incluye un polímero quelante capaz de formar enlaces coordinados con los micronutrientes, y liberar los micronutrientes para uso por la planta, cuando se utiliza para incrementar la tasa de toma de micronutriente por la planta.

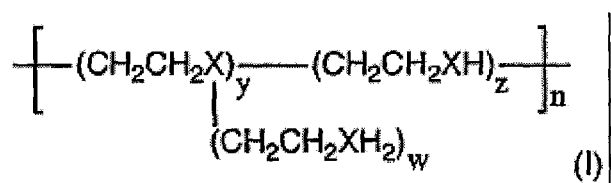
En preferencia, el polímero quelante es un politiol o poliamina.

10 En preferencia, la poliamina se selecciona del grupo que consiste de poliamidoamina, polietilenoamina, polietilenoimina y dendrímeros de estos.

En preferencia, el polímero quelante es lineal.

15 En preferencia, el polímero quelante es ramificado.

[001] En preferencia, el polímero quelante tiene la fórmula general (I):



20

en donde X = N o S y W es igual a o mayor de 0, y y, z y n son igual a o mayor de 1.

En preferencia, cuando X= N el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.

25

47
47

En preferencia, la composición está en una forma seleccionada del grupo que consiste de líquidos, suspensiones, dispersiones, emulsiones, polvos, y glóbulos.

- 5 En preferencia, la composición incluye un pesticida y/o insecticida.

En preferencia, la composición se aplica al follaje de la planta, tierra u otro sustrato, semillas, frutos, brotes, flores o nueces.

- 10 En preferencia, la composición se aplica como un recubrimiento se semilla o pretratamiento a la semilla antes de plantar.

En preferencia, la composición se aplica en combinación con los micronutrientes, solos o en combinación, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.

15

En preferencia, la composición se aplica sola o en combinación con los macronutrientes N, P, K, S, Ca, Mg.

- 20 Como se apreciará por aquellos expertos en este campo particular, la invención tendrá muchos otros usos en otras industrias relacionadas tales como horticultura y acuacultura, cuando quiera que exista la necesidad de proporcionar micronutrientes.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25

Por vía de ejemplo, se describe el empleo de la invención más completamente el reconocida con referencia a los dibujos que la acompañan, en los cuales:

48
48

La figura 1 es una grafica del Zn Total absorbido por raíces de canola y translocados en brotes (± 1 S.E)

- 5 Figura 2 es una gráfica que muestra las capacidades de unión del Cu(II) (BC) de EDTA y PEI.

Figura 3 es una gráfica que muestra la cantidad de Zn restante en solución para la tierra después de 24 horas.

10

Figura 4 es una gráfica de la toma de fertilizantes Zn en el aoplasto y simplasto de raíces de canola.

- Figura 5 es una gráfica de la relación entre el peso molecular PEI y la capacidad
15 de complejación y estabilidad de los complejos PEI-Cu(II).

Figura 6 es una gráfica del coeficiente de transferencia medio para la toma Zn y translocación en brotes de canola a partir de soluciones amortiguadoras-queladas.

- 20 Figura 7 es una gráfica de los coeficientes de transferencia para la toma Zn mediante canola con tasas queladas incrementadas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 25 Habiendo ahora descrito la invención de manera general, se puede obtener un entendimiento general mediante la referencia a ciertos ejemplo específicos que se

49
49

suministran aquí para los propósitos de ilustración solamente y no pretenden ser limitantes.

Hablando ampliamente, la invención actual proporciona una composición
5 fertilizante más económica y mejorada que puede suministrar cantidades de trazas micronutrientes a las plantas.

El uso de de PEI (polietilenoimina) al quelar Zn sobre tierras alcalinas y calcáreas

10 El propósito es mostrar ahora el PEI en la disponibilidad del fertilizador Zn al crecimiento de canola sobre tierras alcalinas y calcáreas. El desempeño de este ligando es patronado contra EDTA, el agente quelatante más comúnmente utilizado sobre tierras alcalinas y calcáreas en Australia.

15 Materiales y Métodos

Un experimento de tazón fue diseñado para probar la disponibilidad de Zn en canola cuando se aplica a tierras calcáreas y alcalinas como $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o quelado con, PEI o EDTA.

20

Muestras de tierras fueron recolectadas de los sitios de campo conocidos por responder a Zn en Streaky Bay, South Australia y Birchip, Victoria (Tabla 1). Las partes superiores de las tierras de cada sitio fueron recolectadas, secadas en horno y pasadas a través de tamices de 2 mm. Los fertilizadores experimentales
25 etiquetados ^{65}Zn fueron mezclados con 20 g de tierra, que fueron bandeados entre 100 g de tierras el más sano no fertilizado. La aplicación de nutrientes total iguala a ($\mu\text{g/g}$ de tierra) P 60, N 27, aplicado como TGMAP y Zn 0.2 como $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

50
50

Las proporciones de quelato se basan en las concentraciones requeridas para el complejo 100% del Zn es la solución fertilizante. Las tasa varía dependiendo de la estequiometría de los complejos de ligando Zn. El GEOCHEM se utiliza para predecir el grado de quelacion en la solución fertilizante EDTA. La capacidad de unión de metal del PEI se establece en un experimento previo utilizando Cu^{2+} y Cu(II) ISE (Figura 2). Las proporciones de aplicación de quelado son ($\mu\text{M/g}$ de tierra) PEI 0.043 y EDTA 0.37. Los controles experimentales se quelan libres (ZnSO_4 solo) y quelado y Zn libre. Cada tratamiento se replica cuatro veces:

10 Dos semillas de canola pregerminadas (variedad Pináculo) se transfieren a cada tazón. Los tazones se sumergen en agua a $\theta_g=0.5$ con agua desionizada cada segundo día y la evaporación se reduce con glóbulos de polietileno, que se esparcen sobre la superficie expuesta de cada tazón. Las plantas fueron sembradas durante 21 días en una cámara de crecimiento de ambiente controlado

15 (10h de oscuridad a 15°C , 14 h de luz a 20°C , 41% de humedad) antes de que los brotes fueran cosechados, enjuagados, secados, pesados y luego digeridos en HNO_3 concentrado. Los digeridos de plantas fueron analizados para ^{65}Zn mediante espectroscopia gama y para el total de contenidos de nutriente mediante ICP-OES.

20

Análisis de datos

Los datos para el peso seco de los brotes, las concentraciones de nutrientes en los brotes y la toma de fertilizante Zn se analizaron mediante análisis de varianza

25 (ANOVA). La significancia entre medios se determina utilizando la prueba de Diferencia Menos Significativa (LSD).

51

Resultados

Tabla 1. Propiedades de los tierras utilizadas para los experimentos^a.

5

Sitio	Descripción del tierra y clasificación			Carbonato (%)	pH (H ₂ O)	% de arcilla
Streaky Bay	Arcilla	arenosa	gris	39	8.7 ± .02	25
	calcárea					
Birchip	Arcilla clara sodosol			2.8	8.8 ± 0.01	40

^atierra seca al horno.

El EDTA fue inefectivo tanto en arcilla arenosa gris calcárea de streaky bay como en el Sodosol de Birchip, Victoria (figura 1) (LSD=1.72).

10

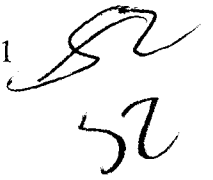
EL PEI incrementa significativamente la toma de Zn total mediante canola en el Birchip Sodosol (p<0.01). El tratamiento PEI es estadísticamente similar al ZnSO₄, pero más efectivo que el ZnEDTA, en tierra calcárea. Los resultados del tratamiento PEI aplicados a la tierra Birchip son altamente significativos, dado que la velocidad de aplicación PEI es 8.6 veces más pequeña que la del EDTA.

15

Efecto de la Proporción de Quelado en Zn en Soluciones de Tierra

20

El propósito es mostrar que el EDTA, que forma un complejo cargado negativamente con iones metálicos divalentes tal como Zn, incrementa la concentración de micronutrientes retenidos dentro de las fases de solución de tierras. Sin embargo, el incremento en Zn soluble que se atribuye al EDTA no incrementa la toma de de Zn por canola (Figura 1).



El propósito es mostrar que el PEI se comporta en una forma diferente al EDTA en la tierra, que resulta en una toma incrementada de fertilizantes micronutrientes por las plantas.

5

Materiales y Métodos

Las proporciones de tierra y fertilizantes utilizados en este experimento son similares a aquellas aplicadas a la banda de fertilizantes en el experimento de
10 tazón ya descrito.

Cinco gramos de tierra secada en horno se pesan en frascos de polipropileno de 50 ml (Tabla 1). Las soluciones fertilizantes, que contienen 6 μg de Zn como $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y EDTA o PEI, se aplican a la tierra. Los quelatos se aplican en
15 proporciones para considerar el rango completo de concentraciones de ligando utilizadas en el experimento de tazón ya descrito. La proporción EDTA y PEI son ($\mu\text{M/g}$ de tierra) 0.008 0.018, 0.03, 0.04, 0.05, 0.062 y 0.07. la fase de solución de tierra se hace hasta 25 ml con agua desionizada.

20 Las tierras y soluciones de fertilizantes se agitan de extremo a extremo durante 24 horas. Después de agitación, los frascos se centrifugan durante 20 minutos a 2500 rpm. Se remueve cinco ml del líquido de supernadante, se filtra a través de un filtro de jeringa de 0.2 μM y se digiere en HNO_3 concentrado antes de análisis mediante espectrometría de adsorción atómica de horno de grafito (GFAAS) para
25 Zn total. El pH de las soluciones de supernadante se mide para asegurar que los agentes de quelación no alteren el pH de las soluciones de la tierra durante el curso del experimento.

83
53

Resultados

El EDTA incrementó significativamente la cantidad de Zn en la fase de solución de
5 ambas tierras (Figura 3). Sin embargo, el EDTA no incrementa la toma de Zn de
plantas (Figura 1). Estos resultados indican que las raíces de la planta no
absorben fácilmente los complejos de ZnEDTA.

El PEI incrementa la adsorción de Zn a la tierra de fase sólida (Figura 3). Sin
10 embargo, en el experimento de tazón, el PEI incrementó significativamente la toma
de la planta de Zn (Figura 1). Estos resultados sugieren que el complejo Zn por
PEI se retienen dentro del grupo de "plantas disponibles" de tierra de iones
metálicos a pesar de estar asociados con las tierras de fase sólida

La toma de Zn quelado por canola crecen en cultivo de solución

El propósito de este experimento es mostrar que el EDTA reduce la velocidad de
absorción de los de micronutrientes por las raíces de las plantas.

20 El propósito es mostrar que el PEI incrementa la proporción de absorción de los
de micronutrientes por las raíces de las plantas.

Materiales y Métodos

Pretratamiento

84
54

Plántulas de canola pregerminadas se hacen crecer en solución de nutriente completo durante 13 días. Las plantas de canola, tres por tazón, se transfieren a solución de pretratamiento durante 24 horas. La solución de pretratamiento contiene 2 mM de NaMES (pH 6.0) y 0.5 mM de CaCb. Luego de pretratamiento se utilizan plantas en los experimentos de toma ^{65}Zn .

Toma de ^{65}Zn de soluciones enfriadas con hielo

Se transfieren las plántulas de canola a soluciones de toma enfriadas con hielo que contiene 2mM de NaMES (pH 6.0), 0.5 mM de CaCl_2 y 10 μM de ZnCl_2 como la sal de metal o quelato al 10 μM de EDTA o 5 μM de PEI. Las soluciones de toma se clavetean con ^{65}Zn para dar 0.037 MBq L^{-1} . Cada tratamiento se replica por triplicado.

Después de 30 minutos las raíces de canola se remueven de la soluciones de toma y se enjuagan con agua MilliQ. Aquellas raíces utilizadas para medir la absorción simplástica del Zn se transfieren a soluciones de desorción enfriadas con hielo durante 30 minutos con el fin de desorber apoplásticamente unidas al Zn. Las soluciones de desorción contienen 2 mM de Na- MES (pH 6.0), 5 mM de CaCl_2 y 60 μM de ZnCl_2 .

Las plantas de canola se separan en raíces y brotes, embotelladas y pesadas en seco. Las raíces de transfieren en frascos de conteo de radioactividad, a los que se agrega 4 ml de HNO_3 5M. Las muestras se dejan durante la noche para solubilizar los contenidos celulares antes de los contenidos ^{65}Zn de las raíces que se determinan por espectroscopía gama.

57

Resultados

El Zn complejo por EDTA no se absorbe fácilmente dentro del simplasto de raíz o apoplasto (Figura 4). Estos resultados explican porque las plántulas de canola no absorben fácilmente el ZnEDTA de las fases de solución de tierras calcáreas y alcalinas (Figuras 1 y 3).

El PEI incrementa significativamente la toma intracelular del Zn (toma en los simplastos de raíz). De hecho, el uso de la absorción simplástica incrementada

PEI de Zn al 42% se compara con la aplicación del ZnCl_2 solo (Figura 4).

La estructura y (PM) peso molecular PEI afectan la quelación del elemento de traza, absorción por raíces de planta y traslocación de brotes de planta

Materiales y Métodos

Se obtiene PEI ramificado de Sigma-Aldrich en PM promedio de (unidades de masa atómica-amu) 423, 800, 1200, 1800, 25000 y 750000. Se obtiene el PEI lineal de Polisciencs con PM promedio de 2500 amu y 25000 amu.

La capacidad de complejación PEI (CC) y la estabilidad de de Cu-PEI

La capacidad de complejación Cu(II) de cada forma de PEI se mide por titulación utilizando un electrodo selectivo de ión Cu(II) (Orion 9629) para medir la actividad del Cu^{2+} libre en solución (Kaschl et al, 2002). Las gráficas Scatchard se trazan para determinar las constantes de estabilidad ($\text{Log}_{10}K$) de complejos Cu-PEI y Cu-ramnolípido.

St
56

La calibración del ISE se desarrolla en una solución que contiene CuSO_4 , 0.001 M KNO_3 0.084M y EN 0.0045M. Todos los reactivos se hacen utilizando agua MilliQ. El ISE Cu(II) se pule utilizando una tira de pulido del fabricante antes de cada titulación. La solución de pH se altera mediante la adición incrementada de KOH 0.1 M y la actividad de Cu(II) en solución se calcula utilizando GEOCHEM-PC con cada cambio de pH.

Una muestra pesada de cada ligando se mezcla en una solución amortiguada con sal que contiene KNO_3 0.095M y EN 0.005M. La solución se agita continuamente con una barra agitadora magnética y el pH alterado a pH 5.8 utilizando KOH 0.1 M o HNO_3 0.1 M. los volúmenes medidos de CuSO_4 0.01 M se titulan en la solución de quelato, y adiciones incrementadas de KOH 0.1 M se utilizan para mantener constante el pH. La salida mV de la sonda Cu(II) se registra cuando se alcanza una lectura estable (~5 minutos). La actividad de Cu^{2+} libre se calcula de la curva de calibración. Cada titulación se replica por triplicado.

La actividad Cu^{2+} libre se grafica contra la proporción de Cu^{2+} total y las concentraciones de ligando en el recipiente de titulación. La intersección del eje x de la regresión lineal se considera que es equivalente con la capacidad complejante del metal de cada ligando PEI (Kaschl et al. 2002).

Las constantes de estabilidad promedio condicional se determinan de los datos de titulación utilizando el método de graficación Scatchard. En resumen la proporción de sitios de unión de metal llenos con Cu (θ) se define por:

SA
SA

$$\theta = \frac{\text{concentración molar de ión de metal unido}}{\text{capacidad de complejación máxima}} \quad [1]$$

Con lo cual, $\theta = 1$ en donde todos los sitios de unión de ligando se han llenado mediante Cu.

5

Las gráficas Scatchard se hacen (θM versus θ), en donde M es la actividad de los iones Cu^{2+} libres, de los cuales las constantes de estabilidad promedio condicional (pK_i) se derivan de la pendiente de cada punto graficado (Stevenson 1994).

- 10 Las constantes de estabilidad se miden en una solución amortiguada con 95 mM de KNO_3 y 5 mM de EN. El ajuste para dilución infinita se desarrolla utilizando la ecuación Davies:

$$\log(\gamma_{\pm}) = -A |Z_m| |Z_n| \left[\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.2\mu \right] \quad [2]$$

15

En donde μ = resistencia iónica, Z_m & Z_n = cargas de ión, γ = coeficiente de actividad en $\mu=0$, A = constante única para el disolvente & temperatura ($A = 0.512$ para agua a 25°C).

- 20 Las constantes de estabilidad PEI no se ajustan para dilución infinita debido a que se desconoce la polaridad exacta de cada polímero.

Cinéticas de toma

- 25 Plántulas de canola (*Brassica napus* variedad Pináculo) se hacen pregerminar en papel filtro humectado con agua desionizada. En el día 6, se transfieren las

58
58

plántulas a solución de nutrientes completa y se lleva al invernadero. La solución de nutrientes contiene Ca (3.55 mM), Mg (1.45 mM), NO_3^- (8.1 mM), H_2PO_4^- (0.2 mM), Cl (10 μM), Na (1.1 mM), K (1.2 mM), SO_4 (1.45 mM), H_3BO_3 (30 μM), MoO_4^{2-} (0.2 μM), FeEDDHA (25 μM), Mn (10 μM), Zn (1 μM), Cu (1 μM),
5 amortiguado en pH 6.0 con 2 mM de MES (ácido 2-morfolinoetanosulfónico, 50% como sal de potasio) (Kupper et al, 2000). Después de 14 días, las plantas de canola, tres por tazón, se transfieren a la solución de pretratamiento durante 24 horas. La solución de pretratamiento contienen 2 mM de NaMES (pH 6.0) y 0.5 mM de CaCl_2 . Luego de pretratamiento las plantas se utilizan en los experimentos
10 de toma de ^{65}Zn .

Toma cinética y translocación de Zn de soluciones amortiguadas con PEI

Se transfieren plántulas de canola pretratadas para toma de soluciones que
15 contienen 2 mM de KMES (pH 6.0), 0.5 mM de CaCl_2 y 1 μM de ZnSO_4 como la sal metálica o quelada con EDTA (control) o las ocho formas de PEI descritas anteriormente. Cada quelato se aplica en cuatro proporciones de acuerdo con su capacidad de complejación, de tal manera que el porcentaje de Zn quelado se aproxima al 0% (controles libres de quelato) 25%, 50%, 75% y 100% de la
20 solución de Zn total. Cada tratamiento se replica por triplicado. Se utiliza la voltametría de disolución anódica de electrodo de mercurio colgante o en gota para medir la concentración de Zn lábil en cada solución de toma, una medición aproximada de libre (o cinéticamente lábil) versus soluciones de toma Zn queladas que se clavetean con ^{65}Zn para dar 0.037 MBq/L.

25

Después de un periodo de toma de 24 horas, se cosechan los brotes de canola, se pesan y se digieren en HNO_3 a 140° C. Las soluciones de digestión se transfieren

SG
SD

a frascos de conteo de radioactividad para medición de ^{65}Zn por espectroscopia gama.

El coeficiente de transferencia de Zn (K_T) (translocación y toma de Zn para brotes de canola por unidad de libre, no quelado Zn suministrado a raíces) se utiliza para comparar la disponibilidad de Zn quelado entre tratamientos PEI y EDTA:

$$[002] \quad K_T (L/g \text{ brote}) = \frac{\text{toma de Zn } (\mu\text{g Zn/g brote})}{\text{Zn ASV lábil } (\mu\text{g Zn/L})} \quad [4]$$

ANOVA seguido por prueba L.S.D. utilizada para determinar la significancia estadística en el nivel de 0.05 de probabilidad.

Resultados

Capacidad de complejación del PEI (CC) y la estabilidad de Cu-PEI

La capacidad del PEI para complejar Cu^{2+} no se influenció fuertemente de manera general por el peso molecular del polímero (Tabla 2). Sin embargo, hubo un pequeño incremento en el Cu(II) CC con incremento de PEI PM hasta 1800 amu (Figura 5). Los CC del PEI lineal son más de dos veces mayor que aquellos del PEI ramificado (Tabla 2). Sin embargo, los Cu(II) CC de todos los polímeros esta sustancialmente por debajo de aquel previamente medido para PEI obtenido ramificado de BASF (Stacey 2006). Por lo tanto, parece que el CC de los polímeros varía significativamente entre fabricantes

60
60

Tabla 2. La capacidad de complejación (CC) y constantes de estabilidad (Log₁₀Ki) de complejos Cu- PEI y Cu-ramnolípidos.

Ligando	Promedio M _w	Ligando CC (ligando g Cu/ g)	Log ₁₀ Ki más Alto Registrado	Log ₁₀ Ki Promedio en CC
PEI ramificado	425	0.24	13.6	9.5
	800	0.24	12.2	10.9
	1200	0.29	11.8	10.1
	1800	0.30	11.6	10.1
	25000	0.31	11.2	9.1
PEI lineal	750000	0.30	11.2	9.5
	2500	0.70	10.7	7.9
	25000	0.52	9.6	8.3

- 5 Hubo una pequeña reducción en la estabilidad del complejo (Log₁₀K) con peso molecular incrementado (Tabla 2, Figura 5). El PEI lineal forma complejos menos estables con Cu²⁺ que el PEI ramificado (Tabla 2). Esta inestabilidad se puede deber a formación de anillo incompleto; el PEI lineal podría probablemente tener más dificultad formando anillos de quelato alrededor de los iones metálicos que el
- 10 PEI ramificado. La importancia de la información de anillo para la estabilidad del complejo se ha documentado bien (Mellor 1964).

Toma cinética y translocación de Zn

- 15 El coeficiente de transferencia de Zn es esencialmente una medida de la toma de Zn y la translocación a brotes de canola por unidad de libre (no quelado) Zn²⁺ suministrado a las raíces. El alto coeficiente de transferencia indica que el Zn quelado es fácilmente absorbido y traslocado a los brotes de canola. Un bajo

coeficiente de transferencia sugiere que el Zn quelado no se absorbe fácilmente por la canola.

Los coeficientes de transferencia medios muestran que la toma de Zn se afecta significativamente ($P \leq 0.05$) por el tipo de quelado y el PM de PEI (Figura 6). La canola absorbe fácilmente el Zn quelado por PEI dentro del rango PM de 423-1800 amu. El Zn complejado por PEI PM alto (> 25000 amu) o EDTA no se absorbe fácilmente y se trasloca a los brotes de canola (Figura 6). La existencia de un corte PM es más claramente evidente en la mayor proporción de aplicación de quelato, cuando la absorción de Zn se limita por la disponibilidad del libre Zn^{2+} no quelado (Figura 7).

Ni el PEI lineal incrementa el coeficiente de transferencia Zn (Figura 6, Figura 7). Esto se debe a las dos formas lineales del PEI que no reducen significativamente el ASV- lábil Zn en las soluciones de toma (probablemente debido a la disociación de Zn-PEI durante análisis ASV). La disociación parece probablemente, debido al PEI lineal también producir complejos relativamente inestable con Cu^{2+} (Tabla 2). No obstante, las formas lineales de PEI son diferentes para ser utilizadas en productos fertilizantes debido a su alto costo y pobre solubilidad cuando se compara con PEI ramificado.

Lo que se puede ver ahora es que el uso de un polímero quelante, tal como PEI, es que es posible proporcionar mayores niveles de micronutrientes a las plantas que se puede alcanzar antes de este descubrimiento.

Aunque la invención se ha descrito y mostrado aquí en lo que se concibe como la modalidad preferida y más práctica, se reconoce que se pueden hacer

62
62

desviaciones dentro del alcance de la invención, que no se limitan a los detalles descritos aquí y que se pueden hacer modificaciones que no se apartan del alcance de la invención de tal manera que abarcan cualquiera y todas las composiciones y métodos equivalentes

5

Chandrasekaran E V and BeMiller J N 1980 Constituent analysis of glycosaminoglycans. *In* Methods in Carbohydrate Chemistry, Eds W R.L. and W M. L. pp 89-96. Academic Press, New York.

- 10 Kaschl A, Romheld V and Chen Y 2002 Cadmium binding by fractions of dissolved organic matter and humic substances from municipal solid waste compost. *Journal of Environmental Quality* 31 , (6) 1885-1892.

- 15 Kupper H, Lombi E, Zhao F J and McGrath S P 2000 Cellular compartmentation of cadmium and zinc in relation to other elements in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *Planta* 212, 75-84.

- 20 Mellor D P 1964 Historical background and fundamental concepts. *In* Chelating Agents and Metal Chelates, Eds F P Dwyer y D P Mellor. pp 1- 50. Academic Press, Inc., New York.

Stacey S P 2006 New micronutrient fertilisers for alkaline soils. PhD Thesis, University de Adelaide.

- 25 Stevenson F J 1994 Stability constants of metal complexes with humic substances. *In* Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, pp 405- 428. John Wiley & Sons, Inc., New York.

63
63**REIVINDICACIONES**

1. Un método de micronutrientes quelados cuando se utilizan para proporcionar los micronutrientes a una planta, que incluye aplicar a un área de la planta o tierra/sustrato circundante a la planta una cantidad efectiva de una composición fertilizante para planta que comprende un polímero quelante capaz de formar enlaces coordinados con los micronutrientes, transportar los micronutrientes a través de una membrana de la planta y liberar los micronutrientes para uso por la planta.

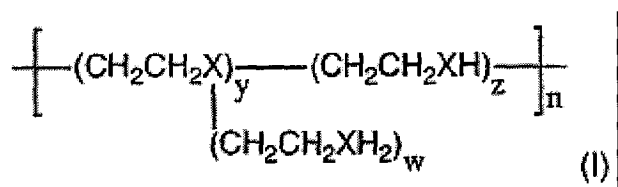
2. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero quelante es un politiol o poliamina.

3. El método de la reivindicación 2, en donde la poliamina se selecciona del grupo que consiste de poliamidoamina, polietilenoamina, polietilenoimina, polietilenimina y dendrímeros de estos.

4. El método de la reivindicación 3, en donde el polímero quelante es lineal.

5. El método de la reivindicación 4, en donde el polímero quelante es ramificado.

6. El método de la reivindicación 5, en donde el polímero quelante tiene la fórmula general (I):

54
64

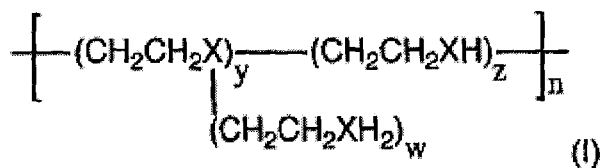
en donde X = N o S y W es igual a o mayor de 0, y y, z y n son igual a o mayor de 1.

- 5 7. El método de la reivindicación 6, en donde cuando X= N el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.
8. El método de la reivindicación 7, en donde el compuesto es polietilenoimina (PEI).
- 10 9. El método de la reivindicación 8, en donde la composición se aplica en combinación con los micronutrientes, solos o en combinación, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.
- 15 10. El método de la reivindicación 9, en donde la composición se aplica sola o en combinación con los macronutrientes N, P, K, S, Ca, Mg.
11. El método de la reivindicación 10, en donde la composición está en una forma seleccionada del grupo que consiste de líquidos, suspensiones, 20 dispersiones, emulsiones, polvos, y glóbulos.
12. El método de la reivindicación 11, en donde la composición incluye adicionalmente un pesticida y/o insecticida.

65
05

13. El método de la reivindicación 12, en donde la composición se aplica al follaje de la planta, tierra u otro sustrato, semillas, frutos, brotes, flores o nueces.

5 14. Un método para incrementar la biodisponibilidad de nutrientes para raíz o follaje de plantas, que comprende aplicar una cantidad efectiva de una composición fertilizante para planta que incluye el polímero PEI que tiene la fórmula (I):



10

en donde X = N o S y W es igual a o mayor de 0, y y, z y n son igual a o mayor de 1.

15 15. El método de la reivindicación 14, en donde cuando X= N el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.

16. Una composición fertilizante para planta que incluye un polímero quelante capaz de formar enlaces coordinados con micronutrientes y liberar los micronutrientes para uso por la planta, cuando se utiliza para incrementar la proporción de toma de micronutriente por la planta.

20

17. La composición de la reivindicación 16, en donde el polímero quelante es un politiol o poliamina.

25

68
66

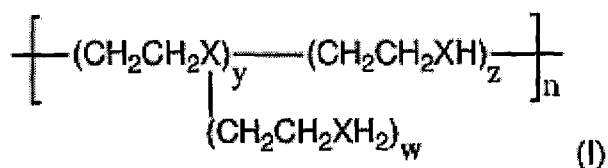
18. La composición de la reivindicación 17, en donde la poliamina se selecciona del grupo que consiste de poliamidoamina, polietilenoamina, polietilenoimina y dendrímeros de estos.

5 19. La composición de la reivindicación 18, en donde el polímero quelante es lineal.

20. La composición de la reivindicación 19, en donde el polímero quelante es ramificado.

10

21. La composición de la reivindicación 20, en donde el polímero quelante tiene la fórmula general (I):



15

en donde X = N o S y W es igual a o mayor de 0, y y, z y n son igual a o mayor de 1.

20

22. La composición de la reivindicación 21, en donde cuando X= N el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.

23. La composición de la reivindicación 22, en donde la composición está en una forma seleccionada del grupo que consiste de líquidos, suspensiones, dispersiones, emulsiones, polvos, y glóbulos.

25

67
67

24. La composición de la reivindicación 23, en donde la composición incluye un pesticida y/o insecticida.

+

5 25. La composición de la reivindicación 24, en donde la composición se aplica al follaje de la planta, tierra u otro sustrato, semillas, frutos, brotes, flores o nueces.

T

10 26. La composición de la reivindicación 25, en donde la composición se aplica como un recubrimiento de semilla o pretratamiento a la semilla antes de plantar.

+

15 27. La composición de la reivindicación 26, en donde la composición se aplica en combinación con los micronutrientes, solos o en combinación, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.

T

28. La composición de la reivindicación 27, en donde la composición se aplica sola o en combinación con los macronutrientes N, P, K, S, Ca, I Mg.

+

68
68**RESUMEN**

La invención describe un método y producto para micronutrientes quelantes cuando se utiliza para proporcionar los micronutrientes a una planta, que
5 comprende aplicar a un área de la planta o tierra/sustrato circundante a la planta una cantidad efectiva de una composición fertilizante para planta que comprende un polímero quelante que tiene la fórmula general (I), capaz de formar enlaces coordinados con los micronutrientes, transportar los micronutrientes a través de una membrana de la planta y liberar los micronutrientes para uso por la planta.

69
69

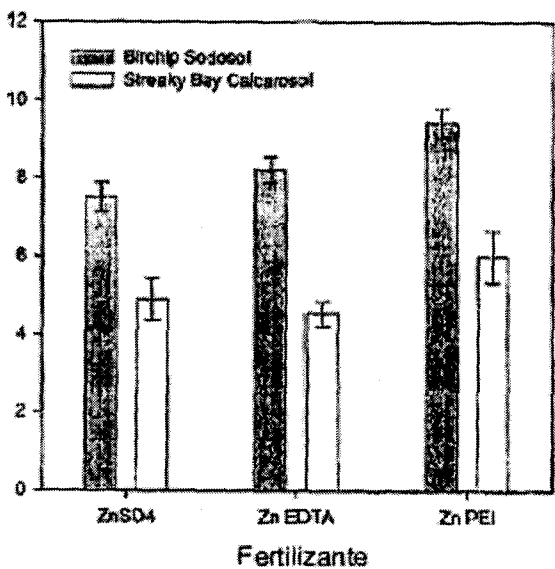


Figura 1.

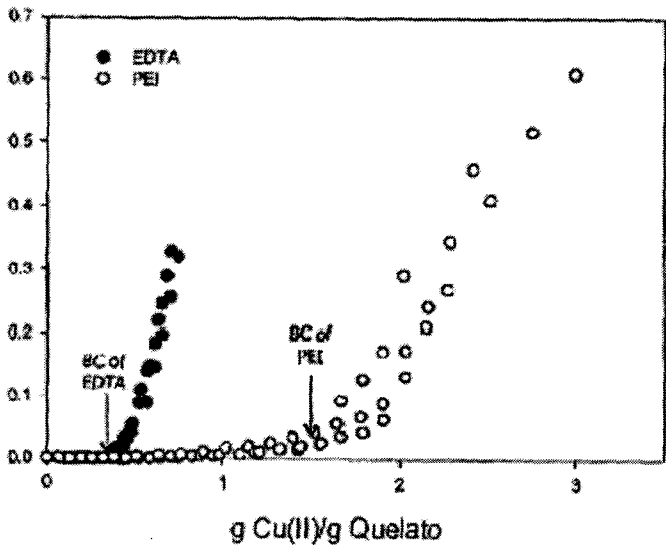


Figura 2.

70

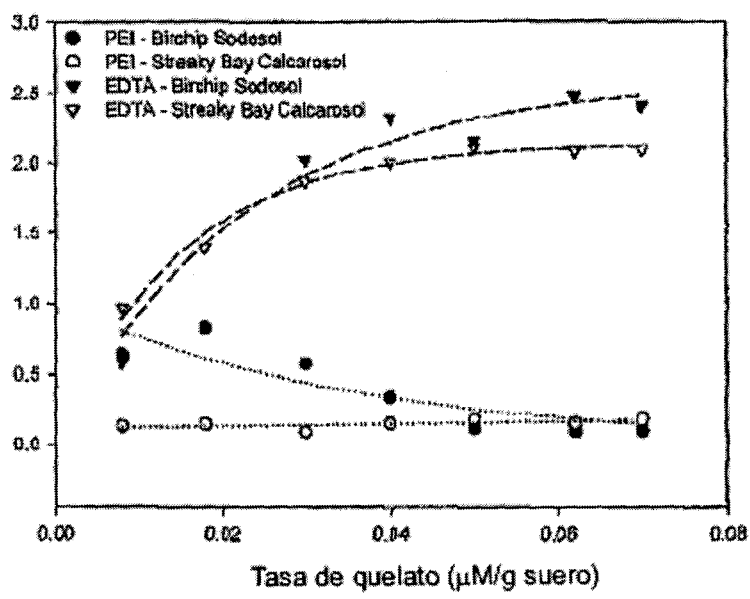


Figura 3

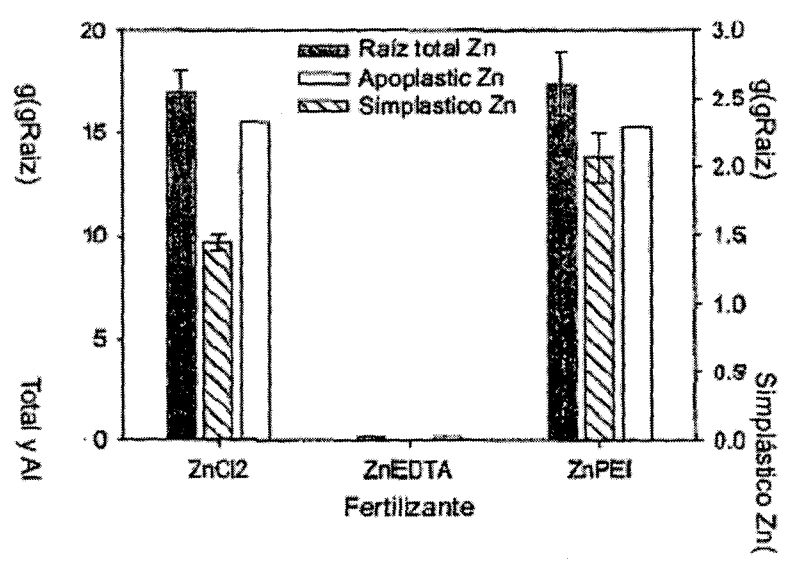


Figura 4.

31

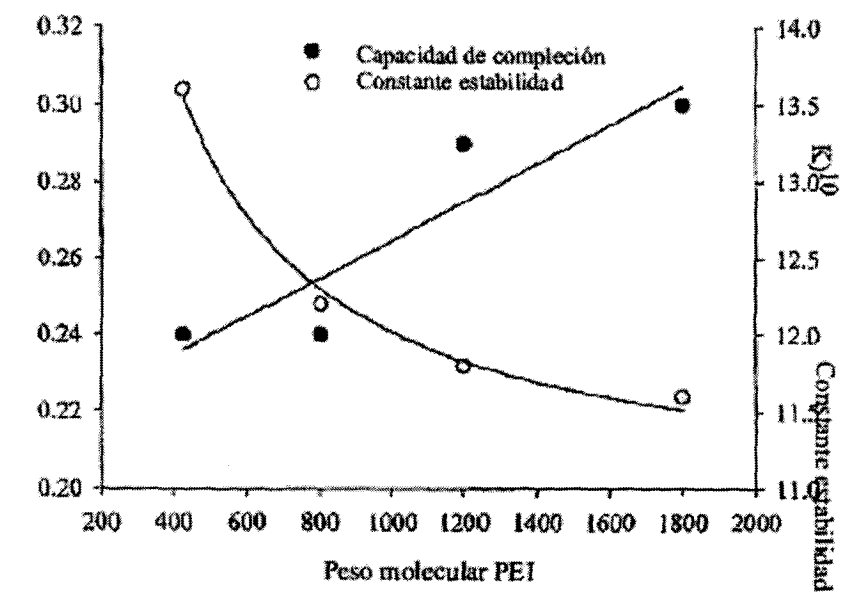


Figura 5.

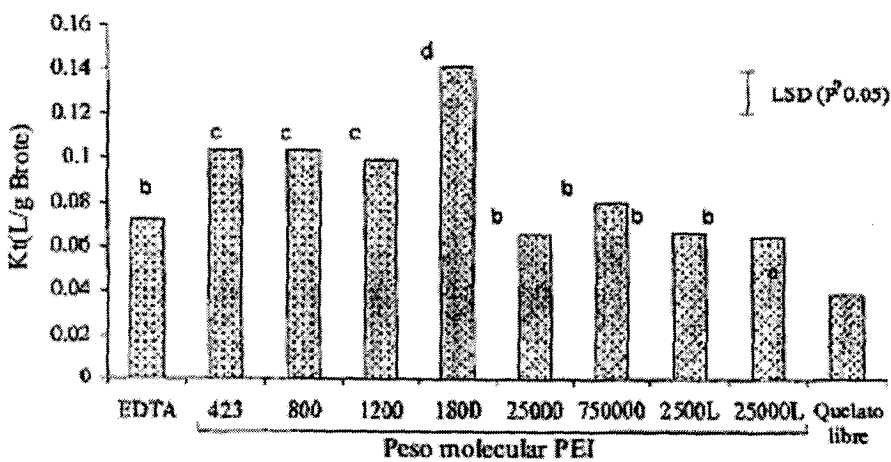


Figura 6.

72
72

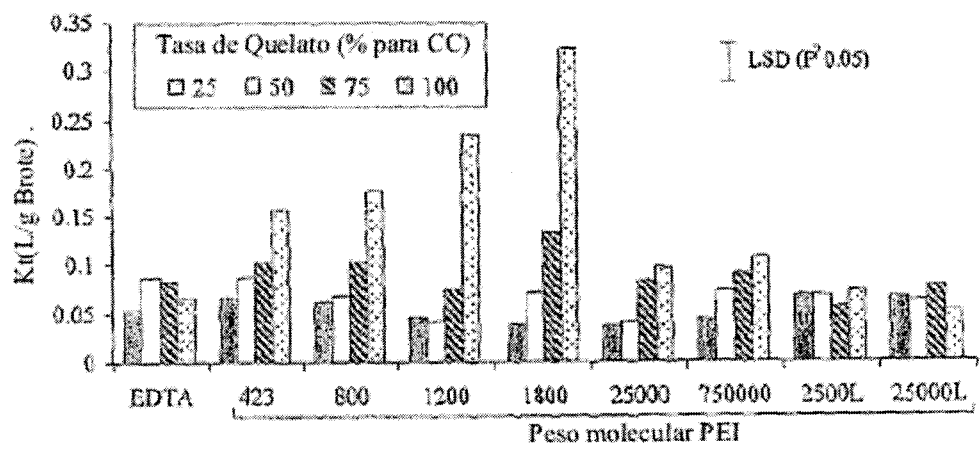


Figura 7.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

23
23

Applicant's or agent's file reference 56077PCT DIA:MN	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/AU2006/000951	International filing date (day/month/year) 11 July 2006	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 12 July 2005
Applicant ADELAIDE RESEARCH AND INNOVATION PTY LTD et al		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

☒ The international application in the language in which it was filed.

☐ A translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box No. III).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No.

☐ as suggested by the applicant.

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. ☒ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2006/000951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.

C05G 3/00 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Questel: File WPAT; STN File CA; Keywords: Fertiliser, micronutrient, iron, copper, manganese, zinc, nickel, polymer, polyamidoamine, polyethylenamine, polyethyleneimine and similar terms

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/026079 A2 (FUTURE TENSE TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT & ENTREPRENEURSHIP LTD.) 24 March 2005 Whole Document especially page 10	1, 16
P, X	GB 2411896 A (TSIVION) 14 September 2005 Whole document	1,16
X	EP 1342413 A (BMS MICRO-NUTRIENTS N.V) 10 September 2003 Whole Document	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C☒ See patent family annex

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

15 September 2006

Date of mailing of the international search report

25 SEP 2006

Name and mailing address of the ISA/AU

AUSTRALIAN PATENT OFFICE
PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA
E-mail address: pct@ipaustalia.gov.au
Facsimile No. (02) 6285 3929

Authorized officer

R.L. POOLEY

Telephone No : (02) 6283 2242

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2006/000951

28
25

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6870026 B1 (DEAN) 22 March 2005 Whole document, especially columns 9 and 10	1-5, 16-20
X	US 2004/0230020 A1 (SANDERS et al) 18 November 2004 See especially pages 3 & 4	1, 16
A	US 5593947 A (KINNERSLEY et al) 14 January 1997	
A	GB 1451269 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 29 September 1976	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/AU2006/000951

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Member	
WO	2005/026079	EP	1680379
GB	2411896	WO	2005/086579
EP	1342413	AT	302551
US	6870026	DE	60205716
US	2004/0230020	ES	2248511
		CA	2443486
		CN	1524184
		EP	137914
		JP	2005507433
		NO	20033895
		NZ	528606
		RU	2267499
		US	6703469
		US	6753395
		US	6756461
		US	6810839
		WO	2002/071086
		ZA	200307451
US	5593947	AU	57426/96
		AU	58210/98
		AU	60187/98
		AU	60210/98
		AU	61310/98
		CA	2148798
		CA	2220705
		CA	2220751
		DE	69329071
		EP	827377
		ES	2150481
		JP	3523869
		JP	8503199
		JP	11505841
		RU	2126206
		RU	2142706
		US	5350735
		US	5580840
		US	5593947
		US	5783523
		US	5814582
		US	5854177
		US	5861356
		WO	1994/009628
		WO	1996/035329
		WO	1996/037103
		WO	1998/030097
		WO	1998/030098
		WO	1998/030099
		WO	1998/030100
GB	1451269	CH	590180
		DE	2338182
		BE	818071
		FR	2238690
		ES	428650
		US	3980462

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

END OF ANNEX

78

PATENT COOPERATION TREATY
PCT
INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)
(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 56077PCT DIA:JW	FOR FURTHER ACTION	See Form PCT/IPEA/416
International application No. PCT/AU2006/000951	International filing date (<i>day/month/year</i>) 11 July 2006	Priority date (<i>day/month/year</i>) 12 July 2005
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC Int. Cl. C05G 3/00 (2006.01) C05D 9/02 (2006.01)		
Applicant ADELAIDE RESEARCH AND INNOVATION PTY LTD et al		

1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:

a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of 4 sheets, as follows:

☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions).

☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box.

b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or table related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).

4. This report contains indications relating to the following items:

☒ Box No. I	Basis of the report
☒ Box No. II	Priority
☐ Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
☐ Box No. IV	Lack of unity of invention
☒ Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
☒ Box No. VI	Certain documents cited
☐ Box No. VII	Certain defects in the international application
☐ Box No. VIII	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 8 February 2007	Date of completion of this report 04 October 2007
Name and mailing address of the IPEA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaaustralia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929	Authorized Officer R.L. POOLEY AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. (02) 6283 2242

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on:

- ☒ The international application in the language in which it was filed
- ☐ A translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1 (b))
- ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
- ☐ international preliminary examination (Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))

2. With regard to the elements of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

- ☐ the international application as originally filed/furnished
- ☒ the description:
- pages 1-16 as originally filed/furnished
- pages* received by this Authority on _____ with the letter of _____
- pages* received by this Authority on _____ with the letter of _____
- ☒ the claims:
- pages as originally filed/furnished
- pages* as amended (together with any statement) under Article 19
- pages* 17-20 received by this Authority on 28 September 2007 with the letter of 28 September 2007
- pages* received by this Authority on _____ with the letter of _____
- ☒ the drawings:
- pages 1/4 - 4/4 as originally filed/furnished
- pages* received by this Authority on _____ with the letter of _____
- pages* received by this Authority on _____ with the letter of _____

☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to the sequence listing (*specify*):

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to the sequence listing (*specify*):

5. ☐ This report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to the Authority under Rule 91 (Rule 70.2(e)).

* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded."

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/AU2006/000951

Box No. II Priority

1. ☐ This report has been established as if no priority had been claimed due to the failure to furnish within the prescribed time limit the requested:
- ☐ copy of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 66.7(a)).
- ☐ translation of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 66.7(b)).
2. ☐ This report has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim has been found invalid (Rule 64.1). Thus for the purposes of this report, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.

3. Additional observations, if necessary:

The right to priority has been assessed and has been found to be valid.

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims 1-26	YES
	Claims	NO
Inventive step (IS)	Claims 1-26	YES
	Claims	NO
Industrial applicability (IA)	Claims 1-26	YES
	Claims	NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

The following documents were cited in the International Search Report:

D1 – WO 2005/026079 A

D2 – EP 1342413 A

D3 – US 6870026 B

D4 – US 2004/0230020 A

D5 – US 5593947 A

D6 – GB 1451269 A

NOVELTY (N) and INVENTIVE STEP

Document D1 discloses fertiliser compositions that comprise a chelating polymer that forms a chelate with nutritional metals such as iron, manganese and copper. The polymers disclosed are copolymers consisting of acidic functional groups derived from maleic acid. The compositions are applied to plant organs such as roots to administer such nutritional metals to the plants. Document D1 does not disclose or suggest the use of polythiol or polyamine chelating agents as now defined and consequently claims 1-26 are novel and inventive over the disclosure of D1.

Document D2 discloses a plant protection formulation containing a copper-polyamine chelate. The polyamine chelating polymers disclosed in document D2 include those of present formula (I) (see compounds of formula (II) in document D2). As indicated in the applicant's submissions, the chelates of document D2 are predominately used to protect plants from pathogens and this process is attributed to adsorption of the formulation onto the leaves and fruit of the plant. However the disclosure of document D2 also includes the provision of chelated and non chelated micronutrient fertilizing elements in conjunction with the application of the copper-polyamine chelate (see page 4 line 27). The claims as now drafted are considered to restrict the methods and compositions defined in the claims to the provision of the micronutrients from a chelate with a polythiol or polyamine polymer and to a specific process wherein this chelate is transported across the plant membrane and releases the micronutrients within the plant for use by the plant. It is considered that document D2 does not disclose or fairly suggest the provision of the micronutrients with a polyamine by such a process. Accordingly, it is considered that claims 1-26 are now novel and inventive over the disclosure of document D2.

Document D3 discloses biodegradable imino-disuccinic acid chelating agents and the use of such agents to supply micronutrients such as iron, copper, zinc and manganese to plants. The chelating agents are not polythiols or polyamines as now defined. Accordingly claims 1-26 are novel and inventive in view of document D3.

Continued on Supplemental Sheet

Box No. VI Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No.</u> <u>Patent No.</u>	<u>Publication date</u> <u>(day/month/year)</u>	<u>Filing date</u> <u>(day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim)</u> <u>(day/month/year)</u>
P, A GB 2411896 A	14 September 2005	11 March 2004	11 March 2004

This document discloses the use of chelating polymers to supply micronutrients to plants but the polymers used are not polythiols or polyamines.

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosureDate of non-written disclosure
(day/month/year)Date of written disclosure
referring to non-written disclosure
(day/month/year)

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of: Box V

Document D4 discloses complexes of water-soluble anionic polymers with a variety of micronutrients including Mn, Zn, Cu, Fe and Ni as well as the application of such complexes to the plant and the earth adjacent to the plant. The polymers of document D4 are not polythiols and polyamines as now defined. Accordingly claims 1-26 are novel and inventive in view of document D4.

Document D5 discloses the use of polyorganic acid polymers, including polyaspartic acid, to enhance nutrient uptake by plants. However, the polymers disclosed in this citation are described as "non-chelating", and thus appear to fall outside the scope of a "chelating polymer" as presently defined. Document D6 discloses a fertiliser including a polymeric anionic exchanger and anionic chelated ions. However it would seem from pages 2 and 3 that the chelating agent of these compositions is not the polymer, but other known chelating agents. Accordingly claims 1-26 are considered novel and inventive over the disclosures of documents D5 and D6.

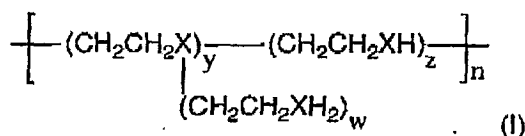
Note also the indications in Box VI, Certain Documents Cited.

INDUSTRIAL APPLICABILITY (IA)

Claims 1-26 are considered to satisfy the requirements of industrial applicability.

CLAIMS

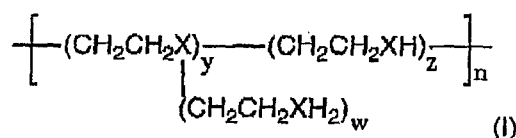
1. A method of providing micronutrients to a plant, which includes applying to an area of the plant or soil/substrate surrounding the plant an effective amount of a plant fertiliser composition comprising a chelating polymer co-ordinately bonded to a micronutrient to form a chelate, the chelate transporting the micronutrient across a membrane of the plant and releasing the micronutrients within the plant for use by the plant, wherein the chelating polymer is a polythiol or polyamine.
2. The method of claim 1, wherein the polyamine is selected from the group consisting of polyamidoamine, polyethyleneamine, polyethyleneimine, polyethylenimine and dendrimers thereof.
3. The method of claim 2, wherein the chelating polymer is linear.
4. The method of claim 3, wherein the chelating polymer is branched.
5. The method of claim 4, wherein the chelating polymer has the general formula (I):



wherein X = N or S and W is equal to or greater than 0, and y, z and n are equal to or greater than 1.

6. The method of claim 5, wherein when X= N the molecular weight is between approximately 400 and 25,000.
7. The method of claim 6, wherein the compound is polyethyleneimine (PEI).

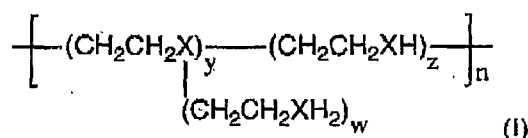
8. The method of claim 7, wherein the composition is applied in combination with the micronutrients, either alone or in combination, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.
9. The method of claim 8, wherein the composition is applied either alone or in combination with the macronutrients N, P, K, S, Ca, Mg.
10. The method of claim 9, wherein the composition is in a form selected from the group consisting of liquids, suspensions, dispersions, emulsions, powders, and pellets.
11. The method of claim 10, wherein the composition further includes a pesticide and/or insecticide.
12. The method of claim 11, wherein the composition is applied to the foliage of the plant, soil or other substrate, seeds, fruits, shoots, flowers or nuts.
13. A method of increasing the bioavailability of nutrients to plant roots or foliage, comprising applying an effective amount of a plant fertiliser composition including the polymer PEI having the formula (I):



wherein X = N or S and W is equal to or greater than 0, and y, z and n are equal to or greater than 1, combining the polymer with a micronutrient so that the polymer and micronutrient are co-ordinately bonded to each other to form a chelate, the chelate, once applied to the plant, then transported across a plant membrane into the plant where the chelated micronutrient is then released.

14. The method of claim 13, wherein when X= N the molecular weight is between approximately 400 and 25,000.

15. A plant fertiliser composition, when used to provide micronutrients to a plant, including a chelating polymer co-ordinately bonded to a micronutrient to form a chelate, the chelate then applied to a plant, the chelate then transporting the micronutrients across a membrane of a plant and releasing the micronutrients within the plant for use by the plant, wherein the chelating polymer is a polythiol or polyamine.
16. The composition of claim 15, wherein the polyamine is selected from the group consisting of polyamidoamine, polyethyleneamine, polyethyleneimine and dendrimers thereof.
17. The composition of claim 16, wherein the chelating polymer is linear.
18. The composition of claim 17, wherein the chelating polymer is branched.
19. The composition of claim 18, wherein the chelating polymer has the general formula (I):

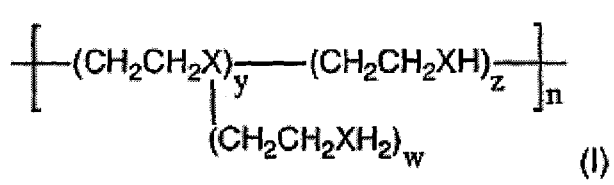


- wherein X = N or S and W is equal to or greater than 0, and y, z and n are equal to or greater than 1.
20. The composition of claim 19, wherein when X= N the molecular weight is between approximately 400 and 25,000.
21. The composition of claim 20, wherein the composition is in a form selected from the group consisting of liquids, suspensions, dispersions, emulsions, powders, and pellets.
22. The composition of claim 21, wherein the composition includes a pesticide and/or insecticide.

23. The composition of claim 22, wherein the composition is applied to the foliage of the plant, soil or other substrate, seeds, fruits, shoots, flowers or nuts.
- 5 24. The composition of claim 23, wherein the composition is applied as a seed coat or pre-treatment to the seed prior to planting.
25. The composition of claim 24, wherein the composition is applied in combination with the micronutrients, either alone or in combination, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.
- 10 26. The composition of claim 25, wherein the composition is applied either alone or in combination with the macronutrients N, P, K, S, Ca, Mg.

REIVINDICACIONES

1. Un método para suministrar micronutrientes a una planta, que incluye aplicar a un área de la planta o tierra/sustrato circundante a la planta una cantidad efectiva de una composición fertilizante para planta que comprende un polímero quelante unido coordinadamente a un micronutriente para formar un quelato, transportar el micronutriente a través de una membrana de la planta y liberar el micronutriente dentro de la planta para uso por la planta, en donde el polímero quelante es un es un politiol o poliamina.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la poliamina se selecciona del grupo que consiste de poliamidoamina, polietilenoamina, polietilenoimina, polietilenimina y dendrímeros de estos.
3. El método de la reivindicación 2, en donde el polímero quelante es lineal.
4. El método de la reivindicación 3, en donde el polímero quelante es ramificado.
5. El método de la reivindicación 4, en donde el polímero quelante tiene la fórmula general (I):



89
89

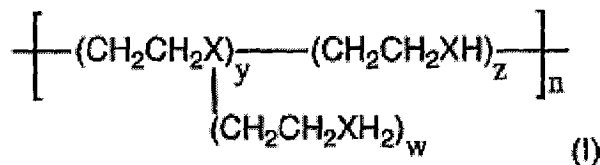
en donde $X = N$ o S y W es igual a o mayor de 0, y y , z y n son igual a o mayor de 1.

- 5 6. El método de la reivindicación 5, en donde cuando $X = N$ el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.
7. El método de la reivindicación 6, en donde el compuesto es polietilenoimina (PEI). ✓
- 10 8. El método de la reivindicación 7, en donde la composición se aplica en combinación con los micronutrientes, solos o en combinación, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.
- 15 9. El método de la reivindicación 8, en donde la composición se aplica sola o en combinación con los macronutrientes N, P, K, S, Ca, Mg. +
- 20 10. El método de la reivindicación 9, en donde la composición está en una forma seleccionada del grupo que consiste de líquidos, suspensiones, dispersiones, emulsiones, polvos, y glóbulos.
11. El método de la reivindicación 10, en donde la composición incluye adicionalmente un pesticida y/o insecticida. +
- 25 12. El método de la reivindicación 11, en donde la composición se aplica al follaje de la planta, tierra u otro sustrato, semillas, frutos, brotes, flores o nueces. +

90
90

13. Un método para incrementar la biodisponibilidad de nutrientes para raíz o follaje de plantas, que comprende aplicar una cantidad efectiva de una composición fertilizante para planta que incluye el polímero PEI que tiene la fórmula (I):

5



en donde X = N o S y W (es igual a o mayor de 0, y y, z y n (son igual a o mayor de 1, combinar el polímero con un micronutriente tal que el polímero y el micronutriente se unen coordinadamente uno al otro para formar un quelado, el quelado, una vez se aplica a la planta, luego se transporta a través de la membrana de la planta dentro de la planta en donde luego se libera el micronutriente quelado.

14. El método de la reivindicación 13, en donde cuando X= N el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.

15. Una composición fertilizante para planta cuando se utiliza para proporcionar micronutrientes a una planta, incluye un polímero quelante unido coordinadamente a un micronutriente para formar un quelado, el quelado luego se aplica a una planta, el quelado luego transporta los micronutrientes a través de una membrana de una planta y libera los micronutrientes dentro de la planta para uso por la planta, en donde el polímero quelante es un politol o poliamina.

25

91
91

16. La composición de la reivindicación 15, en donde la poliamina se selecciona del grupo que consiste de poliamidoamina, polietilenoamina, polietilenoimina y dendrímeros de estos.

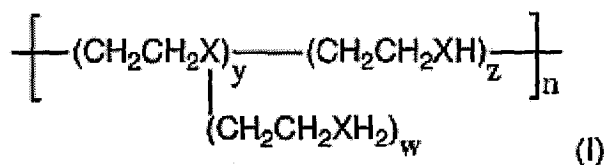
7

5 17. La composición de la reivindicación 16, en donde el polímero quelante es lineal.

18. La composición de la reivindicación 17, en donde el polímero quelante es ramificado.

10

19. La composición de la reivindicación 18, en donde el polímero quelante tiene la fórmula general (I):



15

en donde X = N o S y W es igual a o mayor de 0, y y, z y n son igual a o mayor de 1.

20

20. La composición de la reivindicación 19, en donde cuando X= N el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.

V

21. La composición de la reivindicación 20, en donde la composición está en una forma seleccionada del grupo que consiste de líquidos, suspensiones, dispersiones, emulsiones, polvos, y glóbulos.

25

92
92

22. La composición de la reivindicación 21, en donde la composición incluye un pesticida y/o insecticida.

5 23. La composición de la reivindicación 22, en donde la composición se aplica
al follaje de la planta, tierra u otro sustrato, semillas, frutos, brotes,
flores o nueces.

10 24. La composición de la reivindicación 23, en donde la composición se aplica
como un recubrimiento de semilla o pretratamiento a la semilla antes de
plantar.

15 25. La composición de la reivindicación 24, en donde la composición se aplica
en combinación con los micronutrientes, solos o en combinación, Mn, Zn,
Cu, Fe, Ni.

26. La composición de la reivindicación 25, en donde la composición se aplica
sola o en combinación con los macronutrientes N, P, K, S, Ca, Mg.

(21) N° de solicitud:	(51) Int Cl:	C05G 003/000
22) Fecha de solicitud:	(71) Solicitante(s)	ADELAIDE RESEARCH AND INNOVATION PTY LTD Y COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION
(30) Prioridad	(31) Prioridad	(32) Fecha
	2005903682	12/07/2005
		(33) País
		AU
	(72) Inventor(es)	MIKE MCLAUGHLIN Y OTROS
	(74) Apoderado:	EMILIO FERRERO
(85) Fecha limite inicio fase nacional:	(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha:	18/01/2007
Fecha de presentación de la solicitud:	N° publicación:	WO 2007/006078 A1
No. de solicitud PCT/AU2006/000951		
(54) Título:	AGENTE QUELANTE PARA FERTILIZADORES DE MICRONUTRIENTES	

Reivindicación(es):

1. Un método de micronutrientes quelados cuando se utilizan para proporcionar los micronutrientes a una planta, que incluye aplicar a un área de la planta o tierra/sustrato circundante a la planta una cantidad efectiva de una composición fertilizante para planta que comprende un polímero quelante capaz de formar enlaces coordinados con los micronutrientes, transportar los micronutrientes a través de una membrana de la planta y liberar los micronutrientes para uso por la planta.

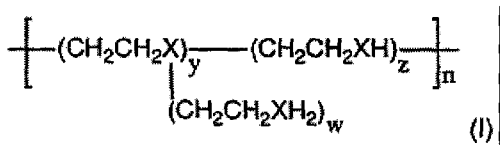
2. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero quelante es un politiol o poliamina.

3. El método de la reivindicación 2, en donde la poliamina se selecciona del grupo que consiste de poliamidoamina, polietilenoamina, polietilenoimina, polietilenimina y dendrímeros de estos.

4. El método de la reivindicación 3, en donde el polímero quelante es lineal.

5. El método de la reivindicación 4, en donde el polímero quelante es ramificado.

6. El método de la reivindicación 5, en donde el polímero quelante tiene la fórmula general (I):



en donde $X = N$ o S y W es igual a 0 o mayor de 0, y y, z y n son igual a 0 o mayor de 1.

7. El método de la reivindicación 6, en donde cuando $X = N$ el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.

8. El método de la reivindicación 7, en donde el compuesto es polietilenoimina (PEI).

9. El método de la reivindicación 8, en donde la composición se aplica en combinación con los micronutrientes, solos o en combinación, Mn, Zn, Cu, Fe, Ni.

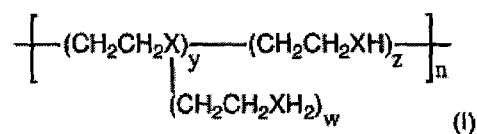
10. El método de la reivindicación 9, en donde la composición se aplica sola o en combinación con los macronutrientes N, P, K, S, Ca, Mg.

11. El método de la reivindicación 10, en donde la composición está en una forma seleccionada del grupo que consiste de líquidos, suspensiones, dispersiones, emulsiones, polvos, y glóbulos.

12. El método de la reivindicación 11, en donde la composición incluye adicionalmente un pesticida y/o insecticida.

13. El método de la reivindicación 12, en donde la composición se aplica al follaje de la planta, tierra u otro sustrato, semillas, frutos, brotes, flores o nueces.

14. Un método para incrementar la biodisponibilidad de nutrientes para raíz o follaje de plantas, que comprende aplicar una cantidad efectiva de una composición fertilizante para planta que incluye el polímero PEI que tiene la fórmula (I):



en donde $X = N$ o S y W es igual a 0 o mayor de 0, y y, z y n son igual a 0 o mayor de 1.

15. El método de la reivindicación 14, en donde cuando $X = N$ el peso molecular está entre aproximadamente 400 y 25,000.



72

3.2. PROPUESTA ECONÓMICA (PROYECTO 2)

ITEM (*)	DESCRIPCIÓN	TOTAL
	SUMINISTRO E INSTALACION DE SISTEMA DE ARCHIVO RODANTE (AMPLIACIÓN)	\$19'396.552.00

VALOR ANTES DE IVA	\$19'396.552.00
IVA	\$3'103.448.32
VALOR OFERTA (pesos colombianos)	\$22.500.000.32

- < La oferta está en moneda legal colombiana.
- < La oferta es por el valor total del Proyecto 2. Este valor incluye la totalidad de los costos directos e indirectos que genere el suministro y la prestación de los servicios y demás inherentes a la ejecución, los cuales por ningún motivo se considerarán costos adicionales.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 9,458
FECHA : FEBRERO 4 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-011727- -00000-0000

Fecha: 2008-02-06 17:42:42 Dep. 2020 NUECREACIONE
Fra. 11 PATENTEIYII Eje. 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	2678327	04/02/2008	51,244,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

0010 16156-841-002-1



No. 08-011727- -00000-0000

Fecha: 2008-02-06 17:42:42 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve 379 FASENACIONALII
Act 111 PRESENTACION FOLIOS 05

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

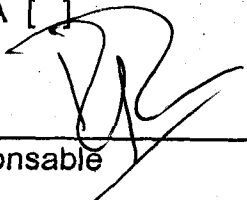
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable 

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia