

MANEJO DE ETILENO EN PLANTAS MEDIANTE EL USO DE UNA FÓRMULA AGRÍCOLA SINÉRGICA QUE COMPRENDE DIACILO O DIARILUREA Y AL MENOS UN COMPLEJO DE METALES

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

- 5 La presente solicitud reivindica el beneficio, según el párrafo 119(e) del título 35 del USC, de la solicitud provisional de patente estadounidense N.º 62/238,169, presentada el 7 de octubre de 2015 cuyo contenido se incorpora a la presente mediante referencia.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Campo de la invención

La presente invención generalmente se relaciona con una fórmula agrícola sinérgica que incluye al menos un diacilo o una diarilurea y al menos un complejo de metales.

Descripción de los antecedentes

- 15 El etileno es un hidrocarburo gaseoso que se utiliza en una gran variedad de aplicaciones industriales y agrícolas. Se produce de manera natural en células vegetales y regula el ciclo celular y la maduración natural y proceso de envejecimiento en plantas. En la agricultura, la concentración de etileno generalmente se manipula utilizando aplicaciones exógenas de etileno, precursores y promotores de etileno e inhibidores de etileno para
- 20 controlar el ciclo celular, la respuesta del cultivo al ambiente, la floración, la retención y maduración de la fruta.

- Los niveles de etileno también aumentan en las plantas como respuesta directa al estrés ambiental por medio de la vía de señalización de especies de oxígeno reactivas. Donde el
- 25 uso ineficiente de la energía del sol por medio de los aparatos fotosintéticos de las plantas causa la comunicación de especies de oxígeno reactivas, que luego señalizan la conversión de ácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico (ACC) en etileno celular. La acumulación de etileno cambia el equilibrio hormonal de las plantas y lleva al declive prematuro del cultivo.

En la agricultura se utilizan aplicaciones químicas ampliamente para inhibir el etileno en plantas. Por medio de estas prácticas los expertos en la técnica de la Ciencia pueden lograr una variedad de ventajas agronómicas y hortícolas en sus sistemas de cultivo. Esto
5 efectos incluirían, de modo no taxativo, mayor retención de frutas, mejoras en la arquitectura de las raíces y reducción en las respuestas al estrés ambiental que pueden promover, en última instancia, juventud, crecimiento y otros parámetros de producción que resulten en un aumento de la producción. Las aplicaciones químicas efectivas generalmente están limitadas por el tiempo de aplicación, el tipo de cultivo, la economía y las acciones de regulación en las regiones específicas en que las aplicaciones estén
10 garantizadas.

La inhibición adecuada de etileno puede utilizarse a lo largo del ciclo de vida de los cultivos para promover la juventud y aumentar la arquitectura de las raíces al promover el equilibrio hormonal y el dominio apical natural dentro de la planta. La inhibición
15 durante la floración y el engorde del fruto puede aumentar la floración y el rendimiento frutal, el tamaño de la fruta y la retención de la fruta. La inhibición luego del engorde de la fruta puede retrasar la maduración y extender el sistema de cultivo. La inhibición de etileno durante eventos ambientales estresantes puede reducir los efectos del estrés y promover el crecimiento y desarrollo normal y reducir el daño de la planta a causa de
20 dicho estrés.

Se conoce el elemento cobalto y las soluciones de este para reducir los niveles de etileno en plantas. El cobalto funciona al bloquear de manera activa la conversión de ACC en etileno. Esto cuenta además con la ventaja de aumentar la acumulación de ACC, lo que
25 lleva al aumento de la producción de poliaminas beneficiosas dentro de la célula vegetal. Sin embargo, las aplicaciones de cobalto solo son parcialmente efectivas para bloquear esta vía, por lo tanto, las fases fisiológicas celulares y/o los factores ambientales pueden superar este mecanismo y resultar en la inhibición incompleta de etileno y en última instancia en una alteración en el equilibrio hormonal, lo que lleva a un descenso en el
30 producto y la eficacia de la aplicación.

La N, N'-diformilurea es una molécula orgánica exclusiva que también inhibe la producción de etileno en plantas. Funciona al extinguir las señales de especies de oxígeno reactivas que provocan la conversión de ACC en etileno. Esta molécula muestra efectos

drásticos al inhibir el exceso de etileno celular lo cual da como resultado el mantenimiento del equilibrio hormonal, el crecimiento y productividad de la planta. Sin embargo, en condiciones que favorecen la producción de etileno; la N, N' diformilurea está limitada por su concentración intracelular. Los excesos de especies de oxígeno reactivas pueden superar la capacidad de depuración de las especies de oxígeno reactivas de la N,

N' diformilurea y permitir que las señales de etileno se filtren, reduciendo así su eficacia. Este efecto se reduce al utilizar múltiples aplicaciones exógenas por intervalos de siete a catorce días a lo largo de la duración de la generación de exceso de oxígeno reactivo; pero este modelo de uso es únicamente viable desde el punto de vista económico en situaciones muy específicas donde el valor del cultivo excede el costo de la aplicación en el tiempo. Esto limita su valor en algunas situaciones agrícolas.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Una fórmula agrícola sinérgica que incluye al menos un diacilo o diarilurea, tal como una N, N'-diformilurea, y al menos un complejo de metales, tal como complejos de metales de cobalto, níquel, plata u otros metales, que se aplica a plantas en momentos fisiológicamente sensibles proporcionando interacción sinérgica de los componentes de base dando como resultado la reducción completa y prolongada de etileno. Esta fórmula agrícola sinérgica le otorga a los expertos en la técnica la capacidad para regular parámetros fenotípicos importantes que llevan a una variedad de rasgos agronómicos y hortícolas importantes que mejoran los parámetros de producción del cultivo llevándolos más allá de sus componentes individuales.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Los rasgos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de una modalidad preferida de esta, junto a las figuras adjuntas, en las que:

5

La Figura 1 es una gráfica que muestra los resultados de una fórmula agrícola sinérgica de conformidad con la presente invención que incluye una relación 1:1 del BIO-FORGE® de Stoller y del complejo de cobalto quelado al 2 % de Stoller aplicado en un L/m² en comparación con cada componente individual aplicado en el L/m².

10

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención es una fórmula agrícola sinérgica efectiva que comprende de 99,9 a 0,1 % en peso de al menos un diacilo o diarilurea y desde 0,1 a 99,9 % en peso de al menos un complejo de metales. En una modalidad, la fórmula agrícola comprende de 20-0,1 % en peso de al menos un diacil o diarilurea, preferiblemente diformilurea, y desde 0,1 a 20 % en peso de al menos un complejo de metales, preferiblemente un complejo metálico de cobalto. En una modalidad, la fórmula agrícola comprende de 10-0,1 % en peso de al menos un diacil o diarilurea preferiblemente diformilurea, y desde 0,1 a 10 % en peso de al menos un complejo de metales, preferiblemente un complejo metálico de cobalto. En una modalidad, la fórmula agrícola comprende de 5-0,1 % en peso de al menos un diacil o diarilurea, preferiblemente diformilurea, y desde 0,1 a 5 % en peso de al menos un complejo de metales, preferiblemente un complejo metálico de cobalto. En una modalidad, la fórmula agrícola comprende de 2-0,1 % en peso de al menos un diacil o diarilurea, preferiblemente diformilurea, y desde 0,1 a 2 % en peso de al menos un complejo de metales, preferiblemente un complejo metálico de cobalto. En una modalidad, la fórmula agrícola comprende de 2-0,5 % en peso de al menos un diacil o diarilurea, preferiblemente diformilurea, y desde 0,5 a 2 % en peso de al menos un complejo de metales, preferiblemente un complejo metálico de cobalto. En una modalidad, la fórmula agrícola comprende 1 % en peso de al menos un diacil o diarilurea, preferiblemente diformilurea, y desde 1 % en peso de al menos un complejo de metales,

30

preferiblemente un complejo metálico de cobalto.

En una modalidad de la presente invención, la fórmula agrícola comprende una relación de peso de al menos un diacilo urea, preferiblemente diformilurea, al menos un complejo
5 de metales, preferiblemente un complejo metálico de cobalto, de 90:10-10:90. En otra modalidad de la presente invención, la fórmula agrícola comprende una relación de peso de al menos un diacilo o diarilurea, preferiblemente diformilurea, a al menos un complejo de metales, preferiblemente un complejo metálico de cobalto, de 75:25-25:75. En otra modalidad de la presente invención, la fórmula agrícola comprende una relación de peso
10 de al menos un diacilo o diarilurea, preferiblemente diformilurea, a al menos un complejo de metales, preferiblemente un complejo metálico de cobalto, de 60:40-40:60. En otra modalidad de la presente invención, la fórmula agrícola comprende una relación de peso de al menos un diacilo o diarilurea, preferiblemente diformilurea, a al menos un complejo de metales, preferiblemente un complejo metálico de cobalto, de 52:48-48:50. En otra
15 modalidad de la presente invención, la fórmula agrícola comprende una relación de peso de al menos un diacilo o diarilurea, preferiblemente diformilurea, a al menos un complejo de metales, preferiblemente un complejo metálico de cobalto, de 1:1.

En una modalidad de las modalidades preferidas descritas en la presente, el único
20 ingrediente activo adicional en la fórmula agrícola es potasa soluble (K_2O). Preferiblemente, cuando se agrega potasa soluble, la fórmula agrícola tiene una relación de peso de al menos un diacilo o diarilurea a al menos un complejo de metales a potasa soluble de 1:1:1. En una modalidad de la presente invención, la fórmula agrícola incluye la misma cantidad de potasa soluble como el al menos un diacilo o diarilurea y/o el al menos
25 un complejo de metales. En una modalidad, la fórmula agrícola incluye 2-0,5 % en peso de potasa soluble, o 1 % en peso de potasa soluble.

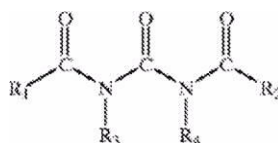
La presente invención es un beneficio para el manejo de sistema de cultivo y producción de cultivo en las industrias agrícola y horticultural. Cuando se aplica durante la
30 germinación y establecimiento resulta en una mejora en la arquitectura de la raíz. Cuando

se aplica durante el florecimiento resulta en la retención de flores y aumento del rendimiento frutal. Cuando se aplica durante el engorde de la fruta resulta en un descenso en la caída de la fruta y cuando se aplica luego del engorde de fruta resulta en una demora en la maduración y extensión de la temporada de cultivo. Por ejemplo, la N,
5 N'-diformilurea cuando se mezcla con cobalto u otros metales resulta en un aumento en la reducción de etileno por un período de tiempo prolongado en comparación con N, N'-diformilurea o cobalto y otros metales únicamente.

Mientras que los expertos en la técnica podrán preparar una solución acuosa de la fórmula agrícola sinérgica en la concentración deseada dependiendo de los usos agrícolas, se ha
10 descubierto que las soluciones que contienen desde alrededor de 0,001-1,0 M de los ingredientes activos, es decir diacil o diaril urea y complejo de metales, son beneficiosas. Las soluciones acuosas que contienen desde alrededor de 0,001-0,050 M son preferidas en la presente. Mientras que estas soluciones se pueden aplicar en cualquier proporción
15 deseada por los expertos en la técnica, se ha descubierto que las soluciones acuosas de la concentración anterior proporcionan buenos resultados cuando se aplica en la proporción de alrededor de 15-750 ml. por 100 libras de semilla. Los expertos en la técnica sabrán que la adición de una pequeña cantidad de aceite y/o tensioactivo a la solución acuosa vaporizado en el follaje mejorará la adherencia del producto de reacción a las hojas y la
20 absorción del producto de reacción por parte de la planta. Los aceites adecuados incluyen aceites, alcoholes, ésteres y otros compuestos tanto saturados como insaturados que tienen grupos funcionales tanto hidrofóbicos como hidrofílicos. Los aceites de ejemplo comprenden a los aceites vegetales e incluyen aceite de girasol y aceite de soja. Los tensioactivos biológicamente aceptables de ejemplo incluyen los polifosfatos orgánicos
25 nonofenoles etoxilados. Nuevamente, los expertos en la técnica pueden determinar las concentraciones apropiadas para cada uso deseado. Sin embargo, se cree que las soluciones acuosas que tienen las concentraciones anteriores son generalmente apropiadas. Estas soluciones se deberían aplicar en una relación suficiente para proporcionar alrededor de 1-
30 100 gramos de producto de reacción por acre.

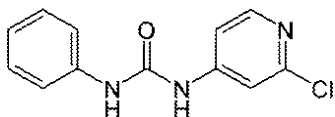
Diacilo o diarilurea

Tal como se describió en la Patente estadounidense 6,040,273 cuyos contenidos se incorporan a la presente mediante referencia, el diacilo o diarilurea de preferencia de la presente invención son los productos de reacción de un ácido carboxílico y una urea con la fórmula

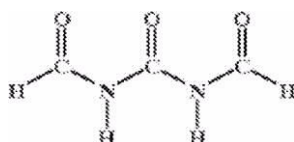


donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido y no sustituido, alilo, vinilo y grupos alcoxilos que tienen de 1-6 átomos de carbono, grupos fenilos sustituidos y no sustituidos y haluros. Preferentemente, el producto de reacción de la presente invención es N, N' diformilurea o N, N'-diacetilurea. En una modalidad, estos productos de reacción se preparan mediante la reacción de un ácido carboxílico que tiene la fórmula RCOOH donde R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alilo, vinilo sustituido y no sustituido y grupos alcoxilos que tienen de 1-6 átomos de carbono, grupos sustituidos y no sustituidos de fenilo y los haluros. Los ácidos de ejemplo incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, y ácido cítrico. Preferiblemente R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupos alquilos no sustituidos que tienen de 1-3 átomos de carbono. Los ácidos más preferidos en la presente son ácidos fórmicos o ácidos acéticos. Estos ácidos carboxílicos se reaccionan con una urea sustituida o no sustituida que tiene la fórmula (NHR')₂ CO donde cada R' es igual o diferente y se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilos sustituidos y no sustituidos que tienen de 1-6 átomos de carbono, grupos alcoxilos sustituidos y no sustituidos que tienen de 1-6 átomos de carbono, grupos fenilo sustituidos y no sustituidos y los haluros. La urea no sustituida es el reactivo preferido en

la presente. En su modalidad más preferida, la presente invención comprende el producto de reacción de urea y ácido fórmico es decir, forclorfenurón que tiene la siguiente fórmula.



Además, la fórmula agrícola puede incluir diarilureas que incluyen, de modo no taxativo, N,N'-diformilurea con la fórmula general:



Se ha descubierto que la reacción se desarrolla a lo largo de una gran variedad de temperaturas, por ejemplo, de alrededor de 10° C. a alrededor de 140° C., restringido únicamente por los puntos de ebullición de los reactivos y productos. Mientras se puede agregar calor por cualquier medio convencional para acelerar la velocidad de estas reacciones, se ha descubierto que los métodos de la presente invención se podrán llevar a cabo de manera conveniente en un rango de temperatura de alrededor de 15°C. a alrededor de 40° C., preferentemente a temperatura ambiente, es decir, de alrededor de 20° C. a alrededor de 30° C. Estas reacciones parecen ser levemente exotérmicas. La reacción del ácido fórmico y la urea para formar diformilurea se completa dentro de 24 horas a temperatura ambiente. Se prefiere que la mezcla de reacción se mezcle hasta lograr la transparencia y se le permita permanecer en reposo hasta que se forman cristales del producto de reacción. Se cree que las reacciones se desarrollan por la eliminación de dos moléculas de agua. La reacción de urea y ácido fórmico se desarrolla como se detalla a continuación: $\text{H}_2\text{NCONH}_2 + 2\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCONHCONHRCOR} + 2\text{H}_2\text{O}$. En esta reacción, el ácido fórmico reacciona con un hidrógeno en cada nitrógeno de la urea para producir N,N'-diformilurea. En consecuencia, se prefiere que la mezcla de reacción

comprenda alrededor de 2 moles de ácido carboxílico por cada mol de urea.

Una modalidad comercial de al menos un diacilo o diarilurea incluido en la presente fórmula agrícola incluye BIO-FORGE® (fabricada por Stoller Enterprises, Inc. en Houston, Texas, EE.UU.). Además, ver la Patente estadounidense 6448440 y la Patente estadounidense 6710085, cuyos contenidos se incorporan a la presente mediante referencia.

Complejo de metales

El complejo de metales puede proporcionarse como una solución acuosa que incluye un metal seleccionado del grupo que consiste en los metales alcalinotérreos, los metales de transición, boro y mezclas de estos. En una modalidad los metales se seleccionan del grupo que consiste en calcio, magnesio, zinc, cobre, manganeso, boro, hierro, cobalto, molibdeno y mezclas de estos. Un metal preferido es el cobalto. Cuando se incluye, el metal puede estar presente en una solución acuosa en un rango de alrededor de 0,001 a alrededor de 10,0 por ciento en peso, preferiblemente de alrededor de 0,001 a alrededor de 5,0 por ciento en peso, más preferiblemente 1 a 3 por ciento en peso. En una modalidad de la presente invención el complejo de cobalto quelado al 2% de STOLLER se usa incluyendo alrededor de 2% en peso de cobalto quelado en una solución acuosa (fabricada por Stoller Enterprises, Inc. en Houston, Texas, EE.UU.) En una modalidad de la presente invención, los complejos de metales incluyen, de modo no taxativo, óxidos metálicos, haluros metálicos, sulfatos metálicos, y/o metales quelados. En una modalidad de la presente invención, el complejo de metal es un sulfato metálico, preferiblemente sulfato de cobalto.

Los siguientes ejemplos se utilizan para ilustrar una modalidad de la invención.

Sin embargo, un experto en la técnica debería entender que otras fórmulas agrícolas pueden modificarse a partir de estas modalidades preferidas sin alejarse del alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

Retención de la fruta de tomate

- 5 Como podrán confirmar los expertos en la técnica, la producción de etileno resulta en la caída prematura de la fruta. El BIO-FORGE® de Stoller, una formulación diformilurea, mitiga el efecto del estrés del etileno al mitigar el estrés. El complejo de cobalto quelado al 2% de Stoller bloquea la enzima terminal en la síntesis de etileno (ACCO). Como se ve en la Figura 1, se descubrió que una fórmula agrícola sinérgica de conformidad con la presente invención incluye una relación de 1:1 de BIO-FORGE® de Stoller (que incluye 2%
- 10 en peso de diformilurea) y complejo de cobalto quelado al 2% de Stoller (que incluye 2% en peso de sulfato de cobalto) aplicado a un L/m² reduce la caída de la fruta de manera significativa en comparación con cada componente individual aplicado a un L/m².
- 15 A pesar de que la presente invención se ha descrito en término de una modalidad preferida, se entenderá que se podrán realizar numerosas modificaciones adicionales y variaciones a esta sin apartarse del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones a continuación.

RESUMEN

Una fórmula agrícola sinérgica que incluye al menos un diacilo o diarilurea, tal como una N, N'-diformilurea, y al menos un complejo de metales, tal como complejos de metales de cobalto, níquel, plata u otros metales, que se aplica a plantas en momentos

5 fisiológicamente sensibles dando como resultado la reducción completa y prolongada de etileno. Esta fórmula agrícola sinérgica le otorga a los expertos en la técnica la capacidad para regular parámetros fenotípicos importantes que llevan a una variedad de rasgos agronómicos y hortícolas importantes que mejoran los parámetros de producción del cultivo llevándolos más allá de sus componentes individuales.