



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 335 562**

② Número de solicitud: 200800449

⑤ Int. Cl.:

C05D 9/02 (2006.01)

C05F 11/00 (2006.01)

C05F 11/02 (2006.01)

C07F 15/02 (2006.01)

C08H 6/00 (2010.01)

⑫ ADICIÓN A LA PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

② Fecha de presentación: **19.02.2008**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2010**

Fecha de la concesión: **18.11.2011**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
08.11.2011

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **30.11.2011**

⑥ Fecha de publicación del folleto de la patente:
30.11.2011

⑦ Número de solicitud de la patente principal:
200700595

⑧ Titular/es: **TIMAC AGRO ESPAÑA, S.A.**
Polígono de Arazuri-Orcoyen - c/ C, nº 32
31160 Orcoyen, Navarra, ES

⑨ Inventor/es: **García-Mina Freire, José María;**
Baigorri Ekisoain, Roberto;
Zamarreño Arregui, Ángel María;
Bacaicoa Llundain, Eva y
Fuentes Ramírez, Marta

⑩ Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

⑪ Título: **Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares de naturaleza húmica.**

⑫ Resumen:

Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares de naturaleza húmica.

Complejos orgánicos metálicos heteromoleculares de naturaleza húmica del tipo:



siendo A uno o varios complejos húmicos que pueden estar total o parcialmente sulfonados o han sido tratados con una amina con el fin de proteger los grupos carboxílicos de la interacción con los cationes polivalentes, y B un compuesto complejante (quelante orgánico) no húmico, cuya estabilidad biológica y química permite la protección del metal y de la molécula multidentada implicados en el complejo de los fenómenos de degradación, tanto por vía química como microbiológica, teniendo el efecto beneficioso del sistema húmico, tanto como efectivo estimulante del crecimiento y nutrición de las plantas, como activador metabólico y del sistema inmunológico de animales y humanos.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

ES 2 335 562 B2

DESCRIPCIÓN

Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares de naturaleza húmica.

5 La presente invención se refiere a mejoras de la patente principal P200700595 relativa a una nueva familia de quelatos/complejos naturales mediante la formación de quelatos heteromoleculares o mixtos formados por moléculas naturales con capacidad complejante o quelante de diferente estructura química pertenecientes a dos grupos o familias diferentes, y un oligoelemento de carácter metálico.

10 **Antecedentes**

La preparación de formulaciones especiales que permitan una liberación controlada de los constituyentes de la formulación junto con la protección de dichos constituyentes de la interacción con el medio para minimizar su degradación y optimizar su eficiencia es de enorme interés. Este hecho es especialmente patente en el campo de la nutrición de oligoelementos tanto en plantas como animales y humanos.

Así, en el área de la nutrición vegetal, en el caso de las plantas cultivadas en suelos básicos y calizos, la rápida precipitación de los oligoelementos de carácter metálico principalmente hierro, cobre, manganeso, zinc, y cobalto, debido al pH alcalino y a la formación de sales insolubles como carbonatos, hace que la nutrición de estos oligoelementos tenga que realizarse mediante compuestos especiales - quelatos orgánicos - con la capacidad de proteger el oligoelemento de las reacciones de bloqueo de los suelos (Abadía, J., Álvarez-Fernandez, A., Rombola, A.D., Sanz, M., Tagliavini, M., Abadía, A., 2004. Technologies for the diagnosis and remediation of Fe deficiency. Soil Sci Plant Nutr 50, 965-972). Estos quelatos están formados por moléculas sintéticas, siendo los quelatos de EDDHA, para el Fe (III), y los de EDTA para los otros oligoelementos, los más eficaces y utilizados (Abadía, J., Álvarez-Fernandez, A., Rombola, A.D., Sanz, M., Tagliavini, M., Abadía, A., 2004. Technologies for the diagnosis and remediation of Fe deficiency. Soil Sci Plant Nutr 50, 965-972). Sin embargo, estos compuestos plantean problemas importantes:

- Desde un punto de vista nutricional la co-absorción por la raíz del quelato orgánico causa cambios metabólicos en las plantas que causan, a su vez, cambios importantes en la calidad del fruto (Bienfait, F., Garcia-Mina, JM^a, Zamarreño, A M^a. 2004. Distribution and secondary effects of EDDHA in some vegetable species. Soil Sci. Plant Nutr., 50, 1103-110).
- Desde un punto de vista medioambiental, la baja o nula biodegradabilidad de los quelatos utilizados plantea importantes problemas de contaminación de suelos y aguas (Abadía, J., Álvarez-Fernandez, A., Rombola, A.D., Sanz, M., Tagliavini, M., Abadía, A., 2004. Technologies for the diagnosis and remediation of Fe deficiency. Soil Sci Plant Nutr 50, 965-972).
- Desde un punto de vista de la eficacia del producto, la elevada solubilidad en agua del producto favorece la lixiviación y las pérdidas.

En el área de la nutrición de los animales y humanos, son necesarios compuestos especiales que mejoren o favorezcan la adecuada bioasimilación de los oligoelementos aportados. Este hecho es especialmente importante en rumiantes cuya actividad microbológica implica la inmovilización de una concentración importante de los oligoelementos aportados al ser empleados por los microorganismos del rumiante. En la actualidad, estas formulaciones consisten principalmente en quelatos de los oligoelementos con aminoácidos y péptidos (Ashmead, H.D.1993. The roles of amino acid Chelates in Animal Nutrition. Noyes Publication. New Jersey, USA). Sin embargo el gran problema que presentan estos compuestos es la elevada biodegradabilidad de los aminoácidos, así como la reducida constante de estabilidad de los complejos que forman (Ashmead, H.D.1993. The roles of amino acid Chelates in Animal Nutrition. Noyes Publication. New Jersey, USA).

La presente invención ofrece una solución a los problemas anteriormente planteados a partir de una formulación que contiene compuestos presentes en la naturaleza, inocuos para el medioambiente, capaces de proteger el oligoelemento de las reacciones de bloqueo en los suelos (formación de hidróxidos y carbonatos), y que facilita una liberación gradual que controla los fenómenos de lixiviación produciendo un efecto beneficioso sobre el desarrollo de la planta y que pretende así mismo, la protección, tanto en animales monogástricos como en humanos, de los oligoelementos aportados de su reacción en el intestino con compuestos que puedan provocar su precipitación (por ejemplo por la formación de fitatos) mediante la formulación de quelatos/complejos que mejoren su bioasimilación en el intestino.

Se conocen en el estado de la técnica antecedentes similares pero que difieren sustancialmente en la solución presentada en la presente solicitud. La patente US6080220 describe la obtención de un complejo especial de ácido húmico-hierro y su uso en la corrección de la clorosis férrica. Este complejo describe el uso de pirofosfato para disminuir los procesos de agregación durante la preparación de los complejos.

La patente US 5354350 describe la obtención de un complejo ácido húmico-Fe(III) insoluble al agua y que es preparado en presencia de un fosfato inorgánico.

La US 4786307 describe la preparación de micronutrientes quelados mediante la mezcla de ácidos fúlvicos con diferentes hidroxíácidos y ácidos análogos del EDTA. En la presente invención se excluyen los ácidos fúlvicos debido

ES 2 335 562 B2

a dos razones fundamentales: (i) la baja estabilidad de los complejos/quelatos ácido fúlvico-metal hace que cuando se mezclan con hidroxiacidos con capacidad quelante se forme el complejo con el hidroxiacido y no el complejo mixto implicando al ácido fúlvico y al hidroxiacido; (ii) los ácidos fúlvicos son altamente degradables por los microorganismos, por lo que sus complejos no implican una protección de la degradación microbica.

5

En la US 4425149 se describe la preparación de un agente quelante mediante la mezcla de leonardita (32%) con ácido cítrico (3%), ácido nítrico (1%) y metanol (64%). Este tratamiento de la leonardita en medio ácido alcohólico generará la extracción a partir de la leonardita de ácidos fúlvicos (Stevenson, F.J., 1994. Humus Chemistry, Second Edition, Wiley, New Cork)), por lo que el agente quelante final (una vez eliminado el metanol) estaría constituido por ácidos fúlvicos y ácido cítrico. Como se señala anteriormente la presente invención no considera los ácidos fúlvicos debido a la baja constante de estabilidad de sus complejos con metales y la alta susceptibilidad de ser atacado y degradado por los microorganismos.

15

La patente US 4698090 contempla un método de extracción de sustancias húmicas a partir de leonardita mediante reacción con diferentes sustancias incluyendo sales de ácidos orgánicos. En esta patente en ningún caso se describe la formación de complejos mixtos o heteromoleculares del tipo de los descritos en la presente invención, ni se ajustan las condiciones de reacción (principalmente estequiometría) para que se formen dichos complejos. Igualmente, los elevados pH de reacción (altamente básicos) descritos en esta patente impedirían la formación de los complejos.

20

Finalmente, la US 6649566 contempla la preparación de mezclas de sustancias húmicas con ácido salicílico y quitosan, pero en ningún caso contemplan la formación de complejos de ácido húmico - metal - ácido salicílico, así como formulaciones de liberación gradual de ácido salicílico.

25 Descripción

30

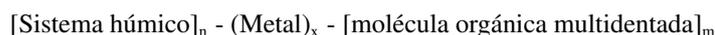
En este contexto, la presente invención se refiere a una nueva familia de quelatos/complejos naturales mediante la formación de quelatos heteromoleculares o mixtos formados por moléculas naturales con capacidad complejante o quelante de diferente estructura química pertenecientes a dos grupos o familias diferentes, y un oligolemento de carácter metálico. Como se ha señalado, estas moléculas orgánicas con capacidad complejante o quelante están agrupadas en dos familias. Una familia constituida por un ácido húmico (ácidos húmicos y sus fracciones: ácido húmico gris y ácido húmico marrón) o un sistema húmico conteniendo ácidos húmicos, y otra familia constituida por moléculas orgánicas multidentadas con capacidad complejante/quelante, como por ejemplo hidroxiacidos (cítrico, oxálico, succínico, málico ...); ácido ftálico, ácido salicílico, derivados del ácido acético, ácido glucónico y derivados, aminoácidos y péptidos, lignosulfonatos, azúcares, y aminas orgánicas.

35

Como elección preferente se utilizarán aquellas moléculas orgánicas multidentadas que formen complejos con el metal con una constante de estabilidad ($\log K$) situada entre 2-20.

40

De esta manera el complejo/quelato natural objeto de la invención tomaría la fórmula general:



45

en la que los valores de n, x y m dependerán del número de coordinación del metal y de los grupos funcionales complejantes del sistema húmico y de la molécula orgánica multidentada.

50

Estos complejos/quelatos heteromoleculares de naturaleza húmica poseen una geometría molecular que por un lado impide la formación de grandes agregados moleculares de baja solubilidad (problema clásico al intentar preparar complejos metálicos de ácido húmico), y también poseen alta estabilidad al satisfacerse todos los centros de coordinación del metal. Esta elevada estabilidad facilita la adecuada protección química del metal y de la molécula multidentada implicados en este tipo de complejo. Esta protección química impide la retrogradación del metal por la formación de sales insolubles con compuestos inorgánicos (por ejemplo, carbonatos, fosfatos, etc) o moléculas orgánicas (fitatos).

55

Igualmente la molécula húmica también dota al complejo de una protección microbiológica debido al efecto antimicrobiano de estas sustancias. De esta manera estos complejos/quelatos objeto de la invención protegerían al metal y a la molécula multidentada de los fenómenos de degradación debido al ataque de microorganismos. Igualmente, en el caso de su aplicación en suelos, la capacidad de fijación de los sistemas húmicos en arcillas y constituyentes del suelo facilitarían su implantación en la rizosfera y el control de los fenómenos de lixiviación. También, el carácter natural de las moléculas implicadas en el complejo minimiza los riesgos medioambientales.

60

65

Igualmente, como se ha señalado, los complejos (quelatos) heteromoleculares descritos en la presente invención implican la protección de la molécula orgánica multidentada empleada en su preparación. Una aplicación muy útil de esta propiedad es por ejemplo la preparación de un complejo del tipo ácido húmico-Fe(III)-ácido salicílico con el fin de proporcionar gradualmente ácido salicílico a las plantas. Es sabido que el ácido salicílico es un efectivo estimulante del sistema defensivo de las plantas además de tener otras propiedades anti-estrés. Sin embargo el reducido margen existente entre el intervalo de dosis eficaces y el correspondiente a las dosis fitotóxicas hace que su empleo sea muy complicado. Con el complejo heteromolecular descrito del tipo de los considerados en la presente invención, se

ES 2 335 562 B2

conseguirían tres efectos complementarios que se expresarían a medida que el complejo es hidrolizado en la rizosfera en su interacción con la raíz de la planta:

- Una formulación de liberación gradual de ácido salicílico libre a la rizosfera.
- Una formulación conteniendo Fe asimilable
- El efecto estimulante del ácido húmico libre.

5

10 El mecanismo de hidrólisis del complejo heteromolecular ácido húmico-Fe(III)-ácido cítrico en la rizosfera comienza por la interacción del complejo con el sistema quelato-reductasa en la superficie de la raíz. Este proceso conlleva la hidrólisis del complejo y la reducción del Fe(III) a Fe(II) que es posteriormente transportado al interior de la raíz. Este proceso liberaría al ácido húmico y a la molécula orgánica multidentada, en este caso al ácido cítrico.

15 Hay que decir que estos efectos se han observado cuando los ácidos húmicos están implicados en el proceso, pero no se han observado con los ácidos fúlvicos. Este hecho es causado por dos razones principales: (i) los ácidos fúlvicos son altamente biodegradables por los microorganismos; (ii) la constante de estabilidad de los complejos ácido fúlvico-metal son sensiblemente inferiores a las del correspondiente ácido húmico-metal, y debido a este hecho no se llegan a formar los complejos heteromoleculares objeto de la invención.

20

25 En definitiva, en esta invención se describe la preparación y uso de un nuevo tipo de complejos consistente en una familia de complejos (quelatos) heteromoleculares de naturaleza húmica cuya estabilidad biológica y química permite la protección del metal y de la molécula multidentada implicados en el complejo de los fenómenos de degradación tanto por vía química como microbiológica. Además, en todos los casos, se tiene el efecto beneficioso del sistema húmico, tanto como efectivo estimulante del crecimiento y nutrición de las plantas; como activador metabólico y del sistema inmunológico de animales y humanos.

30

Así en la presente invención se describe el uso y preparación de complejos orgánicos metálicos heteromoleculares o mixtos del tipo descrito en la fórmula general siguiente:

35



35 en la que A es uno o varios compuestos húmicos del tipo ácido húmico o cualquiera de sus fracciones (ácido húmico gris o marrón), o un sistema húmico conteniendo ácidos húmicos, y B es un (o varios) compuesto quelante (quelante orgánico) no húmico, una molécula orgánica multidentada, como por ejemplo hidroxiácidos (cítrico, oxálico, succínico, málico ...); ácido ftálico, ácido salicílico, derivados del ácido acético, ácido glucónico y derivados, aminoácidos y péptidos, lignosulfonatos, azúcares, y aminas orgánicas.

40 La molécula orgánica multidentada puede ser cualquiera aunque preferentemente se utilizarán aquellas que presentan una constante de estabilidad (log K) del complejo (quelato) molécula B (molécula orgánica multidentada) - metal comprendida entre 2 y 20.

45 M puede ser cualquier metal (o varios metales), en cualquiera de sus estados de oxidación, como por ejemplo Fe (II,III), Mn, Cu, Zn, Co, Ti, Mo, B y Se.

En todos los casos la formación del enlace B-Metal junto con la formación del enlace A-Metal conlleva la inhibición de la formación del enlace A-Metal-A que conllevaría los procesos de agregación molecular.

50 Los ácidos húmicos o/y los sistemas húmicos completos conteniendo ácidos húmicos se pueden extraer de uno o varios materiales orgánicos sedimentarios (como por ejemplo, lignitos, leonarditas, turbas, ...) o materiales vegetales compostados, que pueden estar tratados previamente con cualquier tratamiento químico o biológico orientado a incrementar la concentración de ácidos húmicos o variar su estructura (tratamientos de oxidación, hidrogenación, ...). También los ácidos húmicos o/y los sistemas húmicos completos conteniendo ácidos húmicos se pueden obtener mediante síntesis química o/y enzimática a partir de precursores orgánicos.

55

Igualmente se pueden utilizar ácidos húmicos o cualquiera de sus fracciones como por ejemplo el ácido húmico gris o marrón.

60 En todos los casos estos complejos heteromoleculares objeto de la invención se pueden formular junto con uno o varios nutrientes minerales (como por ejemplo, nitrógeno, potasio y fósforo) y uno o varios compuestos bioestimulantes de las plantas como por ejemplo, azúcares, oligosacáridos, polisacáridos (por ejemplo quitosán), auxinas (ácido indolacético y derivados, indol, triptófano), citoquininas (zeatina y derivados, isopentiladenina y derivados, isopentiladenosina y derivados, adenosina, adenina, isopentil-alcohol, ...), giberelinas, etileno o precursores del etileno, poliaminas, óxido nítrico o precursores-dadores de óxido nítrico, nucleóticos cíclicos o compuestos con la capacidad de incrementar la concentración intracelular de nucleótidos cíclicos, aminoácidos, brasinoesteroides, salicilatos, otras sustancias húmicas, y lignosulfonatos.

65

ES 2 335 562 B2

En todos los casos estos complejos heteromoleculares objeto de la invención se pueden formular junto con uno o varios nutrientes minerales (como por ejemplo, nitrógeno, potasio, fósforo, calcio y magnesio) y uno o varios compuestos bioestimulantes del sistema metabólico e inmunitario de animales y seres humanos como por ejemplo, oligosacáridos, azúcares, vitaminas y cualquier compuesto de síntesis con efecto sobre la salud y el aprovechamiento del alimento.

La mejora introducida en esta adición a la patente P200700595 consiste en que el ácido húmico se puede tratar en procesos de transformación y se ha comprobado que algunos de estos procesos afectan directamente a la solubilidad del complejo que constituye el producto final, más concretamente a su solubilidad a fuerzas iónicas elevadas o en presencia de cationes polivalentes como el Ca^{++} .

Se ha comprobado que la solubilidad de los complejos objeto de la invención aumenta de forma muy significativa cuando el ácido húmico (o los ácidos húmicos) utilizado en la formación del complejo hetero-nuclear descrito en la patente P200700595, está total o parcialmente sulfonado. También se consigue dicho efecto de aumento de la solubilidad cuando dicho ácido húmico (o los ácidos húmicos) ha sido tratado con una amina en una etapa posterior a la formación del complejo hetero-nuclear, con el fin de proteger los grupos carboxílicos de la interacción con los cationes polivalentes. También se ha observado que se incrementa la solubilidad cuando se aumenta la acidez del ácido húmico (presencia de grupos ácidos y/o fenólicos) mediante cualquier tipo de tratamiento químico o físico.

El aumento de la solubilidad del complejo hetero-nuclear en aguas ricas en calcio, se ha conseguido tratado dicho complejo con cualquier producto secuestrante de calcio, como podrían ser quelatos de síntesis EDTA, NTA, productos inorgánicos como polifosfatos o moléculas orgánicas o inorgánicas que contienen fósforo.

En relación con el proceso de sulfonación de los ácidos húmicos, este debe ser realizado antes de formar el complejo hetero-nuclear, y se puede realizar utilizando cualquiera de los métodos conocidos como son: el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado en ausencia o presencia de piridina, el tratamiento con ácido cloro-sulfónico, el tratamiento de oxidación con meta-bisulfito, etc...

En relación con el proceso de protección de los grupos carboxílicos libres se puede realizar por reacción del complejo hetero-nuclear una vez formado con una amina tal como la etanolamina, la glucosamina, la taurina, etc...

Procedimiento de fabricación

El producto se puede obtener vía sólida o vía líquida, o empleando algunos de los componentes en fase sólida o en disolución:

Se describen tres diferentes métodos de fabricación por orden preferente:

Método 1

Básicamente consiste en la preparación del complejo B-Metal, y la posterior adición de este complejo sobre el componente A (el ácido húmico) en unas condiciones de pH, presión y temperatura preferentes.

Método 2

Básicamente consiste en la adición del componente conteniendo el metal sobre el componente conteniendo las moléculas A y B (componente AB) en unas condiciones de pH, presión y temperatura preferentes.

(cabe la posibilidad de adicionar el componente AB sobre el componente metal, pero es mucho menos eficaz).

Método 3

Básicamente consiste en la preparación del complejo A-Metal y la adición posterior del componente contenido B en unas condiciones de pH, presión y temperatura preferentes..

Como hemos señalado se pueden preparar mezclas de complejos mixtos heteromoleculares del tipo de los descritos en la invención, utilizando en la reacción varios metales mezclados, vahos compuestos de la clase B mezclados y varios compuestos de la clase A mezclados.

La vía preferente de preparación es por vía líquida, para la obtención de un producto líquido que puede ser utilizado directamente o en fase sólida previo secado o liofilizado.

ES 2 335 562 B2

Las condiciones de reacción son:

En fase líquida (todos los componentes a algún componente este en fase líquida) puede ser cualquier valor de pH, presión y temperatura aunque las condiciones preferentes son:

5

- El pH: entre 7 y 10.
- La temperatura: entre 25 y 80°C.
- La presión: entre 1-2 atmósferas de presión.

10

En fase sólida, puede ser cualquier valor de pH, presión y temperatura aunque las condiciones preferentes son:

15

- El pH: entre 7 y 10.
- La temperatura: entre 25 y 120°C.
- La presión: entre 1-10 atmósferas de presión.

20

Presentación, modo y dosis de aplicación

25

- La presentación puede ser sólida (granulado, pellets o polvo) o líquida.

- En plantas, el modo de aplicación puede ser en fertirrigación (en la solución de riego) o directamente, inyectándolo al suelo o a la planta. También se puede aplicar el sólido o el líquido al pie de la planta o en aplicación foliar.

30

- En animales o seres humanos se pueden aplicar sólidos mezclados o no con el alimento diario, o en forma líquida, por ejemplo diluido en el agua de bebida.

- En el caso de las plantas, y en la corrección de carencias en metales, las dosis se expresan en peso de metal complejado por hectárea o planta.

35

- Evidentemente, la dosis varía en función del cultivo y el metal considerado. Así, hablando de Fe y expresado por hectárea, la dosis óptima sería:

- En aplicación foliar, entre 0.3 y 0.8 kg de Fe complejado/ha

40

- En aplicación a suelo, entre 3 y 6 kg de Fe complejado/ha

- En el caso de plantas, y en el caso de una formulación destinada al aporte gradual (liberación gradual) de una o varias moléculas orgánicas implicadas en el complejo (como por ejemplo el ácido salicílico), las dosis se adaptarán a la dosis óptima de actuación de la molécula orgánica implicada en el complejo y que se libera gradualmente.

45

- En el caso de los animales y humanos las dosis se adaptarán a las necesidades diarias en el oligoelemento complejado, o a las dosis óptimas de actuación de la molécula orgánica multidentada o del ácido húmico.

50

Ejemplos

Ejemplo 1

55

Preparación de un complejo heteromolecular humato-citrato de hierro

Etapa 1

60

Preparación de citrato de hierro

Se hace reaccionar en medio acuoso por cada mol de ácido cítrico, 3 moles de hierro y 14 moles de amoniacal. El producto sólido que se obtiene mediante secado posee un 28% de hierro como citrato de hierro amoniacal.

65

ES 2 335 562 B2

Etapa 2

Preparación del complejo mixto humato-citrato de hierro

- 5 Se mezclan a partes iguales, con agitación constante, dos disoluciones: A, una disolución de citrato de hierro amoniacal al 5,6% de hierro, y B, una disolución de 14% de humato potásico. El pH de reacción se ajusta a 9. La reacción se hace a 25°C y 1 atmósfera de presión. Después de 4 horas de reacción, el producto resultante contiene un 2,8% de hierro complejoado (quelatado) por el sistema heteromolecular humato-citrato.

10

Ejemplo 2

Preparación de un complejo heteromolecular humato-salicilato de hierro

15 Etapa 1

Preparación del salicilato de hierro

- 20 Se hace reaccionar en medio acuoso por cada mol de ácido salicílico, 1 mol de hierro y 8 moles de amoniac. El producto que se obtiene contendría el salicilato de hierro. Este producto se puede secar o utilizar en fase líquida.

Etapa 2

25 *Preparación del complejo mixto humato-salicilato de hierro*

- 30 Se mezclan a partes iguales, con agitación constante, dos disoluciones: A, una disolución de salicilato de hierro amoniacal al 5,6% de hierro, y B, una disolución de 14% de humato potásico. El pH de reacción se ajusta a 9. La reacción se hace a 25°C y 1 atmósfera de presión. Después de 4 horas de reacción, el producto resultante contiene un 2,8% de hierro complejoado (quelatado) por el sistema heteromolecular humato-salicilato.

Ejemplo 3

35 *Preparación de una mezcla de complejos heteromoleculares humato-citrato, y humato-oxalato de hierro*

Etapa 1

Preparación del citrato de hierro y del oxalato de hierro

40

- Se hace reaccionar en medio acuoso por cada mol de ácido cítrico y de ácido oxálico, 3 y 2 moles de hierro respectivamente y 14 y 11 moles de amoniac respectivamente. El producto sólido que se obtiene mediante secado, posee un 28% de hierro como una mezcla de complejos citrato y oxalato de hierro amoniacal.

45

Etapa 2

Preparación del complejo mixto humato-(citrato/oxalato) de hierro

- 50 Se mezclan a partes iguales, con agitación constante, dos disoluciones: A, una disolución de citrato/oxalato de hierro amoniacal al 5,6% de hierro, y B, una disolución de 14% de humato potásico. El pH de reacción se ajusta a 9. La reacción se hace a 25°C y 1 atmósfera de presión. Después de 4 horas de reacción, el producto resultante contiene un 2,8% de hierro complejoado (quelatado) por el sistema heteromolecular humato-citrato y humato-oxalato.

55

Ejemplo 4

Preparación de una mezcla de complejos heteromoleculares humato-citrato de hierro, manganeso y zinc

60 Etapa 1

Preparación de los citratos de Fe, Mn y Zn

- 65 Se hace reaccionar en medio acuoso por cada mol de ácido cítrico, 3 moles de hierro/manganeso/zinc y 14 moles de amoniac. El producto sólido que se obtiene posee un 28% de hierro/manganeso/zinc como citrato de hierro/manganeso/zinc amoniacal.

ES 2 335 562 B2

Etapa 2

Preparación del complejo mixto humato-citrato de hierro/manganeso/zinc

5 Se mezclan a partes iguales, con agitación constante, dos disoluciones: A, una disolución de citrato de hierro/manganeso/zinc amoniacal al 5,6% de hierro/manganeso/zinc, y B, una disolución de 14% de humato de potasio. El pH de reacción se ajusta a 9. La reacción se hace a 25°C y 1 atmósfera de presión. Después de 4 horas de reacción, el producto resultante contiene un 2,8% de hierro/manganeso/zinc complejados (quelatados) por el sistema heteromolecular humato-citrato.

10

Ejemplo 5

Ácidos húmicos sulfonados

15

Etapa 1

En un tanque-reactor con agitador se añaden:

20

- 200 kg Humato potásico
- 60 kg Meta-bisulfito sódico
- 25 - 10 kg Hidróxido potásico en escamas
- 605 litros de agua

25

30

Se mantiene la mezcla durante 24 horas a 85°C. Una vez terminada la reacción se separan los sólidos por decantación durante 6 h. Mientras se deja enfriar la reacción.

Etapa 2

35

- Al producto anterior conteniendo los ácidos húmicos oxidados y sulfonados se le añaden despacio 125 kg de citrato de hierro (III).
- Se mantiene agitando a temperatura ambiente durante 6 h
- 40 - El producto final se deja decantar durante 6 h antes de envasar.

40

Los productos obtenidos según se describe son menos sensibles a la precipitación en presencia de cationes polivalentes como Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ y otros.

45

Ejemplo 6

Ácidos húmicos con grupos carboxílicos libres protegidos

50

Etapa 1

- En un tanque-reactor con agitador se añaden:
- 250 kg Humato potásico
- 55 - 10 kg Hidróxido potásico en escamas
- 500 litros de agua

55

60

Se mantiene la mezcla con agitación durante 4 h a temperatura ambiente.

Etapa 2

65

Al producto anterior se añaden 125 kg de citrato de hierro (III). Se mantiene 6 h con agitación a temperatura ambiente.

ES 2 335 562 B2

Etapa 3

Al producto anterior se añaden 50 kg de Glucosamina. Se mantiene agitando durante 6 h. Después se decanta y se envasa.

5

Los productos obtenidos según se describe son menos sensibles a la precipitación en presencia de cationes polivalentes como Ca^{++} , Mg^{++} y otros.

10 Ejemplo 7

Ácidos húmicos en presencia de grupos ácidos

15 Etapa 1

- En un tanque-reactor con agitador se añaden:

- 250 kg Humato potásico

20

- 10 kg Hidróxido potásico en escamas

- 500 litros de agua

25

Se mantiene la mezcla con agitación durante 4 h a temperatura ambiente.

Etapa 2

30

Al producto anterior se añaden 125 kg de citrato de hierro (III). Se mantiene 6 h con agitación a temperatura ambiente.

Etapa 3

35

Al producto anterior se añaden 50 kg de ácido heptagluconico. Se mantiene agitando durante 6 h. Después se decanta y se envasa.

40

Los productos obtenidos según se describe son menos sensibles a la precipitación en presencia de cationes polivalentes como Ca^{++} , Mg^{++} y otros.

Ejemplo 8

45

Ácidos húmicos con agentes secuestrantes de Calcio

Etapa 1

- En un tanque-reactor con agitador se añaden:

50

- 250 kg Humato potásico

- 10 kg Hidróxido potásico en escamas

55

- 500 litros de agua

Se mantiene la mezcla con agitación durante 4 h a temperatura ambiente.

60

Etapa 2

Al producto anterior se añaden 125 kg de citrato de hierro (III). Se mantiene 6 h con agitación a temperatura ambiente.

65

ES 2 335 562 B2

Etapa 3

Al producto anterior se añaden 50 kg de fosfonato sódico. Se mantiene agitando durante 6 h. Después se decanta y se envasa.

Los productos obtenidos según se describe son menos sensibles a la precipitación en presencia de cationes polivalentes como Ca^{++} , Mg^{++} y otros.

10 Ejemplo 9

Ácidos húmicos con agentes secuestrantes de Calcio

15 Etapa 1

- En un tanque-reactor con agitador se añaden:

- 250 kg Humato potásico

- 10 kg Hidróxido potásico en escamas

- 500 litros de agua

Se mantiene la mezcla con agitación durante 4 h a temperatura ambiente.

25 Etapa 2

Al producto anterior se añaden 125 kg de citrato de hierro (III). Se mantiene 6 h con agitación a temperatura ambiente.

30 Etapa 3

Al producto anterior se añaden 50 kg de EDTA. Se mantiene agitando durante 6h. Después se decanta y se envasa.

Los productos obtenidos según se describe son menos sensibles a la precipitación en presencia de cationes polivalentes como Ca^{++} , Mg^{++} y otros.

40 Ejemplo 10

Ácidos húmicos oxidados

45 Etapa 1

En un tanque-reactor con agitador se añaden:

- 200 kg Humato potásico

- 10 kg Hidróxido potásico en escamas

- 605 litros de agua

Se mantiene la mezcla durante 24 horas a 85°C borboteando aire en la solución. Una vez terminada la reacción se separan los sólidos por decantación durante 6 h. Mientras se deja enfriar la reacción.

60 Etapa 2

- Al producto anterior conteniendo los ácidos húmicos oxidados se le añaden despacio 125 kg de citrato de hierro (III).

- Se mantiene agitando a temperatura ambiente durante 6 h

- El producto final se deja decantar durante 6 h antes de envasar.

ES 2 335 562 B2

Los productos obtenidos según se describe contienen mayor número de grupos carboxílicos y fenólicos.

Estudios experimentales

1. Estudio en maceta

Estudio del efecto de la aplicación de un complejo heteromolecular humato-citrato de hierro en plantas de pepino (variedad sensible Anico) cultivadas en un suelo básico (pH = 8.04) y calizo (% CO₃= 23%).

En este estudio, realizado en macetas, se comparó el efecto del quelato de síntesis de referencia para la corrección de la clorosis férrica (Fe-EDDHA isómero orto-orto), con el efecto del complejo heteromolecular Humato-citrato de Fe preparado según el ejemplo 1; en relación con la capacidad de estos compuestos para incrementar la absorción de hierro en plantas de pepino (*v anico*) sensibles a la clorosis férrica.

Los resultados obtenidos después de 30 días de cultivo se presentan en la figura siguiente, en la que el quelato Fe-EDDHA isómero orto-orto se denomina (o,o) y el complejo heteromolecular (H-Cit). Las dosis de Fe aplicadas fueron: 4 ppm (o,o), y 4 y 8 ppm (H-Cit).

Como se puede constatar en la figura 1, todos los tratamientos llevaron consigo un incremento de aproximadamente un 50% en el contenido foliar de Fe, no existiendo diferencias significativas entre el tratamiento (o,o) y el complejo heteromolecular H-Cit objeto de la invención.

2. Estudio en campo

En este estudio se investigó el efecto del complejo heteromolecular humato-citrato de Fe sobre árboles de nectarina cultivados en un suelo básico y calizo. Este efecto se comparó con el efecto de un quelato de referencia Fe EDDHA. Este ensayo se realizó en un campo de alto poder oloroso en el que no se observa respuesta clara al quelato de Fe estandar (Fe-EDDHA).

Los resultados obtenidos se recogen en las tablas siguientes:

En relación con el grado de la clorosis evaluado por el color verde de las hojas, se observa que los valores mas elevados corresponden al tratamiento con el complejo heteromolecular humato-citrato de Fe objeto de la invención y preparado según el ejemplo 1 (Tabla 1).

TABLA 1

Valoración del color verde de las hojas

Tratamiento	Color verde (1-10) 62 días post-tratamiento	Color verde (1-10) 85 días post-tratamiento
Control no tratado	4.9	5.4
Humato-citrato Fe d1	5.7	6.4
Humato-citrato Fe d1x2	5.9	6.6
FeEDDHA d1	5.3	5.9

D1: 5 g de Fe por árbol.

ES 2 335 562 B2

En la tabla 2, se recogen los resultados referentes a la cosecha obtenida:

TABLA 2

Datos de cosecha (Kg/árbol)

Tratamiento	Cosecha 21 días después del tratamiento	Incremento en la producción comercial respecto al control
Control no tratado	3.8	-
Humato-citrato Fe d1	4.4	+ 52.6
Humato-citrato Fe d1x2	6.4	+121.1
FeEDDHA d1	5.8	+57.9

D1 : 5 g de Fe por árbol.

Como se puede observar, los tratamientos con el complejo heteromolecular objeto de la invención causó incrementos muy significativos de la cosecha y calidad del fruto.

ES 2 335 562 B2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares de fórmula general:



caracterizado por comprender las siguientes etapas:

a) preparación del complejo (Metal)-[Molécula orgánica B] en medio acuoso

b) adición del complejo formado en la etapa a) sobre una disolución de la molécula orgánica A a pH entre 7 y 10, a temperatura entre 25°C y 80°C y a presión entre 1 y 2 atmósferas,

donde la molécula orgánica A es un ácido húmico (o varios ácidos húmicos) o cualquiera de sus fracciones (ácido húmico gris o marrón); o un sistema húmico completo conteniendo ácidos húmicos (o varios sistemas húmicos complejos conteniendo ácidos húmicos); la molécula orgánica B es una molécula orgánica multidentada como hidroxiaácidos (cítrico, oxálico, succínico o málico); ácido ftálico, ácido salicílico, derivados del ácido acético, ácido glucónico y derivados, aminoácidos y péptidos, azúcares, y aminas orgánicas; y el metal es cualquier metal en cualquiera de sus estados de oxidación, como Fe, Cu, Mn, Zn, B, Se, Ca, Mg, Al y Co;

los valores de n, x y m vienen fijados por el número de coordinación del metal y el número de centros complejantes (quelantes) de las moléculas A y B.

2. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicación 1, donde la molécula B se elige entre aquellas que forman complejos con el metal con una constante de estabilidad (log K) situada entre 2 y 20.

3. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicación 1, en el que la molécula B es el ácido cítrico y el metal es Fe (III).

4. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicación 1, en el que la molécula B es el ácido salicílico y el metal es Fe (III).

5. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicación 1, en el que la molécula B es la etilendiamina y el metal es Fe (III).

6. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares, según reivindicaciones 1-5, en el que la molécula A es un ácido húmico extraído de uno o varios materiales orgánicos de origen sedimentario (leonardita, lignito, o turba) o/y de compost de material vegetal fresco.

7. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicaciones 1-6, en los que la molécula A es un ácido húmico que está total o parcialmente sulfonado.

8. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicaciones 1-6, en los que la molécula A es un ácido húmico que ha sido tratado con una amina en una etapa posterior a la formación del complejo hetero-nuclear.

9. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicaciones 1-6, en los que la molécula A es un ácido húmico oxidado.

10. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicaciones 1-6, en los que la molécula A es un ácido húmico que ha sido tratado con grupos ácidos y/o fenólicos en una etapa posterior a la formación del complejo hetero-nuclear.

11. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicaciones 1-6, en la que la molécula A es un ácido húmico extraído de uno o varios materiales orgánicos de origen sedimentario (leonardita, lignito, o turba) o/y de compost de material vegetal fresco previamente tratados con métodos de hidrogenación y oxidación.

12. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicaciones 1-6, en la que la molécula A es un ácido húmico obtenido por síntesis química y/o enzimática a partir de precursores orgánicos.

13. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicaciones 1-12, en la que la molécula A es un ácido húmico gris.

ES 2 335 562 B2

14. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicaciones 1-12, en la que la molécula A es un ácido húmico marrón.

5 15. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicaciones 1-6, en los que la molécula A es un ácido húmico que ha sido tratado con productos secuestrantes de calcio en una etapa posterior a la formación del complejo hetero-nuclear.

10 16. Procedimiento para la preparación de complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares según reivindicación 15, en los que los productos secuestrantes de calcio son quelatos de síntesis EDTA, NTA o moléculas orgánicas o inorgánicas que contienen fósforo.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

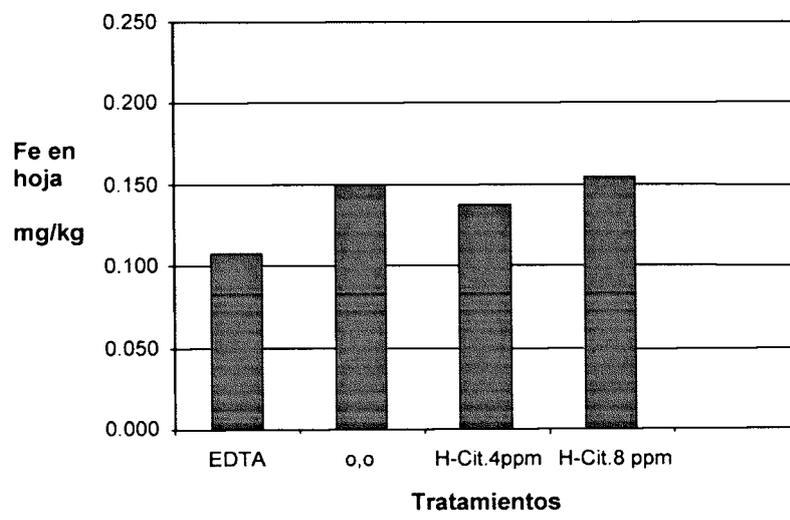


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 335 562

② Nº de solicitud: 200800449

③ Fecha de presentación de la solicitud: 19.02.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5698001 A (LL. B. KEENPORT) 16.12.1997, columna 3, líneas 9-19-49-67, columna 4, líneas 1-4, ejemplos 2-9, reivindicaciones 1,9-24	1,2,6,12-14,17,18,20,21,23
X	US 4425149 A (W. S. KIMBRO) 10.01.1984, columna 1, líneas 33-61, reivindicaciones	1-3,6,10,11,17,21,23
X	WO 87/02355 A1 (J. B. THOMPSON, S. L. JETER, W. S. KIMBRO) 23.04.1987, página 3, ejemplos, reivindicación 1	1,3,6,9,11,17,18,21,23
X	WO 02/059063 A1 (AGROQUALITA) 01.08.2002, reivindicaciones	1,2,17,18,21,22
A	US 2005/158355 A1 (T. T. YAMASHITA) 21.07.2005, párrafos [0072]-[0078]	1,3-6,13,14
A	GB 1276411 A (DRESSER INDS.) 01.06.1972, página 1, líneas 14-50, página 2, líneas 39-46	7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

11.03.2010

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/5

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C05D 9/02 (2006.01)

C05F 11/00 (2006.01)

C05F 11/02 (2006.01)

C07F 15/02 (2006.01)

C08H 6/00 (2010.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C05D, C05F, C05G, C07F, C08H, A01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI,CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.03.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	4,5,8,15,16,19-22	SÍ
	Reivindicaciones	1-3,6,7,9-14,17,18,23	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		SÍ
	Reivindicaciones	1-23	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5698001 A	1997
D02	US 4425149 A	1984
D03	WO 87/02355 A	1987
D04	WO 02/059963 A	2002
D05	GB 1276411 A	1972

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención reivindicada se refiere a unos complejos quelatos metálicos heteromoleculares de naturaleza húmica de fórmula (A)_n-(metal)_x-(B)_m, donde A es uno o varios ácidos húmicos que pueden estar total o parcialmente sulfonados o tratados con una amina, siendo B una molécula orgánica multidentada (de tipo hidroxiacidos, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido glucónico, derivados de ácido acético, aminoácidos, péptidos, lignosulfonatos, azúcares y aminas) y siendo el metal uno elegido entre Fe, Cu, Mn, Zn, B, Se, Ca, Mg, Al y Co. Estos complejos tienen efectos estimulantes del crecimiento y nutrición de las plantas así como activadores del metabolismo y del sistema inmunológico de animales y seres humanos.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga un aditivo para suelos que comprende una composición de micronutrientes en forma de quelatos y un componente inerte como bentonita. La composición de micronutrientes se obtiene combinando una determinada concentración de ácido húmico, lignosulfonato y una sal metálica seleccionada entre sulfato de Mn, de Zn, de Cu, de Fe o de amonio, borax anhidro o yeso (ver columna 3, líneas 9-19, 49-67, columna 4, líneas 1-4 y reivindicaciones 1, 9-24).

El documento D02 divulga un método para obtener un agente quelante de micronutrientes para plantas en dos etapas, en la primera el mineral leonardita se mezcla con ácido cítrico y ácido nítrico concentrado en menor proporción y metanol en mayor proporción; a continuación se combina con citrato sódico y se seca hasta evaporar el metanol. La composición resultante se mezcla con sulfatos de los nutrientes que se desean incorporar, p. ej. sulfato de hierro. Aunque no está explícita la naturaleza del agente quelante, el tratamiento ácido en medio alcohólico de la leonardita es de esperar que permita la extracción de los ácidos húmicos que contiene (ver columna 1, líneas 33-61 y reivindicaciones 1-3).

El documento D03 divulga un método mejorado del anterior para obtener un agente quelante que puede incorporar mayor cantidad de nutrientes. Esto se consigue controlando el pH durante proceso de oxidación de leonardita con agua y peróxido de hidrógeno, previamente se ha mezclado la leonardita con suficiente cantidad de alcohol y una pequeña cantidad de ácido nítrico concentrado para oxidar el mineral y se ha dejado evaporar el alcohol, lo que permite una oxidación lenta del mineral; de esta forma se consigue que el extracto del mineral oxidado contenga ácidos húmicos libres de impurezas. A continuación, se mezcla con ácido cítrico y sulfatos de los nutrientes que se quieren incorporar, como sulfato de zinc (ver páginas 3-4, ejemplos y reivindicaciones).

El documento D04 se refiere a una composición fertilizante líquida para corregir la salinidad en suelos salinos y alcalinos. La composición es una mezcla sinérgica de sales de Ca y Mg (nitratos o sulfatos) con un agente estructurante como leonardita, extractos de ácidos húmicos, lignina, lignosulfonatos, PVA, o polímero urea-formaldehído, un compuesto ácido quelante como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glutárico, ácido succínico, etc., y un medio nutriente como glucosa, fructosa, sacarosa, lactosa, celulosa, amilopeptina, etc. (ver reivindicaciones).

El documento D05 divulga la utilización de ácido húmico sulfonado como agente quelante de diversos cationes metálicos (ver página 1, líneas 14-50, página 2, líneas 39-46).

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1-3,6,7,9-14,17,18 y 23 ya son conocidas a la vista de lo divulgado en los documentos D01-D05. Por lo tanto esas reivindicaciones no son nuevas ni con actividad inventiva según los art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986.

Hoja adicional

Respecto a las reivindicaciones dependientes 4,5,8,15,16,19-22, aunque no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica anterior complejos quelatos que contengan esos elementos de manera específica, son compuestos ampliamente conocidos para su uso en composiciones fertilizantes; no ha quedado demostrado un efecto técnico o sinérgico inesperado por la presencia de dichos aditivos. Por lo tanto, se considera que estas reivindicaciones no tienen actividad inventiva según el art. 8.1 LP 11/1986.