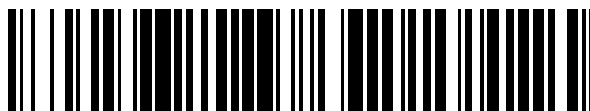


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 659**

51 Int. Cl.:

C05D 3/02 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2005** **E 05256854 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013** **EP 1661876**

54 Título: **Método de acondicionamiento del suelo**

30 Prioridad:

05.11.2004 JP 2004321739

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2013

73 Titular/es:

**KABUSHIKI KAISHA KAISUI KAGAKU
KENKYUJO (100.0%)
16-11, SHIMOHATAKE-CHO, YAWATANISHI-KU
KITAKYUSHU-SHI, FUKUOKA-KEN, JP**

72 Inventor/es:

SHIGEO, MIYATA

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 398 659 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de Acondicionamiento del suelo

5 Campo Técnico de la Invención

La presente invención se refiere al uso de un agente para reducir el nitrógeno de los nitratos en un producto agrario, tal como verduras y té verde, *así como un método de fertilización de una planta de cultivo.*

10 Técnicas Anteriores de la Invención

Debido al uso prolongado de fertilizantes nitrogenados, la concentración de nitrógeno de los nitratos en un producto agrario aumenta en tal medida que afecta negativamente a la salud humana. El aumento en la concentración de nitrógeno de los nitratos aumenta el riesgo de causar metahemoglobinemia, que posiblemente induce la muerte en recién nacidos. Por lo tanto, puesto que el ser humano ingiere más verduras y té verde, que se dice que son inherentemente buenos para la salud, la salud resulta perjudicada más adversamente. Sin embargo, todavía no se ha encontrado un método para reducir el nitrógeno de los nitratos en los productos agrícolas de modo que no se logra una disolución eficaz en las circunstancias actuales.

Claus Bull en Development and the Evaluation of Layered Double Hydroxides (LDHs) for Nitrate Exchange in Soil, 8 August 2001, Cuvillier, Verlag, Göttingen, discute la síntesis de Hidróxidos Dobles Estratificados (LDH) para su uso como fertilizante de liberación controlada y acondicionadores del suelo a largo plazo.

De acuerdo con el documento US 2004/0219089 se proporciona un Hidróxido Doble Estratificado (LDH) que incluye al menos una capa intermedia, y M^{II} rodeado por OH^- , reemplazando los iones metálicos bivalentes por M^{III} se produce un exceso de carga positiva, equilibrada por aniones A^{n-} en la capa intermedia, en donde M^{II} indica un ión metálico divalente o 2LI, M^{III} indica un ión metálico trivalente. Los LDH se pueden utilizar en mezclas y preparaciones, tales como materiales auxiliares, aditivos, semillas, plántulas, o materiales de propagación. Los LDH también se pueden utilizar en el método de eliminación de nitratos en la purificación de agua.

El documento WO 01/55057 proporciona un fertilizante que comprende al menos un compuesto de Hidróxido Doble Estratificado (LDH) que contiene al menos un anión nutriente, opcionalmente junto con al menos material de arcilla.

El documento DE 19743606 proporciona el uso de LDH como un agente de liberación controlada para un fertilizante aniónico, en particular, NO_3^- .

Los documentos EP 049 8 566 A1, EP 0 517 448 A1, EP 0541 329A1, EP 0544 502 A1, EPO 561 547 A2, EP 0659 684 A1, EP 0623 555 A1, US 5 401 442 A, EP 0745 560 A1, US 5422 092 A, EP 0732 302 A1, US 5 571 526 A, EP 0757 015 A1, US 5 654 356 A, EP 0872 448 A2, EP 0970 612 A1, JP 2003 267 810 A, JP 7 0618 12A describen disoluciones sólidas de hidróxido representadas por la fórmula (2) que se utilizan como retardantes de la llama.

Compendio de la invención

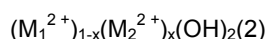
Un objeto de la presente invención es reducir el nitrógeno de los nitratos contenido en un producto agrícola que crece en un suelo mediante el uso de un agente reductor de nitrógeno de los nitratos solo o con un portador o diluyente agrícolamente aceptable.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de fertilización de una planta de cultivo.

El autor de la presente invención ha pensado que la causa del problema del nitrógeno de los nitratos se encuentra en el cambio en la calidad de un suelo causada por el uso prologado de fertilizantes químicos. Cree que, puesto que sólo se han aportado principalmente fertilizantes químicos a un suelo, muchos de los minerales esenciales que deben estar presentes en el suelo se han agotado o se ha producido una desviación de la proporción adecuada entre los minerales, lo que ha ocasionado el crecimiento poco saludable de productos agrarios. Por lo tanto, se piensa que, si se aportan casi todos los minerales esenciales para el suelo en una proporción apropiada y a concentraciones apropiadas, los productos agrícolas que crezcan allí se repondrán con los minerales, que son los centros activos de las enzimas, y por tanto recuperarán la función inherente de la enzima y volverán a ser saludables. El autor de la presente invención ha pensado que, como resultado de ello, el nitrógeno de los nitratos puede ser reducido hasta una medida segura.

Sobre la base de las ideas anteriores, el autor de la presente invención ha conseguido el uso de un compuesto que contiene, en una proporción adecuada, la mayoría de los minerales esenciales atómicamente dispersos en el mismo y además puede liberar gradualmente los minerales esenciales a las concentraciones apropiadas. El autor de la presente invención ha llevado a cabo muchos experimentos. Como resultado de ello, el autor de la presente invención ha encontrado y actualizado los efectos de la presente invención.

La presente invención proporciona el uso de un agente reductor del nitrógeno de los nitratos para un producto agrario, que comprende como ingrediente activo una solución sólida de hidróxido representada por la fórmula (2),



en donde M_1^{2+} representa Ca y/o Mg, M_2^{2+} representa al menos un mineral esencial, preferiblemente al menos dos minerales esenciales, seleccionados entre Mn, Fe, Cu, Zn, Ni y Co, preferiblemente por lo menos Fe y Zn, más preferiblemente Fe, Zn y Mn, particularmente preferiblemente Fe, Zn, Mn y Cu, y x es un número positivo en el intervalo de $0 < x < 0,5$.

Efecto de la invención

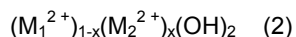
La adición de la solución sólida de hidróxido de mineral esencial a un suelo puede reducir notablemente el nitrógeno de los nitratos en un producto agrario que crece en el suelo.

Además, es suficiente añadir el agente reductor del nitrógeno de los nitratos usado en la presente invención una vez o dos veces al año puesto que el agente reductor del nitrógeno de los nitratos de la presente invención es un agente de liberación sostenida. Por lo tanto, notablemente ahorra mano de obra, en comparación con un agente general que requiere ser pulverizado cada semana o cada diez días. Debido al riego y/o al agua de lluvia, los iones minerales de la solución sólida de hidróxido representada por la fórmula (2) se disuelven gradualmente y se liberan en el agua en el orden de ppm o un orden menor. Por lo tanto, cuando la concentración de mineral excede una concentración adecuada y alcanza una concentración alta, los productos agrarios no se ven perjudicados.

El agente reductor del nitrógeno de los nitratos utilizado en la presente invención reduce el nitrógeno de los nitratos en productos agrarios tales como verduras y té verdes a alrededor de la mitad o menos, inhibe la aparición de metahemoglobinemia y por lo tanto es capaz de proporcionar productos agrícolas seguros. Además, las raíces de los productos agrícolas y el desarrollo del crecimiento de los tallos y las hojas mejoran de manera que aumenta el rendimiento. Además, se mejora la eficiencia de absorción de fertilizante, por lo que es posible reducir el fertilizante. Además, las raíces, los tallos y las hojas se vuelven firmes por lo que se puede mejorar la fijación de los productos agrícolas por el viento. Además, también se mejoran el sabor y el componente de nutrientes tales como el contenido de azúcar y clorofila.

Descripción Detallada de la Invención

El agente reductor del nitrógeno de los nitratos utilizado en la presente invención se caracteriza porque contiene como ingrediente activo una solución sólida de hidróxido de minerales esenciales, representada por la fórmula (1) y/o la fórmula (2),



en donde M_1^{2+} representa Ca y/o Mg, M_2^{2+} representa al menos un mineral esencial, preferiblemente al menos dos minerales esenciales, seleccionados entre Fe, Mn, Zn, Cu, Ni y Co, preferiblemente por lo menos Fe y Zn, más preferiblemente Fe, Zn y Mn, particularmente preferiblemente Fe, Mn, Zn y Cu, y x es un número positivo en el intervalo de $0 < x < 0,5$, preferiblemente $0,05 \leq x \leq 0,3$, particularmente preferiblemente $0,1 \leq x \leq 0,25$.

Un mineral seleccionado entre Fe, Mn, Zn y Cu, que son minerales esenciales requeridos en pequeñas cantidades, es disuelto en sólido (dispersado/disuelto atómicamente) en un cristal de un hidróxido de Ca o Mg sencillo, cada uno de los cuales es un mineral esencial requerido en una cantidad relativamente grande, o un hidróxido de Ca y Mg compuesto, preferiblemente en una proporción adecuada. Preferiblemente, todos de Fe, Mn, Zn y Cu son disueltos en sólido. En este caso, se actualiza la solubilidad al agua cerca de la solubilidad del hidróxido de calcio o hidróxido de magnesio en agua, es decir, se actualiza la solubilidad lenta de los minerales en pequeñas cantidades, en otras palabras, la liberación sostenida.

Los minerales esenciales causan un efecto secundario cuando son excesivos o deficientes. Por lo tanto, se prefiere que los minerales esenciales estén presentes dispersivamente en una proporción adecuada dentro de Ca y/o Mg que son requeridos en grandes cantidades. Para este fin, el intervalo de x que es la cantidad de M_2^{2+} basada en M_1^{2+} es $0 < x < 0,5$, preferiblemente $0,05 \leq x \leq 0,3$, particularmente preferiblemente $0,1 \leq x \leq 0,25$. Además, se prefiere que M^{2+} estén contenidos en el orden $Fe > Zn \geq Mn > Cu \gg Mo, Se, Co, Ni$. Además, se prefiere que los minerales que se oxidan fácilmente, como por ejemplo Fe o Mn, estén en estado bivalente que es un estado fácilmente absorbible. Por lo tanto, el rango de z es $0 < z < 0,4$, preferiblemente $0,01 \leq z \leq 0,3$, particularmente preferiblemente $0,05 \leq z \leq 0,2$.

Una proporción preferida de los principales minerales en el agente reductor del nitrógeno de los nitratos de la presente invención son los siguientes, expresados en porcentaje molar, Ca = 64 - 75%, Mg = 12 - 33%, Mn = 1 - 5%, Fe = 5-12%, Cu = 0,2 - 1%, y Zn = 2 - 5%.

La cantidad del agente reductor del nitrógeno de los nitratos usado en la presente invención que se va a añadir por cada m² de suelo es de 0,1 a 1.000 g, preferiblemente de 1 g a 200, particularmente preferiblemente de 5 a 100 g.

El agente reductor del nitrógeno de los nitratos utilizado en la presente invención puede ser sometido a tratamiento de superficie con un tensioactivo aniónico tal como un ácido graso superior o una sal de metal alcalino de un ácido graso superior o un tensioactivo no iónico a efectos de mejorar la resistencia a la carbonatación, disminuir la sedimentación cuando se dispersa en agua antes de su uso, y fortalecer una propiedad de liberación sostenida. La cantidad del agente tensioactivo basado en el peso del agente reductor del nitrógeno de los nitratos de la presente invención es de 0,1 a 20%, preferiblemente de 0,5 a 10%. El tratamiento de superficie puede llevarse a cabo mediante un procedimiento en mojado conocido o un procedimiento en seco conocido. Preferiblemente, el tratamiento de superficie se lleva a cabo mediante un procedimiento en mojado en el que el agente reductor del nitrógeno de los nitratos de la presente invención se dispersa en agua para preparar una dispersión, el agente tensioactivo aniónico o no iónico disuelto o emulsionado en agua se añade a la dispersión con agitación y estos se mezclan.

El agente reductor del nitrógeno de los nitratos utilizado en la presente invención puede ser producido por un método de coprecipitación. Por ejemplo, se puede producir añadiendo, a una disolución acuosa mixta de una o varias sales solubles en agua de M_1^{2+} , una disolución alcalina en una cantidad de al menos 1 equivalente basado en la sal o sales solubles en agua, y llevando a cabo la coprecipitación.

Los ejemplos de las sales soluble en agua y/o M_1^{2+} y M_2^{2+} utilizados incluyen cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos, etc., de Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, etc. El álcali es típicamente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, etc.

En cuanto a otro ejemplo del método de coprecipitación distinto del ejemplo anteriormente explicado, por ejemplo, existe un método en el que a una dispersión en estado de suspensión de hidróxido de calcio y/o hidróxido de magnesio se le añade una disolución acuosa mixta de una sal soluble en agua de Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, etc., en una cantidad de menos de 0,5 equivalentes basados en el hidróxido de calcio y/o hidróxido de magnesio con agitación, y la mezcla se deja reaccionar.

En cuanto al hidróxido de calcio que se utiliza como materia prima, se puede utilizar cal apagada obtenida de cociendo piedra caliza e hidratando a continuación la piedra caliza cocida. Como mezcla de hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio, se puede utilizar un hidrato de un producto horneado de dolomita.

El agente reductor del nitrógeno de los nitratos utilizado en la presente invención se utiliza en forma de un polvo, una suspensión, un cuerpo granulado o similar. En vista de las propiedades de manipulación y resistencia a la formación de polvo, se prefiere el cuerpo granulado. El tamaño del cuerpo del granulado es por ejemplo de 0,5 a 10 mm, preferiblemente de 1 a 3 mm. La forma del cuerpo granulado es típicamente una forma esférica o una forma columnar. Además, cuando el agente reductor del nitrógeno de los nitratos de la presente invención se utiliza para cultivos acuáticos o similares, se prefiere usar una suspensión que tenga poca capacidad de sedimentación.

El agente reductor del nitrógeno de los nitratos utilizado en la presente invención se puede mezclar con un material agrícola auxiliar conocido tal como suelo activado, tierra de diatomeas, mica, zeolita, bentonita, harina de pescado, carbón activado, carbón de bambú, perlita, vermiculita o carbón vegetal de madera, para los fines de dilución y/o neutralización o ajuste del pH.

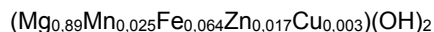
La presente invención se explicarán en detalle con referencia a los Ejemplos, más adelante.

[Ejemplo 1]

Se suministraron 10 litros de una disolución acuosa mixta calentada a aproximadamente 30°C que contenía cloruro de magnesio, nitrato de manganeso, sulfato ferroso y de nitrato de cobre (II) (Mg = 0,672 moles, Mn = 0,076 moles, Fe = 0,192 moles, Zn = 0,05 moles, Cu = 0,01 moles) y una disolución acuosa calentada a aproximadamente 30°C que contenía 2 M/L de hidróxido de sodio a un recipiente de reacción equipado con rebosadero y que tenía un volumen de 2 litros con bombas de velocidad constante de aproximadamente 200 ml a velocidades de 200ml/minuto, respectivamente, agitando. Mientras se mantenía un pH de reacción entre aproximadamente 10,0 y 10,5, se llevó a cabo la reacción de co-precipitación continuamente a aproximadamente 35 a 37°C. El precipitado obtenido de este modo se filtró, se lavó con agua, y se dispersó nuevamente en agua. A continuación, se añadieron 0,0002 moles de molibdato de amonio: $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ y 0,4 moles de ácido bórico (H_3BO_3), y la mezcla resultante se mezcló homogéneamente con un agitador. La mezcla se filtró, seguido de secado a vacío a 100°C durante 15 horas, y a continuación se pulverizó con un atomizador, para obtener un polvo.

El polvo de la solución sólida de hidróxido de magnesio anterior se utilizó para el siguiente ensayo de los productos agrícolas.

Por separado, se obtuvo un polvo de una solución sólida de la misma manera que antes, excepto que no se añadieron el molibdato amónico y el ácido bórico. El polvo tenía un patrón de difracción de rayos X correspondiente al patrón de difracción de rayos X del hidróxido de magnesio. Por lo tanto, se encontró que el polvo era una solución sólida. Este polvo se sometió a análisis elemental. Como resultado, la composición química era aproximadamente la siguiente.



[Ensayo de productos agrarios]

Se añadieron alrededor de 15 litros, aproximadamente 7 kg, de un suelo cultivo asequible comercialmente (suministrado por Coop, Tsuchi-Ichiban) a cada una de tres macetas que tenían un tamaño de aproximadamente 21 x 55 cm. Se trasplantaron dos plántulas de espinaca a una de las macetas, a otra de las macetas se trasplantaron dos plántulas de lechuga Boston, y a otra de las macetas se trasplantaron dos plántulas de mostaza aromática. Se añadieron 5 g de sulfato de amonio, 6 g de superfosfato de calcio y 1,5 g de cloruro de potasio como fertilizantes a cada una de las macetas. Se añadió 1 g (8,7 g/m²) de polvo de solución sólida de hidróxido de magnesio de la presente invención a cada una de las macetas (Ejemplos 1-1, 1-2 y 1-3). Las macetas que contenían los componentes anteriores distintos del polvo de la solución sólida de hidróxido de magnesio se prepararon como controles (Ejemplos Comparativos 1 a 3). Cuatro semanas más tarde, estas plántulas se midieron para determinar el nitrógeno de los nitratos, el contenido de azúcar y de clorofila. La Tabla 3 muestra sus resultados.

[Tabla 3] Resultados del análisis de nitrógeno de los nitratos, el contenido de azúcar y de clorofila

	Producto agrario	Nitrógeno de nitrato (ppm)	Contenido de azúcar (% Brix)	Clorofila
Ej. 1-1	Espinacas	1251	10,5	67,1
EjC. 1	Espinacas	2946	9,0	55,2
Ej. 1-2	Lechuga Boston	924	3,8	43,6
EjC. 2	Lechuga Boston	2238	3,4	37,9
Ej. 1-3	Mostaza aromática	875	6,7	52,0
EjC. 3	Mostaza aromática	2685	6,0	41,5
Ej. = Ejemplo, EjC. = Ejemplo comparativo				

REIVINDICACIONES

1. El uso de un agente reductor del nitrógeno de los nitratos de fórmula (2) o una composición agrícolamente aceptable, que comprende un agente reductor de nitrógeno de los nitratos de fórmula (2) y un portador o diluyente agrícolamente aceptable para reducir el nitrógeno de los nitratos en una planta de cultivo
- 5 $(M_1^{2+})_{1-x}(M_2^{2+})_x(OH)_2$ (2)
- 10 en donde M_1^{2+} representa Ca y/o Mg, M_2^{2+} representa al menos un mineral seleccionado de entre Fe, Mn, Zn, Cu, Ni y $0 < x < 0,5$.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde M_2^{2+} representa Fe y Zn.
3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde M_2^{2+} representa Fe, Zn y Mn.
- 15 4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde M_2^{2+} representa Fe, Zn, Mn y Cu.
5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde $0,05 \leq x \leq 0,3$.
- 20 6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene Fe en una cantidad de 5 a 12% en moles, Mn en una cantidad de 1 a 5% en moles, Zn en una cantidad de 2 a 5% en moles y Cu en una cantidad de 0,2 a 1% en moles.
- 25 7. Un método de fertilización de una planta de cultivo, cuyo método comprende la adición de un agente reductor del nitrógeno de los nitratos de fórmula (2) o una composición agrícolamente aceptable, como se define en la reivindicación 1 a un lugar en donde crece la planta.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el agente reductor del nitrógeno de los nitratos o la composición se añade al suelo.
- 30 9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la cantidad del agente reductor del nitrógeno de los nitratos o la composición añadida por m^2 de suelo es de 0,1 g a 1.000 g.