

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 168**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/41** (2006.01)

**A23K 20/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2004 PCT/ES2004/070049**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.01.2005 WO05005365**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2004 E 04742087 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 1647542**

54 Título: **Método para la producción de carboxilatos-aminoatos metálicos y su uso como promotores de crecimiento en alimentación animal**

30 Prioridad:

**11.07.2003 ES 200301696**

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

**25.10.2017**

73 Titular/es:

**NOREL, S.A. (100.0%)  
JESUS APRENDIZ, 19  
28007 MADRID, ES**

72 Inventor/es:

**PABLOS, ENRIQUE**

74 Agente/Representante:

**ILLESCAS TABOADA, Manuel**

ES 2 639 168 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 para la producción de carboxilatos-aminoatos metálicos y su uso como promotores de crecimiento en alimentación animal****Campo técnico**

5

La presente invención describe un proceso de producción de carboxilatos-aminoatos metálicos secos, concretamente butiratos y formiatos de metales divalentes para ser utilizados como suplemento de trazas de metal en alimentación animal.

**Antecedentes de la invención**

10

Actualmente, existen en el marco legal del sector de producción animal 2 temas de vital importancia: el uso de antibióticos promotores del crecimiento y la emisión de residuos al medio ambiente, de los oligoelementos necesarios también para promover dicho crecimiento e incorporados a los piensos.

15

Respecto los antibióticos promotores del crecimiento, éstos presentan una gran eficacia para mejorar los rendimientos productivos y prevenir determinadas patologías por lo que, desde hace más de 50 años, han permitido reducir considerablemente los costes de producción. Sin embargo, debido a la controversia creada sobre la posible aparición de resistencias en determinadas cepas bacterianas y su repercusión sobre la salud pública, en marzo del 2002 el Comité de la Unión Europea planteó la prohibición de estos aditivos, que será aplicada a partir del año 2005. Es de esperar como consecuencia una importante repercusión en el sector zootécnico debido al importante aumento en los costes de producción.

20

En el caso de los oligoelementos, la importante mejora genética y desarrollo físico de los animales de producción ha producido un incremento en los requerimientos de estos nutrientes para satisfacer las necesidades y garantizar un óptimo desarrollo. Sin embargo, en este sentido, la legislación regula cada vez más la eliminación de residuos y progresivamente se van disminuyendo los niveles máximos de incorporación en el pienso permitidos. Es por ello, que cada vez más se recurre a nuevas fuentes de minerales (fuentes orgánicas de minerales) con mayor biodisponibilidad y, por tanto, menos susceptibles de ser eliminados por vía fecal. Cabe mencionar que algunas fuentes inorgánicas de minerales, como es el caso del sulfato de cobre y óxido de zinc, administrados a altas dosis (250 ppm y 1.500-3000 ppm, respectivamente) producen un importante efecto promotor del crecimiento, principalmente por su acción bactericida a nivel intestinal, sin embargo, dichas dosis superan considerablemente las establecidas por la legislación medioambiental (175 y 250 ppm para el cobre y el zinc, respectivamente), por lo que también se ha de prescindir de sus beneficios.

35

Es por esto, que en los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo, por parte de la industria de aditivos para la alimentación animal, al desarrollo de nuevas moléculas que sustituyan a los antibióticos promotores del crecimiento sin suponer un riesgo para la salud, y a la búsqueda de fuentes orgánicas de minerales que proporcionen los niveles adecuados para el óptimo crecimiento del animal y reduzcan considerablemente la eliminación de residuos al medio ambiente.

40

Los ácidos orgánicos han mostrado una gran eficacia como sanitizantes intestinales y mejoradores de los parámetros productivos en animales de cría por lo que se presentan como una de las alternativas más adecuadas a los antibióticos promotores del crecimiento. Entre ellos, el ácido fórmico y butírico pueden considerarse los de mayor eficacia en animales monogástricos por su reconocido efecto bactericida y estimulador del crecimiento de las vellosidades intestinales, lo cual mejoran la integridad intestinal y aumentan la absorción de nutrientes. Son conocidos, en este sentido, el suplemento de hierro (Fe) en la dieta de animales de cría, mediante formiato (WO 99/62355), o suplementos de cromo (Cr<sup>+6</sup>) o manganeso (Mn<sup>+7</sup>), mediante propionatos (WO 98/33398).

45

Han sido descritos en la literatura complejos metal-aminoácido, complejos metal-quelato, complejos metal-proteinato y metal-polisacárido para suplementar la dieta de animales (US 4,315,927). US 4,700,000 describe sales de ácido carboxílico sintetizadas a partir de la reacción de un carbonato, hidróxido u óxido con un ácido carboxílico, concentrado o diluido, y la preparación de un propionato de calcio a partir de ácido propiónico e hidróxido cálcico en solución acuosa. También ha sido descrito en US 2,452,003 zinc metálico con ácido propiónico para preparar propionato de zinc.

55

Se ha descrito como suplemento para alimentación animal un método para producir carboxilatos metálicos de metales divalentes de fórmula  $M(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COO}^-)_2$ , en el que M es un catión de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) o cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), y  $x=0$  o 1, como acetato de zinc o propionato de zinc, o acetato de cobre o propionato de cobre (ES 21399745 T3).

60

Las fuentes orgánicas de minerales disponibles como suplementos para alimentación animal abarcan:

- **Quelatos de metal con aminoácidos:** relación molar de 1:1 a 1:3.
- **Complejos de aminoácidos con metal:** formados por la unión covalente de un aminoácido (inespecífico) y un metal.
- **Complejos de aminoácidos específicos con metal:** constituidos por un aminoácido específico y un metal.

- **Proteinatos:** resultantes de la quelación de una proteína hidrolizada con un metal.
- **Complejos polisacáridos/metál.**
- **Carboxilatos de metales:** sales de diferentes ácidos carboxílicos con metales divalentes. Utilizados la mayoría como suplemento orgánico de minerales, con mayor biodisponibilidad que las fuentes inorgánicas.

5

Vistos estos antecedentes, uno de los objetos de la presente invención se refiere a la producción de moléculas combinadas de ácidos orgánicos de reconocida eficacia en la producción animal, concretamente ácidos fórmico y butírico, y sales inorgánicas de zinc y cobre. Esta combinación presenta un efecto sinérgico que potencia el efecto mejorador de los parámetros productivos de ambas sustancias y aumenta la biodisponibilidad de los metales, permitiendo el uso del cobre y zinc como sustancias promotoras, pero manteniendo su nivel de inclusión en el pienso dentro de los límites legales establecidos.

10

Otro objetivo de la presente invención es la producción de derivados de los carboxilatos metálicos anteriormente citados que son carboxilatos-aminoatos secos de metales divalentes. Esta combinación presenta un efecto sinérgico aún superior que potencia el efecto mejorador de los parámetros productivos de estas sustancias y aumenta la biodisponibilidad de los metales, facilitando aún más el uso de metales divalentes como sustancias promotoras, pero manteniendo su nivel de inclusión en el pienso dentro de los límites legales establecidos.

15

Otro objeto de la presente invención es desarrollar un procedimiento de producción, tanto de carboxilatos metálicos como de sus derivados carboxilatos-aminoatos metálicos secos, alternativo a los métodos convencionales de síntesis en un medio acuoso que requieren la separación del producto precipitado de la solución y el secado de este producto.

20

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de los productos obtenidos (carboxilatos metálicos y sus derivados carboxilatos-aminoatos metálicos secos) como aditivos en el pienso de animales de producción monogástricos, con el objetivo de mejorar su rendimiento productivo.

25

Una ventaja del proceso descrito respecto el método convencional en solución acuosa, es que reduce de forma notable las etapas del proceso de producción ya que evita operaciones como la precipitación o la filtración del producto. Otra ventaja de este invento es que proporciona un proceso para la producción de sales carboxílicas de metal divalente fácil de llevar a cabo a gran escala y con un bajo costo ya que el proceso requiere un consumo de energía relativamente bajo. Además, este método de producción presenta la ventaja adicional sobre el método convencional de que en algunos casos aumenta la solubilidad con respecto a algunos compuestos básicos de metales. Otra ventaja más de la invención es la obtención de una fuente orgánica de metal con mayor contenido en metal.

30

En cuanto a su aplicación, los compuestos presentados en esta memoria presentan la ventaja de que su claro efecto promotor del crecimiento en animales monogástricos, mejora los parámetros productivos, aumentando la biodisponibilidad de los metales y reduciendo, por tanto, su eliminación al medio ambiente.

35

#### Descripción detallada de la invención

40

La presente invención describe un proceso para preparar carboxilatos-aminoatos metálicos secos. Los carboxilatos ( $C_1$ ,  $C_4$ ) de metales divalentes se corresponden a la fórmula  $M(RCOO)_2$ , donde M es el catión metálico divalente zinc ( $Zn^{2+}$ ) o cobre ( $Cu^{2+}$ ) y R corresponde a un H o protón para los formiatos y al grupo  $CH_3(CH_2)_2$  para los butiratos, y de sus carboxilatos-aminoatos metálicos. La fuente de catión metálico, M, en el caso de los carboxilatos es un compuesto básico del metal como óxido o hidróxido, concretamente óxido de zinc(II) e hidróxido de cobre(II), y en el caso de los aminoatos se utilizan como fuente de catión sales metálicas, tales como, sulfato de zinc y sulfato de cobre y en los derivados, en los derivados carboxilato-aminoato se utiliza la combinación de las anteriores fuentes de metal.

45

Los carboxilatos de metal divalente se preparan a partir del ácido carboxílico por adición de la sal básica seca del metal divalente, óxido de  $Zn^{2+}$  o hidróxido de  $Cu^{2+}$ , sin necesidad de añadir ningún tipo de disolvente. Este hecho supone una ventaja ya que las sales básicas de los metales utilizadas en la presente invención son escasamente solubles en agua. Los reactivos son agitados conjuntamente dando lugar a una reacción exotérmica que produce agua y el carboxilato de Zn(II) o Cu(II). La mezcla de reacción se mantiene en agitación con el fin de eliminar el agua formada, de forma que se obtiene el formiato o butirato seco y libre de agua.

55

La formación de los carboxilatos-aminoatos metálicos comienza con una fase de preparación del aminoato de metal. Dicho compuesto se prepara a partir del aminoácido y el compuesto de metal, se adiciona agua al aminoácido y si este lo requiere, se añade entre 0.1% y 0.3% de sosa como neutralizante. El agua es prácticamente eliminada por un proceso secado/vacío. La mezcla de reacción se mantiene en agitación con el agua a  $90^{\circ}C$ - $98^{\circ}C$  durante 20 min o más, dependiendo del tipo de aminoato concreto que se desee obtener, con el fin de obtener el aminoato deseado. Posteriormente, el aminoato metálico obtenido se mezcla con el carboxilato de metal sometiendo el producto a un proceso a temperatura de  $90$ - $98^{\circ}C$  o a un proceso de vacío a menor temperatura, dependiendo del producto, para obtener el producto final correspondiente, adicionando absorbente si fuese necesario.

60

## ES 2 639 168 T3

Los ácidos carboxílicos butírico o fórmico y el compuesto básico de metal divalente se utilizan en cantidades aproximadamente estequiométricas, con una relación molar de ácido carboxílico y base metálica de aproximadamente 2:1, pudiendo trabajar con un exceso del 3-6 % en peso, tanto del compuesto metálico como de ácido carboxílico.

5 El aminoácido y el compuesto de metal se utilizan en relación molar 1:1 trabajando con exceso de metal (1%-3% en peso). El ácido fórmico utilizado en la invención contiene un 15% de agua. El ácido butírico contiene un 0.016% de agua.

10 Las bases metálicas comercialmente disponibles que se utilizan no contienen agua de cristalización, en cambio sí sulfatos. Es preferible utilizar estas bases en forma de partículas relativamente pequeñas (tamaño de partícula menor 6.5 mm) para facilitar el contacto entre los reactivos y la subsecuente reacción.

15 El ácido butírico funde a  $-7.9^{\circ}\text{C}$  y hierve a  $163.5^{\circ}\text{C}$  a 1 atmósfera. El ácido butírico forma un azeótropo con el agua que hierve a  $99.4^{\circ}\text{C}$  y contiene un 18.4% de ácido butírico. Como consecuencia de la formación del azeótropo y la temperatura de ebullición de la mezcla relativamente baja, se pierde parte del ácido butírico con el agua a la temperatura de reacción, que es recuperado en el proceso mediante una condensación y combinación de sales sódicas solubles o cálcicas precipitables. El ácido fórmico funde a  $8.4^{\circ}\text{C}$  y hierve a  $100.5^{\circ}\text{C}$  a 1 atmósfera. El ácido fórmico forma un azeótropo con el agua que hierve a  $107.1^{\circ}\text{C}$  y contiene un 77.5% de ácido fórmico. Como consecuencia de la formación del azeótropo y la temperatura de ebullición de la mezcla relativamente baja, se pierde parte del ácido fórmico con el agua a la temperatura de reacción, que es recuperado en el proceso mediante una condensación y combinación de sales sódicas solubles o cálcicas precipitables.

Tanto el ácido butírico como el fórmico se utilizan en forma líquida.

25 Para llevar a cabo la reacción puede utilizarse cualquier reactor o equipo. En el caso de las reacciones a pequeña escala en el laboratorio, se utilizó un vaso de precipitados como reactor y una varilla como agitador. Para una preparación a gran escala, es preferible una mezcladora equipada con agitadores de masa y una turbina intensificadora desgrumadora. Después de la agitación la reacción está acabada en minutos, pero es conveniente dejarlo enfriar y secar durante una hora aproximadamente.

30 La reacción se da lugar de forma exotérmica según la siguiente ecuación:

Reacción de las sales de metales:

- 35
- 1) Butirato de Zn(II):  $\text{ZnO} + 2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - 2) Butirato de Cu(II):  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
  - 3) Formiato de Zn(II):  $\text{ZnO} + 2\text{HCOOH} \rightarrow \text{Zn}(\text{HCOO})_2 + \text{H}_2\text{O}$
  - 4) Formiato de Cu(II):  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCOOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{HCOO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Reacción de formación de quelatos:

- 40 1) Aminoácido Metal: Aminoácido (p. ej. glicina) + Fuente de Metal = MAm

Cuando el ácido carboxílico y el compuesto metálico básico reaccionan se genera agua y calor. El agua y parte de ácido son eliminados continuamente del medio de reacción por el calor de reacción, la agitación continuada del producto y/o un sistema de vacío y limpieza.

45 En la preparación de formiato de zinc, el calor de la reacción es suficiente para evaporar el agua formada. En la preparación de butirato de zinc, butirato de cobre y formiato de cobre es necesario ayudar con un aporte de calor adicional.

50 El resultado es un producto seco y en forma de polvo en el caso de los butiratos. Tanto el formiato de zinc como el de cobre se obtienen en forma de partículas grandes que requieren molienda.

55 Los carboxilatos de metal divalente preparados por este proceso se obtienen con unos rendimientos que están por encima del 80%, aunque pueden conseguirse riquezas del 90%. Las pérdidas son recuperadas a través de un sistema de recuperación de gases con condensadores y combinación con sales sódicas solubles o cálcicas precipitables. Los productos se obtienen en forma de polvo seco, pero pueden formar grumos debido a la presencia de pequeñas cantidades de ácido no reaccionadas. En estos casos, es preferible moler para obtener un producto que podría ser utilizado directamente como suplemento alimentario. Este proceso de producción evita tratamientos posteriores a la reacción como son entre otros la concentración, la cristalización, la separación por filtración, decantación o centrifugación y el secado por liofilización, que requiere el método acuoso convencional, salvando energía y costes.

En el caso de los carboxilatos-aminoatos, en la fase previa de formación del aminoato a partir del aminoácido y la sal en medio acuoso, la solución se espesa. El compuesto obtenido se mezcla con el carboxilato de metal anteriormente descrito y se procede a eliminar el agua por medio del sistema de vacío y limpieza para adicionar sílice si conviene.

## 5 Ejemplos de fabricación de carboxilatos metálicos

Procesos a escala de laboratorio

### Ejemplo 1: Butirato de Zinc

10

Se preparó butirato de zinc por adición de 20.25 g de ZnO a 44 g de ácido butírico, en un vaso de precipitados (proporciones estequiométricas ZnO: ácido butírico 1:2). Se mezclaron rápidamente los reactivos agitando con una varilla de vidrio y permitiendo que los vapores formados salieran del vaso. La reacción alcanzó una temperatura de 55°C. Después de agitar durante 5 minutos, se obtiene el producto en forma de sólido blanco húmedo que se pasa a una rosca enfriadora o a temperatura ambiente que lo remueve para secarlo más rápidamente y ponerlo en disposición de ser molido a la granulometría que exija el mercado. Se obtuvo un producto con más de un 90% de butirato de zinc.

15

### Ejemplo 2: Butirato de Cobre

20

Se preparó butirato de cobre por adición de 26.5 g de Cu(OH)<sub>2</sub> a 44 g de ácido butírico, en un vaso de precipitados (proporciones Cu(OH)<sub>2</sub>: ácido butírico 1.1:2). Se mezclaron rápidamente los reactivos agitando con una varilla de vidrio y permitiendo que los vapores formados salieran del vaso. La reacción alcanzó una temperatura de 65°C. Después de agitar durante 5 minutos, se obtiene el producto en forma de sólido azul-verdoso húmedo que se pasa a una rosca enfriadora o a temperatura ambiente que lo remueve para secarlo más rápidamente y ponerlo en disposición de ser molido a la granulometría que exija el mercado. Se obtuvo un producto con más de un 90% de butirato de cobre.

25

### Ejemplo 3: Formiato de Zinc

30

Se preparó formiato de zinc por adición de 21.75 g de ZnO a 27 g de ácido fórmico (85%), en un vaso de precipitados (proporciones ZnO: ácido fórmico 1.1:2). Se mezclaron rápidamente los reactivos agitando con una varilla de vidrio y permitiendo que los vapores formados salieran del vaso. La reacción muy exotérmica, alcanzó una temperatura de 120°C. Después de agitar durante 5 minutos, se obtiene el producto en forma de sólido blanco húmedo que se pasa a una rosca enfriadora o a temperatura ambiente que lo remueve para secarlo más rápidamente y ponerlo en disposición de ser molido a la granulometría que exija el mercado. Se obtuvo un producto con más de un 85% de formiato de zinc. Requiere moltura final del producto.

35

### Ejemplo 4: Formiato de Cobre

40

Se preparó formiato de cobre por adición de 24.5 g de Cu(OH)<sub>2</sub> a 27 g de ácido fórmico (85%), en un vaso de precipitados (proporciones estequiométricas Cu(OH)<sub>2</sub>: ácido fórmico 1:2). Se mezclaron rápidamente los reactivos agitando con una varilla de vidrio y permitiendo que los vapores formados salieran del vaso. La reacción alcanzó una temperatura de 65°C. Después de agitar durante 5 minutos, se obtiene el producto en forma de sólido azul bastante húmedo que se pasa a una rosca enfriadora o a temperatura ambiente que lo remueve para secarlo más rápidamente y ponerlo en disposición de ser molido a la granulometría que exija el mercado. Se obtuvo un producto con más de un 85% de formiato de cobre. Requiere moltura final del producto.

45

Cuando se trabaja en el laboratorio, es preferible separar el agua producida en la reacción en forma de vapor, pero cuando se trabaja a escala puede ser aspirado de la mezcla de reacción exotérmica bajo presión reducida (vacío). Es preferible emplear un mezclador bien aislado para retener el calor que desprende la reacción y evaporar el agua del producto.

50

### Procesos a nivel industrial

55

Cuando se trabaja a escala se utiliza un primer reactor-mezclador (reactor tanque agitador = RTA) con un agitador de disco plano con doble sierra de tipo Cowles de 1500 a 3000 rpm, conectado a través de una boca de descarga con válvula tajadera o de compuerta a una máquina-reactor (MHT 1200). Esta boca de descarga consta de un sistema de cierre hermético que se acciona neumáticamente para permitir una rápida descarga del reactor. El segundo reactor consta de palas tipo vertedera o de arado, agitadores de masa de 200 a 400 rpm y dos turbinas intensificadoras desgrumadoras de 1500 a 3000 rpm. El reactor consta también de una doble camisa con aceite térmico o preferiblemente vapor, a una temperatura de 80 a 130°C (preferentemente entre 90 y 110°C). A parte del movimiento de las palas agitadoras, la máquina consta de vacío por medio de ciclón-aspirador en cola, haciendo pasar dichas aspiraciones primero por un filtro de mangas que separa las partes sólidas de los vapores producidos por la reacción y, en segundo lugar, se somete al vapor ya limpio de productos sólidos a un intercambiador de calor por condensación, recuperando el agua de reacción con parte de ácido (1-2%) para tratamiento posterior. En último lugar, el vapor restante

60

5 pasa a través de un limpiador de gases tipo *scrubber*, con disolución de NaOH al 25% para neutralizar los vapores ácidos generados. Se trabaja en un recinto cerrado a presión negativa, recogiendo todos los vapores para ser tratados evitando la emisión de vapores molestos al exterior (malos olores). Concluyendo, tanto el agua de reacción como el posible vapor quedan perfectamente controlados y limpios para ser utilizados en este mismo o en otros procesos. Se utilizan máquinas distintas, una para los productos que contienen zinc y otra para los productos de cobre.

10 Desde los depósitos-almacén de acero inoxidable (INOX AISI-304L) donde se recibe el ácido carboxílico, se inyecta en el primer reactor la cantidad necesaria de ácido con un dosificador magnético. Al mismo tiempo que el ácido carboxílico se adiciona el compuesto básico de metal divalente por medio de un dosificador con células de carga manteniendo la mezcla en agitación durante un tiempo que puede ir de 2 a 30 segundos. Después de este tiempo se abre la boca de descarga con válvula tajadera que separa los dos reactores y se deja caer la mezcla de reacción al segundo reactor, donde se mantiene en agitación hasta entre 1 y 5 minutos con las palas de tipo vertedera o de arado, en funcionamiento entre 200 y 600 rpm y las turbinas intensificadoras entre 1500 y 3000 rpm.

15 Una vez concluida la reacción, se cierra la máquina y se pone en marcha el vacío que arrastrará en forma de vapor las moléculas de agua producidas en la misma reacción con parte del ácido (entre un 1 y un 2 %). Para resolver esta extracción de forma más inmediata, se mantienen en funcionamiento las turbinas intensificadoras entre 1500 y 3000 rpm que romperán los posibles grumos y liberarán a mayor velocidad la humedad de las partículas, ayudados con el calor de la reacción y el calor de la doble camisa con aceite térmico o preferiblemente vapor entre 80 y 130°C. El tiempo total del proceso está entre 20 y 70 minutos.

Ejemplo 5: Butirato de cobre, a nivel industrial.

25 Se prepararon 200 Kg de butirato de cobre la máquina anteriormente descrita. En primer lugar, se cargó el primer reactor con 140 Kg de ácido butírico y 85 Kg de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  agitando con el agitador de disco plano con doble sierra a 2000 rpm durante 30 segundos. Después de este tiempo se abrió la boca de descarga con válvula tajadera dejando caer el producto al segundo reactor, donde se agitó durante 2 minutos con las palas tipo vertedera o arado a 400 rpm y las turbinas intensificadoras a 2000 rpm. A continuación, se cerró la boca de descarga, se puso en funcionamiento el vacío para arrastrar el vapor de agua producido y se puso en marcha la turbina intensificadora a 2000 rpm para romper los grumos formados y ayudar a la eliminación del agua. La temperatura de la reacción es de 65°C con lo que fue necesario ayudar con la doble camisa de aceite térmico o de preferiblemente, vapor, a 120°C para obtener un producto azul-verdoso seco y en forma de polvo. Las pérdidas totales de la reacción son del 11 %, con una pérdida de ácido butírico del 1.3 % y con una pureza de producto de más del 90 %. El tiempo total del proceso fue aproximadamente de 50 minutos.

#### 35 **Ejemplos de fabricación de carboxilatos-aminoatos metálicos**

40 En el caso de la preparación de carboxilatos-aminoatos metálicos a nivel industrial, el procedimiento varía como sigue: Al segundo reactor tipo Lödige se le adiciona el compuesto básico de metal por medio de un dosificador con células de carga u otro sistema de dosificación. Desde los depósitos-almacén de acero inoxidable (INOX AISI-304L) donde se recibe el ácido carboxílico, se inyecta lentamente en ese segundo reactor tipo Lödige la cantidad necesaria de ácido con un dosificador magnético manteniendo la agitación con las palas vertedera o de arado en funcionamiento entre 200 y 600 rpm. Después de este tiempo de adición de ácido se ponen en funcionamiento las turbinas intensificadoras entre 1500 y 3000 rpm.

45 Mientras el carboxilato de metal está en el segundo reactor se procede a la fabricación del aminoato de metal en el primer reactor. Se adiciona el agua a 90°C y el sulfato de zinc o derivado de metal según el compuesto y se agita hasta disolución. Posteriormente se adiciona en el caso del aminoato el aminoácido y si este lo requiere se añade entre 0.1% y 0.3% de sosa como neutralizante, se mantiene agitación hasta total quelación. Una vez concluida la quelación, se abre la boca de descarga con válvula tajadera que separa los dos reactores y se deja caer la mezcla de reacción al segundo reactor.

50 Una vez vertido todo el aminoato sobre el carboxilato, se cierra la máquina y se pone en marcha el vacío, este durará hasta la descarga del producto final. El sistema de vacío arrastrará en forma de vapor las moléculas de agua producidas en la misma reacción con parte del ácido (entre un 1 y un 2%), y el agua procedente del proceso de quelación. Para resolver esta extracción de forma más inmediata, se mantienen en funcionamiento las turbinas intensificadoras entre 1500 y 3000 rpm que romperán los posibles grumos y liberarán a mayor velocidad la humedad de las partículas, ayudados con el calor de la reacción y el calor de la doble camisa con aceite térmico o preferiblemente vapor entre 80 y 130°C. Se procede a la adición de absorbente si fuera necesario El tiempo total del proceso está entre 20 y 70 minutos.

60 En el producto seco obtenido se somete a un proceso adicional de molienda

El orden puede cambiar sin verse afectada significativamente la calidad del producto.

## ES 2 639 168 T3

### Ejemplo 6: Formiato-aminoato (glicinato) (50%-50%) de Zinc, a nivel industrial.

- 5 Se prepararon 800 kg de formiato de zinc con la máquina anteriormente descrita. En primer lugar, se cargó el reactor tipo Lödige con 446 Kg de ZnO y se adicionó lentamente 554 Kg de ácido fórmico (85%), manteniendo en agitación con las palas vertederas en funcionamiento a 400 rpm. A continuación, se cerró la boca de la máquina, se puso en funcionamiento el vacío para arrastrar el vapor de agua producido y se puso en marcha la turbina intensificadora a 2000 rpm para romper los grumos formados y ayudar a la eliminación del agua. La temperatura de la reacción es de 110-120°C. Después de agitar durante 5 minutos, se obtiene el producto en forma de sólido blanco húmedo.
- 10 Mientras se produce el carboxilato en el reactor tipo Lödige y en paralelo se adiciona al primer reactor tanque agitador 131.3 Kg de agua y 686 Kg de sal del metal (sulfato de zinc heptahidratado) para posteriormente adicionar 180.1 Kg de aminoácido y 2.6 de sosa manteniendo la camisa de la marmita a 90°C y agitación constante.
- 15 Pasados 20 minutos, se adicionan 70 kg de absorbente y se vierte el aminoato sobre el carboxilato para continuar con el proceso de secado. Finalmente se procede a la molienda para la obtención de la granulometría que exija el mercado. El producto final obtenido contiene 30% Zn, del cual un 30% procede del aminoato y un 70% procede del carboxilato.

### Ejemplo 7: Formiato-aminoato (metioninato) (50%-50%) de Zinc, a nivel industrial.

- 20 Se prepararon 800 kg de formiato de zinc con la máquina anteriormente descrita. En primer lugar, se cargó el primer reactor con 446.0 Kg de ZnO y 554.0 Kg de ácido fórmico (85%), agitando con el agitador de disco plano con doble sierra a 2000 rpm durante 30 segundos. Después de este tiempo se abrió la boca de descarga con válvula tajadera dejando caer el producto al segundo reactor, donde se agitó durante 2 minutos con las palas tipo vertedera o arado a 400 rpm y las turbinas intensificadoras a 2000 rpm. A continuación, se cerró la boca de descarga, se puso en funcionamiento el vacío para arrastrar el vapor de agua producido y se puso en marcha la turbina intensificadora a 2000 rpm para romper los grumos formados y ayudar a la eliminación del agua. La temperatura de la reacción es de 110-120°C. Después de agitar durante 5 minutos, se obtiene el producto en forma de sólido blanco húmedo.
- 25
- 30 Tras verter el carboxilato del reactor tanque agitador al segundo reactor tipo Lödige, y en paralelo, se adicionan al primer reactor 232.1 Kg de agua y 510.4 Kg de sal del metal (sulfato de zinc heptahidratado) para posteriormente adicionar 255.3 Kg de aminoácido y 2.3 de sosa manteniendo la camisa de la marmita a 90°C y agitación constante.
- 35 Pasados 20 minutos, se adicionan 70 kg de absorbente y se vierte el aminoato sobre el carboxilato para continuar con el proceso de secado. Finalmente se procede a la molienda para la obtención de la granulometría que exija el mercado. El producto final obtenido contiene 28% Zn, del cual un 25% procede del aminoato y un 75% procede del carboxilato.

### Ejemplo 8: Formiato-aminoato (metioninato) (50%-50%) de Cobre, a nivel industrial

- 40 Se prepararon 800 kg de formiato de cobre con la máquina anteriormente descrita. En primer lugar, se cargó el primer reactor con 486.0 Kg de Cu(OH)<sub>2</sub> y 524.0 Kg de ácido fórmico (85%), agitando con el agitador de disco plano con doble sierra a 2000 rpm durante 30 segundos. Después de este tiempo se abrió la boca de descarga con válvula tajadera dejando caer el producto al segundo reactor, donde se agitó durante 2 minutos con las palas tipo vertedera o arado a 400 rpm y las turbinas intensificadoras a 2000 rpm. A continuación, se cerró la boca de descarga, se puso en funcionamiento el vacío para arrastrar el vapor de agua producido y se puso en marcha la turbina intensificadora a 2000 rpm para romper los grumos formados y ayudar a la eliminación del agua. La temperatura de la reacción es de 110-120°C. Después de agitar durante 5 minutos, se obtiene el producto en forma de sólido azul húmedo.
- 45
- 50 Tras verter el carboxilato del reactor tanque agitador al segundo reactor tipo Lödige y en paralelo, se adiciona al primer reactor 131.3 Kg de agua y 542.0 Kg de sal del metal (sulfato de cobre pentahidratado), para posteriormente adicionar 324.1 Kg de aminoácido y 2.6 de sosa, manteniendo la camisa de la marmita a 90°C y agitación constante.
- 55 Pasados 20 minutos se adicionan 70 kg de absorbente y se vierte el aminoato sobre el carboxilato para continuar con el proceso de secado. Finalmente se procede a la molienda para la obtención de la granulometría que exija el mercado. El producto final obtenido contiene 27% Cu, del cual un 25% procede del aminoato y un 75% procede del carboxilato.

### **Pruebas comparativas de eficacia**

#### PRUEBAS DE EFICACIA DE CARBOXILATOS METÁLICOS

Ejemplo 9: PRUEBA DE EFICACIA EN POLLOS DE ENGORDE: (pollos de 7 semanas listos para el consumo)

#### 60 OBJETIVOS:

Determinar la efectividad del formiato de cobre y butirato de cobre sobre los parámetros productivos de pollos de engorde.

MATERIALES Y MÉTODOS

**Animales y alojamiento:**

5 Se utilizaron 1600 pollos de engorde de 1 día de edad, de la estirpe Ross (sin diferenciación de sexos), alojados en 40 parques de 4m<sup>2</sup>.

**Tratamientos experimentales**

10 Se utilizaron cuatro tratamientos experimentales constituidos por una misma dieta basal a la cual se le añadieron diferentes fuentes de cobre:

T-0: Dieta base + 0.0056% sulfato de cobre (20 ppm de cobre)

T-1: Dieta base + 0.0055% formiato de cobre (20 ppm de cobre)

15 T-2: Dieta base + 0.0073% butirato de cobre (20 ppm de cobre)

T-3: Dieta base + 0.0417% sulfato de cobre (150 ppm de cobre)

20 La dosis de cobre añadido se calculó teniendo en cuenta el contenido en cobre intrínseco de los ingredientes del pienso (unas 15 ppm) y la dosis máxima permitida en el pienso acabado (35 ppm de cobre) en el caso de los tratamientos T-0 a T-2, y la dosis con efecto promotor (170 ppm de cobre) en el caso del tratamiento T-3. Con la adición al pienso de 20 ppm de cobre en forma de formiato o butirato de cobre, se pretendió obtener el mismo efecto promotor que con la dosis de 170 ppm de cobre adicionado como sulfato de cobre, pero respetando los niveles legales establecidos.

25 La composición de las dietas y su análisis se presenta en la Tablas 1, 2 y 3.

El modelo experimental fue un diseño de bloques al azar, con 8 réplicas por tratamiento. Cada réplica estuvo constituida por un lote de 40 animales.

**Controles**

30 El control de parámetros productivos se realizó a los 21 y 42 días de edad, se tomó el peso vivo y el consumo de alimento por lote.

35 El día 42 del experimento se escogieron al azar 2 animales de cada lote y se alojaron en jaulas por pares respetando su origen en cuanto a lote y tratamiento de procedencia. Durante los siguientes 4 días se procedió a realizar un estudio de la biodisponibilidad del cobre. Tras 20 horas de ayuno se tomó el peso vivo por jaula y se administraron los piensos experimentales durante 2 días, registrando el consumo de alimento. Posteriormente se volvió a realizar un ayuno de 20 horas y se volvieron a pesar las aves por jaula. Se recogieron la totalidad de las heces por jaula durante los días que duró el balance. Tras pesar y homogeneizar la totalidad de las heces se tomó una muestra representativa de cada jaula para realizar el análisis de cobre. Se calculó el porcentaje de cobre excretado según el cobre ingerido.

**Análisis estadístico:**

45 Se realizó un análisis de varianza mediante el procedimiento GLM (Modelo Lineal General) del programa estadístico SAS® (SAS Institute, 1996) aplicando el modelo de bloques al azar.

RESULTADOS

50 Los resultados de los parámetros productivos se muestran en la Tabla 4. Los tratamientos T-1 a T-3 produjeron en todos los periodos mejores parámetros productivos respecto al control. El consumo de alimento fue ligeramente menor en las aves alimentadas con butirato de cobre, lo cual produjo una mejora en el índice de conversión, aunque de forma no significativa. Por tanto, el sulfato de cobre administrado a dosis de 150 ppm produjo efectos de promotor del crecimiento respecto al control, tal y como es conocido. La administración de dosis más bajas de cobre en forma de formiato y butirato de cobre (20 ppm) produjeron el mismo efecto promotor que la dosis de 150 ppm en forma de sulfato de cobre.

55 Los resultados de la biodisponibilidad del cobre se presentan en la Tabla 5. La mayor biodisponibilidad se observó en los tratamientos con formiato y butirato de cobre, lo cual demuestra una mayor absorción de esta forma mineral a nivel intestinal.

60 La suplementación de dietas para pollos de engorde con cobre en forma de sales de butírico y fórmico a las dosis establecidas por la legislación producen una mejora en los parámetros productivos, que puede considerarse efecto promotor del crecimiento. Por otro lado, dichas fuentes de cobre presentan mayor biodisponibilidad, por lo que se ve reducida la eliminación de residuos al medio ambiente.

**Tabla 1: Composición de las dietas experimentales:**

<b>Ingredientes</b>	<b>0-21d</b>	<b>21-42d</b>
Trigo	38.000	48.000
Maíz	22.579	16.050
Soja, 47 %	28.703	26.560
Soja extrusionada	2.877	3.831
Manteca	2.780	2.540
DL-metionina	0.259	0.238
L-lisina HCl	0.177	0.104
Carbonato cálcico	1.269	0.697
Fosfato dicálcico	1.486	1.259
Sal	0.446	0.312
Minerales y vitaminas <sup>1</sup>	0.400	0.400
Cloruro de colina, 50 %	0.023	0.012
Proteína de patata	1.000	
<b>Análisis</b>		
Proteína bruta, %	21.02	20.7
Grasa bruta %	9.21	1.14
Fibra bruta %	4.85	1.02
Humedad %	8.61	0.90

<sup>1</sup> Suplemento vitamínico-mineral sin cobre.

**Tabla 2: Adición de fuentes de cobre (%)**

<b>Ingredientes</b>	<b>T-0</b>	<b>T-1</b>	<b>T-2</b>	<b>T-3</b>
Sulfato de cobre	0.0056			0.0417
Formiato de cobre		0.0055		
Butirato de cobre			0.0073	

**Tabla 3: Análisis del contenido en cobre (ppm)**

<b>Tratamiento</b>	<b>0-21 d</b>	<b>21-42d</b>
T-0	33.25	35.20
T-1	32.60	31.9
T-2	34.56	34.8
T-3	172.5	167.2

Tabla 4: Parámetros productivos

Tratamiento	0-21 días				21-42 días				0-42 días		
	PV	GMD	CMD	IC	PV	GMD	CMD	IC	GMD	CMD	IC
	21 d				42 d						
	(g)	(g)	(g/d)		(g)	(g)	(g/d)		(g)	(g/d)	
T-0	716 a	34.2 a	48.9	1.43 a	2172 a	69.2 a	149.3	2.16 a	50.6 a	98.2	1.94 a
T-1	755 b	36.1 b	49.6	1.37 b	2360 b	76.3 b	152.5	2.00 b	55.1 b	99.3	1.80 b
T-2	763 b	36.2 b	48.9	1.35 b	2358 b	75.9 b	147.2	1.94 b	55.1 b	97.2	1.76 b
T-3	756 b	35.9 b	49.7	1.38 b	2362 b	76.7 b	154.2	2.01 b	55.2 b	99.5	1.80 b
<b>E.S.</b>	11.4	0.5	0.76	0.014	35.02	1.32	2.52	0.036	1.23	1.27	0.031
<b>Sig.</b>	*	*	N.S	*	*	*	N.S	*	*	N.S	*

A,b Los valores en la misma columna con diferente superíndice difieren significativamente (P<0.05)

PV: Peso vivo; GMD: Ganancia media diaria; CMD: Consumo medio diario; IC: Índice de conversión

ES: Error estándar; Sig.: Significación

Tabla 5: Balance de cobre de los 43 a los 46 días de edad

Tratamiento	Consumo pienso (g)	Ingestión cobre (mg)	Excreción cobre (mg)	Biodisponibilidad %
T-0	206	7.3 <sup>a</sup>	4.08 <sup>a</sup>	43.73 <sup>a</sup>
T-1	222	7.1 <sup>a</sup>	3.12 <sup>a</sup>	55.94 <sup>b</sup>
T-2	210	7.3 <sup>a</sup>	2.99 <sup>a</sup>	59.09 <sup>b</sup>
T-3	206	652.4 <sup>b</sup>	397.3 <sup>b</sup>	39.11 <sup>a</sup>
S.E.	3.6	3.2	2.6	1.01
Sig.	N.S.	*	*	*

a, b: Los valores en la misma columna con diferente superíndice difieren significativamente (P<0.05)

Ejemplo 10: PRUEBA DE EFICACIA EN LECHONES:

OBJETIVOS:

Determinar la efectividad del formiato de zinc y butirato de zinc sobre los parámetros productivos de lechones recién destetados.

MATERIAL Y MÉTODOS

**Animales y alojamiento:**

Se utilizaron 300 lechones (cruce de Large White y Landrace), 50% machos y 50% hembras, destetados a los 21 días de edad y alojados en 30 corrales con 10 animales cada uno (5 machos y 5 hembras).

**Tratamientos experimentales**

Se utilizaron cuatro tratamientos experimentales constituidos por una misma dieta basal a la cual se le añadieron diferentes fuentes de zinc:

- T-0: Dieta base + 0.0275% óxido de zinc (220 ppm de zinc)
- T-1: Dieta base + 0.0560% formiato de zinc (220 ppm de zinc)
- T-2: Dieta base + 0.0797% butirato de zinc (220 ppm de zinc)
- T-3: Dieta base + 0.2463% óxido de zinc (1970 ppm de zinc)

5 La dosis de zinc se calculó teniendo en cuenta el contenido en zinc de los ingredientes del pienso y la dosis máxima permitida (250 ppm de zinc en el pienso acabado) en el caso de los tratamientos T-0 a T-2, y la dosis con efecto promotor (2000 ppm) en el caso del tratamiento T-3. Con la adición al pienso de 220 ppm de zinc en forma de formiato o butirato de zinc, se pretendió obtener el mismo efecto promotor que con la dosis de 1970 ppm de cobre adicionado como óxido de zinc, pero respetando los niveles legales establecidos.

La composición de las dietas y su análisis se presenta en la Tablas 6, 7 y 8. El periodo experimental fue de 21 días.

10 El modelo experimental fue un diseño de bloques al azar, con 6 réplicas por tratamiento. Cada réplica estuvo constituida por un lote de 10 animales.

### **Controles**

15 El control de parámetros productivos se realizó al final del experimento, tomando el peso vivo, el crecimiento diario y el consumo de pienso.

Al final del experimento se seleccionaron al azar un macho y una hembra de cada lote para tomar una muestra de tejido hepático y analizar el contenido en zinc.

### **Análisis estadístico:**

25 Se realizó un análisis de varianza mediante el procedimiento GLM (Modelo Lineal General) del programa estadístico SAS® (SAS Institute, 1996) aplicando el modelo de bloques al azar.

### **RESULTADOS**

30 Los resultados de los parámetros productivos se muestran en la Tabla 9. Los tratamientos T-1 a T-3 produjeron en todos los periodos mejores parámetros productivos respecto al control. El consumo de alimento fue ligeramente menor en las aves alimentadas con butirato y formiato de zinc, lo cual produjo una mejora en el índice de conversión, aunque de forma no significativa. Por tanto, el óxido de zinc administrado a dosis de 1970 ppm produjo efectos de promotor del crecimiento respecto al control, tal y como es conocido. La administración de dosis más bajas de zinc en forma de formiato y butirato de zinc (220 ppm) produjeron el mismo efecto promotor que la dosis de 1970 ppm).

35 Los resultados de la concentración hepática de zinc se presentan en la Tabla 10. La mayor concentración se observó en el tratamiento con óxido de zinc a la dosis de 1970 ppm y la menor en el tratamiento con óxido de zinc a la dosis de 220 ppm. Al determinar la relación del zinc en el hígado con el zinc en la dieta, se observa que la mayor relación se presenta en los animales alimentados con formiato y butirato de zinc, lo cual muestra una mayor biodisponibilidad del zinc cuando se encuentra formando las sales de fórmico y butírico.

40 La suplementación de dietas de lechones con zinc en forma de sales de butírico y fórmico a las dosis establecidas por la legislación producen una mejora en los parámetros productivos, que puede considerarse efecto promotor del crecimiento. Por otro lado, dichas fuentes de zinc presentan mayor biodisponibilidad, por lo que se ve reducida la eliminación de residuos al medio ambiente.

45

**Tabla 6: Composición de las dietas experimentales:**

<b>Ingredientes</b>	<b>21-42d</b>
Maíz	30.0
Trigo	5.0
Cebada	15.0
Soja (full fat)	14.0
Harina de pescado	9.9
Harina de soja (47%)	2.0
Aceite de soja	1.9
Suero delactosado	3.1
Suero dulce	17.0
L-lisina (78%)	0.2
L-Treonina (99%)	0.14
Metionina-OH	0.18
Carbonato cálcico	0.34
Fosfato dicálcico	0.85
Complejo vitamínico-mineral <sup>1</sup>	0.3
<b>Análisis</b>	
Proteína bruta, %	21.02
Grasa bruta %	7.20
Fibra bruta %	2.52
Humedad %	8.40
<sup>1</sup> Suplemento vitamínico-mineral sin zinc.	

**Tabla 7: Adición de fuentes de zinc al pienso (%)**

<b>Ingredientes</b>	<b>T-0</b>	<b>T-1</b>	<b>T-2</b>	<b>T-3</b>
Sulfato de cobre	0.0275			0.2463
Formiato de cobre		0.0560		
Butirato de cobre			0.0797	

**Tabla 8: Análisis del contenido en zinc en las dietas (ppm)**

<b>Tratamiento</b>	<b>Zinc</b>
T-0	241.2
T-1	232.2
T-2	252.3
T-3	1963.2

Tabla 9: Parámetros productivos de los 21 a los 42 días:

Tratamiento	21-28 días				21-42 días			
	PV 28 d (kg)	GMD (g)	CMD (g/d)	IC	PV 42 d (kg)	GMD (g)	CMD (g/d)	IC
T-0	8.41 A	244.5 A	321.7	1.32 a	13.11 a	475.3 a	795.3	1.67 a
T-1	8.76 ab	268.6 B	312.3	1.16 b	14.30 b	512.6 b	752.3	1.47 b
T-2	8.99 B	262.9 ab	286.3	1.09 b	14.15 b	509.6 b	741.3	1.45 b
T-3	9.01 B	273.5 B	312.2	1.14 b	13.97 ab	511.3 b	763.2	1.49 b
<b>E.S.</b>	0.12	6.3	7.5	0.014	0.27	8.26	11.62	0.011
<b>Sig.</b>	*	*	N.S	*	*	*	N.S	*

5 a, b: Los valores en la misma columna con diferente superíndice difieren significativamente (P<0.05)  
 PV: Peso vivo; GMD: Ganancia media diaria; CMD: Consumo medio diario; IC: Índice de conversión  
 ES: Error estándar;  
 Sig.: Significación

Tabla 10: Concentración hepática de zinc (µg/g):

Tratamiento	Zinc hepático	Relación Zn hepático/dieta
T-0	47.63a	19.8ab
T-1	59.21a	25.5c
T-2	56.3a	22.3bc
T-3	298.5b	15.2a
<b>E. S</b>	2.6	0.47
<b>Sig.</b>	*	*

a, b: Los valores en la misma columna con diferente superíndice difieren significativamente (P<0.05).

10 PRUEBAS COMPARATIVAS DE EFICACIA DE AMINOATOS-CARBOXILATOS

Ejemplo 11: PRUEBA EN POLLOS DE ENGORDE:

15 OBJETIVOS:

Comparar la efectividad de los productos aminoato (metioninato) de zinc con el formiato de zinc y con el producto obtenido de la combinación de ambos compuestos que denominaremos en lo sucesivo complejo metioninato-formiato de zinc, sobre los parámetros productivos en pollos de engorde.

20 MATERIAL Y MÉTODOS

**Animales y alojamiento:**

25 Se utilizaron 192 pollos de engorde de 1 día de edad, de la estirpe Ross (sin diferenciación de sexos), alojados en 16 jaulas de 4m<sup>2</sup>.

**Tratamientos experimentales**

30 Se utilizaron cuatro tratamientos experimentales constituidos por una misma dieta basal a la cual se le añadieron diferentes fuentes de zinc:

- T-0: Dieta base + 50 ppm de zinc en forma de sulfato de zinc
- T-1: Dieta base + 50 ppm de zinc en forma de formiato de zinc
- 35 T-2: Dieta base + 50 ppm de zinc en forma de metioninato de zinc
- T-3: Dieta base + 50 ppm de zinc en forma de complejo metioninato-formiato de zinc

La dosis de zinc se calculó teniendo en cuenta el contenido en zinc de los ingredientes y las necesidades en zinc en el caso de los tratamientos T-0 a T-3. La composición de las dietas y su análisis se presenta en la Tablas 11 y 12.

**Controles**

5 El control de parámetros productivos se realizó a los 21 y 42 días de edad, se tomó el peso vivo y el consumo de alimento por lote.

10 El día 42 del experimento se escogieron al azar 2 animales de cada lote y se alojaron en jaulas por pares respetando su origen en cuanto a lote y tratamiento de procedencia. Durante los siguientes 4 días se procedió a realizar un estudio de la biodisponibilidad del zinc. Tras 20 horas de ayuno se tomó el peso vivo por jaula y se administraron los piensos experimentales durante 2 días, registrando el consumo de alimento. Posteriormente se volvió a realizar un ayuno de 20 horas y se volvieron a pesar las aves por jaula. Se recogieron la totalidad de las heces por jaula durante los días que duró el balance. Tras pesar y homogeneizar la totalidad de las heces se tomó una muestra representativa de cada jaula para realizar el análisis de zinc. Se calculó el porcentaje de zinc excretado según el zinc ingerido.

**Análisis estadístico:**

20 Se realizó un análisis de varianza mediante el procedimiento GLM del programa estadístico SAS.

**RESULTADOS**

25 Los resultados de los parámetros productivos se muestran en la Tabla 13. Los tratamientos T-1 a T-3, produjeron en todos los periodos mejores parámetros productivos respecto al control T-0. El consumo de alimento fue ligeramente menor en las aves alimentadas con formiato de zinc, lo cual produjo una mejora en el índice de conversión, aunque de forma no significativa. La administración de zinc en forma de formiato y metioninato de zinc (50ppm) produjeron el mismo efecto, el tratamiento T-3 mejoró significativamente los parámetros productivos respecto a los tratamientos T-0, T-1 y T-2.

30 Los resultados de la biodisponibilidad del zinc se presentan en la Tabla 14. La mayor biodisponibilidad se observó en los tratamientos con formiato, metioninato de zinc y el complejo metioninato-formiato, lo cual demuestra una mayor absorción de esta forma mineral a nivel intestinal.

**CONCLUSIONES**

35 La suplementación de dietas para pollos de engorde con zinc en forma de sales de aminoácido y ácido fórmico a las dosis establecidas por la legislación producen una mejora en los parámetros productivos. Esta mejora fue más significativa cuando el producto administrado se hizo en forma de complejo aminoácido-formiato de zinc, debido a un efecto sinérgico de ambos productos combinados. Por otro lado, dichas fuentes de zinc presentan mayor biodisponibilidad, por lo que se ve reducida la eliminación de residuos al medio ambiente.

**Tabla 11: Composición de las dietas experimentales %:**

<b>Ingredientes</b>	<b>0-21d</b>	<b>21-42d</b>
Trigo	38.00	48.00
Maíz	22.58	16.05
Soja, 47 %	28.70	26.56
Soja extrusionada	2.87	3.83
Manteca	2.78	2.54
DL-metionina	0.259	0.238
L-lisina HCl	0.177	0.104
Carbonato cálcico	1.269	0.697
Fosfato dicálcico	1.486	1.25
Sal	0.446	0.312
Minerales y vitaminas <sup>1</sup>	0.400	0.400
Cloruro de colina, 50 %	0.023	0.012
Proteína de patata	1.00	
<b>Análisis</b>		
Proteína bruta, %	21.02	20.7
Grasa bruta %	9.21	1.14
Fibra bruta %	4.85	1.02
Humedad %	8.61	0.90
<sup>1</sup> Suplemento vitamínico-mineral sin zinc		

Tabla 12: Análisis del contenido en zinc (ppm)

Tratamiento	0-21 d	21-42d
T-0	60.32	58.05
T-1	61.35	59.75
T-2	58.29	62.10
T-3	62.35	60.25

Tabla 13: Parámetros productivos

Tratamiento	0-21 days				21-42 days				0-42 days		
	PV 21 d (g)	GMD (g)	CMD (g/d)	IC	PV 42 d (g)	GMD (g)	GMD (g/d)	IC	GMD (g)	CMD (g/d)	IC
T-0	705 a	33.6 a	47.3	1.40 a	2250 a	73.6 a	156.3	2.12 a	53.5 a	101.7	1.90 a
T-1	740 b	35.2 b	48.3	1.37 b	2310 b	74.8 b	152.5	2.03 b	55.0 b	100.4	1.82 b
T-2	750 b	35.7 b	48.1	1.35 b	2340 b	75.7 b	155.2	2.05 b	55.7 b	101.7	1.82 b
T-3	730 c	37.6 c	50.5	1.34c	2430 c	78.1 c	150.2	1.92 c	57.8 c	100.4	1.73 c
sig.	*	*	N.S	*	*	*	N.S	*	*	N.S	*

5

a, b, c: Los valores en la misma columna con diferente superíndice difieren significativamente (P<0.05)  
 PV: Peso vivo; GMD: Ganancia media diaria; CMD: Consumo medio diario; IC: Índice de conversión; Sig.: Significación

10

Tabla 14: Balance de zinc de los 43 a los 46 días de edad:

Tratamiento	Consumo pienso (g)	Ingestión zinc (mg)	Excreción zinc (mg)	Biodisponibilidad %
T-0	206	12.4 <sup>a</sup>	8.34 <sup>a</sup>	33.0 <sup>a</sup>
T-1	222	13.3 <sup>a</sup>	7.20 <sup>b</sup>	45.8 <sup>b</sup>
T-2	210	12.6 <sup>a</sup>	7.35 <sup>b</sup>	42.6 <sup>b</sup>
T-3	206	12.4 <sup>a</sup>	6.01 <sup>c</sup>	51.5 <sup>c</sup>
Sig.	N.S.	N.S.	*	*

a,b,c: Los valores en la misma columna con diferente superíndice difieren significativamente (P<0.05)

15

Ejemplo 12: PRUEBA EN POLLOS DE ENGORDE:

OBJETIVOS:

20

Comparar la efectividad de los productos aminoato (metioninato) de cobre con el formiato de cobre y con el producto obtenido de la combinación de ambos compuestos que denominaremos en lo sucesivo como complejo metioninato-formiato de cobre, sobre los parámetros productivos en pollos de engorde.

25

MATERIAL Y MÉTODOS

**Animales y alojamiento:**

Se utilizaron 500 pollos de engorde de 1 día de edad, de la estirpe Ross (sin diferenciación de sexos), alojados en 20 parques de 4m<sup>2</sup>.

30

**Tratamientos experimentales**

Se utilizaron cuatro tratamientos experimentales constituidos por una misma dieta basal a la cual se le añadieron diferentes fuentes de cobre:

T-0: Dieta base + 25 ppm de cobre en forma de sulfato de cobre  
T-1: Dieta base + 25 ppm de cobre en forma de formiato de cobre  
T-2: Dieta base + 25 ppm de cobre en forma de metioninato de cobre  
T-3: Dieta base + 25 ppm de cobre en forma de complejo metioninato-formiato de cobre

5

La dosis de cobre se calculó teniendo en cuenta el contenido en cobre de los ingredientes y las necesidades en cobre en el caso de los tratamientos T-0 a T-3. La composición de las dietas y su análisis se presenta en la Tablas 15 y 16.

### Controles

10

El control de parámetros productivos se realizó a los 21 y 42 días de edad, se tomó el peso vivo y el consumo de alimento por lote.

15

El día 42 del experimento, se escogieron al azar 2 animales de cada lote y se alojaron en jaulas por pares respetando su origen en cuanto a lote y tratamiento de procedencia. Durante los siguientes 4 días se procedió a realizar un estudio de la biodisponibilidad del cobre. Tras 20 horas de ayuno se tomó el peso vivo por jaula y se administraron los piensos experimentales durante 2 días, registrando el consumo de alimento. Posteriormente se volvió a realizar un ayuno de 20 horas y se volvieron a pesar las aves por jaula. Se recogieron la totalidad de las heces por jaula durante los días que duró el balance. Tras pesar y homogeneizar la totalidad de las heces se tomó una muestra representativa de cada jaula para realizar el análisis de cobre. Se calculó el porcentaje de cobre excretado según el cobre ingerido.

20

### Análisis estadístico:

Se realizó un análisis de varianza mediante el procedimiento GLM del programa estadístico SAS.

25

### RESULTADOS

Los resultados de los parámetros productivos se muestran en la Tabla 17. Los tratamientos T-1 a T-3, produjeron en todos los periodos mejores parámetros productivos respecto al control T-0. El consumo de alimento fue ligeramente menor en las aves alimentadas con formiato de cobre, lo cual produjo una mejora en el índice de conversión, aunque de forma no significativa. La administración de cobre en forma de formiato y metioninato de cobre (25 ppm) produjeron el mismo efecto, el tratamiento T-3 mejoró significativamente los parámetros productivos respecto a los tratamientos T-0, T-1 y T-2.

30

Los resultados de la biodisponibilidad del cobre se presentan en la Tabla 18. La mayor biodisponibilidad se observó en los tratamientos con formiato, metioninato de cobre y el complejo metioninato-formiato, lo cual demuestra una mayor absorción de esta forma mineral a nivel intestinal.

35

### CONCLUSIONES

40

La suplementación de dietas para pollos de engorde con cobre en forma de sales de metionina y ácido fórmico a las dosis establecidas por la legislación producen una mejora en los parámetros productivos. Esta mejora fue más significativa cuando el producto administrado se hizo en forma de complejo metioninato-formiato de cobre, debido a un efecto sinérgico de ambos productos combinados. Por otro lado, dichas fuentes de cobre presentan mayor biodisponibilidad, por lo que se ve reducida la eliminación de residuos al medio ambiente.

45

**Tabla 15: Composición de las dietas experimentales %:**

Ingredientes	0-21d	21-42d
Trigo	38.00	48.00
Maíz	22.58	16.05
Soja, 47 %	28.70	26.56
Soja extrusionada	2.87	3.83
Manteca	2.78	2.54
DL-metionina	0.259	0.238
L-lisina HCl	0.177	0.104
Carbonato cálcico	1.269	0.697
Fosfato dicálcico	1.486	1.25
Sal	0.446	0.312
Minerales y vitaminas <sup>1</sup>	0.400	0.400
Cloruro de colina, 50 %	0.023	0.012
Proteína de patata	1.00	
<b>Análisis</b>		
Proteína bruta, %	21.02	20.7
Grasa bruta %	9.21	1.14
Fibra bruta %	4.85	1.02
Humedad %	8.61	0.90

<sup>1</sup> Suplemento vitamínico-mineral sin cobre.

**Tabla 16: Análisis del contenido en cobre (ppm)**

Tratamiento	0-21 d	21-42d
T-0	31.5	32.8
T-1	33.5	32.5
T-2	32.7	33.0
T-3	33.8	35.5

5

**Tabla 17: Parámetros productivos**

Tratamiento	0-21 días				21-42 días				0-42 días		
	PV 21 d (g)	GMD (g)	CMD (g/d)	IC	PV 42 d (g)	GMD (g)	CMD (g/d)	IC	GMD (g)	CMD (g/d)	IC
T-0	695 a	31.6 a	45.3	1.43 a	2200 a	71.6 a	160.1	2.23 a	51.6 a	102.7	1.99 a
T-1	730 b	34.2 b	47.3	1.38 b	2350 b	77.1 c	158.3	2.05 b	55.2 b	103.0	1.87 b
T-2	750 b	34.7 b	47.1	1.36 b	2300 b	73.8 b	154.0	2.08 b	54.0 b	100.5	1.86 b
T-3	775 c	39.6 c	53.5	1.35 b	2450 c	79.7 c	152.5	1.92 c	57.6 c	103.0	1.78 c
Sig.	*	*	N.S	*	*	*	N.S	*	*	N.S	*

a, b, c: Los valores en la misma columna con diferente superíndice difieren significativamente (P<0.05)  
 PV: Peso vivo; GMD: Ganancia media diaria; CMD: Consumo medio diario; IC: Índice de conversión; Sig.: Significación

Tabla 18: Balance de cobre de los 43 a los 46 días de edad:

Tratamiento	Consumo pienso (g)	Ingestión cobre (mg)	Excreción cobre (mg)	Biodisponibilidad %
T-0	206	67.98 <sup>a</sup>	20.4 <sup>a</sup>	30.0 <sup>a</sup>
T-1	222	73.26 <sup>a</sup>	36.9 <sup>b</sup>	50.5 <sup>b</sup>
T-2	210	69.3 <sup>a</sup>	29.5 <sup>b</sup>	42.6 <sup>b</sup>
T-3	206	68.0 <sup>a</sup>	37.7 <sup>c</sup>	55.5 <sup>c</sup>
<b>Sig.</b>	NS	NS	*	*

a,b,c Los valores en la misma columna con diferente superíndice difieren significativamente (P<0.05)

### Ejemplo 13: PRUEBA DE EFICACIA EN LECHONES:

#### 5 OBJETIVOS:

Comparar la efectividad de los productos aminoato (glicinato) de zinc, formiato de zinc y el producto obtenido de la combinación de ambos compuestos que denominaremos en lo sucesivo complejo de zinc, sobre los parámetros productivos en lechones recién destetados.

10

#### MATERIAL Y MÉTODOS

##### Animales y alojamiento:

15

Se utilizaron 48 lechones (Large White\* Large White x Landrace), 50% machos y 50% hembras, destetados a los 21 días de edad y alojados en 8 corrales con 6 animales cada uno (3 machos y 3 hembras).

##### Tratamientos experimentales

20

Se utilizaron cuatro tratamientos experimentales constituidos por una misma dieta basal a la cual se le añadieron diferentes fuentes de zinc:

T-0: Dieta base + 130 ppm de zinc en forma de óxido de zinc

25

T-1: Dieta base + 130 ppm de zinc en forma de formiato de zinc

T-2: Dieta base + 130 ppm de zinc en forma de glicinato de zinc

T-3: Dieta base + 130 ppm de zinc en forma de complejo glicinato-formiato de zinc

30

La dosis de zinc se calculó teniendo en cuenta el contenido en zinc de los ingredientes y la dosis máxima permitida (150 ppm) en todos los tratamientos.

La composición de las dietas y su análisis se presenta en la Tablas 19 y 20.

35

El periodo experimental fue de 29 días.

##### Controles

40

El control de parámetros productivos se realizó al final del experimento, tomando el peso vivo, el crecimiento diario y el consumo de pienso.

Al final del experimento se seleccionaron al azar un macho y una hembra de cada lote para tomar una muestra de tejido hepático y analizar el contenido en zinc.

45

##### Análisis estadístico:

Se realizó un análisis de varianza mediante el procedimiento GLM del programa estadístico SAS.

#### RESULTADOS

50

Los resultados de los parámetros productivos se muestran en la Tabla 21. Los tratamientos T-1 a T-3, produjeron en todos los periodos mejores parámetros productivos respecto al control. El consumo de alimento fue ligeramente menor en los lechones alimentados con las fuentes orgánicas de zinc, lo cual produjo una mejora en el índice de conversión.

CONCLUSIONES

5 La suplementación de dietas de lechones con zinc en forma de sales de fórmico y aminoácido a las dosis establecidas por la legislación producen una mejora en los parámetros productivos, que puede considerarse efecto promotor del crecimiento. Estas mejoras son mayores cuando el zinc se administró en forma de complejo glicinato-formiato de zinc. Por otro lado, dichas fuentes de zinc presentan mayor biodisponibilidad, por lo que se ve reducida la eliminación de residuos al medio ambiente.

**Tabla 19: Composición de las dietas experimentales:**

<b>Ingredientes</b>	
Maíz	30.0
Trigo	5.0
Cebada	15.0
Soja (full fat)	14.0
Harina de pescado	9.9
Harina de soja (47%)	2.0
Aceite de soja	1.9
Suero delactosado	3.1
Suero dulce	17.0
L-lisina (78%)	0.2
L-Treonina (99%)	0.14
Metionina-OH	0.18
Carbonato cálcico	0.34
Fosfato dicálcico	0.85
Complejo vitamínico-mineral <sup>1</sup>	0.3
<b>Análisis</b>	
Proteína bruta, %	21.02
Grasa bruta %	7.20
Fibra bruta %	2.52
Humedad %	8.40
<sup>1</sup> Suplemento vitamínico-mineral sin zinc.	

10

**Tabla 20: Análisis del contenido en zinc en las dietas (ppm)**

<b>Tratamiento</b>	<b>Zinc</b>
T-0	153.4
T-1	133.5
T-2	155.4
T-3	145.3

**Tabla 21: Parámetros productivos de los 21 a los 50 días:**

Tratamiento	21-50 días			
	GPV 21-510 d (kg)	GMD (g)	CMD (g/d)	IC
T-0	11.40 a	393.1 a	795.3	2.02 a
T-1	12.50 b	431.0 b	752.3	1.75 b
T-2	12.75 b	439.6 b	741.3	1.68 b
T-3	13.70 c	472.4 c	763.2	1.62 c
Sig.	*	*	N.S	*

a, b, c: Los valores en la misma columna con diferente superíndice difieren significativamente (P<0.05)  
 PV: Peso vivo; GMD: Ganancia media diaria; CMD: Consumo medio diario; IC: Índice de conversión;  
 GPV Ganancia de peso vivo  
 ES: Error estándar; Sig.: Significación

Ejemplo 14: PRUEBA DE EFICACIA EN LECHONES:

5

**OBJETIVOS:**

Comparar la efectividad de los productos glicinato de cobre (glicinato) y formiato de cobre y el producto obtenido de la combinación de ambos compuestos que denominaremos en lo sucesivo complejo de cobre, sobre los parámetros productivos en lechones recién destetados.

10

**MATERIAL Y MÉTODOS**

**Animales y alojamiento:**

15

Se utilizaron 48 lechones (Large White \* Large White x Landrace), 50% machos y 50% hembras, destetados a los 21 días de edad y alojados en 8 corrales con 6 animales cada uno (3 machos y 3 hembras).

**Tratamientos experimentales**

20

Se utilizaron cuatro tratamientos experimentales constituidos por una misma dieta basal a la cual se le añadieron diferentes fuentes de cobre:

T-0: Dieta base + 125 ppm de cobre en forma de sulfato de cobre

25

T-1: Dieta base + 125 ppm de cobre en forma de formiato de cobre

T-2: Dieta base + 125 ppm de cobre en forma de glicinato de cobre

T-3: Dieta base + 125 ppm de cobre en forma de complejo glicinato-formiato de cobre

La dosis de cobre se calculó teniendo en cuenta el contenido en cobre de los ingredientes y la dosis máxima permitida (175 ppm) en todos los tratamientos.

30

La composición de las dietas y su análisis se presenta en la Tablas 22 y 23.

El periodo experimental fue de 21 días.

35

**Controles**

El control de parámetros productivos se realizó al final del experimento, tomando el peso vivo, el crecimiento diario y el consumo de pienso.

40

Al final del experimento se seleccionaron al azar un macho y una hembra de cada lote para tomar una muestra de tejido hepático y analizar el contenido en cobre.

**Análisis estadístico:**

45

Se realizó un análisis de varianza mediante el procedimiento GLM del programa estadístico SAS.

RESULTADOS

Los resultados de los parámetros productivos se muestran en la Tabla 24. Los tratamientos T-1 a T-3, produjeron en todos los periodos mejores parámetros productivos respecto al control. El consumo de alimento fue ligeramente menor en los lechones alimentados con las fuentes orgánicas de cobre, lo cual produjo una mejora en el índice de conversión.

CONCLUSIONES

La suplementación de dietas de lechones con cobre en forma de sales de fórmico y aminoácido a las dosis establecidas por la legislación producen una mejora en los parámetros productivos, que puede considerarse efecto promotor del crecimiento. Estas mejoras son mayores cuando el cobre se administró en forma de complejo glicinato-formiato de cobre. Por otro lado, dichas fuentes de cobre presentan mayor biodisponibilidad, por lo que se ve reducida la eliminación de residuos al medio ambiente.

15 **Tabla 22: Composición de las dietas experimentales:**

<b>Ingredientes</b>	
Maíz	30.0
Trigo	5.0
Cebada	15.0
Soja (full fat)	14.0
Harina de pescado	9.9
Harina de soja (47%)	2.0
Aceite de soja	1.9
Suero delactosado	3.1
Suero dulce	17.0
L-lisina (78%)	0.2
L-Treonina (99%)	0.14
Metionina-OH	0.18
Carbonato cálcico	0.34
Fosfato dicálcico	0.85
Complejo vitamínico-mineral <sup>1</sup>	0.3
<b>Análisis</b>	
Proteína bruta, %	21.02
Grasa bruta, %	7.20
Fibra bruta, %	2.52
Humedad, %	8.40
<sup>1</sup> Suplemento vitamínico-mineral sin cobre.	

**Tabla 23: Análisis del contenido en cobre en las dietas (ppm)**

<b>Tratamiento</b>	<b>Cobre</b>
T-0	140.5
T-1	143.5
T-2	138.5
T-3	140.0

Tabla 24: Parámetros productivos de los 21 a los 42 días:

Tratamiento	21-42 days			
	GPV 21-42 d (kg)	GMD (g)	CMD (g/d)	IC
T-0	6.5 a	309.5 a	650.5	2.10 a
T-1	7.5 b	360.5 b	665.0	1.85 b
T-2	7.25 b	345.0 b	660.5	1.91 b
T-3	7.75 c	370.0 c	650.5	1.75 c
Sig.	*	*	N.S	*

a, b, c: Los valores en la misma columna con diferente superíndice difieren significativamente ( $P < 0.05$ )  
 PV: Peso vivo; GMD: Ganancia media diaria; CMD: Consumo medio diario; IC: Índice de conversión;  
 GPV Ganancia de peso vivo  
 ES: Error estándar; Sig.: Significación

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Proceso para preparar carboxilatos-aminoatos metálicos secos, caracterizado porque comprende las siguientes fases en el que los pasos de preparación i) o ii) pueden ser operados en cualquier orden:
- 10 i) Preparación de carboxilatos de metal secos de fórmula  $M(RCOOH)_2$ , en la que M puede ser el catión metálico divalente  $Zn^{2+}$  o  $Cu^{2+}$  y R puede ser H o un grupo  $CH_3-(CH_2)_2$ , mezclando el ácido carboxílico con una sal básica seco del metal divalente, estando además la mezcla de reacción agitada para eliminar el agua producida como consecuencia de la reacción exotérmica formada.
- 15 ii) Preparación de un aminoato de metal mezclando con agua un compuesto metálico seleccionado entre  $Zn^{2+}$  o  $Cu^{2+}$  y un aminoácido seleccionado entre glicina y metionina, estando la mezcla de reacción en agitación con agua a 90-98°C durante 20 minutos o más, dependiendo de tipo de aminoato a obtenerse.
- 20 iii) Verter la mezcla de reacción que comprende el aminoato de metal del paso ii) sobre el carboxilato de metal seco del paso i), o viceversa, extrayendo el agua, dando lugar a un carboxilato-aminoato de metal seco.
- 2.- El proceso, según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de cationes  $Zn^{2+}$  o  $Cu^{2+}$  del paso i) son óxido de  $Zn^{2+}$  o hidróxido de  $Cu^{2+}$ , respectivamente.
- 3.- El proceso, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de cationes  $Zn^{2+}$  o  $Cu^{2+}$  del paso ii) son sulfato de  $Zn^{2+}$  o sulfato  $Cu^{2+}$ , respectivamente.
- 4.- El proceso, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el ratio de los porcentajes en peso del carboxilato y el aminoato comprende un rango desde 30/70 a 70/30.
- 25 5.- El proceso, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el agua añadida en el paso ii) y el agua producida en el paso i) es extraída durante el paso iii) usando un sistema al vacío y sometiendo a la mezcla carboxilato-aminoato a turbinas intensificadoras que operan entre 1500-3000 rpm.
- 30 6.- El proceso, de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la eliminación del agua durante el paso iii) además comprende calentar la reacción y la camisa doble a temperatura entre 80°C y 130°C.
- 7.- El proceso, de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque la eliminación del agua en el paso iii) además comprende la adición de un absorbente.
- 35 8.- El proceso, de acuerdo con las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque el producto obtenido carboxilato-aminoato de metal seco se somete a un proceso adicional de molienda.
- 9.- Un suplemento para alimentación animal para promover el crecimiento obtenible por el proceso de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque comprende carboxilato-aminoato metálico seco, seleccionado entre: formiato-glicinato de zinc, formiato-metionato de zinc, formiato-metionato de cobre o formiato-glicinato de cobre.
- 40 10.- Un suplemento para alimentación animal, de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el ratio de los porcentajes en peso del carboxilato y el aminoato comprende un rango desde 30/70 a 70/30.

45

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

**Documentos de patente citados en la descripción**

- WO 9962355 A [0006]
- WO 9833398 A [0006]
- US 4315927 A [0007]
- US 4700000 A [0007]
- US 2452003 A [0007]
- ES 2139945 T3 [0008]