



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 322 005**

② Número de solicitud: 200700595

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

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **07.03.2007**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2009**

Fecha de la concesión: **03.03.2010**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.03.2010**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.03.2010

⑰ Titular/es: **TIMAC AGRO ESPAÑA, S.A.**
Polígono Industrial de Arazuri-Orcoyen
c/ C, nº 32
31160 Orcoyen, Navarra, ES

⑱ Inventor/es: **García-Mina Freire, José María;**
Baigorri Ekisoain, Roberto;
Zamarreño Arregui, Ángel María y
Bacaicoa Ilundain, Eva

⑲ Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

⑳ Título: **Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares de naturaleza húmica.**

㉑ Resumen:

Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares de naturaleza húmica.

Complejos orgánicos metálicos heteromoleculares de naturaleza húmica del tipo:



Siendo A uno o varios complejos húmicos 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.

ES 2 322 005 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares de naturaleza húmica.

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

Antecedentes

10 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.

15 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., Alvarez-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., Alvarez-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, 1103-1110).
- 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., Alvarez-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.

40 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 microbiológica 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).

50 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.

60 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.

65 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 hidroxiacidos y ácidos análogos del EDTA. En la presente invención se excluyen los ácidos fúlvicos debido 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.

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.

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.

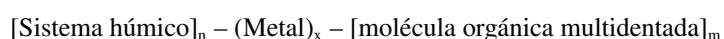
Finalmente, la US 6649566 contempla la preparación de mezclas de sustancias húmicas con ácido salicílico y quitosan, pero en ningún caso contemplan la formación de complejos de ácido húmico - metal - ácido salicílico, así como formulaciones de liberación gradual de ácido salicílico.

Descripción

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.

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.

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



Donde 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.

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).

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.

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

ES 2 322 005 B1

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 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.

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.

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.

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.

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:



Donde 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 complejante (quelante orgánico) no húmico, una molécula orgánica multidentada, 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.

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.

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.

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.

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

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 quitosan), auxinas (ácido indol-acético 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, nucleótidos cíclicos o compuestos con la capacidad

ES 2 322 005 B1

de incrementar la concentración intracelular de nucleótidos cíclicos, aminoácidos, brasinoesteriodes, salicilatos, otras sustancias húmicas, y lignosulfonatos.

5 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, oligosacaridos, azucares, vitaminas y cualquier compuesto de síntesis con efecto sobre la salud y el aprovechamiento del alimento.

10 *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:

15 Se describen tres diferentes métodos de fabricación por orden preferente:

Método 1

20 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

25 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

30 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.

35 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, varios compuestos de la clase B mezclados y varios compuestos de la clase A mezclados.

40 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.

Las condiciones de reacción son:

45 - 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:

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

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

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

60 Presentación, modo y dosis de aplicación:

65 - 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.

ES 2 322 005 B1

- 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.
- 5 - 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.
- Evidentemente, la dosis varía en función del cultivo y el metal considerado. Así, hablando de Fe y expresado por hectárea, la dosis óptima sería:
10 En aplicación foliar, entre 0.3 y 0.8 kg de Fe complejado/ha
En aplicación a suelo, entre 3 y 6 kg de Fe complejado/ha
- 15 - 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.
- 20 - 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.

Ejemplos

25 Ejemplo 1

Preparación de un complejo heteromolecular humato-citrato de hierro

Etapa 1

30

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 amoníaco. El producto sólido que se obtiene mediante secado posee un 28% de hierro como citrato de hierro amoniacal.

35

Etapa 2

Preparación del complejo mixto humato-citrato de hierro

40

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 complejado (quelatado) por el sistema heteromolecular humato-citrato.

45

Ejemplo 2

Preparación de un complejo heteromolecular humato-salicilato de hierro

50

Etapa 1

Preparación del salicilato de hierro

55

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

Etapa 2

Preparación del complejo mixto humato-salicilato de hierro

60

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 complejado (quelatado) por el sistema heteromolecular humato-salicilato.

65

ES 2 322 005 B1

Ejemplo 3

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

5 Etapa 1

Preparación del citrato de hierro y del oxalato de hierro

10 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 amoníaco 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.

Etapa 2

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

20 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 complejado (quelatado) por el sistema heteromolecular humato-citrato y humato-oxalato.

Ejemplo 4

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

Etapa 1

Preparación de los citratos de Fe, Mn y Zn

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

35 Etapa 2

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

40 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.

45 *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%).

50 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 isomero 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.

55 Los resultados obtenidos después de 30 días de cultivo se presentan en la figura siguiente, en la que el quelato Fe-EDDHA isomero 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).

60 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

65 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 clorosante en el que no se observa respuesta clara al quelato de Fe estándar (Fe-EDDHA).

ES 2 322 005 B1

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.

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.

REIVINDICACIONES

1. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares **caracterizados** por consistir en complejos de fórmula general:



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 completos conteniendo ácidos húmicos); la molécula orgánica B es una molécula orgánica multidentada como hidroxiacidos (cítrico, oxálico, succínico o málico); ácido ftálico, ácido salicílico, derivados del ácido acético, ácido glucónico y derivados, aminoácidos y péptidos, lignosulfonatos, 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. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1, en la que 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. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1, en la que la molécula B es el ácido cítrico y el metal es Fe (III).

4. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1, en la que la molécula B es el ácido salicílico y el metal es Fe (III).

5. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1, en la que la molécula B es la etilendiamina y el metal es Fe (III).

6. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-5, 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.

7. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 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.

8. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-6, en la que la molécula A es un ácido húmico obtenido por síntesis química y/o enzimática a partir de precursores orgánicos.

9. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-8, en la que la molécula A es un ácido húmico gris.

10. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-8, en la que la molécula A es un ácido húmico marrón.

11. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-10, que contiene como nutrientes minerales: nitrógeno, potasio, fósforo, calcio, magnesio y cualquier oligoelemento.

12. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-10, que contiene como compuestos bioestimulantes del crecimiento y el metabolismo de las planta uno o varios azúcares, oligosacáridos, polisacáridos (quitosan), auxinas (ácido indol-acético 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, brasinoesteriodes, salicilatos, otras sustancias húmicas, y/o lignosulfonatos.

13. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-10, que contienen triptófano (isómeros D y/o L) y/o indol.

14. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-10, que contienen óxido nítrico o cualquier precursor o dador del óxido nítrico.

15. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-10, que contiene uno o varios nutrientes minerales, uno o varios compuestos bioestimulantes del sistema metabólico e inmunitario de animales y seres humanos y cualquier compuesto de síntesis con efecto sobre la salud y el aprovechamiento del alimento.

ES 2 322 005 B1

16. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-10, que contienen uno o varios oligosacáridos como los fructo-oligosacáridos y manano-oligosacáridos.

5 17. Complejos (quelatos) metálicos heteromoleculares descritos en la reivindicación 1-12, que se pueden formular sólido (polvo, granulado, pellet) o líquido.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

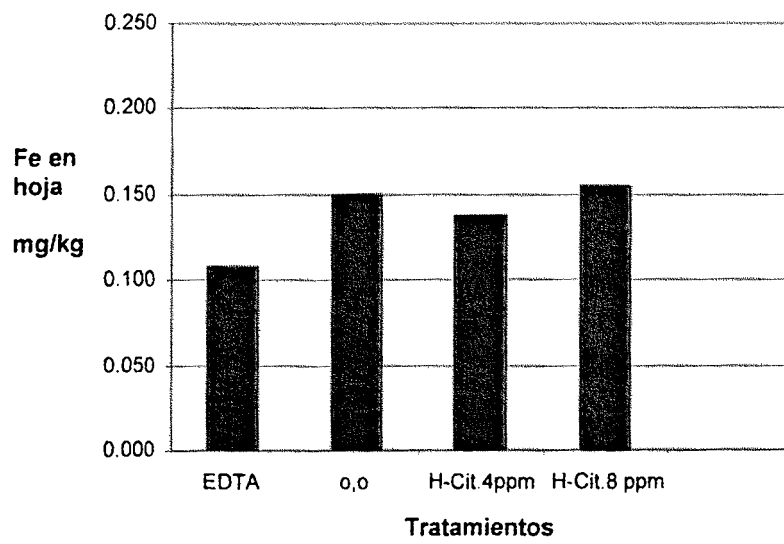


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 322 005

② Nº de solicitud: 200700595

③ Fecha de presentación de la solicitud: 07.03.2007

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, 8-12,15,17
X	US 4425149 A (W. S. KIMBRO) 10.01.1984, columna 1, líneas 33-61; reivindicaciones.	1-3,6,7, 11,15,17
X	WO 8702355 A1 (J. B. THOMPSON, S. L. JETER, W. S. KIMBRO) 23.04.1987, página 3; ejemplos; reivindicación 1.	1,3,6,7, 11,12,15, 17
X	WO 02059063 A1 (AGROQUALITÁ) 01.08.2002, reivindicaciones.	1,2,11,12, 15,16

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

19.05.2009

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/2

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 5/02 (2006.01))