



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 32037 B1** (51) Cl. internationale : **C05D 9/02; C05F 11/00; C07F 15/02; C08H 6/00**
- (43) Date de publication : **01.02.2011**

-
- (21) N° Dépôt : **30718**
- (22) Date de Dépôt : **06.03.2008**
- (30) Données de Priorité : **07.03.2007 ES 200700595 ; 19.02.2008 ES 200800449**
- (71) Demandeur(s) : **TIMAC AGRO ESPANA, S.A., POLIGONO INDUSTRIAL DE ARAZURI-ORCOYEN-CALLE C 32 - 31160 ORCOYEN NAVARRA (ES)**
- (72) Inventeur(s) : **JOSE MARIA GARCIA-MINA FREIRE ; ROBERTO BAIGORRI EKISOAIN ; ANGEL MARIA ZAMARRENO ARREGUI ; EVA BACAICOA LLUNDAIN ; MARTA FUENTES RAMIREZ**
- (74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

-
- (54) Titre : **COMPLEXES (CHELATES) METALLIQUES HETEROMOLECULAIRES DE NATURE HUMIQUE.**
- (57) Abrégé : COMPLEXES ORGANIQUES MÉTALLIQUES HÉTÉROMOLÉCULAIRES DE NATURE HUMIQUE DU TYPE: (A)N - (MÉTAL)X - (B)M A ÉTANT UN OU PLUSIEURS COMPLEXES HUMIQUES QUI PEUVENT ÊTRE TOTALEMENT OU PARTIELLEMENT SULFONATÉS OU QUI ONT ÉTÉ TRAITÉS AVEC UNE AMINE DANS LE BUT DE PROTÉGER LES GROUPES CARBOXYLIQUES DE L'INTERACTION AVEC LES CATIONS POLYVALENTS, ET B UN COMPOSÉ COMPLEXANT (CHÉLATANT ORGANIQUE) NON HUMIQUE, DONT LA STABILITÉ BIOLOGIQUE ET CHIMIQUE PERMET LA PROTECTION DU MÉTAL ET DE LA MOLÉCULE MULTIDENTÉE IMPLIQUÉS DANS LE COMPLEXE DES PHÉNOMÈNES DE DÉGRADATION, AUSSI BIEN PAR VOIE CHIMIQUE QUE MICROBIOLOGIQUE, AYANT L'EFFET BÉNÉFIQUE DU SYSTÈME HUMIQUE, AUSSI BIEN COMME STIMULANT EFFICACE DE LA CROISSANCE ET DE LA NUTRITION DES PLANTES QUE COMME ACTIVATEUR MÉTABOLIQUE ET DU SYSTÈME IMMUNOLOGIQUE DES ANIMAUX ET DES HUMAINS.

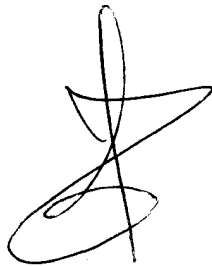
ABRÉGÉ
COMPLEXES (CHÉLATES) MÉTALLIQUES HÉTÉROMOLÉCULAIRES DE
NATURE HUMIQUE

Complexes organiques métalliques hétéromoléculaires de nature
5 humique du type :



A étant un ou plusieurs complexes humiques qui peuvent être totalement
ou partiellement sulfonates ou qui ont été traités avec une amine dans le but de
protéger les groupes carboxyliques de l'interaction avec les cations polyvalents,
10 et B un composé complexant (chélatant organique) non humique, dont la
stabilité biologique et chimique permet la protection du métal et de la molécule
multidentée impliqués dans le complexe des phénomènes de dégradation,
aussi bien par voie chimique que microbiologique, ayant l'effet bénéfique du
système humique, aussi bien comme stimulant efficace de la croissance et de
15 la nutrition des plantes que comme activateur métabolique et du système
immunologique des animaux et des humains.

P.V. 30718



VINGT DEUXIÈME ET DERNIER FEUILLET
DUPLICATA CONFORME A L'ORIGINAL
RABAT, LE 06-03-2008

La présente invention se rapporte à une nouvelle famille de chélates/complexes naturels par la formation de chélates hétéromoléculaires ou mixtes, formés de molécules naturelles avec une capacité complexante ou chélatante de différente structure chimique, appartenant à deux groupes ou familles différents, et un oligo-élément à caractère métallique.

ANTÉCÉDENTS

La préparation de formulations spéciales qui permettent une libération contrôlée des constituants de la formulation conjointement avec la protection desdits constituants de l'interaction avec le milieu pour minimiser leur dégradation et optimiser leur efficacité présente un intérêt énorme. Ce fait est particulièrement évident dans le domaine de la nutrition des oligo-éléments aussi bien chez les plantes que chez les animaux et les humains.

Ainsi, dans le secteur de la nutrition végétale, dans le cas des plantes cultivées dans des sols basiques et calcaires, la précipitation rapide des oligo-éléments à caractère métallique principalement le fer, le cuivre, le manganèse, le zinc et le cobalt, en raison du PH alcalin et de la formation de sels insolubles tels que les carbonates, fait que la nutrition de ces oligo-éléments doit être réalisée au moyen de composés spéciaux – des chélates organiques – avec la capacité de protéger l'oligo-élément des réactions de blocage des sols (Abadía J., Álvarez-Fernandez A., Rombola A.D., Sanz M., Tagliavini M., Abadía A., 2004. Technologies for the diagnosis and remediation of Fe deficiency. Soil Sci Plant Nutr 50, 965-972). Ces chélates sont formés de molécules synthétiques, les chélates par EDDHA, pour le Fe (III), et ceux par EDTA pour les autres oligo-éléments étant les plus efficaces et les plus utilisés (Abadía J., Álvarez-Fernandez A., Rombola A.D., Sanz M., Tagliavini M., Abadía A., 2004. Technologies for the diagnosis and remediation of Fe deficiency. Soil Sci Plant Nutr 50, 965-972). Cependant, ces composés posent des problèmes importants :

- D'un point de vue nutritionnel la coabsorption par la racine du chélate organique provoque des changements métaboliques chez les plantes qui, à leur tour, sont à l'origine de changements importants dans la qualité du fruit (Bienfait F., Garcia-Mina J.M^a, Zamarreño A. M^a, 2004. Distribution and secondary effects of EDDHA in some vegetable species. Soil Sci Plant Nutr., 50, 1103-110).
- D'un point de vue environnemental, la biodégradabilité basse ou nulle

des chélates utilisés pose d'importants problèmes de pollution des sols et des eaux (Abadía J., Álvarez-Fernandez A., Rombola A.D., Sanz M., Tagliavini M., Abadía A., 2004. Technologies for the diagnosis and remediation of Fe deficiency. *Soil Sci Plant Nutr* 50, 965-972).

- 5 • Du point de vue de l'efficacité du produit, la solubilité élevée dans l'eau du produit favorise la lixiviation et les pertes.

Dans le secteur de la nutrition des animaux et des humains, on a besoin de composés spéciaux qui améliorent ou favorisent la bioassimilation adéquate des oligo-éléments apportés. Ce fait est particulièrement important
10 chez les ruminants dont l'activité microbologique implique l'immobilisation d'une concentration importante des oligo-éléments apportés étant donné qu'ils sont employés par les microorganismes du ruminant. Actuellement, ces formulations consistent principalement en chélates des oligo-éléments avec des acides aminés et des peptides (Ashmead, H.D. 1993. The roles of
15 amino acid Chélates in Animal Nutrition. Noyes Publication, New Jersey, USA). Toutefois, le grand problème que présentent ces composés, c'est la biodégradabilité élevée des acides aminés, ainsi que la constante réduite de stabilité des complexes qu'ils forment (Ashmead, H.D. 1993. The roles of
20 amino acid Chelates in Animal Nutrition. Noyes Publication, New Jersey, USA).

La présente invention propose une solution aux problèmes précédemment posés à partir d'une formulation qui contient des composés présents dans la nature, inoffensifs pour l'environnement, capables de protéger
25 l'oligo-élément des réactions de blocage dans les sols (formation d'hydroxydes et de carbonates), et qui facilite une libération graduelle qui contrôle les phénomènes de lixiviation en produisant un effet bénéfique sur le développement de la plante et qui vise également à la protection, aussi bien
chez les animaux monogastriques que chez les humains, des oligo-éléments apportés de sa réaction dans l'intestin avec des composés qui peuvent
30 provoquer leur précipitation (par exemple par la formation de phytates) par la formulation de chélates/complexes qui améliorent sa bioassimilation dans l'intestin.

En l'État de la technique on connaît des antécédents similaires mais qui diffèrent substantiellement de la solution présentée dans la présente demande.
35 Le brevet US6080220 décrit l'obtention d'un complexe spécial d'acide humique-

fer et son utilisation dans la correction de la chlorose ferrique. Ce complexe décrit l'utilisation de pyrophosphate pour diminuer les processus d'agrégation durant la préparation des complexes.

Le brevet US 5354350 décrit l'obtention d'un complexe acide humique-
5 Fe(III) insoluble à l'eau et qui est préparé en présence d'un phosphate inorganique.

Le brevet US 4786307 décrit la préparation de micronutriments chélatés par le mélange d'acides fulviques avec différents hydroxy-acides et des acides analogues de l'EDTA. Dans la présente invention sont exclus les acides
10 fulviques pour deux raisons fondamentales : (i) la basse stabilité des complexes/chélates acide fulvique-métal fait que lorsqu'ils sont mélangés avec des hydroxy-acides avec une capacité chélatante le complexe se forme avec l'hydroxy-acide et non pas le complexe mixte impliquant l'acide fulvique et l'hydroxy-acide ; (ii) les acides fulviques sont hautement dégradables par les
15 micro-organismes, c'est pourquoi leurs complexes n'impliquent pas une protection de la dégradation microbienne.

Dans le brevet US 4425149 on décrit la préparation d'un agent chélatant par le mélange de léonardite (32%) avec de l'acide citrique (3%), de l'acide nitrique (1%) et du méthanol (64%). Ce traitement de la léonardite en milieu
20 acide alcoolique générera l'extraction à partir de la léonardite d'acides fulviques (Stevenson, FJ., 1994, Humus Chemistry, Second Edition, Wiley, New Cork), c'est pourquoi l'agent chélatant final (une fois que le méthanol aura été éliminé) devrait être constitué par des acides fulviques et de l'acide citrique. Comme cela a été indiqué précédemment la présente invention ne prend pas en compte
25 les acides fulviques en raison de la basse constante de stabilité de leurs complexes avec des métaux et de la haute susceptibilité d'être attaqué et dégradé par les micro-organismes.

Le brevet US 4698090 envisage une méthode d'extraction de substances humiques à partir de léonardite par la réaction avec différentes
30 substances comprenant des sels d'acides organiques. Dans ce brevet, en aucun cas on ne décrit la formation de complexes mixtes ou hétéromoléculaires du type de ceux décrits dans la présente invention, pas plus qu'on ne met au point les conditions de réaction (principalement la stoechiométrie) pour que se forment lesdits complexes. Par ailleurs, les pH de réaction élevés (hautement
35 basiques) décrits dans ce brevet empêcheraient également la formation des

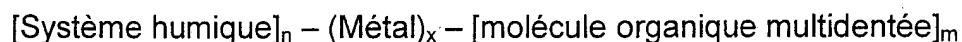
complexes.

Enfin, le brevet US 6649566 envisage la préparation de mélanges de substances humiques avec de l'acide salicylique et du chitosan, mais en aucun cas il n'envisage la formation de complexes d'acide humique – métal – acide salicylique, ni de formulations de libération graduelle d'acide salicylique.

DESCRIPTION

Dans ce contexte, la présente invention se rapporte à une nouvelle famille de chélates/complexes naturels par la formation de chélates hétéromoléculaires ou mixtes, formés de molécules naturelles avec une capacité complexante ou chélatante de différente structure chimique appartenant à deux groupes ou familles différents, et un oligo-élément à caractère métallique. Comme on l'a indiqué, ces molécules organiques avec une capacité complexante ou chélatante sont regroupées en deux familles. Une famille constituée par un acide humique (acides humiques et leurs fractions : aide humique gris et acide humique brun) ou un système humique contenant des acides humiques, et une autre famille constituée par des molécules organiques multidentées avec une capacité complexante/chélatante, comme par exemple des hydroxy-acides (citrique, oxalique, succinique, malique...) : acide phtalique, acide salicylique, dérivés de l'acide acétique, acide gluconique et dérivés, acides aminés et peptides, lignosulfonates, sucres et amines organiques. On choisira de préférence d'utiliser les molécules organiques multidentées qui forment des complexes avec le métal avec une constante de stabilité (log K) située entre 2-20.

De cette manière, le complexe/chélate naturel objet de l'invention prendrait la formule générale :



dans laquelle les valeurs de n, x et m dépendront du nombre de coordination du métal et des groupes fonctionnels complexants du système humique et de la molécule organique multidentée.

Ces complexes/chélates hétéromoléculaires de nature humique possèdent une géométrie moléculaire qui d'un côté empêche la formation de grands agrégats moléculaires de basse solubilité (problème classique lorsqu'on essaie de préparer des complexes métalliques d'acide humique), et possèdent également une haute stabilité lorsque sont satisfaits tous les centres de coordination du métal. Cette stabilité élevée facilite la protection chimique

adéquate du métal et de la molécule multidentée impliqués dans ce type de complexe. Cette protection chimique empêche la rétrogradation du métal par la formation de sels insolubles avec des composés inorganiques (par exemple, des carbonates, des phosphates, etc.) ou des molécules organiques (phytates).

5 De la même manière, la molécule humique dote aussi le complexe d'une protection microbiologique en raison de l'effet antimicrobien de ces substances. De cette manière, ces complexes/chélates qui sont l'objet de l'invention protégeraient le métal et la molécule multidentée des phénomènes de dégradation dus à l'attaque de micro-organismes. D'autre part, dans le cas de
10 leur application dans les sols, la capacité de fixation des systèmes humiques dans des argiles et des constituants du sol faciliteront leur implantation dans la rhizosphère et le contrôle des phénomènes de lixiviation. Par ailleurs, le caractère naturel des molécules impliquées dans le complexe minimise les risques environnementaux.

15 D'autre part, ainsi que cela a été signalé, les complexes (chélates) hétéromoléculaires décrits dans la présente invention impliquent la protection de la molécule organique multidentée employée dans leur préparation. Une application très utile de cette propriété est par exemple la préparation d'un complexe du type acide humique -Fe(III)-acide salicylique afin de fournir
20 graduellement de l'acide salicylique aux plantes. C'est une chose connue, l'acide salicylique est un stimulant efficace du système défensif des plantes, outre le fait qu'il possède d'autres propriétés anti-stress. Toutefois, la marge réduite qui existe entre l'intervalle de doses efficaces et celui qui correspond aux doses phytotoxiques rend son emploi très compliqué. Avec le complexe
25 hétéromoléculaire décrit du type de ceux pris en considération dans la présente invention, on obtiendra trois effets complémentaires qui s'exprimeront à mesure que le complexe sera hydrolysé dans la rhizosphère dans son interaction avec la racine de la plante :

- Une formulation de libération graduelle d'acide salicylique libre à la
30 rhizosphère.
- Une formulation contenant Fe assimilable
- L'effet stimulant de l'acide humique libre.

Le mécanisme d'hydrolyse du complexe hétéromoléculaire acide humique-Fe(III)-acide citrique dans la rhizosphère commence par l'interaction
35 du complexe avec le système chélate-réductase à la surface de la racine. Ce

processus entraîne l'hydrolyse du complexe et la réduction du Fe(III) à Fe(II) qui est transporté postérieurement à l'intérieur de la racine. Ce processus libérera l'acide humique et la molécule organique multidentée, dans ce cas l'acide citrique.

5 Il convient de dire que ces effets ont été observés lorsque les acides humiques sont impliqués dans le processus, mais qu'ils n'ont pas été observés avec les acides fulviques. Deux raisons principales sont à l'origine de ce fait : (i) les acides fulviques sont hautement biodégradables par les micro-organismes ; (ii) la constante de stabilité des complexes acide fulvique-métal est
10 sensiblement inférieure à celle de l'acide humique-métal correspondant, et de ce fait on ne parvient pas à former les complexes hétéromoléculaires qui sont l'objet de l'invention.

En définitive, dans cette invention on décrit la préparation et l'utilisation d'un nouveau type de complexes consistant en une famille de complexes
15 (chélates) hétéromoléculaires de nature humique dont la stabilité biologique et chimique permet la protection du métal et de la molécule multidentée impliqués dans le complexe des phénomènes de dégradation aussi bien par voie chimique que microbiologique. En outre, dans tous les cas, on a l'effet bénéfique du système humique, aussi bien comme stimulant efficace de la
20 croissance et de la nutrition des plantes que comme activateur métabolique et du système immunologique des animaux et des humains.

Ainsi dans la présente invention on décrit l'utilisation et la préparation de complexes organiques métalliques hétéromoléculaires ou mixtes du type décrit dans la formule générale suivante :



dans laquelle A est un ou plusieurs composés humiques du type acide humique ou n'importe laquelle de ses fractions (acide humique gris ou brun), ou un système humique contenant des acides humiques, et B est un (ou plusieurs) composé complexant (chélatant organique) non humique, une molécule
30 organique multidentée, comme par exemple des hydroxy-acides (citrique, oxalique, succinique, malique...) : acide phtalique, acide salicylique, dérivés de l'acide acétique, acide gluconique et dérivés, acides aminés et peptides, lignosulfonates, sucres, et amines organiques.

La molécule organique multidentée peut être n'importe laquelle toutefois
35 on utilisera de préférence celles qui présentent une constante de stabilité (log

K) du complexe (chélate) molécule B (molécule organique multidentée) – métal comprise entre 2 et 20.

M peut être n'importe quel métal (ou plusieurs métaux), dans n'importe lequel de ses états d'oxydation, comme par exemple Fe (II, III), Mn, Cu, Zn, Co,
5 Ti, Mo, B et Se.

Dans tous les cas la formation du lien B-Métal conjointement avec la formation du lien A-Métal entraîne l'inhibition de la formation du lien A-Métal-A qui entraînerait les processus d'agrégation moléculaire.

Les acides humiques ou/et les systèmes humiques complets contenant
10 des acides humiques peuvent être extraits d'un ou plusieurs matériaux organiques sédimentaires (comme par exemple des lignites, léonardites, tourbes,...) ou matériaux végétaux compostés, qui peuvent être traités au préalable avec n'importe quel traitement chimique ou biologique visant à accroître la concentration d'acides humiques ou à varier leur structure
15 (traitements d'oxydation, hydrogénation,...). On peut également obtenir les acides humiques ou/et les systèmes humiques complets contenant des acides humiques par la synthèse chimique ou/et enzymatique à partir de précurseurs organiques.

On peut également utiliser des acides humiques ou n'importe laquelle de
20 leurs fractions comme par exemple l'acide humique gris ou brun.

Dans tous les cas ces complexes hétéromoléculaires objet de l'invention peuvent être formulés conjointement avec un plusieurs nutriments minéraux (comme par exemple, l'azote, le potassium et le phosphore) et un ou plusieurs composés biostimulants des plantes comme par exemple, les sucres,
25 oligosaccharides, polysaccharides (par exemple chitosan), auxines (acide indolacétique et dérivés, indol, tryptophane), cytokinine (zéatine et dérivés, isopentyladénine et dérivés, isopentyladénosine et dérivés, adénosine, adénine, isopentyl-alcool,...), gibbérellines, éthylène ou précurseurs de l'éthylène, polyamines, oxyde azotique ou précurseurs-donneurs d'oxyde azotique,
30 nucléotiques cycliques ou composés avec la capacité d'accroître la concentration intracellulaire de nucléotides cycliques, acides aminés, brassinostéroïdes, salicylates, autres substances humiques, et lignosulfonates.

Dans tous les cas ces complexes hétéromoléculaires objet de l'invention peuvent être formulés conjointement avec un ou plusieurs nutriments minéraux
35 (comme par exemple, l'azote, le potassium, le phosphore, le calcium et le

magnésium) et un ou plusieurs composés biostimulants du système métabolique et immunitaire des animaux et des êtres humains comme par exemple, les oligosaccharides, les sucres, les vitamines et tout composé de synthèse ayant un effet sur la santé et la mise à profit de l'aliment.

5 De la même manière, l'acide humique peut être traité dans des processus de transformation et l'on a vérifié que certains de ces processus affectent directement la solubilité du complexe qui constitue le produit final, plus concrètement sa solubilité à des forces ioniques élevées ou en présence de cations polyvalents comme le Ca^{++} .

10 Il a été vérifié que la solubilité des complexes objet de l'invention augmente de façon très significative lorsque l'acide humique (ou les acides humiques) utilisé dans la formation du complexe hétéronucléaire décrit, est totalement ou partiellement sulfonaté. On obtient également ledit effet d'augmentation de la solubilité lorsque ledit acide humique (ou les acides
15 humiques) a été traité avec une amine lors d'une étape postérieure à la formation du complexe hétéronucléaire, dans le but de protéger les groupes carboxyliques de l'interaction avec les cations polyvalents. On a également observé qu'on accroît la solubilité lorsqu'on augmente l'acidité de l'acide
20 humique (présence de groupes acides et/ou phénoliques) par tout type de traitement chimique ou physique.

L'augmentation de la solubilité du complexe hétéronucléaire dans des eaux riches en calcium, a été obtenue en traitant ledit complexe avec tout produit séquestrant de calcium, comme peuvent l'être les chélates de synthèse
25 EDTA, NTA, les produits inorganiques comme les polyphosphates ou les molécules organiques ou inorganiques qui contiennent du phosphore.

En ce qui concerne le procédé de sulfonation des acides humiques, celui-ci doit être réalisé avant de former le complexe hétéronucléaire, et il peut être réalisé en utilisant n'importe laquelle des méthodes connues que sont : le
30 traitement à l'acide sulfurique concentré en l'absence ou en présence de pyridine, le traitement à l'acide chlorosulfonique, le traitement d'oxydation avec métabisulfite, etc.

En ce qui concerne le procédé de protection des groupes carboxyliques libres, il peut être réalisé par réaction du complexe hétéronucléaire une fois formé avec une amine telle que l'éthanolamine, la glucosamine, la taurine, etc.

35 Procédure de fabrication

Le produit peut être obtenu par la voie solide ou la voie liquide, ou en employant quelques-uns des composants en phase solide ou en dissolution ;

Trois méthodes de fabrication différentes sont décrites par ordre de préférence :

5 Méthode 1.

Elle consiste essentiellement en la préparation du complexe B-Métal, et en l'ajout postérieur de ce complexe sur le composant A (l'acide humique) dans des conditions de pH, pression et température préférées.

Méthode 2.

10 Elle consiste essentiellement en l'ajout du composant contenant le métal sur le composant contenant les molécules A et B (composant AB) dans des conditions de pH, pression et température préférées.

(Il est possible d'ajouter le composant AB sur le composant métal, mais c'est beaucoup moins efficace).

15 Méthode 3.

Elle consiste essentiellement en la préparation du complexe A-Métal, et en l'ajout postérieur du composant contenu B dans des conditions de pH, pression et température préférées.

20 Comme nous l'avons indiqué, il est possible de préparer des mélanges de complexes mixtes hétéromoléculaires du type de ceux décrits dans l'invention, en utilisant dans la réaction plusieurs métaux mélangés, plusieurs composés de la classe B mélangés et plusieurs composés de la classe A mélangés.

25 La voie préférée de préparation est par voie liquide, pour l'obtention d'un produit liquide qui peut être utilisé directement ou en phase solide avec séchage ou lyophilisation préalable.

Les conditions de réaction sont :

30 En phase liquide (tous les composants à un quelconque composant étant en phase liquide) ce peut être n'importe quelle valeur de pH, pression et température bien que les conditions préférées soient :

- Le pH : entre 7 et 10.
- La température : entre 25 et 80°C.
- La pression entre : 1-2 atmosphères de pression.

35 En phase solide, ce peut être n'importe quelle valeur de pH, pression et température bien que les conditions préférées soient :

- Le pH : entre 7 et 10.
- La température : entre 25 et 120°C.
- La pression entre : 1-10 atmosphères de pression.

Présentation, mode et dose d'application :

- 5 - La présentation peut être solide (granulés, pastilles ou poudre) ou liquide.
- Sur les plantes, le mode d'application peut être en fertirrigation (dans la solution d'irrigation) ou directement, en l'injectant dans le sol ou à la plante. On peut également appliquer le solide ou le
- 10 - Chez les animaux ou les êtres humains, on peut appliquer des solides mélangés ou non avec
- l'alimentation quotidienne, ou sous forme liquide, par exemple dilué dans l'eau de boisson.
- 15 - Dans le cas des plantes, et pour la correction de carences en métaux, les doses s'expriment en poids de métal complexé par hectare ou plante.
- Évidemment, la dose varie en fonction de la culture et du métal pris en compte.
- 20 Ainsi, en parlant de Fe et exprimé par hectare, la dose optimale serait :
- En application foliaire, entre 0,3 et 0,8 kg de Fe complexé/ha
- En application au sol, entre 3 et 6 kg de Fe complexé /ha
- Dans le cas de plantes, et dans le cas d'une formulation destinée à l'apport graduel (libération graduelle) d'une ou plusieurs
- 25 molécules organiques impliquées dans le complexe (comme par exemple l'acide salicylique), les doses seront adaptées à la dose optimale d'action de la molécule organique impliquée dans le complexe et qui se libère graduellement.
- Dans le cas des animaux et des humains, les doses seront
- 30 adaptées aux besoins quotidiens en l'oligo-élément complexé, ou aux doses optimales d'action de la molécule organique multidentée ou de l'acide humique.

Exemples

35 *Exemple 1. Préparation d'un complexe hétéromoléculaire humate-citrate de fer*

Étape 1 : préparation de citrate de fer

On fait réagir en milieu aqueux pour chaque mole d'acide citrique, 3 moles de fer et 14 moles d'ammoniaque. Le produit solide qu'on obtient par séchage possède 28% de fer en tant que citrate de fer ammoniacal.

5 Étape 2 : préparation du complexe mixte humate-citrate de fer.

On mélange à parts égales, avec agitation constante, deux dissolutions : A, une dissolution de citrate de fer ammoniacal à 5,6% de fer, et B, une dissolution de 14% d'humate de potassium. Le pH de réaction est réglé à 9. La réaction se fait à 25° C et 1 atmosphère de pression. Après 4 heures de
10 réaction, le produit qui en résulte contient 2,8% de fer complexé (chélaté) par le système hétéromoléculaire humate-citrate.

Exemple 2. Préparation d'un complexe hétéromoléculaire humate-salicylate de fer

Étape 1 : préparation du salicylate de fer

15 On fait réagir en milieu aqueux pour chaque mole d'acide salicylique, 1 mole de fer et 8 moles d'ammoniaque. Le produit qu'on obtient doit contenir le salicylate de fer. Ce produit peut être séché ou utilisé en phase liquide.

Étape 2 : préparation du complexe mixte humate-salicylate de fer.

On mélange à parts égales, avec agitation constante, deux dissolutions :
20 A, une dissolution de salicylate de fer ammoniacal à 5,6% de fer, et B, une dissolution de 14% d'humate de potassium. Le pH de réaction est réglé à 9. La réaction se fait à 25° C et 1 atmosphère de pression. Après 4 heures de réaction, le produit qui en résulte contient 2,8% de fer complexé (chélaté) par le système hétéromoléculaire humate-salicylate.

25 *Exemple 3. Préparation d'un mélange de complexes hétéromoléculaires humate-citrate, et humate-oxalate de fer*

Étape 1 : préparation du citrate de fer et de l'oxalate de fer.

On fait réagir en milieu aqueux pour chaque mole d'acide citrique et d'acide oxalique, 3 et 2 moles de fer respectivement et 14 et 11 moles
30 d'ammoniaque respectivement. Le produit solide qu'on obtient par séchage possède 28% de fer en tant que mélange de complexes citrate et oxalate de fer ammoniacal.

Étape 2 : préparation du complexe mixte humate-(citrate/oxalate) de fer.

On mélange à parts égales, avec agitation constante, deux dissolutions :
35 A, une dissolution de citrate/oxalate de fer ammoniacal à 5,6% de fer, et B, une

dissolution de 14% d'humate de potassium. Le pH de réaction est réglé à 9. La réaction se fait à 25° C et 1 atmosphère de pression. Après 4 heures de réaction, le produit qui en résulte contient 2,8% de fer complexé (chélaté) par le système hétéromoléculaire humate-citrate et humate-oxalate.

5 *Exemple 4. Préparation d'un mélange de complexes hétéromoléculaires humate-citrate de fer, manganèse et zinc*

Étape 1 : préparation des citrates de Fe, Mn et Zn.

On fait réagir en milieu aqueux pour chaque mole d'acide citrique, 3 moles de fer/manganèse/zinc et 14 moles d'ammoniaque. Le produit solide
10 qu'on obtient possède 28% de fer/manganèse/zinc en tant que citrate de fer/manganèse/zinc ammoniacal.

Étape 2 : préparation du complexe mixte humate-citrate de fer/manganèse/zinc.

On mélange à parts égales, avec agitation constante, deux dissolutions :
15 A, une dissolution de citrate de fer/manganèse/zinc ammoniacal à 5,6% de fer/manganèse/zinc, et B, une dissolution de 14% d'humate de potassium. Le pH de réaction est réglé à 9. La réaction se fait à 25°C et 1 atmosphère de pression. Après 4 heures de réaction, le produit qui en résulte contient 2,8% de fer/manganèse/zinc complexés (chélatés) par le système hétéromoléculaire
20 humate-citrate.

Exemple 5. (Acides humiques sulfonats)

Étape 1.

Dans un réservoir-réacteur avec agitateur on ajoute :

- 200 kg Humate de potassium
- 25 - 60 kg Métabisulfite de sodium
- 10 kg Hydroxyde de potassium en paillettes
- 605 litres d'eau

On conserve le mélange durant 24 heures à 85°C. Une fois que la réaction est terminée, on sépare les solides par décantation durant 6 h.
30 Pendant ce temps on laisse refroidir la réaction.

Étape 2

- Au produit antérieur contenant les acides humiques oxydés et sulfonats, on ajoute lentement 125 kg de citrate de fer (III).
- On le conserve en agitant à température ambiante durant 6 h.
- 35 - Le produit final est laissé à décanter durant 6 h avant

conditionnement.

Les produits obtenus de la manière qui est décrite sont moins sensibles à la précipitation en présence de cations polyvalents tels que Ca^{++} , Mg^{++} et autres.

5 *Exemple 6. (Acides humiques avec groupes carboxyliques libres, protégés)*

Étape 1.

Dans un réservoir-réacteur avec agitateur on ajoute :

- 250 kg Humate de potassium
- 10 - 10 kg Hydroxyde de potassium en paillettes
- 500 litres d'eau

On conserve le mélange avec agitation durant 4 heures à température ambiante.

Étape 2.

15 Au produit antérieur on ajoute 125 kg de citrate de fer (III). On le conserve 6 h en agitant à température ambiante.

Étape 3.

Au produit antérieur on ajoute 50 kg de Glucosamine. On le conserve en agitant durant 6 h. Après, il est décanté et conditionné.

20 Les produits obtenus de la manière qui est décrite sont moins sensibles à la précipitation en présence de cations polyvalents tels que Ca^{++} , Mg^{++} et autres.

Exemple 7. (Acides humiques en présence de groupes acides)

Étape 1.

25 Dans un réservoir-réacteur avec agitateur on ajoute :

- 250 kg Humate de potassium
- 10 kg Hydroxyde de potassium en paillettes
- 500 litres d'eau

30 On conserve le mélange avec agitation durant 4 h à température ambiante.

Étape 2.

Au produit antérieur on ajoute 125 kg de citrate de fer (III). On le conserve 6 h en agitant à température ambiante.

Étape 3.

35 Au produit antérieur on ajoute 50 kg d'acide heptagluconique. On le

conserve en agitant durant 6 h. Après, il est décanté et conditionné.

Les produits obtenus de la manière qui est décrite sont moins sensibles à la précipitation en présence de cations polyvalents tels que Ca^{++} , Mg^{++} et autres.

5 *Exemple 8. (Acides humiques avec agents séquestrants de Calcium)*

Étape 1.

Dans un réservoir-réacteur avec agitateur on ajoute :

- 250 kg Humate de potassium
- 10 kg Hydroxyde de potassium en paillettes
- 10 - 500 litres d'eau

On conserve le mélange avec agitation durant 4 h à température ambiante.

Étape 2.

15 Au produit antérieur on ajoute 125 kg de citrate de fer (III). On le conserve 6 h en agitant à température ambiante.

Étape 3.

Au produit antérieur on ajoute 50 kg de phosphonate de sodium. On le conserve en agitant durant 6 h. Après, il est décanté et conditionné.

20 Les produits obtenus de la manière qui est décrite sont moins sensibles à la précipitation en présence de cations polyvalents tels que Ca^{++} , Mg^{++} et autres.

Exemple 9. (Acides humiques avec agents séquestrants de Calcium)

Étape 1.

Dans un réservoir-réacteur avec agitateur on ajoute :

- 25 - 250 kg Humate de potassium
- 10 kg Hydroxyde de potassium en paillettes
- 500 litres d'eau

On conserve le mélange avec agitation durant 4 h à température ambiante.

30 Étape 2.

Au produit antérieur on ajoute 125 kg de citrate de fer (III). On le conserve 6 h en agitant à température ambiante.

Étape 3.

35 Au produit antérieur on ajoute 50 kg d'EDTA. On le conserve en agitant durant 6 h. Après, il est décanté et conditionné.

Les produits obtenus de la manière qui est décrite sont moins sensibles à la précipitation en présence de cations polyvalents tels que Ca^{++} , Mg^{++} et autres.

Exemple 10. (Acides humiques oxydés)

5 Étape 1.

Dans un réservoir-réacteur avec agitateur on ajoute :

- 200 kg Humate de potassium
- 10 kg Hydroxyde de potassium en paillettes
- 605 litres d'eau

10 On conserve le mélange durant 24 heures à 85°C l'air bouillonnant dans la solution. Une fois que la réaction est terminée, on sépare les solides par décantation durant 6 h. Pendant ce temps on laisse refroidir la réaction.

Étape 2

- 15
- Au produit antérieur contenant les acides humiques oxydés, on ajoute lentement 125 kg de citrate de fer (III).
 - On le conserve en agitant à température ambiante durant 6 h.
 - Le produit final est laissé à décanter durant 6 h avant conditionnement.

20 Les produits obtenus de la manière qui est décrite contiennent un plus grand nombre de groupes carboxyliques et phénoliques.

Études expérimentales

1. Étude en pot

25 Étude de l'effet de l'application d'un complexe hétéromoléculaire humate-citrate de fer sur des plants de concombre (variété sensible Anico) cultivés dans un sol basique ($\text{pH} = 8,04$) et calcaire ($\% \text{CO}_3 = 23\%$).

30 Dans cette étude, réalisée en pots, on a comparé l'effet du chélate de synthèse de référence pour la correction de la chlorose ferrique (Fe-EDDHA isomère ortho-ortho), avec l'effet du complexe hétéromoléculaire Humate-citrate de Fe préparé selon l'exemple 1 ; en ce qui concerne la capacité de ces composés à accroître l'absorption de fer dans les plants de concombre (v anico) sensibles à la chlorose ferrique.

35 Les résultats obtenus après 30 jours de culture sont présentés sur la figure suivante, où le chélate Fe-EDDHA isomère ortho-ortho est dénommé (o,o) et le complexe hétéromoléculaire (H-Cit). Les doses de Fe appliquées ont été de : 4 ppm (o,o), et 4 et 8 ppm (H-Cit).

Comme on peut le constater sur la figure 1, tous les traitements ont entraîné un accroissement de 50% approximativement dans le contenu foliaire en Fe, et il n'existe pas de différences significatives entre le traitement (0,0) et le complexe hétéromoléculaire H-Cit objet de l'invention.

5 2. Étude en champ

Dans cette étude, on a examiné l'effet du complexe hétéromoléculaire humate-citrate de Fe sur des arbres à nectarine cultivés dans un sol basique et calcaire. Cet effet a été comparé avec l'effet d'un chélate de référence Fe EDDHA. Cet essai a été réalisé dans un champ à haut pouvoir chlorosant dans
10 lequel on n'observe pas de réponse claire au chélate de Fe standard (Fe-EDDHA).

Les résultats obtenus sont recueillis dans les tableaux suivants.

En ce qui concerne le degré de la chlorose évalué par la couleur verte des feuilles, on observe que les valeurs les plus élevées correspondent au
15 traitement avec le complexe hétéromoléculaire humate-citrate de Fe objet de l'invention et préparé selon l'exemple 1 (Tableau 1).

Tableau 1. Évaluation de la couleur verte des feuilles

Traitement	Couleur verte (1-10) 62 jours post-traitement	Couleur verte (1-10) 85 jours post-traitement
Contrôle non traité	4,9	5,4
Humate-citrate Fe d1	5,7	6,4
Humate-citrate Fe d1x2	5,9	6,6
FeEDDHA d1	5,3	5,9

D1 : 5 g de Fe par arbre.

Dans le tableau 2 sont recueillis les résultats relatifs à la récolte
20 obtenue :

Tableau 2. Données de récolte (kg/arbre)

Traitement	Récolte 21 jours après le traitement	Augmentation de la production commerciale par rapport au contrôle
Contrôle non traité	3,8	-
Humate-citrate Fe d1	4,4	+ 52,6
Humate-citrate Fe d1x2	6,4	+ 121,1
FeEDDHA d1	5,8	+ 57,9

D1 : 5 g de Fe par arbre.

Comme on peut l'observer, les traitements avec le complexe hétéromoléculaire objet de l'invention ont entraîné des augmentations très significatives de la récolte et de la qualité du fruit.

REVENDECATIONS

1. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires caractérisés par le fait qu'ils consistent en des complexes de formule générale :
- 5 (molécule organique A)_n – (Métal)_x – (molécule organique B)_m
- Où la molécule organique A est un acide humique (ou plusieurs acides humiques) ou n'importe laquelle de ses fractions (acide humique gris ou brun) ; ou un système humique complet contenant des acides humiques (ou plusieurs systèmes humiques complets contenant des acides humiques ; la molécule
- 10 organique B est une molécule organique multidentée comme les hydroxyacides (citrique, oxalique, succinique ou malique...) ; acide phtalique, acide salicylique, dérivés de l'acide acétique, acide gluconique et dérivés, acides aminés et peptides, lignosulfonates, sucres, et amines organiques ; et le métal est n'importe quel métal dans n'importe lequel de ses états d'oxydation, comme
- 15 Fe, Cu, Mn, Zn, B, Se, Ca, Mg, Al et Co.
- Les valeurs de n, x et m sont fixées par le nombre de coordination du métal et le nombre de centres complexants (chélatants) des molécules A et B.
2. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la
- 20 revendication 1, dans laquelle la molécule B est choisie parmi celles qui forment des complexes avec le métal avec une constante de stabilité (log K) située entre 2 et 20.
3. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la
- 25 revendication 1, dans laquelle la molécule B est l'acide citrique et le métal est Fe (III).
4. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la
- 30 revendication 1, dans laquelle la molécule B est l'acide salicylique et le métal est Fe (III).
5. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la
- 35 revendication 1, dans laquelle la molécule B est l'éthylène diamine et le métal est Fe (III).

6. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la revendication 1-5, dans laquelle la molécule A est un acide humique extrait d'un ou plusieurs matériaux organiques d'origine sédimentaire (léonardite, lignite, ou tourbe) ou/et de compost de matériau végétal frais.
- 5
7. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la revendication 1-6, dans lesquels la molécule A est un acide humique qui est totalement ou partiellement sulfonaté.
- 10
8. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la revendication 1-6, dans lesquels la molécule A est un acide humique qui a été traité avec une amine lors d'une étape postérieure à la formation du complexe hétéronucléaire.
- 15
9. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la revendication 1-6, dans lesquels la molécule A est un acide humique oxydé.
10. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la revendication 1-6, dans lesquels la molécule A est un acide humique qui a été
- 20 traité avec des groupes acides et/ou phénoliques lors d'une étape postérieure à la formation du complexe hétéronucléaire.
11. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la revendication 1-6, dans laquelle la molécule A est un acide humique extrait d'un
- 25 ou plusieurs matériaux organiques d'origine sédimentaire (léonardite, lignite, ou tourbe) ou/et de compost de matériau végétal frais préalablement traités avec des méthodes d'hydrogénation et d'oxydation.
12. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la
- 30 revendication 1-6, dans laquelle la molécule A est un acide humique obtenu par synthèse chimique et/ou enzymatique à partir de précurseurs organiques.
13. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la revendication 1-12, dans laquelle la molécule A est un acide humique gris.

14. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la revendication 1-12, dans laquelle la molécule A est un acide humique brun.
- 5 15. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans les revendications 1-6, dans lesquels la molécule A est un acide humique qui a été traité avec des produits séquestrants de calcium lors d'une étape postérieure à la formation du complexe hétéronucléaire.
- 10 16. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans la revendication 15, dans lesquels les produits séquestrants de calcium sont des chélates de synthèse EDTA, NTA ou des molécules organiques ou inorganiques qui contiennent du phosphore.
- 15 17. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans des revendications antérieures, qui contiennent comme nutriments minéraux de l'azote, du potassium, du phosphore, du calcium, du magnésium et n'importe quel oligo-élément.
- 20 18. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans des revendications antérieures, qui contiennent comme composés biostimulants de la croissance et du métabolisme des plantes un ou plusieurs sucres, oligosaccharides, polysaccharides (chitosan), auxines (acide indolacétique et dérivés, indol, tryptophane), cytokinines (zéatine et dérivés, isopentyladénine et dérivés, isopentyladénosine et dérivés, adénosine, adénine, isopentyl-alcool,...),
25 gibbérellines, éthylène ou précurseurs de l'éthylène, polyamines, oxyde azotique ou précurseurs-donneurs d'oxyde azotique, nucléotiques cycliques ou composés avec la capacité d'accroître la concentration intracellulaire de nucléotides cycliques, acides aminés, brassinostéroïdes, salicylates, autres substances humiques, et/ou lignosulfonates.
- 30 19. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans des revendications antérieures, qui contiennent tryptophane (isomères D et/ou L) et/ou indol.
- 35 20. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans des

revendications antérieures, qui contiennent de l'oxyde azotique ou n'importe quel précurseur ou donneur de l'oxyde azotique.

5 21. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans des revendications antérieures, qui contiennent un ou plusieurs nutriments minéraux, un ou plusieurs composés biostimulants du système métabolique et immunitaire des animaux et des êtres humains et n'importe quel composé de synthèse ayant un effet sur la santé et la mise à profit de l'aliment.

10 22. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans des revendications antérieures, qui contiennent un ou plusieurs oligosaccharides tels que les fructo-oligosaccharides et les oligosaccharides mannanes.

15 23. Complexes (chélates) métalliques hétéromoléculaires décrits dans des revendications antérieures, qui peuvent être formulés solides (poudre, granulé, pastille) ou liquides.

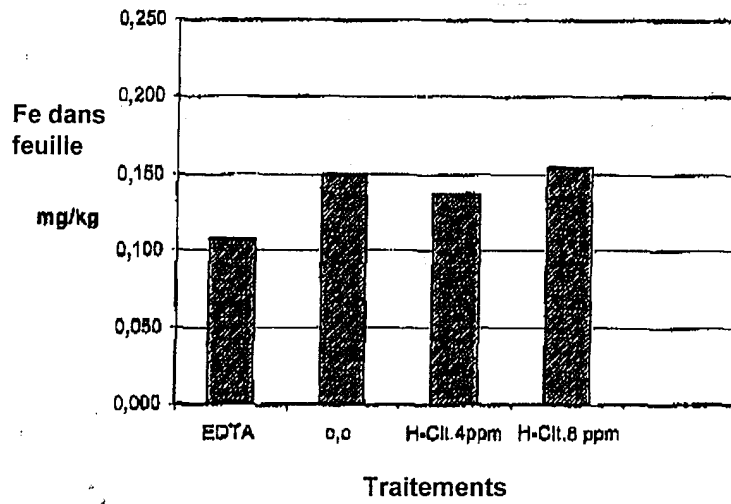


FIG. 1