

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 329 864**

21 Número de solicitud: 200801621

51 Int. Cl.:

**A01N 43/68** (2006.01)

**A01N 65/00** (2009.01)

**A01N 65/20** (2009.01)

**C09K 17/00** (2006.01)

**C09K 17/14** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **30.05.2008**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2009**

Fecha de la concesión: **10.05.2010**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **25.05.2010**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**25.05.2010**

73 Titular/es: **Universidad de Sevilla**  
**OTRI-Pabellón de Brasil**  
**Paseo de las Delicias, s/n**  
**41013 Sevilla, ES**

72 Inventor/es: **Parrado Rubio, Juan;**  
**García Martínez, Ana María;**  
**Tejada Moral, Manuel;**  
**Bautista Palomas, Juan Dionisio y**  
**Rodríguez Morgado, Bruno**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Producto orgánico potenciador de la persistencia de atrazina en suelo y bioestimulante edafológico.**

57 Resumen:

Producto orgánico potenciador de la persistencia de atrazina en suelo y bioestimulante edafológico.

La presente invención tiene por objeto un preparado líquido compuesto por una disolución a partes iguales de un extracto enzimático vegetal y un producto humectante a la que se añade atrazina en polvo hasta obtener una suspensión uniforme del 50% P/V. El producto final es un producto fitosanitario con mayor actividad herbicida y fertilizante ya que aumenta la persistencia de la atrazina e induce la fertilidad química y biológica del suelo.

ES 2 329 864 B2

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

## DESCRIPCIÓN

Producto orgánico potenciador de la persistencia de atrazina en suelo y bioestimulante edafológico.

5 **Objeto de la invención**

La presente invención tiene por objeto un preparado líquido compuesto por una disolución a partes iguales de un extracto enzimático vegetal y un producto humectante a la que se añade atrazina en polvo hasta obtener una suspensión uniforme del 50% P/V. El producto final es un producto fitosanitario con mayor actividad herbicida y fertilizante ya  
10 que aumenta la persistencia de la atrazina e induce la fertilidad química y biológica del suelo.

**Estado de la técnica**

La atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,2,3-triazina) (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>) es ampliamente utilizada en maíz  
15 (*Zea mays*, L.), sorgo (*Sorghum bicolor*, L.) y caña de azúcar (*Saccharum officinarum*, L.) para el control de diferentes especies de vegetales normalmente conocidos como malas hierbas.

Por término medio, la vida media de la atrazina en suelo está comprendida entre 15 y 100 días después de su aplicación, dependiendo siempre de las condiciones físico-químicas del suelo al cual se aplica (Protzman, R.S., Lee, P.H., Ong, S.K., Moorman, T.B. 1999. Treatment of formulated atrazine restate by *agrobacterium radiobacter* strain J14A in a sequencing batch biofilm reactor. Water Research 33, 1399-1404.). Por ello, la rápida degradación de este herbicida puede conducir a fallos en el control de malas hierbas como se conoce para atrazina y su familia química (herbicidas Triazidas). (Krutz J.L., Zablutowick, R.M., Reddy, K.N. Koger, C.H., Weaver M.A. Enhance degradation of atrazine under field conditions correlates with a loss of weed control in the glashouse. Pest Management Science  
20 63:23-31 (2007).

Este fenómeno de la degradación acelerada de los pesticidas es un fenómeno muy usual y se da en tanto en herbicidas, insecticidas, funguicidas en suelos. Un suelo tratado con un pesticida puede mostrar una acelerada biodegradación y así tendrá tiempos más cortos de capacidad funcional pudiendo conducir a un fallo en su acción.  
30

Por ello, en los últimos años se vienen estudiando diversas formas para que la persistencia de dicho herbicida aumente en el suelo y por tanto pueda existir un mayor control sobre dichas malas hierbas. Así, una de las formas de hacerlo es la de proceder a su encapsulación en matrices inertes de las cuales se van liberando lentamente, (United States Patent, Paten Number 5,565,407. M Southard. "Biologically activa agente encapsulated in biodegradable starch/polymer matrices").  
35

De la misma forma, existen otras patentes en las que revelan composiciones sinérgicas de distintos herbicidas, entre ellos la atrazina, que hacen aumentar su actividad en el medio (United States Patent, Patent Number 5219825 "Synergistic herbicidal compositions comprising herbicides which generate toxic oxygen radicals and chelating agents which inhibit their detoxification").  
40

Sin embargo, existe un importante problema, y es que dicho herbicida puede inducir a problemas en la fertilidad química de los suelos, ya que dicho herbicida actúa de forma negativa en la actividad microbiana del suelo (Wenk, M. Bourgeois, M., Allen, J., Stucki, G. 1997. Effects of atrazine-mineralizing microorganisms on weed growth in atrazine-treated soils, Journal of Agricultural Food Chemistry 45, 4474-4480.; Perucci, P., Dumontet, S., Bufo, S.A., Mazzatur, A., Cassucci, C. 2000. Effects of organic amendment and herbicide treatment on soil microbial biomass. Biology and Fertility of Soil 32, 17-23.; Moreno, J.L.; Aliaga, A., Navarro, S., Hernández, T., García, C. 2007. Effects of atrazine on microbial activity in semiarid soil. Applied Soil Ecology, 35, 120-127.).  
45

Para aumentar la persistencia de los pesticidas que sufren esta acelerada biodegradación y por tanto permitir su actividad en el control de las plagas, usualmente se ha utilizado conjuntamente con otros productos químicos, estos compuestos se denominan "extensores" por que extienden la vida media de los pesticidas, su mecanismo de actuación es inhibir las comunidades microbianas del suelo, un ejemplo es el Fonofos y ditioelato (Rudyanski WJ Fawcett RS McAllister RS. Effect of prior pesticide use on thiocarbamate herbicide persistence and giant foxtail (*Setaria faberi*) control. Weed Sci.35, 68-74 (1987).  
50  
55

El problema de estos compuestos es que inducen una pérdida de fertilidad en suelos al eliminar la microbiota autóctona.

Por ello, sería muy interesante la creación de un producto que no solo aumentara la persistencia en el suelo de dicha atrazina, sino que además no solo no ejerza ningún efecto negativo sobre la actividad biológica del suelo, sino que actuase como estimulante de dicha biomasa microbiana. Este aspecto sería doblemente positivo, ya que por una parte actuaría controlando el crecimiento de las malas hierbas y por otro lado, como un agente que estimula el crecimiento y desarrollo microbiológico del suelo, lo cual repercutirá positivamente en el desarrollo de los cultivos.  
60  
65

**Descripción de la invención**

5 El herbicida atrazina (6-cloro-N-etilo-N-isopropilo-1,3,5-triazina-2,4-diamina) es uno de los herbicidas más ampliamente usados aplicado al suelo para controlar las hierbas principalmente en monocultivos agroindustriales como maíz, sorgo, caña de azúcar, etc.

El cultivo del maíz es particularmente dependiente de la utilización del herbicida atrazina, un conocido disruptor endocrino utilizándose dosis entre 2-3 litros por hectárea.

10 Por otra parte el maíz requiere grandes cantidades de nitrógeno químico como fertilizante, las tasas medias de aplicación de nitratos en las tierras de cultivo estadounidenses oscila entre los 120 y los 550 Kg de N por hectárea.

15 La producción de maíz conduce a una erosión del suelo mayor que la producida por cualquier otro cultivo, así en EEUU, los granjeros han abandonado la rotación de cultivos para plantar maíz y soja exclusivamente, incrementando de esta forma el promedio de erosión del suelo, de 2,7 toneladas anuales por acre a 19,7 toneladas. La falta de rotación de cultivos también aumentó la vulnerabilidad a las plagas, por ende necesitando una mayor incorporación de pesticidas que otros cultivos (en EEUU, alrededor del 41% de los herbicidas y el 17% de los insecticidas son aplicados al maíz- (Pimentel y Lehman 1993)).

20 Uno de los procesos que sufren los pesticidas es el de la estimulación de la velocidad de su degradación, fenómeno muy evidente después de la primera aplicación, este fenómeno ha sido constatado en la atrazina en diferentes países como Argentina, Bélgica, Canadá, Francia y los Estados Unidos.

25 Esto indica que la aplicación de atrazina a suelos agrícolas induce la generación de microorganismos los cuales degradan rápidamente al herbicida conduciendo a una pérdida del control de las malezas. Una de los mecanismos utilizados para evitar estos fenómenos es que la rotación de cultivos pueda servir para hacer más lento los procesos de degradación de la atrazina, pero se ha demostrado que no es efectivo y los suelos rápidamente desarrollan el potencial para la mineralización de atrazina.

30 Este fenómeno es de naturaleza biológica así numerosas especies bacterianas son capaces de metabolizar y mineralizar la atrazina utilizándola como fuente de nitrógeno.

35 La degradación rápida de atrazina es pues un proceso no deseado, ya que implica un incremento en el tamaño de la dosis a utilizar así como una mayor frecuencia en su aplicación.

La presente invención evita los problemas anteriormente citados de pérdida de actividad de la atrazina y del incremento en necesidades nutritivas y de estimulación de crecimiento de los cultivos a los cuales se le aplica el herbicida.

40 Conociendo las bases de la desaparición de la atrazina, que es el uso de ésta como fuente de nitrógeno por parte de los microorganismos del suelo, se ha diseñado un nuevo producto con dos componentes, que es el objeto de esta patente:

a) Atrazina que va a ejercer una acción herbicida.

45 b) Extractos enzimáticos vegetales (EEV) solubles compuestos por proteínas en forma de péptidos y aminoácidos libres, produce dos efectos uno de inhibición de la degradación de atrazina y otro fertilizante/bioestimulante edafológico. (estimula el crecimiento, la floración, el enraizamiento,...) y también fertilizante (provee de nutrientes orgánicos a las plantas).

50 Para la generación de los EEV, se utilizan como materia prima sustratos vegetales insolubles y como característica común, todos tienen un alto contenido en nitrógeno proteico y una alta susceptibilidad a ser hidrolizado debido a la desnaturalización de las proteínas producido en los procesos agroindustriales de los cuales proceden. Los sustratos utilizados en este proceso serán de origen vegetal y con altos contenidos proteicos como residuos de la industria de la algarroba, industria del bioalcohol, (con diferentes orígenes como maíz, sorgo, trigo, o cebada), industria aceitera (harinas desengrasadas de girasol, colza, etc) industria vitivinícola (orujos de uva) etc. Su composición final dependerá del residuo agroindustrial de partida.

60 A continuación se describen dos tipos de EEV utilizados en la preparación del producto sinérgico con actividad potenciadora de la persistencia de atrazina en suelo:

A) Extracto enzimático de los condensados solubles de los granos de destilería (EE-CSGD).

B) Extracto enzimático del germen de la algarroba (EE-GA).

65 La composición química de ambos productos es mostrada en la Tabla 1, la principal diferencia radica en el contenido en proteínas siendo muy superior en el caso de EE-GA.

# ES 2 329 864 B2

TABLA 1

*Composición química de los extractos enzimáticos vegetales procedentes de los condensados solubles de los granos de destilería (EE-CSGD) y del germen de algarroba (EE-GA)*

5

	<b>Porcentaje Peso/Peso</b>	<b>EE-CSGD</b>	<b>EE-GA</b>
10	<b>Proteína</b>	22,3	64,2
	<b>Grasa</b>	5,8	4,0
15	<b>Cenizas</b>	10,7	10,5

20 Los dos productos físicamente son líquidos de color oscuro teniendo las proteínas hidrolizadas y totalmente solubles tanto en agua y en mezclas oleosas debido a la capacidad emulgente de los péptidos.

El producto final se obtiene de la siguiente manera:

25 Una parte del Extracto Enzimático Vegetal (EEV), se mezcla con otra parte igual de un producto humectante, una sustancia que abate la tensión superficial del agua que favorece el mojado, la penetración y retención de humedad. Cualquier humectante presente en el mercado es válido, por ejemplo, Nonilfenol Polietilglicol eter 20%.

La disolución EEV/Humectante es utilizada como agente para formar la suspensión de atrazina, así se pueden conseguir suspensiones de atrazina hasta del 50% peso/volumen.

30 Para proceder a la fabricación de la suspensión, la atrazina en polvo es añadida a la mezcla anterior, convirtiéndose en una suspensión pastosa, siendo este el producto final.

35 Otra forma de conseguir un producto activo con mayor persistencia de atrazina y con actividad bioestimulante/biofertilizante es proceder a la mezcla de cualquier producto comercial que tenga como base atrazina desde el 5 hasta el 60% peso/volumen, preferentemente 50% y mezclados a partes iguales con un EEV.

40 El producto final será una mezcla de atrazina con extractos enzimáticos vegetales (EEV), que son productos complejos ricos en proteínas hidrolizadas en forma de péptidos y aminoácidos libres y otros fitonutrientes (oligoelementos, carbohidratos, fitohormonas), totalmente soluble en agua y de alta absorción con capacidad fertilizantes y estimulantes de la germinación, el enraizamiento, el crecimiento, la floración, el cuajado y la maduración de plantas y sus frutos.

Por lo tanto, el producto final se puede utilizar tanto como agente herbicida como bioestimulante para la creación de suelo fértil, por aplicación foliar o mediante fertirriego.

## 45 Descripción de las figuras

Figura 1. Evolución del contenido en atrazina en suelos durante 30 días.

- 50
- A. Suelo estéril con atrazina al 50% en humectante dosis de 100 mg/kg suelo.
  - B. Suelo con atrazina al 50% en humectante
  - C. Suelo con atrazina+EE-GA (50% de Atrazina)

## 55 Modo de realización de la invención

Para ilustrar lo descrito en la presente invención se describen los siguientes ejemplos, pero en ningún caso deben considerarse como limitantes del mismo.

60 A una disolución de un estimulante vegetal procedente de la harina de algarroba con un humectante en una proporción 1/1, se le añade atrazina en polvo de cualquier proveedor comercial hasta obtener una suspensión uniforme del 50%. La atrazina al 50% con el extracto vegetal procedente del germen de algarroba se denominará Atrazina-EE-GA50. Es un producto de color marrón claro denso y soluble en agua.

65 Para observar tanto el fenómeno de la persistencia como el de la inducción de fertilidad se hace un experimento a un suelo control sin experiencia previas de adición de herbicidas (ver figura 1): al suelo control se le añade la atrazina en dos formas, como atrazina sola y atrazina con extracto vegetal (Atrazina-EE-GA50). La dosis utilizada es de

## ES 2 329 864 B2

100 mg por kilogramo de suelo. Para comprobar si la degradación es biótica se procedió a incluir un suelo estéril con atrazina en el estudio, para comprobar la influencia de los microorganismos.

5 Los resultados son evidentes ya que como se observa en la figura, en los suelos estériles no se observa degradación de atrazina por procesos físico-químicos y esta no desaparece siendo estable. En el suelo con atrazina sin esterilidad, se observa una brusca desaparición de atrazina, habiendo perdido más del 50% a los 30 días de su aporte al suelo.

10 Este proceso es totalmente prevenido con el aporte conjunto del extracto enzimático de germen de algarroba, el cual por otra parte induce un gran actividad metabólica en suelos un indicador de inducción de fertilidad como se observa en la Tabla 2.

TABLA 2

15 *Evaluación de la actividad microbiana evaluando la actividad microbiana: Actividad deshidrogenasa (Unidades en gramos de suelo)*

20

Tiempo días	0	10	30
Control esteril	1.47	0.71	1,79
Suelo + Atrazina	1,26	0,64	1,79
25 Suelo + Atrazina-EE-GA50	2,14	31,20	3,25

30

35

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

5 1. Producto orgánico potenciador de la persistencia de atrazina en suelo y bioestimulante edafológico, **caracterizado** porque se obtiene al añadir atrazina en polvo a una mezcla de un extracto enzimático vegetal con otra parte igual de un producto humectante comercial pudiendo la concentración de atrazina variar desde el 5 hasta el 60% peso/volumen.

10 2. Producto orgánico potenciador de la persistencia de atrazina en suelo y bioestimulante edafológico según reivindicación 1, **caracterizado** por una concentración de atrazina en la mezcla del 50%, preferentemente.

15 3. Producto orgánico potenciador de la persistencia de atrazina en suelo y bioestimulante edafológico según reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** por su aplicación foliar o mediante fertirriego.

20 4. Producto orgánico potenciador de la persistencia de atrazina en suelo y bioestimulante edafológico según reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** por su uso doble como agente herbicida y bioestimulante para la creación de suelo fértil.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

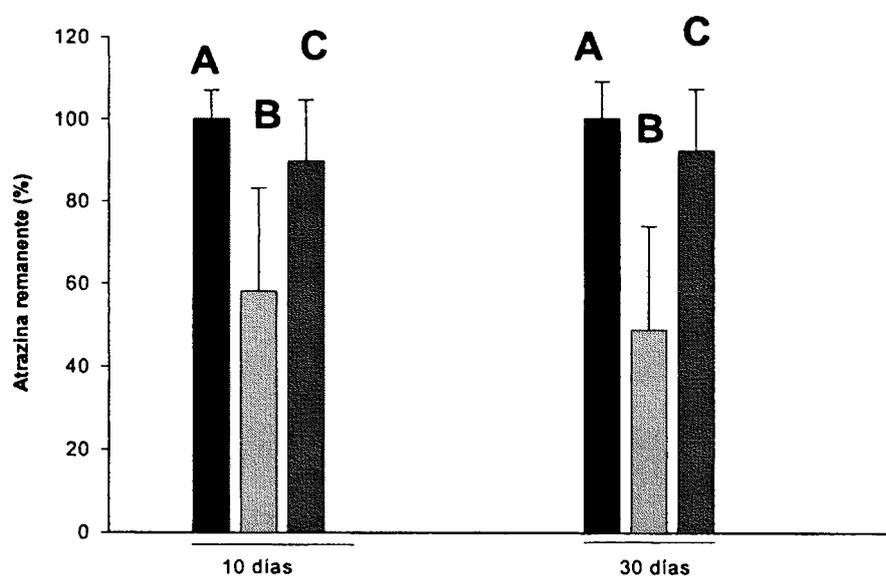


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 329 864

② Nº de solicitud: 200801621

③ Fecha de presentación de la solicitud: 30.05.2008

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2023133 B3 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 01.01.1992, todo el documento.	1-4
A	ES 2131312 T3 (ZENECA LIMITED) 16.07.1999, todo el documento.	1-4
A	MORENO J.L. et al. Effects of atrazine on microbial activity in semiarid soil. Applied Soil Ecology, 2007, vol.35: 120-127.	1-4

#### 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

10.11.2009

Examinador

A. Amaro Roldán

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**A01N 43/68** (2006.01)

**A01N 65/00** (2009.01)

**A01N 65/20** (2009.01)

**C09K 17/00** (2006.01)

**C09K 17/14** (2006.01)

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

A01N, C09K

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, EMBASE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.11.2009

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-4	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-4	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

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

**Base de la Opinión:**

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

**1. Documentos considerados:**

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2023133 B3	01.01.1992
D02	ES 2131312 T3	16.07.1999
D03	MORENO J.L. et al. Applied Soil Ecology, vol.35: 120-127.	2007

Observaciones sobre documentos:

La invención se refiere a la obtención y uso de un producto orgánico potenciador de la persistencia de atrazina en el suelo y bioestimulante edafológico, que se obtiene al añadir atrazina en polvo a una mezcla de un extracto enzimático vegetal con otra parte igual de un producto humectante comercial pudiendo variar la concentración de atrazina entre 5 a 60% peso/volumen (reiv.1), preferentemente 50% (reiv.2); y pudiendo ser su aplicación foliar o mediante fertirriego (reiv.3). Su uso puede ser doble, como herbicida y bioestimulante para la creación de suelo fértil (reiv.4).

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

Los documentos citados solo muestran el estado general de la técnica y no se consideran de particular relevancia, ya que para una persona experta en la materia, no sería obvio aplicar las características de los documentos citados y llegar a la invención tal y como se menciona en las reivindicaciones 1-4. Por lo tanto, el objeto de la presente solicitud cumple los requisitos de novedad y de actividad inventiva de acuerdo con los Artículos 6-8 de la Ley de Patentes 11/1986.