

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 699**

51 Int. Cl.:

A01N 37/36	(2006.01)
A01N 59/06	(2006.01)
A01N 25/02	(2006.01)
A01N 25/12	(2006.01)
A01N 59/16	(2006.01)
C05D 9/02	(2006.01)
A01P 21/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2013 PCT/PL2013/000131**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15016724**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2013 E 13789396 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3027017**

54 Título: **Formulación que contiene titanio, método de preparación de una formulación que contiene titanio y uso de la formulación que contiene titanio en el cultivo de plantas**

30 Prioridad:

29.07.2013 PL 40489413

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2021

73 Titular/es:

**INTERMAG SP. Z O.O (100.0%)
Al. 1000 Lecia 15G
32-300 Olkusz, PL**

72 Inventor/es:

**KARDASZ, HUBERT;
CZAJA, TADEUSZ y
WEGLARZ, ADAM**

74 Agente/Representante:

DE PABLOS RIBA, Juan Ramón

ES 2 804 699 T3

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

DESCRIPCIÓN

Formulación que contiene titanio, método de preparación de una formulación que contiene titanio y uso de la formulación que contiene titanio en el cultivo de plantas

5

La invención se refiere a una formulación que contiene titanio, a un método de preparación de una formulación que contiene titanio, así como al uso de la formulación que contiene titanio en el cultivo de plantas, particularmente en agricultura y horticultura.

10

El titanio desempeña un papel importante en la estimulación del crecimiento y del desarrollo de las plantas. Tal y como describió I. Pais en su publicación "*The Biological Importance of Titanium*" J. Plant Nutr. 6:3-133, 1983, el titanio acelera los procesos bioquímicos, la fotosíntesis y la respiración de las plantas, así como también aumenta su rendimiento en un 10-20% mientras limita el desarrollo de ciertas enfermedades que causan los hongos. La forma que más se prefiere para el uso de titanio en agricultura y horticultura es un complejo de titanio con ácido ascórbico y ácido cítrico, ya que los compuestos complejos resultantes son bien solubles en agua, se absorben rápidamente y no son tóxicos para las plantas.

20

De la descripción de la patente polaca con número de publicación PL 172871 B1, se conoce un fertilizante líquido que contiene titanio y sales de microelementos que forman un complejo con ácido ascórbico y ácido cítrico. El contenido de los microelementos asciende en % en peso a: titanio 0,05-0,25, la suma de magnesio, molibdeno, zinc, hierro 0,2-0,4, y boro 0,1-0,9. El ácido ascórbico y el ácido cítrico se introducen en una relación de 1: (0,02-1).

25

De la solicitud de patente polaca con número de publicación PL 391564 A1, también se conoce la manera de preparar un fertilizante que contiene titanio, mediante la reacción de una solución acuosa de ácido ascórbico con un carbonato de metal alcalino y complejando el titanio de la solución acuosa de las sales de titanio. Consiste en añadir una solución de sulfato de titanilo dentro de la solución acuosa de ascorbato de sodio y/o potasio que tiene un pH por encima de 9, después de introducir el conservante en forma de nitrito de sodio, y realizar el proceso de complejación del titanio hasta que se estabilice el pH en un nivel de 5,5-6. Después, utilizando una complejación adicional de titanio y sales minerales contenidas en el agua se realiza a través del ácido cítrico, y el pH del producto formulado se reduce a un nivel de 4,7-5,0. La invención también se refiere a un agente fertilizante, caracterizado en que contiene de 5-10 g/l de titanio en forma de los siguientes complejos: ascorbato de titanio y citrato de titanio, preferiblemente en una relación de 85:15, y cerca de un 0,4% de adición de nitrito de sodio. Además, la presente invención incluye el uso del producto a modo de un fertilizante, para que se use para la pulverización de cultivos, en particular de pepinos, tomates y berenjenas en el período previo a su floración y durante su floración. El agente fertilizante se administra en forma de una solución funcional, en una dosis de 0,2 l/ha para verduras, tales como tomates y pepinos, cada 14 días desde el momento del enraizamiento de las plántulas, y para los cereales se realiza en tres fases de crecimiento: macollamiento, encañado y espigado. Además, el

30

35

40

45

agente es adecuado para su uso en la mezcla con otros fertilizantes multicomponentes, en una cantidad de 0,01-0,4% en el caso de fertilizantes líquidos y de 0,01-0,05 en el caso de los fertilizantes cristalinos.

5 Por otra parte, de la especificación de patente con número de publicación PL 163688 B1, se conoce el proceso de preparación de la formulación de titanio, el cual consiste en la preparación de complejos de sal de titanio con ácido ascórbico, donde el material de partida que contiene ácido ascórbico se introduce en el agua a 20°C, tras lo cual la solución resultante se separa del entorno preferiblemente añadiendo una cantidad
10 pequeña de carbonato de sodio. A la solución tan conservada, se le añade la solución acuosa de sales de titanio, preferiblemente de sulfato de titanilo, y después una pequeña cantidad de un fuerte agente reductor, preferiblemente en forma de una solución de tricloruro de titanio, y la mezcla se agita durante 30 minutos. La solución resultante se somete a la neutralización primero con una solución de hidróxido de
15 sodio, y en la etapa final con una solución de carbonato de sodio mientras se mantiene el pH de la solución a un nivel estable de aproximadamente 3.

Los compuestos de sodio utilizados en las soluciones conocidas para neutralizar el ambiente ácido, tales como el carbonato de sodio, el hidróxido de sodio o las mezclas
20 de estos, forman sulfato de sodio, que reacciona con el grupo de sulfatos derivados del sulfato de titanilo y del ácido sulfúrico que estabilizan la solución de sulfato de titanilo contra la hidrólisis. Este compuesto (Na_2SO_4), caracterizado por su baja solubilidad, especialmente a temperaturas cercanas a los cero grados centígrados, dificulta el almacenamiento del producto a estas temperaturas, en particular a temperaturas inferiores
25 a 0°C. El problema mencionado anteriormente aumenta con el aumento del contenido de titanio en el producto, que es el resultado de utilizar en la producción de formulaciones conocidas cantidades mayores de un portador de titanio en forma de sulfato de titanilo, que a su vez aumenta la cantidad de sulfato de sodio en el producto. Una desventaja adicional consiste en el hecho de que al aumentar el
30 contenido de titanio, el contenido de sulfato de sodio en el producto imposibilita que se pueda introducir en las formulaciones conocidas de titanionutrientes vegetales adicionales, los cuales son beneficiosos para las plantas, debido al alto grado de saturación de la solución.

35 Sorprendentemente, se descubrió que se pueden evitar los problemas relacionados con el almacenamiento a baja temperatura de la formulación de titanio con un contenido relativamente alto de titanio y, al mismo tiempo, se puede obtener un producto de titanio estable que es fácil de mezclar con otras formulaciones que se utilizan en los cultivos y en los fertilizantes, si los compuestos de sodio, que se utilizan
40 en los métodos conocidos para neutralizar el ambiente ácido durante la complejación del titanio a partir de sulfato de titanilo con ácido ascórbico y ácido cítrico, se sustituyen por otros compuestos de metal, preferiblemente por sustancias que sean nutrientes vegetales.

45 Se descubrieron resultados sorprendentemente ventajosos utilizando hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH}_2)$) en la presente invención para neutralizar el ambiente ácido durante la complejación del titanio con una mezcla de ácido ascórbico y ácido cítrico,

ya que esto permitía eliminar por completo el sodio de la formulación de titanio, a la vez que permitía introducir magnesio, el cual es un nutriente necesario para el crecimiento de las plantas, y el componente principal de la clorofila, el pigmento verde de las plantas necesario en el proceso de la fotosíntesis y en la activación de muchas encimas.

En esta solución, 1 mol de magnesio (24g) introducido se une a un grupo de sulfatos (SO_4)⁻² en el sulfato de magnesio (MgSO_4), mientras que de conformidad con las soluciones conocidas, la neutralización de un mol del grupo de sulfatos en el sulfato de sodio (Na_2SO_4) requiere la introducción de dos moles de sodio, esto es, 46 g.

Resultó ser que el uso de magnesio en forma de hidróxido permitió de forma inesperada la obtención de un producto muy estable, tanto a bajas como a altas temperaturas. Tal y como muestran los resultados de las pruebas físicas y químicas, la formulación de titanio obtenida de este modo es estable en el rango de -6 a + 45°C. Al mismo tiempo, la presencia de titanio y de magnesio en la composición favoreció el crecimiento de la planta.

La esencia de la invención consiste en que en el proceso conocido de la complejación del titanio con una mezcla de ácido ascórbico y de ácido cítrico, el hidróxido de magnesio se utiliza para neutralizar iones de sulfato libres, que al mismo tiempo es un portador de magnesio. Además, en el proceso de la complejación del titanio, el ácido acético se utiliza simultáneamente como un conservante ventajoso que también permite aumentar significativamente el contenido de magnesio en la formulación de titanio.

También resultó que la presencia de magnesio en forma de acetato de magnesio en la formulación de titanio de conformidad con la invención permite eliminar los agentes que evitan el desarrollo de hongos sobre la superficie del producto durante el almacenamiento, los cuales se utilizan en otros métodos, lo cual se puede atribuir a las propiedades fungicidas de los acetatos.

En particular, los objetivos se consiguen con una formulación que contiene titanio de conformidad con la reivindicación número 1, con un método de preparación de una formulación que contiene titanio de conformidad con la reivindicación número 6 y con el uso de la formulación que contiene titanio en el cultivo de plantas de conformidad con la reivindicación número 11. Las realizaciones preferidas son objeto de las reivindicaciones dependientes.

De conformidad con la invención, una formulación que contiene titanio, la cual contiene complejos de sales de titanio con ácido ascórbico y ácido cítrico, un agente conservante, sulfatos solubles en agua de metales que son absorbibles por las plantas, caracterizada en que consta del producto de la reacción de la complejación del titanio a partir de sulfato de titanilo con una mezcla de ácido ascórbico y ácido cítrico en un entorno acuoso alcalinizado con hidróxido de magnesio, en presencia simultánea de ácido acético, en la siguiente relación en masa: de magnesio (calculado como MgO) a titanio de 1:1 a 20:1; de ácido ascórbico a ácido cítrico de 5:1 a 3:5, preferiblemente de

2:1; de ácido ascórbico a titanio de 7:2 a 10:1, preferiblemente de 4:1 a 6:1; y de hidróxido de magnesio (calculado como MgO) a ácido acético (calculado como ácido acético 100%) de 8:1 a 3:5.

- 5 La formulación se caracteriza en que en su forma líquida tiene un pH de 2,5 a 5,5 y preferiblemente contiene entre 2 y 25 g de Ti/l y hasta 170 g de MgO/l. Por razones de rendimiento, es preferible que el contenido de titanio en la formulación líquida sea de 8,5 g de Ti/l, y que el de magnesio sea de 62-65 g de MgO/l.
- 10 La formulación en polvo, por su parte, la cual se obtiene secando la forma líquida, se caracteriza en que de titanio contiene hasta 65 g de Ti/kg y de magnesio contiene hasta 200 g de MgO/kg.

15 Un método de preparación de una formulación que contiene titanio, el cual comprende, como mínimo, de conformidad con la invención la producción de complejos de sales de titanio con ácido ascórbico y ácido cítrico como agentes complejantes de titanio en un entorno acuoso con el uso de sulfato de titanilo como la fuente de titanio, el uso de un agente alcalinizante de un ambiente ácido que resulta de la introducción de ácido ascórbico, ácido cítrico y sulfato de titanilo, el uso de un agente conservante, y opcionalmente el uso de un regulador de pH, y el envasado y/o

20 el secado de la solución de la formulación, caracterizado en que el hidróxido de magnesio se utiliza como el agente alcalinizante del ambiente ácido de la reacción de complejación del titanio, y el ácido acético se utiliza simultáneamente como un conservante que permite el aumento del contenido de magnesio en la formulación de titanio, donde, de conformidad con la invención, el ascorbato de titanio y el citrato de titanio se obtienen por la complejación de sulfato de titanilo en la suspensión acuosa que contiene hidróxido de magnesio, ácido ascórbico y ácido cítrico en una relación en masa de magnesio, calculado como MgO, a titanio (Ti) de 1:1 a 20:1, en presencia de ácido acético.

30 Para ello en la presente invención, tras la introducción de hidróxido de magnesio en el agua y obteniendo una suspensión homogénea, se introducen los ácidos carboxílicos, esto es, ácido ascórbico, ácido cítrico y ácido acético, en tal relación en masa que la relación de ácido ascórbico a ácido cítrico es de 5:1 a 3:5, preferiblemente de 2:1; la

35 relación de ácido ascórbico a titanio es de 7:2 a 10:1, preferiblemente entre 4:1 y 6:1; y la relación de hidróxido de magnesio (calculado como MgO) a la cantidad de ácido acético (calculado como ácido acético 100%) es de 8:1 a 3:5.

40 Tras la completa disolución de los ácidos carboxílicos en la suspensión y de su reacción parcial de hidróxido de magnesio, mientras se mantiene la temperatura preferiblemente en el rango de 50-60°C, se introduce una corriente lenta de una solución de sulfato de titanilo y la mezcla se agita hasta que se obtiene una solución marrón clara que tiene un pH de 2,5-5,5.

45 Como el sulfato de titanilo (TiOSO₄) contiene cantidades significativas (390-490 g/l) de ácido sulfúrico libre, que protege el sulfato de una posible hidrólisis (gracias a lo cual se crea el dióxido de titanio (TiO₂) con baja reactividad), se introducen los ácidos

carboxílicos en el ambiente de reacción que contiene hidróxido de magnesio antes de que se introduzca el sulfato de titanilo con el fin de evitar que se creen óxidos de titanio insolubles.

5 Después de que se complete la reacción y la disolución de los componentes que se han añadido, opcionalmente el pH final de la formulación de titanio líquida se regula añadiendo agentes, tales como el ácido cítrico y/o el ácido acético, la monoetanolamina, los hidróxidos y/o los carbonatos de metal, preferiblemente de potasio.

10 Es preferible utilizar monoetanolamina (colamina) para el ajuste del pH final porque tiene una propiedad adicional de almacenar los nutrientes y además tiene un efecto positivo al disminuir la tensión superficial tanto de la formulación de titanio producida, como de las denominadas "soluciones funcionales" preparadas basándose en éstas y
15 utilizadas para pulverizar plantas.

La formulación de titanio líquida resultante finalmente se dirige al proceso de envasado o de secado. El secado de la formulación líquida se realiza preferiblemente mediante el método de pulverización.

20 Se descubrió que el uso del hidróxido de magnesio en el proceso de conformidad con la presente invención es sorprendentemente ventajoso. Esto permitió la eliminación completa de los compuestos de sodio: hidróxido de sodio y/o carbonato de sodio, los cuales se utilizaron en las soluciones conocidas con el fin de unir los grupos de sulfato de ácido sulfúrico libre a los grupos de sulfato formados a partir del sulfato de titanilo durante la complejación del titanio con ácido ascórbico y ácido cítrico y, además, el
25 uso de hidróxido de magnesio permitió el control del pH del producto terminado.

30 El hidróxido de magnesio, utilizado en este proceso como el alcalinizante del ambiente de reacción de la complejación del titanio, así como un portador de magnesio, une el ácido sulfúrico libre contenido en la fuente de titanio proporcionada por la solución de sulfato de titanilo a los grupos de sulfato creados en el proceso de la complejación del titanio.

35 Ha resultado ser ventajoso el hecho de usar ácido acético para proteger el producto formado contra el desarrollo de hongos, así como para ajustar el pH de la formulación terminada. Al mismo tiempo, el uso de ácido acético como un agente conservante permitió introducir cantidades significativas de magnesio (hasta 170 g de MgO/l) en la formulación de titanio obtenida, como resultado de producir acetato de magnesio por
40 la reacción con hidróxido de magnesio.

La formulación de titanio líquida preparada con el método de conformidad con la invención, dependiendo de la cantidad utilizada de sulfato de titanilo, consta preferiblemente de entre 2 y 25 g de Ti/l y de hasta 170 g de MgO/l.

45 Por razones de rendimiento, es preferible cuando en el método de conformidad con la invención se utiliza sulfato de titanilo en una cantidad tal que el contenido de titanio

en la formulación final sea de 8,5 g de Ti/l, y el contenido de magnesio (calculado como MgO) sea de 62-65 g de MgO/l.

5 La formulación en polvo, por su parte, que se obtiene por el método de conformidad con la invención tras haber secado la forma líquida, tiene un contenido de titanio de hasta 65 g de Ti/kg y un contenido de magnesio de hasta 200 g de MgO/kg.

10 Tanto la formulación líquida como en polvo se pueden utilizar como un componente en la producción de fertilizantes u otros agroquímicos debido a su estabilidad y a su buena miscibilidad.

15 Se descubrió que utilizar la formulación de titanio de conformidad con la invención, tal y como se ha definido anteriormente, es inesperadamente beneficioso para el crecimiento de las plantas, donde la composición tanto del titanio como del magnesio están presentes simultáneamente.

20 Resultó que el uso de la formulación de titanio de conformidad con la invención en el cultivo de plantas, tras haber sido diluida previamente en agua, para la fertilización foliar de los cultivos proporciona unos efectos inesperadamente beneficiosos para la estimulación del crecimiento de la planta, lo que también es un objetivo de la presente invención.

25 De conformidad con la invención, el uso de la formulación que contiene titanio en el cultivo de plantas como un estimulador del crecimiento de plantas, cuya formulación contiene el producto de la reacción de complejación del titanio a partir de sulfato de titanilo con una mezcla de ácido ascórbico y ácido cítrico en un entorno acuoso alcalinizado con hidróxido de magnesio, en presencia simultánea de ácido acético, con las siguientes relaciones en masa: de magnesio (calculado como MgO) a titanio de 1:1 a 20:1; de ácido ascórbico a ácido cítrico de 5:1 a 3:5, preferiblemente de 2:1; de ácido ascórbico a titanio de 7:2 a 10:1, preferiblemente de 4:1 a 6:1; y de hidróxido de magnesio (calculado como MgO) a ácido acético (calculado como ácido acético 100%) de 8:1 a 3:5, consiste en que la formulación líquida, una vez que se ha diluido en agua, y la formulación en polvo, una vez que se ha disuelto en agua, se proporciona a las plantas en forma de tratamientos de pulverización foliar o de fertirrigación, en una dosis preferiblemente de 1,7 a 5,5 g de Ti/ha (esto es, una dosis de 0,2-0,6 l/ha, con el uso de una formulación líquida que contiene 8,5 g de Ti/l), donde el tratamiento se realiza en 2-4 dosis diarias, donde la primera se administra al comienzo de la vegetación de la planta y el resto cada 10-14 días.

40 Cuando se utiliza la formulación de conformidad con la invención, puede ser preferible añadir otros fertilizantes de microelementos o de macroelementos, o incluso mezclas de estos, así como productos fitosanitarios (plaguicidas) que hayan sido previamente diluidos a la solución de la formulación diluida, preparada para realizar la pulverización foliar de las plantas o la fertirrigación.

45 La invención garantiza la obtención de una formulación cuyo uso permite activar la intensidad de la fotosíntesis y la absorción de nutrientes por los cultivos, en particular

cereales y colza, que se administra tanto por las hojas como desde el suelo, tal y como confirman los numerosos años de pruebas que se han realizado sobre las parcelas experimentales.

5 Se consiguió un alto contenido de componentes que son ventajosos para las plantas en la formulación de conformidad con la invención gracias a la completa eliminación de carbonato de sodio y/o de hidróxido de sodio, los cuales se utilizaban en muchos métodos de técnicas anteriores para alcalinizar el entorno de la reacción de la complejación del titanio con ácido ascórbico y ácido cítrico, y también gracias a la
10 introducción del hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) que sustituye los compuestos de sodio a modo de un regulador del entorno de la reacción de la complejación del titanio, y que es al mismo tiempo un portador de magnesio, así como el que controla el pH final del producto obtenido, y finalmente al uso de las mezclas de ácidos orgánicos (carboxílicos): ácido cítrico, ácido ascórbico y ácido acético.

15 Se conoce que en los métodos existentes, los compuestos de sodio se utilizan para neutralizar el ambiente ácido con el fin de formar sulfato de sodio con grupos de sulfato, esto es, un compuesto (Na_2SO_4) con baja solubilidad en agua, en particular a bajas temperaturas, que dificulta el almacenamiento de la formulación de titanio a
20 temperaturas inferiores a $0^{\circ}C$. Además, el alto contenido de sulfato de sodio no permitía introducir otros nutrientes, en este caso magnesio, el cual es necesario para el crecimiento de la planta, debido al alto grado de saturación de la solución.

25 Es bien conocido que el magnesio, el principal componente de la clorofila, el pigmento verde de las plantas necesario para el proceso de la fotosíntesis y para la activación de muchas encimas, es responsable de la formación de clorofila y de la fotosíntesis de la planta, así como también es un activador de muchas encimas, mientras que el titanio desempeña un papel importante en la estimulación del crecimiento de la planta y de su desarrollo.

30 Sin embargo, se obtuvieron resultados inesperadamente favorables en cuanto a la estimulación del crecimiento de la planta mediante la presencia simultánea en la formulación de conformidad con la invención de una composición de titanio y de magnesio en las proporciones mutuas, tal y como se ha descrito anteriormente.

35 Todas las características mencionadas anteriormente de la formulación de conformidad con la invención dan como resultado el hecho de que la fertilización de las plantas en cultivos agrícolas y hortícolas, particularmente en forma foliar, con la formulación de titanio debidamente diluida permite aumentar las cosechas y mejorar
40 la calidad.

45 La formulación resultante tiene una gran estabilidad a temperaturas de almacenamiento altas y bajas, y al mismo tiempo presenta una buena miscibilidad con fertilizantes de macroelementos y de microelementos, así como con productos fitosanitarios. Estas propiedades crean un gran potencial para formar una serie de nuevas combinaciones de fertilizantes, ya sea en la forma líquida o en polvo, que son fácilmente solubles en agua.

Las soluciones diluidas de las mezclas de fertilizante con la formulación de titanio de conformidad con la invención presentan una gran estabilidad a lo largo del tiempo y un amplio rango de valores de pH.

5

La invención se explica en detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

10 Este ejemplo ilustra la preparación de la formulación de titanio líquida que contiene 8,5 g de Ti/l y 35 g de MgO/l.

Se vertieron 720 litros de agua a una temperatura de 20°C dentro de un reactor con tanque agitado, con la posibilidad de refrigeración, y después de arrancar el agitador se añadieron 52,0 kilogramos de hidróxido de magnesio en porciones. Tras obtener una suspensión homogénea, se añadieron 17,0 kg de ácido cítrico, y después de 30 minutos, se añadieron 46,0 kg de ácido ascórbico. Después de su disolución, se añadieron 170,0 kg de una solución de sulfato de titanilo que contiene 50,0 g de Ti/kg (contenido de Ti de 67 g/l) dentro de una corriente fina. De esta manera, se obtuvo la mezcla de reacción con un pH de 7,8 en forma de una suspensión de hidróxido de magnesio en una solución del complejo obtenido de titanio y de sulfato de magnesio. A la mezcla de reacción que se obtuvo de este modo, se añadió ácido acético al 80% en una cantidad de 9,5 litros a la corriente fina. La dosificación se realizó mientras se enfriaba la mezcla de reacción y manteniendo la temperatura a 55-60°C. Tras haber realizado el proceso durante 50 minutos y haber añadido hasta 1000 litros de agua, se obtuvo un producto en forma de una solución marrón oscuro y clara que tenía un pH final de 4,5. El pH final del producto se ajustó añadiendo 1,2 kg de ácido cítrico. Tras haber dejado enfriar y reposar la formulación de titanio obtenida, ésta se filtró y después se envasó.

30

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de la formulación de titanio líquida que contiene 17 g de Ti/l y 124 g de MgO g/l.

35

En un tanque (como el que se ha especificado en el Ejemplo 1), se disolvieron 71,0 kg de ácido cítrico y después 90,0 kg de ácido ascórbico en 320 litros de agua. Después de su disolución, se añadieron poco a poco 185,5 kg de hidróxido de magnesio en pequeñas porciones mientras se enfriaba, y después de haber obtenido una suspensión homogénea, se añadió muy lentamente una corriente fina de ácido acético al 80% en una cantidad de 320,0 litros de manera que no se superara la temperatura de 60°C. Tras agitar por 45 minutos, se añadieron 185,2 litros de la solución de sulfato de titanilo que contiene 92,3 g de Ti/l. Como en el caso de la dosificación del ácido acético, debido a la naturaleza altamente exotérmica del proceso, la adición del sulfato de titanilo se realizó despacio y en cantidades pequeñas, enfriando la mezcla de reacción a una temperatura de 55-60°C. El pH final se ajustó añadiendo ácido acético en una cantidad de 2,5 l.

40

45

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de la formulación de titanio en polvo con un contenido de un 5,5% de Ti y un 6,5% de MgO.

En un tanque (tal y como se ha especificado anteriormente) que contenía 800 litros de agua a una temperatura de 20°C, se disolvieron 46,0 kg de ácido ascórbico y 20,0 kg de ácido cítrico. A la solución de ácido carboxílico obtenida de este modo, se introdujeron 15,0 kg de hidróxido de magnesio en pequeñas porciones. Mientras se agitaba continuamente, una vez que se completó la reacción, se añadió el hidróxido de magnesio, y obteniendo una solución clara, se añadieron 94,0 l de una solución de sulfato de titanilo que contenía 92,0 g de Ti/l en una corriente fina. El proceso se realizó durante un período de 50 minutos, transcurrido lo cual se añadieron 20,0 kg de carbonato de titanio hasta obtener un pH de 4,5. Una vez que se obtuvo un pH estable y una solución clara, el proceso finalizó y la solución que contenía 8,5 g de Ti/l y 10,1 g de MgO/l se filtró y se sometió a un proceso de secado en un secador de lecho fluidizado. La formulación de titanio se obtuvo en forma de gránulos finos que contenían 5,5% de Ti y 6,5% de MgO (esto es, 55 g de Ti/kg y 65 g de MgO/kg).

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra el uso de la formulación de titanio en el cultivo de trigo y de colza.

Se realizaron experimentos confidenciales por parte de la *Agrochemistry and Plant Feeding Faculty* (Facultad de alimentación de la planta y de agroquímica, por su traducción en español) de la Universidad Eslovaca de Agricultura en Nitra en los siguientes años (temporadas): 2009/2010, 2010/2011 y 2011/2012 en parcelas experimentales localizadas en el pueblo de Bučany, en Eslovaquia.

Los experimentos se realizaron en la variedad de trigo de invierno Šarlota y la variedad de colza de invierno Chagall. Los experimentos consistieron en el uso de la formulación de titanio de conformidad con la invención que contenía 8,5 g de Ti/l y 62 g de MgO/l en parcelas de superficie de 20m² en cuatro ocasiones en 4 combinaciones diferentes. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando pulverización foliar con la dosis de la formulación de 0,2 l/ha en tres tratamientos:

- En el caso del trigo, el primer procedimiento se realizó en el estadio 29 en la escala BBCH (fin del macollamiento), el segundo procedimiento se realizó en el estadio 32 en la escala BBCH (encañado) y el tercer procedimiento se realizó en el estadio 55-59 en la escala BBCH (espigado).
- En el caso de la colza, el primer procedimiento se realizó en el estadio 50-53 en la escala BBCH (botón verde), el segundo procedimiento se realizó en el estadio 59 en la escala BBCH (botón amarillo) y el tercer procedimiento se realizó en el estadio 66-67 en la escala BBCH (floración).

Los experimentos que se realizaron durante tres temporadas demostraron:

- un aumento en el rendimiento del trigo en un promedio del 8%-15%;
- un aumento en el rendimiento de la colza en un promedio del 13%-24%.

- 5 Los experimentos confirmaron que es ventajoso para las plantas utilizar en el crecimiento de los cultivos la formulación diluida en agua de conformidad con la invención en forma de pulverización foliar, en una dosis de al menos 1,7 de Ti/ha (esto es, en la dosis de 0,2 l/ha con el uso de una formulación líquida que contiene 8,5 de Ti g/l) en 3 pulverizaciones, la primera de las cuales se realiza al principio de la
- 10 vegetación de la planta (el estadio del “fin del macollamiento” para el trigo y el estadio del “botón verde” para la colza) y las siguientes en intervalos de 10-14 días (hasta el estadio del “espigado” para el trigo y hasta el estadio de la “floración” para la colza).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una formulación que contiene titanio, la cual contiene complejos de sales de titanio con ácido ascórbico y ácido cítrico, un agente conservante y sulfatos de metales solubles en agua que son absorbibles por las plantas, **caracterizada en que** consta del producto de la reacción de complejación del titanio a partir de sulfato de titanilo con una mezcla de ácido ascórbico y ácido cítrico en un entorno acuoso alcalinizado con hidróxido de magnesio en presencia simultánea de ácido acético, en una relación en masa de magnesio, calculado como MgO, a titanio de 1:1 a 20:1; de ácido ascórbico a ácido cítrico de 5:1 a 3:5, preferiblemente de 2:1; de ácido ascórbico a titanio de 7:2 a 10:1, preferiblemente de 4:1 a 6:1; y de hidróxido de magnesio, calculado como MgO, a ácido acético, calculado como ácido acético 100%, de 8:1 a 3:5.
- 15 2. La formulación que contiene titanio según la reivindicación número 1, **caracterizada en que** en su forma líquida tiene un pH de 2,5 a 5,5.
- 20 3. La formulación que contiene titanio según la reivindicación número 1, **caracterizada en que** la forma líquida contiene entre 2 y 25 g de Ti/l y de magnesio en una cantidad de hasta 170 g de MgO/l.
- 25 4. La formulación que contiene titanio según la reivindicación número 1, **caracterizada en que** la forma líquida contiene 8,5 g de Ti/l y de magnesio en una cantidad de 62-65 g de MgO/l.
- 30 5. La formulación que contiene titanio según la reivindicación número 1, **caracterizada en que** la forma en polvo contiene hasta 65 g de Ti/kg y de magnesio en una cantidad de hasta 200 g de MgO/kg.
- 35 6. Un método de preparación de una formulación que contiene titanio y que comprende, como mínimo, la producción de complejos de sales de titanio con ácido ascórbico y ácido cítrico como agentes complejantes de titanio en un entorno acuoso con el uso de sulfato de titanilo como la fuente de titanio, el uso de un agente alcalinizante en un ambiente ácido de la reacción de complejación del titanio, el uso de un agente conservante, opcionalmente el uso de un regulador de pH, y el envasado y/o el secado de la solución de la formulación, **caracterizado en que** el hidróxido de magnesio se utiliza como el agente alcalinizante del ambiente ácido de la reacción de complejación del titanio, y el ácido acético se utiliza simultáneamente como un conservante que aumenta el contenido de magnesio en la formulación, donde los compuestos de titanio complejos con ácido ascórbico y ácido cítrico se obtienen mediante la complejación del sulfato de titanilo en una suspensión acuosa que contiene hidróxido de magnesio, ácido ascórbico y ácido cítrico, en presencia simultánea de ácido acético, en una relación en masa de magnesio, calculado como MgO, a titanio de 1:1 a 20:1; de ácido ascórbico a ácido cítrico de 5:1 a 3:5, y preferiblemente de 2:1; de ácido ascórbico a titanio de 7:2 a 10:1,
- 45

preferiblemente de 4:1 a 6:1; y de hidróxido de magnesio, calculado como MgO, a ácido acético, calculado como ácido acético 100%, de 8:1 a 3:5.

- 5 7. El método según la reivindicación número 6, **caracterizado en que** los siguientes ácidos: ácido ascórbico, ácido cítrico y ácido acético se introducen en una suspensión acuosa homogénea de hidróxido de magnesio, y después de su completa disolución dentro de la suspensión y de su reacción parcial con hidróxido de magnesio, mientras se mantiene la temperatura preferiblemente en el rango de 50-60°C, una solución de sulfato de titanilo se introduce en una corriente lenta y la mezcla se agita hasta que se obtiene una solución marrón clara con un pH de 2,5 a 5,5, y después, opcionalmente, el pH final de la formulación líquida que contiene titanio se regula por la adición de agentes, tales como el ácido cítrico y/o el ácido acético, la monoetanolamina, los hidróxidos y/o los carbonatos de metales, preferiblemente de potasio.
- 10
- 15 8. El método según la reivindicación número 7, **caracterizado en que** la monoetanolamina se utiliza para ajustar el pH final de la formulación.
- 20 9. El método según la reivindicación número 7, **caracterizado en que** la formulación líquida de titanio se dirige al envasado.
- 25 10. El método según la reivindicación número 7, **caracterizado en que** la formulación líquida de titanio se seca, preferiblemente mediante un proceso de pulverización.
- 30 11. Uso de la formulación que contiene titanio en el cultivo de plantas a modo de un estimulante de crecimiento de plantas, cuya formulación contiene el producto de la reacción de complejación del titanio a partir de sulfato de titanilo con una mezcla de ácido ascórbico y de ácido cítrico en un entorno acuoso alcalinizado con hidróxido de magnesio, en presencia simultánea de ácido acético, en una relación en masa de magnesio, calculado como MgO, a titanio de 1:1 a 20:1; de ácido ascórbico a ácido cítrico de 5:1 a 3:5, y preferiblemente de 2:1; de ácido ascórbico a titanio de 7:2 a 10:1, preferiblemente de 4:1 a 6:1; y de hidróxido de magnesio, calculado como MgO, a ácido acético, calculado como ácido acético 100%, de 8:1 a 3:5.
- 35
- 40 12. El uso de la formulación que contiene titanio según la reivindicación número 11, **caracterizado en que** la formulación líquida de titanio, después de su dilución en agua, se incorpora en las plantas en forma de tratamientos de pulverización foliar o de fertirrigación, en una dosis preferiblemente de 1,7 a 5,5 g de Ti/ha, donde los tratamientos se realizan en 2-4 dosis, donde la primera se administra al comienzo de la vegetación y el resto en intervalos de 10-14 días.
- 45 13. El uso de la formulación que contiene titanio según la reivindicación número 11, **caracterizado en que** la formulación en polvo de titanio, después de su disolución en agua, se incorpora en las plantas en forma de tratamientos de

pulverización foliar o de fertirrigación, en una dosis preferiblemente de 1,7 a 5,5 g de Ti/ha, donde el tratamiento se realiza en 2-4 dosis, donde la primera se administra al comienzo de la vegetación y el resto en intervalos de 10-14 días.

- 5 **14.** El uso de la formulación que contiene titanio según la reivindicación número 12 o número 13, **caracterizado en que** antes del tratamiento de pulverización foliar o de la fertirrigación, a la formulación diluida se le añaden fertilizantes de macroelementos y/o de microelementos diluidos.
- 10 **15.** El uso de la formulación que contiene titanio según la reivindicación número 12, número 13 o número 14, **caracterizado en que** antes del tratamiento de pulverización foliar o de la fertirrigación, a la formulación diluida se le añaden pesticidas que se han diluido previamente.