

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239086**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421602**

(22) Data zgłoszenia: **15.05.2017**

(51) Int.Cl.

A01N 55/02 (2006.01)

A01N 43/08 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

C07F 7/28 (2006.01)

C07F 9/00 (2006.01)

A01P 21/00 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01P 7/00 (2006.01)

(54)

**Sposób otrzymywania kompleksów metalu i kwasu askorbinowego
oraz zastosowanie kompleksów otrzymanych tym sposobem**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.11.2018 BUP 24/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

02.11.2021 WUP 31/21

(73) Uprawniony z patentu:

**INTERMAG SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Olkusz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF AMBROZIAK, Kraków, PL
TADEUSZ CZAJA, Ustroń, PL
HUBERT KARDASZ, Olkusz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Iwona Płodzich-Hennig

PL 239086 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompleksów metalu i kwasu askorbinowego oraz zastosowanie kompleksów otrzymanych tym sposobem w rolnictwie.

Metale takie jak tytan i wanad są pierwiastkami niezbędnymi dla prawidłowego wzrostu i funkcjonowania roślin. Ich wysoka zawartość w glebie nie odzwierciedla jednak zawartości w roślinach ze względu na występowanie tych pierwiastków w glebie w formach całkowicie nierozpuszczalnych w wodzie, a przez to niedostępnych dla roślin.

Aby poprawić zaopatrzenie roślin w tytan i/lub wanad niezbędne jest przeprowadzenie ich w formy rozpuszczalne w wodzie i łatwo przyswajalne dla roślin.

Metale takie jak tytan (IV) i wanad (IV) w postaci związków kompleksowych są dobrze przyswajalne przez rośliny, a ponadto w wielu przypadkach potwierdzony został ich korzystny wpływ zarówno na wzrost roślin jak i wzrost odporności roślin na patogeny oraz stresy takie jak susza czy niskie temperatury.

Znane są w stanie techniki związki tytanu i wanadu, które znalazły zastosowanie w intensyfikacji procesów życiowych roślin. Do ważnych związków tych metali należą kompleksy zawierające wiązania metal-węgiel tj. związki tytano- i wanadoorganiczne. Tytan czy wanad podawane roślinom w tej formie przyspieszają procesy fotosyntezy. Ponadto dzięki zwiększonej zawartości chlorofilu wzrasta wielkość plonu i jego jakość, wzrasta również odporność roślin na choroby, szkodniki i stresy.

W opisie patentowym PL 172871 ujawniono płynny nawóz zawierający tytan i sole mikroelementowe skompleksowane za pomocą kwasu askorbinowego i cytrynowego w takiej ilości, że w gotowym nawozie zawartość poszczególnych składników w % wagowych wynosi 0,05–0,25% Ti, 0,2–0,4% sumy Fe, Mn, Zn, Mo i 0,1–0,9% B. Kwas askorbinowy i cytrynowy wprowadzane są w stosunku 1:(0,02-1). Nawóz ma zastosowanie w dokarmianiu nalistnym i zaprawianiu nasion.

Z chińskiego opisu patentowego CN 85107690 znana jest kompozycja stała jako regulator wzrostu roślin, zawierająca askorbinian tytanu, do stosowania w formie roztworu wodnego. Stanowi ona produkt reakcji związków tytanu czterowartościowego (tetrachloru tytanu), z roztworem kwasu askorbinowego w ściśle ustalonych proporcjach wynoszących 1 mol Ti na 0,45 do 1,3 mola kwasu askorbinowego, a korzystnie w proporcji 1 mol Ti na 0,5 do 0,7 mola kwasu askorbinowego i regulowaniu końcowego pH w zakresie 5–10,8, korzystnie 6–8. W procesie tym jest stosowany wodorotlenek amonowy. Produkt reakcji, zawierający askorbinian tytanu (IV) może być oddzielony od osadów poreakcyjnych i wysuszony do rozpuszczalnej w wodzie formy stałej w temperaturze 40–70°C. W procesie oczyszczania zsyntezowanego askorbinianu tytanu (IV) może być użyty etanol.

Według węgierskiego opisu patentowego HU 170693 związek kompleksowy tytanu, stosowany do traktowania roślin, wytwarza się drogą reakcji roztworu zawierającego jony czterowartościowego tytanu z kwasem askorbinowym, przy czym stosuje się kwas askorbinowy w 50–200 krotnym nadmiarze w stosunku do tytanu zawartego w roztworze.

Z opisu patentowego PL 134889, znany jest środek biostymulujący rośliny, który w wodnym roztworze zawiera, 0,5–15% wagowych związku chelatowego, utworzonego z 14–28 gramoli kwasu askorbinowego na 1 gramoatom tytanu, przy czym pH związku chelatowego wynosi 5–7, a ponadto zawiera w odniesieniu do 1 części z tytanu od 0,1 do 2,0 części jednego lub więcej biochemicznie istotnych składników odżywczych i/lub od 0,0001 do 0,001 części jednego lub więcej fitohormonów, oraz w odniesieniu do całkowitej wagi składników stałych zawiera co najmniej 0,01% wagowych jednego lub więcej związków wybranych z następującej grupy: kwasu sorbowego lub jego soli, albo kwasu benzoowego lub jego soli, albo kwasu p-hydroperoksybenzoowego lub jego soli, albo kwasu propionowego lub jego soli, albo heksametylenotetraaminy i ewentualnie zawiera inne substancje pomocnicze. Kwas askorbinowy stosuje się w 20–200 krotnym nadmiarze w stosunku do tytanu.

Znany z opisu patentowego PL 163688 sposób otrzymywania preparatu tytanowego, zwłaszcza dla rolnictwa; charakteryzuje się tym, że materiał wyjściowy zawierający kwas askorbinowy wprowadza się do wody o temperaturze dogodnie poniżej 20°C, po czym powstały roztwór oddziela się od otoczenia najdogodniej przez dodatek do roztworu niewielkiej ilości węglanu sodu, przy czym do tak zabezpieczonego roztworu dodaje się wodny roztwór soli tytanowych najdogodniej siarczanu tytanu do 5 g Ti/dm³ lub powyżej tej granicy w gotowym produkcie, a następnie do roztworu kieruje się w niewielkiej ilości środek silnie redukujący najdogodniej w postaci roztworu wodnego tróchloru tytanu i miesza się całą zawartość reaktora przez około 30 minut, a w końcu powstały roztwór poddaje się neutralizacji najdo-

godniej przez kierowanie porcjami wodnego roztworu wodorotlenku sodu, a w ostatniej fazie neutralizację przeprowadza się roztworem wodnym węglanu sodu, utrzymując końcowe pH preparatu korzystnie w granicach około 3,0.

W polskim zgłoszeniu patentowym P.404894 ujawniono preparat tytanowy zawierający kompleksy soli tytanowych z kwasem askorbinowym i cytrynowym, czynnik konserwujący i rozpuszczalne w wodzie siarczany metali przyswajalne przez rośliny oraz ewentualnie dodatkowe składniki pokarmowe roślin. Preparat charakteryzuje się tym, że zawiera produkt kompleksowania tytanu z siarczany tytanu mieszaniną kwasu askorbinowego i kwasu cytrynowego w środowisku wodnym alkalizowanym wodorotlenkiem magnezowym w obecności kwasu octowego, przy stosunku masowym magnezu (w przeliczeniu na MgO) do tytanu wynoszącym od 1:1 do 20:1. Preparat płynny ma pH 2,5 do 5,5. W postaci płynnej preparat korzystnie zawiera od 2 do 25 g Ti/litr oraz magnez do 170 g MgO/litr. Natomiast preparat sypki, otrzymany w wyniku suszenia postaci płynnej, zawiera do 65 g Ti/kg oraz magnez do 200 g MgO/kg. Opisano również sposób wytwarzania preparatu zawierającego tytan oraz jego zastosowanie w uprawie, jako stymulatora rozwoju roślin.

Znane ze stanu techniki bioaktywne kompleksy tytanu (IV) i kwasu askorbinowego, stosowane dotychczas w uprawie roślin, otrzymywane były *in situ*, przez co zawierały mieszaninę kompleksów tytanu o różnych, nieokreślonych strukturach chemicznych.

Znane sposoby otrzymywania kompleksów tytanu (IV) mających zastosowanie w rolnictwie, polegają na otrzymywaniu najczęściej wodnych roztworów mieszanin kompleksów tytanu (askorbinianu cytrynianu lub winianu) z mieszaninami innych związków chemicznych, głównie o charakterze nawozowym, takich np. jak: siarczany sodu, potasu, magnezu, amonu, czy pewną ilość zanieczyszczeń z procesu kompleksowania tytanu. Skład takich mieszanin często nie odpowiada aktualnemu zapotrzebowaniu roślin, jak również nie zawsze otrzymany produkt spełnia wymagania stawiane takim mieszaninom nawozowym i biostymulacyjnym pod względem stabilności w czasie i w ekstremalnych warunkach temperaturowych podczas ich magazynowania.

W stanie techniki znane są również związki wanadu do zastosowania w uprawie roślin.

Z polskiego patentu PL 200702 znana jest kompozycja stosowana do przyswajania mikroelementów przez rośliny i ich formy przed rozwojem, zawierająca wśród mikroelementów wanad oraz kwas organiczny (mlekowy, glikolowy, cytrynowy) i aminokwas (metionina, lizyna). Opisany został również sposób otrzymywania kompozycji przez rozpuszczenie co najmniej jednego mikroelementu i co najmniej jednego kwasu organicznego w rozpuszczalniku polarnym, dodawanie nadtlenu wodoru, a następnie dodawanie co najmniej jednego aminokwasu.

Międzynarodowe zgłoszenie patentowe WO 16035090 ujawnia kompozycję wielofunkcyjnego organicznego nawozu rolniczego i sposób jej wytwarzania. Kompozycja zawiera niezbędne składniki odżywcze dla roślin, w tym składniki mineralne takie jak cynk, miedź, mangan, żelazo, bor, krzem, molibden, kobalt, wanad, siarkę, magnez i wapń w postaci soli lub kompleksów. Jako czynniki chelatujące są stosowane kwasy organiczne, w tym m.in. kwas askorbinowy.

W dokumencie WO 9734714 opisano sposób hiperakumulacji metali w pędach roślin. Metale niezbędne dla rozwoju roślin, wśród których wymienia się wanad, są dostarczane do gleby wraz ze środkami chelatującymi (np. EDTA, kwas cytrynowy) i środkami zakwaszającymi (np. kwas azotowy, octowy lub askorbinowy).

Dla celów opracowania wynalazku zaobserwowano, że stosowanie w uprawie roślin askorbinianu tytanu (IV) o konkretnie określonej strukturze chemicznej może dawać przy niektórych uprawach korzystniejsze efekty niż stosowanie takiej samej ilości Ti w postaci preparatów tytanowych stanowiących mieszaniny kompleksów askorbinianu tytanu (IV) o różnych, nieokreślonych strukturach. Istnieje zatem zapotrzebowanie na rozwiązanie problemu technicznego otrzymania kompleksów tytanu z kwasem askorbinowym o określonej strukturze, sposobu który umożliwiłby otrzymanie tych kompleksów w postaci czystej, umożliwiającej poddanie ich analizom ustalającym strukturę chemiczną, a także łatwej do operowania w celu sporządzania różnych mieszanek stosowanych do uprawy roślin dla zoptymalizowania dawkowania kompleksu w uprawie roślin.

Z uwagi na niewątpliwe podobieństwo we właściwościach chemicznych pomiędzy pierwiastkami tytanem i wanadem, niniejszy wynalazek dotyczy kompleksów obu pierwiastków. Zarówno tytan jak i wanad są niezbędnymi elementami do prawidłowego funkcjonowania roślin, co potwierdza przytoczony stan techniki. Tytan i wanad należą do IV okresu układu okresowego, są metalami przejściowymi o podobnej budowie elektronowej. Znawcą w dziedzinie zna podstawowe reakcje chemiczne jakim ulegają te metale i wie, że tworzą one analogiczne związki chemiczne powstające na drodze analogicznych

mechanizmów reakcji. Tytan i wanad mogą występować na tych samych stopniach utlenienia i charakteryzują się tą samą liczbą koordynacyjną w tworzeniu kompleksów.

Tytan i wanad na stopniu utlenienia (IV) tworzą analogiczne związki: np. tlenki, m.in. Ti_2O_3 , V_2O_3 ; sole m.in. TiOSO_4 , VOSO_4 , TiCl_4 , VCl_4 .

Z uwagi na powyższe przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompleksów metalu i kwasu askorbinowego wybranych z grupy obejmującej $\text{TiO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, gdzie:

- a) do wodnego roztworu kwasu askorbinowego dodaje się zmielony wodorotlenek wapnia o zawartości 72% CaO i intensywnie miesza się przez 40 min utrzymując temp 50°C ;
- b) następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się ciekłym strumieniem roztwór siarczanu tytanu TiOSO_4 lub siarczanu wanadu VOSO_4 i intensywnie miesza się zawartość zbiornika w temperaturze od 40 do 50°C ;
- c) następnie odfiltrowuje się powstały w wyniku reakcji osad siarczanu wapnia,
- d) następnie do filtratu dodaje się wodorotlenek baru w celu wytrącenia pozostałych w filtracie po etapie c) jonów siarczanowych, w postaci trudno rozpuszczalnej soli i jej odfiltrowanie,
- e) po czym dodaje się etanoloaminę dostosowując pH otrzymanego filtratu do wartości 2,5–4,8.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku otrzymuje się kompleksy tytanu i wanadu, wychodząc odpowiednio z siarczanu tytanu albo siarczanu wanadu.

W etapie b) według wynalazku skompleksowany kwasem askorbinowym wapń poddaje się reakcji podwójnej wymiany z metalem wprowadzonym do mieszaniny reakcyjnej w postaci siarczanu tytanu (w przypadku otrzymywania kompleksu tytanu) lub siarczanu wanadu (w przypadku otrzymywania kompleksu wanadu). Ilość wprowadzonego do sposobu wapnia w postaci wymienionej wyżej uzależniona jest od ilości wprowadzonych do reakcji jonów siarczanowych, które pochodzą od siarczanu tytanu (w przypadku otrzymywania kompleksu tytanu) lub siarczanu wanadu (w przypadku otrzymywania kompleksu wanadu) i ewentualnie od kwasu siarkowego użytego w nadmiarze dla zabezpieczenia siarczanu MOSO_4 przed hydrolizą.

W etapie c) następuje usunięcie siarki związanej w postaci siarczanu wapnia (gipsu, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Korzystnie, do obniżenia zawartości wapnia, występującego w postaci siarczanu wapnia, a będącego zanieczyszczeniem produktu, wykorzystuje się malejącą rozpuszczalność siarczanu wapnia ze wzrostem temperatury, podnosząc temperaturę mieszaniny reakcyjnej przed filtracją do 65°C . Obniżenie zawartości wapnia w produkcie właściwym zrealizować można również poprzez dodanie do zawiesiny przed filtracją alkoholu etylowego. Powstający w procesie wysoko egzotermicznym i wypadający z mieszaniny reakcyjnej w postaci osadu siarczan wapnia, przesuwają równowagę reakcji w kierunku tworzenia askorbinianu metalu, a nadmiar kwasu askorbinowego zapewnia związanie uwolnionych z rozpadu siarczanu tytanu (w przypadku otrzymywania kompleksu tytanu) lub siarczanu wanadu (w przypadku otrzymywania kompleksu wanadu) jonów metalu w postaci askorbinianu metalu, zabezpieczając je przed przejściem w nieprzyswajalne przez rośliny tlenki $(\text{MO})_x$.

Pozostałe śladowe ilości siarki, po jej wcześniejszym analitycznym oznaczeniu, usuwa się z produktu w etapie d) poprzez dodanie do pozostałego po usunięciu gipsu roztworu wodorotlenku baru ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) rozpuszczonego w gorącej zdemineralizowanej wodzie (woda barytowa) i związanie siarki w postaci trudno rozpuszczalnego siarczanu baru (BaSO_4).

Powstałe w procesie siarczany wapnia, siarczan baru, oddziela się z mieszaniny reakcyjnej przez sedimentację, a następnie filtrację, przeprowadzaną co najmniej po kilkunastu godzinach od zakończenia procesu, a korzystnie po 24–36 godzinach.

Oddzielony przez filtrację siarczan wapnia stanowiący w tym sposobie odpad, po dodaniu składników takich jak azot, magnez i/lub innych składników pokarmowych roślin, może zostać wykorzystany, jako nawóz doglebowy, głównie jako nośnik wapnia i siarki, niezbędnych w procesie wzrostu roślin.

W etapie e) następuje dostosowanie pH mieszaniny reakcyjnej do wartości 2,5–4,8. W tym celu stosuje się korzystnie etanoloaminę. Podkreślenia wymaga, iż etanoloamina pozostaje w niewielkich ilościach w produkcie końcowym sposobu co z uwagi na jej właściwości obniżania napięcia powierzchniowego jest korzystne, zwłaszcza przy nanoszeniu na listki z uwagi na fakt, że powstałe krople większą powierzchnią przylegają do powierzchni liścia co wpływa na efektywność pobierania składników aplikowanego roztworu.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku po etapie e) dodatkowo przeprowadza się etap f), w którym następuje odparowanie wody dla uzyskania stałego produktu – etap f). Odparowanie wody dla uzyskania osadu i suszenie osadu korzystnie realizowane jest na wyparce lub na suszarni rozpyłowej.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku w etapie c) dodatkowo dodaje się alkohol etylowy. Zaletą sposobu według wynalazku jest brak w uzyskanym kompleksie zanieczyszczeń w postaci siarczanów sodu, potasu, amonu, magnezu, powstających w procesie neutralizacji mieszaniny reakcyjnej znanymi metodami i powodujących zagęszczenie otrzymanego roztworu, a przez to obniżenie jego stabilności, co jest niedogodnością i wadą przedstawionych znanych sposobów otrzymywania mieszanin askorbinianów metalu.

Zaletą kompleksów, które otrzymuje się sposobem według wynalazku, jest ich wysoka czystość i jednorodność pod względem założonej (określonej) budowy (struktury) i składu chemicznego tj. wysoka zawartość metalu przy wysokim stopniu skompleksowania. Sposób według wynalazku pozwala łatwo projektować strukturę kompleksu stosując odpowiednie proporcje reagentów tj. przy zastosowaniu stosunku molowego jonów tytanu lub wanadu do kwasu askorbinowego 1 do 2 otrzymujemy kompleksy, gdzie jeden atom tytanu przypada na dwie cząsteczki kwasu askorbinowego $Ti(Asc)_2$. Przykłady wykonania przedstawione poniżej potwierdzają powyższe.

Otrzymane według wynalazku askorbiniany metali charakteryzują się dużą stabilnością w niskich i wysokich temperaturach, podczas stosowania oraz w czasie magazynowania.

Otrzymane sposobem według wynalazku kompleksy mogą mieć formę roztworu lub (po usunięciu wody) ciała stałego. Forma stała do rozpuszczania w wodzie jest formą korzystniejszą z uwagi na większe możliwości magazynowania jak i stabilności produktu przy długotrwałym składowaniu w różnych krańcowo temperaturach i nasłonecznieniu, jako, że wysokie temperatury i nasłonecznienie mogą powodować rozkład płynnych produktów z wydzieleniem CO_2 .

Kompleksy według wynalazku można stosować do otrzymywania mieszanek płynnych lub sypkich z przeznaczeniem do wykorzystania w uprawie roślin.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie kompleksów otrzymanych sposobem wg wynalazku w uprawie roślin do ich biostymulacji obejmującej wzrost aktywności fotosyntezy, wzrost aktywności enzymów do stymulacji i pobierania składników pokarmowych, zwiększanie vitalności pyłku, aktywację procesów zapylania i zapładniania, wzrost plonu i przyswajanie mikroelementów lub do ograniczania występowania szkodników i patogenów roślin, przy czym kompleksy stosuje się na roślinę w postaci czystej lub w postaci mieszaniny z innymi składnikami.

Zgodnie z wynalazkiem kompleksy stosuje się dogłębowo, dolistnie, lub poprzez fertygację i zaprawianie nasion.

Zgodnie z wynalazkiem kompleksy stosuje się do ograniczania szkodników wybranych z grupy obejmującej chowacza podobnika, omacnicę prosowiankę, skrzypionkę zbożową.

Zgodnie z wynalazkiem kompleksy stosuje się do ograniczania patogenów wybranych z grupy obejmującej czern krzyżową, szarą pleśń, fuzaryjną zgorzel podstawy źdźbła, czern zbóż, septoriozę kłosów, fuzariozę kłosów.

Korzystnie kompleksy otrzymane sposobem według wynalazku stosuje się na rośliny wybrane są z grupy obejmującej zboża, warzywa, owoce, rośliny ozdobne. Jeszcze bardziej korzystnie gdy roślinami są pszenica, rzepak, lub sałata.

Poniższe przykłady opisują realizację sposobów według wynalazku, prowadzących do otrzymania kompleksów według wynalazku o konkretnych strukturach oraz zastosowanie tych kompleksów w uprawie roślin. Przykłady te służą ilustracji wynalazków i nie mają na celu ograniczanie zakresu ochrony.

M:Asc – oznacza stosunek molowy metalu do reszty kwasu askorbinowego w kompleksie.

% m/m – oznacza procent wagowy

Otrzymywanie kompleksów według wynalazku

P r z y k ł a d 1

Sposób otrzymywania askorbinianu tytanu o stosunku molowym $Ti:Asc$ 1:1

Do zbiornika wyposażonego w ogrzewanie i mieszadło, wprowadzono 250 litrów wody i ogrzano do temp. $50^{\circ}C$, a następnie wprowadzono 42,2 kg kwasu askorbinowego. Po jego rozpuszczeniu małymi porcjami dozowano zmielony wodorotlenek wapnia $Ca(OH)_2$ o zawartości 72,0% tlenku wapnia (CaO) w ilości 67,0 kg. Całość intensywnie mieszano przez 40 min. utrzymując temp. $50^{\circ}C$. Do tak otrzymanej mieszaniny wprowadzono bardzo ciekłym strumieniem w czasie 50 minut 176,0 litrów roztworu siarczanu tytanu zawierającego 11,3 kg tytanu. Całość mieszano przez 90 minut, a następnie

oddzielono przez filtrację powstały siarczan wapnia. Do otrzymanego roztworu askorbinianu tytanu dodano 5 l wody barytovej i mieszano przez 30 min. a następnie pozostawiono do odstania przez 24 h, po czym oddzielono przez filtrację powstały siarczan baru. Końcowe pH roztworu regulowano do wartości 4,1–4,3 przez dodanie etanoloaminy.

Po wysuszeniu tego roztworu w suszarni rozpyłowej uzyskano produkt stały o zawartości 17,3% m/m tytanu.

W tym przykładzie otrzymano askorbinian tytanu, którego strukturę wyraża wzór ogólny $\text{TiO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, zapisywanym w skrócie $\text{TiO}(\text{OH})(\text{Asc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Przykład 2

Sposób otrzymywania askorbinianu tytanu o stosunku molowym Ti:Asc 1:2

Do zbiornika wyposażonego w ogrzewanie i mieszadło, wprowadzono 300 litrów wody i ogrzano do temp. 50°C, a następnie wprowadzono 84,4 kg kwasu askorbinowego. Po jego rozpuszczeniu małymi porcjami dozowano zmielony wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o zawartości 72,0% tlenku wapnia (CaO) w ilości 67,0 kg. Całość intensywnie mieszano przez 40 min. utrzymując temp. 50°C. Do tak otrzymanej mieszaniny wprowadzono bardzo cienkim strumieniem w czasie 50 minut 176,0 litrów roztworu siarczanu tytanu zawierającego 11,3 kg tytanu. Całość mieszano przez 90 minut, a następnie oddzielono przez filtrację powstały siarczan wapnia. Do otrzymanego roztworu askorbinianu tytanu dodano 5 l wody barytovej i mieszano przez 30 min., a następnie pozostawiono do odstania przez 24 h, po czym oddzielono przez filtrację powstały siarczan baru. Końcowe pH roztworu regulowano do wartości 3,2–4,0 przez dodanie etanoloaminy.

Analiza produktu stałego po oddzieleniu wody w procesie suszenia w suszarni rozpyłowej wykazała zaw. 10,4% Ti m/m.

W tym przykładzie otrzymano askorbinian tytanu, którego strukturę wyraża wzór ogólny $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zapisywanym w skrócie $\text{TiO}(\text{Asc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Przykład 3

Sposób otrzymywania askorbinianu tytanu o stosunku molowym Ti:Asc 1:3

Do zbiornika wyposażonego w ogrzewanie i mieszadło, wprowadzono 350 litrów wody i ogrzano do temp. 50°C, a następnie wprowadzono 126,6 kg kwasu askorbinowego. Po jego rozpuszczeniu małymi porcjami dozowano zmielony wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o zawartości 72,0% tlenku wapnia (CaO) w ilości 67,0 kg. Całość intensywnie mieszano przez 40 min. utrzymując temp. 50°C. Do tak otrzymanej mieszaniny wprowadzono bardzo cienkim strumieniem w czasie 50 minut 176,0 litrów roztworu siarczanu tytanu zawierającego 11,3 kg tytanu. Całość mieszano przez 90 minut, a następnie oddzielono przez filtrację powstały siarczan wapnia. Do otrzymanego roztworu askorbinianu tytanu dodano 5 l wody barytovej i mieszano przez 30 min., a następnie pozostawiono do odstania przez 24 h, po czym oddzielono przez filtrację powstały siarczan baru. Końcowe pH roztworu regulowano do wartości 3,0–3,5 przez dodanie etanoloaminy.

Produkt stały po oddzieleniu wody w procesie suszenia w suszarni rozpyłowej zawierał 7,4% m/m Ti.

W tym przykładzie otrzymano askorbinian tytanu, którego strukturę wyraża wzór ogólny $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zapisywanym w skrócie $\text{TiO}(\text{Asc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Przykład 4

Sposób otrzymywania askorbinianu tytanu o stosunku molowym Ti:Asc 1:4

Do zbiornika wyposażonego w ogrzewanie i mieszadło, wprowadzono 390 litrów wody i ogrzano do temp. 50°C, a następnie wprowadzono 168,8 kg kwasu askorbinowego. Po jego rozpuszczeniu małymi porcjami dozowano zmielony wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o zawartości 72,0% tlenku wapnia (CaO) w ilości 67,0 kg. Całość intensywnie mieszano przez 40 min. utrzymując temp. 50°C. Do tak otrzymanej mieszaniny wprowadzono bardzo cienkim strumieniem w czasie 50 minut 176,0 litrów roztworu siarczanu tytanu zawierającego 11,3 kg tytanu. Całość mieszano przez 90 minut, a następnie oddzielono przez filtrację powstały siarczan wapnia. Do otrzymanego roztworu askorbinianu tytanu dodano 5 l wody barytovej i mieszano przez 30 min., a następnie pozostawiono do odstania przez 24 h, po czym oddzielono przez filtrację powstały siarczan baru. Końcowe pH roztworu regulowano do wartości 2,8–3,0 przez dodanie etanoloaminy.

Produkt stały po oddzieleniu wody w procesie suszenia w suszarni rozpyłowej zawierał 5,5% m/m tytanu.

W tym przykładzie otrzymano askorbinian tytanu, którego strukturę wyraża wzór ogólny $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, zapisywanym w skrócie $\text{TiO}(\text{Asc})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Z uwagi na pełną analogię pomiędzy sposobem otrzymywania kompleksów askorbinianowych tytanu i wanadylu o danym stosunku molowym M:Asc, na potrzeby niniejszego opisu wskazano jeden wybrany przykład otrzymywania kompleksu wanadu (Przykład 5). Jest oczywiste dla znawcy w dziedzinie, że otrzymywanie kompleksów wanadu objętych wynalazkiem będzie odbywać się analogicznie jak otrzymywanie konkretnych kompleksów tytanu.

Przykład 5

Sposób otrzymywania askorbinianu wanadylu o stosunku molowym V:Asc 1:1

Do zbiornika wyposażonego w ogrzewanie i mieszadło, wprowadzono 250 litrów wody i ogrzano do temp. 50°C, a następnie wprowadzono 176,0 kg kwasu askorbinowego. Po jego rozpuszczeniu małymi porcjami dozowano zmielony wodorotlenek wapnia Ca(OH)_2 o zawartości 72,0% tlenku wapnia (CaO) w ilości 77,0 kg. Całość intensywnie mieszano przez 40 min. utrzymując temp. 50°C. Do tak otrzymanej mieszaniny wprowadzono małymi porcjami w czasie 50 minut 276,0 kg siarczanu wanadylu zawierającego 51,1 kg wanadu. Całość mieszano przez 90 minut, a następnie oddzielono przez filtrację powstały siarczan wapnia. Do otrzymanego roztworu askorbinianu wanadylu dodano 5 l wody barytowej i mieszano przez 30 min. a następnie pozostawiono do odstania przez 24 h, po czym oddzielono przez filtrację powstały siarczan baru. Końcowe pH roztworu regulowano do wartości 3,0–3,4 przez dodanie etanoloaminy.

W tym przykładzie otrzymano askorbinian wanadylu, którego strukturę wyraża wzór ogólny $\text{VO(OH)(C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zapisywanym w skrócie $\text{VO(OH)(Asc)} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Na potrzeby opisu wynalazku, otrzymane w przykładach 1 do 4 kompleksy, poddano wyczerpującym analizom chemicznym pod kątem określenia ich struktury. Z uwagi na podkreślaną wielokrotnie analogię pomiędzy stosowanymi surowcami oraz sposobem otrzymywania kompleksów tytanu i wanadu, z czego wynika struktura tychże kompleksów, na potrzeby niniejszego opisu przytoczono analizę widma magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizy w podczerwieni dla kompleksu wanadu otrzymanego według przykładu 5.

Jest oczywiste dla znawcy w dziedzinie, że analiza magnetycznego rezonansu jądrowego da niezbędną informację potrzebną do potwierdzenia struktury kompleksu wanadu, zwłaszcza, że zapewniono odpowiednie analizy dla analogów tytanowych kompleksu wanadu.

Znawca w dziedzinie będzie również pewny, iż kompleksy wanadu otrzymane analogicznie do kompleksów tytanu będą miały analogiczne struktury chemiczne.

Określanie struktury kompleksów tytanu i kwasu askorbinowego

Stosowane metody

Strukturę stałych kompleksów tytanu i kwasu askorbinowego, otrzymanych w przykładach 1 do 4, określono za pomocą następujących metod spektroskopowych: magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), spektroskopia UV-VIS, spektroskopia w podczerwieni (IR) oraz analizy elementarnej (zawartość C, H, Ti).

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) zostały wykonane na aparacie BRUKER Advance III 600 MHz w roztworze D_2O , stosując jako wzorzec sygnał resztkowy rozpuszczalnika. Wartości przesunięć chemicznych podano w ppm.

Widma UV-VIS wykonane zostały na dwuwiązkowym aparacie JASCO V-630 w roztworze wodnym z wodą jako odnośnikiem.

Widma IR wykonano na aparacie Nicolet-NEXUS FT-IR i jako nośnik zastosowano KBr (technika pastylki).

Oznaczenie wody hydratacyjnej przeprowadzono następująco: próbkę kompleksu poddano suszeniu w temperaturze 130°C. Suszenie prowadzono do ustalenia się masy. Masę wody otrzymano po odjęciu masy próbki od masy początkowej.

Analizę elementarną zawartości C, H badanego kompleksu wykonano metodą spaleniową przy użyciu analizatora firmy Elementar typ Super Vario Micro Cube. Celem było określenie zawartości procentowej C, H, w badanej próbce.

Oznaczenie zawartości Ti wykonano za pomocą spektrofotometru ICP-OES iCap 7600 Thermo Scientific.

Kompleks $\text{TiO(OH)(C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{)} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ otrzymany według przykładu 1

$^1\text{HNMR}$ (D_2O) σ : 3,72-3,74 (2H, CH₂); 4,02-4,03 (1H, CH-OH); 4,67 (1H, CH), szeroki sygnał przy ok. 4,7 to resztkowa H_2O .

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) σ : 62,4 (CH₂); 69,4 (CH); 77,6 (CH); 115,1 oraz 168,1 (C=C); 175,9 (grupa C=O).

UV-Vis ($c = 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$): $\lambda_{\text{max}} = 264,0\text{ nm}$; UV-Vis ($c = 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$): $\lambda_{\text{max}} = 340,0\text{ nm}$

IR: C=O (1717 cm^{-1}), C=C (1608 cm^{-1}), OH (szerokie pasmo powyżej 3000 cm^{-1})

Analiza elementarna: teoret.: Ti=17,5%; C=27,4%; H=3,6%, eksperyment.: Ti=17,3%, C=27,8%; H=3,4%

Oznaczenie wody hydratacyjnej : około 6,73% (m/m) co wskazuje na fakt iż cząsteczka w swej strukturze zawiera 1 mol wody na 1 mol głównego składnika.

Kompleks $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ otrzymany według przykładu 2

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) σ : 3,74-3,75 (2H, CH_2); 4,06 (1H, CH); 4,84 (1H, CH), szeroki sygnał przy ok. 4,7 to resztkowa H_2O .

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) σ : 62,3 (CH_2); 69,2 (CH); 76,9 (CH); 116,6 oraz 161,3 (C=C); 174,5 (grupa C=O).

UV-Vis ($c = 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$): $\lambda_{\text{max}} = 262,8\text{ nm}$; UV-Vis ($c = 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$): $\lambda_{\text{max}} = 366\text{ nm}$

IR: C=O ($1755, 1733\text{ cm}^{-1}$), C=C (1608 cm^{-1})

Analiza elementarna: teoret.: Ti=10,6%; C=32,0%; H=4,0%; (m/m), eksperyment.: Ti=10,4%, C=31,5%; H=3,8% (m/m)

Oznaczenie wody hydratacyjnej: około 8,35%, (m/m) co wskazuje na fakt iż cząsteczka w swej strukturze zawiera 2 mole wody na 1 mol głównego składnika.

Kompleks $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ otrzymany według przykładu 3

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) 3,74-3,75 (2H, CH_2); 4,05-4,07 (1H, CH); 4,91 (1H, CH) oraz szeroki (obcięty) sygnał przy ok. 4,7 to resztkowa H_2O .

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) σ : 62,2 (CH_2); 69,0 (CH); 76,5 (CH); 117,5 oraz 157,4 (C=C); 173,7 (grupa C=O).

UV-Vis ($c = 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$): $\lambda_{\text{max}} = 261,0\text{ nm}$; UV-Vis ($c = 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$): $\lambda_{\text{max}} = 340\text{--}370\text{ nm}$

IR: C=O (1755 cm^{-1}) oraz wiązania C=C (1655 cm^{-1}), OH (szerokie pasmo powyżej 3000 cm^{-1})

Analiza elementarna: teoret.: Ti=7,5%; C=33,6%; H=4,2% (m/m), eksperyment.: Ti=7,4%, C=33,4%; H=4,3% (m/m)

Oznaczenie wody hydratacyjnej: około 9,78% (m/m) co wskazuje na fakt iż cząsteczka w swej strukturze zawiera 3 mole wody na 1 mol głównego składnika.

Kompleks $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ otrzymany według przykładu 4

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) 3,73-3,74 (2H, CH_2); 4,03-4,04 (1H, CH); 4,76 (1H, CH), szeroki sygnał przy ok. 4,7 to resztkowa H_2O .

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) σ : 62,4 (CH_2); 69,3 (CH); 77,3 (CH); 115,8 oraz 164,5 (C=C); 175,2 (grupa C=O).

UV-Vis ($c = 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$): $\lambda_{\text{max}} = 264,0\text{ nm}$; UV-Vis ($c = 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$): $\lambda_{\text{max}} = 340\text{--}370\text{ nm}$

IR: C=O (1736 cm^{-1}), C=C (1624 cm^{-1}), OH (szerokie pasmo powyżej 3000 cm^{-1})

Analiza elementarna: teoret.: Ti=5,6%; C=33,7%; H=4,4% (m/m), eksperyment.: Ti=5,5%, C=33,3%; H=4,2% (m/m)

Oznaczenie wody hydratacyjnej : około 10,26% (m/m) co wskazuje na fakt iż cząsteczka w swej strukturze zawiera 5 moli wody na 1 mol głównego składnika.

Kompleks wanadu $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6) \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ otrzymany według przykładu 5

$^1\text{H-NMR}$, σ : 3,74-3,75 (2H, CH_2); 4,06 (1H, CH); 4,84 (1H, CH) oraz szeroki sygnał przy ok. 4,5 to resztkowa H_2O

IR: OH (3421 cm^{-1}), CH (2923 cm^{-1}), C=O (1736 cm^{-1}), C=C (1625 cm^{-1}), C-H, C-O (1375 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} , 1119 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 976 cm^{-1})

P r z y k ł a d 6

Badanie stabilności roztworu dla wybranego kompleksu według wynalazku

W wyniku przeprowadzonych badań stabilności kompleksów według wynalazku stwierdzono, iż kompleksy te w formie roztworów wykazują wyższą stabilność niż znane w stanie techniki kompleksy tytanu. Najbardziej stabilny okazał się roztwór kompleksu o stosunku Ti:Asc 1:2 ($\text{TiO}(\text{Asc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oraz analogicznie kompleks o stosunku V:Asc 1:2 ($\text{VO}(\text{Asc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Otrzymany płynny askorbinian tytanu wykazuje dla stosunku molowego Ti:Asc 1:2 ($\text{TiO}(\text{Asc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dobre własności fizykochemiczne, zachowuje stabilność w temp. od -5 do $+40^\circ\text{C}$ i jest stabilny w czasie długiego przechowywania nawet przez 12 miesięcy. Po przechłodzeniu do temp. poniżej -7°C produkt całkowicie zamarza, a następnie po podniesieniu do temperatury powyżej 0°C produkt całkowicie rozmarza i zachowuje swoje pierwotne własności fizykochemiczne oraz właściwości jako stymulator wzrostu roślin.

Z uwagi na powyższe wyniki badania stabilności, dla kompleksu o stosunku Ti:Asc 1:2 ($\text{TiO}(\text{Asc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) przeprowadzono badania wpływu na rośliny. W celach porównawczych przeprowadzono również badania dla pozostałych otrzymanych kompleksów tytanu.

Przykład 7

Sposób otrzymywania askorbinianu tytanu o stosunku molowym Ti:Asc 1:2 (TiO(Asc)₂·2H₂O) w formie stałej

Otrzymany roztwór askorbinianu tytanu o stosunku molowym Ti:kwas askorbinowy równym 1:2 suszono metodą rozpyłową przy temp. 250°C gazów grzewczych na wlocie i 95°C na wylocie z suszarni. Otrzymano produkt w postaci proszku o składzie: tytan (Ti) 10,4% (m/m); i strukturze TiO(Asc)₂·2H₂O. Produkt jest barwy ciemno brązowej o bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie. Zastosowany w mieszankach nawozowych tak płynnych jak i sypkich stanowi dobry dodatek stymulujący wzrost roślin i wzmacniający działanie zastosowanego nawozu.

Produkt taki może być składnikiem wielu dowolnie zaprojektowanych mieszanek tak sypkich jak i płynnych dostosowanych do aktualnych potrzeb, do wykorzystania w uprawie roślin i hodowli zwierząt.

Przykład 8

Sposób wytwarzania mieszanki nawozowej w postaci sypkiej, zawierającej askorbinian tytanu o stosunku molowym Ti:Asc 1:2 (TiO(Asc)₂·2H₂O)

Do mieszalnika wyposażonego w mieszadło i rozdrabniacze wprowadzono 113,0 kg mocznika ((NH₂)₂CO) i 522,0 kg siarczanu magnezowego (MgSO₄), uruchomiono na 4 minuty mieszalnik wraz z rozdrabniaczami w celu rozbicia granulek mocznika. Po zatrzymaniu mieszalnika dodano pozostałe składniki, nośniki mikroelementów: kwas borowy (H₃BO₃) 46 kg; siarczan miedzi (CuSO₄) 18,0 kg; siarczan cynku (ZnSO₄) 24,0 kg; chlorek kobaltu (CoCl₂) 0,9 kg; heptamolibdenian amonu ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) 0,4 kg. Następnie dodano chelaty w postaci 2-sodowej soli kwasu wersenowego: miedzi 15% w ilości 35 kg; cynku 15% 53,2 kg; manganu 13% 92,0 kg; żelaza 13% 92,0 kg. Do wymienionej wyżej ilości surowców nośników mikroelementów dodano 3,9 kg sypkiego askorbinianu tytanu (Ti:kwas askorbinowy 1:2; TiO(Asc)₂·2H₂O) o zawartości 10,4% (m/m) tytanu. Zawartość mieszalnika dokładnie wymieszano a następnie poddano konfekcji. Uzyskano produkt sypki o zawartości (m/m): bor (B) 0,8%; miedź (Cu) 0,9%; cynk (Zn) 1,64%; mangan (Mn) 1,2%; molibden (Mo) 0,02%; kobalt (Co) 0,02%; żelazo (Fe) 1,2%; azot (N) 5,2%; magnez (MgO) 12,1%; oraz tytan (Ti) 0,04%. Przykładowa mieszanka mikroelementów przeznaczona jest do uprawy kukurydzy. Stosować po rozpuszczeniu w 250–300 litrach wody w formie oprysku nalistnego, dwukrotnie w ilościach 0,8 do 1,5 kg w zależności od potrzeb w fazie BBCH 18–20 tj. 8 do 10 liści, oraz w fazie BBCH 22–39 powyżej 12 liści do 9 kolanek.

Przykład 8 opisuje wytworzenie mieszanki nawozowej sypkiej z askorbinianem tytanu do zastosowania bezpośrednio w uprawie roślin.

Przykład 9

Sposób wytwarzania mieszanki nawozowej w postaci płynnej, zawierającej askorbinian tytanu o stosunku molowym Ti:Asc 1:2

Do wody o temp. 45°C w zbiorniku z uruchomionym mieszadłem i możliwością podgrzewania dodano 1,3 kg heptamolibdenianu amonu ((NH₄)₆Mo₇O₂₄); 18,0 kg boraksu (Na₂B₄O₇); 15,0 kg chlorku manganowego (MnCl₂); 117,3 kg roztworu 4-ro sodowej soli kwasu wersenowego; 100,0 kg chlorku magnezowego (MgCl₂) i 40,0 kg mocznika ((NH₂)₂CO). Całość mieszano przez 30 minut utrzymując temperaturę 40 do 45°C, do uzyskania klarownego roztworu. Następnie dodano 8,0 kg siarczanu potasu (K₂SO₄); 15,0 kg siarczanu cynku (ZnSO₄); 25,0 kg fosforanu potasu (KH₂PO₄), oraz 225 litrów askorbinianu tytanu o stosunku molowym Ti:kwas askorbinowy równym 1:2 (TiO(Asc)₂·2H₂O) i zawartości 9,0 g Ti/l, oraz 160,0 kg bentonitu. Tak uzyskaną mieszaninę intensywnie mieszano w temp. 45°C przez okres 480 minut. Uzyskano nawóz zawieszinowy do zaprawiania ziarna zbóż i innych, który jest zazwyczaj stosowany równocześnie z zaprawami antygrzybicznymi. Stosować w ilości 200 ml wraz ze środkiem grzybobójczym użytym w ilości wskazanej na etykiecie. Po uzupełnieniu wodą do 1000 ml stosować do zaprawienia 100 kg ziaren zbóż.

Przykład 9 opisuje wytworzenie mieszanki nawozowej płynnej z askorbinianem tytanu do zastosowania bezpośrednio w uprawie roślin poprzez zaprawianie nasion.

Zastosowanie kompleksów według wynalazku – ograniczenia występowania szkodników i/lub patogenów

Doświadczenia wpływu kompleksu wynalazku (preparat płynny) według wynalazku przeprowadzone zostały na roślinach rzepaku ozimego, pszenicy ozimej i kukurydzy w Instytucie Ochrony Roślin w Poznaniu w Stacji Doświadczalnej w Winnej Górze.

Przykład 10**Zastosowanie askorbinianu tytanu o stosunku molowym Ti:Asc 1:2 ($\text{TiO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w uprawie rzepaku ozimego – wpływ na rozwój rośliny oraz ograniczenia występowania szkodników i/lub patogenów**

Doświadczenie na rzepaku ozimym odmiany Artoga wykazało korzystny wpływ stosowanego askorbinianu tytanu ($\text{TiO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na wzrost wielkości plonu oraz na ograniczenie uszkodzeń roślin przez szkodniki i porażenia przez patogeny. Preparat stosowany był dolistnie w dawce 32,6 g $\text{TiO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ha w stadiach rozwojowych rzepaku wyrażonych w międzynarodowej skali BBCH w następujących terminach: I – BBCH 21–36, II – BBCH 50–61, III – BBCH 69–73. Plon rzepaku wzrósł w porównaniu do kombinacji kontrolnej o 15%. Porażenie łuszczyń przez czern krzyżowych było mniejsze od kombinacji kontrolnej o 52%. Porażenie łuszczyń przez szarą pleśń było mniejsze niż na kombinacji kontrolnej o 77%. Łuszczyń uszkodzonych przez chowacza podobnika było mniej niż na kombinacji kontrolnej o 80%.

Przykład 11**Zastosowanie askorbinianu tytanu o stosunku molowym Ti:Asc 1:2 ($\text{TiO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w uprawie kukurydzy odmiany Wilga – wpływ na rozwój rośliny oraz ograniczenia występowania szkodników i/lub patogenów**

Doświadczenie na kukurydzy odmiany Wilga wykazało korzystny wpływ stosowanego preparatu stosowanego dolistnie na wielkość plonu oraz na ograniczenie uszkodzeń roślin (nagryzanie roślin) przez omacnicę prosowiankę. Preparat stosowany był w dawce 32,6 g $\text{TiO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ha w stadiach rozwojowych kukurydzy wyrażonych w międzynarodowej skali BBCH w następujących terminach: I – BBCH 12–14, II – BBCH 18–20, III – BBCH 35–39. Plon kukurydzy wzrósł w porównaniu do kombinacji kontrolnej o 13% (m/m). Zanotowano 43% spadek porażenia przez omacnicę prosowiankę w porównaniu do roślin nie traktowanych preparatem zawierającym organiczne kompleksy tytanu.

Przykład 12**Zastosowanie askorbinianu tytanu o stosunku molowym Ti:Asc 1:2 ($\text{TiO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w uprawie pszenicy odmiany Figura – wpływ na rozwój rośliny oraz ograniczenia występowania szkodników i/lub patogenów**

Doświadczenie na pszenicy odmiany Figura wykazało korzystny wpływ stosowanego dolistnego preparatu na wielkość plonu oraz na ograniczenie uszkodzenia roślin przez szkodniki i porażenia przez patogeny. Preparat stosowany był w dawce 32,6 g ($\text{TiO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) /ha w stadiach rozwojowych pszenicy wyrażonych w międzynarodowej skali BBCH w następujących terminach: I – BBCH 22–29, II – BBCH 30–51, III – BBCH 51–73. Plon pszenicy wzrósł w porównaniu do kombinacji kontrolnej o 16% (m/m).

Ponadto zanotowano 74% spadek porażenia przez skrzypionkę zbożową w porównaniu do roślin nie traktowanych preparatem zawierającym organiczne kompleksy tytanu. Na roślinach traktowanych askorbinianem tytanu porażenie przez łamliwość podstawy źdźbła wynosiło 4% podczas gdy na kombinacji kontrolnej było 48% roślin porażonych. Nie stwierdzono objawów fuzaryjnej zgorzeli podstawy źdźbła i korzeni na roślinach opryskiwanych, natomiast na roślinach kontrolnych (grupa kontrolna) stwierdzono 12% porażenia.

W przypadku chorób atakujących kłosa na kombinacji kontrolnej stwierdzono porażenie przez czern zbóż na poziomie 20%, przez septoriozę kłosów na 10% i przez fuzariozę kłosów 10%. Na roślinach opryskiwanych porażenia wynosiły odpowiednio 1%, 1% i 0%.

Przeprowadzone praktyczne próby zastosowania w uprawie roślin askorbinianu tytanu, o stosunku molowym Ti:Asc wynoszącym 1:2 ($\text{TiO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), wytworzonego sposobem według wynalazku – potwierdziły jego dobrą skuteczność podczas stosowania na roślinach jak i stabilność, tak w czasie magazynowania, jak również podczas sporządzania dowolnych roztworów i mieszanek nawozowych i/lub ograniczenia występowania patogenów i szkodników, w postaci płynnej lub sypkiej.

Przykład 13**Zastosowanie askorbinianu wanadylu o stosunku molowym V:Asc 1:2 ($\text{VO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w uprawie pszenicy odmiany Figura – wpływ na rozwój rośliny oraz do ograniczenia występowania szkodników i/lub patogenów**

Eksperyment przeprowadzono analogicznie jak dla kompleksu tytanu o stosunku molowym Ti:kwask askorbinowy 1:2 ($\text{TiO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Wstępne badania wskazały wyraźnie pozytywny wpływ

kompleksu wanadowego według wynalazku na niwelowanie objawów spowodowanych fuzarynią zgorzelą podstawy źdźbła i korzeni jak również dla chorób atakujących kłosa roślin. Objawy patogenne zostały znacząco ograniczone, podobnie jak dla zastosowania kompleksów tytanu.

Przeprowadzone praktyczne próby zastosowania w uprawie roślin askorbinianu wanadyliu, o stosunku molowym V:Asc wynoszącym 1:2 ($\text{VO(Asc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), wytworzonego sposobem według wynalazku – potwierdziły jego dobrą skuteczność podczas stosowania na roślinach jak i stabilność, tak w czasie magazynowania, jak również podczas sporządzania dowolnych roztworów i mieszanek nawozowych i/lub ograniczających występowanie patogenów i szkodników, w postaci płynnej lub sypkiej.

Zastosowanie kompleksów według wynalazku – biostymulacja

Przykład 14

Zastosowanie askorbinianów tytanu w uprawie sałaty masłowej – wpływ na pobieranie składników odżywczych

$\text{TO(OH)(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ stosowano w ilości 9,7g/ha, $\text{TiO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stosowano w ilości 16,3 g/ha, $\text{TiO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stosowano w ilości 22,9 g/ha, $\text{TiO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ stosowano w ilości 30,9 g/ha w pojedynczym oprysku po wcześniejszym rozpuszczeniu ich w 200 l wody. Oprysk wykonano opryskiwaczem ręcznym przy ustawieniu najdrobniejszej możliwej kropli. Rośliny opryskiwano równomiernie z odległości około 30 cm.

Podłoże: mieszanina torfu odkwaszonego kredą (producent Hollas) i piachu kwarcowego, płukanego o granulacji 4–8 mm. Stosunek objętościowy mieszaniny: 1:4. Do podłoża dodano nawóz Agrofoska (Intermag) w ilości 3 kg/m³. Zastosowano donice o objętości ok 3 l.

Oprysk wykonano dwukrotnie preparatem z zachowaniem tych samych stężeń cieczy roboczej: oprysk 1 w 7 dobie eksperymentu; oprysk 2 w 14 dobie eksperymentu.

Eksperyment był zrandomizowany i na każdą kombinację przypadało 10 powtórzeń (1 powtórzenie = jedna doniczka)

W ramach przykładu wykonania dokonano pomiaru w 20 dobie eksperymentu – tabela przedstawia średnie dla wybranych parametrów i wybranych najlepszych prototypów.

T a b e l a 1. Wpływ askorbinianu tytanu na pobieranie składników odżywczych w uprawie sałaty masłowej

Parametr (mg/kg suchej masy)	KONTROLA	$\text{TiO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Zawartość miedzi w liściach	6,92	7,13	5,46
Zawartość magnezu w liściach	5,61	6,66	6,03
Zawartość wapnia w liściach	14,56	17,41	17,84
Zawartość żelaza w liściach	589,17	794,44	842,63
Zawartość cynku w liściach	152,96	154,18	155,38
Zawartość manganu w liściach	542,22	687,51	757,37
Zawartość tytanu w liściach	1,96	4,27	2,37
Zawartość boru w liściach	71,12	83,31	72,35
Zawartość krzemu w liściach	238,43	231,31	257,62
Zawartość potasu w liściach	67,32	74,86	69,78
Zawartość siarki w liściach	7,10	7,41	69,78

Przykład 15

Zastosowanie askorbinianów tytanu w uprawie rzepaku – wpływ na zwiększenie masy wegetatywnej i pobieranie składników odżywczych

Eksperymenty dla zastosowania kumpelsku tytanu na rzepak zostały przeprowadzone analogicznie jak w przykładzie 14. W ramach przykładu wykonania dokonano pomiaru w 20 dobie eksperymentu – tabela przedstawia średnie dla wybranych cech i wybranych najlepszych prototypów

T a b e l a 2. Wpływ askorbinianu tytanu na pobieranie składników odżywczych oraz rozwój rzepaku

Parametr	KONTROLA	$\text{TiO(OH)(C}_6\text{H}_7\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Liczba liści rośliny	7,22	8,28	7,94
Masa mokra liści (g)	13,52	19,00	17,74
Masa mokra łodygi (g)	18,43	21,53	21,58
Całkowita masa mokra części nadziemnej (g)	32,49	38,3	39,61
Zawartość Mg (g/kg)	8,24327	8,85859	7,85965
Zawartość Fe (mg/kg)	1651,23	1957,19	1739,07
Zawartość Mn (mg/kg)	1167,95	1350,53	1440,47
Zawartość Zn (mg/kg)	391,34	362,63	413,68
Zawartość Ti (mg/kg)	0,56	1,55	1,07
Zawartość P (g/kg)	9,13	8,74	11,43
Zawartość Si (mg/kg)	113,75	118,21	159,40

Przykład 16**Zastosowanie askorbinianów tytanu w uprawie pszenicy – wpływ na syntezę chlorofilu w roślinie i pobieranie składników odżywczych**

Eksperymenty dla zastosowania kumpelsku tytanu na pszenicy zostały przeprowadzone analogicznie jak w przykładzie 14. W ramach przykładu wykonania dokonano pomiaru w 20 dobie eksperymentu – tabela przedstawia średnie dla wybranych cech i wybranych najlepszych prototypów.

T a b e l a 3. Wpływ askorbinianu tytanu na pobieranie składników odżywczych oraz zawartość chlorofilu w uprawie pszenicy

Parametr	KONTROLA A	$\text{TiO(OH)(C}_6\text{H}_7\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zawartość chlorofilu w liściach (SPAD)	44,08	47,17	48,03	45,60	47,06
Zawartość Fe (mg/kg)	95,511	96,280	85,056	97,390	100,910
Zawartość Zn (mg/kg)	44,320	47,880	48,850	51,410	44,290
Zawartość Ti (mg/kg)	0,662	1,444	1,390	1,311	1,150
Zawartość P (g/kg)	9,47	9,86	10,43	9,47	10,09
Zawartość K (g/kg)	53,86	57,21	55,27	57,22	53,29

Przykład 17**Zastosowanie askorbinianu wanadyli o stosunku molowym V:Asc 1:2 ($\text{VO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) w uprawie sałaty masłowej – wpływ na rozwój rośliny w pobieraniu składników odżywczych**

Eksperyment przeprowadzono analogicznie jak dla kompleksu tytanu o stosunku molowym Ti: kwas askorbinowy 1:2 (przykład 14) $\text{TiO(C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wstępne badania wskazały wyraźnie pozytywny wpływ kompleksu wanadowego według wynalazku na rozwój sałaty; procentowa zawartość mikroelementów po zastosowaniu kompleksu w analogicznych warunkach jak dla przykładu 14 wzrosła porównywalnie jak dla kompleksu tytanu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kompleksów metalu i kwasu askorbinowego wybranych z grupy obejmującej $\text{TiO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, gdzie:
 - a) do wodnego roztworu kwasu askorbinowego dodaje się zmielony wodorotlenek wapnia o zawartości 72% CaO i intensywnie miesza się przez 40 min utrzymując temp 50°C;
 - b) następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się cienkim strumieniem roztwór siarczanu tytanylu TiOSO_4 lub siarczanu wanadylu VOSO_4 i intensywnie miesza się zawartość zbiornika w temperaturze od 40 do 50°C;
 - c) następnie odfiltrowuje się powstały w wyniku reakcji osad siarczanu wapnia,
 - d) następnie do filtratu dodaje się wodorotlenek baru w celu wytrącenia pozostałych w filtracie po etapie c) jonów siarczanowych, w postaci trudno rozpuszczalnej soli i jej odfiltrowanie,
 - e) po czym dodaje się etanoloaminę dostosowując pH otrzymanego filtru do wartości 2,5–4,8.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowo po etapie e) prowadzi się etap f), gdzie następuje odparowanie wody dla uzyskania stałego produktu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie c) dodatkowo dodaje się alkohol etylowy.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że odfiltrowanie w etapie c) przeprowadza się po 24–36 h.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że etap f) odparowanie przeprowadza się na wyparce lub na suszarni rozpyłowej.
6. Zastosowanie kompleksów otrzymanych sposobem z zastrz. 1 w uprawie roślin do ich biostymulacji obejmującej wzrost aktywności fotosyntezy, wzrost aktywności enzymów do stymulacji pobierania składników pokarmowych, zwiększenie vitalności pyłku, aktywację procesów zapylania i zapładniania, wzrost plonu i przyswajanie mikroelementów lub do ograniczania występowania szkodników i patogenów roślin, przy czym kompleksy stosuje się na roślinie w postaci czystej lub w postaci mieszaniny z innymi składnikami.
7. Zastosowanie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że kompleksy stosuje się w postaci produktu płynnego, doglebowo, dolistnie, poprzez fertygację i zaprawianie nasion.
8. Zastosowanie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że szkodniki są wybrane z grupy: chowacz podobnik, omacnica prosowianka, skrzypionka zbożowa.
9. Zastosowanie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że patogeny są wybrane z grupy obejmującej czerń krzyżową, szarą pleśń, fuzaryjną zgorzel podstawy źdźbła, czerń zbóż, septoriozę kłosów, fuzariozę kłosów.
10. Zastosowanie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że rośliny wybrane są z grupy obejmującej zboża, warzywa, owoce, rośliny ozdobne, korzystnie pszenica lub rzepak lub sałata.