

WO 2015/190905 A1

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional

WO 2015/190905 A1

(43) Fecha de publicación internacional

17 de diciembre de 2015 (17.12.2015) W I P O I P C T

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C05D 3/02 (2006.01) C05D 7/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/MX20 14/000089

(22) Fecha de presentación internacional:

11 de junio de 2014 (11.06.2014)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(71) Solicitante: LABORATORIOS QUIVER, S.A. DE C.V. [MX/MX]; Pistache 4296, Colonia Villa de Santa Anita, Culiacán, Sinaloa 80058 (MX).

(72) Inventor: MUÑOZ MORATE, Enrique; Pistache 4296, Colonia Villa de Santa Anita, Culiacán, Sinaloa 80058 (MX).

(74) Mandatario: NILA HIGUERA, Roberto; Berlín 4800, Fraccionamiento Balcones del Valle, Culiacán, Sinaloa 80190 (MX).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE,

AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: FERTILISER INCLUDING CALCIUM ACETATE USED TO INCREASE THE CALCIUM CONTENT OF PLANTS

(54) Título : FERTILIZANTE QUE INCLUYE ACETATO DE CALCIO CON UTILIDAD PARA INCREMENTAR EL CONTENIDO DE CALCIO EN VEGETALES

(57) Abstract: The invention relates to the formulation of a liquid fertiliser and to the method for obtaining the main product which is calcium acetate and which is obtained from the reaction of the calcium carbonate diluted in water and the addition of acetic acid by means of a decanting method. The fertiliser produced substantially improves the absorption of calcium in the plants where it is applied. The invention relates to a novel product for using in agriculture, which combines maximum crop yield with minimal environmental impact, allows the doses of fertiliser units to be reduced, and can be incorporated into the ground by means of fertilisation, overhead irrigation or drip irrigation.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a la formulación de un fertilizante líquido y también al procedimiento de obtención del producto principal que es acetato de calcio y que es obtenido a partir de la reacción del carbonato de calcio diluido en agua y la adición de ácido acético a través de un método de decantación. El fertilizante obtenido mejora sustancialmente la absorción de calcio en los vegetales donde es aplicado. La invención se refiere a un nuevo producto para uso en la agricultura, que combina un máximo rendimiento en el cultivo con un mínimo impacto ambiental, permite reducir las dosis de unidades fertilizantes y se puede incorporar al suelo mediante fertilización, en riego por aspersión o un riego por goteo.

- 1 -

**FERTILIZANTE QUE INCLUYE ACETATO DE CALCIO CON UTILIDAD  
PARA INCREMENTAR EL CONTENIDO DE CALCIO EN VEGETALES**

**CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un fertilizante líquido de origen mineral, donde se utiliza principalmente acetato de calcio, que se obtiene a partir del carbonato de calcio, en solución acuosa y que mejora sustancialmente la absorción de calcio por parte de las plantas donde es aplicado

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Es conocido que en el campo de la agricultura el uso adecuado de fertilizantes da como resultado la obtención de una mayor producción y particularmente los fertilizantes que incrementan el contenido de calcio de los vegetales donde es aplicado.

El calcio es un elemento necesario para múltiples funciones fisiológicas de la planta, ayudando en la producción de frutas de alta calidad, así por ejemplo la deficiencia de calcio en el manzano ocasiona la aparición de un moteado parduzco en el pericarpio del fruto, que es una enfermedad conocida como "mancha amarga" o Bitter Pit, y que produce el deterioro de la textura de la pulpa. También una mala nutrición cárnea en el cultivo de las crucíferas ocasiona quemaduras en los bordes de las hojas que presenta una coloración negruzca.(Tip Burm).

Algunas especies vegetales tienen altos requerimientos de calcio como la zanahoria, la remolacha y algunas leguminosas, y el contenido de calcio varía entre el 0.1 y el 5%. De su peso seco, dependiendo de la especie, del órgano y de las condiciones de crecimiento.

- 2 -

A nivel celular, las plantas son genotípicamente diferentes en su demanda de calcio debido a la capacidad de cambio catiónico que presentan las paredes celulares y especialmente con la cantidad de grupos carboxílicos libres. En general, las plantas dicotiledóneas presentan mayor capacidad de cambio catiónico y mayor demanda de calcio.

Para que los minerales del suelo sean absorbidos por las plantas deben, en primer lugar pasar de la solución del suelo al interior de las células de la raíz. El calcio absorbido atraviesa la epidermis, el parénquima cortical a través de los canales citoplasmáticos que conectan las células, la endodermis y el parénquima vascular, penetrando en los vasos leñosos del xilema.

Las plantas a través de sus raíces toman el calcio del suelo en forma iónica y su absorción depende de factores exógenos y endógenos. Entre los primeros destacan los del suelo; contenido de agua, pH, grado de aireación, temperatura, concentración de Ca++ y proporción de otros elementos. De los factores endógenos merecen señalarse los relacionados con la pared celular, respiración, fotosíntesis, transpiración y efectos específicos de otros iones.

La toma de calcio y su distribución por los distintos órganos se incrementa a medida que lo hace la tasa de transpiración. Por el contrario, la inhibición de esta transpiración disminuye la translocación del calcio, especialmente a los brotes apicales y a los frutos, aunque también puede hacerlo al resto de la planta (Armstrong y Kirkby, 1979).

El transporte de calcio es casi exclusivo por los vasos del xilema, mientras que el potasio y magnesio son transportados principalmente por el floema (Vang-Petersen 1980).

El calcio es poco móvil y tiende a acumularse en los órganos viejos. Las hojas viejas pueden tener concentraciones normales de calcio, mientras que las hojas jóvenes frutos u otros órganos, pueden presentar niveles por debajo de la normalidad (Chiu y Bould, 1977).

- 3 -

La distribución del calcio que penetra en el fruto resulta bastante irregular, ya que la mayor parte permanece inmovilizada como oxalato en el floema peciolar, en la zona de inserción con el fruto (Stebbins, et al 1972).

El calcio es absorbido en las plantas durante el período de todo el crecimiento activo. La presencia del nitrógeno nítrico en la solución aumenta dicha penetración debido al sinergismo aniónico, por el contrario, la presencia de nitrógeno amoniacial la reduce debido al antagonismo catiónico.

Es importante realizar aporte de calcio como fertilizante sin cambios las condiciones químicas del suelo.

El calcio en el suelo se encuentra como una fracción soluble. Aunque el contenido en el suelo puede alcanzar valores altos, las fracciones más activas e importantes del sistema son el calcio intercambiable y al calcio inmediatamente disponible que está en la solución. Los altos contenidos se deben básicamente a la fracción mineral insoluble. Aunque el contenido de calcio en los suelos puede alcanzar valores altos, las fracciones más importantes agronómicamente son las cambiables y solubles.

Los fertilizantes minerales, en ocasiones, pueden dañar el suelo. Por ejemplo el uso excesivo de nitrógeno sintetizado químicamente puede inhibir la actividad natural de los microorganismos encargados de fijar el nitrógeno y, por lo tanto, disminuir la fertilidad natural del suelo. El uso intensivo de los fertilizantes minerales puede causar contaminación, por ejemplo la pérdida de nitrógeno y fosfato de los fertilizantes debido a la erosión podría contaminar suelos y aguas subterráneas.

La presente invención presenta el reto de utilizar un fertilizante con mayor eficiencia y un sistema de manejo integrado de la producción.

Se propone un fertilizante destinado a aumentar el contenido en calcio de la planta en virtud de que el formulado es absorbido por las raíces y sin apenas

- 4 -

adsorción por parte de los complejos arcillo húmicos todos ellos con carga electronegativa y con facilidad de realizar la translocación del calcio en el interior de la planta.

La invención más cercana localizada en el estado de la técnica es la publicación WO2012/175759 A1, titulada con el nombre de compuesto fertilizante para aumentar el contenido de calcio de las plantas y mejorar su conservación. El compuesto fertilizante de dicha invención consiste en un preparado líquido, con un elevado contenido en calcio, complejado por lignosulfoNatos y ácidos orgánicos de bajo peso molecular y potenciado por la sustancia menadiona sodio bisulfito. El formulado líquido es soluble en agua y permite ser utilizado vía radicular por diversos tipos de riego.

La solicitud internacional con número de publicación WO2013/0769345A1 , describe a un fertilizante y su procedimiento para su obtención a partir de fuente mineral, se refiere a un fertilizante agrícola, preferentemente líquido, que contiene calcio, magnesio y bicarbonatos y a su procedimiento de obtención a partir de una fuente mineral, posibilitando el control de la composición del producto final adecuándolo al tipo de cultivo, suelo y agua. La fuente mineral a partir de la cual se obtiene es rica en óxidos de calcio, magnesio y carbonatos totales. El fertilizante resultante puede tener las concentraciones de varios componentes modificados en función de las necesidades de la industria, dependiendo de las características del suelo a cultivar y del producto a cultivar, mediante la adición de diferentes cantidades de reactivos.

La invención WO2014/020187 A1, describe una composición bioestimulante y elicitora para uso en agricultura, y se refiere a un nuevo producto con actividad bioestimulante y elicitora mejorada para su uso en agricultura. Se trata de una composición sólida en forma de partículas, gránulos y/o pellets revestidos o impregnados con una película formada por una formulación de activos a base de extractos de algas. El material poroso es seleccionado del grupo que consiste en carbonatos y sulfatos cálcicos.

- 5 -

La patente americana US7695541 B1 se refiere a un fertilizante con un pH igual o mayor que 7 e incluye al menos una sal de calcio insoluble en agua seleccionada del grupo que incluye carbonato de calcio, fosfato tribásico de calcio y mezclas de los mismos.

De acuerdo a la revisión del estado de la técnica, los esfuerzos para suministrar calcio en un fertilizante se han incrementado en virtud de la complicación que representa la escasa solubilidad del calcio en agua, que en los fertilizantes líquidos puede causar problemas de obstrucción en los sistemas de riego, por ejemplo en riego por goteo.

Las patentes de Estados Unidos, EEUU,5395418, EEUU,5171349, EEUU,6312493 Y EEUU,5997602, presentan propuestas que intentan resolver dicha problemática.

Particularmente, la patente EEUU,5997602 describe un fertilizante en suspensión acuosa que presenta un pH en el intervalo de 0.5 a 2 , es decir se presentan formulaciones con una alta acidez.

También la patente de EEUU,5851260 proporciona fertilizantes en suspensión con un pH en el intervalo de 2 a 7 y un tamaño de partícula menor a 50 mieras, preferentemente de 0.2 a 20 mieras.

La invención WO 2012/175759 A1, que se refiere a una formulación de un compuesto fertilizante adecuado para que las plantas aumenten su capacidad de absorción de calcio, se compone principalmente de nitrato de calcio (45.0-62.0%) y lignosulfonato de calcio (8.0-14.0%)

En dicha invención, el nitrato de calcio es la principal fuente de calcio del formulado y los aminoácidos son los componentes que estimulan la penetración de calcio a través de las raíces absorbentes de la planta.

- 6 -

Sin embargo existe un problema con esa invención, ya que es ampliamente conocido que el nitrato de calcio es la fuente mayoritaria de fertilización cárnea, y que es una sal que presenta una contaminación en la forma del complejo (6(N-03))2Ca) . N03NH4, y el amonio que aporta limita la absorción del ion calcio a la planta. A diferencia de la presente invención a base de acetato de calcio, que está exenta de nitratos, sulfatos y cloruros, que presenta entre otras ventajas, lo referente a un pH ácido.

El ion calcio (Ca++) en el suelo está en equilibrio generalmente con el N03-, las concentraciones de ambos iones en distintos órganos de la planta se hallan altamente correlacionadas.

Cuando el nitrógeno es aplicado como nitrato, se puede incrementar la acumulación de calcio en las hojas viejas, pero si el nitrógeno es aplicado en forma amoniacal, se incrementa en las hojas jóvenes (Vang-Petersen et al., 1973)

El antagonismo de otros iones con el calcio puede ponerse de manifiesto tanto en los mecanismos de absorción, traslocación y almacenamiento, como posteriormente, dentro ya del mismo fruto. El antagonismo entre los iones Ca++ y H+ es un grave problema en frutos con alto contenido de ácidos libres, que como antes se señaló, en el caso del manzano puede desembocar en el desarrollo del bitter pit.

Los estudios de Marcelle (1993), destacan la necesidad de un control estricto en las relaciones de los iones Ca++ y N++, como parámetros a considerar dentro de la relación nutrición mineral-fruto.

El antagonismo del ion calcio (Ca++) con el ion amonio (NH4+) se explica desde el hecho de que el amonio es un catión (ion con carga positiva) , por lo que compite con otros cationes (calcio, potasio, magnesio) para la absorción por las raíces. Por consiguiente, una fertilización desequilibrada, con un contenido de

- 7 -

amonio demasiado alto, puede causar deficiencias de calcio, principalmente. Una absorción y acumulación excesiva de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> puede causar toxicidad y concentración baja de Ca y Mg en el tejido de tomate (Jingquan y Dewei, 1988).

Por otra parte. Cao y Tibbits (1994) argumentaron que el valor del pH en la zona de raíces es influenciado por la forma nitrogenada (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o N<sub>03</sub><sup>-</sup>) que se utiliza ampliamente en la fertilización; con N<sub>03</sub><sup>-</sup> el valor del pH se incrementa, mientras que con absorción de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, el pH disminuye.

En general, un medio nutritivo con un pH de 4.5 a 6.0 se considera óptimo para la absorción de N<sub>03</sub><sup>-</sup>, mientras que un pH de 6.0 a 7.0 se considera óptimo para el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Hageman, 1992)

El uso de calcio como fuente de nutrientes y para aumentar las autodefensas de los vegetales es muy importante en la agricultura, y se debe incrementar la eficiencia en el uso de productos que lo aporten, por consecuencia disminuir la cantidad de calcio y otros elementos por unidad de alimento producido.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

El objeto de la presente invención consiste en la formulación de un compuesto fertilizante capaz de incrementar la capacidad de absorción de calcio por parte de las plantas a las que se aplica.

La formulación de la invención consiste en un preparado líquido con un elevado contenido de acetato de calcio, que es la sal de calcio del ácido acético el cual sorprendentemente ha demostrado ser una fuente de calcio para la planta, sin que sea bloqueado por efecto del elevado pH del suelo.

La presente invención se refiere a un nuevo producto para uso en la agricultura, que combina un máximo rendimiento en el cultivo con el mínimo impacto ambiental, permite reducir las dosis de unidades fertilizantes y se puede

- 8 -

incorporar el suelo mediante fertirrigación, en riego por aspersión o en riego por goteo.

Es también objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de una composición o producto fertilizante que combina condiciones de temperatura y pH determinadas, que evitan la desnaturización de los principios activos durante su procesamiento hasta la obtención del producto fertilizante de la presente invención.

La incorporación del acetato de calcio al suelo, facilita la movilización de otros elementos como el potasio. Los iones calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) son de mayor tamaño que los de potasio ( $\text{K}^+$ ) por lo que al entrar el calcio a la solución del suelo favorece la liberación del  $\text{K}^+$  hacia dicha solución del suelo, haciéndolo disponible para la planta.

La fuente de calcio a partir del acetato de calcio evita la permanencia de restos aniónicos que pudiera generar sales no deseados y mantiene el suelo con pH ácido.

El fertilizante a base de acetato de calcio de la presente invención se enclava en los fertilizantes de elevada eficiencia que se definen como productos con características que minimizan el potencial de pérdidas de nutrientes hacia el medio ambiente.

Es un propósito de la presente invención proporcionar formulaciones de fertilizantes que, aporten calcio con eficiencia mejorada en su método de obtención y que mantengan el suelo en forma estable y eficiente en un contenido nutricional.

Por consiguiente, la invención en una forma de realización presenta la siguiente formulación en porcentaje en peso:

- 9 -

Acetato de calcio -----	10.0%	-----	20%
Carbonato de calcio -----	0.25%	-----	1.0%
Ácido acético glacial-----	0.5%	-----	2.0%
Cloruro de calcio-----	0.0%	-----	4.0%
Aqua-----	Hasta completar 100%		

En una realización preferente, el fertilizante descrito anteriormente puede contener los siguientes componentes:

Acetato de calcio -----	15.0%
Carbonato de calcio-----	0.5%
Ácido acético glacial-----	1.0%
Aqua-----	83.5%

El procedimiento de obtención del fertilizante líquido descrito en la presente invención, incluye las siguientes etapas:

1. Mezclar carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) con agua e incorporar de manera Homogénea por 12 horas, con agitación continua, preferentemente a 400RPM, calentamiento entre 80 y 90°C.
2. Adicionar ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) a la mezcla anterior, preferentemente en forma de gotas, con agitación continua a fin de lograr la reacción entre ambos compuestos y formar acetato de calcio ( $\text{CaCH}_3\text{COO}_2$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Preferentemente calentar la mezcla entre 80 y 90°C. El ácido acético se adicionará hasta obtener un pH entre 4.6 y 4.8, preferentemente 4.7
3. Extraer el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) formado por la reacción entre el carbonato de calcio y el ácido acético. El dióxido de carbono producido puede

- 10 -

incrementar la presión del sistema, por consiguiente se debe extraer y almacenar en tanques a presión de tipo convencional.

4. Decantar la mezcla obtenida después de la reacción durante 24 horas. En esta etapa el carbonato de calcio que no reaccionó, se precipitará al fondo del reactor y el acetato de calcio obtenido quedará en forma de solución.

5. Recoger la solución obtenida de acetato de calcio y demás componentes del fertilizante de la presente invención, a partir del producto decantado. Preferentemente dicha solución se debe enfriar hasta la temperatura ambiente previo su envasado.

6. Reutilizar el producto decantado ( $\text{CaC}_0_3$ ), que fue la parte insoluble de la mezcla, en la siguiente operación del reactor, a fin de hacer más eficiente el procedimiento de obtención del fertilizante.

Preferentemente, el procedimiento de obtención del fertilizante de la invención, se debe realizar procurando el ahorro de energía y de agua, por lo cual en otra invención se presenta una realización del sistema de reacción por la producción industrial.

El fertilizante de la invención, tiene además la ventaja de fácil aplicación en los cultivos, con importante disminución en las cantidades a aplicar, en comparación con otros fertilizante aportadores de calcio. En el modo de aplicación, transporte y control de la cantidad requerida por un suelo.

#### EJEMPLOS:

Para una mejor comprensión de la invención, se presenta un ejemplo con una realización preferente del procedimiento y que, sin embargo no pretende limitar el objeto de la presente invención

**Ejemplo 1:**

El acetato de calcio de la presente formulación se obtuvo a partir de la reacción de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) en solución acuosa y con la adición de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) a través de un método de decantación.

Se tomaron 67 Kg de  $\text{CaCO}_3$  y se dispersaron en 100 Lts de agua agitando el sistema a 400 r.p.m. durante toda la noche. Posteriormente se adicionó a la solución de  $\text{CaCO}_3$  el ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) en forma de gotas, hasta completar 100 Lts, manteniendo el sistema en agitación continua para conformar una solución de acetato de calcio,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , con una concentración del 15% ; y desprendimiento de bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$  ).

El seguimiento de la variación del pH del sistema se realizó utilizando un PHmetro marca Hanna y el parámetro final fue un pH de 4.6 a 4.8, preferente 4.7 para la solución acuosa acidificada.

Con el fin de garantizar una producción efectiva del acetato, la temperatura de la solución acuosa se mantuvo en un rango de temperatura de 80 a 90° C y se dejó decantar durante 24 horas.

- 12 -

## REIVINDICACIONES

Habiendo descrito suficientemente mi invención, considero como una novedad y por lo tanto reclamo como de mi exclusiva propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas:

1.- Un compuesto fertilizante para incrementar el contenido de calcio de las plantas donde se aplica caracterizado por incluir los siguientes componentes, en porcentajes en peso:

Acetato de calcio -----	10.0%	-----	20%
Carbonato de calcio -----	0.25%	-----	1.0%
Ácido acético glacial-----	0.5%	-----	2.0%
Cloruro de calcio-----	0.0%	-----	4.0%
Aqua-----	Hasta completar 100%		

2. Un compuesto fertilizante para incrementar el contenido de calcio en las plantas, de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizado por incluir los siguientes componentes en una formulación preferente:

Acetato de calcio -----	15.0%
Carbonato de calcio-----	0.5%
Ácido acético glacial-----	1.0%
Aqua-----	83.5%

3. Un compuesto fertilizante para incrementar el contenido de calcio en vegetales , de acuerdo a las reivindicaciones anteriores, caracterizado por una solución con pH dentro del intervalo de 4.6 a 4.8 , preferentemente 4.7.

- 13 -

4. Un procedimiento de obtención de fertilizante para incrementar el contenido de calcio en vegetales, de acuerdo a las reivindicaciones anteriores, caracterizado por incluir en las siguientes etapas:

a).- Mezclar carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) con agua, poco a poco y con agitación continua;

b).- Adicionar ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) a la mezcla anterior, en forma de gotas, con agitación continua y provocar reacción hasta obtener un pH entre 4.6 y 4.8, preferentemente 4.7;

c).- Extraer el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) formado por la reacción entre el carbonato de calcio y el ácido acético;

d).- Decantar la mezcla obtenida por la reacción durante 24 horas;

e).- Recoger la solución obtenida de acetato de calcio desde la parte insoluble de la mezcla;

f).- Reutilizar el producto decantado ( $\text{CaCO}_3$ ) en la siguiente operación del reactor;

5. Un procedimiento de obtención de fertilizante para incrementar el contenido de calcio en vegetales, de acuerdo a la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura del procedimiento en las etapas a,b y c ; varía entre 80 y 90°C.

6. Un procedimiento de obtención de fertilizante para incrementar el contenido de calcio en las plantas, de acuerdo a las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque la solución extraída en la etapa e, es enfriada hasta la temperatura ambiente.

- 14 -

7. Un procedimiento de obtención de fertilizante para incrementar el contenido de calcio en vegetales, de acuerdo a las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque el total del C02 producido en la reacción es extraído y almacenado en contenedores a presión.
8. Un procedimiento de obtención de fertilizante para incrementar el contenido de calcio en vegetales, de acuerdo a las reivindicaciones anteriores, caracterizado por uso de vinagre en lugar de ácido acético.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/MX2014/000089

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C05D3/02** (2006.01)

**C05D7/00** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Mínimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**C05D**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**EPODOC, INVENES**

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101811905 A (SHAANXI YONGTAI BIOENGINEERING CO., LTD) 06.02.2013 (abstract) World Patents Index [Datábase online] [retrieved 27.01.2015]. Retrieved from: WPI-Thomson. Accession Number AN: 2010-L98126.	1-8
X	CN 1237566 A (INST. OF SOIL & WATER CONSERVATION, MINISTRY OF WATER CONSERVATION, CHINESE ACADEMY OR SCIENCE) 08.12.1999 (abstract) World Patents Index [Datábase online] [retrieved 27.01.2015]. Retrieved from: WPI-Thomson. Accession Number AN: 2000-377003.	1-8
X	US 6206946 B1 (HAYASHI, M. et al.) 27.03.2001, columna 1, líneas 13-19; columna 4, líneas 11-29.	1-3
X	EP 0592964 B1 (BIHOKU FUNKA KOGYO CO., LTD.) 07.01.1993, página 2, líneas 3-5; página 3, líneas 31-35; página 3, línea 56-página 4, línea 8.	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30/01/2015

Date of mailing of the international search report  
**(03/02/2015)**

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer  
G. Esteban García

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495425

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/MX2014/000089

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001 190154 A (YOSHIZAMA LIME INDUSTRY) 17.07.2001 (abstract) World Patents Index [Datábase online] [retrieved 30.01.2015]. Retrieved from: WPI-Thomson. Accession Number AN: 2001-605305.	1-3
X	JP 2001206796 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 31.07.2001 (abstract) World Patents Index [Datábase online] [retrieved 29.01.2015]. Retrieved from: WPI-Thomson. Accession Number AN: 2001-609585.	1-3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/MX2014/000089

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101811905 A	25.08.2010	CN101811905B B	06.02.2013
CN 1237566 A	08.12.1999	CN1128775C C	26.11.2003
US 6206946 B1	27.03.2001	WO9806681 A1 EP0860410 A1 EP0860410 A4 DE69732282T T2 CN1 198729 A CN1184172C C TW381069B B JPH1053483 A JP3135503B B2	19.02.1998 26.08.1998 07.03.2001 12.01.2006 11.11.1998 12.01.2005 01.02.2000 24.02.1998 19.02.2001
EP 0592964 B1	07.01.1998	US5720793 A DE69316141T T2 CA2107709 A1 CA2107709 C JPH06122581 A JP2957365B B2	24.02.1998 06.08.1998 13.04.1994 01.12.1998 06.05.1994 04.10.1999
JP 2001190154 A	17.07.2001	JP3687455B B2	24.08.2005
JP 2001206796 A	31.07.2001	JP4244101B B2	25.03.2009

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/MX2014/000089

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C05D3/02** (2006.01)

**C05D7/00** (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

**C05D**

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

**EPODOC, INVENES, WPI, HCAPLUS, BIOSIS, EMBASE, XPESP, XPESP2, PUBMED, GOOGLESCHOLAR**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	CN 101811905 A (SHAANXI YONGTAI BIOENGINEERING CO., LTD) 06.02.2013 (resumen) World Patents Index [bases de datos en línea] [recuperado el 27.01.2015]. Recuperado de: WPI-Thomson. N° de acceso AN: 2010-L98126.	1-8
X	CN 1237566 A (INST. OF SOIL & WATER CONSERVATION, MINISTRY OF WATER CONSERVATION, CHINESE ACADEMY OR SCIENCE) 08.12.1999 (resumen) World Patents Index [bases de datos en línea] [recuperado el 27.01.2015]. Recuperado de: WPI-Thomson. N° de acceso AN: 2000-377003.	1-8
X	US 6206946 B1 (HAYASHI, M. et al.) 27.03.2001, columna 1, líneas 13-19; columna 4, líneas 11-29.	1-3
X	EP 0592964 B1 (BIHOKU FUNKA KOGYO CO., LTD.) 07.01.1993, página 2, líneas 3-5; página 3, líneas 31-35; página 3, línea 56-página 4, línea 8.	1-3

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.		
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"fe"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
**30/01/2015**

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**03 de Febrero de 2015 (03/02/2015)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
**OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS**  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

G. Esteban García

Nº de teléfono 91 3495425

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**

Solicitud internacional n°

PCT/MX2014/000089

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	JP 2001 190154 A (YOSHIZAMA LIME INDUSTRY) 17.07.2001 (resumen) World Patents Index [bases de datos en línea] [recuperado el 30.01.2015]. Recuperado de: WPI-Thomson. N° de acceso AN: 2001-605305.	1-3
X	JP 2001206796 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 31.07.2001 (resumen) World Patents Index [bases de datos en línea] [recuperado el 29.01.2015]. Recuperado de: WPI-Thomson. N° de acceso AN: 2001-609585.	1-3

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/MX2014/000089

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
CN 101811905 A	25.08.2010	CN101811905B B	06.02.2013
CN 1237566 A	08.12.1999	CN1128775C C	26.11.2003
US 6206946 B1	27.03.2001	WO9806681 A1 EP0860410 A1 EP0860410 A4 DE69732282T T2 CN1 198729 A CN1184172C C TW381069B B JPH1053483 A JP3135503B B2	19.02.1998 26.08.1998 07.03.2001 12.01.2006 11.11.1998 12.01.2005 01.02.2000 24.02.1998 19.02.2001
EP 0592964 B1	07.01.1998	US5720793 A DE69316141T T2 CA2 107709 A1 CA2 107709 C JPH06122581 A JP2957365B B2	24.02.1998 06.08.1998 13.04.1994 01.12.1998 06.05.1994 04.10.1999
JP 2001190154 A	17.07.2001	JP3687455B B2	24.08.2005
JP 2001206796 A	31.07.2001	JP4244101B B2	25.03.2009