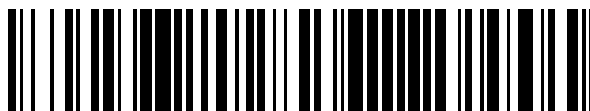


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 587**

51 Int. Cl.:

C05B 7/00	(2006.01)
C05G 3/00	(2006.01)
C05C 1/02	(2006.01)
C05C 3/00	(2006.01)
C05C 9/00	(2006.01)
C08K 5/05	(2006.01)
C08L 35/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.01.2010 PCT/US2010/020350**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.07.2010 WO10080896**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2010 E 10729504 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2376572**

54 Título: **Revestimiento polimérico de secado rápido**

30 Prioridad:

31.12.2009 US 651356
09.01.2009 US 351589

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2017

73 Titular/es:

SPECIALTY FERTILIZER PRODUCTS, LLC
(100.0%)
11550 Ash Street, Suite 220
Leawood, KS 66211, US

72 Inventor/es:

SANDERS, JOHN LARRY;
MAZO, GRIGORY y
MAZO, JACOB

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 609 587 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

Revestimiento polimérico de secado rápido.

5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

La presente invención se refiere, en términos generales, a composiciones de revestimiento de uso agrícola de secado rápido mejoradas y a procedimientos en los que las composiciones incluyen una o más sales de polímero policarboxilado y un agente de secado orgánico volátil. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones y procedimientos en los que un copolímero que contiene cantidades respectivas de restos maleicos e itacónicos se complementa con un agente de secado volátil, que puede mezclarse con sólidos o aplicarse sobre los mismos, tales como un fertilizante nitrogenado sólido. En otro aspecto de la presente invención, se alcanzan mejores tiempos de secado mediante la adición de boro, especialmente junto con un polímero o polímeros vinílicos en los que la mayoría de los grupos funcionales colgantes son alcoholes y que contienen opcionalmente fracciones poliméricas de peso molecular (PM) relativamente bajo y fracciones poliméricas de peso molecular relativamente alto, a las composiciones de copolímero y agente de secado orgánico.

20 Descripción de la técnica anterior

La patente US nº 6.515.090 describe una clase de copolímeros muy útil, que se han utilizado con buenos resultados en diversas aplicaciones agrícolas. Por ejemplo, la patente '090 da a conocer copolímeros constituidos por porcentajes variables de restos maleicos e itacónicos, y sales de los mismos, que se pueden aplicar a fertilizantes sólidos para alcanzar un aumento sorprendente del rendimiento. En la práctica normal, se aplica una mezcla acuosa de copolímero por pulverización u otros medios sobre fertilizantes sólidos para obtener composiciones de fertilizante y polímero.

La empresa Specialty Fertilizer Products, LLC, de Leawood, Kansas, comercializa una serie de copolímeros bajo la patente '090. Uno de estos polímeros, el Nutrisphere-N® para fertilizantes nitrogenados granulares, está especialmente diseñado para ser aplicado a una variedad de fertilizantes nitrogenados sólidos o granulares, tales como urea, sales de amonio, MAP o DAP. Este producto es una dispersión acuosa con aproximadamente el 40% en peso de sólidos de un copolímero de sal de calcio parcial 1:1 de restos maleicos e itacónicos, con un pH de aproximadamente 3,25-3,75.

Sin embargo, se ha puesto de manifiesto que, dependiendo principalmente del contenido de humedad del fertilizante sólido, los procedimientos de aplicación en el campo no óptimos o las condiciones ambientales adversas, tales como una humedad muy alta o temperaturas bajas, la aplicación satisfactoria de las composiciones mencionadas anteriormente puede presentar problemas. Específicamente, las composiciones se pulverizan o se depositan de otro modo sobre las superficies exteriores de los fertilizantes sólidos y se deja evaporar el agua por transferencia de masa, dejando un revestimiento de residuo de polímero sólido. Sin embargo, si el tiempo de secado de la composición es excesivo, lo que provoca un secado incompleto de las composiciones, los productos recubiertos pueden ser difíciles de manejar y de aplicar. De hecho, en algunos casos, los fertilizantes sólidos relativamente húmedos con un copolímero acuoso aplicado sobre los mismos pueden crear aglomeraciones en los equipos de aplicación al campo, dificultando o incluso imposibilitando la distribución uniforme de las composiciones a través de los campos.

Se conocen mezclas de determinados polímeros policarboxilados y disolventes orgánicos; véase la patente US nº 5.868.964, por ejemplo, polímero de ácido poliacrílico más metanol. Sin embargo, debido al tipo de polímero utilizado y/o a la concentración de disolvente orgánico, el polímero y el disolvente son esencialmente incompatibles, lo que da lugar a precipitados viscosos inadecuados para su uso en composiciones fertilizantes. Las sales de polímero de policarboxilato no suelen formar soluciones estables en presencia de concentraciones significativas de disolventes orgánicos, tales como el metanol. Además, el documento WO 02/071086 A1 da a conocer un producto fertilizante que comprende un fertilizante en contacto íntimo con un polímero que comprende subunidades poliméricas recurrentes, formada cada una de ellas, por lo menos, por dos restos diferentes que comprenden, por ejemplo, unidades derivadas de monómeros de anhídrido maleico y ácido itacónico. El polímero se aplica a un fertilizante para formar un producto fertilizante.

En consecuencia, en la técnica existe la necesidad de disponer de productos agrícolas mejorados, tales como fertilizantes sólidos en contacto con polímeros policarboxilados de secado rápido, a fin de aliviar los problemas de revestimiento y secado del polímero, sin renunciar a las ventajas con respecto al rendimiento que se obtienen debido a la utilización de dichos polímeros.

Sumario de la invención

La presente invención supera los problemas expuestos anteriormente y da a conocer productos fertilizantes

mejorados, procedimientos de formación de composiciones fertilizantes y procedimientos de fertilización del suelo para mejorar el crecimiento de las plantas utilizando dichos productos fertilizantes.

Así, la presente invención da a conocer un producto fertilizante para su aplicación al suelo, que comprende:

una cantidad de un fertilizante sólido; y

un residuo seco de una composición que contiene polímero sobre dicho fertilizante,

donde dicha composición que contiene polímero incluye un copolímero sustancialmente soluble en agua, que contiene cantidades individuales de restos maleicos e itacónicos, agua, un agente de secado de tipo compuesto orgánico y del 0,5% al 5% en peso de boro en forma de ácido bórico,

donde dicho producto fertilizante se prepara formulando inicialmente dicha composición acuosa que contiene polímero, aplicando a continuación la composición que contiene polímero formulada a dicho fertilizante y, posteriormente, permitiendo que dicho agente de secado y una parte sustancial del agua presente en la composición se evapore, dejando así dispuesto dicho residuo seco de dicha composición que contiene polímero sobre dicho fertilizante, de tal modo que el producto fertilizante no incluye dicho agente de secado ni agua en un grado sustancial.

Además, la presente invención da a conocer un procedimiento de fertilización del suelo que comprende la etapa de aplicar dicho producto fertilizante al suelo.

Además, la presente invención da a conocer un procedimiento de formación de una composición fertilizante, que comprende las siguientes etapas:

aplicar inicialmente una composición que contiene polímero sobre cierta cantidad de fertilizante sólido, donde dicha composición que contiene polímero comprende agua, un copolímero soluble en agua que contiene cantidades individuales de restos maleicos e itacónicos, un agente de secado de tipo compuesto orgánico y del 0,5% al 5% en peso de boro en forma de ácido bórico, y evaporar a continuación dicho agente de secado y una parte sustancial de dicha agua de dicho fertilizante sólido, dejando el residuo de dicho copolímero sobre dicho fertilizante sólido, de tal modo que la composición fertilizante no incluye dicho agente de secado ni agua en un grado sustancial.

En líneas generales, los productos fertilizantes de la presente invención, también denominados composiciones fertilizantes en el presente documento, incluyen una cantidad de un fertilizante sólido y una composición que contiene polímero en contacto con el fertilizante sólido. La composición que contiene polímero, tal como se formula inicialmente y se pone en contacto con el fertilizante, incluye una sal de un polímero policarboxilado, concretamente una sal de un copolímero que contiene cantidades individuales de restos maleicos e itacónicos, junto con un agente de secado o disolvente orgánico volátil. A continuación, el agente de secado se evapora, junto con una parte sustancial del agua presente, de manera que la composición fertilizante, tal como se aplica a un campo normalmente, no contiene estos componentes en un grado sustancial, sino que más bien está constituida por el fertilizante más el residuo de sal de copolímero. Sorprendentemente, se ha descubierto que las sales de polímeros seleccionadas se pueden mezclar con concentraciones muy altas de agente de secado orgánico para producir composiciones que contienen polímero líquidas y estables, que no presentan los problemas de incompatibilidad de la técnica anterior. La composición fertilizante final se puede preparar aplicando una composición que contiene polímero de este tipo directamente sobre la superficie del fertilizante sólido en cantidades que mejoran el crecimiento de las plantas y las características de rendimiento de las composiciones completas de fertilizante, provocando al mismo tiempo la rápida evaporación del exceso de humedad de las composiciones fertilizantes. Esto garantiza que las composiciones fertilizantes se pueden aplicar al campo utilizando esparcidores normales, sin las dificultades que se experimentan con las composiciones fertilizantes de la técnica anterior.

Los procedimientos de uso de las composiciones fertilizantes comprenden la aplicación de las composiciones sobre el suelo adyacente a las semillas plantadas o a plantas en crecimiento en cantidades normales de nitrógeno.

Los resultados mejorados se alcanzan cuando las composiciones poliméricas de revestimiento descritas anteriormente se complementan con una cantidad menor de boro (habitualmente en forma de ácido bórico). Resulta aún más ventajosa la utilización de boro en combinación con un polímero vinílico, preferentemente alcohol polivinílico (PVA), con la mayoría de sus grupos funcionales colgantes en forma de alcohol. Aún más preferentemente, el aditivo de polímero vinílico se encuentra en forma de polímero bimodal que tiene fracciones respectivas de polímero vinílico de alto PM y de bajo PM.

Se ha descubierto que las composiciones fertilizantes de la presente invención proporcionan un aumento significativo del rendimiento de los cultivos y que la presencia de agentes de secado orgánicos y otros ingredientes no impiden ni alteran en ningún aspecto dicha mejora del rendimiento.

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

La presente invención se basa en el descubrimiento de que los productos sólidos de uso agrícola, tales como fertilizantes, se pueden mejorar mediante la utilización de composiciones poliméricas de secado rápido que incluyen agua, un copolímero soluble en agua que contiene cantidades individuales de restos maleicos e itacónicos, un agente de secado de tipo compuesto orgánico y del 0,5% al 5% en peso de boro en forma de ácido bórico, las cuales se añaden a los productos sólidos o se aplican sobre los mismos. Dichos agentes de secado facilitan y potencian la evaporación de la humedad de los productos, lo que les confiere facilidad de uso.

Prácticamente cualquier fertilizante se puede tratar con las composiciones poliméricas de la presente invención con el objetivo de reducir la formación de polvo y mejorar la eficiencia de los fertilizantes. En formas preferidas, sin embargo, según la presente invención se mejoran fertilizantes que contienen nitrógeno o nitrogenados. Por ejemplo, la urea, el sulfato de amonio, el nitrato de amonio y las mezclas de los mismos son los principales candidatos para su utilización en la presente invención, y pueden presentarse en cualquier forma sólida, tal como perlas o gránulos. El fertilizante sólido único más preferente es la urea granular.

Como se ha mencionado anteriormente, los polímeros policarboxilados de la presente invención se seleccionan entre el grupo que comprende copolímeros en forma ácida o como sales parciales que contienen cantidades respectivas de restos maleicos e itacónicos. Estos polímeros existen preferentemente en forma de sales parciales y pueden incluir mezclas de diferentes sales. Prácticamente cualquier especie catiónica que se desee puede utilizarse en la formación de las sales poliméricas a partir de polímeros ácidos de partida, particularmente las de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amoníaco y alquilaminas (por ejemplo, alquilaminas C₁-C₆, tales como trietilamina). Preferentemente, las sales poliméricas de la presente invención se encuentran en forma de dispersiones acuosas, aunque también se pueden utilizar dispersiones orgánicas no acuosas.

Los copolímeros básicos se describen en la patente US nº 6.515.090. En general, las sales de copolímeros deben contener, deseablemente, el 10-90% de restos maleicos (más preferentemente, el 25-75%) y, correspondientemente, el 90-10% de restos itacónicos (más preferentemente, el 75-25%). Los copolímeros también pueden contener otros restos aparte de los restos maleicos e itacónicos, tales como restos vinílicos. Sin embargo, dichos otros restos deben estar presentes sólo hasta una cantidad del 7%, es decir, los copolímeros deben contener el 93% de restos maleicos e itacónicos. Preferentemente, los copolímeros consisten esencialmente en restos maleicos e itacónicos. Una sal de copolímero particularmente preferente de esta clase es el Nutrisphere-N®, descrito anteriormente, para fertilizantes nitrogenados sólidos. En términos más generales, dichas sales de copolímero se forman, preferentemente, mediante la adición de un material básico (por ejemplo, Ca, Mg, K, Na en forma de óxidos, hidróxidos o carbonatos) para alcanzar el pH deseado en la mezcla acuosa, habitualmente comprendido en el intervalo 1-4.

El agente de secado orgánico volátil puede estar compuesto por uno o más compuestos orgánicos y se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende alcoholes y cetonas orgánicas, y en particular los alcoholes de alquilo C₁-C₄. Por razones de coste, facilidad de uso y características de presión de vapor, el metanol es el agente de secado más preferente. Sin embargo, en términos más generales, el agente de secado se puede seleccionar entre el grupo que comprende uno o más compuestos orgánicos con una presión de vapor de, por lo menos, 40 mmHg en condiciones normales de presión y temperatura (STP). Esto comprende muchos de los alcoholes inferiores preferentes, tales como metanol (16,932 x 10³ Pa), ((127 mmHg)), etanol (7,866 x 10³ Pa) ((59 mmHg)) e isopropanol (5,693 x 10³ Pa) ((42,7 mmHg)).

Preferentemente, el agente de secado y la sal de polímero seleccionados se mezclan para formar una composición que contiene polímero diseñada para ser aplicada a productos sólidos, tales como fertilizantes nitrogenados. En este caso, la composición que contiene polímero comprende habitualmente la sal de polímero disuelta, en suspensión o dispersada en una fase líquida que comprende agua y el agente de secado. Habitualmente, el agente de secado se utiliza en una cantidad del 5-60% en peso (más preferentemente, el 30-50% en peso, y de la forma más preferente el 35-45% en peso) de la composición que contiene polímero completa. La utilización de cantidades más elevadas de agente de secado con la presencia simultánea de una concentración alta de sólidos poliméricos puede requerir la eliminación parcial o esencialmente total del agua por evaporación u otro medio conocido a partir del material acuoso de sal de copolímero de partida. Por lo tanto, una composición que contiene polímero preferente puede incluir el 20-70% en peso de sal de copolímero (más preferentemente, el 30-60% en peso), el 30-50% en peso de agente de secado (más preferentemente, el 35-45% en peso) y el 10-50% en peso de agua (más preferentemente, el 10-25% en peso). Un ejemplo de dicha composición que contiene polímero puede incluir el 40% en peso de sal de copolímero maleico-itacónico, el 45% en peso de metanol y el 15% en peso de agua, y puede tener un pH de 1-4 y un punto de inflamación de 23,3°C (74°F). En general, las composiciones poliméricas deben tener un punto de inflamación mayor de 22,7°C (73°F).

Se obtienen ventajas adicionales cuando las composiciones, tal como se han descrito anteriormente, se complementan con boro solo, y más preferentemente en combinación con polímeros vinílicos bimodales que contienen fracciones de alto PM y de bajo PM. Tal como se utiliza en el presente documento, "polímero vinílico" se refiere a cualquier polímero o copolímero en el que una pluralidad de los grupos repetitivos son restos de alcohol

vinílico. Generalmente, el polímero vinílico de bajo peso molecular se utiliza en una cantidad mayor que los materiales de alto peso molecular, habitualmente en relaciones comprendidas entre 1:2 y 1:20, más preferentemente entre 1:4 y 1:12, de los materiales de alto PM con respecto a los de bajo PM.

5 El paradigma de polímero vinílico es el PVA. Están disponibles comercialmente una gran variedad de PVA, y habitualmente se distinguen por el peso molecular y el nivel de hidrólisis, variando ambos de "bajo" a "alto". Los PVA de bajo peso molecular tienen un peso molecular promedio en número Mn de hasta 15.000 (por ejemplo, de 7.000-13.000) y un peso molecular promedio en peso Mw de hasta 25.000 (por ejemplo, de 13.000-23.000). Estos materiales también tienen valores de hidrólisis del 98,0-98,8% en moles y una viscosidad de 3,5-4,5 cps (como soluciones acuosas al 4% a 20°C). Los PVA de alto PM tienen un Mn de 70.000-101.000 y un Mw de 145.000 y mayor (por ejemplo, de 146.000-186.000), un valor de hidrólisis del 99,3+% en moles y una viscosidad de 62-72 cps (como soluciones acuosas al 4% a 20°C).

15 Normalmente, los pesos moleculares del PVA u otros polímeros de productos comerciales tienen una distribución de pesos moleculares comprendida dentro de un intervalo. Esta distribución puede ser relativamente amplia o bastante estrecha, dependiendo de las características específicas del producto en concreto. Por lo tanto, estos materiales de mezclas se describen a menudo mediante diversos pesos moleculares promediados (promedio en número o en peso), y esto resulta útil para comprender las propiedades de los productos, ya que un porcentaje muy grande de todas las moléculas presentes en la muestra y una gran fracción del peso de la muestra tienen un peso molecular cercano a los promedios. También es habitual representar las distribuciones de peso molecular de los polímeros mediante un diagrama que presenta el peso molecular a lo largo del eje horizontal y la abundancia relativa de las moléculas a lo largo del eje vertical. En la mayoría de las composiciones poliméricas, dichos diagramas tienen generalmente forma de joroba, presentando habitualmente un único pico cuyo vértice representa el peso molecular más abundante dentro de la composición de polímero; este peso molecular suele denominarse "peso molecular de pico", que hace referencia al peso de la fracción más abundante de moléculas de polímero y no al peso molecular más alto de la composición. Sin embargo, una composición polimérica vinílica bimodal según la presente invención presenta dos jorobas o picos en un diagrama de peso molecular de este tipo. Si se lleva a cabo una medición del peso molecular promedio en un sistema bimodal de este tipo, pueden obtenerse resultados muy engañosos, ya que habrá relativamente pocas moléculas cercanas a un valor "promedio" de este tipo. Así, una composición polimérica bimodal y una composición polimérica unimodal pueden tener el mismo peso molecular "promedio", pero presentar propiedades físicas muy diferentes.

35 En la presente invención, se descubrió que podían obtenerse mejores resultados utilizando composiciones poliméricas vinílicas bimodales con fracciones de alto PM y de bajo PM en comparación con una composición normal con el mismo peso molecular promedio. La utilización de composiciones bimodales ofrece las mejores características de los polímeros de alto peso molecular y de los polímeros de bajo peso molecular.

40 El PVA bimodal preferido está compuesto por cantidades individuales de PVA de bajo PM y de PVA de alto PM, estando presente el PVA de bajo PM en una cantidad del 0,5-10% en peso de la composición total de revestimiento de fertilizante y estando presente el PVA de alto PM en una cantidad del 0,1-4% en peso. Normalmente, la fracción de PVA de bajo PM está presente en una cantidad mayor que la de la fracción de PVA de alto PM, siendo aplicables las relaciones de alto PM/bajo PM indicadas anteriormente.

45 Es bien conocido que los PVA son polímeros solubles en agua muy biodegradables que presentan una serie de propiedades, tanto en forma pura como en solución. Dichas propiedades pueden dificultar la formulación de mezclas en determinadas situaciones. Así, se sabe que los PVA son, en el mejor de los casos, muy poco solubles en soluciones que contienen cantidades significativas de disolventes orgánicos y precipitan en su presencia. Esto es especialmente cierto para los PVA con un grado de nivel de hidrólisis alto o superalto, que simplemente no se disuelven en soluciones que tienen niveles significativos de disolventes orgánicos además de agua. También se sabe que el PVA reacciona rápidamente con los boratos, formando lo que se denomina convencionalmente masilla "silly putty" o "masilla caliza", que son materiales plásticos reticulados insolubles.

50 Los PVA con niveles altos o superaltos de hidrólisis se pueden utilizar para crear revestimientos lisos y no higroscópicos. Desafortunadamente, dichos PVA tienen viscosidades muy altas y tienden a dar lugar a formulaciones que se gelifican en reposo. Por consiguiente, estos materiales son en sí mismos poco prácticos para aplicaciones de revestimiento de fertilizantes. Por otra parte, los PVA con niveles bajos de hidrólisis tienen viscosidades bajas, pero presentan propiedades higroscópicas relativamente altas.

60 Inesperadamente, se ha descubierto que las combinaciones de boro con PVA seleccionados evitan la formación de sustancias insolubles a la vez que mantienen la mayor parte de la resistencia al agua de los PVA de alto PM y las propiedades de viscosidad baja de los PVA de bajo PM. En este contexto, son particularmente preferidas las composiciones de PVA bimodales.

65 Las composiciones poliméricas completas de secado rápido preferentes incluyen: (1) el 20-50% en peso de uno o más de los copolímeros maleico-itacónicos descritos anteriormente (más preferentemente, el 35-45% en peso), ventajosamente en forma de copolímero de sal de calcio parcial preferente, con una sustitución de los carboxilatos

por calcio en cantidades del 1-35% (más preferentemente, del 10-30%) de los carboxilatos presentes y un pH correspondiente de 2,35-3,75 cuando el copolímero se encuentra en dispersión acuosa; (2) un disolvente orgánico volátil, preferentemente metanol, en una cantidad del 5-60% en peso (más preferentemente del 35-50% en peso); (3) PVA de bajo PM en una cantidad del 0,5-10% en peso (más preferentemente, del 2-6% en peso); (4) PVA de alto PM en una cantidad del 0,1-4% en peso (más preferentemente, del 0,2-2% en peso); (5) una relación de PVA de alto PM con respecto a PVA de bajo PM comprendida entre 1:2 y 1:20 (más preferentemente, entre aproximadamente 1:4 y 1:12); (6) ácido bórico en una cantidad del 0,5-5% en peso (más preferentemente, del 2-4% en peso); y (7) agua como resto de la composición. Una composición de revestimiento preferente de este tipo tiene habitualmente un porcentaje de sólidos del 25-55% en peso, más preferentemente del 35-50% en peso.

En general, el PVA bimodal se mezcla con el copolímero maleico-itacónico con calentamiento a una temperatura de 80-110°C y agitación durante un período suficiente para asegurar que las fracciones de PVA se disuelven. A continuación, se añade el agente de secado orgánico con agitación adicional, seguido de la adición de ácido bórico. En los procedimientos de preparación preferentes, se introduce una mezcla acuosa de copolímero maleico-itacónico con un contenido de sólidos del 35% p/p en un reactor a temperatura ambiente y se agita vigorosamente. A continuación, se añaden los PVA de bajo PM y de alto PM, y la mezcla se calienta a 97°C con agitación continua vigorosa. Esta mezcla se deja cocer durante 45 minutos a 97°C para asegurar que todos los materiales de PVA se disuelven. A continuación, se inicia la destilación al vacío de la mezcla, hasta que se alcanza una concentración de sólidos deseada de aproximadamente el 60-70% p/p, tras lo cual la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente. A continuación, se añade metanol con agitación vigorosa hasta que la mezcla se vuelve homogénea. Finalmente, se añade ácido bórico con agitación adicional hasta su disolución completa. La composición polimérica completa contiene aproximadamente el 40% p/p de sólidos.

Las composiciones poliméricas compuestas por una sal de copolímero acuosa y un agente de secado, con o sin polímero vinílico bimodal y boro, se pueden aplicar a productos sólidos de uso agrícola, tales como fertilizantes sólidos, por cualquier medio adecuado, tal como pulverización o inmersión. Las composiciones poliméricas preferidas resultaron ser inesperada y sorprendentemente compatibles, y no se separan ni precipitan sólidos. En general, las composiciones que contienen polímero se aplican en una cantidad de 0,378-3,78 l (0,1-1 galones) de composición que contiene polímero por tonelada de fertilizante u otro producto sólido (más preferentemente, en una cantidad de 1,14-3,03 l (0,3-0,8 galones)).

Aunque, en las formas preferidas, los ingredientes de las composiciones de revestimiento se mezclan para formar productos completos antes de la aplicación sobre un fertilizante sólido, es posible aplicar por separado la sal de copolímero, el agente de secado y otros ingredientes, especialmente si se hace de forma sustancialmente simultánea o en rápida sucesión. En estos casos, la proporción de aplicación es la misma que la indicada anteriormente, teniendo en cuenta la composición de las dos sustancias aplicadas diferentes. Por otra parte, las composiciones poliméricas de la invención se pueden utilizar en una variedad de productos de uso agrícola, tales como semillas o acondicionadores del suelo.

Las composiciones de secado rápido de la presente invención también se pueden formular con inclusión de diversos tintes, pigmentos, colorantes, agentes de trazado, etc. Dichas prácticas son bien conocidas en las técnicas agrícolas. Es conocido que muchos tintes tienen una compatibilidad baja con formulaciones totalmente acuosas con una fuerza iónica alta. Sin embargo, se ha descubierto que las presentes composiciones, que contienen componentes orgánicos volátiles apreciables, se pueden complementar más fácilmente con dichos colorantes, y que su eficacia para impartir color a fertilizantes sólidos aumenta por la presencia del PVA preferido.

Los siguientes ejemplos describen composiciones de secado rápido que contienen polímero preferentes según la presente invención y aplicaciones de las mismas. Sin embargo, cabe entender que este ejemplo se proporciona a modo ilustrativo y que ningún aspecto del mismo debe ser tomado como una limitación del alcance global de la presente invención.

Ejemplo 1 (no según la presente invención)

Se preparó una composición de fertilizante aplicando una composición que contenía polímero líquida sobre urea granular en una proporción de 1,89 l (1/2 galón) de la composición que contenía polímero líquida por tonelada de urea (urea + Nutrisphere-N® en agua-metanol). La composición que contenía polímero estaba compuesta por la sal de copolímero Nutrisphere-N® descrita anteriormente.

Se preparó otra composición fertilizante utilizando el producto Nutrisphere-N® acuoso aplicado en la misma proporción indicada anteriormente sobre urea granular, pero sin el agente de secado metanol (urea + Nutrisphere-N® acuoso).

El último fertilizante de prueba fue simplemente urea sin revestir (urea no revestida).

Estas tres composiciones fertilizantes se probaron sobre campos para determinar el efecto del agente de secado metanol en el rendimiento. La prueba se realizó en Courtland, Kansas, en suelo franco-limoso de Crete, pH 6,5,

5 materia orgánica 2,2%, Bray P1 desde 19 ppm, prueba de potasio del suelo 380 ppm de K extraíble con acetato de amonio. Se sembró maíz de regadío sin labranza (2 de mayo) a razón de 32.000 plantas/4.047 m² (plantas/acre) en 6 parcelas de ensayo. El maíz sembrado recibió un iniciador de fertilizante líquido (10-34-0) en una proporción de 30,28 l por 4.047 m² (8 galones por acre), con aplicación de banda 2 x 2 junto a cada hilera. Se suministró agua de riego por aspersión procedente del Lovewell Reservoir, situado en la parte norte central de Kansas.

10 Las respectivas composiciones fertilizantes sólidas se aplicaron en dos proporciones de 72,58 kg y 108,86 kg (160 libras y 240 libras) de nitrógeno por 4.047 m² (un acre) mediante aplicación al voleo inmediatamente después de la siembra del maíz. Las 6 parcelas de ensayo fueron: urea no revestida/72,58 kg (160 libras) N/A; urea + Nutrisphere-N acuoso/72,58 kg (160 libras) N/A; urea + Nutrisphere-N en agua-metanol/72,58 kg (160 libras) N/A; urea no revestida/108,86 kg (240 libras) N/A; urea + Nutrisphere-N acuoso/108,86 kg (240 libras) N/A; y urea + Nutrisphere-N en agua-metanol/108,86 kg (240 libras) N/A. No hubo incorporación de N en el suelo, excepto la que se produjo a través del riego por aspersión.

15 Las parcelas de ensayo se cosecharon el 2 de noviembre con una cosechadora, recogándose las dos hileras centrales de cada parcela. Los datos de rendimiento se indicaron al 15,5% de humedad.

20 Las respuestas en el rendimiento de maíz a los respectivos fertilizantes sólidos fueron coherentes y estadísticamente muy significativas (95% de intervalo de confianza). La magnitud del aumento del rendimiento en el maíz sin labranza que recibió urea + Nutrisphere-N en agua-metanol frente a la urea no recubierta era similar a la de la urea + polímero Nutrisphere-N acuoso (tabla 1).

25 Estos datos indican que el revestimiento de la urea con una sal de copolímero de alta densidad de carga tiene efectos significativos sobre el uso de N por el maíz con, con aumentos del rendimiento de maíz y de la rentabilidad potencial para el cultivador. Además, estos datos confirman que la presencia del agente de secado no tiene efectos perjudiciales sobre el rendimiento de la urea recubierta de polímero.

Tabla 1

Mejora de la disponibilidad de N para maíz de regadío

Tratamientos kg (libras) N/A	Forma de N	Rendimiento de grano bu/A
72,58 (160)	Urea no recubierta	173 b*
72,58 (160)	Urea + Nutrisphere-N®	193 a
72,58 (160)	Urea + formulación experimental	196 a
108,86 (240)	Urea no recubierta	180 b
108,8 (240)	Urea + Nutrisphere-N®	196 a
108,86 (240)	Urea + formulación experimental	197 a
LSD _{.05}		11
CV%		3,8

*Promedios separados por la prueba de rangos múltiples de Duncan

30

Ejemplo 2

35 En este ejemplo, se llevaron a cabo una serie de ensayos de secado utilizando diversas composiciones que incluían Nutrisphere-N® para los fertilizantes nitrogenados granulares (designados “polímero” en la siguiente tabla 2) descritos anteriormente.

40 Las formulaciones incluían diversas cantidades de metanol y algunas contenían pequeñas cantidades de ácido bórico. Además, se añadió PVA de bajo peso molecular y de alto peso molecular a algunas de las formulaciones. El PVA de bajo peso molecular (Celvol 103, comercializado por Celanese Chemical) tenía un peso molecular variable, una hidrólisis del 98,4 ± 0,4% en moles y una viscosidad de 4,0 ± 0,5 cps (solución al 4%). El PVA de alto peso molecular (Celvol 165, comercializado por Celanese Chemical) tenía un peso molecular variable, una hidrólisis del 98,4 ± 0,4% en moles y una viscosidad de 67 ± 5,0 cps (solución al 4%).

45 En cada ensayo, se colocó una gota de la correspondiente formulación polimérica en una placa de Petri y se agitó con la punta de una pipeta hasta que la formulación estaba completamente seca. Las formulaciones y los tiempos de secado se indican en la tabla 2.

Tabla 2

Formulación n.º	Polímero % p/p	Metanol % p/p	Ácido bórico % p/p	PVA de bajo PM % p/p	PVA de alto PM % p/p	Agua % p/p	Sólidos totales % p/p	Tiempo de secado (min)
1	40,8	0,0	0,0	0,0	0,0	59,2	40,8	4,1
2	40,0	44,0	0,0	0,0	0,0	16,0	40,0	3,0
3	39,0	43,0	3,0	0,0	0,0	15,0	42,0	2,4
4	35,0	35,0	0,0	4,5	0,5	25,0	40,0	4,5
5	36,2	38,1	2,9	3,3	0,5	19,0	42,9	1,0

5 Los datos anteriores demuestran que se alcanzaron tiempos de secado mejorados en las formulaciones 2, 3 y 5, en comparación con el Nutrisphere-N® básico de la formulación 1. Sorprendentemente, la adición de ácido bórico (formulación 3) también hizo disminuir significativamente los tiempos de secado en comparación con la formulación 2. Los mejores tiempos de secado se obtuvieron utilizando la formulación 5, que incluye el uso de PVA bimodal. Este hecho constituía un resultado inesperado, ya que la formulación 5 contiene significativamente más agua que las formulaciones 2 y 3, con un contenido de sólidos similar. Se ha postulado la teoría de que se obtiene un efecto sinérgico por la formación de un aducto de polímero-boro-PVA, que presenta tiempos de secado muy cortos.

15 Puesto que los productos fertilizantes nitrogenados granulares convencionales suelen recubrirse para volverlos duros y resistentes a la absorción de humedad, los resultados en placas de Petri de esta prueba predicen en un sentido relativo los tiempos de secado de las formulaciones cuando se aplican a los fertilizantes nitrogenados sólidos.

REIVINDICACIONES

1. Producto fertilizante para su aplicación al suelo, que comprende:
 - 5 una cantidad de un fertilizante sólido; y
 - un residuo seco de una composición que contiene polímero sobre dicho fertilizante,
 - 10 incluyendo dicha composición que contiene polímero un copolímero sustancialmente soluble en agua que contiene unas cantidades individuales de restos maleicos e itacónicos, agua, un agente de secado de compuesto orgánico y 0,5 a 5% en peso de boro como ácido bórico,
 - 15 siendo dicho producto fertilizante preparado formulando inicialmente dicha composición que contiene polímero acuosa, aplicando a continuación la composición que contiene polímero formulada a dicho fertilizante y permitiendo a continuación que dicho agente de secado y una parte sustancial del agua presente en la composición se evaporen para dejar dicho residuo seco de dicha composición que contiene polímero sobre dicho fertilizante, de manera que el producto fertilizante no incluye dicho agente de secado o agua en ningún grado sustancial.
- 20 2. Producto fertilizante según la reivindicación 1, conteniendo dicho copolímero desde 10 a 90% de restos maleicos y desde 90 a 10% de restos itacónicos, o consistiendo dicho copolímero esencialmente en restos maleicos e itacónicos, o encontrándose dicho copolímero en una forma de sal parcial y presentando por lo menos 93% de restos itacónicos y maleicos.
- 25 3. Producto fertilizante según la reivindicación 1, siendo dicho agente de secado seleccionado de entre el grupo que consiste en alcoholes y cetonas orgánicos, en particular de entre el grupo que consiste en alcoholes C₁-C₄.
4. Producto fertilizante según la reivindicación 1, estando dicho agente de secado orgánico presente en una cantidad desde 5 a 60% en peso en dicha composición que contiene polímero.
- 30 5. Producto fertilizante según la reivindicación 1, comprendiendo dicha composición que contiene polímero desde 20 a 70% en peso de dicho copolímero en forma de sal parcial, desde 5 a 60% en peso de metanol y desde 10 a 50% en peso de agua, estando en particular dicha sal de copolímero presente en una cantidad desde 30 a 60% en peso, desde 30 a 50% en peso de metanol y desde 10 a 25% en peso de agua.
- 35 6. Producto fertilizante según la reivindicación 1, incluyendo la composición que contiene polímero una cantidad de polímero de vinilo bimodal en la misma, incluyendo dicho polímero de vinilo bimodal unas fracciones individuales de polímero de vinilo de peso molecular alto y bajo, siendo preferentemente dicho polímero de vinilo el alcohol polivinílico (PVA), siendo la razón de dicho PVA de PM alto respecto a dicho PVA de PM bajo de 1:2 a 1:20, siendo más preferentemente dicha razón de 1:4 a 1:12.
- 40 7. Producto fertilizante según la reivindicación 1, siendo dicho fertilizante seleccionado de entre el grupo que consiste en urea, sulfato de amonio, nitrato de amonio y mezclas de los mismos, en forma de gránulos o perlas.
- 45 8. Producto fertilizante según la reivindicación 1, aplicándose dicha composición que contiene polímero a la superficie de dicho fertilizante en una cantidad desde 0,3785 a 3,7854 l (0,1-1 galones) de dicha composición que contiene polímero por tonelada de dicho fertilizante sólido.
9. Procedimiento de fertilización de suelo, que comprende la etapa de aplicar al suelo un producto fertilizante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 50 10. Procedimiento de formación de una composición fertilizante que comprende las siguientes etapas:
 - 55 aplicar inicialmente una composición que contiene polímero sobre una cantidad de fertilizante sólido, incluyendo dicha composición que contiene polímero agua, un copolímero soluble en agua que contiene unas cantidades individuales de restos maleicos e itacónicos, un agente de secado de compuesto orgánico y 0,5 a 5% en peso de boro como ácido bórico, y evaporar a continuación dicho agente de secado y una parte sustancial de dicha agua de dicho fertilizante sólido, dejando el residuo de dicho copolímero sobre dicho fertilizante sólido, de manera que la composición fertilizante no incluye dicho agente de secado ni agua en ningún grado sustancial.
 - 60 11. Procedimiento según la reivindicación 10, conteniendo dicho copolímero desde 10 a 90% de restos maleicos y desde 90 a 10% de restos itacónicos, o consistiendo dicho copolímero esencialmente en restos maleicos e itacónicos, o encontrándose dicho copolímero en una forma de sal parcial y presentando por lo menos 93% de restos itacónicos y maleicos.
 - 65 12. Procedimiento según la reivindicación 10, siendo dicho agente de secado seleccionado de entre el grupo que

consiste en alcoholes y cetonas orgánicos, en particular de entre el grupo que consiste en alcoholes C₁-C₄.

13. Procedimiento según la reivindicación 10, estando dicho agente de secado orgánico presente en una cantidad desde 5 a 60% en peso en dicha composición que contiene polímero.

5 14. Procedimiento según la reivindicación 1, comprendiendo dicha composición que contiene polímero desde 20 a 70% en peso de dicho copolímero en forma de sal parcial, desde 5 a 60% en peso de metanol y desde 10 a 50% en peso de agua, estando en particular dicha sal de copolímero presente en una cantidad desde 30 a 60% en peso, desde 30 a 50% en peso de metanol y desde 10 a 25% en peso de agua.

10 15. Procedimiento según la reivindicación 10, incluyendo la composición que contiene polímero una cantidad de polímero de vinilo bimodal en la misma, incluyendo dicho polímero de vinilo bimodal unas fracciones individuales de polímero de vinilo de peso molecular alto y bajo, siendo preferentemente dicho polímero de vinilo el alcohol polivinílico (PVA), siendo la razón de dicho PVA de PM alto respecto a dicho PVA de PM bajo de 1:2 a 1:20, siendo más preferentemente dicha razón de 1:4 a 1:12.

15 16. Procedimiento según la reivindicación 10, siendo dicho fertilizante seleccionado de entre el grupo que consiste en urea, sulfato de amonio, nitrato de amonio y mezclas de los mismos, en forma de gránulos o perlas.

20 17. Procedimiento según la reivindicación 10, aplicándose dicha composición que contiene polímero a la superficie de dicho fertilizante en una cantidad desde 0,3785 a 3,7854 l (0,1-1 galones) de dicha composición que contiene polímero por tonelada de dicho fertilizante sólido.