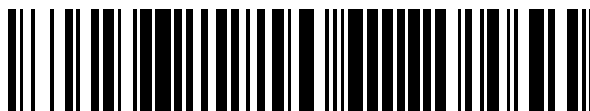


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 627**

51 Int. Cl.:

**C05G 3/00** (2006.01)

**C05G 3/04** (2006.01)

**C09K 17/00** (2006.01)

**A01N 25/10** (2006.01)

**C08F 251/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2004 PCT/US2004/042192**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2005 WO05059023**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2004 E 04814384 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 1737907**

54 Título: **Producto de polímero superabsorbente que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento**

30 Prioridad:

**15.12.2003 US 529949 P**

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

**14.08.2019**

73 Titular/es:

**VJS INVESTMENTS LIMITED (100.0%)  
P.O. Box 214745  
Dubai, AE**

72 Inventor/es:

**DOANE, WILLIAM MCKEE;  
DOANE, STEVEN WILLIAM y  
SAVICH, MILAN H.**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 722 627 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**

Producto de polímero superabsorbente que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a mejoras agrícolas, y más particularmente a métodos de realización y uso de un producto de polímero superabsorbente que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento.

**10 Información de antecedentes**

A lo largo de las últimas tres décadas, químicos de polímeros y científicos del suelo han desarrollado pesticidas de liberación controlada para uso agrícola. Los dos objetivos principales de los pesticidas de liberación controlada son (1) aumentar la eficacia del pesticida y (2) reducir las consecuencias negativas para el medio ambiente de la aplicación de pesticida. Algunos pesticidas de liberación controlada de la técnica anterior se han encapsulado en almidón. Estos productos de pesticida de liberación controlada encapsulados en almidón de la técnica anterior se forman normalmente mezclando almidón y pesticidas y formando esferas de la mezcla. Estos pesticidas encapsulados en almidón proporcionan liberación de velocidad limitada de las partículas de pesticida a partir del almidón, liberación que está regida en gran medida por la difusión. Específicamente, cuando se aplican pesticidas encapsulados en almidón al suelo, embeben agua y se hinchan de tal manera que las partículas de pesticida difunden fuera de la matriz de almidón al interior del suelo que rodea una planta, raíz, semilla o plántula.

En 1976, los químicos de polímeros desarrollaron una clase de materiales denominada polímeros superabsorbentes (SAP) (véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 3.935.099; 3.981.100; 3.985.616; y 3.997.484, todas concedidas en 1976). Los SAP son materiales que embeben o absorben al menos 10 veces su propio peso en fluido acuoso y que conservan el fluido acuoso embebido o absorbido a presión moderada. El fluido acuoso embebido o absorbido se lleva al interior de la estructura molecular del SAP en vez de contenerse en poros a partir de los cuales puede eliminarse el fluido mediante compresión. Algunos SAP pueden absorber hasta 1.000 veces su peso en fluido acuoso.

Un tipo de SAP, denominado "copolímeros totalmente sintéticos", se realiza copolimerizando ácido acrílico y acrilamida en presencia de un agente de acoplamiento. Casi todos los SAP de copolímero totalmente sintético se usan en pañales para bebés, pañales para adultos, productos catameniales, empapadores de camas de hospital, recubrimientos de cables y similares. En la actualidad, se estima que el mercado mundial para SAP de copolímero totalmente sintético es de aproximadamente 2 mil millones de libras al año.

Otro tipo de SAP, denominado copolímeros de almidón-injerto, usa un polímero natural, tal como un almidón, para formar un producto de SAP que incluye un copolímero de almidón-injerto. Normalmente se forman películas de SAP de copolímero de almidón-injerto secando la composición de copolímero de almidón-injerto en una bandeja o calentando la composición en un secador de tambor. Entonces, las películas resultantes pueden triturarse o molerse para dar copos o polvos. También pueden realizarse películas de SAP de copolímero de almidón-injerto diluyendo una mezcla viscosa de copolímero de almidón-injerto alcalino con un disolvente orgánico miscible con agua tal como alcohol o acetona para precipitar un copolímero de almidón-injerto alcalino. Entonces, el copolímero de almidón-injerto alcalino precipitado se aísla para dar una forma de polvo fina mediante filtración y secado adicional. Los productos de SAP de copolímero de almidón-injerto que absorben grandes cantidades de fluidos acuosos se comercializan normalmente como artículos blandos absorbentes que aumentan la capacidad de contención de agua del suelo y que forman un recubrimiento sobre fibras, arcilla, papel y similares.

Las capacidades de absorción de fluido acuoso de los SAP han hecho desde hace mucho tiempo que sean deseables para empresas agrícolas. Sin embargo, pruebas de los SAP de copolímero totalmente sintético y los SAP de copolímero de almidón-injerto en película o en polvo mostraron escaso rendimiento agrícola, debido en gran medida al tamaño de partícula de los productos de SAP (partículas finas pequeñas que tienen un tamaño de aproximadamente 80 de malla). Una limitación inherente de partículas de malla más finas es que no pueden usarse en aplicadores de gránulos típicos, que requieren tamaños de partícula de al menos 25 de malla. Además, los polvos finos y/o las películas se transportan con frecuencia por cualquier viento presente durante la aplicación del producto de SAP sobre un campo o un sustrato de crecimiento.

Aunque se han fabricado partículas de pesticida mezcladas con almidón desde hace muchos años, nadie ha atrapado satisfactoriamente pesticidas en un producto de SAP basado en almidón apropiado para su uso en aplicaciones agrícolas a gran escala. Los inventores de la presente invención reconocieron una necesidad en la industria agrícola de un método de formación de un producto de SAP basado en almidón que incluya un aditivo bioactivo promotor del crecimiento cuya aplicación a plantas, raíces, plántula o semillas, o a un sustrato de crecimiento en la proximidad de plantas, raíces, plántula o semillas, fomente el crecimiento de las plantas, raíces o plántula o semillas.

El documento US 4.076.663 A da a conocer una resina altamente absorbente de agua producida polimerizando (A)

almidón o celulosa, (B) al menos un monómero que tiene un doble enlace polimerizable que es soluble en agua o se vuelve soluble en agua mediante hidrólisis y (C) un agente de reticulación, y sometiendo, si es necesario, el producto resultante a hidrólisis.

5 El documento US 4.134.863 A da a conocer composiciones absorbentes que comprenden copolímeros de injerto de acrilonitrilo y almidón, o polímeros polihidroxilados relacionados. Mezclar el acrilonitrilo con comonómeros acrílicos solubles en agua seleccionados permite la reducción del tiempo de saponificación, la eliminación total de la etapa de saponificación con base, la eliminación de la etapa de gelatinización de almidón, la preparación de productos que absorben grandes cantidades de fluidos acuosos en condiciones altamente ácidas, y la preparación de productos que absorben más de 5000 veces su peso de agua desionizada.

10 El documento US 4.459.068 A da a conocer un método para aumentar la capacidad de agua y la capacidad de aire de matrices de suelo que comprende la modificación de tales matrices de suelo con un producto laminado que absorbe colocando en el suelo una masa de dicho producto laminado que tiene una película de polielectrolito ligeramente reticulada con una capa de sustratos de efecto de mecha adherida a ambos lados de la película absorbente.

15 El documento US 3.985.616 A describe la inmovilización de enzimas con un copolímero de almidón-injerto. Las enzimas se inmovilizan mediante atrapamiento o mediante enlace covalente con polímeros de injerto de polímeros de injerto de poliacrilonitrilo-almidón gelatinizado saponificado con álcali. Los polímeros absorben cantidades de agua iguales a más de 1000 veces su propio peso. Además de inmovilizar enzimas, los polímeros encuentran muchas aplicaciones incluyendo su incorporación en productos tales como pañales desechables, sábanas y empapadores para cirugía, y toallas de papel.

## 25 Sumario

Un objetivo de la presente invención es formular un método de producción y uso en aplicaciones agrícolas de un producto de SAP basado en almidón que incluya un aditivo bioactivo promotor del crecimiento. La aplicación del producto de SAP resultante fomenta el crecimiento de una planta, raíz, plántula o semilla colocada en la proximidad del producto de SAP.

30 Realizaciones preferidas de la presente invención se refieren de manera general a métodos de, y productos formados mediante, atrapamiento de partículas de aditivo bioactivo promotor del crecimiento en una matriz de almidón para formar un producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento para su uso en aplicaciones agrícolas a gran escala. Tras la aplicación del producto de SAP basado en almidón a una planta, raíz, semilla o plántula, o a un sustrato de crecimiento en la proximidad de una planta, raíz, semilla o plántula, el producto de SAP basado en almidón fomenta la disponibilidad de nutrientes beneficiosos para la planta, raíz, semilla o plántula. Aumentar la disponibilidad de estos nutrientes produce un aumento del rendimiento de cultivo, tasa de crecimiento, germinación de semillas y/o tamaño de planta. El aditivo bioactivo promotor del crecimiento se retiene físicamente por, y se capta al interior de, la porción de matriz de almidón del producto de SAP, formando así un producto de polímero superabsorbente estable y minimizando o eliminando la retirada del aditivo durante lluvias fuertes, compresión o golpes durante el transporte. Se cree que las plantas, raíces y plántulas extraen la parte activa del aditivo bioactivo promotor del crecimiento a partir del producto de SAP basado en almidón mediante acción capilar, y que las semillas usan el aditivo bioactivo promotor del crecimiento mediante difusión del aditivo a partir de la matriz de almidón.

45 En un aspecto la presente invención proporciona un método de formación de un producto de polímero superabsorbente que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento para su uso en aplicaciones agrícolas, que comprende; (1) combinar un reactivo de injerto y un almidón de tal manera que el reactivo de injerto se polimeriza mediante injerto en el almidón para formar una mezcla que incluye copolímeros de almidón-injerto, formando los copolímeros de almidón-injerto una matriz de almidón; (2) aislar los copolímeros de almidón-injerto extruyendo los copolímeros de almidón-injerto para dar gránulos, en el que los gránulos incluyen los copolímeros de almidón-injerto y tienen un tamaño de entre 2,36 mm (8 de malla) y 0,71 mm (25 de malla) para su uso en aplicaciones agrícolas; y (3) añadir el aditivo bioactivo promotor del crecimiento de tal manera que al menos parte del aditivo bioactivo promotor del crecimiento se atrapa por la matriz de almidón. La adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento se produce mientras se combinan el reactivo de injerto y el almidón para formar los copolímeros de almidón-injerto, o mientras se aíslan los copolímeros de almidón-injerto. Por tanto, la adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento puede producirse en diversos momentos durante este procedimiento, dependiendo del tipo de aditivo y del grado deseado de atrapamiento del aditivo dentro de la matriz de almidón.

60 Hay al menos dos implementaciones preferidas de este método preferido de formación del producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento. Una primera implementación preferida implica (1) combinar un monómero y un almidón en presencia de un iniciador de tal manera que el monómero se polimeriza mediante injerto en el almidón para formar una mezcla que incluye un copolímero de almidón-injerto que tiene una matriz de almidón; (2) saponificar la mezcla; (3) precipitar el copolímero de almidón-injerto saponificado a partir de la mezcla para formar partículas de producto de SAP que están dimensionadas para su uso en aplicaciones agrícolas;

y (4) añadir el aditivo bioactivo promotor del crecimiento de modo que al menos parte del aditivo bioactivo promotor del crecimiento se atrapa por la matriz de almidón. La adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento puede producirse, por ejemplo, durante al menos una de las siguientes etapas de procesamiento: (1) mientras se combina el monómero y el almidón; y (2) tras la saponificación del copolímero de almidón-injerto.

Una segunda implementación preferida del método preferido implica (1) polimerizar mediante injerto un monómero en un almidón en presencia de un iniciador para formar una mezcla que incluye un copolímero de almidón-injerto que tiene una matriz de almidón; (2) añadir un agente de reticulación a la mezcla para reticular el copolímero de almidón-injerto; (3) neutralizar la mezcla; (4) precipitar o aislar el copolímero de almidón-injerto reticulado para formar partículas de producto de SAP que están dimensionadas para su uso en aplicaciones agrícolas; y (5) añadir el aditivo bioactivo promotor del crecimiento de modo que el aditivo bioactivo promotor del crecimiento se atrapa por la matriz de almidón. La adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento puede producirse, por ejemplo, durante al menos una de las siguientes etapas de procesamiento: (1) mientras se polimeriza mediante injerto el monómero en el almidón; y (2) tras la neutralización.

En otro aspecto la invención proporciona un producto de polímero superabsorbente cuyo uso en agricultura fomenta el crecimiento de una planta, raíz, plántula o semilla colocada en la proximidad del producto de polímero superabsorbente, que comprende:

una matriz de copolímero de almidón-injerto; y

un aditivo bioactivo promotor del crecimiento, en el que el aditivo bioactivo promotor del crecimiento está atrapado por la matriz de copolímero de almidón-injerto,

caracterizado porque

la matriz de copolímero de almidón-injerto se forma extruyendo copolímeros de almidón-injerto para dar gránulos, en el que los gránulos y tienen un tamaño de entre 2,36 mm (8 de malla) y 0,71 mm (25 de malla) para su uso en aplicaciones agrícolas.

Los métodos a modo de ejemplo preferidos de uso del producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento para fomentar el crecimiento de plantas, semillas, plántulas o raíces incluyen (1) colocar el producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento (o una suspensión, estera o fertilizante que incluye el producto de SAP) directamente sobre un sustrato de crecimiento en la proximidad de una planta, semilla, plántula o raíz y (2) aplicar a una planta, semilla, plántula o raíz el producto de SAP basado en almidón (o una suspensión o fertilizante que incluye el producto de SAP) y después plantar la planta, raíz, semilla o plántula en el sustrato de crecimiento. La aplicación del producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento directamente en el suelo o en una planta, semilla, plántula o raíz puede dar como resultado una germinación de semillas y/o floración más tempranas, requisitos de irrigación reducidos, propagación aumentada, crecimiento de cultivo aumentado, producción de cultivo aumentada e incrustación del suelo reducida. Por tanto, los productos de SAP realizados mediante los métodos descritos anteriormente ofrecen diversas ventajas con respecto a productos de SAP de la técnica anterior y métodos de formación y uso de productos de SAP en agricultura a gran escala.

Los aditivos bioactivos promotores del crecimiento a modo de ejemplo incluyen fertilizantes, pesticidas, materiales bioactivos, hormonas de crecimiento de plantas y nutrientes basados en suelo. Una lista de pesticidas a modo de ejemplos incluye acaricidas, algicidas, productos antialimentarios, avicidas, bactericidas, repelentes de aves, quimioesterilizantes, fungicidas, protectores frente a herbicidas, herbicidas, productos atrayentes de insectos, repelentes de insectos, insecticidas, repelentes de mamíferos, productos disruptores del apareamiento, molusquicidas, nematocidas, activadores de plantas, reguladores del crecimiento de plantas, rodenticidas, productos sinérgicos y virulicidas.

Aspectos y ventajas adicionales de esta invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas.

#### Descripción detallada de realizaciones preferidas

La presente invención se refiere de manera general a métodos de, y productos formados mediante, atrapamiento de un aditivo bioactivo promotor del crecimiento en una matriz de almidón para formar un producto de SAP basado en almidón para su uso en aplicaciones agrícolas. Cuando se aplica a un sustrato de crecimiento en la proximidad de una planta, raíz, semilla o plántula, o directamente a una planta, raíz, semilla o plántula, el producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento fomenta el crecimiento de una planta, raíz, semilla o plántula colocada en la proximidad del producto de SAP fomentando la disponibilidad de nutrientes beneficiosos para la planta, raíz, semilla o plántula. La alta capacidad de absorción de la matriz de almidón del producto de SAP basado en almidón facilita el atrapamiento del aditivo bioactivo promotor del crecimiento en la matriz de almidón, minimizando o eliminando así la disociación o liberación del aditivo bioactivo promotor del

crecimiento a partir de la matriz de almidón debido a lluvias fuertes, compresión o golpes del producto de SAP durante el transporte o la fabricación, y durante la aplicación del producto de SAP. Dado que el aditivo bioactivo promotor del crecimiento se atrapa en el producto de SAP, la tasa de retirada del aditivo promotor del crecimiento es significativamente menor que la tasa de retirada de aditivos promotores del crecimiento aplicados directamente al suelo, plantas, raíces, plántulas o semillas.

Se pretende que los términos “atrapado” y “encapsulado” tal como se usan en el presente documento se refieran al hecho de que el aditivo bioactivo promotor del crecimiento está físicamente retenido por la porción de matriz de almidón del producto de SAP. Se pretende que el término “aditivo bioactivo promotor del crecimiento” incluya cualquier aditivo que fomenta el crecimiento de plantas, raíces, plántulas o semillas. Las indicaciones de fomento del crecimiento incluyen, pero no se limitan a, germinación de semillas y/o floración más tempranas, requisitos de irrigación reducidos, propagación aumentada, crecimiento de cultivo aumentado, producción de cultivo aumentada, tamaño de planta aumentado, rendimiento de cultivo aumentado e incrustación del suelo reducida.

Un método preferido de formación de un producto de SAP que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento para su uso en aplicaciones agrícolas implica (1) polimerizar mediante injerto al menos un reactivo de injerto y un almidón para formar un copolímero de almidón-injerto que incluye una matriz de almidón; (2) aislar el copolímero de almidón-injerto resultante; (3) formar partículas de copolímero de almidón-injerto que están dimensionadas para su uso en aplicaciones agrícolas; y (4) añadir el aditivo bioactivo promotor del crecimiento de modo que al menos parte del aditivo bioactivo promotor del crecimiento se atrapa por la matriz de almidón. La adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento puede producirse en diversos momentos durante este procedimiento, dependiendo del tipo de aditivo y del grado deseado de atrapamiento del aditivo dentro de la matriz de almidón.

Hay al menos dos implementaciones preferidas de este método preferido de realización de un producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento para su uso en aplicaciones agrícolas. Una primera implementación preferida implica (1) combinar un monómero y un almidón en presencia de un iniciador de tal manera que el monómero se polimeriza mediante injerto en el almidón para formar una mezcla que incluye un copolímero de almidón-injerto que tiene una matriz de almidón; (2) saponificar la mezcla; (3) precipitar el copolímero de almidón-injerto saponificado a partir de la mezcla para formar partículas de producto de SAP que están dimensionadas para su uso en aplicaciones agrícolas; y (4) añadir el aditivo bioactivo promotor del crecimiento de modo que se atrapa en la matriz de almidón. La adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento puede producirse, por ejemplo, durante al menos una de las siguientes etapas de procesamiento: (1) mientras se combina el monómero y el almidón; (2) tras la saponificación de la mezcla; y (3) tras la formación de partículas de producto de SAP basado en almidón.

Con respecto a esta primera implementación preferida, un monómero preferido a modo de ejemplo es acrilonitrilo. El acrilonitrilo puede usarse solo o junto con otros monómeros, tales como, por ejemplo, ácido 2-acrilonitrilo-2-metilpropanosulfónico, ácido acrílico y acrilamida. Una razón molar preferida de almidón con respecto a acrilonitrilo es de entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:6, y la cantidad de acrilonitrilo en el producto de SAP es normalmente proporcional a la absorbencia del producto de SAP.

Preferiblemente el acrilonitrilo se polimeriza mediante injerto en el almidón en presencia de un iniciador, tal como una sal de cerio. Las sales de cerio preferidas a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, nitrato de amonio cérico, persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, peróxido ferroso, sulfato de amonio ferroso-peróxido de hidrógeno, ácido L-ascórbico, y permanganato de potasio-ácido ascórbico. El procedimiento de polimerización mediante injerto se completa normalmente dentro del plazo de varios minutos, produciendo cadenas largas con injerto de poli(acrilonitrilo), o poli(acrilonitrilo) junto con otros monómeros, unidas al almidón.

Entonces, las cadenas largas con injerto de poli(acrilonitrilo), o poli(acrilonitrilo) junto con otros monómeros, unidas al almidón se saponifican, preferiblemente con hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, para cambiar los grupos nitrilo por una mezcla de carboxamidas y carboxilatos de álcali. La saponificación produce una masa altamente viscosa de producto saponificado que tiene una consistencia de tipo masa.

El producto saponificado (o bien con o bien sin el aditivo bioactivo promotor del crecimiento) se precipita entonces en forma sólida usando un disolvente miscible con agua tal como un alcohol, por ejemplo, metanol, etanol, propanol o isopropanol. Dado que metanol es generalmente el alcohol más económico, normalmente se prefiere. El producto saponificado se sumerge en alcohol, haciendo que el copolímero de almidón-injerto alcalino precipite, formando partículas que pueden secarse o tamizarse para dar el tamaño deseado. El alcohol retira agua, retira sales y granula el producto saponificado de copolímero de almidón-injerto neutralizado. Existen diversos métodos de precipitación que usan un alcohol y pueden usarse en relación con la presente invención. A continuación se comentan con más detalle métodos de precipitación preferidos a modo de ejemplo.

Una segunda implementación preferida implica (1) combinar un monómero y un almidón en presencia de un iniciador de tal manera que el monómero se polimeriza mediante injerto en el almidón para formar una mezcla que incluye un copolímero de almidón-injerto que tiene una matriz de almidón; (2) añadir un agente de reticulación a la mezcla para formar un copolímero de almidón-injerto reticulado; (3) neutralizar la mezcla; (4) formar partículas de producto de

SAP que están dimensionadas para su uso en aplicaciones agrícolas; y (5) añadir el aditivo bioactivo promotor del crecimiento de modo que al menos parte del mismo se atrapa en la matriz de almidón. La adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento puede producirse, por ejemplo, durante al menos una de las siguientes etapas de procesamiento: (1) mientras se polimeriza mediante injerto el monómero en el almidón; (2) tras la neutralización; y (3) tras la formación de las partículas de producto de SAP basado en almidón.

Con respecto a esta segunda implementación preferida, los monómeros preferidos a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, ácido acrílico, acrilamida, metacrilamida, ácido 2-acrilonitrilo-2-metil-propanosulfónico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, acrilato de etilo, derivados de los mismos y mezclas de los mismos.

Preferiblemente el monómero se polimeriza mediante injerto en el almidón en presencia de un iniciador. Los iniciadores a modo de ejemplo para su uso en el método descrito anteriormente incluyen sales de cerio (+4), tales como nitrato de amonio cérico; persulfato de amonio; persulfato de sodio; persulfato de potasio; peróxido ferroso; sulfato de amonio ferroso-peróxido de hidrógeno; ácido L-ascórbico; y permanganato de potasio-ácido ascórbico. Pueden usarse otros iniciadores adecuados conocidos por los expertos en la técnica. La cantidad de iniciador usada variará basándose en el iniciador elegido, el monómero elegido y el almidón elegido. Algunos iniciadores, por ejemplo, persulfatos, requiere la presencia de calor. El iniciador puede añadirse en una única o en múltiples etapas, y pueden usarse múltiples iniciadores.

A continuación, se añade un agente de reticulación a la mezcla para formar un copolímero de almidón-injerto reticulado. Se necesita un agente de reticulación porque, a menos que se reticule el copolímero de almidón-injerto, puede disolverse en fluido acuoso. La reticulación permite que el copolímero de almidón-injerto absorba fluido acuoso sin disolverse. La cantidad de agente de reticulación añadida es indirectamente proporcional a la absorbencia del producto de SAP resultante. Los agentes de reticulación preferidos a modo de ejemplo incluyen glicéridos; diepóxidos; diglicidilos; ciclohexdiamida; metilen-bis-acrilamida; bishidroxialquilamidas, tales como bishidroxipropiladipamida; formaldehídos, tales como resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído; isocianatos incluyendo di y tri-isocianatos; resinas epoxídicas, normalmente en presencia de un catalizador de base; derivados de los mismos y mezclas de los mismos.

Aunque se prefiere el uso de un agente de reticulación, también pueden usarse copolímeros autorreticulantes. Si se usa un copolímero autorreticulante, se incorporan en la mezcla o bien un único o bien múltiples grupos funcionales autorreactivos o múltiples grupos funcionales correactivos. Un grupo funcional correactivo a modo de ejemplo es metacrilato de glicidilo.

Una vez formado un copolímero de almidón-injerto reticulado, el copolímero de almidón-injerto reticulado se neutraliza para convertir los grupos carboxilo en sales de potasio, en el que, por ejemplo, se usa hidróxido de potasio o metóxido de potasio para neutralizar el copolímero de almidón-injerto. A diferencia de los métodos de la técnica anterior, que requieren saponificación, la etapa de neutralización de la presente invención es significativamente más rápida, más sencilla y más económica. Además, la neutralización no produce subproductos de reacción corrosivos y peligrosos tales como amoniaco. Los disolventes a modo de ejemplo que pueden usarse para realizar la neutralización incluyen hidróxido de potasio, metóxido de potasio y una mezcla de los mismos, cualquiera de los cuales puede diluirse en metanol.

Entonces, el copolímero de almidón-injerto reticulado neutralizado resultante se aísla o precipita para formar partículas de producto de SAP. A continuación se comentan con más detalle métodos de aislamiento y precipitación preferidos a modo de ejemplo métodos. El aislamiento puede producirse mediante cualquier método conocido por los expertos habituales en la técnica, incluyendo (1) extrusión y secado, por ejemplo, en un secador de doble tambor, (2) secar la masa neutralizada en un secador de doble tambor para formar copos del producto de SAP y después formar partículas del tamaño deseado a partir de los copos de producto de SAP, (3) secar en bandeja la masa neutralizada para formar copos del producto de SAP y después formar partículas del tamaño deseado a partir de los copos de producto de SAP, y (4) formar partículas a partir de la masa neutralizada y después secar en bandeja estas partículas.

Con respecto a las implementaciones preferidas tanto primera como segunda, el aditivo bioactivo promotor del crecimiento se añade preferiblemente a la masa o partículas de SAP de tal manera que se distribuye sustancialmente por la totalidad de la misma. Un método preferido a modo de ejemplo mediante el cual puede producirse la adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento implica disolver el aditivo en un disolvente y después pulverizar la disolución de aditivo promotor del crecimiento sobre la masa de SAP o sobre las partículas de producto de SAP (con o sin agitación de la masa o partículas durante la adición). Un segundo método preferido de adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento implica formar una suspensión de aditivo y añadir la suspensión a la masa o partículas de SAP en cualquier punto durante el procesamiento. Una desventaja de añadir el aditivo bioactivo promotor del crecimiento tras la formación de las partículas de producto de SAP es que la naturaleza altamente absorbente de las partículas da como resultado que embeben fácilmente el aditivo. En una realización preferida, las partículas de producto de SAP basado en almidón se secan tras la aplicación del aditivo.

Los aditivos bioactivos promotores del crecimiento se dividen generalmente en dos categorías: aditivos solubles en

agua y aditivos insolubles en agua. Los aditivos solubles en agua pueden añadirse directamente a la masa o partículas de SAP en cualquier punto durante el procesamiento o durante la aplicación del producto de SAP al sustrato de crecimiento. Cuando se usa la primera implementación preferida del método preferido, los aditivos solubles en agua se añaden preferiblemente a la masa de SAP tras la saponificación o tras la formación de las partículas de producto de SAP, porque la adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento durante la combinación del/de los reactivo(s) de injerto y el almidón puede dar como resultado que el aditivo se elimine mediante lavado durante la saponificación.

Los aditivos bioactivos promotores del crecimiento insolubles en agua pueden añadirse en cualquier punto durante el procesamiento, a las partículas de SAP, o durante la aplicación del producto de SAP al sustrato de crecimiento. Normalmente, los aditivos insolubles en agua se disuelven en un disolvente, por ejemplo, un disolvente miscible con agua tal como alcohol, y después se aplica la disolución a la masa de SAP, partículas de SAP o al sustrato de crecimiento. Tras la aplicación de la disolución o suspensión de aditivo bioactivo promotor del crecimiento disuelto, puede retirarse el disolvente de la masa o partículas de SAP calentando o secando para eliminar el disolvente residual mediante evaporación.

Una proporción preferida de aditivo bioactivo promotor del crecimiento por libra de producto de SAP es de aproximadamente 1 oz por lb. Los aditivos bioactivos promotores del crecimiento a modo de ejemplo incluyen fertilizantes, reguladores del crecimiento de plantas, pesticidas, hormonas de crecimiento de plantas y nutrientes basados en suelo, todos los cuales pueden estar en forma sólida, cristalina, acuosa o fluida.

Una lista de pesticidas a modo de ejemplo incluye acaricidas, algicidas, productos antialimentarios, avicidas, bactericidas, repelentes de aves, quimioesterilizantes, fungicidas, protectores frente a herbicidas, herbicidas, productos atrayentes de insectos, repelentes de insectos, insecticidas, repelentes de mamíferos, productos disruptores del apareamiento, molusquicidas, nematocidas, activadores de plantas, reguladores del crecimiento de plantas, rodenticidas, productos sinérgicos, virulicidas, derivados de los mismos, mezclas de los mismos y combinaciones de los mismos. Tres pesticidas comercialmente disponibles a modo de ejemplo son los siguientes: Asset™, fabricado por Helena Chemicals de Fairfax, Carolina del Sur; ACA™, fabricado por UAP de Greeley, Colorado; y Miracle-Gro™, fabricado por Scotts Company de Marysville, Ohio.

Los reguladores del crecimiento de plantas a modo de ejemplo incluyen antiauxinas, tales como, por ejemplo, ácido 2,3,5-tri-yodobenzoico; auxinas, tales como, por ejemplo, 2,4-D; citocininas, tales como, por ejemplo, cinetina; defoliantes, tales como, por ejemplo, metoxuron; inhibidores de etileno; liberadores de etileno, tales como, por ejemplo, ACC y gloxima; giberelinas; inhibidores del crecimiento; retardantes del crecimiento; estimulantes del crecimiento; derivados de los mismos; y mezclas de los mismos.

Una lista de herbicidas preferidos a modo de ejemplo es la siguiente: herbicidas de amida incluyendo herbicidas de cloroacetanilida (tales como alaclor y metolaclor); herbicidas de antibióticos; herbicidas de ácidos aromáticos incluyendo herbicidas de ácido benzoico (tales como clorambeno y dicamba), herbicidas de ácido ftálico, herbicidas de ácido picolínico, y herbicidas de ácido quinolincarboxílico; herbicidas arsenicales; herbicidas de benzoilciclohexanodiona; herbicidas de alquilsulfonato de benzofuranilo; herbicidas de carbamato; herbicidas de carbanilato; herbicidas de ciclohexeno-oxima; herbicidas de ciclopropilisoxazol; herbicidas de dicarboximida; herbicidas de dinitroanilina (tales como trifluralina y pendimetalina); herbicidas de dinitrofenol; herbicidas de difenil éter; herbicidas de ditiocarbamato; herbicidas alifáticos halogenados; herbicidas de imidazolinona; herbicidas inorgánicos; herbicidas de nitrilo; herbicidas de organofósforo; herbicidas de fenoxilo (tales como 2-4D (también denominado ácido 2,4-diclorofenoxi-acético) y Mecoprop); herbicidas de fenilendiamina; herbicidas de pirazoliloxiacetofenona; herbicidas de pirazolifenilo; herbicidas de piridazina; herbicidas de piridazinona (tales como Norflurazon™); herbicidas de piridina; herbicidas de pirimidindiamina; herbicidas de amonio cuaternario; herbicidas de tiocarbamato (incluyendo butilato y EPTC); herbicidas de tiocarbonato; herbicidas de tiourea; herbicidas de triazina (tales como atrazina y simazina); herbicidas de triazinona (tales como Metribuzin™); herbicidas de triazol; herbicidas de triazolona; herbicidas de triazolopirimidina; herbicidas de uracilo; herbicidas de urea; Roundup™ (fabricado por Monsanto Co. de St. Louis, Missouri); Chloroprotham™; Surflan™ (fabricado por Southern Agricultural Insecticides, Inc. de Palmetto, Florida); y Clomazone™. Puede usarse una combinación o mezcla de estos herbicidas.

Los pesticidas microbianos a modo de ejemplo incluyen *Bacillus thuringiensis* y *Mycorrhizal fungi*. Los insecticidas a modo de ejemplo incluyen tiodano, diazinon y malatión. Los fungicidas a modo de ejemplo incluyen Aliette™ (principio activo = tris-(o-etilfosfenato) de aluminio) fabricado por Bayer Crop Science de Research Triangle Park, Carolina del Norte; Rovral™ (principio activo = iprodiona) fabricado por Bayer Crop Science de Research Triangle Park, Carolina del Norte; Mancozeb™; Sovran™ (principio activo = kresoxim-metilo) fabricado por BASF Agolutions de Canadá; Flint™ (principio activo = trifloxistrobina) fabricado por Novartis Corporation; Ridomil™ (principio activo = mefenoxam) y Ridomil Gold™ (principio activo = éster metílico del ácido metoxiacetilamino-@-2-2[2,6-dimetilfenil-propiónico] fabricado por Syngenta Crop Protection Inc. de Greensboro, Carolina del Norte; Dividend™ (principio activo = difenoconazol) fabricado por Syngenta Crop Protection Inc. de Greensboro, Carolina del Norte; SoilGard™ (principio activo = *Gliocladium virens*) fabricado por Certis USA de Columbia, Maryland; Bravo™ (principio activo = clorotalonilo) fabricado por Syngenta Crop Protection Inc. de Greensboro, Carolina del Norte; Vitavax™ (principio

activo = carboxina) fabricado por Gustafson LLC de Canadá; Thiram™ (principio activo = disulfuro de tetrametiluram) fabricado por Gustafson LLC de Canadá; Maxim™ (principio activo = fludioxonilo) fabricado por Syngenta Crop Protection Inc. de Greensboro, Carolina del Norte; Quadris™ (principio activo = azoxistrobina) fabricado por Syngenta Crop Protection Inc. de Greensboro, Carolina del Norte; y Elite™ (principio activo = tebuconazol) fabricado por Bayer Crop Science de Research Triangle Park, Carolina del Norte. Puede usarse una combinación o mezcla de los mismos.

Una lista de nutrientes basados en suelo a modo de ejemplo incluye calcio, magnesio, potasio, fósforo, boro, cinc, manganeso, cobre, hierro, azufre, nitrógeno, molibdeno, fosfato de amonio, harina de pescado, derivados de los mismos, combinaciones de los mismos y mezclas de los mismos. Puede encontrarse más información sobre aditivos promotores del crecimiento a modo de ejemplo en The Farm Chemicals Handbook publicado por Meister Publishing Company, 1992.

Los almidones a modo de ejemplo para su uso en relación con los métodos anteriormente identificados incluyen almidones puros, harinas y sémolas. Los almidones preferidos incluyen almidón de maíz, harina de maíz, almidón de trigo, almidón de sorgo, almidón de tapioca, harinas y sémolas de cereales, harina de banano, harina de yucca, raíz de yucca pelada, raíz de yucca sin pelar, harina de avena, harina de banano y harina de tapioca. También pueden usarse combinaciones, derivados y mezclas de estos almidones. Estas fuentes de almidón se gelatinizan preferiblemente para optimizar la absorbencia. Los almidones comercialmente disponibles a modo de ejemplo incluyen almidones nativos (por ejemplo, almidón de maíz (por ejemplo, Pure Food Powder™, fabricado por A.E. Staley), almidón de maíz ceroso (por ejemplo, Waxy™ 7350, fabricado por A.E. Staley), almidón de trigo (por ejemplo, Midsol™ 50, fabricado por Midwest Grain Products), y almidón de patata (por ejemplo, Avebe™, fabricado por A.E. Staley)), almidones de dextrina (por ejemplo, Stalex™ 9, fabricado por A.E. Staley), almidones de dextrano (por ejemplo, Grade 2P, fabricado por Pharmachem Corp.), harina de maíz, raíz de yucca pelada, raíz de yucca sin pelar, harina de avena, harina de banano, harina de tapioca y almidón de maíz sin modificar de calidad industrial. Una razón molar preferida del almidón con respecto al monómero es de entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:6.

Tal como se mencionó anteriormente, pueden usarse diversos métodos de aislamiento preferidos en relación con la presente invención. El aislamiento puede producirse mediante precipitación o mediante secado y/o manipulación de la masa de SAP. Puede usarse precipitación para formar partículas, gránulos, polvos, hebras, barras, películas y similares, todos los cuales se denominan "partículas" en el presente documento. Algunos métodos de precipitación preferidos implican añadir un disolvente miscible con agua tal como, por ejemplo, un alcohol, por ejemplo, metanol, etanol, propanol o isopropanol. Un método preferido de precipitación basada en alcohol implica sumergir el copolímero de almidón-injerto en alcohol, haciendo así que el copolímero de almidón-injerto precipite para dar partículas que posteriormente se tamizan para dar el tamaño deseado tras el secado. El alcohol retira el agua, retira las sales residuales y granula el copolímero de almidón-injerto.

Un segundo método preferido de precipitación basada en alcohol implica combinar alcohol suficiente en el copolímero de almidón-injerto para lograr una dispersión suave. Después se bombea la dispersión suave en un depósito de precipitación que incluye un sistema de agitación que puede mezclar vigorosamente el alcohol mientras se añade la dispersión suave de copolímero de almidón-injerto. Una vez mezclados, las partículas de copolímero de almidón-injerto y alcohol resultantes o bien (1) se recogen mediante decantación o lavado con alcohol o bien (2) se centrifugan y se recogen, después se secan hasta un nivel de humedad de entre aproximadamente el 1 por ciento y aproximadamente el 20 por ciento.

Un tercer método preferido de precipitación basada en alcohol implica humectar la superficie del producto saponificado o copolímero de almidón-injerto neutralizado con una pequeña cantidad de alcohol y después cortar el copolímero de almidón-injerto para dar "fragmentos" más grandes que no volverán a adherirse entre sí. Una vez que se ha humectado la superficie del producto saponificado o copolímero de almidón-injerto neutralizado con alcohol, el material resultante tiene un tacto resbaladizo y ya no es pegajoso. Este efecto puede lograrse, por ejemplo, usando una razón de composición de entre aproximadamente una parte y aproximadamente dos partes de metanol por una parte de sólido. Una vez añadido el alcohol, el producto saponificado o copolímero de almidón-injerto neutralizado o bien (1) se bombea a través de un cortador en línea para formar fragmentos que tienen un diámetro de menos de una pulgada o bien (2) se corta a mano con tijeras. Después se alimenta la mezcla resultante a un depósito o mezclador Waring que tiene entre aproximadamente 1,5 galones y aproximadamente 2,0 galones de alcohol adicional por libra de copolímero de almidón-injerto. El alcohol en el depósito más grande se agita con un recipiente de disolución Cowles u otra mezcladora que puede lograr altas velocidades.

Un cuarto método preferido de precipitación basada en alcohol implica formar previamente el tamaño de partícula antes de la precipitación basada en alcohol. El uso de hileras para formar hebras o barras que tienen diferentes formas y diámetros puede mejorar en gran medida el procedimiento de formación de tamaño de partícula. Este cuarto método ofrece un control potenciado del tamaño de partícula final. El copolímero de almidón-injerto (neutralizado o no neutralizado) se fuerza a través de una placa de hilera que tiene orificios de diámetro variable (por ejemplo, aproximadamente de 1/16 pulgadas a más de 1/4 pulgadas) y forma variable (por ejemplo, redonda, estrella, cinta, etc.). Los métodos de forzar el copolímero de almidón-injerto a través de la placa de hilera incluyen



usar un émbolo manual, alimentación por tornillo, barrenado, bombeo y cualquier otro método habitualmente conocido. Las hebras o barras resultantes se colocan en el depósito de precipitación sin ninguna adición adicional de alcohol como agente de premezclado. Las hebras o barras pueden tratarse para impedir que se adhieran entre sí, por ejemplo, humectando las hebras o barras con alcohol o espolvoreándolas con un agente de espolvoreado, tal como, por ejemplo, celulosa, arcilla, almidón, harina u otros polímeros naturales o sintéticos. Alternativamente, las hebras o barras pueden pulverizarse ligeramente con alcohol para impedir que se adhieran entre sí. Las hebras o barras resultantes se precipitan con alcohol con agitación, se retiran del depósito y se secan.

Un método a modo de ejemplo de aislamiento del copolímero de almidón-injerto que no implica añadir alcohol implica secar el copolímero de almidón-injerto en un tambor calentado o mediante secado por aire. Después se manipula el producto de partículas de SAP resultante para formar un producto de SAP final que tiene un tamaño y forma apropiados para la aplicación agrícola deseada. Dado que la segunda implementación preferida del método de formación de un producto de SAP que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento forma un copolímero de almidón-injerto reticulado neutralizado que es un sistema relativamente puro que contiene muy poca sal residual, el aislamiento del producto de SAP formado usando esta implementación puede realizarse simplemente secando el producto de SAP. En cambio, los copolímeros de almidón-injerto de la técnica anterior contienen una cantidad significativa de sal residual y amoníaco y por tanto deben tratarse con un alcohol, normalmente metanol. El uso de metanol aumenta significativamente el coste de producción del producto de SAP porque la eliminación de metanol es muy cara.

Otro método a modo de ejemplo de aislamiento del copolímero de almidón-injerto sin añadir alcohol implica extraer el copolímero de almidón-injerto reticulado neutralizado a través de un tornillo calentado para formar partículas de producto de SAP. Para minimizar la nueva aglomeración de las partículas, preferiblemente se recubren las partículas con un agente de espolvoreo que reduce su propensión a adherirse entre sí. Los agentes de espolvoreo a modo de ejemplo incluyen celulosa, arcilla, almidón, harina y otros polímeros naturales o sintéticos que impiden que las partículas se adhieran entre sí. Alternativamente, las partículas pueden pulverizarse ligeramente con metanol para impedir que se adhieran entre sí y/o la extrusión puede realizarse a alta presión.

Cuando el producto de SAP se usa en forma de partícula, el tamaño de partícula preferido del producto de SAP basado en almidón depende de la aplicación agrícola específica prevista. Los métodos y productos de la invención tienen un tamaño de gránulo de entre 2,36 mm (8 de malla) y 0,71 mm (25 de malla). Un tamaño de partícula preferido para aplicaciones agrícolas que depositan el producto de SAP basado en almidón directamente sobre el sustrato de crecimiento es de menos de 50 de malla, más particularmente entre aproximadamente 8 de malla y aproximadamente 25 de malla. Se prefiere este tamaño de partícula porque los aplicadores granulares comercialmente disponibles requieren este tamaño de partícula. Para emitir o dosificar las partículas de SAP basadas en almidón a través de equipos de aplicación agrícolas existentes, un producto de SAP basado en almidón granular, de 8 de malla a aproximadamente 25 de malla, que tiene una densidad de entre aproximadamente 25 lb por pie cúbico y aproximadamente 35 lb por pie cúbico, prefiriéndose más 32 lb por pie cúbico.

Otras aplicaciones agrícolas, tales como recubrimiento de semillas e inmersión de raíces, usan un tamaño de partícula más fino. Para el recubrimiento de semillas, el tamaño de partícula deseado es de entre aproximadamente 75 de malla y aproximadamente 200 de malla, de manera más preferible aproximadamente 100 de malla. Para el recubrimiento de raíces, el tamaño de partícula deseado es de entre aproximadamente 30 de malla y aproximadamente 100 de malla, de manera más preferible aproximadamente 50 de malla. Además, la tasa de liberación del producto de SAP basado en almidón se ve afectada por su tamaño de partícula. Por ejemplo, resultados preliminares sugieren que partículas granuladas pueden liberar la parte activa del aditivo bioactivo promotor del crecimiento de manera más gradual que productos granulares de igual área de superficie.

Pueden usarse cargas, absorbentes, portadores y tensioactivos, cuya presencia afecta a la capacidad de procesamiento o eficacia del aditivo bioactivo promotor del crecimiento, para formar el producto de SAP basado en almidón. Los portadores a modo de ejemplo incluyen arcilla caolín, tierras de batán, productos de tierra de diatomeas, almidón granular sin gelatinizar, silicatos, combinaciones de los mismos, mezclas de los mismos y derivados de los mismos. Normalmente, la capacidad de hinchamiento del producto de SAP basado en almidón disminuye al aumentar las proporciones de arcilla. El punto de procesamiento en el que se añaden las cargas, absorbentes, portador y tensioactivos puede variar dependiendo de las características deseadas del producto de SAP resultante. Dos puntos preferidos a modo de ejemplo de adición de una carga, absorbente, portador o tensioactivo son (1) premezclado con el almidón y (2) adición separada durante el procesamiento posterior.

Pueden usarse productos de SAP que incluyen un aditivo bioactivo promotor del crecimiento en relación con cualquier cultivo. Una lista de cultivos a modo de ejemplo es la siguiente: alfalfa, espárrago, cebada, judías (incluyendo judías de Lima, habas verdes y judías verdes), brócoli, canola, zanahorias, coliflor, apio, cilantro, *Coreopsis*, algodón, pepinos, eneldo, *Elymus glaucus*, maíz de campo (incluyendo maíz dulce), festuca fina, ajo, poa de los prados, lentejas, lechuga (incluyendo mesclun, lechuga arropollada, lechuga para cortar, lechuga romana y repollo), avenas, cebollas, melones (incluyendo sandía, melón y melón chino), setas, perejil, guisantes (secos), pimientos (incluyendo pimiento morrón), patatas, calabazas, rábanos, raigrás, césped, sorgo, soja, espinacas, calabacín, remolachas azucareras, girasoles, acelgas, festuca alta, tabaco, tomates, nabos, trigo, trébol blanco,

centeno silvestre y zinnia.

La aplicación del producto de SAP a una planta, raíz, semilla o plántula puede producirse mediante cualquier método conocido por un experto habitual, incluyendo, pero sin limitarse a, sumergir la planta, raíz, semilla o plántula en producto de partículas de SAP, una suspensión de producto de partículas de SAP, o una pasta que incluye el producto de partículas de SAP; mezclar tierra, suelo, fertilizante u otro sustrato de crecimiento con el producto de partículas de SAP y después plantar una planta, raíz, semilla o plántula en la mezcla de sustrato de crecimiento/producto de SAP; y formar una suspensión de producto de SAP que se aplica directamente al sustrato de crecimiento.

Los métodos a modo de ejemplo preferidos de uso del producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento para fomentar el crecimiento de planta, semilla, plántula o raíz incluyen (1) colocar el producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento (o una suspensión, estera o fertilizante que incluye el producto de SAP) directamente sobre un sustrato de crecimiento en la proximidad de una planta, semilla, plántula o raíz y (2) aplicar a una planta, semilla, plántula o raíz el producto de SAP basado en almidón (o una suspensión o fertilizante que incluye el producto de SAP) y después plantar la planta, raíz, semilla o plántula en el sustrato de crecimiento. Un método a modo de ejemplo de preparación de una suspensión para su uso como producto para inmersión de raíces implica combinar entre aproximadamente 3 oz y aproximadamente 6 oz de producto de SAP con aproximadamente 5 galones de agua para formar una suspensión que se aplica al sustrato de crecimiento y/o a la planta, raíz, semilla o plántula. Un método a modo de ejemplo de preparación de un recubrimiento de semillas que incluye el producto de SAP implica combinar un agente aglutinante y el producto de SAP con un disolvente, preferiblemente agua, para formar una suspensión que se aplica a la semilla. Alternativamente, el producto de SAP seco puede combinarse con un aglutinante o agente de pegajosidad, tal como, por ejemplo, un mineral, yeso o arcilla, para formar una mezcla que se adherirá a la semilla. Estos métodos también pueden usarse para preparar un recubrimiento que va a aplicarse a cualquiera de una planta, raíz, semilla o plántula.

Los inventores de la presente invención reconocen que la eficacia de atrapamiento, capacidad de hinchamiento, tasa de liberación y eficacia del producto de SAP basado en almidón pueden verse afectados en diversos grados por los tipos de materiales usados, las condiciones de procesamiento implementadas y el grado y tipo de procesamiento posterior *ex situ*. Dado que la composición y condiciones de procesamiento se seleccionan para maximizar el rendimiento de producto y la eficacia de procesamiento, los parámetros de procesamiento preferidos, tales como, por ejemplo, temperatura, concentración de sólidos, concentración de almidón, concentración de aditivo promotor del crecimiento, tipo de aditivo, número de aditivos, niveles de adición, procedimientos de adición y tiempo de adición, varían en gran medida.

Ejemplo de referencia 1: aplicación de pulverización de pesticida Asset™ a partículas de SAP

Se colocó agua destilada (1.400 ml) en un recipiente de resina de 3 litros y se sometió a agitación constante con un agitador. Se añadió lentamente harina o sémola de almidón (110 g) al recipiente, y se agitó la mezcla resultante durante aproximadamente cinco minutos. Se añadió una corriente lenta de gas nitrógeno a la mezcla mientras se calentaba la mezcla hasta que alcanzó una temperatura de aproximadamente 95°C. Tras alcanzar esta temperatura, se mantuvo la mezcla a esta temperatura y se agitó durante aproximadamente 45 minutos para garantizar que se gelatinizó el almidón. Después se retiró el manto calefactor y se colocó el recipiente de resina en un baño de cubo de agua fría. Se agitó de manera continua la mezcla bajo nitrógeno hasta que la temperatura alcanzó 25°C. Se añadieron acrilonitrilo (115 g) y ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (23 g). Se agitó de manera continua la mezcla resultante bajo nitrógeno durante aproximadamente 10 minutos. Se añadió una disolución de catalizador que incluía nitrato de cerio-amonio (5,5 g) disuelto en disolución de ácido nítrico 0,1 M (50 ml) a la mezcla mientras se enfriaba la mezcla. Se agitó de manera continua la mezcla bajo nitrógeno mientras el recipiente de resina permanecía en el cubo de agua fría durante aproximadamente 60 minutos. La temperatura de la mezcla al final de los 60 minutos era de aproximadamente 40°C. Se añadió una disolución que incluía copos de hidróxido de potasio (90 g) disueltos en agua (200 g) a la mezcla durante agitación y calentamiento. Se agitó la mezcla y se calentó hasta que se alcanzó una temperatura de 95°C, tras lo cual se agitó la mezcla durante 60 minutos adicionales. Después se neutralizó la mezcla a un pH de 7,5 usando una disolución al 10% de ácido clorhídrico. Después se enfrió la masa resultante hasta una temperatura de aproximadamente 40°C. Se precipitó la masa viscosa en metanol usando uno de los métodos de precipitación descritos anteriormente para producir partículas de SAP.

Se sometieron las partículas de SAP resultantes a una prueba de análisis de fertilizante que analizó la presencia de diversos componentes bioactivos. Los resultados se reproducen en la tabla I para permitir al lector comparar el producto de SAP con el producto de SAP basado en almidón de la presente invención.

Tabla I. Análisis de fertilizante de un producto de SAP sin un aditivo.

Nutriente	% disponible
Nitrógeno	3,04
Amoniaco	<0,01

Fósforo	<0,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N/A
Potasio	17,66
K <sub>2</sub> O	21,28
Calcio	<0,01
Magnesio	<0,01
Sodio	0,08
Boro	<20,0
Hierro	39,96
Manganeso	<10,0
Cobre	<10,0
Cinc	<10,0
Fosfato de monoamonio	N/A

Ensayo A: Aplicación de pesticida Asset™ a una concentración de 3 pintas/acre

5 Usando un pulverizador de jardín convencional comercialmente disponible, se pulverizaron aproximadamente 3 pintas de pesticida Asset™ sobre 10 lbs de producto de SAP que tenía un tamaño de malla de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 y formado usando el método descrito anteriormente. Se agitaron las partículas de SAP durante la aplicación del pesticida Asset™, para garantizar que el aditivo bioactivo promotor del crecimiento recubría exhaustivamente las partículas de SAP. El pesticida Asset™ tiene un ligero tono verde, y por tanto la aplicación de pesticida Asset™ a las partículas de SAP dio como resultado que se tiñeron ligeramente de verde. Se sometieron las partículas de SAP basadas en almidón resultantes a una prueba de análisis de fertilizante que analizó la presencia de diversos componentes bioactivos. Los resultados se reproducen en la tabla II.

Tabla II. Análisis de fertilizante del producto de SAP formado en el ensayo A.

Nutriente	% disponible
Nitrógeno	3,85
Amoniaco	0,13
Fósforo	2,61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,97
Potasio	16,06
K <sub>2</sub> O	19,35
Calcio	<0,01
Magnesio	<0,01
Sodio	0,13
Boro	74,08
Hierro	288,93
Manganeso	165,65
Cobre	151,97
Cinc	160,67
Fosfato de monoamonio	1,07

15 Ensayo B: Aplicación de pesticida Asset™ a una concentración de 8 pintas/acre

20 Usando un pulverizador de jardín convencional comercialmente disponible, se pulverizaron aproximadamente 8 pintas de pesticida Asset™ sobre 10 lbs de producto de SAP que tenía un tamaño de malla de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 y formado usando el método descrito anteriormente. Se agitaron las partículas de SAP durante la aplicación del pesticida Asset™, para garantizar que el aditivo bioactivo promotor del crecimiento recubría exhaustivamente las partículas de SAP. El pesticida Asset™ tiene un ligero tono verde, y por tanto la aplicación de pesticida Asset™ a las partículas de SAP dio como resultado que se tiñeron ligeramente de verde. Se sometieron las partículas de SAP basadas en almidón resultantes a una prueba de análisis de fertilizante que analizó la presencia de diversos componentes bioactivos. Los resultados se reproducen en la tabla III.

Tabla III. Análisis de fertilizante del producto de SAP formado en el ensayo B.

Nutriente	% disponible
Nitrógeno	4,76
Amoniaco	0,62
Fósforo	5,90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13,51
Potasio	15,07
K <sub>2</sub> O	18,16
Calcio	<0,01
Magnesio	<0,01

Sodio	0,20
Boro	166,17
Hierro	629,38
Manganeso	373,84
Cobre	340,36
Cinc	353,38
Fosfato de monoamonio	5,09

Ejemplo de referencia 2: aplicación por suspensión de pesticida Asset™ a partículas de SAP

Se realizaron partículas de SAP que tenían un tamaño de malla de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40 según el método descrito en el ejemplo 1. Se combinaron aproximadamente 25 g de partículas de SAP con 1 l de una suspensión acuosa de pesticida Asset™. Se agitó la suspensión de tono ligeramente verde resultante para garantizar que el pesticida Asset™ se distribuía uniformemente por toda la suspensión. Se sometió la suspensión a una prueba de análisis de fertilizante que analizó la presencia de diversos componentes bioactivos. Los resultados se reproducen en la tabla IV.

Tabla IV. Análisis de fertilizante del producto de SAP del ejemplo 2.

Nutriente	% disponible
Nitrógeno	5,66
Amoniaco	2,47
Fósforo	7,96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18,24
Potasio	3,94
K <sub>2</sub> O	4,74
Calcio	<0,01
Magnesio	<0,01
Sodio	0,18
Boro	219,79
Hierro	847,58
Manganeso	673,47
Cobre	452,49
Cinc	462,74
Fosfato de monoamonio	20,28

Ejemplo de referencia 3: aplicación por pulverización de pesticida Miracle-Gro™ a partículas de SAP

Se realizaron partículas de SAP que tenían un tamaño de malla de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 según el método descrito en el ejemplo 1. Se pulverizaron entre aproximadamente 6 pintas y aproximadamente 8 pintas de pesticida Miracle-Gro™ sobre aproximadamente 1 lb de producto de SAP usando un pulverizador de jardín convencional comercialmente disponible. Se agitaron las partículas resultantes de producto de SAP basado en almidón para garantizar que el pesticida Miracle-Gro™ se distribuía uniformemente. Tras la pulverización, las partículas de SAP tenían un tono ligeramente verde.

Ejemplo 4: inclusión de pesticida Miracle-Gro™ en la masa de SAP

Se colocó agua destilada (1.400 ml) en un recipiente de resina de 3 litros y se sometió a agitación constante con un agitador. Se añadió lentamente harina o sémola de almidón (110 g) al recipiente, y se agitó la mezcla resultante durante aproximadamente cinco minutos. Se añadió una corriente lenta de gas nitrógeno a la mezcla mientras se calentaba la mezcla hasta que alcanzó una temperatura de aproximadamente 95°C. Se mantuvo la mezcla a esta temperatura y se agitó durante aproximadamente 45 minutos para garantizar que se gelatinizó el almidón. Después se retiró el manto calefactor y se colocó el recipiente de resina en un baño de agua fría. Se agitó de manera continua la mezcla bajo nitrógeno hasta que la temperatura alcanzó 25°C. Se añadieron acrilonitrilo (115 g) y ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (23 g). Se agitó de manera continua la mezcla resultante bajo nitrógeno durante aproximadamente 10 minutos. Se añadió una disolución de catalizador que incluía nitrato de cerio-amonio (5,5 g) disuelto en disolución de ácido nítrico 0,1 M (50 ml) a la mezcla mientras se enfriaba la mezcla. Se agitó de manera continua la mezcla bajo nitrógeno mientras el recipiente de resina permanecía en el baño de agua fría durante aproximadamente 60 minutos. La temperatura de la mezcla al final de los 60 minutos era de aproximadamente 40°C. Se añadió una disolución que incluía copos de hidróxido de potasio (90 g) disueltos en agua (200 g) a la mezcla durante agitación y calentamiento. Se agitó la mezcla y se calentó hasta que se alcanzó una temperatura de 95°C, tras lo cual se agitó la mezcla durante 60 minutos adicionales. Después se neutralizó la mezcla a un pH de 7,5 usando una disolución al 10% de ácido clorhídrico. Después se enfrió la masa hasta una temperatura de aproximadamente 40°C. Se añadieron aproximadamente 12 pintas de pesticida Miracle-Gro™ líquido a aproximadamente una lb de masa. Se agitó la masa de tono ligeramente verde resultante durante aproximadamente 30 minutos para garantizar un mezclado íntimo del pesticida Miracle-Gro™ y la masa de SAP. Se extruyó la masa

resultante para dar gránulos. En una implementación, se usó un dispositivo de preparación de pasta para extruir gránulos en forma de barra. Tras la extrusión, se secaron los gránulos. Dado que los gránulos en forma de barra eran pegajosos, se espolvorearon con suficiente arcilla, almidón, harina, celulosa o Celite para eliminar la pegajosidad. En una implementación, los gránulos en forma de barra se trituraron para dar partículas que tenían un tamaño de partícula deseado. Opcionalmente, pueden formarse partículas finas para dar gránulos que tienen un tamaño deseado. El procedimiento de granulación lo conocen bien los expertos en la técnica.

#### Ejemplo 5: inclusión de fosfato de amonio en la masa de SAP

Se colocó agua destilada (1.400 ml) en un recipiente de resina de 3 litros y se sometió a agitación constante con un agitador. Se añadió lentamente harina o sémola de almidón (115 g) al recipiente, y se agitó la mezcla resultante durante aproximadamente cinco minutos. Se añadió una corriente lenta de gas nitrógeno a la mezcla mientras se calentaba la mezcla hasta que alcanzó una temperatura de aproximadamente 95°C. Se mantuvo la mezcla a esta temperatura y se agitó durante aproximadamente 45 minutos para garantizar que se gelatinizó el almidón. Después se retiró el manto calefactor y se colocó el recipiente de resina en un baño de agua fría. Se agitó de manera continua la mezcla bajo nitrógeno hasta que la temperatura alcanzó 25°C. Se añadieron acrilonitrilo (115 g) y ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (23 g). Se agitó de manera continua la mezcla resultante bajo nitrógeno durante aproximadamente 10 minutos. Se añadió una disolución de catalizador que incluía nitrato de cerio-amonio (5,5 g) disuelto en disolución de ácido nítrico 0,1 M (50 ml) a la mezcla mientras se enfriaba la mezcla. Se agitó de manera continua la mezcla bajo nitrógeno mientras el recipiente de resina permanecía en el baño de agua fría durante aproximadamente 60 minutos. La temperatura de la mezcla al final de los 60 minutos era de aproximadamente 40°C. Se añadió una disolución que incluía copos de hidróxido de potasio (90 g) disueltos en agua (200 g) a la mezcla durante agitación y calentamiento. Se agitó la mezcla y se calentó hasta que se alcanzó una temperatura de 95°C, tras lo cual se agitó la mezcla durante 60 minutos adicionales. Después se neutralizó la mezcla a un pH de 7,5 usando una disolución al 10% de ácido clorhídrico. Después se enfrió la masa hasta una temperatura de aproximadamente 40°C. Se añadieron aproximadamente 36,5 g de fosfato de amonio directamente a aproximadamente un lb de masa. Se agitó la masa resultante durante aproximadamente 30 minutos para garantizar un mezclado íntimo del fosfato de amonio y la masa de SAP. Se extruyó la masa resultante para dar gránulos. En una implementación, se usó un dispositivo de preparación de pasta para extruir gránulos en forma de barra. Tras la extrusión, se secaron los gránulos. Dado que los gránulos en forma de barra eran pegajosos, se espolvorearon con suficiente arcilla, almidón, harina, celulosa, o Celite para eliminar la pegajosidad. En una implementación, los gránulos en forma de barra se trituraron para dar partículas que tenían un tamaño de partícula deseado. Opcionalmente, pueden formarse partículas finas para dar gránulos que tienen un tamaño deseado. El procedimiento de granulación lo conocen bien los expertos en la técnica.

En general, se producen niveles óptimos de atrapamiento de aditivo bioactivo promotor del crecimiento cuando el almidón se gelatiniza altamente mediante una combinación de energía mecánica y térmica, dado que un almidón altamente gelatinizado experimentará un mayor grado de formación de enlaces de hidrógeno que un almidón parcialmente gelatinizado, dando como resultado una tasa de liberación más gradual. En cambio, pueden usarse temperaturas de procesamiento inferiores para aumentar la tasa de liberación del producto de SAP basado en almidón granular.

Un beneficio ofrecido por el producto de SAP basado en almidón granular que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento es que resulta excelente para transportar nutrientes a plántulas, raíces, semillas y plantas. Además, las matrices de liberación controlada de almidón proporcionan una reducción de la lixiviación, contaminación de aguas subterráneas, toxicidad, olor, volatilidad y problemas de descomposición en comparación con la aplicación de la técnica anterior de fertilizantes no atrapados en una matriz de almidón. La abundante disponibilidad, el bajo coste y la naturaleza física de los almidones (especialmente almidón de maíz) en los Estados Unidos hacen que un producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento sea relativamente económico de fabricar.

Otro beneficio del producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento es que proporciona tecnología de liberación controlada diseñada para prolongar el periodo de tiempo a lo largo del cual se libera la parte activa del aditivo bioactivo promotor del crecimiento a un entorno de crecimiento. Dos objetivos de la liberación controlada son (1) mejorar la eficacia y (2) reducir las consecuencias negativas para el medio ambiente de la aplicación de aditivo bioactivo promotor del crecimiento.

Una ventaja de la segunda implementación preferida del método de formación del producto de SAP basado en almidón que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento es la eliminación de la etapa de saponificación. La saponificación tiene diversos inconvenientes. En primer lugar, la saponificación requiere maquinaria cara y genera amoniaco, que es corrosivo, costoso de retirar y caro de eliminar. En segundo lugar, el hidróxido de potasio (KOH) añadido durante la saponificación hace que la mezcla de copolímero de almidón-injerto saponificado sea básica, y debe añadirse ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, a la mezcla con el fin de neutralizar el pH de la mezcla de copolímero de almidón-injerto. Si la cantidad de ácido que debe añadirse es significativa, se reduce la absorbencia del SAP. En tercer lugar, las disoluciones residuales de saponificación son caras de eliminar porque incluyen sales de potasio y de amonio y otras sales residuales. En cuarto lugar, el

acrilonitrilo es peligroso de usar y caro de eliminar.

5 En una realización preferida, la parte activa del aditivo bioactivo promotor del crecimiento se extrae de la matriz de almidón mediante acción capilar de la planta, raíz o plántula. En una realización alternativa preferida, las semillas usan la parte activa del aditivo bioactivo promotor del crecimiento a medida que se difunde lentamente a partir de la matriz de almidón. Un modo en el que se produce la difusión es de la siguiente manera: partículas del producto de SAP que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento embeben agua, se hinchan y de ese modo permiten que la parte activa del aditivo bioactivo promotor del crecimiento atrapado en la matriz de almidón se difunda lentamente hacia fuera de las partículas. La temperatura y la actividad microbiana pueden afectar a la tasa de liberación, incluyendo la tasa de difusión.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Método de formación de un producto de polímero superabsorbente que incluye un aditivo bioactivo promotor del crecimiento para su uso en aplicaciones agrícolas, que comprende:
- 5 combinar un reactivo de injerto y un almidón de tal manera que el reactivo de injerto se polimeriza mediante injerto en el almidón para formar una mezcla que incluye copolímeros de almidón-injerto, formando los copolímeros de almidón-injerto una matriz de almidón;
- 10 aislar los copolímeros de almidón-injerto extruyendo los copolímeros de almidón-injerto para dar gránulos, en el que los gránulos incluyen los copolímeros de almidón-injerto y tienen un tamaño de entre 2,36 mm (8 de malla) y 0,71 mm (25 de malla) para su uso en aplicaciones agrícolas; y
- 15 añadir el aditivo bioactivo promotor del crecimiento de tal manera que al menos parte del aditivo bioactivo promotor del crecimiento se atrapa por la matriz de almidón;
- 20 en el que la adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento se produce mientras se combinan el reactivo de injerto y el almidón para formar los copolímeros de almidón-injerto, o mientras se aíslan los copolímeros de almidón-injerto.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento se produce mientras se combinan el reactivo de injerto y el almidón para formar los copolímeros de almidón-injerto.
- 25 3. Método según la reivindicación 1, en el que la adición del aditivo bioactivo promotor del crecimiento se produce mientras se aíslan los copolímeros de almidón-injerto.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además:
- 30 añadir un agente de reticulación a la mezcla para formar copolímeros de almidón-injerto reticulados; y neutralizar los copolímeros de almidón-injerto reticulados.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que una razón de aditivo bioactivo promotor del crecimiento con respecto a almidón es de entre aproximadamente 14,17 g:453,59 g (0,5 oz:1 lb) y aproximadamente 42,52 g:453,59 g (1,5 oz:1 lb).
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el aditivo bioactivo promotor del crecimiento se selecciona de un grupo que consiste esencialmente en fertilizantes, pesticidas, materiales bioactivos, hormonas de crecimiento de plantas, reguladores del crecimiento de plantas, nutrientes basados en suelo, derivados de los mismos y mezclas de los mismos.
- 40 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende además:
- 45 añadir un material seleccionado de un grupo que consiste esencialmente en cargas, absorbentes, portadores, tensioactivos, derivados de los mismos y mezclas de los mismos.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende además:
- 50 aplicar el producto de polímero superabsorbente que incluye el aditivo bioactivo promotor del crecimiento a uno de (1) un sustrato de crecimiento en la proximidad de una de una planta, plántula, raíz y semilla y (2) a una de una planta, una plántula, una raíz y una semilla.
9. Producto de polímero superabsorbente cuyo uso en agricultura fomenta el crecimiento de una planta, raíz, plántula o semilla colocada en la proximidad del producto de polímero superabsorbente, que comprende:
- 55 una matriz de copolímero de almidón-injerto; y
- 60 un aditivo bioactivo promotor del crecimiento, en el que el aditivo bioactivo promotor del crecimiento está atrapado por la matriz de copolímero de almidón-injerto,
- caracterizado porque la matriz de copolímero de almidón-injerto se forma extruyendo copolímeros de almidón-injerto para dar gránulos, en el que los gránulos tienen un tamaño de entre 2,36 mm (8 de malla) y 0,71 mm (25 de malla) para su uso en aplicaciones agrícolas.