

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 486**

51 Int. Cl.:

C08F 228/02 (2006.01)

C08F 222/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2014 PCT/US2014/052987**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15031521**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2014 E 14841015 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3039046**

54 Título: **Polímeros polianiónicos**

30 Prioridad:

27.08.2013 US 201361870472 P

10.04.2014 US 201461978011 P

21.05.2014 US 201462001110 P

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

03.06.2020

73 Titular/es:

VERDESIAN LIFE SCIENCES U.S., LLC (100.0%)

1001 Winstead Drive, Suite 480

Cary, NC 27513, US

72 Inventor/es:

SANDERS, JOHN LARRY;

MAZO, JACOB y

MAZO, GRIGORY

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 764 486 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

Polímeros polianiónicos

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a polímeros novedosos que son al menos tetrapolímeros y, preferentemente, contienen tipos específicos de carboxílicos y unidades de repetición de sulfonato.

Descripción de la Técnica Anterior

15 Durante varios años, Specialty Fertilizer Products, LLC de Leawood, Kansas, ha comercializado una serie de dispersiones acuosas de polímeros maleico-itacónicos en forma de sal parcial. Estos productos incluyen AVAIL® para usar con fertilizantes granulares y líquidos (respectivamente, las sales parciales de sodio y amonio) y NUTRISPHERE-N® para usar con fertilizantes granulares y líquidos (la sal parcial de calcio). Por ejemplo, tales productos pueden rociarse o aplicarse de cualquier otra manera a la superficie de fertilizantes sólidos, tales como urea, sales de amonio, fosfato de monoamonio (MAP), fosfato de diamonio (DAP), potasa, y yeso, o mezclarse con fertilizantes líquidos, tal como UAN y polifosfato de amonio.

20 Se ha demostrado que estos productos anteriores tienen una serie de propiedades agrícolas sobresalientes, que incluyen la capacidad de mejorar la absorción de nutrientes fertilizantes (por ejemplo, fosfatos, nitrógeno, potasio, y micronutrientes), para actuar como adyuvantes para pesticidas tales como herbicidas de glifosato, y, cuando se complementa con un agente de secado orgánico, se seca muy rápidamente cuando se aplica a fertilizantes sólidos, por lo que facilita la producción de productos fertilizantes sólidos con recubrimiento final. Además, se ha demostrado que los polímeros preferidos tienen una mayor actividad cuando se emplean formulaciones de fertilizantes que contienen diferentes tipos de sales parciales de polímeros (publicación de patente de los Estados Unidos núm. 2009-0217723). Esta tecnología se describe, además, en las patentes de los Estados Unidos núms. 6.515.090, 7.655.597, 7.736.412 y 8.043.995, y patentes relacionadas.

A pesar del éxito de los polímeros maleico-itacónicos anteriores, serían convenientes polímeros útiles agrícolamente que tengan actividades aún mayores.

35 Resumen de la invención

La presente invención supera los problemas descritos anteriormente y proporciona una clase de polímeros que tienen, preferentemente, un alto contenido de carboxilato y unidades de repetición de sulfonato, que son muy solubles en agua y biodegradables. Los polímeros de este documento son al menos tetrapolímeros que tienen al menos cuatro unidades de repetición diferentes distribuidas a lo largo de las cadenas de polímero, con al menos una unidad de repetición cada una de las unidades de repetición maleico, itacónico, y sulfonato. Las unidades de repetición se derivan ventajosamente de los monómeros correspondientes usados en la síntesis de los polímeros, y tienen al menos una unidad de repetición de cada una de las tres categorías de unidades de repetición definidas por separado, denominadas en la presente descripción como unidades de repetición de tipo B, tipo C, y tipo G y que se explican en detalle más abajo.

45 *1. Los Polímeros*

Los polímeros aniónicos comprenden al menos cuatro unidades de repetición distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, las al menos cuatro unidades de repetición incluyen, al menos, una de cada una de las unidades de repetición de tipo B, tipo C, y tipo G,

50 las unidades de repetición de tipo B seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición derivadas de monómeros sustituidos y no sustituidos de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, mezclas de los anteriores y cualquier isómero, ésteres, cloruros de ácido y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades de repetición de tipo B pueden sustituirse con uno o más grupos alquilo de C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de estos,

55 las unidades de repetición de tipo C seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición derivadas de monómeros sustituidos o no sustituidos de ácido itacónico, anhídrido itacónico, y cualquier isómero, éster y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades de repetición de tipo C pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo de C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezcla de estos, las unidades de repetición de tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición derivadas de monómeros sulfonados sustituidos o no sustituidos que poseen al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo sulfonato y que están sustancialmente libres de anillos aromáticos y grupos amida y cualquier isómero, y las sales parciales o completas de

cualquiera de los anteriores, y las mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades de repetición de tipo G pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo de C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales de las unidades de repetición de tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezcla de estos,

5 al menos aproximadamente 90 por ciento en moles de las unidades de repetición en el mismo se seleccionan del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, C y G, y mezclas de estas, las unidades de repetición se localizan aleatoriamente a lo largo del polímero, el polímero contiene no más del 10 por ciento en moles de cualquiera de (i) unidades de repetición de olefina no carboxilato, (ii) unidades de repetición de éter, y (iii) unidades de repetición monocarboxílicas no sulfonadas.

10 Preferentemente, los polímeros comprenden al menos aproximadamente 96 por ciento en moles de las unidades de repetición en el mismo seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, C, y G, y mezclas de estas, y aún con mayor preferencia consisten esencialmente en unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, C, y G, y mezclas de estas. Los polímeros, además, están sustancialmente libres de grupos éster y de grupos de olefina no carboxilato.

Los polímeros especialmente preferidos tienen una unidad de repetición de tipo B, una unidad de repetición de tipo C, y dos unidades de repetición de tipo G diferentes, especialmente donde la unidad de repetición de tipo B se deriva del ácido maleico, la unidad de repetición de un tipo C se deriva del ácido itacónico, y las dos unidades de repetición de tipo G se derivan respectivamente del ácido metalilsulfónico y el ácido alilsulfónico. En tales polímeros, la unidad de repetición de tipo B está presente a un nivel de 35-55 por ciento en moles, la unidad de repetición de tipo C está presente a un nivel de 20-55 por ciento en moles, la unidad de repetición de tipo G derivada del ácido metalilsulfónico está presente a un nivel de 1-25 por ciento en moles, y la unidad de repetición de tipo G derivada del ácido alilsulfónico está presente a un nivel de 1-25 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades de repetición en el polímero se toma como 100 por ciento en moles. Otros polímeros útiles comprenden dos unidades de repetición de tipo B diferentes, una unidad de repetición de tipo C, y una unidad de repetición de tipo G, y donde el polímero tiene al menos una unidad de repetición no seleccionada del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, tipo C, y tipo G.

30 Ventajosamente, la cantidad total de unidades de repetición de tipo B en el polímero es 1-70 por ciento en moles, la cantidad total de unidades de repetición de tipo C en el polímero es 1-80 por ciento en moles, y la cantidad total de unidades de repetición de tipo G en el polímero es 0,1-65 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades de repetición en el polímero se toma como 100 por ciento en moles. Aún con la máxima preferencia, la cantidad total de unidades de repetición de tipo B en el polímero es 20-65 por ciento en moles, la cantidad total de unidades de repetición de tipo C en el polímero es de 15-75 por ciento en moles, y la cantidad total de unidades de repetición de tipo G en el polímero es 1-35 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades de repetición en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.

Los polímeros generalmente tienen un peso molecular de 800-50,000, y con mayor preferencia 1000-5000. Los polímeros de la invención pueden estar en forma de ácido libre o en forma de sal parcial o completa, que incluye uno o más cationes formadores de sales unidos al polímero. Tales cationes formadores de sales generalmente se seleccionan del grupo que consiste en cationes de metales, aminas, micronutrientes, y mezclas de estos, y especialmente aquellos seleccionados del grupo que consiste en cationes alcalinos, alcalinotérreos, y de metales de transición.

Los polímeros de la invención pueden usarse solos o en combinación con otro polímero aniónico que incluye unidades de repetición maleicas e itacónicas. Además, pueden prepararse formulaciones que contienen polímeros que comprenden un polímero de acuerdo con la invención en combinación con uno o más ingredientes adicionales, seleccionados del grupo que consiste en ácido bórico, compuestos que contienen boro, solventes de compuestos bóricos, alcoholes, dioles, polioles, ácidos orgánicos, alcoholes polivinílicos, colorantes y mezclas de estos.

50 2. Síntesis de Polímeros

Los métodos de síntesis de polímeros útiles para la producción de los polímeros de la invención comprenden las etapas de:

55 formar una dispersión acuosa que contiene monómeros de unidades de repetición de dicarboxilato y sulfonato, los monómeros de unidad de repetición de dicarboxilato seleccionados del grupo que consiste en monómeros de unidad de repetición de tipo B, monómeros de unidad de repetición de tipo C, y mezclas de estos, los monómeros de unidad de repetición de tipo B seleccionados del grupo que consiste en monómeros sustituidos y no sustituidos de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, mezclas de los anteriores, y cualquier isómero, éster, cloruros de ácido, y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de unidades de repetición de tipo B pueden sustituirse con uno o más grupos alquilo de C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de estos, los monómeros de unidad de repetición de tipo C seleccionados del grupo que consiste en monómeros sustituidos o no sustituidos de ácido itacónico, anhídrido itacónico, y cualquier isómero, éster y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de unidades de repetición de tipo C pueden sustituirse con uno o más grupos alquilo de C1-C6 de cadena lineal o ramificada

- sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de estos, los monómeros de unidades de repetición de sulfonato seleccionados del grupo que consiste en monómeros de unidades de repetición de tipo G,
- 5 los monómeros de unidad de repetición de tipo G seleccionados del grupo que consiste en monómeros sulfonados sustituidos o no sustituidos que poseen al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo sulfonato y que están sustancialmente libres de anillos aromáticos y grupos amida, y cualquier isómero, y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de unidades de repetición de tipo G pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo de C1-C6 de cadena lineal o ramificada
- 10 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales de los monómeros de unidades de repetición de tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de estos;
- calentar la dispersión a una temperatura elevada de aproximadamente 50-125 °C y añadir a la dispersión un compuesto de vanadio; y
- 15 a continuación, añadir a la dispersión un iniciador de radicales libres que comprende al menos aproximadamente el 95 % en peso de peróxido de hidrógeno, y hacer que los monómeros dentro de la dispersión se polimericen en un ambiente que contiene oxígeno hasta que al menos el 90 % en peso de los monómeros se hayan convertido en polímero.
- En formas preferidas, el compuesto de vanadio se añade a la dispersión después de la etapa de calentamiento, y el iniciador de radicales libres se añade durante un período de 30 minutos - 24 horas mientras que se mantiene la dispersión a la temperatura elevada. Además, preferentemente, el iniciador de radicales libres consiste esencialmente en peróxido de hidrógeno. La síntesis se realiza mejor con la exclusión de cantidades sustanciales de especies de hierro disueltas y sales de sulfato, y en un ambiente al aire exterior. La polimerización se realiza generalmente hasta que al menos el 98 % en peso de los monómeros se han convertido en el polímero.
- 20 En las formas preferidas, los monómeros comprenden monómeros maleicos, monómeros itacónicos, monómeros de alilsulfonato, y monómeros de metalilsulfonato, y el compuesto de vanadio es oxisulfato de vanadio. Los polímeros pueden recuperarse en forma ácida o convertirse en sales parciales o completas.
- 25 Para obtener los mejores resultados, las unidades de repetición de tipo B están presentes a un nivel inferior al 50 por ciento en moles, y las unidades de repetición se dispersan aleatoriamente a lo largo de todo el polímero.
- En otro aspecto del método de síntesis, puede prepararse un polímero que contiene unidades de repetición de dicarboxilato y sulfonato mediante un método que comprende las etapas de;
- 35 formar una dispersión acuosa que contiene monómeros de dicarboxilato y sulfonato;
- calentar la dispersión a una temperatura elevada de 50-125 °C y añadir un compuesto de vanadio a la dispersión; y a continuación, añadir a la dispersión un iniciador de radicales libres que comprende al menos 95 % en peso de peróxido de hidrógeno, y
- 40 hacer que los monómeros dentro de la dispersión se polimericen en un entorno que contiene oxígeno hasta que al menos el 90 % en peso de los monómeros se hayan convertido en el polímero.
- En las formas preferidas de este método, el compuesto de vanadio se añade a la dispersión después de la etapa de calentamiento, y el iniciador de radicales libres se añade durante un período de 30 minutos - 24 horas mientras se mantiene la dispersión a la temperatura elevada. Preferentemente, el iniciador de radicales libres consiste esencialmente en peróxido de hidrógeno, y la dispersión se prepara con la exclusión de cantidades sustanciales de especies de hierro disueltas y sales de sulfato.
- 45 La polimerización se realiza mejor en un ambiente de aire exterior, y hasta que al menos el 98 % en peso de los monómeros se hayan convertido en el polímero. Los monómeros comprenden monómeros maleicos, monómeros itacónicos, monómeros de alilsulfonato, y monómeros de metalilsulfonato, y el compuesto de vanadio es oxisulfato de vanadio. Como antes, los polímeros pueden recuperarse en forma ácida o como sales parciales o completas.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

55 *Los Polímeros de la Invención.*

- Los polímeros polianiónicos de la presente invención (algunas veces denominados en la presente invención como polímeros de "Clase I") son al menos tetrapolímeros, es decir, están compuestos de al menos cuatro unidades de repetición diferentes seleccionadas individualmente e independientemente del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, tipo C, y tipo G, y mezclas de estas, descritas en detalle más abajo. Sin embargo, los polímeros comprenden polímeros que tienen más de cuatro unidades de repetición distintas, seleccionándose las unidades de repetición en exceso del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, tipo C, y tipo G, y mezclas de estas, así como también otros monómeros o unidades de repetición que no son unidades de repetición de tipo B, C, o G.
- 60 Los polímeros preferidos contienen al menos una unidad de repetición de cada uno de los tipos B, C, y G, otra unidad de repetición seleccionada del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, tipo C, y tipo G, y opcionalmente otras
- 65

unidades de repetición no seleccionadas de unidades de repetición de tipo B, tipo C, y tipo G. Los polímeros particularmente preferidos comprenden una única unidad de repetición de tipo B, una única unidad de repetición de tipo C y dos unidades de repetición de tipo G diferentes, o dos unidades de repetición de tipo B diferentes, una única unidad de repetición de tipo C, y una o más unidades de repetición de tipo G diferentes.

Constituidos, sin embargo, los polímeros preferidos contienen al menos 90 por ciento en moles (con mayor preferencia al menos 96 por ciento en moles) de unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, C, y G (es decir, los polímeros deben contener no más de 10 por ciento en moles (preferentemente, no más de 4 por ciento en moles) de unidades de repetición no seleccionadas de los tipos B, C, y G). Con la máxima preferencia, los polímeros finales deben estar sustancialmente libres de grupos éster (es decir, no más de 5 por ciento en moles de grupos éster, con mayor preferencia no más de 1 por ciento en moles).

Los polímeros pueden convertirse en una amplia gama de sales, ya sea completamente saturadas (en donde todos los grupos aniónicos están emparejados con un catión adecuado, por ejemplo, un metal o una amina) o parcial (en donde no todos los grupos aniónicos están emparejados), y pueden hacerse mediante el uso de un solo catión (por ejemplo, sodio), o mediante el uso de cualquier número de cationes diferentes en cualquier nivel (por ejemplo, cationes de sodio y amonio mezclados). Los cationes metálicos pueden ser cationes simples tales como sodio o calcio, pero además, pueden usarse cationes más complejos, tales como los cationes que contienen un átomo metálico y también otros átomos, por ejemplo, cationes vanadilo. Entre los cationes metálicos preferidos (para usarse solos o como sales mixtas) se encuentran los derivados de metales alcalinos, alcalinotérreos, y de transición. Los polímeros pueden estar, además, en forma de sales de amina parcial o completa (como se usa en la presente descripción, "aminas" se refiere a aminas primarias, secundarias o terciarias, monoaminas, diaminas, y triaminas, así como también, amoniaco, iones de amonio, aminas cuaternarias, iones de amonio cuaternario, alcanolaminas (por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, y trietanolamina), y especies de tetraalquilamonio). La clase más preferida de aminas son las alquilaminas, donde los grupos alquilo tienen de 1 a 30 átomos de carbono y tienen una configuración de cadena lineal o ramificada. Tales aminas deben estar esencialmente libres de anillos aromáticos (no más de aproximadamente 5 por ciento en moles de anillos aromáticos, y con mayor preferencia no más de aproximadamente 1 por ciento en moles de estos). Una alquilamina particularmente adecuada es la isopropilamina.

El grado de sustitución de cationes y la identidad de los cationes pueden variar completamente independientemente uno del otro. Esta flexibilidad permite la producción de muchos polímeros salinos completos o parciales diferentes de propiedades convenientes. La solubilidad y otras propiedades de los polímeros pueden modificarse mediante una selección juiciosa de los tipos y cantidades de cationes formadores de sales. Por ejemplo, al aumentar el nivel de cationes divalentes (por ejemplo, Ca, Mg) y elevar el pH de las dispersiones acuosas de los polímeros por encima de pH 1, las sales de polímeros resultantes son especialmente útiles como películas y recubrimientos.

1. Unidades de Repetición de Tipo B

Las unidades de repetición de tipo B de acuerdo con la invención son unidades de repetición de dicarboxilato derivadas de monómeros de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, ácido y/o anhídrido maleico sustituido, ácido y/o anhídrido fumárico sustituido, ácido y/o anhídrido mesacónico sustituido, mezclas de los anteriores, y cualquier isómero, ésteres, cloruros de ácido, y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores. Como se usa en la presente descripción con respecto a las unidades de repetición de tipo B, las especies "sustituidas" se refieren a sustituyentes alquilo (preferentemente, grupos alquilo de C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo), y sustituyentes halo (es decir, no más de aproximadamente 5 por ciento en moles de cualquiera de las estructuras de anillo o sustituyentes halo, preferentemente, no más de aproximadamente 1 por ciento en moles de cualquiera); los sustituyentes se unen normalmente a uno de los carbonos de un doble enlace carbono-carbono del monómero(s) empleado(s). De manera similar, las "sales" de las unidades de repetición de tipo B se refieren a sales parciales o completas preparadas mediante el uso de cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de estos. En formas preferidas, la cantidad total de unidades de repetición de tipo B en los polímeros de la invención debe variar de aproximadamente 1 a 70 por ciento en moles, con mayor preferencia de aproximadamente 20 a 65 por ciento en moles, y con la máxima preferencia de aproximadamente 35 a 55 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades de repetición en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.

El ácido maleico, el ácido metilmaleico, el anhídrido maleico, el anhídrido metilmaleico, y el ácido mesacónico (ya sea solos o en diversas mezclas) son los monómeros más preferidos para la generación de unidades de repetición de tipo B, los expertos en la técnica apreciarán la utilidad de la conversión *in situ* de anhídridos ácidos en ácidos en un recipiente de reacción justo antes o incluso durante una reacción. Sin embargo, se entiende además, que cuando los ésteres correspondientes (por ejemplo, los ésteres maleicos o citracónicos) se usan como monómeros durante la polimerización inicial, esto debe continuarse con la hidrólisis (ácida o básica) de los grupos éster colgantes para generar un polímero carboxilado final sustancialmente libre de grupos éster.

2. Unidades de Repetición de Tipo C

Las unidades de repetición de tipo C de acuerdo con la invención se derivan de monómeros de ácido y/o anhídrido

5 itacónico, ácido y/o anhídrido itacónico sustituido, así como también de isómeros, ésteres, cloruros de ácido, y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores. Las unidades de repetición de tipo C están presentes en los polímeros preferidos de la invención a un nivel de aproximadamente 1-80 por ciento en moles, con mayor preferencia de aproximadamente 15-75 por ciento en moles, y con la máxima preferencia de aproximadamente 20-55 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades de repetición en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.

10 El monómero de ácido itacónico usado para formar la unidad de repetición de tipo C tiene un grupo carboxilo, que no está unido directamente al doble enlace carbono-carbono insaturado usado en la polimerización del monómero. Por lo tanto, la unidad de repetición de tipo C preferida tiene un grupo carboxilo unido directamente a la cadena principal del polímero, y otro grupo carboxilo separado por un átomo de carbono de la cadena principal del polímero. Las definiciones y la discusión relacionadas con los "sustituidos", "sal", y cationes formadores de sales útiles (metales, aminas y mezclas de estos) con respecto a las unidades de repetición de tipo C, son las mismas que las establecidas para las unidades de repetición de tipo B.

15 El ácido itacónico no sustituido y el anhídrido itacónico, solos o en diversas mezclas, son los monómeros más preferidos para la generación de unidades de repetición de tipo C. Nuevamente, si se usa anhídrido itacónico como un monómero de partida, normalmente es útil convertir el monómero de anhídrido itacónico a la forma ácida en un recipiente de reacción justo antes o incluso durante la reacción de polimerización. Cualquier grupo éster restante en el polímero normalmente se hidroliza, de manera que el polímero carboxilado final está sustancialmente libre de grupos éster.

20 3. Unidades de Repetición de Tipo G

25 Las unidades de repetición de tipo G de acuerdo con la invención se derivan de monómeros portadores de sulfonato sustituidos o no sustituidos que poseen al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo sulfonato, en ácido, sal parcial o completa, u otra forma, y que son sustancialmente libre de anillos aromáticos y grupos amida (es decir, no más de aproximadamente 5 por ciento en moles de anillos aromáticos o grupos amida, preferentemente, no más de aproximadamente 1 por ciento en moles de cualquiera). Las unidades de repetición de tipo G se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en alqueniilsulfonatos de C1-C8 de cadena lineal o ramificada, formas sustituidas de estos, y cualquier isómero o sales de cualquiera de los anteriores; se prefieren especialmente los alqueniilsulfonatos seleccionados del grupo que consiste en ácidos o sales de vinilo, alilo, y metalilsulfónico. La cantidad total de unidades de repetición de tipo G en los polímeros de la invención debe variar entre 0,1-65 por ciento en moles, con mayor preferencia entre 1-35 por ciento en moles, y con la máxima preferencia entre 1-25 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades de repetición en el polímero se toma como 100 por ciento en moles. Las definiciones y la discusión relacionadas con los "sustituidos", "sal", y cationes formadores de sales útiles (metales, aminas y mezclas de estos) con respecto a las unidades de repetición de tipo G, son las mismas que las establecidas para las unidades de repetición de tipo B.

40 El ácido vinilsulfónico, el ácido alilsulfónico y el ácido metalilsulfónico, solos o en diversas mezclas, se consideran los monómeros más preferidos para la generación de unidades de repetición de tipo G. Se encontró, además, que las sales de metales alcalinos de estos ácidos también son muy útiles como monómeros. Con respecto a esto, se descubrió inesperadamente que durante las reacciones de polimerización que producen los polímeros novedosos de la invención, la presencia de mezclas de sales de metales alcalinos de estos monómeros con las formas ácidas de estos no inhibe la terminación de la reacción de polimerización. Del mismo modo, las mezclas de monómeros de ácido maleico, ácido itacónico, alil sulfonato sódico, y metalilsulfonato sódico no inhiben la reacción de polimerización.

45 Características Preferidas Adicionales de los Polímeros

50 Como se señaló anteriormente, la abundancia total de unidades de repetición de tipo B, C, y G en los polímeros de la invención es, preferentemente, al menos aproximadamente 90 por ciento en moles, con mayor preferencia al menos aproximadamente 96 por ciento en moles, y con la máxima preferencia los polímeros consisten esencialmente en, o son, 100 por ciento en moles de unidades de repetición de tipo B, C y G. Se entenderá que las cantidades e identidades relativas de las unidades de repetición del polímero pueden variarse, en dependencia de las propiedades específicas convenientes en los polímeros resultantes. Además, se prefiere que los polímeros de la invención contengan no más de aproximadamente 10 por ciento en moles (con mayor preferencia no más de aproximadamente 5 por ciento en moles) de cualquiera de (i) unidades de repetición de olefina no carboxilato, (ii) unidades de repetición de éter, (iii) unidades de repetición de éster, (iv) unidades de repetición monocarboxílicas no sulfonadas y (v) unidades de repetición que contienen amida. "No carboxilato" y "no sulfonado" se refiere a unidades de repetición que esencialmente no tienen grupos carboxilato o grupos sulfonato en las unidades de repetición correspondientes. Ventajosamente, la relación molar de las unidades de repetición de tipo B y tipo C en combinación con las unidades de repetición de tipo G (es decir, la relación molar de (B + C)/G) debe ser 0,5 - 20: 1, con mayor preferencia 2:1 - 20:1, y aún con mayor preferencia 2,5:1 - 10:1. Aún más, los polímeros deben ser esencialmente libres (por ejemplo, menos de 1 por ciento en moles) de unidades de repetición que contienen óxido de alquileo o alquiloilato (por ejemplo, óxido de etileno), y con la máxima conveniencia que sean completamente libres de los estos.

65 Los polímeros preferidos de la invención tienen las unidades de repetición ubicadas aleatoriamente a lo largo de la cadena de polímero sin ninguna secuencia ordenada de unidades de repetición. Por lo tanto, los polímeros de este documento

no se alternan, por ejemplo, con diferentes unidades de repetición en una secuencia definida a lo largo de la cadena del polímero.

Se determinó, además, que los polímeros preferidos de la invención deben tener un porcentaje muy alto de las unidades de repetición de estos que portan al menos un grupo aniónico, por ejemplo, al menos 80 por ciento en moles, con mayor preferencia al menos 90 por ciento en moles, aún con mayor preferencia al menos 95 por ciento en moles, y con la máxima preferencia esencialmente todas las unidades de repetición contienen al menos un grupo aniónico. Se apreciará que las unidades de repetición B y C tienen dos grupos aniónicos por unidad de repetición, mientras que las unidades de repetición de sulfonato preferidas tienen un grupo aniónico por unidad de repetición.

Para una diversidad de aplicaciones, se prefieren determinadas composiciones de tetrapolímeros, es decir, un intervalo preferido de composición de cadena principal de polímero (en porcentaje en moles, mediante el uso de los nombres de monómero parental de las unidades de repetición correspondientes) es: ácido maleico 35-50 %; ácido itacónico 20-55 %; ácido metililsulfónico 1-25 %; y ácido alilsulfónico sulfónico 1-20 %, donde la cantidad total de todas las unidades de repetición en el polímero se toma como 100 por ciento en moles. Se encontró además, que incluso pequeñas cantidades de unidades de repetición, que no son unidades de repetición B ni C, pueden afectar significativamente las propiedades de los polímeros finales, en comparación con los polímeros BC anteriores. Por lo tanto, incluso 1 por ciento en moles de cada una de las 2 unidades de repetición G diferentes puede resultar en un tetrapolímero que exhibe comportamientos drásticamente diferentes, en comparación con los polímeros BC.

Además, el peso molecular de los polímeros es muy variable, lo que nuevamente depende principalmente de las propiedades convenientes. Generalmente, la distribución de peso molecular para polímeros de acuerdo con la invención se mide convenientemente mediante la cromatografía de exclusión por tamaño. En términos generales, el peso molecular de los polímeros varía entre 800-50,000, y con mayor preferencia entre 1000-5000. Para algunas aplicaciones, es ventajoso que al menos el 90 % del polímero terminado sea igual o superior a un peso molecular de 1000 medido por cromatografía de exclusión por tamaño en solución de nitrato de sodio 0,1 M a través de la detección del índice de refracción a 35 C mediante el uso de patrones de polietilenglicol. Por supuesto, además pueden emplearse otras técnicas para tal medición.

Los polímeros de la invención pueden mezclarse o formar complejos con iones metálicos o no metálicos, y especialmente aquellos seleccionados del grupo de cationes simples tales como las aminas, metales alcalinos, Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Si, B, Ca, y compuestos que contienen estos cationes, por ejemplo, ácido bórico, boratos, molibdatos, cationes más complejos tales como iones de vanadilo $[VO]^{2+}$, y otros iones complejos que contienen vanadio, y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Los polímeros de la invención pueden usarse, además, en formulaciones que contienen una amplia diversidad de otros ingredientes, que incluyen pero no se limitan a alcoholes, dioles, polioles, ácidos orgánicos, alcoholes polivinílicos, colorantes, plásticos, y mezclas de estos.

Síntesis de los Polímeros de la Invención.

Prácticamente cualquier método convencional de polimerización por radicales libres puede ser adecuado para la síntesis de los polímeros de la invención. Sin embargo, puede usarse una síntesis preferida, que se aplica no solo para la producción de los polímeros de la invención, sino además para la síntesis de polímeros que contienen unidades de repetición de dicarboxilato y unidades de repetición de sulfonato y que contienen, preferentemente, al menos un doble enlace carbono-carbono. Tales tipos de polímeros se describen en las patentes de los Estados Unidos núms. 5.536.311 y 5.210.163.

En términos generales, los métodos de síntesis comprenden realizar una reacción de polimerización por radicales libres entre unidades de repetición de dicarboxilato y de sulfonato en presencia de peróxido de hidrógeno y especies que contienen vanadio para lograr una conversión a polímero en exceso del 90 %, y con mayor preferencia en exceso de 98 %, por mol. Es decir, se crea una dispersión del dicarboxilato y los monómeros sulfonados y se añaden iniciadores de radicales libres seguido de dejar que los monómeros se polimericen.

Por supuesto, las unidades de repetición preferidas de dicarboxilato y sulfonato son las descritas anteriormente como unidades de repetición B, C, y G. Además, se encontró que los polímeros aceptables pueden sintetizarse con cantidades relativamente bajas de unidades de repetición de tipo B maleico, sin crear un exceso de monómeros sin reaccionar. La Patente de Estados Unidos núm. 5.135.677 describe la síntesis de polímeros que contienen ácido maleico y otras unidades de repetición solubles en agua. La patente '677 enseña que la cantidad de unidades de repetición maleica es al menos 50 por ciento en peso, con mayor preferencia al menos 75 por ciento en peso, y que si se emplean cantidades más pequeñas de unidades de repetición maleica, se crean grandes cantidades de monómeros residuales y los polímeros resultantes son pobres en biodegradabilidad. Sin embargo, se encontró que mediante la selección juiciosa de las unidades de repetición B, C, y G de la invención, se logra una polimerización esencialmente completa incluso con unidades de repetición de tipo B maleica por debajo del 50 por ciento en moles de la mezcla de reacción, como se señaló anteriormente.

Preferentemente, el peróxido de hidrógeno es el único iniciador utilizado en la reacción, pero en cualquier caso, es

ventajoso realizar la reacción en ausencia de cantidades sustanciales de otros iniciadores (es decir, el peso total de las moléculas iniciadoras usadas debe ser aproximadamente 95 % en peso de peróxido de hidrógeno, con mayor preferencia 98 % en peso, y con la máxima preferencia 100 % en peso de este). Pueden emplearse diversas fuentes de vanadio, se prefieren los oxisulfatos de vanadio.

Es más ventajoso realizar estas reacciones de polimerización en dispersiones sustancialmente acuosas (por ejemplo, los dispersantes son al menos 95 % en peso del agua, con mayor preferencia al menos 98 % en peso del agua, y con la máxima preferencia 100 % en peso del agua). Además, las dispersiones acuosas pueden contener monómero(s) adicional(es), pero solo en menor medida.

Se encontró además, que las reacciones de polimerización preferidas pueden realizarse sin el uso de atmósferas inertes, por ejemplo, en un ambiente de aire exterior. Como es bien conocido en la técnica, las reacciones de polimerización por radicales libres en dispersiones se realizan normalmente de una manera que excluye la presencia significativa de oxígeno. Como resultado, estas técnicas anteriores implican etapas tan necesarias y laboriosas como la desgasificación, la cobertura de gas inerte del contenido del reactor, los tratamientos de los monómeros para evitar la presencia de aire. Estos expedientes anteriores aumentan el costo y la complejidad de las polimerizaciones, y pueden presentar riesgos de seguridad. Sin embargo, en las polimerizaciones de los polímeros de la presente invención, no se requieren gases inertes u otras etapas relacionadas, aunque pueden emplearse si es conveniente.

Una modalidad preferida comprende crear dispersiones acuosas altamente concentradas de partículas de monómero sólido (que incluyen las dispersiones saturadas que contienen monómeros no disueltos) a una temperatura de 50-125 °C, con mayor preferencia 75-110 °C, y añadir oxisulfato de vanadio para dar una concentración de vanadio en la dispersión de 1-1000 ppm, y con mayor preferencia 5-500 ppm (base de metales). Esto es seguido por la adición de peróxido de hidrógeno durante un período de 30 minutos - 24 horas (con mayor preferencia 1-5 horas) en una cantidad eficaz para lograr la polimerización. Este proceso se realiza comúnmente en un reactor de tanque agitado equipado con instalaciones para controlar la temperatura y la composición, pero puede usarse cualquier equipo adecuado empleado para la polimerización.

Otra modalidad altamente preferida y eficiente implica cargar un reactor de tanque agitado con agua, seguido de calentamiento y la adición de monómeros para dar una dispersión que tiene una concentración de sólidos del 40-75 % p/p. Cuando se emplean monómeros maleicos y/o itacónicos, pueden derivarse ya sea de los monómeros ácidos correspondientes, o de la conversión *in situ* de los anhídridos a ácido en el agua. Los carboxilatos y los monómeros sulfonados se prefieren en su forma ácida y/o anhídrida, aunque también pueden usarse sales. Sorprendentemente, se encontró que la disolución incompleta del monómero no es severamente perjudicial para la polimerización; de hecho, la fracción de monómeros inicialmente no disuelta se disolverá en algún momento después de que se haya iniciado la polimerización.

Después del calentamiento inicial y de la introducción de monómeros, el contenido del reactor se mantiene a una temperatura entre 80-125 °C, con la posterior adición de oxisulfato de vanadio. Hasta este punto en el protocolo de reacción, el orden de adición de los materiales no es crítico. Después de la introducción de oxisulfato de vanadio, se añade una solución de peróxido de hidrógeno en el tiempo hasta que sustancialmente todos los monómeros se convierten en polímero. La adición de peróxido puede realizarse a una velocidad constante, una velocidad variable, y con o sin pausas, a una temperatura fija o variable. La concentración de la solución de peróxido usada no es muy crítica, aunque la concentración en el extremo inferior no debe diluir el contenido del reactor hasta el punto en que la reacción se vuelve excesivamente lenta o prácticamente no se diluye. En el extremo superior, la concentración no debe causar dificultades para realizar la polimerización de forma segura en el equipo que se usa.

Después de completar la polimerización, los cationes presentes pueden dejarse como están, o pueden añadirse cationes adicionales. Por ejemplo, el contenido del reactor puede neutralizarse a un pH más alto mediante la adición de diversos cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, amoníaco, aminas, o cualquier otra fuente de cationes adecuada, por lo que se proporcionan diversas sales mezcladas del polímero, si es conveniente.

Preferentemente, las reacciones de polimerización se realizan para excluir cantidades sustanciales de especies de hierro disueltas (es decir, más del 5 % en peso de tales especies, y con mayor preferencia sustancialmente menos, en el orden de menos de 5 ppm, y con la máxima ventaja por debajo de 1 ppm). Esto es distinto a determinadas técnicas anteriores que requieren la presencia de materiales que contienen hierro. No obstante, es aceptable realizar la polimerización de la invención en reactores de acero inoxidable 304 o 316. Además, se prefiere excluir de la reacción de polimerización cualquier cantidad significativa (no más del 5 % en peso) de las sales de sulfato de amonio, amina, metales alcalinos y alcalinotérreos, así como también sus precursores y sales relacionadas que contienen azufre, tales como bisulfitos, sulfitos, y metabisulfitos. Se encontró que el uso de estos compuestos relacionados con el sulfato deja una cantidad relativamente alta de sulfatos en los polímeros finales, que deben separarse o dejarse como un contaminante del producto.

Las altas eficiencias de polimerización de las síntesis preferidas resultan del uso de agua como un solvente y sin necesidad de otros solventes, la eliminación de otros iniciadores (por ejemplo, azo, hidroperóxido, persulfato, peróxidos orgánicos) ingredientes de hierro y sulfato, la falta de bucles de reciclaje, de manera que sustancialmente todos los monómeros se convierten en los polímeros finales en un solo reactor. Esto se ve reforzado adicionalmente por el hecho

de que los polímeros se forman primero, y, posteriormente, si es conveniente, pueden crearse sales parciales o completas. Los factores importantes son la presencia simultánea del agua como solvente, iniciador de peróxido, compuesto de vanadio, y monómeros proporcionados en los momentos apropiados y a temperaturas útiles. Esto puede organizarse en cualquier equipo y de cualquier manera conocida en la técnica, es decir, la manera en la que se organiza esto no es crítica. Por ejemplo, una determinada proporción de los monómeros puede estar en solución de agua en un recipiente de reacción, mientras que se añaden monómeros y peróxido adicionales al recipiente a medida que la reacción avanza en presencia de niveles apropiados de compuesto de vanadio.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos 1-4 describen técnicas de síntesis preferidas para preparar polímeros; debe entenderse, sin embargo, que estos Ejemplos se proporcionan solo a modo de ilustración y nada en ellos debe considerarse como una limitación sobre el alcance general de la invención.

Ejemplo 1 - Síntesis Ilustrativa

Aparato:

Se usó un reactor cilíndrico, capaz de ser calentado y enfriado, y equipado con agitador mecánico eficiente, condensador, salida de gas (abierto a la atmósfera), puerto de carga de sólidos, puerto de carga de líquidos, termómetro y tubo de alimentación de peróxido.

Procedimiento: Se cargó agua en el reactor, se inició la agitación junto con el calentamiento a una temperatura objetivo de 95 °C. Durante esta fase, se añadieron ácido itacónico, metalilsulfonato de sodio, alilsulfonato de sodio, y anhídrido maleico para hacer una dispersión de sólidos al 50 % p/p con las siguientes fracciones molares de monómero:

maleico: 45 %

itacónico: 35 %

metalilsulfonato: 15 %

alilsulfonato: 5 %

Cuando la temperatura del reactor alcanzó 95 °C, se añadió oxisulfato de vanadio para dar una concentración de metal de vanadio de 25 ppm en peso. Después de disolver completamente la sal de vanadio, se añadió peróxido de hidrógeno (como 50 % p/p de la dispersión) continuamente durante 3 horas, mediante el uso del tubo de alimentación. La cantidad total de peróxido de hidrógeno añadido fue 5 % del peso de la dispersión en el reactor antes de la adición de peróxido. Una vez completada la adición de peróxido, el reactor se mantuvo a 95 °C durante dos horas, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente.

Se encontró que la dispersión polimérica resultante tenía menos del 2 % p/p de monómeros residuales en total según se determinó mediante análisis cromatográfico.

Ejemplo 2 - Síntesis Ilustrativa

Aparato:

Igual que en el Ejemplo 1

Procedimiento: Se cargó agua en el reactor, se inició la agitación junto con el calentamiento a una temperatura objetivo de 100 °C. Durante esta fase, se añadieron ácido itacónico, metalilsulfonato de sodio, alilsulfonato de sodio, y anhídrido maleico para hacer una dispersión de sólidos al 70 % p/p con las siguientes fracciones molares de monómero:

maleico: 45 %

itacónico: 50 %

metalilsulfonato: 4 %

alilsulfonato: 1 %

Cuando la temperatura del reactor alcanzó 100 °C, se añadió oxisulfato de vanadio para dar una concentración de metal de vanadio de 25 ppm en peso. Después de disolver completamente la sal de vanadio, se añadió peróxido de hidrógeno (como 50 % p/p de la dispersión) continuamente durante 3 horas, mediante el uso del tubo de alimentación. La cantidad total de peróxido de hidrógeno añadido fue del 7,5 % del peso de la dispersión en el reactor antes de la adición de peróxido. Una vez completada la adición de peróxido, el reactor se mantuvo a 100 °C durante dos horas, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente.

Se encontró que la dispersión polimérica resultante tenía menos del 1 % p/p de monómeros residuales en total según se determinó mediante análisis cromatográfico.

Ejemplo 3 - Síntesis Ilustrativa

5 Se preparó una dispersión de sal de terpolímero que contenía 70 % en peso de sólidos poliméricos en agua, mediante el uso de un reactor cilíndrico capaz de ser calentado y enfriado, y equipado con un agitador mecánico eficiente, un condensador, una salida de gas abierta a la atmósfera, puertos respectivos para cargar líquidos y sólidos en el reactor, un termómetro y un tubo de alimentación de peróxido.

10 Se cargó agua (300 g) en el reactor con agitación y calentamiento a una temperatura objetivo de 95 °C. Durante el calentamiento, se añadieron ácido itacónico, metalilsulfonato de sodio, y anhídrido maleico para hacer una dispersión de sólidos al 75% p/p con las siguientes fracciones molares de monómero: anhídrido maleico – 20 %; ácido itacónico – 60 %; sal de metalilsulfonato de sodio – 20 %. Cuando los monómeros se añadieron inicialmente, estaban en suspensión en el agua. A medida que la temperatura aumentó, los monómeros se disolvieron más completamente antes de que se iniciara la polimerización, y el anhídrido maleico se hidrolizó a ácido maleico. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 95 °C, se añadió oxisulfato de vanadio para producir una concentración de metal de vanadio de 50 ppm en peso del contenido del reactor en el momento de la adición de la sal de vanadio. Después de disolver completamente la sal de vanadio, se añadió peróxido de hidrógeno, como un 50 % p/p de la dispersión en agua, continuamente durante dos horas. En el momento de la adición de peróxido de hidrógeno, no todos los monómeros se disolvieron por completo, logrando lo que a veces se denomina "polimerización en suspensión"; los monómeros inicialmente no disueltos se disolvieron posteriormente durante el curso de la reacción. La cantidad total de peróxido de hidrógeno añadido equivalía al 5 % del peso de la dispersión en el reactor antes de la adición del peróxido.

20 Después de completar la adición de peróxido, la mezcla de reacción se mantuvo a 95 °C durante dos horas y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. La dispersión de polímero resultante tenía un pH ligeramente inferior a 1,0 y era una sal de sodio parcial debido al catión de sodio en los monómeros de sulfonato. Se encontró que la dispersión tenía un contenido de monómero de menos del 2 % p/p, calculado como una fracción de los sólidos totales en la mezcla de reacción, según lo determinado mediante análisis cromatográfico. En consecuencia, más del 98 % p/p de los monómeros añadidos inicialmente se convirtieron en polímero.

Ejemplo 4 - Preparación de Sales Parciales de Tetrapolímero

30 Se preparó una dispersión parcial de sal sódica de tetrapolímero que contenía 40 % en peso de sólidos poliméricos en agua mediante la síntesis de polimerización por radicales libres preferida de la invención, mediante el uso de una mezcla de reacción acuosa de monómero que tiene 45 por ciento en moles de anhídrido maleico, 35 por ciento en moles de ácido itacónico, 15 por ciento en moles sal de metalilsulfonato de sodio, y 5 por ciento en moles de alilsulfonato. La dispersión final de tetrapolímero tenía un pH ligeramente inferior a 1,0 y era una sal de sodio parcial debido al catión de sodio en los monómeros de sulfonato. Al menos aproximadamente el 90 % de los monómeros se polimerizaron en la reacción.

40 Esta sal parcial de sodio de tetrapolímero se usó para crear una serie de sales parciales 40 % de sólidos en agua. En cada caso, aparte del sodio presente en la mezcla de tetrapolímeros, se añadieron bases apropiadas o precursores de bases (por ejemplo, carbonatos) o mezclas de estos al tetrapolímero acuoso a temperatura ambiente para generar las sales correspondientes. En todos los casos, excepto para la sal A más abajo, el sodio *in situ* resultante de la síntesis fue la fuente primaria de sodio usado en las conversiones; en la sal A, la mayor parte del sodio proviene del uso de NaOH. Específicamente, los siguientes reactivos básicos se emplearon con cantidades del tetrapolímero para dar las siguientes sales:

45 Sal A - hidróxido de sodio, pH 7.

Sal B: hidróxido de amonio y una pequeña cantidad de hidróxido de sodio, pH 2.

Sal C - carbonato de calcio y una pequeña cantidad de hidróxido de sodio, pH 1,5.

Sal D - carbonato de calcio y una pequeña cantidad de hidróxido de sodio, pH 3,5.

Sal E - isopropilamina, pH 4,8.

50 Sal F - trietanolamina, pH 7.

Sal G: carbonato de zinc, carbonato de manganeso, carbonato básico cúprico, e hidróxido de sodio, pH 6 (contenido de Zn 2 % en peso, contenido de Mn 1 % en peso, contenido de Cu 250 ppm).

Sal H - carbonato de zinc, pH 3 (contenido de Zn 5 % en peso).

Sal I - carbonato de manganeso, pH 4 (contenido de Mn 5 % en peso).

55 *Mezclas de los Polímeros de la Invención con Otros Polímeros*

60 Los polímeros de este documento pueden ser parte de mezclas o fracciones de polímeros, que incluyen otros tipos de polímeros, especialmente polímeros de dicarboxilato, y particularmente aquellos que contienen unidades de repetición maleicas e itacónicas. Estas formulaciones de polímeros mezclados pueden usarse en todos los contextos descritos a continuación.

Los tipos preferidos de diferentes polímeros útiles en los productos poliméricos mezclados se denominan polímeros de "Clase IA" y "Clase II".

65 *Polímeros de Clase IA*

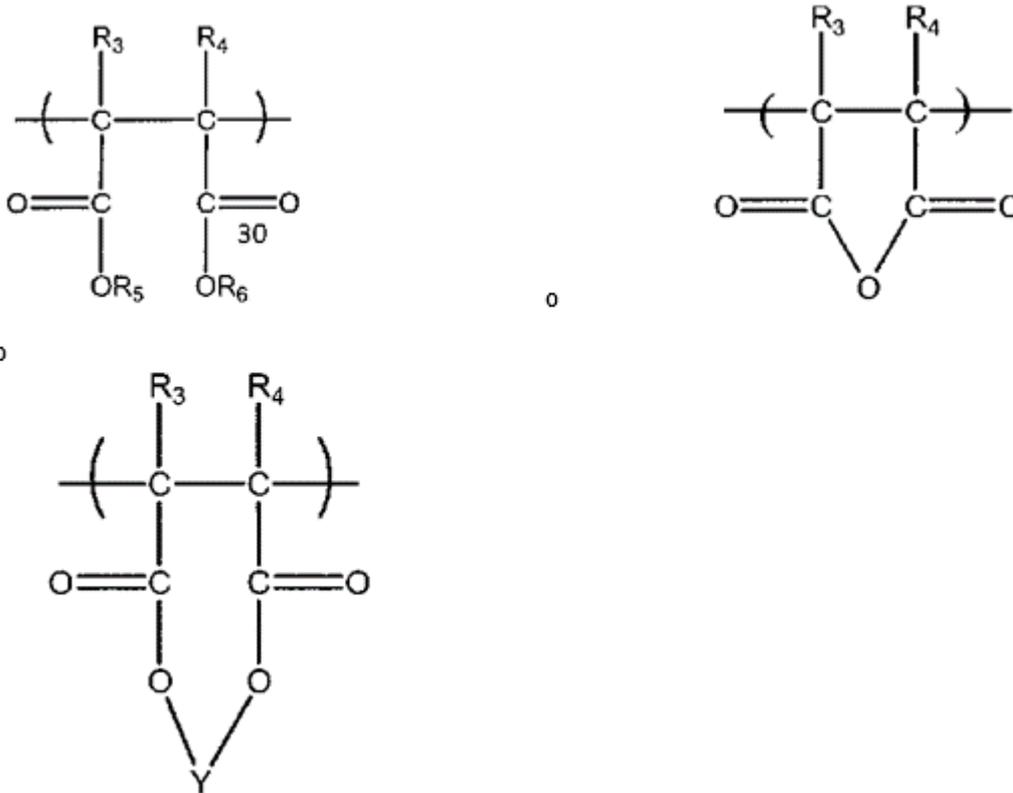
Los polímeros de Clase IA contienen grupos funcionales de carboxilato y sulfonato, pero no son los polímeros de orden superior y tetra de Clase I. Por ejemplo, los terpolímeros de unidades de repetición maleicas, itacónicas y alilsulfónicas, que son conocidas *per se* en la técnica anterior, funcionarán como el componente polimérico polianiónico de las composiciones de la invención. Por lo tanto, los polímeros de Clase IA son normalmente homopolímeros, copolímeros, y terpolímeros, que incluyen ventajosamente unidades de repetición individualmente e independientemente seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, tipo C, y tipo G, sin la necesidad de cualquiera de las unidades de repetición adicionales. Tales polímeros pueden sintetizarse de cualquier manera conocida, y además pueden producirse mediante el uso de la síntesis de polímeros de Clase I descrita anteriormente.

Los polímeros de Clase IA tienen, preferentemente, los mismos intervalos de peso molecular y los otros parámetros específicos (por ejemplo, pH y carga de sólidos del polímeros) descritos anteriormente en relación con los polímeros de Clase I, y pueden convertirse en sales parciales o completas mediante el uso de las mismas técnicas descritas con referencia a los polímeros de Clase I. Los polímeros de Clase IA se sintetizan más ventajosamente mediante el uso de las técnicas descritas anteriormente en relación con los polímeros de clase I.

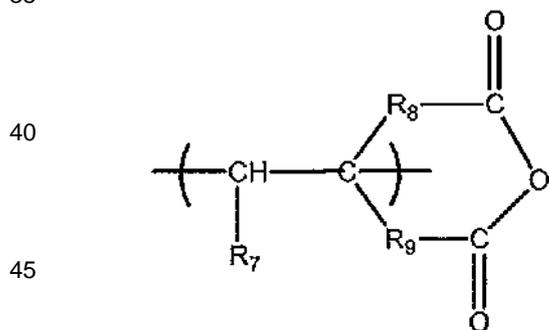
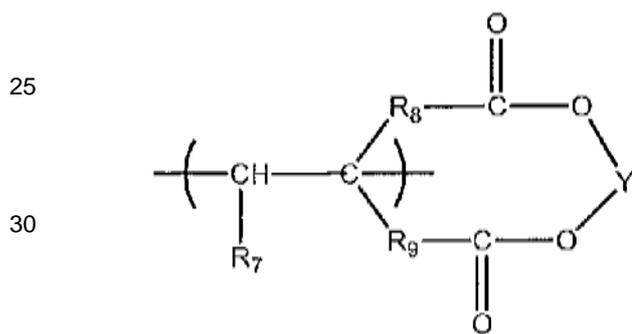
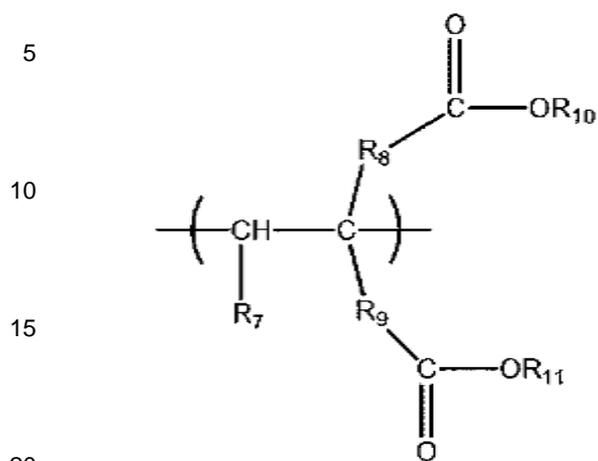
Polímeros de Clase II

En términos generales, los polímeros polianiónicos de esta clase son del tipo descrito en la Patente de los Estados Unidos Núm. 8.043.995. Los polímeros incluyen unidades de repetición derivadas de al menos dos monómeros diferentes individualmente y respectivamente tomados del grupo que consiste en lo que se ha denominado para facilitar la referencia como monómeros B' y C'; alternativamente, los polímeros pueden formarse como homopolímeros o copolímeros a partir de monómeros C' recurrentes. Las unidades de repetición pueden distribuirse aleatoriamente a lo largo de las cadenas de polímero.

En detalle, la unidad de repetición B' es de la fórmula general



y la unidad de repetición C' es de la fórmula general



50 en donde cada R₇ se selecciona individual y respectivamente del grupo que consiste en H, OH, grupos arilos o alquilos de C₁-C₃₀ de cadena lineal, ramificada y cíclica, alquilo de C₁-C₃₀ de cadena lineal, ramificada y cíclica, o aril formato (C₀), acetato (C₁), propionato (C₂), butirato (C₃), etcétera, hasta C₃₀ en base a grupos ésteres, grupos R'CO₂, grupos OR' y grupos COOX, en donde R' se selecciona del grupo que consiste en grupos arilos o alquilos de C₁-C₃₀ de cadena lineal, ramificada y cíclica y X se selecciona del grupo que consiste en H, metales alcalinos, NH₄ y grupos alquilamonio de C₁-C₄, R₃ y R₄ se seleccionan individual y respectivamente del grupo que consiste en H, grupos arilos o alquilos de C₁-C₃₀ de cadena lineal, ramificada y cíclica, R₅, R₆, R₁₀ y R₁₁ se seleccionan individual y respectivamente del grupo que consiste en H, metales alcalinos, NH₄ y grupos alquilamonio de C₁-C₄, Y se selecciona del grupo que consiste en Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, W, los metales alcalino térreos, cationes poliatómicos que contienen cualquiera de los anteriores (por ejemplo, VO⁺²), aminas, y mezclas de estos; y R₈ y R₉ se seleccionan, individual y respectivamente, del grupo que consiste en nada (es decir, los grupos no existen), CH₂, C₂H₄, y C₃H₆.

65 Como puede apreciarse, los polímeros de Clase II, típicamente, tienen diferentes tipos y secuencias de unidades de repetición. Por ejemplo, un polímero de Clase II que comprende unidades de repetición B' y C' puede incluir las tres formas de unidades de repetición B' y las tres formas de las unidades de repetición C'. Sin embargo, por razones de costo y facilidad de síntesis, los polímeros de Clase II más útiles se hacen de unidades de repetición B' y C'. En el caso de los polímeros de Clase II hechos principalmente por unidades de repetición B' y C', R₅, R₆, R₁₀, y R₁₁ se seleccionan

individualmente y respectivamente del grupo que consiste en H, los metales alcalinos, NH_4 , y los grupos alquilo amonio de $\text{C}_1\text{-C}_4$. Este polímero particular de Clase II a veces se denomina copolímero de ácido butanodioico metileno-succínico y puede incluir diversas sales y derivados de este.

5 Los polímeros de Clase II pueden tener una amplia gama de concentraciones de unidades de repetición en el polímero. Por ejemplo, los polímeros de Clase II que tienen relaciones variables de B':C' (por ejemplo, 10:90, 60:40, 50:50 e incluso 0: 100) están contemplados y abarcados por la presente invención. Tales polímeros se producirían mediante la variación de las cantidades de monómero en la mezcla de reacción a partir de la cual, finalmente, se produce el producto final y las unidades de repetición de tipo B' y C' pueden disponerse en la cadena principal del polímero en orden aleatorio o en un patrón alternante.

10 Los polímeros de Clase II pueden tener una amplia diversidad de pesos moleculares, que varían, por ejemplo, de 500-5,000,000, en dependencia, principalmente, del uso final deseado. Además, n puede variar de 1-10,000 y con mayor preferencia de 1-5,000.

15 Los polímeros de Clase II preferidos se sintetizan usualmente mediante el uso de monómeros de ácido dicarboxílico, así como también precursores y derivados de estos. Por ejemplo, se contemplan polímeros que contienen unidades de repetición de ácido mono y dicarboxílico con unidades de repetición de éster vinílico y unidades de repetición de alcohol vinílico; sin embargo, se prefieren los polímeros compuestos principalmente por unidades de repetición de ácido dicarboxílico (por ejemplo, al menos aproximadamente el 85 %, y con mayor preferencia al menos aproximadamente el 93 %, de las unidades de repetición son de este carácter). Los polímeros de Clase II pueden complejarse fácilmente con cationes formadores de sal mediante el uso de métodos y reactivos convencionales.

20 *Síntesis de los Polímeros de Clase II*

25 En general, los polímeros de Clase II se hacen mediante polimerización por radicales libres que sirve para convertir monómeros seleccionados en los polímeros con unidades de repetición convenientes. Tales polímeros pueden modificarse adicionalmente para impartir estructuras y/o propiedades particulares. Pueden usarse una diversidad de técnicas para generar radicales libres, tales como la adición de peróxidos, hidroperóxidos, iniciadores azo, persulfatos, percarbonatos, perácidos, complejos de transferencia de carga, irradiación (por ejemplo, UV, haz de electrones, rayos X, radiación gamma y otros tipos de radiación ionizante), y combinaciones de estas técnicas. Por supuesto, se conoce una amplia diversidad de métodos y técnicas en la técnica de la química de polímeros para iniciar polimerizaciones mediante radicales libres. Los enumerados en la presente descripción son solo algunos de los métodos y técnicas más usados. Es probable que cualquier técnica adecuada para realizar la polimerización mediante radicales libres sea útil para los fines de la práctica de la presente invención.

30 Las reacciones de polimerización se realizan en un sistema solvente compatible, específicamente un sistema que no interfiere indebidamente con la polimerización conveniente, mediante el uso de, esencialmente, cualquier concentración de monómero conveniente. Pueden emplearse numerosos sistemas de solventes acuosos o no acuosos adecuados, tales como cetonas, alcoholes, ésteres, éteres, solventes aromáticos, agua y mezclas de estos. El agua sola y las cetonas y alcoholes inferiores ($\text{C}_1\text{-C}_4$) son especialmente preferidos, y estos pueden mezclarse con agua si es conveniente. En algunos casos, las reacciones de polimerización se realizan con la exclusión sustancial de oxígeno, y más generalmente bajo un gas inerte tal como nitrógeno o argón. No existe una crítica particular en el tipo de equipo usado en la síntesis de los polímeros, es decir, pueden emplearse reactores de tanque agitado, reactores de tanque agitado continuo, reactores de flujo de enchufe, reactores de tubo y cualquier combinación de los anteriores dispuestos en serie. Una amplia gama de disposiciones de reacción adecuadas son bien conocidas en la técnica de la polimerización.

45 En general, la etapa de polimerización inicial se realiza a una temperatura de 0 °C a 120 °C (con mayor preferencia de 30 °C a 95 °C durante un período de 0,25 horas a 24 horas e incluso con mayor preferencia de 0,25 horas a 5 horas). Usualmente, la reacción se realiza con agitación continua.

50 Después de completar la reacción de polimerización, los polímeros de Clase II pueden convertirse en sales parciales o saturadas mediante el uso de técnicas y reactivos convencionales.

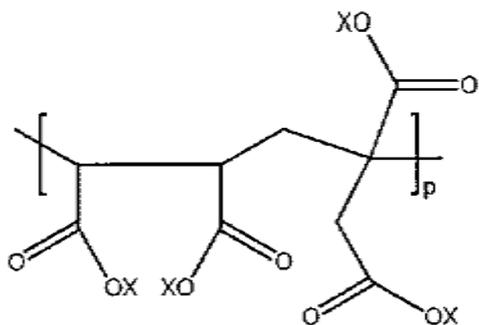
55 *Polímeros Clase II Maleico-Itacónicos Preferidos*

Los polímeros Clase II más preferidos están compuestos de unidades de repetición B' y C' maleicas e itacónicas y tienen la fórmula generalizada

60

65

5



10

15

donde X es H u otro catión formador de sal, en dependencia del nivel de formación de sal.

20

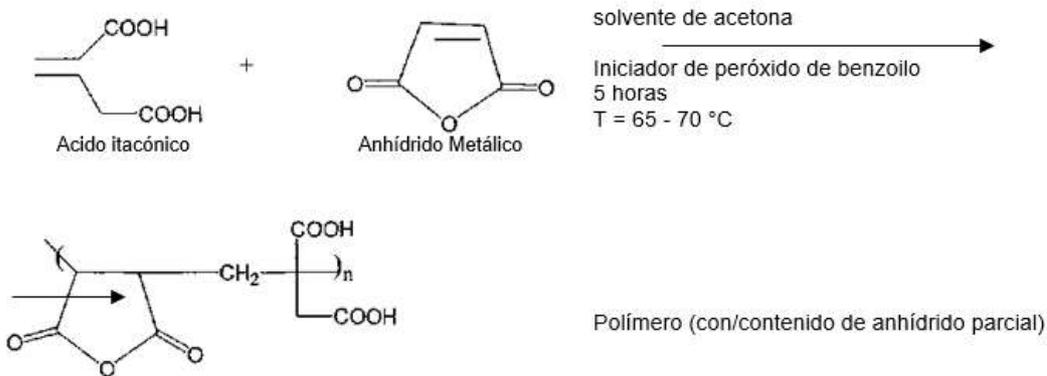
En un ejemplo específico de la síntesis de un polímero maleico-itacónico de Clase II, la acetona (803 g), el anhídrido maleico (140 g), el ácido itacónico (185 g) y el peróxido de benzoilo (11 g) se agitaron juntos bajo gas inerte en un reactor. El reactor provisto incluía un reactor de vidrio con camisa cilíndrica de tamaño adecuado con agitador mecánico, un dispositivo de medición de temperatura de contenido en contacto con el contenido del reactor, una entrada de gas inerte, y un condensador de reflujo extraíble. Esta mezcla se calentó mediante la circulación de aceite calentado en la camisa del reactor y se agitó vigorosamente a una temperatura interna de aproximadamente 65-70 °C. Esta reacción se realizó durante un período de aproximadamente 5 horas. En este punto, los contenidos del recipiente de reacción se vertieron en 300 g de agua con mezcla vigorosa. Esto proporcionó una solución clara. La solución se sometió a destilación a presión reducida para eliminar el exceso de solvente y agua. Después de eliminar suficiente solvente y agua, el producto sólido de la reacción precipita de la solución concentrada, y se recupera. Los sólidos se secaron posteriormente *in vacuo*. Una representación esquemática de esta reacción se muestra más abajo.

25

30

Etapa 1

35



40

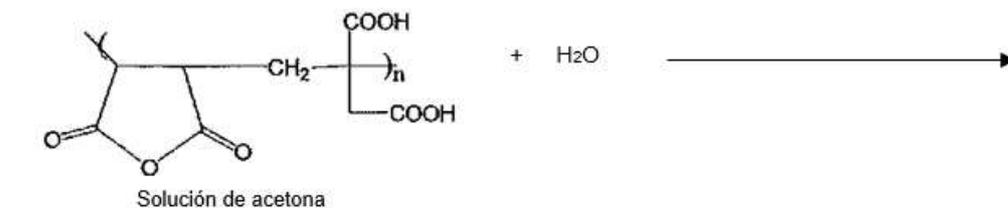
45

Solución de acetona

50

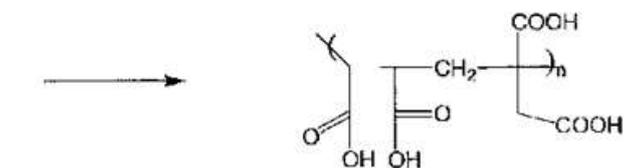
Etapa 2

55



60

65



Polímero de forma ácida completamente hidrolizado, solución acuosa

Usos Preferidos de los Polímeros de la Invención

5 Los polímeros (Clase I) de la invención, ya sea solos, como parte de un producto polimérico mixto, y/o con otros
 ingredientes, pueden usarse en una diversidad de contextos, algunos de los cuales se describen más abajo. Todas las
 descripciones anteriores relacionadas con los polímeros de Clase I, IA, y II son aplicables a cada uno de los usos descritos
 más abajo, es decir, la totalidad de las descripciones de polímeros anteriores deben considerarse incorporadas como
 10 referencia en cada una de las siguientes categorías de uso. Asimismo, cualquier definición establecida en las categorías
 de uso se considerará aplicable a todas esas categorías.

1. Activos agrícolas

15 Los polímeros de Clase I de este documento (con o sin iones complejos) pueden usarse directamente como activos
 agrícolas. Por ejemplo, tales polímeros pueden dispersarse en un medio acuoso líquido y aplicarse foliarmente a las hojas
 de las plantas o aplicarse a la tierra adyacente a las plantas en crecimiento. Se encontró que los polímeros aumentan la
 absorción de la planta tanto de los nutrientes metálicos transmitidos por polímeros como de los nutrientes ambientales no
 polímeros que se encuentran en el suelo adyacente. En tales usos, se emplean cantidades eficaces de las composiciones
 20 que comprenden los polímeros definidos anteriormente, ya sea en dispersiones líquidas o en forma granular seca. Por lo
 tanto, la aplicación de polímero solo resulta en características mejoradas de crecimiento de la planta, presumiblemente
 porque aumenta la disponibilidad de nutrientes ambientales de origen natural. Típicamente, los polímeros se aplican a un
 nivel de 0,0004536 a 45,36 kg (0,001 a 100 lb) de polímero por 0,41 ha (acre) de tierra o plantas en crecimiento, y con
 mayor preferencia de 0,002268 a 22,68 kg (0,005 a 50 lb) de polímero por 0,41 ha (acre), y aún con mayor preferencia de
 25 aproximadamente 0,004536 a 0,91 kg (0,01 a 2 lb).

2. Usos de Fertilizantes

30 En otros usos preferidos, los polímeros de Clase I pueden usarse para formar productos compuestos donde los polímeros
 están en contacto íntimo con productos fertilizantes que incluyen, pero no se limitan a, fertilizantes a base de fosfato tales
 como MAP, DAP, superfosfato triple, superfosfato ordinario, uno cualquiera de una cantidad de los productos fertilizantes
 bien conocidos N-P-K, y/o fertilizantes que contienen materiales de nitrógeno tales como amoníaco (anhidro o acuoso),
 nitrato de amonio, sulfato de amonio, urea, fosfato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, nitrato de potasio, nitrato
 35 de soda, urea formaldehído, fosfato de amonio metal (por ejemplo, zinc, hierro); materiales de fósforo tales como fosfato
 de calcio (fosfato normal y super fosfato), fosfato de amonio, super fosfato amoniado, ácido fosfórico, ácido
 superfosfórico, chatarra básica, fosfato en roca, fosfato coloidal, fosfato óseo; materiales de potasio tales como cloruro de
 potasio, sulfato de potasio, nitrato de potasio, fosfato de potasio, hidróxido de potasio, borato de potasio; materiales
 de calcio, tales como sulfato de calcio, carbonato de calcio, nitrato de calcio; materiales de magnesio, tales como
 40 carbonato de magnesio, óxido de magnesio, sulfato de magnesio, hidróxido de magnesio; materiales de azufre tales como
 sulfato de amonio, sulfatos de otros fertilizantes descritos en la presente descripción, tiosulfato de amonio, azufre
 elemental (ya sea solo o incluido con o en la cubierta de otros fertilizantes); micronutrientes tales como Zn, Mn, Cu, Fe,
 B, Mo, y otros micronutrientes descritos en la presente descripción; óxidos, sulfatos, cloruros, y quelatos de tales
 micronutrientes (por ejemplo, óxido de zinc, sulfato de zinc y cloruro de zinc); tales quelatos secuestrados dentro de otros
 45 portadores tales como EDTA; materiales de boro tales como ácido bórico, borato de sodio o borato de calcio; desechos
 orgánicos y aguas residuales tales como estiércol, aguas de alcantarillado, subproductos de la industria procesadora de
 alimentos, y pulpa y subproductos de la fábrica de papel; y materiales de molibdeno tales como molibdato de sodio. Como
 se conoce en la técnica, estos productos fertilizantes pueden existir como polvos/gránulos secos o como dispersiones de
 agua. Los fertilizantes pueden ser de la variedad convencional, o pueden ser fertilizantes iniciadores.

50 En tales contextos, los polímeros de Clase I pueden mezclarse con los productos fertilizantes, aplicarse como un
 recubrimiento superficial a los productos fertilizantes, o de otra manera, mezclarse completamente con los productos
 fertilizantes. Preferentemente, en tales composiciones combinadas de fertilizante/polímero, el fertilizante está en forma
 de partículas que tienen un diámetro promedio de aproximadamente el tamaño del polvo (menos de 0,001 cm) a 10 mm,
 con mayor preferencia de 0,1 mm a 5 mm, y aún con mayor preferencia de 0,15 mm hasta aproximadamente 3 mm. El
 55 polímero está presente en tales productos combinados a un nivel de 0,01 g a 7 g de polímero por 100 g de fertilizante (por
 ejemplo, fertilizante a base de fosfato), con mayor preferencia de 0,08 g a 5 g de polímero por 100 g de fertilizante, y aún
 con mayor preferencia de 0,09 g a 2 g de polímero por 100 g de fertilizante. Nuevamente, la fracción polimérica de tales
 productos combinados puede incluir los polímeros definidos anteriormente, o tales polímeros complejados con los iones
 mencionados anteriormente. En el caso de los productos combinados de fertilizante/polímero, el producto combinado se
 60 aplica a un nivel de manera que la cantidad de polímero aplicado es de 10-150 g de polímero por 0,41 ha (acre) de tierra,
 con mayor preferencia de 30-125 g de polímero por 0,41 ha (acre), y aún con mayor preferencia de 40-120 g de polímero
 por 0,41 ha (acre) de suelo. De igual forma, los productos combinados pueden aplicarse como dispersiones líquidas o
 como productos granulados secos, según la conveniencia del usuario. Cuando los polímeros de acuerdo con la presente
 invención se usan como un recubrimiento, el polímero comprende entre 0,005 % y 15 % en peso del producto fertilizante
 65 recubierto, con mayor preferencia el polímero comprende entre 0,01 % y 10 % en peso del producto fertilizante recubierto,
 y con la máxima preferencia entre 0,5 % y 1 % en peso del producto fertilizante recubierto. Se encontró que los productos
 fertilizantes recubiertos de polímero obtienen características altamente convenientes debido a la alteración de las

propiedades mecánicas y físicas del fertilizante.

Los polímeros de Clase I especialmente preferidos para usar en contextos agrícolas se sintetizan como sales parciales de sodio e incluyen las siguientes unidades de repetición: maleico: de 20-55 por ciento en moles, con mayor preferencia de 25-50 por ciento en moles, y con la máxima preferencia de 30-45 por ciento en moles; itacónico: de 35-65 por ciento en moles, con mayor preferencia de 40-60 por ciento en moles, y con la máxima preferencia 50 por ciento en moles; sulfonado total: de 2-40 por ciento en moles, con mayor preferencia de 3-25 por ciento en moles, y con la máxima preferencia de 5-20 por ciento en moles. La fracción sulfonada total se compone, preferentemente, de una combinación de unidades de repetición de metalilsulfónico y alilsulfónico, específicamente, metalilsulfónico: de 1-20 por ciento en moles, con mayor preferencia de 3-15 por ciento en moles, y con la máxima preferencia de 4-6 por ciento en moles, y alilsulfónico: 0,1-10 por ciento en moles, con mayor preferencia de 0,5-8 por ciento en moles, y con la máxima preferencia de 1-5 por ciento en moles. Estos tipos de polímeros, típicamente, se convierten en sales parciales o completas (preferentemente, mediante el uso de cationes tales como metales alcalinos, amonio, zinc, y mezclas de estos) a un pH de 0,2-4, con mayor preferencia de 0,3-3, y con la máxima preferencia de 1-2,5.

Como se mencionó, estos polímeros preferidos Clase I de uso agrícola se sintetizan ventajosamente inicialmente como sales parciales de sodio. Esto se debe al hecho de que las unidades de repetición sulfonadas más preferidas se derivan de las sales de sodio, por razones de costo y disponibilidad.

Un polímero preferido de este tipo es una sal parcial de sodio que tiene un pH de aproximadamente 1, con una composición molar de unidad de repetición de 45 por ciento en moles de maleico, 50 por ciento en moles de itacónico, 4 por ciento en moles de metalilsulfónico, y 1 por ciento en moles de alilsulfónico. Este polímero específico se denomina en la presente descripción como el polímero "T5".

Las variantes útiles del polímero T5 incluyen sales parciales mixtas de sodio y zinc que tienen aproximadamente 5 % p/p de Zn sobre una base de metales y con un pH de 3. Se fabrica mediante la reacción del tetrapolímero T5 con carbonato de zinc básico en agua. Alternativamente, el producto puede prepararse mediante la reacción con zinc metal.

Otro tipo de polímero preferido es un tetrapolímero "T-20" que contiene un 30 por ciento en moles de unidades de repetición maleica, un 50 por ciento en moles de unidades de repetición itacónicas, y un total de un 20 por ciento en moles de unidades de repetición sulfonadas, formado por un 15 por ciento en moles de unidades de repetición de metalilsulfonato y 5 por ciento en moles de unidades de repetición de alilsulfonato. Las variantes de los tetrapolímeros T-20 incluyen sales parciales (preferentemente, metales alcalinos, amonio, zinc, y mezclas de estos) que tienen un pH de 1-3. Una de tales variantes es una mezcla parcial de sal de sodio y amonio a un pH de 2,5, hecha mediante la adición de amoniaco a la solución acuosa de sal parcial de sodio T-20 hasta que se alcanza el pH objetivo. Este polímero tiene un carácter lipófilo significativo y es útil en las formulaciones que contienen pesticidas.

Las formulaciones preferidas para recubrir fertilizantes nitrogenados granulares (por ejemplo, urea) incluyen un tetrapolímero novedoso de la invención (preferentemente, el polímero T5), ácido bórico, alcohol polivinílico de bajo peso molecular, y agua. Por ejemplo, tales formulaciones de recubrimiento pueden tener de 20 a 50 % p/p (con la máxima preferencia aproximadamente 34 % p/p) de tetrapolímero, de aproximadamente 0,1 a 5 % p/p (con mayor preferencia 1,5 % p/p) de alcohol polivinílico de bajo peso molecular, y de 25-60 % p/p (con la máxima preferencia 57,5 % p/p) de agua. Tales formulaciones son compatibles con tintes colorantes y proporcionan un rendimiento de recubrimiento superior.

Las formulaciones preferidas para la adición a fertilizantes nitrogenados líquidos incluyen un tetrapolímero novedoso de la invención en forma de una mezcla de sal de calcio/sodio (preferentemente, el polímero T5), ácido láctico, ácido bórico, y agua a un pH de 0,5-3. Por ejemplo, tales formulaciones pueden tener de 20 a 50 % p/p (con la máxima preferencia 35,5 % p/p) de tetrapolímero, de 20 a 40 % p/p (con mayor preferencia 30 % p/p) de ácido láctico, de 2 a 10 % p/p (con mayor preferencia 4,5 % p/p) y de 20-45 % p/p (con la máxima preferencia 30 % p/p) de agua.

Ejemplo 5 - Evaluación de la Sal Parcial de Tetrapolímero como un Potenciador de Fertilizante de Fósforo

El tetrapolímero de amonio/sodio Sal B descrito anteriormente se evaluó para determinar su capacidad para evitar la fijación de fósforo en las dispersiones. En los suelos, la fijación de fósforo (fosfatos) con cationes, tales como Ca, Mn, Mg, Al, y Fe, limita la absorción de fósforo por las plantas, lo que a su vez disminuye los rendimientos. Esta interacción del suelo puede simularse en agua mediante el uso de fosfatos solubles en agua (P₂O₅) en la dispersión. Estas dispersiones crean un ambiente ideal para las pruebas de fijación, con la determinación de la precipitación visible de fosfatos.

Se preparó una primera dispersión madre de 1000 ppm de ion calcio libre hecha de cloruro de calcio y se pipetearon alícuotas de esta en ocho frascos Erlenmeyer de 50 mL separados, seguido de la dilución con agua desionizada hasta un volumen total de 50 mL. Esto rindió dos conjuntos de frascos núms. 1 y 2, cada conjunto tiene cuatro frascos individuales que contienen respectivamente 10, 100, 500, y 1000 ppm de ion calcio libre en agua.

Además se creó una segunda dispersión madre de 1000 ppm de iones de hierro libres hecha de sulfato ferroso y se pipeteó en ocho frascos Erlenmeyer adicionales para crear dos conjuntos de frascos núms. 3 y 4, cada conjunto tiene cuatro frascos individuales que contienen respectivamente 10, 100, 500 y 1000 ppm de iones de hierro libres en agua.

La sal parcial de tetrapolímero B (una sal de sodio/amonio, pH aproximadamente 2,5) se añadió a los frascos de los conjuntos 1 y 3 a una proporción de 0,50 % (v/v) para representar una proporción típica de uso de fertilizante líquido. Los conjuntos 2 y 4 se dejaron como controles sin tratar. Se hizo una dispersión de fosfato al 1 % en peso mediante el uso de fertilizante de fosfato líquido estándar 10-34-0, y se pipeteó en los 16 frascos Erlenmeyer en una fracción gradual, mediante el uso de alícuotas de 0,5 ml, hasta un total de 5,0 mL de dispersión de fosfato. La extensión de la precipitación de fosfato se registró después de añadir cada alícuota a los frascos, mediante el uso de una escala porcentual donde 0 % era transparente e incoloro, y 100 % era un precipitado opaco sólido (las concentraciones más bajas de cationes no alcanzaron el 100 % y se asociaron completamente a un nivel de aproximadamente 75 % de precipitado). Los resultados de estas pruebas se exponen en las siguientes Tablas 1 y 2.

Ejemplo 5, Tabla 1 - Frascos de Ca, Conjuntos 1 y 2

Frascos de reacción de Ca	Adición de fosfato - mL									
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
10 ppm	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
10 ppm con Polímero	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
100 ppm	0 %	30 %	60 %	75 %	75 %	75 %	75 %	75 %	75 %	75 %
100 ppm con Polímero	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
500 ppm	10 %	40 %	70 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
500 ppm con Polímero	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	20 %	30 %	50 %	100 %	100 %
1000 ppm	30 %	60 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
1000 ppm con Polímero	0 %	0 %	0 %	0 %	20 %	40 %	70 %	100 %	100 %	100 %

Ejemplo 5, Tabla 2 - Frascos de Fe, Conjuntos 3 y 4

Frascos de reacción de Fe	Adición de fosfato - mL									
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
10 ppm	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
10 ppm con Polímero	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
100 ppm	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
100 ppm con Polímero	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
500 ppm	40 %	80 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
500 ppm con Polímero	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	25 %	50 %	100 %	100 %
1000 ppm	70 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
1000 ppm con Polímero	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	20 %	40 %	80 %	100 %	100 %

Como es evidente a partir de los datos anteriores, los polímeros de la invención disminuyeron significativamente la precipitación en todos los frascos de reacción de Ca y Fe, a excepción de las dispersiones de 10 ppm, que no tuvieron precipitación a ningún nivel de adición de fosfato. En los frascos de reacción de Ca a 100 ppm, los frascos suplementados con polímero no mostraron precipitación a ningún nivel de adición de fosfato, mientras que el frasco de 100 ppm sin polímero exhibió una precipitación significativa (que corresponde a la prevención de la fijación de fósforo) comenzando en el nivel de 1,5 mL. De manera similar, en los frascos de reacción de Fe a niveles de adición de fosfato de 500 y 1000 ppm, el rendimiento de los frascos suplementados con polímeros fue significativamente mejor que los frascos sin polímeros.

3. Usos con Compuestos que Contienen Azufre

Una utilidad agrícola particularmente importante de los polímeros de Clase I de la invención es la capacidad de los polímeros para mejorar la efectividad agrícola de los compuestos que contienen azufre, tales como yeso, uno o más miembros del Grupo Kieserita, sulfato de magnesio y potasio, azufre elemental, y mezclas de estos. Los polímeros pueden aplicarse como recubrimientos superficiales como fertilizantes sólidos, o pueden añadirse a fertilizantes líquidos en solución como un líquido; después este material líquido combinado puede rociarse sobre los suelos antes de sembrar. Además, los polímeros liberan calcio soluble y especies que contienen azufre soluble a partir del yeso y otros minerales

en las composiciones que contienen cantidades significativas de sulfato de calcio. El sulfato de calcio existe en una amplia gama de formas, estructuras cristalinas, niveles de hidratación, y morfologías de partículas, pero el contenido de sulfato de calcio de estas ha sido difícil de explotar con el propósito de la nutrición vegetal, debido a la escasa solubilidad de las especies que contienen calcio y azufre en ellas.

5 Se encontró que la adición de niveles comparativamente pequeños de los polímeros novedosos de la invención, aplicados a sulfato de calcio sólido o a materiales que contienen sulfato de calcio, sirve para aumentar la liberación de especies de calcio y azufre soluble a partir del sulfato de calcio o de materiales similares. Generalmente, los polímeros se usan a un nivel de 0,01-10 % p/p, con mayor preferencia de 0,05-2 % p/p, donde el peso total del polímero/sulfato de calcio o productos que contienen sulfato de calcio se toma como 100 % en peso.

10 Ejemplo 6 - Tratamiento de Yeso con Tetrapolímero de Clase I

En esta prueba, el yeso granulado se recubrió con el polímero T5, que se diluyó con agua para dar un contenido de polímero de aproximadamente 40 % p/p. Este material polimérico se aplicó al yeso a una proporción de 0,50 % p/p.

15 Para cada prueba se incluyeron tres controles de yeso sin polímero, junto con tres réplicas de yeso a las que se les añadió el polímero. En cada prueba, se colocó una muestra de 1 g del yeso no recubierto o recubierto en un frasco Erlenmeyer de 50 mL, seguido de la adición de 10 mL de agua y agitación en un agitador alternativo a temperatura baja durante un período de tiempo seleccionado. Después del período de agitación seleccionado, el contenido de cada frasco se filtró en un tubo de centrifuga de 50 mL a través de papel de filtro Whatman 1. A continuación, se midió el pH de la solución filtrada y después la solución se diluyó 10 veces con ácido nítrico al 2,0 % y se analizó mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma inducida (ICP-OES) para determinar el contenido de azufre y calcio. Además, se registró el pH de la solución filtrada. Los resultados se exponen en las siguientes tablas.

Ejemplo 6, Tabla 1

20 minutos de agitación	% Ca	% S	pH	media del % Ca	media del % S
Muestras de Control	1,55	1,69	6,96	1,81	2,04
Rep. 2	2,17	2,43	6,7		
Rep. 3	1,72	2,00	6,58		
Muestras de Polímero T5	1,41	1,54	5,99	1,86	2,11
Rep. 2	1,96	2,26	6,14		
Rep. 3	2,20	2,53	6,17		

Ejemplo 6, Tabla 2

60 minutos de agitación	% Ca	% S	pH	media del % Ca	media del % S
Muestras de Control	1,71	1,91	7,08	1,74	1,98
Rep. 2	1,72	1,99	7,13		
Rep. 3	1,78	2,06	7,25		
Muestras de Polímero T5	1,46	1,61	6,00	1,87	2,12
Rep. 2	1,86	2,12	6,05		
Rep. 3	2,31	2,64	6,48		

Ejemplo 6, Tabla 3

240 minutos de agitación	% Ca	% S	pH	media del % Ca	media del % S
Muestras de Control	1,72	1,93	6,94	1,81	2,10
Rep. 2	1,93	2,24	7,32		
Rep. 3	1,77	2,12	7,23		
Muestras de Polímero T5	1,52	1,69	6,32	2,09	2,35
Rep. 2	1,99	2,20	6,45		
Rep. 3	2,76	3,17	6,35		

Ejemplo 6, Tabla 4

24 horas de agitación	% Ca	% S	pH	media del % Ca	media del % S
Muestras de Control	1,88	2,14	7,24	1,82	2,10
Rep. 2	1,84	2,10	7,21		
Rep. 3	1,73	2,07	7,24		
Muestras de Polímero T5	2,00	2,19	6,79	2,10	2,35
Rep. 2	1,96	2,23	6,95		
Rep. 3	2,36	2,62	6,53		

5 Como puede verse, a medida que aumentó el tiempo de agitación, la cantidad de azufre y calcio libre aumentó significativamente sobre los controles, lo que confirma que el recubrimiento de yeso con el polímero T5 aumentó la cantidad de azufre disponible para la absorción de la planta.

10 Puede obtenerse una disponibilidad aún mayor de azufre y calcio mediante el uso de una mezcla de recubrimiento que comprende 35 % p/p del tetrapolímero T5, 2 % p/p de alcohol polivinílico de bajo peso molecular, y 40 % p/p de ácido glicólico, el resto es agua. Mediante la eliminación de la mayor parte del agua y la adición de ácido glicólico y PVA, se observaron comportamientos de recubrimiento mejorados, lo que permite usar cantidades más pequeñas de polímero.

4. Usos con Fertilizantes Líquidos o en Solución

15 El uso de compuestos de ácido alfa-hidroxicarboxílico con los polímeros de la invención en el contexto de fertilizantes líquidos o en solución puede producir mejores resultados. Los ácidos alfa-hidroxi pueden usarse solos o en mezclas de 2 o más ácidos. Los alfa-hidroxiácidos más útiles están saturados y esencialmente libres de dobles enlaces y de estructuras de anillo de carbono, que incluyen tanto las estructuras de anillo alifáticas como aromáticas (es decir, no más de aproximadamente 5 por ciento en moles de enlaces dobles o de estructuras de anillo). Tales alfa-hidroxiácidos poseen al menos un grupo funcional de ácido carboxílico y tienen al menos un grupo hidroxilo en el átomo de carbono adyacente al grupo carboxilato. Los ácidos especialmente preferidos de este carácter incluyen ácido láctico (son útiles las mezclas D, L, o racémicas), ácido glicólico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido tartrónico, ácido glicérico, y ácido dihidroxipropanodioico. Los alfa-hidroxiácidos pueden tener más de un grupo funcional de ácido carboxílico por molécula, más de un grupo alfa-hidroxilo, o cualquier combinación de estos.

25 Las formulaciones preferidas de polímero/alfa-hidroxiácido generalmente incluyen de 10-45 % p/p, con mayor preferencia de 15-35 % p/p, de los polímeros de la invención que, preferentemente, incluye al menos un polímero de Clase I; de 3-60 % p/p, con mayor preferencia de 10-40 % p/p, de ácido(s) alfa-hidroxicarboxílico; y el resto es un solvente inerte, preferentemente agua. Los intervalos anteriores se basan en el peso total de las formulaciones tomadas como 100 % en peso. Se encontró que la siguiente formulación representativa es particularmente útil para usar con fertilizantes líquidos o en solución, especialmente yeso en solución: 35 % p/p del polímero T5 descrito anteriormente, 30 % p/p de ácido glicólico, y el resto es agua.

35 Las formulaciones de polímero/ácido alfa-hidroxicarboxílico pueden mejorarse adicionalmente con la adición de alcoholes polivinílicos (PVAs) a estas. Si bien esencialmente todos los PVAs son útiles, los PVA preferidos tienen un peso molecular promedio relativamente bajo, de manera que una solución al 4 % p/p de los PVA en agua a 20 °C oscila entre 1-1000 centipoise. Pueden usarse cantidades muy pequeñas de PVA en un intervalo de 0,1 % p/p - 10 % p/p de la composición total, y con mayor preferencia de 0,05 % p/p - 2 % p/p. Es posible, además, usar más de un peso molecular de PVA, pero las combinaciones de PVA están ventajosamente dentro de los intervalos de viscosidad anteriores. Aún más, los PVA preferidos tienen altos niveles de hidrólisis, donde al menos 97 por ciento en moles y, preferentemente, al menos 98 por ciento en moles, de los grupos funcionales están hidrolizados. Una composición representativa para usar con yeso incluye 35 % p/p del polímero T5, 30 % p/p de ácido glicólico, 1,5 % p/p de PVA (por ejemplo, DuPont Elvanol 70-03), y el resto es agua.

45 Los niveles de pH de los fertilizantes líquidos o en solución, que incluye las formulaciones de alfa-hidroxiácido, deben ser de aproximadamente 0,5-3, con mayor preferencia de aproximadamente 1.

Ejemplo 7: Adición de Tetrapolímero de Clase I a UAN

50 En esta serie de pruebas, la UAN estándar se complementó con 0,50 % en peso de una mezcla que contenía 35,5 % en peso de sal parcial de calcio del polímero T5 (pH 1,0), 4,5 % en peso de ácido bórico, 30 % en peso de ácido láctico, con el resto que es agua. Este material se usó a un nivel de 10,57 1/0,41 ha (40 gal/acre) correspondiente a 4,43 kg (120 lb) de nitrógeno/0,41 ha (acre) con diferentes tipos de semillas de maíz híbrido sembradas. Además, se realizaron pruebas comparativas mediante el uso de UAN sin polímero, y UAN complementado con la cantidad recomendada en la etiqueta de NutriSphere-N, disponible comercialmente para fertilizantes líquidos. Todas las pruebas se realizaron en 6 réplicas con la emisión de fertilizantes líquidos aplicada antes de la emergencia, dos días después de la siembra. Los rendimientos de maíz se registraron para cada prueba y se promediaron.

Ejemplo 7, Tabla 1

Tratamiento UAN	Híbrido	Rendimiento (Bu/0,41 ha (acre))
Ninguna	CL2133	106,2
+ NutriSphere-N		121,6
+ Mezcla T5		148,6
Ninguna	INT9333	115,8
+ NutriSphere-N		137,6
+ Mezcla T5		140,6

(continúa)

	Tratamiento UAN	Híbrido	Rendimiento (Bu/0,41 ha (acre))
5	Ninguna	P8210HR	124,1
	+ NutriSphere-N		129
	+ Mezcla T5		139,8
10	Ninguna	DK30-23	91,9
	+ NutriSphere-N		93,9
	+ Mezcla T5		139,7

15 5. Usos específicos con Fertilizantes Granulados que Contienen Potasio

Otra utilidad agrícola significativa de los polímeros de Clase I de la invención implica el uso con fertilizantes granulares que contienen potasio para disminuir las pérdidas de fertilizante. Es decir, los polímeros pueden aplicarse directamente a los fertilizantes de potasio granulares al menos parcialmente solubles en agua, y especialmente a fertilizantes a base de cloruro de potasio, a un nivel de 0,001-10 % en peso, con mayor preferencia de 0,004-2 % en peso, basado en el peso total del material de polímero/fertilizante de potasio tomado como 100 % en peso. Para formar recubrimientos adecuados sobre estos fertilizantes sin generar cantidades significativas de ácido clorhídrico, generalmente se prefiere que los polímeros se neutralicen con un catión adecuado a un pH de 0,1-4, y con mayor preferencia aproximadamente 1. Una formulación preferida implica crear una sal parcial del polímero T5 (a una concentración del 50 % p/p) en dispersión acuosa a 20 °C mediante la reacción del polímero con hidróxido de potasio al 45 % p/p para alcanzar un pH de aproximadamente 0,1-4. La dispersión resultante se ajusta mediante evaporación y adición de agua para dar una dispersión de sólidos al 40 % p/p a temperatura ambiente. Esta composición, denominada "T5-K-Na", se recubre sobre gránulos comerciales de cloruro de potasio a un nivel de 0,001 % p/p – 5 % p/p.

Se encontró que el uso de los polímeros de la invención no es esencial en formulaciones que incluyen sólidos solubles que contienen potasio. Por lo tanto, este aspecto de la invención contempla la provisión de formulaciones que comprenden una mezcla de un polímero de Clase I y/o Clase II (que tiene al menos aproximadamente 10 %, con mayor preferencia al menos aproximadamente 25 %, de los grupos funcionales en ellos que son aniónicos) en forma de sal parcial o completa, sustancialmente todos los cationes en el mismo son metal alcalino y a un pH entre 0,5-3, y con mayor preferencia 1. Tales formulaciones se aplican a sólidos que contienen potasio al menos parcialmente solubles y se dejan secar, de manera que el residuo seco de estos se aplica a la superficie de los sólidos. Los mismos niveles de uso descritos anteriormente con referencia a los productos de sulfato de calcio son aplicables también a estos productos de potasio. El polímero normalmente está presente a un nivel de 0,001-10 % en peso, con mayor preferencia de 0,004-2 % en peso, basado en el peso total del producto polímero/sólidos que contienen potasio tomado como 100 % en peso.

40 6. Usos como Recubrimientos de Semillas

Otro uso alternativo de los polímeros de Clase I incluye el uso de los polímeros como recubrimientos de semillas. En tales casos, los polímeros comprenden al menos 0,001-10 % en peso de la semilla recubierta, con mayor preferencia de 0,004-2 % en peso de la semilla recubierta. El uso del polímero como recubrimiento de semillas proporciona el polímero muy cerca de la semilla cuando se siembra de manera que el polímero pueda ejercer sus efectos beneficiosos en el entorno donde más se necesita. Es decir, los polímeros proporcionan un entorno propicio para un mayor crecimiento de la planta en el área donde los efectos pueden localizarse alrededor de la planta deseada. En el caso de las semillas, el recubrimiento de polímero proporciona una oportunidad mejorada para la germinación de semillas, el crecimiento posterior de la planta, y un aumento en la disponibilidad de nutrientes de la planta, que es proporcionado por las sales de polímero.

En la práctica preferida, los polímeros de Clase I están en dispersión acuosa y tienen un contenido de metales relativamente alto, y particularmente metales micronutrientes, tales como Zn, Mn, B, Fe, Mo, y Cu, para proporcionar suficientes micronutrientes para el crecimiento óptimo de la semilla. Además, los polímeros son soluciones deseablemente relativamente libres de sólidos en suspensión o sedimentados por razones de homogeneidad y apariencia cosmética, y deben tener un pH en el intervalo de 2-8 y, preferentemente, de 5-7. En la práctica, los polímeros se aplican a las superficies de las semillas de cualquier manera conveniente, y se dejan secar sobre ellas, de manera que las semillas terminadas tengan el residuo seco del polímero líquido original y los nutrientes en sus superficies.

60 7. Usos en la Disminución del Amoníaco Atmosférico

Los polímeros de Clase I de este documento pueden usarse para tratar instalaciones de confinamiento de ganado o aves de corral para disminuir y mitigar los efectos del amoníaco gaseoso dentro de la instalación. Generalmente, tales instalaciones tienen una zona de recolección de estiércol, paredes verticales que forman un recinto, y un techo que cubre sustancialmente la zona. Esta utilidad implica aplicar un material de tratamiento al estiércol dentro de la zona de recolección en una cantidad eficaz para disminuir la concentración de amoníaco gaseoso dentro de la instalación. Tal

- material comprende una mezcla acuosa de un polímero de acuerdo con la presente invención, y particularmente una sal parcial o saturada de amina, metal alcalino o alcalinotérreo (por ejemplo, calcio o amonio) del polímero. Preferentemente, la mezcla de tratamiento se aplica directamente en la zona de recolección (por ejemplo, fosa de estiércol) debajo del recinto. El material de tratamiento, que incluye el polímero de este documento, debe aplicarse a un nivel de 0,019-11,36 litros (0,005-3 galones) por tonelada de estiércol, y con mayor preferencia de 0,038-9,46 litros (0,01-2,5 galones) por tonelada. La composición es, preferentemente ácida, que tiene un pH de 1-5, y con mayor preferencia de 2-4. El material de tratamiento es operable para disminuir la cantidad de amoníaco gaseoso dentro de la zona de confinamiento dentro de las 24 horas posteriores a la aplicación de los materiales.
- La publicación de patente de EE.UU. 2014/0041431 describe técnicas para disminuir el amoníaco atmosférico mediante el uso de polímeros de Clase II. Estas mismas técnicas sin alteración pueden usarse con los polímeros de Clase I de esta invención, y además todas las mezclas diferentes de polímeros de Clase I, Clase IA, y Clase II.
- A veces es útil emplear una pluralidad de polímeros diferentes en las composiciones de tratamiento. Por ejemplo, las composiciones útiles pueden incluir del 40-80 % (con mayor preferencia del 55-75 %) en peso de una sal parcial de calcio de un polímero de Clase I de la invención, y del 20-60 % (con mayor preferencia del 25-45 %) en peso de una sal parcial de amonio del mismo o diferente polímero de acuerdo con la invención. Ambos polímeros están en forma de dispersiones acuosas al 40 % p/p, de manera que la cantidad total de polímero *per se* en cada uno es el 40 % de los intervalos mencionados anteriormente.
- Los polímeros de la invención (es decir, polímeros de Clase I, o diferentes mezclas de polímeros de Clase I, Clase IA, y Clase II) pueden usarse, además, solos o en combinación con otros polímeros, para tratar áreas sujetas a desprendimiento de gas amoníaco, por ejemplo, desechos de mascotas domésticas, con el fin de disminuir el olor a amoníaco que emana de ellas.
- Los materiales de tratamiento completos deben contener, preferentemente, al menos 30-60 % en peso (con mayor preferencia de 35-50 % en peso) de sólidos poliméricos derivados de todos los polímeros presentes en los materiales de tratamiento, y de 40-70 % en peso (con mayor preferencia de 50-65 % en peso) de agua. Pueden usarse otros ingredientes aparte de los polímeros y el agua, tales como agentes de ajuste de pH, agentes tamponantes, conservantes, y emulsionantes. Cualquiera de tales otros ingredientes se usa, preferentemente, a un nivel minoritario, por ejemplo, de 1-10 % en peso. El pH de los materiales de tratamiento completos debe ser ácido, preferentemente, de 1-5, con mayor preferencia de 2-4.
- Cuando los materiales de tratamiento preferidos comprenden sales parciales de calcio y amonio de los polímeros, es conveniente que la cantidad de la sal parcial de calcio del polímero sea mayor que la cantidad de sal parcial de amonio del polímero, sobre una base en peso. Es decir, tomando el peso total de ambos sólidos de sal del polímero como el 100 % en peso, la sal parcial de calcio del copolímero sólido debe estar presente a un nivel de desde 50-80 % en peso (con mayor preferencia 55-75 % en peso, y con la máxima preferencia de 60-65 % en peso), y la sal parcial de amonio del copolímero sólido debe estar presente a un nivel de desde 20-50 % en peso (con mayor preferencia de 25-45 % en peso, y con la máxima preferencia de 35-40 % en peso).
- La aplicación de los materiales de copolímero de sal parcial doble de la invención es bastante sencilla. En el caso de las fosas de recolección de estiércol, solo se necesita que el material sea vertido sobre la parte superior del estiércol y se propagará y difundirá fácilmente a través de la masa del estiércol para reducir rápidamente la cantidad de nitrógeno gaseoso generado y mantenido dentro de la instalación de confinamiento. En el caso de establos de vacas lecheras o de aves de corral que tienen estructuras de piso con lecho y estiércol encima o mezclados con el lecho, el material de tratamiento se rocía ventajosamente sobre la parte superior de la mezcla de lecho y estiércol, con o sin mezcla. Aquí nuevamente, la acción del material de tratamiento es bastante rápida y duradera.
- Generalmente, las mezclas de tratamiento se usan a un nivel de 0,005-3 galones del material por tonelada de estiércol, con mayor preferencia de 0,001-11,36 litros (0,005-3 galones) del material por tonelada de estiércol, con mayor preferencia de 0,038-9,46 litros (0,01-2,5 galones)/tonelada, aún con mayor preferencia de 0,076-3,785 litros (0,02-1 galones) por tonelada, y con la máxima preferencia de 0,114-0,133 litros (0,03-0,035 galones) por tonelada.
- Casi inmediatamente después de la aplicación del material de tratamiento al estiércol, la cantidad de amoníaco gaseoso dentro de la instalación de confinamiento se reduce perceptiblemente y dicha reducción persiste durante un tiempo considerable. En general, la cantidad predominante de amoníaco gaseoso debe reducirse en al menos 50 % (con mayor preferencia al menos 60 %) dentro de las 24 horas posteriores a la aplicación. Además, un solo tratamiento sirve, preferentemente, para mantener al menos un 30 % de reducción de amoníaco gaseoso (con mayor preferencia al menos aproximadamente 40 %) durante al menos aproximadamente 14 días (con mayor preferencia al menos aproximadamente 21 días).
8. Usos como Alimentos para Animales y/o Enmiendas de Agua
- La Solicitud de Patente de EE.UU. núm. SN 14/049887, presentada el 9 de octubre de 2013, describe el uso de polímeros de Clase I y/o Clase II como alimentos para animales o enmiendas de agua que sirven para disminuir las concentraciones

de amoníaco en el excremento del animal. Los métodos, alimentos para animales, y aguas para animales descritos en ella pueden duplicarse directamente, sin ninguna alternancia, en el contexto de la presente invención, excepto por el uso de cualquier mezcla de polímeros de Clase I, Clase IA, y Clase II de este documento. Por lo tanto, los tipos de sales poliméricas, el intervalo de sólidos poliméricos, y las cantidades de agua permanecen iguales en la presente invención.
 5 Del mismo modo, los mismos métodos específicos de uso pueden emplearse en el contexto de la presente invención, con la única diferencia que son los polímeros particulares utilizados.

Por ejemplo, los alimentos convencionales para aves de corral que comprenden ingredientes alimenticios que incluyen cantidades de harina de maíz y soya pueden mejorarse mediante el uso de las enmiendas que contienen polímeros de Clase I solos o en combinación con otros polímeros, tales como los polímeros de Clase IA y Clase II. Del mismo modo, el agua de aves de corral puede complementarse de la misma manera. En cualquier caso, la cantidad de enmienda usada debe ser suficiente para reducir el amoníaco volatilizado derivado de las heces de las aves de corral, en comparación con las aves de corral que reciben el mismo alimento y/o agua, pero sin las enmiendas. De manera similar, los alimentos y las aguas de los animales mamíferos pueden mejorarse mediante la adición de los copolímeros de la invención, nuevamente en cantidades suficientes para reducir el amoníaco volatilizado derivado del excremento de los mamíferos, en comparación con los animales que reciben el mismo alimento y/o agua, pero sin las enmiendas.
 10
 15

Las enmiendas completas deben contener, preferentemente, al menos aproximadamente 30-60 % en peso, de sólidos de copolímero totales (con mayor preferencia de 35-50 %, en peso de sólidos), y de 40-70 %, en peso en agua (con mayor preferencia de aproximadamente 50-65 % de agua). Sin embargo, las enmiendas pueden incluir, además, otros ingredientes aparte de los dos copolímeros de sal parciales y agua, tales como agentes de ajuste de pH, agentes tamponantes, conservantes, y emulsionantes. Cualquiera de tales otros ingredientes se usa, preferentemente, a un nivel minoritario, por ejemplo, de 1-10 % en peso. El pH de las enmiendas completas debe ser ácido, preferentemente, de 1-5, con mayor preferencia de aproximadamente 2-4.
 20
 25

Una enmienda preferida comprende una mezcla acuosa que incluye una sal parcial de calcio de un copolímero de Clase I y una sal parcial de amonio de un copolímero de Clase I, la sal parcial de calcio de los copolímeros sólidos deben estar presentes en una cantidad mayor que la cantidad de sal parcial de amonio de los copolímeros sólidos en esta. Es decir, tomando el peso total de ambas sales de copolímeros sólidos como el 100 % en peso, la sal parcial de calcio de los copolímeros sólidos debe estar presente a un nivel de 50-80 % en peso (con mayor preferencia de 55-75 % en peso y con la máxima preferencia de 60-65 % en peso), y la sal parcial de amonio de los copolímeros sólidos debe estar presente a un nivel de 20-50 % en peso (con mayor preferencia de 25-45 % en peso y con la máxima preferencia de 35-40 % en peso). Además, las sales de copolímeros individuales en agua deben tener un pH del orden de aproximadamente 1-4.
 30
 35

En términos generales, las enmiendas se administran a los animales mediante la adición de las enmiendas a los alimentos convencionales para animales, y/o mediante la adición de las enmiendas al suministro de agua para animales, o ambos.

En el caso de las aves de corral, puede hacerse uso de alimentos para aves disponibles comercialmente o personalizados, que son típicamente de naturaleza sustancialmente seca y particulada. Tales alimentos, típicamente, contienen maíz amarillo a un nivel de 45-65 % en peso, junto con soya a un nivel de 18-45 % en peso. Además, estos alimentos incluyen comúnmente una variedad de otros ingredientes, tales como harinas de carne y hueso, grasas, sal, piedra caliza o concha de ostras, aminoácidos, vitaminas y minerales, y tienen análisis de proteínas (N x 6,25) de 15-32 %, y un valor de Energía Metabolizable (ME) de 1100-1600 kcal/lb. Puede encontrar más información sobre los alimentos convencionales para aves de corral en Poultry Nutrition and Feeding, Section 12, Animal Nutrition Handbook, pp. 316-331 (2009). Las enmiendas de la invención, típicamente en forma líquida acuosa, se rocían o se aplican de otra manera a los ingredientes de alimentación de aves de corral secos con mezcla, para mezclar sustancialmente los materiales de copolímero con los ingredientes de alimentación. Después, las aves de corral se alimentan *ad libitum* con la alimentación mejorada. Las enmiendas completas de agua/sal de copolímero deben estar presentes en una alimentación mejorada a un nivel de 0,05-0,25 % en peso (con mayor preferencia de 0,1-0,2 % en peso), donde el peso total de la alimentación suplementada o enmendada se toma como 100 % en peso. Esto corresponde a un nivel de 0,015-0,15 % en peso (con mayor preferencia 0,03-0,12 % en peso) de sólidos de copolímero *per se* en la alimentación de aves de corral.
 40
 45
 50

En el caso de adicionar las enmiendas completas de agua/sal de copolímero al agua de aves de corral, el uso típicamente estaría en un nivel de 0,01-0,25 % en volumen, con mayor preferencia de 0,05-0,2 % en volumen, donde la cantidad total de suplemento o el agua enmendada se toma como 100 % en volumen. Esto corresponde a un nivel de 0,003-0,15 % en volumen (con mayor preferencia 0,0045-0,12 % en volumen) de los sólidos de copolímero *per se* en el agua de aves de corral. En la medida en que los copolímeros de sal parciales preferidos de la invención y el producto MTM® son solubles en agua, las enmiendas completas se mezclan fácilmente y se dispersan uniformemente en el agua de las aves de corral.
 55

Las enmiendas usadas con alimento para aves o con agua de aves de corral pueden alimentar a prácticamente cualquier ave de corral, por ejemplo, pollo, pato, ganso, pavo real, cisne, avestruz, paloma, pavo, gallina de Guinea, faisán, ñandú, y emú.
 60

Cuando las enmiendas completas se emplean para complementar la alimentación y/o aguas de animales mamíferos, se emplean las mismas técnicas generales y cantidades de enmiendas y copolímeros completos. Por ejemplo, las enmiendas pueden mezclarse directamente con alimentos para animales o usarse como aderezo para adicionar a estos. Del mismo
 65

modo, el suministro de agua de los animales se complementa como se describió anteriormente. El hecho de que los copolímeros sean solubles en agua facilita grandemente el uso de estos. Las enmiendas pueden alimentar a una amplia variedad de ganado, por ejemplo, mamíferos tales como ganado, ovejas, cerdos y caballos.

5 Como se indicó anteriormente, se prefiere que las enmiendas se usen en forma de mezclas acuosas que contienen sal(es) de copolímero. Sin embargo, y especialmente en el caso de enmiendas para las aguas de aves de corral o animales, los copolímeros sólidos pueden añadirse tal cual, y no en una enmienda completa de agua/copolímero. En tales casos, son aplicables los intervalos de adición anteriores de los propios copolímeros.

10 9. Adyuvantes de Pesticidas

Los polímeros de Clase I de la invención pueden usarse para mejorar la efectividad de un amplio espectro de pesticidas. Como se usa en la presente descripción, "pesticida" se refiere a cualquier agente con actividad pesticida (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, y nematocidas) y se selecciona, preferentemente, del grupo que consiste en insecticidas, herbicidas, y mezclas de estos, pero normalmente excluye materiales que seguramente tienen un efecto fertilizante de plantas, por ejemplo, borato de sodio y compuestos de zinc tales como óxido de zinc, sulfato de zinc, y cloruro de zinc. Los pesticidas bien conocidos de piretroides y organofosfatos son adecuados para usar en la invención, así como también los herbicidas de glifosato y glufosinato.

20 En algunos casos, el polímero, que puede estar en forma de ácido libre, sal parcial o completa, está en dispersión acuosa y tiene un pH de 1-10, con mayor preferencia de 2-7, y con la máxima preferencia de 2-4, 7, y 8-9; el pH a menudo se determina por el tipo de pesticida empleado, ya que algunos pueden ser inestables en intervalos de pH bajos, mientras que otros se descomponen en intervalos de pH más altos. Los polímeros pueden mezclarse con el pesticida para formar una mezcla que después puede aplicarse al suelo, en aplicaciones foliares, sobre superficies duras, como aerosoles, como aditivos para composiciones líquidas o sólidas (por ejemplo, estiércol), o en cualquier otro contexto donde es conveniente la actividad pesticida. Alternativamente, el pesticida y el polímero pueden aplicarse al suelo simultáneamente o secuencialmente (típicamente, dentro de las 24 horas entre sí). Cuando se emplean composiciones mezcladas, típicamente, están en forma de dispersiones acuosas, que generalmente tienen fracciones de agua, pesticidas, y polímeros. Además, en las composiciones pueden usarse otros ingredientes menores tales como tensioactivos y agentes de ajuste de pH, o cualquiera de los otros adyuvantes o aditivos mencionados anteriormente conocidos en la técnica. Las composiciones que comprenden un polímero de la invención y micronutrientes, además, han demostrado ser muy eficaces, con micronutrientes seleccionados del grupo que consiste en Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Fe y B, con una combinación de Mn, Zn y Cu son particularmente preferidos. Los polímeros complementados con micronutrientes pueden usarse con glifosato, para evitar las reacciones de bloqueo características entre el glifosato y los micronutrientes.

35 La cantidad de polímero en las composiciones de pesticidas puede variar en amplios límites, y la consideración principal es el costo del polímero. Generalmente, el polímero debe estar presente a un nivel de aproximadamente 0,05-10 % en peso (con mayor preferencia de aproximadamente 0,1-4 % en peso, y con la máxima preferencia de aproximadamente 0,2-2 % en peso) basado en el peso total de la composición de pesticida tomado como 100 % en peso.

40 Los pesticidas usados en las composiciones se seleccionan ampliamente a partir de insecticidas y herbicidas. En el contexto de los insecticidas, se prefieren particularmente los piretroides sintéticos y los organofosfatos. Por ejemplo, la permetrina (C₂₁H₂₀Cl₂O₃, (3-fenoxifenil) metil 3-(2,2-dicloroetenil)-2,2-dimetil-ciclopropano-1-carboxilato, CAS#52645-53-1) y la bifentrina (C₂₃H₂₂ClF₃O₂, (2-metil-3-fenilfenil) metil (1S,3S)-3-[(Z)-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil]-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato, CAS#82657-04-3) son piretroides adecuados. Un pesticida organofosfato típico útil en la invención es el malatión (C₁₀H₁₉O₆PS₂, éster dietílico del ácido 2-(dimetoxifosfinotioil) butanodioico, CAS#121-75-5).

Más generalmente, los siguientes insecticidas son útiles en la invención:

50 insecticidas antibióticos: alosamidina, turingiensin
insecticidas macrocíclicos de lactona
 insecticidas avermectina: abamectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina, selamectina
 insecticidas de milbemicina: lepimectina, ilbemectina, milbemicina oxima, moxidectina insecticidas de espinosina:
 55 spinetoram, spinosad
 insecticidas arsenicales: arseniato de calcio, acetoarsenita de cobre, arseniato de cobre, arseniato de plomo, arsenito de potasio, arsenito de sodio
 insecticidas botánicos: anabasina, azadiractina, d-limoneno, nicotina, piretrinas (cinerinas (cinerina I, cinerina II), jasmolin I, jasmolin II, piretrina I, piretrina II), cuasia, rotenona, riania, sabadilla
 60 insecticidas de carbamatos: bendiocarb, carbaril
insecticidas de metilcarbamato de benzofuranilo: benfuracarb, carbofurano, carbosulfan, decarbofurano, furatiocarb
insecticidas de dimetilcarbamato: dimetan, dimetilan, hiquincarb, pirimicarb
insecticidas de carbamato oxima: alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, butocarboxim, butoxicarboxim, metomilo, nitrilacarb, oxamilo, tazimcarb, tiocarboxima, tiodicarb, tiofanox
 65 *insecticidas de fenil metilcarbamato*: alixicarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, carbanolato, cloetocarb, dicresil, dioxacarb, EMPC, etiofencarb, fenetacarb, fenobucarb, isoprocarb, metiocarb, metolcarb, mexacarbato, promacil,

- promecarb, propoxur, trimetacarb, XMC, xililcarb
insecticidas desecantes: ácido bórico, tierra de diatomeas, gel de sílice
insecticidas de diamida: clorantraniliprol, ciantraniliprol, flubendiamida
insecticidas de dinitrofenol: dinex, dinoprop, dinosam, DNOC
5 insecticidas de flúor: hexafluorosilicato de bario, criolita, fluoruro de sodio, hexafluorosilicato de sodio, sulfluramida
insecticidas de formamida: amitraz, clordimeform, formetanato, formparanato
insecticidas fumigantes: acrilonitrilo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloropicrina, para-
diclorobenceno, 1,2-dicloropropano, formato de etilo, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, cianuro
de hidrógeno, yodometano, bromuro de metilo, metilcloroformo, cloruro de metileno, naftaleno, fosfina, fluoruro de sulfurilo,
10 tetracloro etano
insecticidas inorgánicos: bórax, ácido bórico, polisulfuro de calcio, oleato de cobre, tierra de diatomeas, cloruro mercúrico,
tiocianato de potasio, gel de sílice, tiocianato de sodio, *ver además* insecticidas arsenicales, *ver además* insecticidas de
flúor
reguladores del crecimiento de insectos
15 *inhibidores de la síntesis de quitina*: bistrifluron, buprofezin, clorfluazuron, ciromazina, diflubenzuron, flucicloxuron,
flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron, triflumuron
miméticos de hormonas juveniles: epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, kinopreno, metopreno, piriproxifeno, tripreno
hormonas juveniles., hormona juvenil I, hormona juvenil II, hormona juvenil III
agonistas de hormona de la muda.: cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida
20 *hormonas de la muda*.: a-ecdisona, ecdisterona
inhibidores de la muda.: diofenolan
precocenos.: precoceno I, precoceno II, precoceno III
reguladores no clasificados del crecimiento de insectos.: dicitlanil
insecticidas análogos de nereistoxina: bensultap, cartap, tiociclam, tiosultap
25 insecticidas nicotinoides: flonicamida
insecticidas de nitroguanidina: clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, tiametoxam
insecticidas de nitrometileno.: nitenpiram, nitiazina
insecticidas de piridilmetilamina.: acetamiprid, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid
insecticidas organoclorados: bromo-DDT, camfeclor, DDT (pp'-DDT), etil-DDD, HCH (gamma-HCH, lindano), metoxiclor,
30 pentaclorofenol, TDE *insecticidas de ciclodieno*: aldrina, bromociclen, clorbiciclen, clordano, clordecona, dieldrin, dilor,
endosulfán (alfa-endosulfán), endrin, HEOD, heptaclor, HHDN, isobenzan, isodrin, kelevan, mirex
insecticidas organofosforados
insecticidas de organofosfato: bromfenvinfos, clorfenvinfos, crotoxfos, diclorvos, dicrotofos, dimetilvinfos, fospirato,
heptenofos, metocrotofos, mevinfos, monocrotofos, naled, naftalofofos, fosfamidon, propafos, TEPP, tetraclorvinfos
35 *insecticidas de organotiofosfatos*: dioxabenzofos, fosmetilano, fentoato
insecticidas de organotiofosfatos alifáticos: acetion, amiton, cadusafos, cloretoxfos, clormefos, demefion (demefion-O,
demefion-S), demeton (demeton-O, demeton-S), demeton-metilo (demeton-O-metilo, demeton-S-metilo), demeton-S-
metilsulfón, disulfoton, etion, etoprofos, IPSP, isotioato, malatión, metacrifos, oxidemeton-metil, oxidedeinfos,
oxidisulfotón, forato, sulfotep, terbufos, tiometon
40 -- insecticidas de organotiofosfatos de amida alifática: amidition, ciantoato, dimetoato, etoato-metil, formotion, mecarbam,
ometoato, protoato, sofamida, vamidotion
-- insecticidas de organotiofosfatos de oxima.: clorofoxim, foxim, foxim-metil
insecticidas de organotiofosfato heterocíclico: azametifos, coumafos, coumitoato, dioxatión, endotion, menazon,
morfotion, fosalona, piraclfos, piridafentiión, quinotion
45 -- insecticidas organotiofosfato de benzotiopirano: diticrofos, ticrofos
-- insecticidas de organotiofosfato de benzotriazina: azinfos-etilo, azinfos-metilo
-- insecticidas de organotiofosfato isoindol: dialifos, fosmet
-- insecticidas de organotiofosfato de isoxazol: isoxatión, zolaprofos
-- insecticidas de organotiofosfato de pirazolopirimidina: clorprazofos, pirazofos
50 -- insecticidas de organotiofosfato de piridina: clorpirifos, clorpirifos-metilo
-- insecticidas de organotiofosfato de pirimidina: butatofos, diazinón, etrimfos, lirimfos, pirimifos-etilo, pirimifos-metilo,
primidofos, pirimitato, tebupirimfos
-- insecticidas de organotiofosfato de quinoxalina: quinalfos, quinalfos-metilo
-- insecticidas de organotiofosfato de tiadiazol: atidation, litidation, metidation, protidation
55 -- insecticidas de organotiofosfato de triazol: isazofos, triazofos
insecticidas de organotiofosfato fenilo : azotoato, bromofos, bromofos-etilo, carbofenotion, clortiofos, cianofos, citioato,
dicapton, diclofention, etafos, famfur, fenclorfos, fenitrotion, fensulfotion, fention, fention-etilo, heterofos, jodfenfos,
mesulfenfos, paration, paration-metil, fenkapton, fosniclor, profenofos, protiofos, sulprofos, temefos, triclormetafos-3,
trifenofos
60 *insecticidas de fosfonato*: butonato, triclorfon
insecticidas de fosfonotioato: mecarfon
insecticidas de fenil etilfosfonotioato: fonofos, tricloronato
insecticidas de fenil fenilfosfonotioato: cianofenfos, EPN, leptofos
insecticidas fosforamida: crufomato, fenamifos, fostietan, mefosfolan, fosfolan, pirimetafos *insecticidas de*
65 *fosforamidotioato*.: acefato, isocarbofos, isofenfos, isofenfos-metilo, metamidofos, propetamfos
insecticidas de fosfordiamida.: dimefox, mazidox, mipafox, schradan

- insecticidas de oxadiazina: indoxacarb
 insecticidas de oxadiazolona: metoxadiazona
 insecticidas de ftalimida: dialifos, fosmet, tetrametrina
 insecticidas de pirazol: clorantraniliprol, ciantraniliprol, dimetilan, tebufenpirad, tolfenpirad *insecticidas de fenilpirazol:*
 5 acetoprol, etiprol, fipronil, piraclófos, pirafluprol, piriprol, vaniliprol
 insecticidas piretroides
 insecticidas de ésteres de piretroides: acrinatrina, aletrina (bioaletrina), barrtrina, bifentrina, bioetanometrina, ciclotrina,
 10 cicloprotrina, ciflutrina (beta-ciflutrina), cihalotrina, (gamma-cihalotrina, lambda- cihalotrina), cipermetrina (alfa-
 cipermetrina, beta- cipermetrina, teta- cipermetrina, zeta- cipermetrina), cifenotrina, deltametrina, dimeflutrina, dimetrina,
 empentrina, fenflutrina, fenpiritrina, fenpropatrina, fenvalerato (esfenvalerato), flucitrinato, fluvalinato (tau-fluvalinato),
 furetrina, imiprotrina, metoflutrina, permetrina (biopermetrina, transpermetrina), fenotrina, praletrina, proflutrina,
 piresmetrina, resmetrina (bioresmetrina, cismetrina), teflutrina, teralletrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina
 insecticidas de éter piretroides: etofenprox, flufenprox, halfenprox, protrifenbuto, silafluofen
 insecticidas de pirimidinamina: flufenerim, pirimidifeno
 15 insecticidas de pirrol: clorfenapir
 insecticidas de ácido tetrámico: espirotetramato
 insecticidas de ácido tetrónico: espiromesifen
 insecticidas de tiazol: clotianidin, tiametoxam
 insecticidas de tiazolidina: tazimcarb, tiacloprida
 20 insecticidas de tiourea: diafentiuron
 insecticidas de urea: flucofuron, sulcofuron, *ver además* inhibidores de la síntesis de quitina
 insecticidas no clasificados: closantel, naftenato de cobre, crotamitón, EXD, fenazaflor, fenoxacrim, hidrametilnon,
 isoprotiolano, malonoben, metaflumizona, nifluridida, plifenato, piridaben, piridalil, pirifluquinazon, rafoxanida, sulfoxaflor,
 triarateno, triazamato.
 25
- Los insecticidas anteriores, y los enlaces para una identificación y descripción adicionales de los insecticidas pueden encontrarse en http://www.alanwood.net/pesticides/class_insecticides.html, que se incorpora en la presente descripción en su totalidad.
- 30 Un herbicida particularmente preferido es el glifosato (ácido C₃H₈NO₅P, [(fosfonometil) amino] acético, CAS#1071-83-6). Otros herbicidas que pueden usarse en la invención incluyen:
- herbicidas de amida: alidoclor, amicarbazona, beflubutamida, benzadox, benzipram, bromobutida, cafenstrol, CDEA,
 35 ciprazol, dimetenamida (dimetenamida-P), difenamida, epronaz, etnipromid, fentrazamida, flucarbazona, flupoxam,
 fomesafen, halosafen, isocarbamida, isoxaben, napropamida, naptalam, petoxamida, propizamida, quinonamida,
 saflufenacilo, tebutam
herbicidas de anilida: cloranocriilo, cisanilida, clomeprop, cipromida, diflufenican, etobenzanid, fenasulam, flufenacet,
 flufenican, ipfencarbazona, mefenacet, mefluidida, metamifop, monalida, naproanilida, pentanoclor, picolinafen, propanil,
 sulfentrazona
 40 *herbicidas de arilalanina:* benzoilprop, flamprop (flamprop-M),
 herbicidas de cloroacetanilida: acetocloro, alacloro, butacloro, butenacloro, delacloro, dietalilo, dimetacloro, metazacloro,
 metolacloro (S-metolacloro), pretilacloro, propacloro, propisocloro, prinacloro, terbucloro, tenilclor, xilacloro
 herbicidas de sulfonanilida: benzofluor, cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, perfluidona,
 pirimisulfan, profluzol
 45 *herbicidas de sulfonamida:* asulam, carbasulam, fenasulam, orizalin, penoxsulam, piroxsulam, *ver además* herbicidas de
 sulfonilurea
herbicidas de tioamida: bencarbazona, clortiamida
 herbicidas antibióticos: bilanafos
 herbicidas de ácidos aromático:
 50 *herbicidas de ácido benzoico:* clorambeno, dicamba, 2,3,6-TBA, tricamba
 herbicidas de ácido pirimidiniloxibenzoico: bispiribac, piriminobac
 herbicidas de ácido pirimidiniltiobenzoico: piritiobac
herbicidas de ácido ftálico: clortal
herbicidas de ácido picolínico: aminopirialid, clopiralid, picloram
 55 *herbicidas de ácido quinolincarboxílico:* quinclorac, quinmerac
 herbicidas arsenicales: ácido cacodílico, CMA, DSMA, hexaflurato, MAA, MAMA, MSMA, arsenito de potasio, arsenito de
 sodio
 herbicidas de benzoilciclohexanodiona: mesotriona, sulcotriona, tefuriltriona, tembotriona
 herbicidas de alquilsulfonato benzofuranilo: benfuresato, etofumesato
 60 herbicidas de benzotiazol: benazolina, benztiazuron, fentiaprop, mefenacet, metabenztiazuron
 herbicidas de carbamato: asulam, carboxazol, clorprocarb, diclormato, fenasulam, karbutilato, terbucarb
 herbicidas de carbanilato: barban, BCPC, carbasulam, carbetamida, CEPC, clorbufam, clorprofam, CPPC, desmedifam,
 fenisofam, fenmedifam, fenmedifam-etil, profam, swep
 herbicidas de ciclohexeno oxima: aloxidim, butoxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim,
 65 tepraloxidim, tralkoxidim
 herbicidas de ciclopropilisoxazol: isoxaclortol, isoxaflutol

- herbicidas de dicarboximida: cinidon-etilo, flumezina, flumiclorac, flumioxazina, flumipropina, *ver además* herbicidas de uracilo
- herbicidas de dinitroanilina: benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloralina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina, trifluralina
- 5 herbicidas de dinitrofenol: dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofeno, medinoterb
- herbicidas de difenil éter: etoxifeno
- herbicidas de nitrofenil éter:* acifluorfen, aclonifen, bifenox, clometoxifen, clornitrofen, etnipromid, fluorodifen, fluoroglicofen, fluoronitrofen, fomesafen, furiloxifen, halosafen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxifluorfen
- herbicidas de ditiocarbamato: dazomet, metam
- 10 herbicidas alifáticos halogenados: alorac, cloropón, dalapon, flupropanato, hexacloroacetona, yodometano, bromuro de metilo, ácido monocloroacético, SMA, TCA
- herbicidas de imidazolinona: imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir
- herbicidas inorgánicos: sulfato de amonio, bórax, clorato de calcio, sulfato de cobre, sulfato ferroso, azida de potasio, cianato de potasio, azida de sodio, clorato de sodio, ácido sulfúrico
- 15 herbicidas de nitrilo: bromobonil, bromoxynil, cloroxinil, diclobenil, yodobonil, ioxinil, piraclonil
- herbicidas de organofosforados: amiprofos-metilo, anilofos, bensulida, bilanafos, butamifos, 2,4-DEP, DMPA, EBEP, fosamina, glufosinato (glufosinato-P), glifosato, piperofos herbicidas de oxadiazolona: dimefuron, metazol, oxadiargilo, oxadiazon
- herbicidas de oxazol: carboxazol, fenoxasulfona, isouron, isoxaben, isoxaclortol, isoxaflutol, monisouron, piroxasulfona, topramezona
- 20 herbicidas de fenoxi: bromofenoxim, clomeprop, 2,4-DEB, 2,4-DEP, difenopenten, disul, erbon, etnipromid, fenteracol, trifopsima
- herbicidas fenoxiacéticos:* 4-CPA, 2,4-D, 3,4-DA, MCPA, MCPA-tioetilo, 2,4,5-T
- herbicidas fenoxibutíricos:* 4-CPB, 2,4-DB, 3,4-DB, MCPB, 2,4,5-TB
- 25 *herbicidas fenoxipropiónicos:* cloprop, 4-CPP, diclorprop (diclorprop-P), 3,4-DP, fenoprop, mecoprop, (mecoprop-P)
- herbicidas ariloxifenoxipropiónicos: clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, (fenoxaprop-P), fentiafop, fluazifop, (fluazifop-P), haloxifop, (haloxifop-P), isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, (quizalofop-P), trifop
- herbicidas de fenilendiamina: dinitramina, prodiamina
- 30 herbicidas de pirazol: azimsulfuron, difenzoquat, halosulfuron, metazacloro, metazosulfuron, pirazosulfuron, piroxasulfona
- herbicidas de benzoilpirazol:* benzofenap, pirarasulfotol, pirazolinato, pirazoxifeno, topramezona
- herbicidas de fenilpirazol:* fluazolato, nipiraclofeno, pinoxaden, piraflufeno
- herbicidas de piridazina: credazina, piridafol, piridato
- herbicidas de piridazinona: brompirazon, cloridazon, dimidazon, flufenpir, metflurazon, norflurazon, oxapirazon, pidanon
- 35 herbicidas de piridina: aminopirald, clodinato, clopiralid, diflufenican, ditiopir, flufenican, fluroxipir, haloxidina, picloram, picolinafen, piriclor, piroxsulam, tiazopir, triclopir
- herbicidas de pirimidinediamina: iprimidam, tioclorim
- herbicidas de amonio cuaternario: ciperquat, dietamquat, difenzoquat, diquat, morfamquat, paraquat
- herbicidas de tiocarbamato: butilato, cicloato, di-alato, EPTC, esprocarb, etiolato, isopolinato, metiobencarb, molinato, orbencarb, pebulato, prosulfocarb, piributicarb, sulfalato, tiobencarb, tiocarbazil, tri-alato, vernolato
- 40 herbicidas de tiocarbonato: dimexano, EXD, proxan
- herbicidas de tiourea: metiuron
- herbicidas de triazina: dipropetrin, indaziflam, triaziflam, trihidroxitriazina
- herbicidas de clorotriazina:* atrazina, clorzina, cianazina, ciprazina, eglinazina, ipazina, mesoprazina, prociatzina, proglinazina, propazina, sebutilazina, simazina, terbutilazina, trietazina
- 45 *herbicidas de metoxitriazina:* atraton, metometon, prometon, secbumeton, simeton, terbumeton
- herbicidas de metiltiotriazina:* ametrin, aziprotrina, cianatrin, desmetrin, dimetametrin, metoprotrina, prometrin, simetrin, terbutrin
- herbicidas de triazinona: ametrindiona, amibuzina, hexazinona, isometiozin, metamitron, metribuzin
- 50 herbicidas de triazol: amitrol, cafenstrol, epronaz, flupoxam
- herbicidas de triazolona: amicarbazona, bencarbazona, carfentrazona, flucarbazona, ipfencarbazona, propoxicarbazona, sulfentrazona, tiencarbazona
- herbicidas de triazolopirimidina: cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam, piroxsulam
- herbicidas de uracilo: benzfendizona, bromacilo, butafenacilo, flupropacilo, isocilo, lenacilo, saflufenacilo, terbacilo
- 55 herbicidas de urea: benztiaturon, cumiluron, cicluron, dicloroalurea, diflufenzopir, isonoruron, isouron, metabenztiaturon, monisouron, noruron
- herbicidas de fenilurea:* anisuron, buturon, clorbromuron, cloreturon, clorotoluron, cloroxuron, daimuron, difenoxuron, dimefuron, diuron, fenuron, fluometuron, fluotiuron, isoproturon, linuron, metiuron, metildimron, metobenzuron, metobromuron, metoxuron, monolinuron, monuron, neburon, parafluron, fenobenzuron, siduron, tetrafluron, tidiazuron
- 60 *herbicidas de sulfonilurea:*
- herbicidas de pirimidinilsulfonilurea: amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron, clorimuron, ciclosulfamuron, etoxisulfuron, flazasulfuron, flucetosulfuron, flupirsulfuron, foramsulfuron, halosulfuron, imazosulfuron, mesosulfuron, metazosulfuron, nicosulfuron, ortosulfamuron, oxasulfuron, primisulfuron, propirisulfuron, pirazosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron, sulfosulfuron, trifloxisulfuron
- 65 herbicidas de triazinilsulfonilurea: clorsulfuron, cinosulfuron, etametsulfuron, iodosulfuron, metsulfuron, prosulfuron, tifensulfuron, triasulfuron, tribenuron, triflusulfuron, tritosulfuron

herbicidas de tiadiazolilurea: butiuron, etidimuron, tebutiuron, tiazafurón, tiazuron

herbicidas no clasificados: acroleína, alcohol alílico, aminociclopiraclor, azafenidina, bentazona, benzobencilon, biclopirona, butidazol, cianamida de calcio, cambendiclor, clorfenac, clorfenprop, clorflurazol, clorflurenol, cinrnetilil, clomazona, CPMF, cresol, cianamida, orto-diclorobenceno, dimepiperato, endotal, fluoromidina, fluridona, flurocloridona, flurtamona, flutiacet, indanofan, metil isotiocianato, OCH, oxaziclomefona, pentaclorofenol, pentoxazona, acetato de fenilmercurio, prosulfalin, piribenzoxim, piriftalid, quinoclamina, rodetanil, sulglicapin, tiazimin, tridifane, trimeturon, tripropindan, tritac.

Los herbicidas anteriores, y los enlaces para una identificación y descripción adicionales de los herbicidas pueden encontrarse en [http://www.alanwood.net/pesticides/class herbicides.html](http://www.alanwood.net/pesticides/class%20herbicides.html), que se incorpora en la presente descripción en su totalidad.

Los siguientes son los insecticidas más preferidos para usar en la invención: botánico, carbamato, diamida, fumigante, reguladores del crecimiento de insectos, nicotinoide, organoclorado, organofosforado, ftalimida, pirazol, piretroide, éster piretroide, éter piretroide, pirimidinamina, pirrol, tiazol, tiazolidina, y tiourea.

Los siguientes son los herbicidas más preferidos para usar en la invención: amida, ácido aromático, benzotiazol, carbamato, carbanilato, ciclohexeno oxima, dicarboximida, dinitroanilina, dinitrofenol, difenil éter, imidazolinona, organofosforado, oxadiazolona, oxazol, fenoxi, fenilenediamina, pirazol, piridina, piridazinona, amonio cuaternario, tiocarbamato, tiocarbonato, tiourea, triazina, triazinona, triazol, triazolona, triazolopirimidina, urea, y no clasificados.

Los siguientes son los fungicidas más preferidos para usar en la invención: Ditiocarbamatos, Nitrial, Bencimidazoles, Dicarboximidias, Inhibidores de Esteroles (SI)/Inhibidores de Desmetilasa (DMI), Carboxamidias/Anilidas, Estrobilurinas, Fenilpirrol, Fenilamida, Hidrocarburo Aromático, Polioxin, Piridinamina, Cianoimidazol, Carbamato, y Fosfonato.

Ejemplo 8 - Evaluación de la Sal Parcial de Tetrapolímero como Adyuvante de Pesticida

En esta prueba, la efectividad de la sal parcial de amonio/sodio B del tetrapolímero previamente descrita como un adyuvante de glifosato se comparó con una mezcla acuosa que contenía 40 % en peso de una sal parcial de amonio del polímero maleico-itacónico, que tiene cantidades equimolares de porciones maleico e itacónico, y un pH de aproximadamente 2 (denominado en la presente descripción como "sal parcial de amonio MI").

Los tratamientos de dispersión de prueba de glifosato se prepararon de la siguiente manera, mediante el uso de 50 mL de dispersión de glifosato en cada tratamiento:

Tratamiento con glifosato A solo

Tratamiento B-glifosato + MSO 1,0 % (v/v)

Tratamiento C-glifosato + sal parcial de amonio MI 0,50 % (v/v) + MSO 1,0 % (v/v)

Tratamiento D-glifosato + sal del tetrapolímero B 0,50 % (v/v) + MSO 1,0 % (v/v)

Tratamiento con E-glifosato + CS 0,50 % (v/v)

Tratamiento F-glifosato + sal parcial de amonio MI 0,50 % (v/v) + CS 0,50 % (v/v)

Tratamiento G-glifosato + sal de tetrapolímero B 0,50 % (v/v) + CS 0,50 % (v/v)

Tratamiento H-glifosato + sal de tetrapolímero B 0,50 % (v/v)

El glifosato usado en todas las formulaciones fue un glifosato de isopropilamina vendido bajo la designación "Glyphosate Star Gold", y se preparó como una dispersión acuosa en un tubo de 50 mL, mediante el uso de la concentración comercial convencional, específicamente 946 mL (32 oz) de glifosato por 0,41 ha (acre). Los otros ingredientes se mezclaron con el glifosato para completar los tratamientos. Los materiales añadidos fueron sal parcial de amonio MI, tensioactivo de aceite de semilla metilado (MSO), y ChemSurf 90 (CS). El último producto es un tensioactivo acuoso disponible comercialmente que contiene 90 % de éter de alquilarilpolioxicano, isopropanol y ácidos grasos libres, y es fabricado por Chemorse, Ltd. de Des Moines, IA.

Veinticuatro macetas de suelo de 17,14 cm (6,75 pulgadas) se sembraron con vainas pregerminadas que contienen dos plantas de cáñamo (*Amaranthus rudis*) conocidas por su resistencia a los herbicidas de glifosato. Se permitió que las plantas alcanzaran entre 10 y 15 cm de altura, después de lo cual se rociaron con los Tratamientos anteriores mediante el uso de un rociador de boquilla cónica presurizada con CO₂ de mano calibrado para suministrar 0,230 mL de Tratamiento a cada maceta, lo que equivale a 37,85 litros (10 galones) de la mezcla del tanque rociada sobre 0,41 ha (un acre).

Se usó una escala numérica basada en observaciones de plantas vivas para medir la efectividad de cada Tratamiento, con 0,0 sin efecto y 5,0 completamente efectivo. Se realizaron tres réplicas de observaciones el día 6 y el día 12 después del rociado, con las medias acumulativas de todas las réplicas que representan la efectividad del Tratamiento correspondiente. Los resultados de esta serie de pruebas se exponen en las Tablas 3 y 4 más abajo.

Ejemplo 8, Tabla 1 - Observaciones del día 6

Identificación del grupo	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Media
Tratamiento A	3,0	4,0	0,0	2,3
Tratamiento B	5,0	4,0	0,5	3,2
Tratamiento C	3,0	3,0	0,5	2,2
Tratamiento D	4,0	4,0	4,0	4,0
Tratamiento E	5,0	3,0	3,0	3,7
Tratamiento F	4,5	5,0	5,0	4,8
Tratamiento G	5,0	1,0	3,0	3,0
Tratamiento H	5,0	4,0	2,5	3,8

Ejemplo 8, Tabla 2 - Observaciones del día 12

Identificación del grupo	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Media
Tratamiento A	3,0	3,5	0	2,2
Tratamiento B	5,0	5,0	0,5	3,5
Tratamiento C	5,0	2,5	0	2,5
Tratamiento D	3,5	3,0	5,0	3,8
Tratamiento E	5,0	3,0	5,0	4,3
Tratamiento F	5,0	5,0	5,0	5,0
Tratamiento G	5,0	2,5	3,0	3,5
Tratamiento H	5,0	5,0	2,5	4,2

Como se ilustra en los datos anteriores, los productos de tetrapolímero de la invención proporcionaron un aumento de la actividad adyuvante en casi todos los casos, en comparación con las pruebas de sal parcial de amonio MI y sin polímero. Este resultado fue especialmente evidente con los Tratamientos D y F, donde las observaciones que comenzaron en el Día 1 presentaron diferencias fácilmente discernibles entre los Tratamientos con y sin el aditivo de tetrapolímero.

Ejemplo 9 - Tetrapolímeros de Clase I como Adyuvantes de Herbicidas

Ensayo de Glufosinato

En esta serie de pruebas, el herbicida de glufosinato Liberty disponible comercialmente, obtenido de Bayer CropScience, se complementó con un polímero de sal parcial de amonio y sodio T5 (pH 2,5) a dos proporciones diferentes.

Primero se hicieron las mezclas de los tanques mediante la mezcla de 37,85 litros (10 galones) de agua desionizada y herbicida Liberty a una proporción igual a 858 mL por 0,41 ha (29 onzas por acre). Después se añadió el polímero a una proporción de 0,50 % v/v o 1 % v/v inmediatamente antes de la aplicación mediante rociado.

Las mezclas de herbicidas líquidos se dirigieron a cáñamo (*Amaranthus rudis*) de 30,48 cm (12 pulgadas) de altura que tiene una resistencia conocida a los herbicidas de glifosato y triazina. Todos los tratamientos se aplicaron a 37,85 1/0,41 ha (10 gal/acre) mediante el uso de una boquilla teejet 8002 EVS en un Rociador DeVries Research, a una proporción de 858 mL por 0,41 ha (29 onza fluida por acre) de herbicida Liberty. Después de 15 días, se midió el porcentaje en peso de biomasa restante para cada planta. El control (sin polímero) exhibió un 45 % de biomasa restante, mientras que el tetrapolímero de prueba al 0,5 % dio 20 % de biomasa restante, y el tetrapolímero de prueba al 1% dio 10 % de biomasa restante.

Ensayo Dicamba

En esta serie de pruebas, el herbicida Clarity Dicamba disponible comercialmente obtenido de BASF Corporation se complementó con una sal parcial de sodio del polímero T5 (pH 8,0) a dos proporciones diferentes.

Primero se hicieron las mezclas en los tanque mediante la mezcla de 37,85 litros (10 galones) de agua desionizada y herbicida Clarity a una proporción igual a 473 mL por 0,41 ha (16 onzas por acre). Después se añadió el polímero a una proporción de 0,50 % v/v o 1 % v/v inmediatamente antes de la aplicación mediante rociado.

Las mezclas de herbicidas líquidos se dirigieron a Marestail (*Conyza canadensis*) en la etapa de floración completa que tiene resistencia conocida a los herbicidas de glifosato. Todos los tratamientos se aplicaron a 37,85 1/0,41 ha (10 gal/acre) mediante el uso de una boquilla teejet 8002 EVS en un Rociador DeVries Research, a una proporción de 473 mL por 0,41

ha (16 onza fluida por acre) de herbicida Clarity. Después de 7 días, se midió el porcentaje en peso de biomasa restante para cada planta. El control (sin polímero) exhibió 65 % de biomasa restante, mientras que el tetrapolímero de prueba al 0,5 % dio 45 % de biomasa restante, y el tetrapolímero de prueba al 1% dio 50 % de biomasa restante. Después de 14 días, el control tenía un 20 % de biomasa restante, el tetrapolímero de prueba al 0,5 % dio 5 % de biomasa restante, y el tetrapolímero de prueba al 1% dio 15 % de biomasa restante.

Ensayo 2,4-D

En esta serie de pruebas, la sal herbicida 2,4-D dietilamina disponible comercialmente se complementó con una sal parcial de sodio y amonio del polímero T5 (pH 2,5) a dos proporciones diferentes.

Primero se hicieron las mezclas en los tanques mediante la mezcla de 37,85 litros (10 galones) de agua desionizada y herbicida 2,4-D a una proporción igual a 946 mL (32 onzas) por 0,41 ha (acre). Después se añadió el polímero a una proporción de 0,50 % v/v o 1 % v/v inmediatamente antes de la aplicación mediante rociado.

Las mezclas de herbicidas líquidos se dirigieron a Maretail (*Coryza canadensis*) en la etapa de floración completa que tiene resistencia conocida a los herbicidas de glifosato. Todos los tratamientos se aplicaron a 37,85 1/0,41 ha (10 gal/acre) mediante el uso de una boquilla teejet 8002 EVS en un Rociador DeVries Research, a una proporción de 946 mL por 0,41 ha (32 onza fluida por acre) de herbicida. Después de 7 días, se midió el porcentaje en peso de biomasa restante para cada planta. El control (sin polímero) exhibió un 70 % de biomasa restante, mientras que el tetrapolímero de prueba al 0,5 % dio 60 % de biomasa restante, y el tetrapolímero de prueba al 1 % dio 65 % de biomasa restante. Después de 14 días, el control tenía un 25% de biomasa restante, el tetrapolímero de prueba al 0,5% dio 10 % de biomasa restante, y el tetrapolímero de prueba al 1% dio 15 % de biomasa restante.

10. Nitrificación/Ureasa/Inhibición de la Fijación de Fosfato

Además se encontró que los polímeros de Clase I de la invención sirven como inhibidores útiles para los procesos de nitrificación dentro del suelo, y además inhiben la fijación de fosfato y las actividades de ureasa en este. De esta manera, se logran mayores rendimientos de los cultivos debido al hecho de que los fertilizantes de origen natural y los suplementados con fuentes de nitrógeno y fosfatos se usan más eficientemente por las plantas. Los polímeros de la invención pueden aplicarse directamente al suelo en dispersión acuosa o en forma sólida y en cantidades eficaces para controlar la nitrificación, la actividad de ureasa, y la fijación de fosfato; más comúnmente, sin embargo, los polímeros se usan junto con fertilizante amoniacal sólido (por ejemplo, urea), o con fertilizantes líquidos (por ejemplo, fertilizantes gaseosos o UAN líquido) que contienen nitrógeno amoniacal.

Como se usa en la presente descripción, "nitrógeno amoniacal" es un término amplio que abarca composiciones fertilizantes que contienen nitrógeno amoniacal (NH₄), así como también composiciones fertilizantes y otros compuestos que son precursores del nitrógeno amoniacal o que causan que se genere nitrógeno amoniacal cuando los fertilizantes o compuestos se someten a diversas reacciones tales como la hidrólisis. Para dar solo un ejemplo, los polímeros de la invención pueden aplicarse o mezclarse con urea u otros fertilizantes que contienen nitrógeno que no tienen nitrógeno amoniacal como tal. No obstante, tales fertilizantes sufrirán reacciones en el suelo para generar nitrógeno amoniacal *in situ*. Por lo tanto, en este ejemplo se consideraría que la urea u otros fertilizantes que contienen precursores de nitrógeno contienen nitrógeno amoniacal.

Cuando los polímeros de Clase I se usan en forma de dispersiones acuosas en contacto íntimo o dispersos en fertilizantes de nitrógeno amoniacal, la mezcla de polímero/fertilizante se aplica, típicamente, al suelo adyacente a las plantas de crecimiento o se aplica previamente a los suelos sujetos a nitrificación. Las mezclas acuosas de polímeros se usan, típicamente, con fertilizantes líquidos y secos a niveles relativamente bajos de hasta aproximadamente 2 % en volumen (por ejemplo, 0,01-2 % en volumen) en base al volumen total del material fertilizante líquido tomado como 100 % en volumen. En tales usos, también se prefiere que los niveles de pH sean hasta aproximadamente 3, con mayor preferencia hasta aproximadamente 2, y con la máxima preferencia hasta aproximadamente 1. Además, tales dispersiones acuosas contienen ventajosamente de aproximadamente 10-85 % en peso de sólidos, con mayor preferencia de aproximadamente 30-65 % en peso de sólidos, y con la máxima preferencia aproximadamente 40 % en peso de sólidos.

En la preparación de los materiales fertilizantes líquidos/polímero, los materiales fertilizantes que contienen nitrógeno amoniacal se suspenden en agua y las mezclas acuosas del polímero se añaden a este con la mezcla. No se requieren condiciones particulares de régimen de mezcla o temperatura. Sorprendentemente, se encontró que estos materiales fertilizantes líquidos son bastante estables y resisten la sedimentación o la precipitación de sólidos durante períodos prolongados de almacenamiento de al menos aproximadamente dos semanas.

En el caso de los fertilizantes sólidos amoniacales, los polímeros se aplican directamente al fertilizante, típicamente, a un nivel de aproximadamente 0,01-10 % en peso, con mayor preferencia de aproximadamente 0,05-2 % en peso, en base al peso total del polímero/producto fertilizante tomado como 100 % en peso. Normalmente, las dispersiones acuosas del polímero se rocían sobre los fertilizantes sólidos y se dejan secar, de manera que el residuo polimérico seco permanezca en las superficies de los fertilizantes.

Ejemplo 10 - Evaluación de Sal Parcial de Tetrapolímero como Inhibidor de Ureasa - Método 1

Los estudios demostraron que los fertilizantes que contienen urea pueden perder hasta un 30 % o más de su N si no se incorporan al suelo en 72 horas mediante la labranza o la lluvia. La volatilización ocurre cuando la urea se hidroliza, es decir, reacciona con la humedad del suelo y se descompone. La enzima ureasa, que es producida por microorganismos del suelo, facilita la volatilización. Por lo tanto, las mejores prácticas de manejo dictaminan que la ureasa se inhiba en la medida de lo posible.

En esta prueba, se determinó la eficacia de los tetrapolímeros de la invención en la inhibición de la ureasa, en comparación con las sales parciales maleico-itacónicas de la técnica anterior. En la prueba, se cargaron frascos Erlenmeyer de 50 mL con 25 mL de la dispersión de solución madre de urea al 1,0 % (p/p) y dos niveles de la sal del tetrapolímero B, específicamente 0,033 % (v/v) (8,25 µL) y 0,066 % (v/v) (16,5 µL). Además, se prepararon frascos comparativos que contenían las mismas cantidades de la dispersión de urea, pero con una dispersión acuosa al 40 % de sólidos de una sal parcial de calcio de un polímero maleico-itacónico que contiene cantidades equimolares de porciones maleicas e itacónicas, y que tiene un pH de aproximadamente 2,25-2,75, nominalmente 2,5 (denominado en la presente descripción como "M-I Ca 2,5") y una dispersión acuosa al 40 % de sólidos de una sal parcial de calcio de un polímero maleico-itacónico que contiene cantidades equimolares de porciones maleicas e itacónicas, y que tiene un pH de aproximadamente 1-2, nominalmente 1,5 (denominado en la presente descripción "M-I Ca 1,5"). Además, se prepararon frascos de control que no contenían polímero de inhibición de ureasa.

Se usó un medidor de pH y un electrodo para registrar los niveles iniciales de pH, después de lo cual a cada frasco se añadió un 1,0 % adicional (v/v) de la dispersión de enzima ureasa. Se tomaron las mediciones de pH a intervalos programados para rastrear la descomposición de la urea en los frascos. A medida que la urea se descompone, se generan iones de amoníaco, lo que provoca un aumento posterior en el pH de las dispersiones. Mediante la observación de la velocidad del aumento del pH, puede medirse la efectividad de la inhibición de la ureasa.

Ejemplo 10, Tabla 1 - Ensayo 1: Inhibición de la Ureasa con Inhibidor al 0,033 %

Sal polimérica	Sal B	MI Ca 2,5	MI Ca 1,5	Control
pH inicial	4,122	4,084	3,088	7,000
pH a los 30 segundos	8,400	4,818	3,362	9,295 (inmediato)
pH a los 120 segundos	9,105	8,389	3,753	
pH a los 600 segundos	x	x	6,484	
Incremento (600s)	4,983	4,305	3,396	

Ejemplo 10, Tabla 2 - Ensayo 1: Inhibición de la ureasa con inhibidor al 0,066 %

Sal polimérica	Sal B	MI Ca 2,5	MI Ca 1,5	Control
pH inicial	3,943	3,908	3,496	7,000
pH a los 30 segundos	4,087	4,055	3,559	9,295 (inmediato)
pH a los 120 segundos	4,601	4,345	3,801	
pH a los 600 segundos	9,305	6,504	4,636	
Incremento (600s)	5,362	2,596	1,14	

Como se ilustra, los frascos de control sin ningún inhibidor polimérico de ureasa exhibieron un pico de pH inmediato. Sin embargo, las sales del tetrapolímero de la invención dieron resultados funcionales de inhibición de la ureasa en comparación con los productos MI Ca 2,5 y MI Ca 1,5 de la técnica anterior, particularmente a la mayor proporción de uso de la Tabla 6.

Ejemplo 11 - Evaluación de sal parcial del tetrapolímero como inhibidor de ureasa - Método 2

En esta prueba, se determinaron las propiedades de inhibición de la ureasa de los tetrapolímeros de la invención en comparación con los productos MI Ca 2,5 y MI Ca 1,5 de la técnica anterior, mediante el uso de una técnica diferente. En particular, se cargaron nueve frascos Erlenmeyer de 50 mL con 25 mL cada uno de agua desionizada, para dar tres conjuntos de frascos A, B y C, cada conjunto contiene tres frascos. Acto seguido, se añadieron individualmente 0,033 % (v/v) de MI Ca 2,5, MI Ca 1,5 y sal B de los polímeros a los tres frascos de cada conjunto. Después de estabilizar los niveles de pH de los frascos que contenían agua y polímero, se añadió la dispersión de ureasa al 1 % (v/v) a cada uno de los nueve frascos, y los frascos individuales que contenían agua/polímero/ureasa se dejaron incubar durante tres períodos de tiempo diferentes, específicamente, 1 (conjunto A), 3 (conjunto B) y 10 (conjunto C) minutos. Los niveles de pH se tomaron en este punto, seguido de la adición de 0,5 mL de la dispersión de urea-agua al 50 % (p/p) a cada frasco para obtener un total de 1 % (p/p) de urea en cada frasco de la dispersión. Las mediciones de pH se observaron a intervalos de tiempo de 30 segundos, 120 segundos, y 600 segundos. A medida que la urea se descompuso en cada frasco, se liberó amoníaco, lo que provocó un aumento del pH en las dispersiones. Al observar la velocidad de aumento del pH, se midió la efectividad de la inhibición de la ureasa; esta velocidad se ve afectada directamente por la cantidad de tiempo de

incubación entre los tres conjuntos.

Ejemplo 11, Tabla 1 - Incubación de un Minuto de Polímero/Ureasa - Conjunto A

Polímero	Sal B	MI Ca 2,5	MI Ca 1,5
pH inicial, H ₂ O y polímero	3,974	3,856	3,588
H ₂ O, Polímero y Ureasa después de un minuto	3,895	3,789	3,523
30s después de añadir la dispersión de urea	4,194	4,003	3,695
120 segundos	4,510	4,353	3,763
600 segundos	7,934	8,907	6,176

Ejemplo 11, Tabla 2 - Incubación de tres Minutos de Polímero/Ureasa - Conjunto B

Polímero	Sal B	MI Ca 2,5	MI Ca 1,5
pH inicial, H ₂ O y polímero	3,925	3,951	3,619
H ₂ O, Polímero y Ureasa después de un minuto	4,025	3,845	3,559
30s después de añadir la dispersión de urea	4,025	3,975	3,690
120 segundos	4,260	4,043	3,761
600 segundos	4,765	7,663	3,934

Ejemplo 11, Tabla 3 - Incubación de Diez Minutos de Polímero/Ureasa - Conjunto C

Polímero	Sal B	MI Ca 2,5	MI Ca 1,5
pH inicial, H ₂ O y polímero	3,987	3,832	
H ₂ O, Polímero y Ureasa después de un minuto	3,908	3,756	
30s después de añadir la dispersión de urea	4,049	3,848	
120 segundos	4,081	3,879	
600 segundos	4,140	3,951	

Ejemplo 12 - Polímero de Clase I como Inhibidor de la Enzima Ureasa

En una primera serie de pruebas, se combinaron alícuotas de 25 mL de solución madre de urea al 1 % (p/p) en frascos Erlenmeyer de 50 mL con cuatro formulaciones de prueba diferentes a niveles iguales de 0,666 % (v/v). Se usó un medidor de pH y un electrodo para registrar los niveles iniciales de pH, y después a cada frasco se añadió una solución de ureasa al 1,0 % (v/v). Las mediciones de pH a lo largo del tiempo (a 30 segundos, 120 segundos, y 600 segundos) se observaron como una medida de la descomposición de la urea, lo que generó amoníaco y consecuentemente causó un aumento en los niveles de pH. Las velocidades de aumento del pH fueron una medida de la efectividad de la inhibición de la ureasa. Se llevaron a cabo dos repeticiones A y B para cada formulación de prueba.

Las formulaciones de prueba fueron:

- No. 1 - sin polímero, ácido bórico 4 % p/p, ácido láctico 30 % p/p, agua de equilibrio, con tinte agregado.
- No. 2 - Polímero T5 como una sal parcial de sodio/calcio mixta en agua, pH aproximadamente 1.
- No. 3 - polímero T5 como una sal parcial de calcio/sodio mixta 34 % p/p, ácido bórico 4 % p/p, alcohol polivinílico de bajo peso molecular 1,5 % p/p, ácido láctico 22 % p/p, sin colorante, el resto es agua, pH de aproximadamente 1.
- No. 4 - Polímero T5 como una sal parcial de sodio/calcio mixta en agua, pH aproximadamente 1, con ácido bórico 4,3 % p/p y ácido láctico 32 % p/p.

Los resultados de esta primera serie de pruebas se exponen más abajo.

Ejemplo 12, Tabla 1

Formulación de Prueba	Réplica	pH inicial	pH a los 30s	pH a los 120s	pH a los 600s
1	A	3,31	4,40	8,99	9,08
1	B	3,37	4,04	8,99	9,14
2	A	3,43	3,30	3,37	3,64
2	B	3,36	3,27	3,33	3,73
3	A	3,09	3,03	3,08	3,21
3	B	3,25	3,18	3,22	3,23
4	A	3,16	3,12	3,10	3,10
4	B	3,21	3,20	3,21	3,44

5 Como se ilustra en los datos anteriores, las formulaciones de prueba que contienen los tetrapolímeros de Clase I sin ácido bórico proporcionaron una desactivación sostenida de la enzima ureasa. Pruebas adicionales confirmaron que los tetrapolímeros de Clase I inhiben la ureasa completamente durante 10 minutos.

10 En una segunda serie de pruebas, las mismas formulaciones núms. 1-4 se evaluaron bajo un procedimiento diferente. Específicamente, se combinaron 24,5 mL de agua con las formulaciones de prueba en frascos Erlenmeyer de 50 mL para obtener un nivel de formulación de prueba de 0,033 % v/v. Inmediatamente después, se añadió enzima ureasa a cada frasco a una proporción de 1,0 % v/v, y se dejó incubar durante 60 segundos o 300 segundos. Una vez que se completaron las incubaciones, se tomaron medidas de pH iniciales y a cada frasco se añadieron 0,5 mL de solución de urea al 50 % p/p para llevar las soluciones totales al 1 % p/p de urea y agua. Posteriormente, se tomaron mediciones de pH a 60 segundos/300 segundos, 90 segundos/330 segundos, 180 segundos/400 segundos y 600 segundos/900 segundos. Además, se midieron las concentraciones de amoníaco en el aire ambiente de los respectivos frascos después de 4 horas como otro indicador de inhibición de la ureasa. Los resultados de esta prueba se exponen más abajo.

Ejemplo 12, Tabla 2

Formulación de Prueba	Período de incubación/pH inicial	Tiempo de espera/pH	Tiempo de espera/pH	Tiempo de espera/pH	NH3/4 horas
1	60s/3,93	90s/8,99	180s/9,25	660s/9,29	290 ppm
1	300s/4,05	330s/9,04	420s/9,14	900s/9,22	220 ppm
2	60s/4,72	90s/6,26	180s/7,67	660s/8,95	9 ppm
2	300s/4,34	330s/6,71	420s/8,11	900s/8,84	9 ppm
3	60s/3,97	90s/5,74	180s/8,40	660s/9,09	20 ppm
3	300s/4,14	330s/5,90	420s/6,36	900s/7,08	9 ppm
4	60s/3,85	90s/4,94	180s/7,97	660s/9,06	24 ppm
4	300s/3,88	330s/5,28	420s/6,94	900s/8,50	9 ppm

35 Ejemplo 13 - Tetrapolímeros de Clase I como Inhibidores de la Fijación de Fósforo

El fertilizante de fósforo puede atascarse o fijarse con cationes antagonistas en los suelos, lo que resulta en que el 75-95 % del fósforo aplicado no esté disponible para la absorción de la planta. Se encontró que los polímeros de Clase I de la invención son capaces de reducir tal fijación de fósforo mediante el secuestro de cationes antagonistas en los microambientes de fertilizantes de fósforo.

45 En una prueba de campo, se aplicaron dos proporciones de fósforo como fosfato de diamonio (DAP) como fertilizante previo a la siembra, a un campo de algodón, específicamente, 29,48 kg (65 lb) de DAP por 0,41 ha (acre) y 58,97 kg (130 lb) de DAP por 0,41 ha (acre). Las pruebas fueron dos repeticiones, cada una de un control no fertilizado, un control solo de DAP, y DAP mezclado con 0,25 % p/p de una formulación de polímero de Clase I. La formulación incluyó una sal parcial de zinc/sodio del polímero T5 40 % p/p, zinc 5 % p/p, y el resto del agua, pH aproximadamente 3.

50 Se tomaron pruebas de tejido antes de la primera floración de cada parcela, y se midió el porcentaje de fósforo en el tejido vegetal. Después de la cosecha, se midieron los rendimientos de algodón. Los resultados de la prueba de fósforo tisular se exponen más abajo en la Tabla 1, mientras que las pruebas de rendimiento se dan en la Tabla 2.

Ejemplo 13, Tabla 1

Tratamiento	% en peso de Fósforo en el Tejido
control no fertilizado	0,21
29,48 kg (65 lb) DAP	0,41
29,48 kg (65 lb) DAP con polímero	0,5
control no fertilizado	0,21
58,97 kg (130 lb) DAP	0,41
58,97kg (130 lb) DAP con polímero	0,51

Ejemplo 13, Tabla 2

Tratamiento	Rendimiento de algodón kg/0,41 ha
control no fertilizado	176,9 (390)
29,48 kg (65 lb) DAP	322,9 (712)
29,48 kg (65 lb) DAP con polímero	406,4 (896)
control no fertilizado	176,9 (390)
58,97 kg (130 lb) DAP	354,3 (781)
58,97 kg (130 lb) DAP con polímero	408,2 (900)

15 Estos resultados confirman que el uso del tetrapolímero de Clase I con zinc produjo un aumento significativo en los niveles de fósforo en los tejidos y en los rendimientos.

20 Los Ejemplos 5-13 anteriores ilustran los usos específicos de los polímeros novedosos de Clase I de la invención en diversos contextos. Debe entenderse, sin embargo, que estos ejemplos se proporcionan solo a modo de ilustración, y nada en ellos debe considerarse una limitación sobre el alcance general de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero aniónico que es al menos un tetrapolímero que comprende al menos cuatro unidades de repetición diferentes distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, dichas al menos cuatro unidades de repetición incluyen al menos una de cada una de las unidades de repetición de tipo B, tipo C, y tipo G, dichas unidades de repetición de tipo B seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición derivadas de monómeros sustituidos y no sustituidos de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, mezclas de los anteriores y cualquiera de los isómeros, ésteres, cloruros de ácido, y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades de repetición de tipo B pueden sustituirse con uno o más grupos alquilo de C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de estos, dichas unidades de repetición de tipo C seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición derivadas de monómeros sustituidos o no sustituidos de ácido itacónico, anhídrido itacónico, y cualquiera de los isómeros, ésteres, y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades de repetición de tipo C pueden sustituirse con uno o más grupos alquilo de C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de estas, dichas unidades de repetición de tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición derivadas de monómeros sulfonados sustituidos o no sustituidos que poseen al menos un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo sulfonato y que están sustancialmente libres de anillos aromáticos y grupos amida y cualquiera de los isómeros, y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades de repetición de tipo G pueden sustituirse con uno o más grupos alquilo de C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales de las unidades de repetición de tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de estos, al menos aproximadamente 90 por ciento en moles de las unidades de repetición en el mismo se seleccionan del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, C, y G, y mezclas de estos, dichas unidades de repetición se ubican aleatoriamente a lo largo del polímero, dicho polímero que contiene no más de 10 por ciento en moles de cualquiera de (i) unidades de repetición de olefina no carboxilato, (ii) unidades de repetición de éter, y (iii) unidades de repetición monocarboxílicas no sulfonadas.
2. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, en donde al menos aproximadamente el 96 por ciento en moles de las unidades de repetición en el mismo se seleccionan del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, C, y G, y mezclas de estas.
3. El polímero de conformidad con la reivindicación 2, en donde las unidades de repetición consisten esencialmente en unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, C, y G, y mezclas de estas.
4. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, dicho polímero tiene una unidad de repetición de tipo B, una unidad de repetición de tipo C y dos unidades de repetición de tipo G diferentes.
5. El polímero de conformidad con la reivindicación 4, dicho polímero es un tetrapolímero, dicha unidad de repetición de tipo B se deriva del ácido maleico, dicha unidad de repetición de tipo C se deriva del ácido itacónico, y dos unidades de repetición de tipo G se derivan, respectivamente, del ácido metalilsulfónico y el ácido alilsulfónico.
6. El polímero de conformidad con la reivindicación 5, dicha unidad de repetición de tipo B está presente a un nivel de 35-55 por ciento en moles, dicha unidad de repetición de tipo C está presente a un nivel de 20-55 por ciento en moles, dicha unidad de repetición de tipo G derivada del ácido metalilsulfónico está presente en un nivel de 1-25 por ciento en moles, y dicha unidad de repetición de tipo G derivada del ácido alilsulfónico está presente en un nivel de 1-25 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades de repetición en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.
7. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, la cantidad total de unidades de repetición de tipo B en dicho polímero es 1-70 por ciento en moles, la cantidad total de unidades de repetición de tipo C en dicho polímero es de 1-80 por ciento en moles, y la cantidad total de unidades de repetición de tipo G en dicho polímero es 0,1-65 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades de repetición en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.
8. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, dicho polímero tiene un peso molecular de 800-50,000, medido mediante cromatografía de exclusión por tamaño en solución de nitrato de sodio 0,1 M mediante detección de índice de refracción a 35 °C mediante el uso de patrones de polietilenglicol.
9. El polímero de conformidad con la reivindicación 1, dicho polímero está en forma de ácido libre, sal parcial o sal completa.

10. El polímero de conformidad con la reivindicación 9, dichas formas de sal parcial o completa que tienen uno o más cationes unidos a dicho polímero, dicho catión seleccionado del grupo que consiste en cationes de metales, aminas, micronutrientes, y mezclas de estos.