

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 927**

51 Int. Cl.:

C08F 228/02 (2006.01)

C08F 222/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2014 E 16161780 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3058811**

54 Título: **Método de aplicación de polímeros polianiónicos al suelo**

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:

15.07.2020

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:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 773 927 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

Método de aplicación de polímeros polianiónicos al suelo

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere ampliamente a una clase de polímeros polianiónicos biodegradables sustancialmente solubles en agua y sus síntesis encuentran utilidad particular en usos agrícolas, por ejemplo, se aplican directamente al suelo para inhibir la nitrificación, la hidrólisis de la ureasa y la fijación de fosfato en los suelos. Más particularmente, la invención se refiere a polímeros que son al menos tetrapolímeros y preferiblemente contienen tipos específicos de unidades de repetición carboxílicas y sulfonato, así como métodos para sintetizar polímeros de dicarboxilato/sulfonato que incluyen los nuevos polímeros de este documento. También se describen otros usos de los polímeros polianiónicos, solos o en combinación con otros polímeros polianiónicos (por ejemplo, dicarboxílicos) y/u otros ingredientes funcionales.

Descripción de la técnica anterior

20 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 de calcio parcial). Por ejemplo, tales productos pueden ser rociados o aplicados de otra manera a la superficie de fertilizantes sólidos, como urea, sales de amonio, fosfato de monoamonio (MAP), fosfato de diamonio (DAP), potasa y yeso, o mezclados con fertilizantes líquidos, como UAN y polifosfato de amonio.

30 Se ha demostrado que estos productos anteriores tienen una serie de propiedades agrícolas sobresalientes, incluida la capacidad de mejorar la absorción de nutrientes fertilizantes (por ejemplo, fosfatos, nitrógeno, potasio y micronutrientes), para actuar como adyuvantes para pesticidas como herbicidas de glifosato, y, cuando se complementa con un agente de secado orgánico, se seca muy rápidamente cuando se aplica a fertilizantes sólidos, lo que facilita la producción de productos fertilizantes sólidos con recubrimiento final. Además, se ha demostrado que los polímeros preferidos tienen una actividad mejorada 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 también se describe en las patentes estadounidenses números 6.515.090, 7.655.597, 7.736.412 y 8.043.995, y patentes relacionadas. US 2004/230020 A1 divulga un método para mejorar el crecimiento de plantas que comprende el paso de aplicar a dichas plantas, semillas de plantas o la tierra adyacente a dichas plantas una cantidad que mejora el crecimiento de una composición que comprende sustancialmente agua. Polímero soluble en mezcla íntima con un fertilizante. Dicho polímero comprende subunidades recurrentes como subunidades poliméricas, cada una compuesta por al menos dos restos diferentes tomados individualmente del grupo que consiste en restos B y C, o restos C recurrentes. Además, el documento US 2010/167975 A1 describe una formulación de detergente para lavavajillas que comprende uno o más copolímeros que consisten en ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, sales o anhídridos de los mismos, ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, sales o anhídridos de los mismos, agentes complejantes, tensioactivos aniónicos, blanqueadores, constructores, enzimas y otros aditivos. El documento US 5 536 311 A describe composiciones de cemento con retardo de fraguado que comprenden un aditivo que consiste esencialmente en un copolímero que contiene unidades de monómero formadas a partir de un primer compuesto formador de monómero, que puede seleccionarse de ácido maleico e itacónico, y un segundo compuesto formador de monómero, que puede ser ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico. El documento WO 2014/062480 A1 describe alimentos para animales que comprenden copolímeros maleico-itacónicos y se refiere a la disminución de las concentraciones de amoníaco en excrementos de animales.

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

55 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un método para inhibir procesos de nitrificación, procesos de fijación de fosfato, actividades de ureasa y combinaciones de los mismos, que comprende la etapa de aplicar al suelo un polímero aniónico mezclado con un fertilizante sólido, líquido o gaseoso amoniacal, estando el polímero a un nivel de aproximadamente 0,01-10% en peso, basado en el peso total del producto polímero/fertilizante tomado como 100% en peso, en donde el polímero aniónico comprende al menos cuatro unidades de repetición distribuidas a lo largo de la longitud de la cadena polimérica, incluyendo dichas al menos cuatro unidades de repetición diferentes al menos 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 monómeros no sustituidos de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido

mesacónico, mezclas de los anteriores, y cualesquiera 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 estar sustituidas con uno o más grupos alquilo 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 sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

dichas unidades repetidas de tipo C seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetidas 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 cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consisten en metales, aminas y mezclas de los mismos,

dichas unidades repetidas de tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetidas 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 son sustancialmente libre 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 las unidades de repetición de tipo G pueden estar sustituidas con uno o más grupos C1-C6 lineales o alquilo de cadena ramificada sustancialmente exentos de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales de las unidades repetidas de tipo G tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

dichas unidades repetidas se ubican aleatoriamente a lo largo del polímero, al menos aproximadamente 90 por ciento en moles de las unidades repetidas en el mismo se seleccionan del grupo que consiste en unidades repetidas de tipo B, C y G, y mezclas de los mismos,

dicho polímero aniónico que contiene no más de aproximadamente 10 por ciento en moles de cualquiera de (i) unidades de repetición de olefinas no carboxilato, (ii) unidades de repetición éter y (iii) unidades de repetición monocarboxílicas no sulfonadas,

dichas unidades de repetición incluyen al menos una cada una de las unidades de repetición maleico, itacónico y sulfonato.

Los polímeros tienen un alto contenido de carboxilato y unidades de repetición de sulfonato, que son muy solubles en agua y biodegradables. Los polímeros de la presente invención son al menos tetrapolímeros que tienen al menos cuatro unidades repetidas diferentes distribuidas a lo largo de las cadenas poliméricas. Las unidades de repetición se derivan ventajosamente de los monómeros correspondientes utilizados 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 este documento unidades de repetición de tipo B, tipo C, y tipo G, y se explica en detalle a continuación.

La aplicación describe una serie de aspectos, relacionados con los polímeros, la síntesis de polímeros polianiónicos y diversos usos de los polímeros, solos o en combinación con otros polímeros aniónicos.

1. Los polímeros

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

las unidades repetidas de tipo B seleccionadas del grupo que consisten en unidades repetidas 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, éster, cloruros de ácido y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades de repetición de tipo B pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

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 repetidas de tipo C pueden estar sustituidas con uno o más grupos C1-C6 lineales o alquilo de cadena ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

las unidades repetidas de tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetidas 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 mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades de repetición de tipo G pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo 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 tipo G tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

al menos aproximadamente 90 por ciento molar de las unidades repetidas en el mismo se selecciona del grupo que consiste en unidades repetidas de tipo B, C y G, y mezclas de los mismos, estando las unidades repetidas ubicadas aleatoriamente a lo largo del polímero,

el polímero no contiene más de aproximadamente 10 por ciento molar de cualquiera de las (i) unidades repetidas de olefina no carboxilato, (ii) unidades repetidas de éter y (iii) unidades repetidas monocarboxílicas no sulfonadas.

5 Preferiblemente, los polímeros comprenden al menos aproximadamente 96 por ciento en moles de las unidades repetidas en el mismo seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetidas de tipo B, C y G, y mezclas de las mismas, y aún más preferiblemente consisten esencialmente en unidades repetidas seleccionadas del grupo que consiste de unidades de repetición de tipo B, C y G, y mezclas de las mismas. Los polímeros también están sustancialmente libres de grupos éster y grupos olefina no carboxilato.

10 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 cuando la unidad de repetición de un tipo B se deriva del ácido maleico, la unidad de repetición de un tipo C se deriva del ácido itacónico, y dos unidades de repetición de tipo G se derivan respectivamente del ácido metilsulfónico y el ácido alilsulfónico. En tales polímeros, la unidad de repetición de tipo B está presente a un nivel de aproximadamente 35-55 por ciento en moles, la unidad de repetición de tipo C está presente a un nivel de aproximadamente 20 a 55 por ciento en moles, la unidad de repetición de tipo G derivada de ácido metilsulfónico está presente en un nivel de aproximadamente 1-25 por ciento en moles, y la unidad de repetición tipo G derivada del ácido alilsulfónico está presente en un nivel de aproximadamente 1-25 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetidas 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.

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

20 Los polímeros generalmente tienen un peso molecular de aproximadamente 800-50.000, y más preferiblemente de aproximadamente 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 sal unidos al polímero. Tales cationes formadores de sal generalmente se seleccionan del grupo que consiste en cationes de metales, aminas, micronutrientes y mezclas de los mismos, y especialmente aquellos seleccionados del grupo que consiste en cationes alcalinos, alcalinotérreos y de metales de transición.

25 Los polímeros de la invención pueden usarse solos o en combinación con otro polímero aniónico que incluye unidades de repetición maleicas e itacónicas. Además, se pueden preparar 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, disolventes de compuestos bóricos, alcoholes, dioles, polioles, ácidos orgánicos, alcoholes polivinílicos, colorantes y mezclas de los mismos.

2. Síntesis de polímeros

30 La solicitud también describe métodos de síntesis de polímeros útiles para la producción de una variedad de polímeros que contienen unidades repetidas de dicarboxilato y sulfonato, incluidos los polímeros de la invención. Dichos métodos comprenden los pasos de:

formar una dispersión acuosa que contiene monómeros de unidad repetida de dicarboxilato y sulfonato,

45 los monómeros de unidad repetida de dicarboxilato seleccionados del grupo que consiste en monómeros de unidad repetida de tipo B, monómeros de unidad repetida de tipo C y mezclas de los mismos,

50 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, ésteres, cloruros de ácido y parciales o sales completas de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de unidad repetida de tipo B pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados de entre el grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

55 los monómeros de la unidad de repetición de tipo C seleccionados de entre el grupo que consiste en monómeros 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 unidad repetida de tipo C pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de los mismos,

60 los monómeros de unidad repetida de sulfonato seleccionados del grupo que consiste en monómeros de unidad repetida de tipo G,

65 los monómeros de unidad repetida 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 la mezcla de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de unidad repetida de tipo G pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales de los monómeros de unidad repetida de tipo G tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos;

calentar la dispersión a una temperatura elevada de aproximadamente 50-125°C y añadir un compuesto de vanadio a la dispersión;

y luego agregar un iniciador de radicales libres que comprende al menos aproximadamente 95% en peso de peróxido de hidrógeno a la dispersión, y hacer que los monómeros dentro de la dispersión se polimericen en un ambiente que contiene oxígeno hasta que se haya convertido al menos aproximadamente 90% en peso de los monómeros al polímero.

En formas preferidas, el compuesto de vanadio se agrega a la dispersión después de la etapa de calentamiento, y el iniciador de radicales libres se agrega durante un período de aproximadamente 30 minutos - 24 horas mientras se mantiene la dispersión a la temperatura elevada. El iniciador de radicales libres también consiste preferiblemente 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 de aire ambiente. La polimerización se lleva a cabo habitualmente hasta que al menos aproximadamente el 98% en peso de los monómeros se han convertido en el polímero.

En las formas preferidas, los monómeros comprenden monómeros maleicos, monómeros itacónicos, monómeros de alilsulfonato y monómeros de metilsulfonato, y el compuesto de vanadio es oxisulfato de vanadio. Los polímeros pueden recuperarse en forma ácida o convertirse en sales parciales o completas.

Para obtener mejores resultados, las unidades de repetición de tipo B están presentes en un nivel inferior al 50 por ciento en moles, y las unidades de repetición se dispersan aleatoriamente por todo el polímero.

En otro aspecto del método de síntesis, se puede preparar un polímero que contiene unidades repetidas de dicarboxilato y sulfonato mediante un método que comprende las etapas de:

formar una dispersión acuosa que contiene monómeros de dicarboxilato y sulfonato;

calentar la dispersión a una temperatura elevada de aproximadamente 50-125°C y añadir un compuesto de vanadio a la dispersión; y

luego agregar un iniciador de radicales libres que comprende al menos aproximadamente 95% en peso de peróxido de hidrógeno a la dispersión, y hacer que los monómeros dentro de la dispersión se polimericen en un ambiente que contiene oxígeno hasta que se haya convertido al menos aproximadamente 90% en peso de los monómeros al polímero.

En las formas preferidas de este método, el compuesto de vanadio se agrega a la dispersión después de la etapa de calentamiento, y el iniciador de radicales libres se agrega durante un período de aproximadamente 30 minutos - 24 horas mientras se mantiene la dispersión a la temperatura elevada. El iniciador de radicales libres preferiblemente 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.

La polimerización se realiza mejor en un ambiente de aire ambiente, y hasta que al menos aproximadamente 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 metilsulfonato, y el compuesto de vanadio es oxisulfato de vanadio. Como antes, los polímeros pueden recuperarse en forma ácida o como sales parciales o completas.

3. *Productos fertilizantes*

La solicitud también describe productos agrícolas y usos de los mismos, en donde los productos comprenden fertilizante y un polímero mezclado con el fertilizante, siendo el polímero un polímero aniónico que comprende al menos cuatro unidades repetidas distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, al menos cuatro unidades de repetición que incluyen al menos una de cada una de las unidades de repetición de tipo B, tipo C y tipo G,

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 estar sustituidas con uno o más grupos C1-C6 alquilo de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

las unidades de repetición de tipo C seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetidas derivadas de monómeros sustituidos o no sustituidos de ácido itacónico, anhídrido itacónico y cualquier isómero, ésteres, y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetidas de tipo C pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos, las unidades repetidas de tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetidas 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 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 estar sustituidas con uno o más grupos alquilo 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 sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

estando dichas unidades de repetición ubicadas aleatoriamente a lo largo del polímero, al menos aproximadamente 90 por ciento en moles de las unidades de repetición allí seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetidas de tipo B, C y G, y mezclas de los mismos,

dicho polímero aniónico que contiene no más de aproximadamente 10 por ciento en moles de cualquiera de (i) unidades repetidas de olefina no carboxilato, (ii) unidades repetidas de éter, y (iii) unidades de repetición monocarboxílicas no sulfonadas,

dichas unidades de repetición incluyen al menos una unidad de repetición de turba maleica, itacónica y sulfonato.

El fertilizante puede ser un fertilizante sólido, y particularmente granular, y el polímero se aplica al fertilizante como una dispersión líquida. Alternativamente, el fertilizante puede estar en forma líquida, y el polímero se mezcla con el fertilizante líquido. Un fertilizante sólido especialmente preferido es la urea. Cuando los fertilizantes son sólidos, los polímeros están presentes preferiblemente a un nivel de aproximadamente 0,001-20 g por 100 g de fertilizante. Los tetrapolímeros de la invención pueden usarse solos o en combinación con otro polímero aniónico que incluye unidades de repetición maleicas e itacónicas.

Más generalmente, la solicitud describe productos agrícolas que comprenden fertilizante y un polímero mezclado con el fertilizante, el polímero es un polímero aniónico que comprende al menos cuatro unidades de repetición distribuidas a lo largo de la cadena de polímero, y las unidades de repetición incluyen al menos una de cada unidad de repetición maleica, itacónica y sulfonato. Lo más preferiblemente, el polímero es un tetrapolímero y tiene unidades de repetición maleicas e itacónicas, y dos unidades de repetición de sulfonato diferentes. Los polímeros pueden recuperarse en forma de ácido libre o como sales parciales o completas, y en formas preferidas incluyen una cantidad de un micronutriente que está preferiblemente unido o complejoado con el polímero.

Todos los productos fertilizantes/polímeros de la invención pueden usarse aplicando tales productos al suelo.

4. Productos fertilizantes líquidos o solucionados

Se describen productos fertilizantes líquidos o solucionados (p. ej., UAN) que incluyen un fertilizante en dispersión acuosa y un polímero polianiónico que comprende al menos cuatro unidades repetidas distribuidas a lo largo de la cadena de polímero, las unidades de repetición incluyen al menos una de cada unidad de repetición maleica, itacónica y sulfónica, y una cantidad de una formulación de ácido alfa-hidroxi. El producto fertilizante normalmente es una dispersión acuosa que tiene un pH de aproximadamente 4-7, o de aproximadamente 0.5-3.

Preferiblemente, los alfa-hidroxiácidos están saturados y esencialmente libres de dobles enlaces y estructuras de anillo de carbono, y se seleccionan del grupo que consiste en ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido tartrónico, ácido glicérico y ácido dihidroxipropanodioico, y mezclas de los mismos.

En general, los productos fertilizantes contienen preferiblemente de aproximadamente 10-45% p/p del polímero, de aproximadamente 3-60% p/p del alfa-hidroxiácido, siendo el resto disolvente. El polímero tiene ventajosamente al menos cuatro unidades repetidas distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, las unidades repetidas incluyen al menos una de cada una de las unidades repetidas maleico, itacónico y sulfonato. El polímero comprende al menos cuatro unidades repetidas que incluyen al menos una de cada una de las unidades repetidas de tipo B, tipo C y tipo G,

las unidades repetidas de tipo B seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetidas 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 repetidas de tipo B pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo C1-C6 de cadena lineal o ramificada sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen sal- formando cationes seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

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 cualesquiera 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 estar sustituidas con uno o más grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

las unidades repetidas de tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades repetidas derivadas de monómeros sulfonados sustituidos o no sustituidos que posee 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 las unidades de repetición de tipo G pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde la sal s de las unidades de repetición de tipo G tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

al menos aproximadamente 90 por ciento en moles de las unidades de repetición se seleccionan del grupo que consiste de unidades de repetición de tipo B, C y G, y mezclas de las mismas,

las unidades de repetición se ubican aleatoriamente a lo largo del polímero, el polímero contiene no más de aproximadamente 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.

Los productos fertilizantes de la invención también pueden mejorarse mediante la presencia de una cantidad de un alcohol polivinílico (PVA), especialmente a un nivel de aproximadamente 0,1-10% p/p. Además, se puede emplear una pluralidad de diferentes PVAs. El PVA debe tener un nivel de hidrólisis de al menos aproximadamente 97 por ciento en moles. Los productos también pueden incluir otro polímero que tiene unidades de repetición maleicas e itacónicas en el mismo.

Los productos líquidos o solucionados se utilizan al aplicar dichos productos al suelo.

5. Métodos para mejorar las condiciones del suelo

La invención proporciona métodos para inhibir una condición del suelo seleccionada del grupo que consiste en procesos de nitrificación, procesos de fijación de fosfato, actividades de ureasa, y combinaciones de los mismos, que comprende la etapa de aplicar al suelo una cantidad efectiva de un polímero aniónico mezclado con un fertilizante sólido, líquido o gaseoso amoniacal, estando el polímero en un nivel de aproximadamente 0,01-10% en peso, basado en el total peso del producto polímero/fertilizante tomado como 100% en peso, en donde el polímero aniónico comprende al menos cuatro unidades repetidas distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, las unidades repetidas incluyen al menos unidades de repetición maleicas, itacónicas y de sulfonato. Las unidades de repetición incluyen al menos una de cada una de las unidades de repetición de tipo B, tipo C y tipo G,

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 estar sustituidas con uno o más grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,

las unidades de repetición de tipo C seleccionadas del grupo que consiste de unidades repetidas 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 cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y sus mezclas,

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 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 cadena lineal o ramificada C1-C6 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 sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas, y mezclas de los mismos,

al menos aproximadamente el 90 por ciento en moles de las unidades repetidas se seleccionan del grupo que consiste en las unidades de repetición de tipos B, C y G, y mezclas de las mismas,

las unidades de repetición se ubican aleatoriamente a lo largo del polímero, el polímero contiene no más de aproximadamente 10 por ciento en moles de cualquiera de (i) unidades de repetición de olefina no carboxilato, (ii) unidades de repetición de éter y (ii) unidades de repetición monocarboxílicas no sulfonadas.

Ventajosamente, al menos aproximadamente el 96 por ciento en moles de las unidades repetidas en el mismo se seleccionan del grupo que consiste en unidades repetidas de tipo B, C y G, y mezclas de los mismos, y más preferiblemente las unidades repetidas consisten esencialmente en tipo B, C y G unidades repetidas y mezclas de los mismos; los polímeros están sustancialmente libres de grupos éster y olefina no carboxilato.

En un caso particular, el 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; especialmente cuando el polímero es un tetrapolímero, la unidad de repetición de un tipo B se deriva del ácido maleico, la unidad de repetición de un tipo C se deriva del ácido itacónico, y dos unidades de repetición del tipo G se derivan respectivamente del ácido metilsulfónico y el ácido alilsulfónico.

En las formas preferidas, la unidad de repetición de tipo B está presente a un nivel de aproximadamente 35-50 por ciento en moles, la unidad de repetición de tipo C está presente a un nivel de aproximadamente 20-55 por ciento en moles, la unidad de repetición de tipo G derivada de ácido metilsulfónico presente en un nivel de aproximadamente 1-25 por ciento en moles, y la unidad de repetición tipo G derivada de ácido alilsulfónico está presente en un nivel de aproximadamente 1-20 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetidas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.

Al llevar a cabo la invención, el polímero aniónico se mezcla con un fertilizante sólido, líquido o gaseoso

amoniaco, y especialmente fertilizantes sólidos; en el último caso, el polímero se aplica a la superficie del fertilizante como una dispersión acuosa seguido de secado, de modo que el polímero está presente en el fertilizante sólido como un residuo seco. El polímero se aplica perrerativamente a un nivel de aproximadamente 0,01-10% en peso, basado en el peso total del producto polímero/fertilizante tomado como 100% en peso. Cuando el fertilizante es un fertilizante líquido acuoso, el polímero se agrega al mismo con mezcla.

Los polímeros de la capa intermedia se mezclan preferiblemente en dispersión acuosa y tienen un pH de hasta aproximadamente 3. Estos polímeros pueden usarse solos o en combinación con otro polímero aniónico que incluye unidades de repetición maleicas e itacónicas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Los polímeros utilizados en la invención

Los polímeros polianiónicos (a veces denominados en este documento polímeros de "Clase I") son al menos tetrapolímeros, es decir, están compuestos de al menos cuatro unidades de repetición diferentes individualmente y seleccionadas independientemente del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, de tipo C y tipo G, y mezclas de las mismas, descritas en detalle a continuación. 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 sus mezclas, así como otros monómeros o unidades de repetición no son unidades de repetición tipo B, C o G.

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 unidades de repetición no seleccionadas de unidades de repetición 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 unidad de repetición de tipo C única y una o más unidades de repetición de tipo G diferentes.

En la forma en que hayan sido constituidos, los polímeros contienen al menos aproximadamente 90 por ciento en moles (más preferiblemente al menos aproximadamente 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 no contener más de aproximadamente 10 por ciento en moles (preferiblemente no más de aproximadamente 4 por ciento en moles) de unidades de repetición no seleccionadas de los tipos B, C y G). Los polímeros finales más preferidos deberían estar sustancialmente libres de grupos éster (es decir, no más de aproximadamente 5 por ciento en moles de grupos éster, más preferiblemente no más de aproximadamente 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 parciales (en donde no todos los grupos aniónicos están emparejados), y pueden estar hechos usando un solo catión (por ejemplo, sodio), o usando cualquier número de cationes diferentes en cualquier nivel (por ejemplo, cationes mixtos de sodio y amonio). Los cationes metálicos pueden ser cationes simples como el sodio o el calcio, pero también se pueden usar cationes más complejos, como los cationes que contienen un átomo metálico y 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 también pueden estar en forma de sales de amina parciales o completas (como se usa en el presente documento, "aminas" se refiere a aminas primarias, secundarias o terciarias, monoaminas, diaminas y triaminas, así como amoniaco, iones de amonio, aminas cuaternarias, iones de amonio cuaternario, alcanolaminas (p. ej., 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. Dichas aminas deberían estar esencialmente libres de anillos aromáticos (no más de aproximadamente 5 por ciento en moles de anillos aromáticos, y más preferiblemente no más de aproximadamente 1 por ciento en moles de los mismos). 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 deseables. La solubilidad y otras propiedades de los polímeros pueden modificarse mediante una selección juiciosa de los tipos y cantidades de cationes formadores de sal. 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 el presente documento con respecto a las unidades de repetición de tipo B, las especies "sustituidas" se refieren a sustituyentes alquilo (preferiblemente grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 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, preferiblemente no más de aproximadamente 1 por ciento en moles de cualquiera); los sustituyentes están normalmente unidos a uno de los carbonos de un doble enlace carbono-carbono del monómero empleado. De manera similar, las "sales" de las unidades de repetición de tipo B se refieren a sales parciales o completas preparadas usando cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos. En formas preferidas, la cantidad total de unidades de repetición de tipo B en los polímeros de la invención debería variar de aproximadamente 1 a 70 por ciento en moles, más preferiblemente de aproximadamente 20 a 65 por ciento en moles, y lo más preferiblemente 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 como mezclas diversas) son los monómeros más preferidos para la generación de unidades de repetición de tipo B. Los expertos en la materia apreciarán la utilidad de la conversión in situ de anhídridos de ácido a ácidos en un recipiente de reacción justo antes o incluso durante una reacción. Sin embargo, también se entiende que cuando los ésteres correspondientes (p. ej., ésteres maleicos o citracónicos) se usan como monómeros durante la polimerización inicial, esto debe ser seguido por hidrólisis (ácido o base) de 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 itacónico, ácido y/o anhídrido itacónico sustituido, así como 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 a 80 por ciento en moles, más preferiblemente de aproximadamente 15 a 75 por ciento en moles, y lo más preferiblemente de aproximadamente 20 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 monómero de ácido itacónico usado para formar la unidad de repetición de tipo C tiene un grupo carboxilo, que no está directamente unido 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 directamente unido 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 discusión relacionadas con los cationes "sustituidos", "de sal" y útiles formadores de sales (metales, aminas y mezclas de los mismos) con respecto a las unidades de repetición de tipo C, son las mismas que las establecidas para las unidades de repetición de tipo B.

El ácido itacónico no sustituido y el anhídrido itacónico, solos o en varias mezclas, son los monómeros más preferidos para la generación de unidades de repetición de tipo C. Nuevamente, si se usa anhídrido itacónico como 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 modo que el polímero carboxilado final está sustancialmente libre de grupos éster.

3. Unidades de repetición de tipo G

Las unidades de repetición de tipo G de acuerdo con la invención se derivan de monómeros que contienen sulfonato sustituido o no sustituido 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 están sustancialmente libres de anillos aromáticos y grupos amida (es decir, no más de aproximadamente 5 por ciento en moles de cualquiera de los anillos aromáticos o grupos amida, preferiblemente no más de aproximadamente 1 por ciento en moles de cualquiera). Las unidades de repetición de tipo G se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en alquenilsulfonatos de cadena lineal o ramificada C1-C8, formas sustituidas de los mismos y cualquier isómero o sales de cualquiera de los anteriores; se prefieren especialmente los alquenilsulfonatos seleccionados del grupo que consiste en ácidos o sales de vinilo, alilo y metilsulfónico. La cantidad total de unidades de repetición de tipo G en los polímeros de la invención debería oscilar entre aproximadamente 0,1 y 65 por ciento en moles, más preferiblemente entre aproximadamente 1 y 35 por ciento en moles, y lo más preferiblemente entre aproximadamente 1 y 25 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades de repetición en el polímero se toman como 100 por ciento en moles. Las definiciones y la discusión relacionadas con "sustituido", "sal" y cationes formadores de sal útiles (metales, aminas y mezclas de los mismos) con respecto a las unidades de repetición de tipo G, son las mismas que las establecidas para las unidades de repetición de tipo B.

El ácido vinilsulfónico, el ácido alilsulfónico y el ácido metilsulfónico, solos o en varias mezclas, se consideran los monómeros más preferidos para la generación de unidades de repetición de tipo G. También se ha encontrado que las sales de metales alcalinos de estos ácidos también son muy útiles como monómeros. A este respecto, se descubrió inesperadamente que durante las reacciones de polimerización que producen los nuevos polímeros de la invención, la presencia de mezclas de sales de metales alcalinos de estos monómeros con formas ácidas de los mismos no inhibe la finalización de la reacción de polimerización. Del mismo modo, las mezclas de monómeros de ácido maleico, ácido itacónico, sulfonato de alilo sódico y sulfonato de metilo sódico no inhiben la reacción de polimerización.

10 *Características preferidas adicionales de los polímeros*

Como se indicó anteriormente, la abundancia total de unidades de repetición de tipo B, C y G en los polímeros al menos aproximadamente 90 por ciento en moles, más preferiblemente al menos aproximadamente 96 por ciento en moles, y lo más preferiblemente los polímeros consisten esencialmente de 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 de polímeros pueden variar, dependiendo de las propiedades específicas deseadas en los polímeros resultantes. Además, se prefiere que los polímeros de la invención contengan no más de aproximadamente 10 por ciento en moles (más preferiblemente no más de aproximadamente 5 por ciento en moles) de cualquiera de las (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 refieren 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) debería ser de aproximadamente 0,5 - 20:1, más preferiblemente de aproximadamente 2:1 - 20:1, y aún más preferiblemente de aproximadamente 2,5:1 - 10:1. Aún más, los polímeros deberían estar esencialmente libres (por ejemplo, menos de aproximadamente 1 por ciento en moles) de unidades de repetición que contienen óxido de alquileno u óxido de alquileno (por ejemplo, óxido de etileno), y lo más deseablemente completamente libres de ellos.

Los polímeros preferidos tienen las unidades de repetición de los mismos ubicadas aleatoriamente a lo largo de la cadena de polímero sin ninguna secuencia ordenada de unidades de repetición. Por lo tanto, los polímeros del presente documento no se alternan, por ejemplo, con diferentes unidades de repetición en una secuencia definida a lo largo de la cadena del polímero.

También se ha determinado que los polímeros preferidos deben tener un porcentaje muy alto de las unidades de repetición de los mismos que tengan al menos un grupo aniónico, por ejemplo, al menos aproximadamente 80 por ciento en moles, más preferiblemente al menos aproximadamente 90 por ciento en moles, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 95 por ciento en moles, y lo más preferiblemente 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 variedad de aplicaciones, se prefieren ciertas composiciones de tetrapolímeros, es decir, un rango preferido de composición de cadena principal de polímero (en porcentaje molar, usando los nombres de monómero parental de las unidades de repetición correspondientes) es: ácido maleico 35-50%; ácido itacónico 20-55%; ácido metilsulfónico 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. También se ha encontrado 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 dar como resultado un tetrapolímero que exhibe comportamientos drásticamente diferentes, en comparación con los polímeros BC.

El peso molecular de los polímeros también es muy variable, de nuevo dependiendo principalmente de las propiedades deseadas. Generalmente, la distribución de peso molecular para polímeros de acuerdo con la invención se mide convenientemente por cromatografía de exclusión por tamaño. En términos generales, el peso molecular de los polímeros varía de aproximadamente 800 a 50.000, y más preferiblemente de aproximadamente 1000 a 5000. Para algunas aplicaciones, es ventajoso que al menos el 90% del polímero terminado sea igual o superior a un peso molecular de aproximadamente 1000 medido por cromatografía de exclusión por tamaño en solución de nitrato de sodio 0,1 M mediante detección de índice de refracción a 35°C utilizando patrones de polietilenglicol. Por supuesto, también se pueden emplear otras técnicas para tal medición.

Los polímeros pueden mezclarse o formarse 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 como iones de vanadilo $[VO]^{2+}$ y otros iones complejos que contienen vanadio, y mezclas de cualquiera de los precedentes.

Los polímeros también se pueden usar en formulaciones que contienen una amplia variedad de otros ingredientes, que incluyen pero no se limitan a alcoholes, dioles, polioles, ácidos orgánicos, alcoholes polivinílicos, colorantes, plásticos y mezclas de los mismos.

5 Síntesis de los polímeros

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

En términos generales, los nuevos métodos de síntesis comprenden llevar a cabo una reacción de polimerización por radicales libres entre unidades de repetición de dicarboxilato y sulfonato en presencia de peróxido de hidrógeno y especies que contienen vanadio para lograr una conversión a polímero en exceso del 90%, y más preferiblemente en exceso de 98% en moles. Es decir, se crea una dispersión del dicarboxilato y los monómeros sulfonados y se añaden iniciadores de radicales libres seguido de permitir que los monómeros se polimericen.

Por supuesto, las unidades de repetición de dicarboxilato y sulfonato preferidas son las descritas previamente como unidades de repetición B, C y G. Además, se ha encontrado que los polímeros aceptables pueden sintetizarse con cantidades relativamente bajas de unidades de repetición de tipo B maleicas, sin crear un exceso de monómeros sin reaccionar. La Patente de Estados Unidos N° 5.135.677 describe la síntesis de polímeros que contienen ácido maleico y otras unidades de repetición solubles en agua. La patente de EE.UU. n° 5.135.677 enseña que la cantidad de unidades de repetición maleicas es al menos 50 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 75 por ciento en peso, y que si se emplean cantidades más pequeñas de unidades de repetición maleicas, se crean grandes cantidades de monómeros residuales y los polímeros resultantes son pobres en biodegradabilidad. Sin embargo, se ha encontrado 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 B de tipo maleico por debajo del 50 por ciento en moles de la mezcla de reacción, como se señaló anteriormente.

Preferiblemente, el peróxido de hidrógeno es el único iniciador utilizado en la reacción, pero en cualquier caso, es ventajoso llevar a cabo la reacción en ausencia de cantidades sustanciales de otros iniciadores (es decir, el peso total de las moléculas iniciadoras utilizadas debería ser aproximadamente 95% en peso de peróxido de hidrógeno, más preferiblemente aproximadamente 98% en peso, y lo más preferiblemente 100% en peso del mismo). Se pueden emplear diversas fuentes de vanadio, prefiriéndose los oxisulfatos de vanadio.

Se ha descubierto que es más ventajoso realizar estas reacciones de polimerización en dispersiones sustancialmente acuosas (por ejemplo, los dispersantes son al menos aproximadamente 95% en peso de agua, más preferiblemente al menos aproximadamente 98% en peso de agua, y lo más preferiblemente 100% en peso de agua). Las dispersiones acuosas también pueden contener monómero(s) adicional(es), pero solo en menor medida.

También se ha encontrado que las reacciones de polimerización preferidas pueden llevarse a cabo sin el uso de atmósferas inertes, por ejemplo, en un ambiente de aire ambiente. Como es bien sabido en la técnica, las reacciones de polimerización por radicales libres en dispersiones se llevan a cabo normalmente de una manera que excluye la presencia significativa de oxígeno. Como resultado, estas técnicas anteriores implican pasos tan necesarios y laboriosos como la degasificación, la aplicación de gas inerte a los contenidos del reactor, los tratamientos con monómeros para evitar la presencia de aire y similares. 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 otros pasos relacionados, aunque pueden emplearse si se desea.

Una realización preferida comprende crear dispersiones acuosas altamente concentradas de partículas de monómero sólido (incluidas dispersiones saturadas que contienen monómeros no disueltos) a una temperatura de aproximadamente 50-125°C, más preferiblemente de aproximadamente 75-110°C, y añadiendo oxisulfato de vanadio para dar una concentración de vanadio en la dispersión de aproximadamente 1-1000 ppm, y más preferiblemente de aproximadamente 5-500 ppm (en base a metales). Esto es seguido por la adición de peróxido de hidrógeno durante un período de aproximadamente 30 minutos - 24 horas (más preferiblemente de aproximadamente 1-5 horas) en una cantidad efectiva para lograr la polimerización. Este proceso se lleva a cabo comúnmente en un reactor de tanque agitado equipado con instalaciones para controlar la temperatura y la composición, pero se puede emplear cualquier equipo adecuado utilizado para la polimerización.

Otra realización 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 de aproximadamente 40-75% p/p. Cuando se emplean monómeros maleicos y/o itacónicos, pueden derivarse 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 anhídrido, aunque también se pueden usar sales. Sorprendentemente, se ha encontrado 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.

5 Después del calentamiento inicial y la introducción de monómeros, el contenido del reactor se mantiene a una temperatura entre aproximadamente 80-125°C, con la posterior adición de oxisulfato de vanadio. Hasta este punto en el protocolo de reacción, el orden de adición de materiales no es crítico. Después de la introducción de oxisulfato de vanadio, se agrega una solución de peróxido de hidrógeno con 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 utilizada 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 debería causar dificultades para realizar la polimerización de forma segura en el equipo que se utiliza.

Después de que se completa la polimerización, los cationes presentes pueden dejarse como están o pueden agregarse cationes adicionales. Por ejemplo, el contenido del reactor puede neutralizarse a un pH más alto mediante la adición de varios cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, amoníaco, aminas, o cualquier otra fuente de catión adecuada, proporcionando de ese modo diversas sales mixtas del polímero, si se desea.

Preferiblemente, las reacciones de polimerización se llevan a cabo para excluir cantidades sustanciales de especies de hierro disuelto (es decir, más de aproximadamente 5% en peso de tales especies, y más preferiblemente sustancialmente menos, del orden de menos de aproximadamente 5 ppm, y lo más ventajosamente en menos de aproximadamente 1 ppm). Esto es distinto de ciertas técnicas anteriores que requieren la presencia de materiales que contienen hierro. No obstante, es aceptable llevar a cabo la polimerización de la invención en reactores de acero inoxidable 304 o 316. También se prefiere excluir de la reacción de polimerización cualquier cantidad significativa (no más de aproximadamente 5% en peso) de las sales de sulfato de amonio, amina, metales alcalinos y alcalinotérreos, así como sus precursores y sales relacionadas que contienen azufre, tales como bisulfitos, sulfitos y metabisulfitos. Se ha encontrado que el uso de estos compuestos relacionados con el sulfato deja una cantidad relativamente alta de sulfatos y similares 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 solvente y sin la 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 modo que sustancialmente todos los monómeros se convierten en los polímeros terminados en un solo reactor. Esto se ve reforzado por el hecho de que los polímeros se forman primero y, posteriormente, si se desea, se pueden crear sales parciales o completas. Los factores importantes son la presencia simultánea de disolvente de agua, iniciador de peróxido, compuesto de vanadio y monómeros proporcionados en los momentos apropiados y a temperaturas útiles. Esto se puede organizar 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 cierta proporción de los monómeros puede estar en solución de agua en un recipiente de reacción, mientras que se agregan monómeros y peróxido adicionales al recipiente a medida que la reacción avanza en presencia de niveles apropiados de compuesto de vanadio.

45 *Ejemplos*

Los siguientes Ejemplos 1-4 describen técnicas de síntesis preferidas para preparar polímeros.

Ejemplo 1 - Síntesis ejemplar:

Aparato:

Se usó un reactor cilíndrico, capaz de calentarse y enfriarse, y equipado con un agitador mecánico eficiente, condensador, salida de gas (abierta 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 calentamiento a una temperatura diana de 95°C. Durante esta fase, se añadieron ácido itacónico, metanosulfonato sódico, alilsulfonato sódico y anhídrido maleico para hacer una dispersión de sólidos al 50% p/p con las siguientes fracciones molares de monómero:

60 maleico: 45%
itacónico: 35%
metanosulfonato: 15%
alilsulfonato: 5%

65 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 que la sal de vanadio se disolvió completamente, se añadió peróxido de hidrógeno (como dispersión al 50% p/p) continuamente durante 3 horas, usando el tubo de alimentación. La cantidad total de peróxido de hidrógeno añadido fue del 5% del peso de dispersión en el reactor antes de la adición de peróxido. Después de que se completó 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 por análisis cromatográfico.

Ejemplo 2 - Síntesis ejemplar

Aparato:

Igual que el Ejemplo 1

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

maleico: 45%
 itacónico: 50%
 metanosulfonato: 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 que la sal de vanadio se disolvió completamente, se añadió peróxido de hidrógeno (como dispersión al 50% p/p) continuamente durante 3 horas, usando el tubo de alimentación. La cantidad total de peróxido de hidrógeno añadido fue del 7,5% del peso de dispersión en el reactor antes de la adición de peróxido. Después de que se completó 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 por análisis cromatográfico.

Ejemplo 3 -- Síntesis ejemplar

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

Se cargó agua (300 g) en el reactor con agitación y calentamiento a una temperatura diana de 95°C. Durante el calentamiento, se añadieron ácido itacónico, metilsulfonato 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 sodio de metilsulfonato - 20%. Cuando los monómeros se agregaron 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 que la sal de vanadio se disolvió completamente, se añadió peróxido de hidrógeno como una dispersión al 50% p/p 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 dispersión en el reactor antes de la adición del peróxido.

Después de completarse la adición de peróxido, la mezcla de reacción se mantuvo a 95°C durante dos horas, y luego 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 de 2% p/p, calculado como una fracción del total de sólidos en la mezcla de reacción, como se determinó por 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

Se preparó una dispersión de sal sódica parcial de tetrapolímero que contiene 40% en peso de sólidos poliméricos en agua mediante la síntesis de polimerización por radicales libres preferida de la invención, usando 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 de sal de sodio de metilsulfonato 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.

Este tetrapolímero de sal parcial de sodio se utilizó para crear una serie de 40% de sólidos en sales parciales de agua. En cada caso, aparte del sodio presente en la mezcla de tetrapolímeros, se agregaron bases apropiadas o precursores de bases (por ejemplo, carbonatos), o mezclas de los mismos, al tetrapolímero acuoso a temperatura ambiente para generar las sales correspondientes. En todos los casos, a excepción de la sal A a continuación, el sodio in situ resultante de la síntesis fue la fuente principal de sodio utilizado 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:

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.

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).

Mezclas de los polímeros con otros polímeros

Los polímeros pueden ser parte de mezclas de polímeros o fracciones, 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 mixtos pueden usarse en todos los contextos descritos a continuación.

Los tipos preferidos de diferentes polímeros útiles en los productos de polímeros mixtos se denominan polímeros de "Clase IA" y "Clase IT".

Polímeros de clase IA

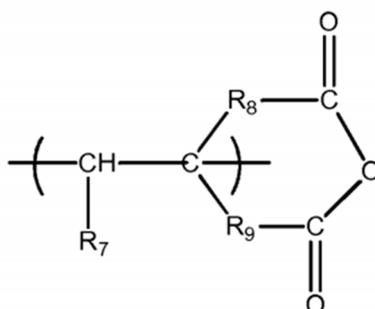
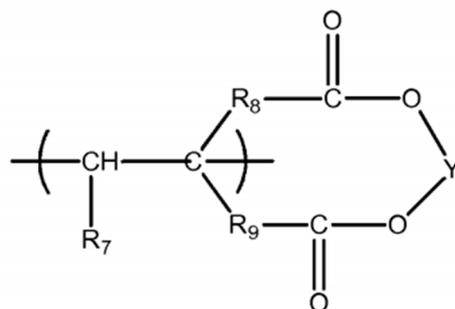
Los polímeros de clase IA contienen grupos funcionales carboxilato y sulfonato, pero no son los polímeros de orden superior y tetra de la clase I. Por ejemplo, los terpolímeros de unidades de repetición maleicas, itacónicas y alilsulfónicas, que se conocen per se en la técnica anterior, funcionará como 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 unidades de repetición adicionales. Dichos polímeros pueden sintetizarse de cualquier manera conocida, y también pueden producirse usando la síntesis de polímeros de Clase I descrita anteriormente.

Los polímeros de clase IA tienen preferiblemente los mismos rangos de peso molecular y los otros parámetros específicos (p. ej., carga de pH y sólidos de polímeros) descritos previamente en relación con los polímeros de clase I, y pueden convertirse en sales parciales o completas usando las mismas técnicas descritas con referencia a los polímeros de clase I. Los polímeros de clase IA se sintetizan más ventajosamente usando las técnicas descritas anteriormente en relación con los polímeros de clase I.

Polímeros de clase IA

Los polímeros de clase IA contienen grupos funcionales tanto carboxilato como sulfonato, pero no son los polímeros de orden superior y tetra de la clase I. Por ejemplo, los terpolímeros de unidades de repetición maleicas, itacónicas y alilsulfónicas, que se conocen 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 necesidad de unidades de repetición adicionales. Dichos polímeros pueden sintetizarse de cualquier manera conocida, y también pueden producirse usando la síntesis de polímeros de Clase I descrita anteriormente.

Los polímeros de clase IA tienen preferiblemente los mismos rangos de peso molecular y los otros parámetros específicos (p. ej., carga de pH y sólidos de polímeros) descritos previamente en relación con los polímeros de clase I, y pueden convertirse en sales parciales o completas usando las mismas técnicas descritas con referencia a los polímeros de clase I. Los polímeros de clase IA se sintetizan más ventajosamente usando las técnicas descritas anteriormente en relación con los polímeros de clase I.



30 en donde cada R_7 se selecciona individualmente y respectivamente del grupo que consiste en grupos lineales, ramificados H, OH, C_1-C_{30} y grupos alquilo o arilo cíclicos, grupos C_1-C_{30} de cadena lineal, ramificada y alquilo cíclico o formiato de alquilo o arilo (C_0), acetato (C_1), propionato (C_2), butirato (C_3), etc. hasta grupos éster basados en C_{30} , grupos $R'CO_2$, grupos OR' y grupos COOX, en donde R' se selecciona del grupo que consiste en C_1-C_{30} de cadena lineal, ramificada y grupos alquilo o arilo cíclicos y X se selecciona del grupo que consiste en H, los metales alcalinos, NH_4 y grupos alquilamonio C_1-C_4 , R_3 y R_4 se seleccionan individualmente y respectivamente del grupo que consiste en grupos alquilo o arilo cíclicos H, C_1-C_{30} de cadena lineal y ramificada, R_5 , R_6 , R_{10} y R_{11} se seleccionan individualmente y respectivamente del grupo que consiste en H, los metales álcali, NH_4 y los grupos alquilamonio C_1-C_4 , Y se selecciona del grupo que consiste en Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, W, los metales álcali, los metales alcalinotérreos, cationes poliatómicos que contienen cualquiera de los anteriores (por ejemplo, VO^{+2}), aminas y mezclas de los mismos; y R_8 y R_9 se seleccionan individual y respectivamente del grupo que consiste en nada (es decir, los grupos son inexistentes), CH_2 , C_2H_4 y C_3H_6 .

40 Como se puede apreciar, 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 unidades de repetición C'. Sin embargo, por razones de costo y facilidad de síntesis, los polímeros de Clase II más útiles están formados por unidades de repetición B' y C'. En el caso de los polímeros de Clase II compuestos principalmente de unidades de repetición B' y C', R_5 , R_6 , R_{10} y R_{11} ; se seleccionan individual y respectivamente del grupo que consiste en H, los metales alcalinos, NH_4 y los grupos alquilo-amonio C_1-C_{14} . Este polímero particular de Clase II a veces se denomina copolímero de ácido metileno succínico butanodioico y puede incluir diversas sales y derivados del mismo.

50 Los polímeros de Clase II pueden tener un amplio rango de concentraciones unitarias repetidas 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. Dichos polímeros se producirían variando 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' se pueden disponer en la cadena principal del polímero en orden aleatorio o en un patrón alterno.

60 Los polímeros de clase II pueden tener una amplia variedad de pesos moleculares, que varían, por ejemplo, de 500-5.000.000, dependiendo principalmente del uso final deseado. Además, n puede variar de aproximadamente 1-10.000 y más preferiblemente de aproximadamente 1-5000.

65 Los polímeros de clase II preferidos se sintetizan usualmente usando monómeros de ácido dicarboxílico, así como precursores y derivados de los mismos. 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 más preferiblemente 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 usando métodos y reactivos convencionales.

Síntesis de los polímeros de clase II

5 En general, los polímeros de clase I] se hacen mediante polimerización por radicales libres que sirve para
 convertir monómeros seleccionados en los polímeros deseados con unidades de repetición. Dichos polímeros pueden
 modificarse adicionalmente para impartir estructuras y/o propiedades particulares. Se pueden usar una variedad de
 técnicas para generar radicales libres, como la adición de peróxidos, hidroperóxidos, iniciadores azo, persulfatos,
 10 percarbonatos, per-ácido, complejos de transferencia de carga, irradiación (p. ej., 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 variedad de métodos y técnicas en la técnica de la química de polímeros para iniciar polimerizaciones por
 radicales libres. Los enumerados aquí son solo algunos de los métodos y técnicas más utilizadas. Es probable que
 cualquier técnica adecuada para realizar la polimerización por radicales libres sea útil para los fines de la práctica de
 la presente invención.

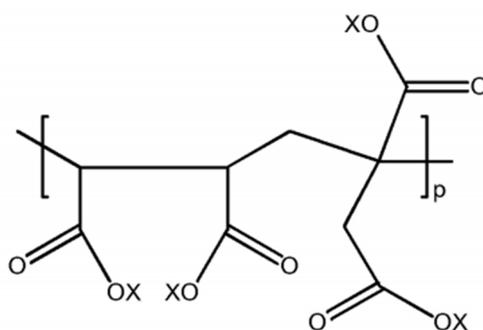
15 Las reacciones de polimerización se llevan a cabo en un sistema disolvente compatible, es decir, un sistema
 que no interfiere indebidamente con la polimerización deseada, utilizando esencialmente cualquier concentración de
 monómero deseada. Se pueden emplear varios sistemas de disolventes acuosos o no acuosos adecuados, tales como
 cetonas, alcoholes, ésteres, éteres, disolventes aromáticos, agua y mezclas de los mismos. El agua sola y las cetonas
 20 y alcoholes inferiores (C₁-C₄) son especialmente preferidos, y se pueden mezclar con agua si se desea. En algunos
 casos, las reacciones de polimerización se llevan a cabo con la exclusión sustancial de oxígeno, y más generalmente
 bajo un gas inerte como nitrógeno o argón. No hay una crítica particular en el tipo de equipo utilizado en la síntesis de
 los polímeros, es decir, se pueden emplear 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
 25 amplia gama de disposiciones de reacción adecuadas son bien conocidas en la técnica de la polimerización.

En general, la etapa de polimerización inicial se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 0°C a
 aproximadamente 120°C (más preferiblemente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 95°C durante un
 período de aproximadamente 0,25 horas a aproximadamente 24 horas y aún más preferiblemente de
 30 aproximadamente 0,25 horas a aproximadamente 5 horas). Usualmente, la reacción se lleva a cabo con agitación
 continua.

Después de completarse la reacción de polimerización, los polímeros de clase II pueden convertirse en sales
 parciales o saturadas usando técnicas y reactivos convencionales.

Polímeros maleico-itacónicos de clase I preferidos

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

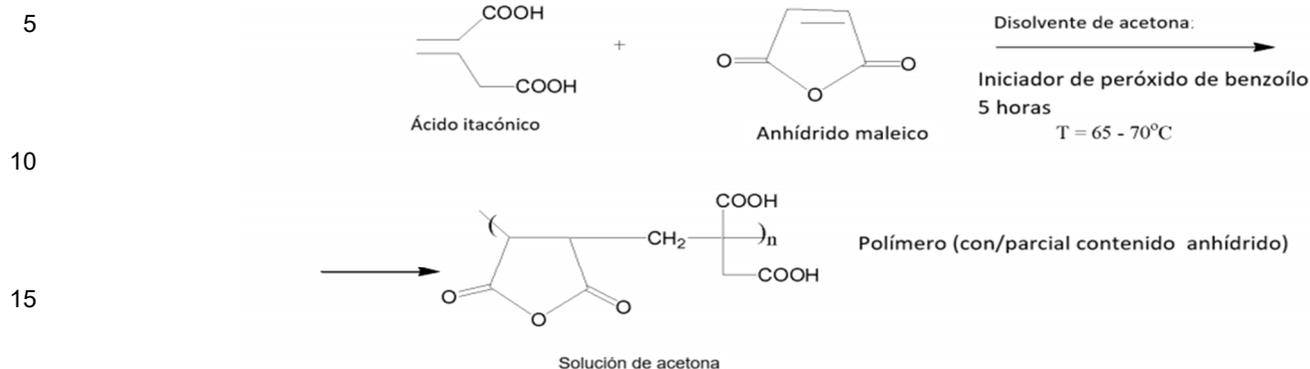


55 donde X es H u otro catión formador de sal, dependiendo del nivel de formación de sal.

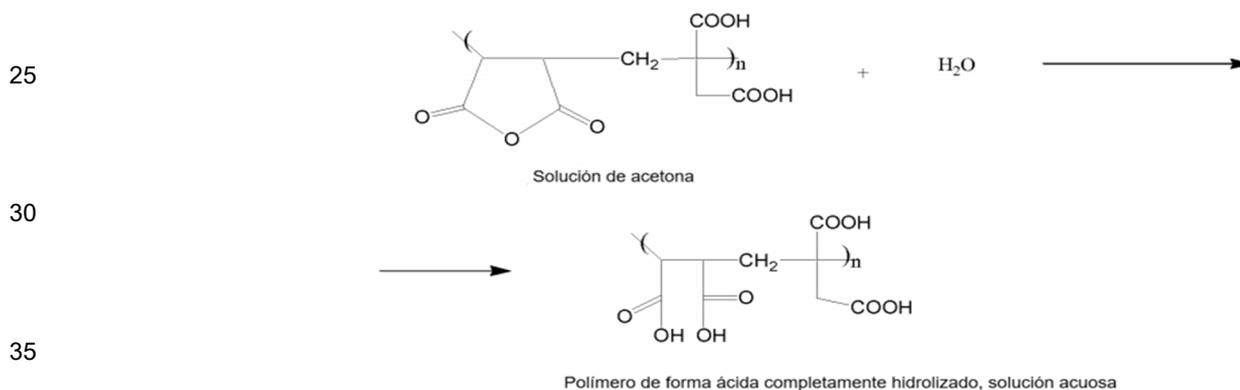
En un ejemplo específico de la síntesis de un polímero maleico-itacónico de clase II, la acetona (803 g), el
 anhídrido maleico (140 g), el ácido itacónico (185 g) y el peróxido de benzoino (11 g) se agitaron juntos bajo gas inerte
 en un reactor. El reactor provisto incluía un reactor de vidrio con camisa cilíndrica de tamaño adecuado con agitador
 60 mecánico, un dispositivo de medición de temperatura de contenido en contacto con el contenido del reactor, una
 entrada de gas inerte y condensador de reflujo extraíble. Esta mezcla se calentó haciendo circular aceite calentado en
 la camisa del reactor y se agitó vigorosamente a una temperatura interna de aproximadamente 65-70°C. Esta reacción
 se llevó a cabo 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 dio una solución clara. La solución se sometió a
 65 destilación a presión reducida para eliminar el exceso de disolvente 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 secan

posteriormente al vacío. Una representación esquemática de esta reacción se muestra a continuación.

Paso 1



Paso 2



Usos preferidos de los polímeros

45 Los polímeros, ya sea solos, como parte de un producto polimérico mixto, y/o con otros ingredientes, pueden usarse en una variedad de contextos, algunos de los cuales se describen a continuación. Todas las divulgaciones anteriores relacionadas con los polímeros de Clase I, IA y II son aplicables a cada uno de los usos descritos a continuación, es decir, la totalidad de las divulgaciones de polímeros anteriores deben considerarse como incorporadas por referencia en cada una de las siguientes categorías de uso. Del mismo modo, cualquier definición establecida en las categorías de uso deben considerarse aplicables a todas esas categorías.

50 1. Activos agrícolas

55 Los polímeros de Clase I de este documento (con o sin iones complejos) pueden usarse directamente como activos agrícolas. Por ejemplo, dichos polímeros pueden dispersarse en un medio acuoso líquido y aplicarse foliarmente a las hojas de las plantas o aplicarse a las plantas de crecimiento adyacentes a la tierra. Se ha encontrado que los polímeros aumentan la absorción de la planta de nutrientes metálicos perforados con polímeros y nutrientes ambientales no polímeros que se encuentran en el suelo adyacente. En tales usos, se emplean cantidades efectivas de composiciones que comprenden los polímeros definidos anteriormente, ya sea en dispersiones líquidas o en forma granular seca. Por lo tanto, la aplicación de polímero solo da como resultado características mejoradas de crecimiento de la planta, presumiblemente al aumentar la disponibilidad de nutrientes ambientales que ocurren naturalmente. Típicamente, los polímeros se aplican a un nivel de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 100 lbs. polímero por acre de suelo o plantas en crecimiento, y más preferiblemente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 50 lb. polímero por acre, y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2 lbs.

65 2. Usos de fertilizantes

Los polímeros de Clase I pueden usarse para formar productos compuestos donde los polímeros están en contacto íntimo con productos fertilizantes, incluidos fertilizantes que contienen materiales de nitrógeno como amoníaco (anhidro o acuoso), nitrato de amonio, sulfato de amonio, urea, fosfatos de amonio y urea, fosfato de amonio, superfosfato amoniaco. 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.

En tales contextos, los polímeros de Clase I pueden mezclarse con los productos fertilizantes, aplicarse como un recubrimiento superficial a los productos fertilizantes, o mezclarse completamente de otro modo con los productos fertilizantes. Preferiblemente, 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 aproximadamente 0,001 cm) a aproximadamente 10 mm, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 5 mm, y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,15 mm a aproximadamente 3 mm. El polímero está presente en tales productos combinados a un nivel de aproximadamente 0,01 g a aproximadamente 7 g de polímero por 100 g de fertilizante (por ejemplo, fertilizante a base de fosfato), más preferiblemente de aproximadamente 0,08 g a aproximadamente 5 g de polímero por 100 g de fertilizante, y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,09 g a aproximadamente 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 aplica a un nivel tal que la cantidad de polímero aplicado es de aproximadamente 10-150 g de polímero por acre de tierra, más preferiblemente de aproximadamente 30-125 g de polímero por acre y aún más preferiblemente de aproximadamente 40-120 g de polímero por acre de tierra. Los productos combinados también se pueden aplicar como dispersiones líquidas o como productos granulados secos, a discreción del usuario. Cuando los polímeros de acuerdo con la presente invención se usan como recubrimiento, el polímero comprende entre aproximadamente el 0,005% y aproximadamente el 15% en peso del producto fertilizante recubierto, más preferiblemente el polímero comprende entre aproximadamente el 0,01% y aproximadamente el 10% en peso del producto fertilizante recubierto, y lo más preferiblemente entre 0,5% y aproximadamente 1% en peso del producto fertilizante recubierto. Se ha encontrado que los productos fertilizantes recubiertos de polímero obtienen características altamente deseables debido a la alteración de las propiedades mecánicas y físicas del fertilizante.

Los polímeros de Clase I especialmente preferidos para su uso en contextos agrícolas se sintetizan como sales de sodio parciales e incluyen las siguientes unidades de repetición: maleica - de aproximadamente 20-55 por ciento en moles, más preferiblemente de aproximadamente 25-50 por ciento en moles, y lo más preferiblemente de aproximadamente 30-45 por ciento en moles; itacónica: de aproximadamente 35-65 por ciento en moles, más preferiblemente de aproximadamente 40-60 por ciento en moles, y lo más preferiblemente de aproximadamente 50 por ciento en moles; sulfonado total: de aproximadamente 2-40 por ciento en moles, más preferiblemente de aproximadamente 3-25 por ciento en moles, y lo más preferiblemente de aproximadamente 5-20 por ciento en moles. La fracción sulfonada total se compone preferiblemente de una combinación de unidades de repetición de metilsulfónico y alilsulfónico, a saber, metilsulfónico: de aproximadamente 1 a 20 por ciento en moles, más preferiblemente de aproximadamente 3 a 15 por ciento en moles, y lo más preferiblemente de aproximadamente 4 a 6 por ciento en moles y alilsulfónico: de aproximadamente 0,1-10 por ciento en moles, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 8 por ciento en moles, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 a 5 por ciento en moles. Estos tipos de polímeros se convierten típicamente en sales parciales o completas (preferiblemente usando cationes tales como metales alcalinos, amonio, zinc y mezclas de los mismos) en un pH de aproximadamente 0,2-4, más preferiblemente de aproximadamente 0,3-3, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1-2,5.

Como se mencionó, estos polímeros preferidos de clase I de uso agrícola se sintetizan ventajosamente inicialmente como sales de sodio parciales. 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 de sodio parcial que tiene un pH de aproximadamente 1, con una composición molar de unidad repetida de 45 por ciento en moles de maleico, 50 por ciento en moles de itacónico, 4 por ciento en moles de metilsulfónico y 1 por ciento en moles de alilsulfónico. Este polímero específico se denomina aquí 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 aproximadamente 3. Se fabrica haciendo reaccionar el tetrapolímero T5 con carbonato de zinc básico en agua. Alternativamente, el producto puede prepararse por reacción con metal zinc.

Otro tipo de polímero preferido es un tetrapolímero "T-20" que contiene aproximadamente 30 por ciento en moles de unidades de repetición maleicas, aproximadamente 50 por ciento en moles de unidades de repetición itacónicas y un total de aproximadamente 20 por ciento en moles de unidades de repetición sulfonadas, formadas por aproximadamente 15 por ciento en moles de unidades de repetición de metalilsulfonato y aproximadamente 5 por ciento en moles de unidades de repetición de alilsulfonato. Las variantes de los tetrapolímeros T-20 incluyen sales parciales (preferiblemente metales alcalinos, amonio, zinc y mezclas de los mismos) que tienen un pH de

aproximadamente 1-3. Una de estas variantes es una mezcla parcial de sal de sodio y amonio a un pH de aproximadamente 2,5, hecha mediante la adición de amoníaco a la solución acuosa parcial de sal de sodio T-20 hasta alcanzar el pH diana. Este polímero tiene un carácter lipofílico significativo y es útil en formulaciones que contienen pesticidas.

5 Las formulaciones preferidas para recubrir fertilizantes nitrogenados granulares (p. ej., urea) incluyen un nuevo tetrapolímero de la invención (preferiblemente polímero T5), ácido bórico, alcohol polivinílico de bajo peso molecular y agua. Por ejemplo, tales formulaciones de revestimiento pueden tener de aproximadamente 20-50% p/p (lo más preferiblemente aproximadamente 34% p/p) de tetrapolímero, de aproximadamente 0,1-5% p/p (más preferiblemente aproximadamente 1,5% p/p) de bajo peso molecular peso de alcohol polivinílico, y de aproximadamente 25-60% p/p (lo más preferiblemente aproximadamente 57,5% p/p) de agua. Dichas formulaciones son compatibles con tintes colorantes y proporcionan un rendimiento de recubrimiento superior.

15 Las formulaciones preferidas para la adición a fertilizantes nitrogenados líquidos incluyen un nuevo tetrapolímero de la invención en forma de una sal mixta de calcio/sodio (preferiblemente polímero T5), ácido láctico, ácido bórico y agua a un pH de aproximadamente 0,5-3. Por ejemplo, tales formulaciones pueden tener de aproximadamente 20-50% p/p (lo más preferiblemente aproximadamente 35,5% p/p) de tetrapolímero, de aproximadamente 20-40% p/p (más preferiblemente aproximadamente 30% p/p) de ácido láctico, de aproximadamente 2-10% p/p (más preferiblemente aproximadamente 4,5% p/p) y de aproximadamente 20-45% p/p (más preferiblemente aproximadamente 30% p/p) de agua.

Ejemplo 5 - Evaluación de la sal parcial de tetrapolímero como un potenciador de fertilizante de fósforo

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

30 Se preparó una primera dispersión de 1000 ppm de ión de calcio libre hecha de cloruro de calcio y se pipetearon alícuotas del mismo en ocho matraces Erlenmeyer de 50 mL separados, seguido de dilución con agua desionizada a 50 mL de volumen total. Esto produjo dos juegos de frascos n° 1 y 2, cada conjunto tiene cuatro matraces individuales que contienen respectivamente 10, 100, 500 y 1000 ppm de ion calcio libre en agua.

35 También se creó una segunda dispersión de 1000 ppm de iones de hierro libres hecha de sulfato ferroso y se pipeteó en ocho matraces Erlenmeyer adicionales para crear dos juegos de matraces n°s 3 y 4, cada conjunto tiene cuatro matraces individuales que contienen respectivamente 10, 100, 500 y 1000 ppm de iones de hierro libres en agua.

40 La sal parcial de tetrapolímero B (una sal de sodio/amonio, pH aproximadamente 2,5) se añadió a los matraces de los conjuntos 1 y 3 a una tasa de 0,50% (v/v) para representar una tasa de uso de fertilizante líquido típico. Los conjuntos 2 y 4 se dejaron sin tratar como controles. Se hizo una dispersión de fosfato al 1% en peso usando fertilizante de fosfato líquido estándar 10-34-0, y se pipeteó en los 16 matraces Erlenmeyer en una fracción gradual, usando 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 agregar cada alícuota a los matraces, utilizando 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 unieron completamente a un nivel de aproximadamente 75% de precipitado). Los resultados de estas pruebas se exponen en las siguientes Tablas 1 y 2.

50

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

Matraces de reacción 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 c/ 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 c/ 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 c/ 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 c/ Polímero	0%	0%	0%	0%	20%	40%	70%	100%	100%	100%

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

Matraces de reacción 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 c/ 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 c/ 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 c/ 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 c/ Polímero	0%	0%	0%	0%	0%	20%	40%	80%	100%	100%

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

3. Usos con fertilizantes líquidos o en solución.

Uso de compuestos de ácido alfa-hidroxicarboxílico con los tetrapolímeros en el contexto de fertilizantes líquidos o solucionados, se pueden obtener mejores resultados. Los ácidos alfa-hidroxiácidos se pueden usar solos o en mezclas de 2 o más ácidos. Los alfa-hidroxiácidos más útiles están saturados y esencialmente libres de dobles enlaces y estructuras de anillo de carbono, incluidas las estructuras de anillo tanto alifáticas como aromáticas (es decir, no

más de aproximadamente 5 por ciento en moles de enlaces dobles o 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 los mismos. Las formulaciones preferidas de polímero/alfa-hidroxiácido generalmente incluyen de aproximadamente 10-45% p/p, más preferiblemente de aproximadamente 15-35% p/p, de los polímeros de la invención, que preferiblemente incluye al menos un polímero de Clase I; de aproximadamente 3-60% p/p, más preferiblemente de aproximadamente 10-40% p/p, de ácido(s) alfa-hidroxicarboxílico; y el resto es un disolvente inerte, preferiblemente agua. Los intervalos anteriores se basan en el peso total de las formulaciones tomadas como 100% en peso. Se ha encontrado 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.

Las formulaciones de polímero/ácido alfa-hidroxicarboxílico pueden mejorarse adicionalmente con la adición de alcoholes poli(vinílicos) (PVA) a las mismas. Aunque esencialmente todos los PVA son útiles, los PVA preferidos tienen un peso molecular promedio relativamente bajo, de modo que una solución al 4% p/p de los PVA en agua a 20°C oscila entre aproximadamente 1-1000 centipoise. Se pueden usar cantidades muy pequeñas de PVA en un rango de aproximadamente 0,1% p/p - 10% p/p de la composición total, y más preferiblemente de aproximadamente 0,05% p/p - 2% p/p. También es posible usar más de un peso molecular de PVA, pero las combinaciones de PVA son ventajosamente dentro de los rangos de viscosidad anteriores. Aún más, los PVA preferidos tienen altos niveles de hidrólisis, donde al menos 97 por ciento en moles, y preferiblemente al menos aproximadamente 98 por ciento en moles, de los grupos funcionales se hidrolizan. 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.

Los niveles de pH de los fertilizantes líquidos o solucionados, incluidas las formulaciones de alfa-hidroxiácido, deben ser de aproximadamente 0,5-3, más preferiblemente de aproximadamente 1.

Ejemplo 6: Adición de tetrapolímero de clase I a UAN

En esta serie de pruebas, la UAN estándar se complementó con 0,50% en peso de una mezcla que contiene 35,5% en peso de sal de calcio parcial del polímero T5 (pH aproximadamente 1,0), 4,5% en peso de ácido bórico, 30% en peso de ácido láctico, siendo el resto agua. Este material se usó a un nivel de 40 gal/acre correspondiente a 120 lbs de nitrógeno/acre con diferentes tipos de semillas de maíz híbridas plantadas. También se realizaron pruebas comparativas utilizando UAN sin polímero, y UAN suplementado con la cantidad recomendada en la etiqueta de NutriSphere-N disponible comercialmente para fertilizantes líquidos. Todas las pruebas se realizaron en 6 repeticiones 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 6, Tabla 1

Tratamiento UAN	Híbrido	Rendimiento (Bu/acre)
Ninguno	CL2133	106,2
+ NutriSphere-N		121,6
+ Mezcla T5		148,6
Ninguno	INT9333	115,8
+ NutriSphere-N		137,6
+ Mezcla T5		140,6
Ninguno	P8210HR	124,1
+ NutriSphere-N		129
+ Mezcla T5		139,8
Ninguno	DK30-23	91,9
+ NutriSphere-N		93,9
+ Mezcla T5		139,7

4. Inhibición de fijación de nitrificación/ureasa/fosfato

También se ha encontrado que los polímeros de Clase I sirven como inhibidores útiles para los procesos de nitrificación en el suelo, y también inhiben la fijación de fosfato y las actividades de ureasa en el mismo. De esta manera, se logran mayores rendimientos de los cultivos debido al hecho de que las plantas utilizan de manera más natural las fuentes de nitrógeno y fosfato suministradas por fertilizantes y naturales. Los polímeros de la invención pueden aplicarse directamente al suelo en dispersión acuosa o en forma sólida y en cantidades efectivas para controlar la nitrificación, la actividad de ureasa y la fijación de fosfato; sin embargo, más comúnmente, 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.

5 Como se usa en el presente documento, "nitrógeno amoniacal" es un término amplio que abarca composiciones fertilizantes que contienen nitrógeno amoniacal (NH_4), así como composiciones fertilizantes y otros compuestos que son precursores del nitrógeno amoniacal o que causan que se genere nitrógeno amoniacal cuando los fertilizantes o compuestos experimentan diversas reacciones 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 precursores que contienen nitrógeno contienen nitrógeno amoniacal.

15 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 plantas en crecimiento o se aplica previamente a 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, más preferiblemente hasta aproximadamente 2, y lo más preferiblemente hasta aproximadamente 1. Además, tales dispersiones acuosas contienen ventajosamente de aproximadamente 10-85% en peso de sólidos, más preferiblemente de aproximadamente 30-65% en peso de sólidos, y lo más preferiblemente de aproximadamente 40% en peso de sólidos.

20 Al preparar los materiales de polímero/fertilizante líquido del triturador, los materiales fertilizantes que contienen nitrógeno amoniacal se suspenden en agua y las mezclas de polímeros acuosos se añaden al mismo con mezcla. No se requieren particulares regímenes de mezcla ni condiciones de temperatura. Sorprendentemente, se ha encontrado 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.

25 En el caso de los fertilizantes sólidos de amoníaco, los polímeros se aplican directamente al fertilizante, típicamente a un nivel de aproximadamente 0,01-10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,05-2% en peso, basado en el 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 modo que el residuo seco polimérico permanezca en las superficies de los fertilizantes.

Ejemplo 7 - Evaluación de la sal parcial de tetrapolímero como inhibidor de la ureasa - Método 1

30 Los estudios han demostrado que los fertilizantes que contienen urea pueden perder hasta 30% o más de su N si no se incorporan al suelo dentro de las 72 horas por labranza o 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 dictan que la ureasa se inhiba en la medida de lo posible. En esta prueba, se determinó la efectividad de inhibición de la ureasa de los tetrapolímeros del convertidor de hidrógeno, en comparación con las sales parciales maleico-itacónicas de la técnica anterior.

35 En la prueba, se cargaron matraces Erlenmeyer de 50 mL con 25 mL de dispersión de urea madre al 1,0% (p/p) y dos niveles de sal de tetrapolímero B, concretamente 0,033% (v/v) (8,25 μL) y 0,066% (v/v) (16,5 μL). También se prepararon matraces comparativos que contenían las mismas cantidades de dispersión de urea, pero con una dispersión acuosa al 40% de sólidos de una sal de calcio parcial de un polímero maleico-itacónico que contenía cantidades equimolares de restos maleico e itacónico, y que tenían un pH de aproximadamente 2,25-2,75, nominalmente 2,5 (denominado en el presente documento "M-I Ca 2,5") y una dispersión acuosa al 40% de sólidos de una sal de calcio parcial de un polímero maleico-itacónico que contiene cantidades equimolares de restos maleico e itacónico, y que tiene un pH de aproximadamente 1-2, nominalmente 1,5 (denominado en el presente documento como "M-I Ca 1,5"). También se prepararon matraces de control que no contenían polímero de inhibición de ureasa.

40 Se usó un medidor de pH y un electrodo para registrar los niveles iniciales de pH, después de lo cual se añadió un 1,0% adicional (v/v) de dispersión de enzima ureasa a cada matraz. Se tomaron mediciones de pH a intervalos cronometrados para rastrear la descomposición de la urea en los matraces. Al descomponerse la urea, se generan iones de amoníaco, lo que provoca un aumento posterior en el pH de las dispersiones. Al observar la tasa de elevación del pH, se puede medir la efectividad de la inhibición de la ureasa.

Ejemplo 7, Tabla 1 - Ensayo 1: Inhibición de la ureasa con inhibidor al 0,033%

Sal de polímero	Sal B	M-I Ca 2,5	M-I Ca 1,5	Control
pH inicial	4,122	4,084	3,088	7,000
pH 30 segundos	8,400	4,818	3,362	9,295 (inmediato)
pH 120 segundos	9,105	8,389	3,753	
pH 600 segundos	x	x	6,484	
Aumento (600s)	4,983	4,305	3,396	

Ejemplo 7, Tabla 2 - Ensayo 1: Inhibición de la ureasa con inhibidor al 0,066%

Sal de polímero	Sal B	M-I Ca 2,5	M-I Ca 1,5	Control
pH inicial	3,943	3,908	3,496	7,000
pH 30 segundos	4,087	4,055	3,559	9,295 (inmediato)
pH 120 segundos	4,601	4,345	3,801	
pH 600 segundos	9,305	6,504	4,636	
Aumento (600s)	5,362	2,596	1,14	

Como se ilustra, los matraces de control sin ningún inhibidor de ureasa polimérica exhibieron un pico de pH inmediato. Sin embargo, las sales de tetrapolímero de la invención dieron resultados funcionales de inhibición de la ureasa 10 en comparación con los productos M-I Ca 2,5 y M-I Ca 1,5 de la técnica anterior, particularmente a la mayor tasa de uso de la Tabla 6.

Ejemplo 8 - Evaluación de la sal parcial de tetrapolímero como inhibidor de la ureasa - Método 2

En este ensayo, se determinaron las propiedades de inhibición de la ureasa de los tetrapolímeros en comparación con los productos M-I Ca 2,5 y M-I Ca 1,5 de la técnica anterior, utilizando una técnica diferente. En particular, nueve matraces Erlenmeyer de 50 mL se cargaron con 25 mL cada uno de agua desionizada, para dar tres conjuntos de matraces A, B y C, conteniendo cada conjunto tres matraces. Entonces, 0,033% (v/v) de los polímeros M-I Ca 2,5, M-I Ca 1,5 y sal B fueron añadidos individualmente a los tres matraces de cada conjunto. Después de que los niveles de pH de los matraces que contenían agua y polímero se estabilizaron, se añadió dispersión de ureasa al 1% (v/v) a cada uno de los nueve matraces, y los matraces individuales que contenían agua/polímero/ureasa se dejaron incubar durante tres periodos de tiempo diferentes, a saber, 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 dispersión de urea-agua al 50% (p/p) a cada matraz para obtener un total de 1% (p/p) de urea en cada dispersión del matraz. 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 matraz, se liberó amoníaco, lo que provocó un aumento del pH en las dispersiones. Al observar la tasa de aumento del pH, se midió la efectividad de la inhibición de la ureasa; esta tasa se ve directamente afectada por la cantidad de tiempo de incubación entre los tres conjuntos.

Ejemplo 8, Tabla 1 - Incubación de un minuto de polímero/ureasa – Conjunto A

Polímero	Sal B	M-I Ca 2,5	M-I Ca 1,5
pH inicial, H ₂ O y polímero	3,974	3,856	3,588
H ₂ O, Polímero y Ureasa después de 1 minuto	3,895	3,789	3,523
30s después de adición de 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 8, Tabla 2 - Incubación de tres minutos de polímero/ureasa - Conjunto B

Polímero	Sal B	M-I Ca 2,5	M-I Ca 1,5
pH inicial, H ₂ O y polímero	3,925	3,951	3,619
H ₂ O, Polímero y Ureasa después de 1 minuto	4,025	3,845	3,559
30s después de adición de 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 8, Tabla 3 - Incubación de diez minutos de polímero/ureasa - Conjunto C

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

Ejemplo 9 – Polímero de Clase I como inhibidor de enzima ureasa

En una primera serie de pruebas, alcuotas de 25 mL de 1% (p/p) de solución madre de urea fueron combinadas en matraces 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 luego se añadió una solución de ureasa al 1,0% (v/v) a cada matraz. 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, generando amoníaco y, en consecuencia, provocando un aumento en los niveles de pH. Las tasas 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:

- N° 1: sin polímero, 4% p/p de ácido bórico, 30% p/p de ácido láctico, agua de equilibrio, con colorante agregado.
- N° 2: polímero T5 como una sal parcial de sodio/calcio mixta en agua, pH aproximadamente 1.
- N° 3: 34% p/p de polímero T5 como una sal parcial de calcio/sodio mixta, 4% p/p de ácido bórico, 1,5% p/p de alcohol polivinílico de bajo peso molecular, 22% p/p de ácido láctico, sin colorante, siendo el resto agua, pH de aproximadamente 1.
- N° 4: polímero T5 como una sal parcial de sodio/calcio mixta en agua, pH aproximadamente 1, con 4,3% p/p de ácido bórico y 32% p/p de ácido láctico.

Los resultados de esta primera serie de pruebas se exponen a continuación.

Ejemplo 9, Tabla 1

Formulación de prueba	Replicación	pH inicial	pH 30s	pH 120s	pH 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

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

En una segunda serie de pruebas, la misma formulación n^{os} 1-4 se ensayó bajo un procedimiento diferente. Específicamente, se combinaron 24,5 mL de agua con las formulaciones de prueba en matraces 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 matraz a una velocidad 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 se añadieron 0,5 mL de solución de urea al 50% p/p a cada matraz 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, las concentraciones de amoníaco en el aire ambiente de los respectivos matraces se midieron después de 4 horas como otro indicador de inhibición de la ureasa. Los resultados de esta prueba se exponen a continuación.

Ejemplo 9, 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

Ejemplo 10 - Tetrapolímeros de Clase I como inhibidores de la fijación de fósforo

El fertilizante de fósforo puede quedar atado o fijado con cationes antagonistas en los suelos, lo que da como resultado que el 75-95% del fósforo aplicado no esté disponible para la absorción de la planta. Se ha encontrado que los polímeros de Clase I de la invención son capaces de reducir dicha fijación de fósforo mediante el secuestro de cationes antagonistas en los microambientes de fertilizantes de fósforo.

En una prueba de campo, se aplicaron dos dosis de fósforo como fosfato de diamonio (DAP) como fertilizante previo a la siembra en un campo de algodón, a saber, 65 lbs de DAP por acre y 130 lbs de DAP por 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 incluía 40% p/p de una sal parcial de zinc/sodio de polímero TS, 5% p/p de zinc, y el agua restante, pH aproximadamente 3,

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

Ejemplo 10, Tabla 1

Tratamiento	% por peso Fosforo en Tejido
Control no fertilizado	0,21
65 lbs DAP	0,41
65 lbs DAP c/ polímero	0,5
Control no fertilizado	0,21
130 lbs DAP	0,41
130 lbs DAP c/ polímero	0,51

Ejemplo 10, Tabla 2

Tratamiento	Rendimiento de pelusa lbs/acre
Control no fertilizado	390
65 lbs DAP	712
65 lbs DAP c/ polímero	896
Control no fertilizado	390
130 lbs DAP	781
130 lbs DAP c/ polímero	900

5

10

15

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

Los ejemplos anteriores 5-10 ilustran usos específicos de los nuevos polímeros de clase I en diversos contextos.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para inhibir procesos de nitrificación, procesos de fijación de fosfato, actividades de ureasa y combinaciones de los mismos, que comprende el paso de aplicar al suelo un polímero aniónico mezclado con un fertilizante sólido, líquido o gaseoso amoniacal, el polímero está en un nivel de aproximadamente 0,01-10% en peso, basado en el peso total del producto polímero/fertilizante tomado como 100% en peso, en donde el polímero aniónico comprende al menos cuatro unidades de repetición distribuidas a lo largo de la cadena de polímero,
- 10 dichas al menos cuatro unidades de repetición diferentes que 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 de 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 estar
- 15 sustituidas con uno o más grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste de metales, aminas y mezclas de los mismos,
- 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 cualesquiera isómeros, ésteres y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores,
- 20 en donde las unidades de repetición de tipo C pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-C6 sustancialmente libres de estructuras de anillo y átomos de halo, y en donde las sales tienen cationes formadores de sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,
- dichas unidades de repetición de tipo G seleccionadas del grupo que consiste en unidades de repetición derivadas de unidades sustituidas o no sustituidas monómeros sulfonados 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
- 25 de los anteriores, en donde las unidades de repetición de tipo G pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo 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 sal seleccionados del grupo que consiste en metales, aminas y mezclas de los mismos,
- 30 estando dichas unidades de repetición ubicadas al azar a lo largo del polímero,
- al menos aproximadamente 90 por ciento en moles de las unidades de repetición allí seleccionadas se seleccionan del grupo que consiste en unidades de repetición de tipo B, C y G, y mezclas de las mismas,
- 35 dicho polímero aniónico que contiene no más de aproximadamente 10 por ciento en moles de cualquiera de (i) unidades de repetición de olefinas no carboxilato, (ii) unidades de repetición de éter, y (iii) unidades de repetición monocarboxílicas no sulfonadas,
- dichas unidades de repetición incluyen al menos una unidad de repetición maleica, itacónica y de sulfonato.
- 40 2. El método de la reivindicación 1, siendo dicho polímero un tetrapolímero y teniendo unidades de repetición maleicas e itacónicas, y dos unidades de repetición de sulfonato diferentes, en donde la unidad de repetición de un tipo B se deriva del ácido maleico, la unidad de repetición de un tipo C se deriva del ácido itacónico, y dos unidades de repetición de tipo G se derivan respectivamente del ácido metilsulfónico y del ácido alilsulfónico.
- 45 3. El método de la reivindicación 1, estando dicho fertilizante en forma líquida acuosa, mezclándose dicho polímero con dicho fertilizante líquido.
- 50 4. El método de la reivindicación 1, estando dicho fertilizante en forma sólida, aplicándose dicho polímero a la superficie del fertilizante sólido en forma de una dispersión acuosa del polímero.