

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 590**

51 Int. Cl.:

A01K 1/015 (2006.01)

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 16161786 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3075241**

54 Título: **Método de reducción del amoníaco atmosférico utilizando polímeros polianiónicos**

30 Prioridad:

27.08.2013 US 201361870472 P

10.04.2014 US 201461978011 P

21.05.2014 US 201462001110 P

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

27.07.2020

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:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 775 590 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 reducción del amoníaco atmosférico utilizando polímeros polianiónicos

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere en general a una clase de polímeros polianiónicos biodegradables, sustancialmente solubles en agua y sus síntesis, en la que se encuentra una utilidad particular para reducir el amoníaco atmosférico derivado de estiércol animal. Con mayor particularidad, la invención está referida a polímeros que son al menos tetrapolímeros y contienen tipos específicos de unidades repetitivas de carboxílico y sulfonato, así como a métodos para sintetizar polímeros de dicarboxilato/sulfonato que incluyen los polímeros de los mismos.

15 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 (las sales parciales de sodio y amonio, respectivamente) y NUTRISPHERE-N® para usar con fertilizantes granulares y líquidos (la sal parcial de calcio). Por ejemplo, estos productos pueden rociarse o aplicarse de cualquier otra manera a la superficie de fertilizantes sólidos, tales como urea, sales de amonio, fosfato monoamónico (MAP), fosfato diamónico (DAP), potasa, y yeso, o mezclarse con fertilizantes líquidos, tales como UAN y polifosfato de amonio.

25 Se ha demostrado que estos productos anteriores tienen una serie de propiedades agrícolas sobresalientes, que incluyen la capacidad de aumentar la absorción de nutrientes fertilizantes (por ejemplo, fosfatos, nitrógeno, potasio, y micronutrientes), para actuar como adyuvantes para pesticidas tales como herbicidas de glifosato, y, cuando se complementa con un agente de secado orgánico, se seca muy rápidamente al aplicarse a fertilizantes sólidos, por lo que facilita la producción de productos fertilizantes sólidos con recubrimiento final.

30 Además, se ha demostrado que los polímeros de preferencia tienen una mayor actividad cuando se emplean formulaciones de fertilizantes que contienen diferentes tipos de sales parciales de polímeros (documento de patente publicada de los Estados Unidos núm. 2009-0217723). Esta tecnología se describe, además, en las patentes de los Estados Unidos núms. 6,515,090, 7,655,597, 7,736,412 y 8,043,995, y patentes relacionadas.

35 El documento US 2014/0041431 A1 divulga un procedimiento para tratar una instalación de confinamiento de ganado o aves de corral para reducir y mitigar los efectos del amoníaco gaseoso dentro de la instalación. El procedimiento comprende la aplicación de una mezcla acuosa de una sal parcial de calcio de un copolímero maleico itacónico y una sal parcial de amonio de un copolímero maleico itcaónico. El documento US 2010/0167975 A1 divulga una formulación de detergente para lavavajillas que contiene copolímeros de monómero maleico/sulfonado y monómero ácido itacónico/sulfonado, y el documento US 5536311 A divulga composiciones de cemento retardadas por fraguado que contienen un tepolímero de ácido itacónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y anhídrido maleico.

40 A pesar del éxito de los anteriores polímeros maleico-itacónicos, sería aceptable que los polímeros de uso agrícola tuvieran una actividad aún mayor.

Resumen de la invención

50 La presente invención supera los problemas descritos anteriormente y proporciona una clase de polímeros que tienen, de manera preferente, un alto contenido de carboxilato y unidades repetitivas de sulfonato, que son muy solubles en agua y biodegradables. Como se usa en el presente documento, "polímero" es un término amplio, que abarca homopolímeros y copolímeros, conteniendo este último cualquier número de unidades o restos repetitivos diferentes, tales como terpolímeros o tetrapolímeros. Los polímeros de preferencia de este documento son al menos tetrapolímeros que tienen al menos cuatro unidades repetitivas diferentes distribuidas a lo largo de las cadenas de polímero, de manera preferente con al menos una unidad repetitiva de cada una de las unidades repetitivas de maleico, de itacónico, y de sulfonato. Las unidades repetitivas se derivan ventajosamente de los monómeros correspondientes usados en la síntesis de los polímeros, y tienen al menos una unidad repetitiva de cada una de las tres categorías de unidades de repetitivas definidas por separado, denominadas en la presente descripción como unidades repetitivas de tipo B, tipo C, y tipo G y que se explican en detalle a continuación.

60 La invención proporciona un método para reducir el amoníaco atmosférico mediante la aplicación de una composición polimérica en un área sujeta a la formación del amoníaco como se define en la reivindicación 1.

65 1. Los Polímeros

- Los polímeros aniónicos comprenden al menos cuatro unidades repetitivas distribuidas a lo largo de la cadena del polímero, al menos las cuatro unidades repetitivas que incluyen, al menos, una de cada una de las unidades repetitivas de tipo B, tipo C, y tipo G,
- 5 las unidades repetitivas de tipo B seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas 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 repetitivas de tipo B pueden sustituirse 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 sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas, y mezclas de los mismos,
- 10 las unidades repetitivas de tipo C seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas 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 repetitivas de tipo C pueden sustituirse 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 sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas, y mezclas de los mismos,
- 15 las unidades repetitivas de tipo G seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas 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 repetitivas 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 repetitivas de tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas y mezclas de los mismos, al menos aproximadamente 90 por ciento en moles de las unidades repetitivas en el mismo se seleccionan del grupo formado por las unidades repetitivas de tipo B, C y G, y mezclas de las mismas,
- 20 las unidades repetitivas se localizan aleatoriamente a lo largo del polímero, el polímero contiene no más del 10 por ciento en moles de cualquiera de (i) las unidades repetitivas de olefina no carboxilato, (ii) las unidades repetitivas de éter, y (iii) las unidades repetitivas monocarboxílicas no sulfonadas, las unidades repetitivas incluyen al menos una de cada una de las unidades repetitivas de maleico, de itacónico y de sulfonato.
- 30 De manera preferente, los polímeros comprenden al menos aproximadamente 96 por ciento en moles de las unidades repetitivas en el mismo seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas de tipo B, C, y G, y mezclas de las mismas, y aún con mayor preferencia consisten esencialmente en unidades repetitivas seleccionadas del grupo formados por unidades repetitivas de tipo B, C, y G, y mezclas de los mismos. Los polímeros, además, están sustancialmente libres de grupos éster y de grupos de olefina no carboxilato.
- 35 Los polímeros de preferencia tienen especialmente una unidad repetitiva de tipo B, una unidad repetitiva de tipo C, y dos unidades repetitivas de tipo G diferentes, especialmente donde la unidad repetitiva de tipo B se deriva del ácido maleico, la unidad repetitiva de tipo C se deriva del ácido itacónico, y las dos unidades repetitivas de tipo G se derivan del ácido metalilsulfónico y el ácido alilsulfónico, respectivamente. En estos polímeros, la unidad repetitiva de tipo B está presente a un nivel de 35-55 por ciento en moles, la unidad repetitiva de tipo C está presente a un nivel de 20-55 por ciento en moles, la unidad repetitiva de tipo G derivada del ácido metalilsulfónico está presente a un nivel de 1-25 por ciento en moles, y la unidad repetitivas de tipo G derivada del ácido alilsulfónico está presente a un nivel de 1-25 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.
- 40 Otros polímeros útiles comprenden dos unidades repetitivas de tipo B diferentes, una unidad repetitiva de tipo C, y una unidad repetitiva de tipo G, y donde el polímero tiene al menos una unidad repetitiva no seleccionada del grupo formado por unidades repetitivas de tipo B, tipo C, y tipo G.
- 45 Ventajosamente, la cantidad total de unidades repetitivas de tipo B en el polímero es de aproximadamente 1-70 por ciento en moles, la cantidad total de unidades repetitivas de tipo C en el polímero es de aproximadamente 1-80 por ciento en moles, y la cantidad total de unidades repetitivas de tipo G en el polímero es de aproximadamente 0,1-65 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles. Aún con la mayor preferencia, la cantidad total de unidades repetitivas de tipo B en el polímero es de aproximadamente 20-65 por ciento en moles, la cantidad total de unidades repetitivas de tipo C en el polímero es de aproximadamente 15-75 por ciento en moles, y la cantidad total de unidades repetitivas de tipo G en el polímero es de aproximadamente 1-35 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.
- 50 Los polímeros generalmente tienen un peso molecular de 800-50,000, y con mayor preferencia 1000-5000. Los polímeros de la invención pueden estar en forma de ácido libre o en forma de sal parcial o completa, que incluye uno o más cationes formadores de sales unidos al polímero. Estos cationes formadores de sales generalmente se seleccionan del grupo formado por cationes de metales, aminas, micronutrientes, y mezclas de los mismos, y especialmente aquellos seleccionados del grupo formado por cationes alcalinos, alcalinotérreos, y de metales de transición.
- 60 Los polímeros de la invención pueden usarse solos o en combinación con otro polímero aniónico que incluye unidades repetitivas de maleico y de itacónico. Además, pueden prepararse formulaciones que contienen polímeros que
- 65

comprenden un polímero de acuerdo con la invención en una combinación con uno o más ingredientes adicionales, seleccionados del grupo formado por ácido bórico, compuestos que contienen boro, solventes de compuestos bóricos, alcoholes, dioles, polioles, ácidos orgánicos, alcoholes polivinílicos, colorantes y mezclas de los mismos.

5 2. Síntesis de Polímeros

La invención también proporciona procedimientos de síntesis de polímeros útiles para la producción de una variedad de polímeros que contienen unidades repetitivas de dicarboxilato y de sulfonato, incluidos los polímeros utilizados en la invención. Estos procedimientos comprenden las etapas de:

- 10 formar una dispersión acuosa que contiene monómeros de unidades repetitivas de dicarboxilato y de sulfonato, los monómeros de unidad repetitiva de dicarboxilato seleccionados del grupo formado por monómeros de unidad repetitivas de tipo B, monómeros de unidad repetitivas de tipo C, y mezclas de los mismos, los monómeros de unidad repetitivas de tipo B seleccionados del grupo formado por monómeros sustituidos y no sustituidos de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, mezclas de los anteriores, y cualquier isómero, éster, cloruros de ácido, y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de unidades repetitivas de tipo B pueden sustituirse con uno o más grupos alquilos 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 sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas y mezclas de los mismos, los monómeros de unidades repetitivas de tipo C seleccionadas del grupo formado por monómeros sustituidos y no sustituidos de ácido itacónico, anhídrido itacónico, y cualquier isómero, éster y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de unidades repetitivas de tipo C pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilos 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 sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas, y mezcla de los mismos, los monómeros de las unidades repetitivas de sulfonato seleccionados del grupo formado por monómeros de unidades repetitiva de tipo G, los monómeros de unidades repetitivas de tipo G del grupo formado por monómeros sulfonados sustituidos y no sustituidos que poseen al menos un grupo sulfonato y el cual está sustancialmente libre de anillos aromáticos y grupos amidas y cualquier isómero, y las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y las mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde los monómeros de unidades repetitivas de tipo G pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilos 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 unidades repetitivas de tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas, y mezcla de estos; calentar la dispersión a una temperatura elevada de aproximadamente 50-125 °C y añadir a la dispersión un compuesto de vanadio; y a continuación, añadir a la dispersión un iniciador de radicales libres que comprende al menos aproximadamente el 95 % en peso del peróxido de hidrógeno, y hacer que los monómeros dentro de la dispersión se polimericen en un ambiente que contiene oxígeno hasta que al menos el 90 % en peso de los monómeros se hayan convertido en polímero.

40 En formas preferentes, el compuesto de vanadio se añade a la dispersión después de la etapa de calentamiento, y el iniciador de radicales libres se añade durante un período de 30 minutos - 24 horas mientras que se mantiene la dispersión a temperatura elevada. Además, de manera preferente, el iniciador de radicales libres consiste esencialmente en peróxido de hidrógeno. La síntesis se realiza mejor con la exclusión de cantidades sustanciales de especies de hierro disueltas y sales de sulfato, y en un entorno al aire ambiental. La polimerización se realiza generalmente hasta que al menos el 98 % en peso de los monómeros se han convertido en el polímero.

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

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

En otro aspecto del procedimiento de síntesis, puede prepararse un polímero que contiene unidades repetitivas de dicarboxilato y de sulfonato mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- 55 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 a la dispersión un compuesto de vanadio; y a continuación, añadir a la dispersión un iniciador de radicales libres que comprende al menos aproximadamente el 95 % en peso del peróxido de hidrógeno, y hacer que los monómeros dentro de la dispersión se polimericen en un ambiente que contiene oxígeno hasta que al menos el 90 % en peso de los monómeros se hayan convertido en polímero.

60 En las formas preferentes de este procedimiento, el compuesto de vanadio se añade a la dispersión después de la etapa de calentamiento, y el iniciador de radicales libres se añade durante un período de 30 minutos - 24 horas mientras se mantiene la dispersión a la temperatura elevada. De manera preferente, el iniciador de radicales libres consiste esencialmente en peróxido de hidrógeno, y la dispersión se prepara con la exclusión de cantidades sustanciales de especies de hierro disueltas y sales de sulfato.

La polimerización se realiza mejor en un ambiente de aire exterior, y hasta que al menos el 98 % en peso de los monómeros se hayan convertido en el polímero. Los monómeros comprenden monómeros maleicos, monómeros itacónicos, monómeros de alilsulfonato, y monómeros de metalilsulfonato, y el compuesto de vanadio es oxisulfato de vanadio. Como antes, los polímeros pueden ser recuperados en forma ácida o como sales parciales o completas.

3. Procedimientos para reducir el amoníaco atmosférico

La invención proporciona un procedimiento para reducir el amoníaco atmosférico mediante la aplicación de una composición polimérica en un área sujeta a la formación de amoníaco, la composición polimérica que incluye un polímero aniónico que comprende al menos cuatro unidades repetitivas distribuidas a lo largo de la cadena polimérica, incluyendo las unidades repetitivas incluyen al menos uno de cada unidad repetitiva de maleico, de itacónico y de sulfonato. El área puede ser una instalación de confinamiento de ganado o aves de corral que incluye una zona de recolección de estiércol, paredes verticales que forman un recinto y un techo que cubre sustancialmente la zona, y en estos casos, la composición polimérica puede aplicarse directamente al estiércol dentro de la zona de recolección. La composición polimérica se aplica de manera preferente a un nivel de aproximadamente 0,005-3 galones por tonelada de estiércol, en forma de una dispersión acuosa que tiene un pH de aproximadamente 1-5. Si se desea, se puede usar otro polímero en combinación con el polímero aniónico e incluir unidades repetitivas de maleico y de itacónico. Los polímeros de la invención pueden estar en forma de una sal parcial o completa, particularmente una sal parcial de calcio y/o amonio. Además, ciertas composiciones poliméricas preferentes incluyen un primer polímero en forma de una sal parcial de calcio, y un segundo polímero en forma de una sal parcial de amonio.

Las unidades repetitivas del polímero incluyen al menos uno de cada unidad repetitiva de tipo B, tipo C, tipo G, las unidades repetitivas de tipo B seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas 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 repetitivas de tipo B pueden sustituirse 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 sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas, y mezclas de los mismos, las unidades repetitivas de tipo C seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas 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 repetitivas de tipo C pueden sustituirse 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 sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas, y mezclas de los mismos, las unidades repetitivas de tipo G seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas 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 repetitivas 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 repetitivas de tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas y mezclas de los mismos, al menos aproximadamente 90 por ciento en moles de las unidades repetitivas en el mismo se seleccionan del grupo formado por las unidades repetitivas de tipo B, C y G, y mezclas de las mismas, las unidades repetitivas se localizan aleatoriamente a lo largo del polímero, el polímero contiene no más del 10 por ciento en moles de cualquiera de (i) las unidades repetitivas de olefina no carboxilato, (ii) las unidades repetitivas de éter, y (iii) las unidades repetitivas monocarboxílicas no sulfonadas.

De manera preferente, los polímeros comprenden al menos aproximadamente 96 por ciento en moles de las unidades repetitivas en el mismo, seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas de tipo B, C, y G, y mezclas de las mismas, y aún con máxima preferencia consisten esencialmente en unidades repetitivas seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas de tipo B, C, y G, y mezclas de las mismas. Estos polímeros de manera preferente están sustancialmente libres de grupos éster y olefina no carboxilato. El polímero preferente tiene una unidad repetitiva de tipo B, una unidad repetitiva de tipo C y dos unidades repetitivas de tipo G diferentes. En este caso, el polímero es de manera preferente un tetrapolímero con una unidad repetitiva de tipo B derivada de ácido maleico, la unidad repetitiva de tipo C derivada de ácido itacónico y las dos unidades repetitivas de tipo G derivadas del ácido metalilsulfónico y del ácido alilsulfónico, respectivamente. Además, la unidad repetitiva de tipo B está presente a un nivel de 35-50 por ciento en moles, la unidad repetitiva de tipo C está presente a un nivel de aproximadamente 20-55 por ciento en moles, la unidad repetitiva de tipo G derivada del ácido metalilsulfónico está presente a un nivel de aproximadamente 1-25 por ciento en moles, y la unidad repetitiva de tipo G derivada del ácido alilsulfónico está presente a un nivel de aproximadamente 1-20 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.

Las composiciones preferentes adicionales son operables para reducir el amoníaco atmosférico mediante la aplicación de la composición a un área sujeta a la formación de amoníaco, con tal composición que comprende una primera composición polimérica que comprende un primer polímero aniónico que tiene al menos cuatro unidades repetitivas distribuidas a lo

largo de la cadena polimérica, las unidades repetitivas incluyen al menos una de cada una de las unidades repetitivas de maleico, de itacónico y de sulfonato, estando el primer polímero aniónico en forma de una sal de calcio parcial o completa; y una segunda composición polimérica que comprende un segundo polímero aniónico que tiene unidades repetitivas de maleico y de itacónico a lo largo de la longitud de la cadena polimérica, siendo el segundo polímero aniónico una sal de amonio parcial o completa. Estos polímeros de manera preferente están cada uno en forma de una dispersión acuosa y tienen al menos cuatro unidades repetitivas distribuidas a lo largo de la cadena polimérica, las unidades repetidas incluyen al menos una de cada una de la unidad repetitiva de maleico, de itacónico y de sulfonato.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

Los polímeros usados en la invención

Los polímeros polianiónicos de la presente invención (algunas veces denominados en la presente invención como polímeros de "Clase I") son al menos tetrapolímeros, es decir, están compuestos de al menos cuatro unidades repetitivas diferentes seleccionadas individualmente e independientemente del grupo formado por unidades repetitivas de tipo B, tipo C, y tipo G, y mezclas de las mismas, descritas en detalle más abajo. Sin embargo, los polímeros comprenden polímeros que tienen más de cuatro unidades repetitivas distintas, seleccionándose las unidades repetitivas en exceso del grupo formado por unidades repetitivas de tipo B, tipo C, y tipo G, y mezclas de las mismas, así como también otros monómeros o unidades repetitivas que no son unidades repetitivas de tipo B, C, o G.

Los polímeros preferentes contienen al menos una unidad repetitiva de cada uno de los tipos B, C, y G, otra unidad repetitiva seleccionada del grupo formado por unidades repetitivas de tipo B, tipo C, y tipo G, y opcionalmente otras unidades repetitivas no seleccionadas de las unidades repetitivas de tipo B, tipo C, y tipo G. De manera particular los polímeros preferentes comprenden una única unidad repetitiva de tipo B, una única unidad repetitiva de tipo C y dos unidades repetitivas de tipo G diferentes, o dos unidades repetitivas de tipo B diferente, una única unidad repetitiva de tipo C, y una o más unidades repetitivas de tipo G diferentes.

Constituidos, sin embargo, los polímeros preferentes contienen al menos 90 por ciento en moles (con mayor preferencia al menos 96 por ciento en moles) de unidades repetitivas seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas de tipo B, C, y G (es decir, los polímeros deben contener no más de aproximadamente 10 por ciento en moles (de manera preferente, no más de aproximadamente 4 por ciento en moles) de unidades repetitivas no seleccionadas de los tipos B, C, y G). La mayor preferencia, los polímeros finales deben estar sustancialmente libres de grupos éster (es decir, no más de 5 por ciento en moles de grupos éster, con mayor preferencia no más de 1 por ciento en moles).

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

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

1. Unidades repetitivas de tipo B

Las unidades repetitivas de tipo B de acuerdo con la invención son unidades repetitivas dicarboxilato derivadas de monómeros de ácido y/o anhídrido maleico, ácido y/o anhídrido fumárico, ácido y/o anhídrido mesacónico, ácido y/o anhídrido maleico sustituido, ácido y/o anhídrido fumárico sustituido, ácido y/o anhídrido mesacónico sustituido, mezclas de los anteriores, y cualquier isómero, ésteres, cloruros de ácido, y sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores. Como se usa en la presente descripción con respecto a las unidades repetitivas de tipo B, las especies "sustituidas" se refieren a sustituyentes alquilo (con mayor preferencia, grupos alquilo de cadena lineal o ramificada C1-

5 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, con mayor preferencia, no más de aproximadamente 1 por ciento en moles de cualquiera); los sustituyentes se unen normalmente a uno de los carbonos de un doble enlace carbono-carbono del monómero(s) empleado(s). De manera similar, las "sales" de las unidades repetitivas de tipo B se refieren a sales parciales o completas preparadas mediante el uso de cationes formadores de sales seleccionados del grupo formado por, aminas, y mezclas de los mismos. En formas preferentes, la cantidad total de unidades repetitivas de tipo B en los polímeros de la invención debe variar de aproximadamente 1 a 70 por ciento en moles, con mayor preferencia de aproximadamente 20 a 65 por ciento en moles, y con la máxima preferencia de aproximadamente 35 a 55 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.

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

20 2. Unidades repetitivas de tipo C

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

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

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

40 3. Unidades repetitivas de tipo G

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

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

Características Preferentes Adicionales de los Polímeros

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

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

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

Para una diversidad de aplicaciones, determinadas composiciones de tetrapolímeros son preferentes, es decir, un intervalo preferente de composición de la cadena principal del polímero (en porcentaje en moles, mediante el uso de los nombres de monómero parental de las unidades repetitivas correspondientes) es: ácido maleico 35-50 %; ácido itacónico 20-55 %; ácido metalilsulfónico 1-25 %; y ácido alilsulfónico sulfónico 1-20 %, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles. Se encontró, además, que incluso pequeñas cantidades de unidades repetitivas, que no son unidades repetitivas 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 repetitivas G diferentes puede resultar en un tetrapolímero que exhibe comportamientos drásticamente diferentes, en comparación con los polímeros BC.

Además, el peso molecular de los polímeros es altamente variable, lo que nuevamente depende principalmente de las propiedades adecuadas. Generalmente, la distribución de peso molecular para los polímeros de acuerdo con la invención se mide de manera conveniente mediante la cromatografía de exclusión por tamaño. En términos generales, el peso molecular de los polímeros varía de aproximadamente 800-50,000, y con mayor preferencia de aproximadamente 1000-5000. 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 a través de la detección del índice de refracción a 35 C mediante el uso de patrones de polietilenglicol. Por supuesto, además pueden emplearse otras técnicas para tal medición.

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

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

Síntesis de los polímeros utilizados en la invención

Prácticamente cualquier procedimiento convencional de polimerización por radicales libres puede ser adecuado para la síntesis de los polímeros de la invención. Sin embargo, puede usarse una síntesis preferente, que se aplica no solo para la producción de los polímeros de la invención, sino además para la síntesis de polímeros que contienen unidades

repetitivas de dicarboxilato y unidades repetitivas de sulfonato y que contienen, de manera preferente, al menos un doble enlace carbono-carbono. Tales tipos de polímeros se divulgan en las patentes de los Estados Unidos núms. 5,536,311 y 5,210,163.

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

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

20 De manera preferente, el peróxido de hidrógeno es el único iniciador utilizado en la reacción, pero, en cualquier caso, es ventajoso realizar la reacción en ausencia de cantidades sustanciales de otros iniciadores (es decir, el peso total de las moléculas iniciadoras usadas debe ser aproximadamente 95 % en peso del peróxido de hidrógeno, con mayor preferencia 98 % en peso, y con la máxima preferencia 100 % en peso de las mismas). Pueden emplearse diversas fuentes de vanadio, se prefieren los oxisulfatos de vanadio.

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

30 Se encontró, además, que las reacciones de polimerización preferente pueden realizarse sin el uso de atmósferas inertes, por ejemplo, en un entorno de aire exterior. Como es bien conocido en la técnica, las reacciones de polimerización por radicales libres en dispersiones se realizan normalmente de una manera que excluye la presencia significativa de oxígeno. Como resultado, estas técnicas anteriores implican etapas tan necesarias y laboriosas como la desgasificación, la cobertura de gas inerte del contenido del reactor, los tratamientos de los monómeros para evitar la presencia de aire, 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, requieren gases no inertes u otras etapas relacionadas, aunque pueden emplearse si es adecuado.

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

40 Otra modalidad altamente preferente 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 al 40-75 % p/p. Cuando se emplean monómeros maleicos y/o itacónicos, estos pueden derivarse ya sea de los monómeros ácidos correspondientes, o de la conversión *in situ* de los anhídridos a ácido en el agua. Los monómeros carboxilato y sulfonato están preferente en sus formas ácido y/o anhídrido, aunque se pueden usar de igual forma las sales. Sorprendentemente, se encontró que la disolución incompleta del monómero no es severamente perjudicial para la polimerización; de hecho, la fracción de monómeros inicialmente no disuelta se disolverá en algún momento después de que se haya iniciado la polimerización.

45 Después del calentamiento inicial y de la introducción de los 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 los materiales no es crítico. Después de la introducción de oxisulfato de vanadio, se añade una solución de peróxido de hidrógeno en el tiempo hasta que sustancialmente todos los monómeros se convierten en polímero. La adición de peróxido puede realizarse a una velocidad constante, una velocidad variable, y

con o sin pausas, a una temperatura fija o variable. La concentración de la solución de peróxido usada no es altamente crítica, aunque la concentración en el extremo inferior no debe diluir el contenido del reactor hasta el punto donde la reacción se vuelve excesivamente lenta o prácticamente no se diluye. En el extremo superior, la concentración no debe causar dificultades para realizar la polimerización de forma segura en el equipo que se usa.

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

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

Las altas eficiencias de polimerización de las síntesis preferentes resultan del uso de agua como un solvente y sin necesidad de otros solventes, la eliminación de otros iniciadores (por ejemplo, compuesto azo, hidroperóxido, persulfato, peróxidos orgánicos) ingredientes de hierro y sulfato, la falta de bucles de reciclaje, de manera que sustancialmente todos los monómeros se convierten en los polímeros finales en un solo reactor. Esto se ve reforzado adicionalmente por el hecho de que los polímeros se forman primero, y, posteriormente, si es adecuado, pueden crearse sales parciales o completas. Los factores importantes son la presencia simultánea de solvente acuoso, iniciador de peróxido, compuesto de vanadio, y monómeros proporcionados en los momentos apropiados y a temperaturas útiles. Esto puede organizarse en cualquier equipo y de cualquier manera conocida en la técnica, es decir, la manera en la que se organiza esto no es crítica. Por ejemplo, una determinada proporción de los monómeros puede estar en solución de agua en un recipiente de reacción, mientras se añaden monómeros y peróxido adicionales al recipiente a medida que la reacción avanza en presencia de niveles apropiados de compuesto de vanadio.

Ejemplos

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

Ejemplo 1 - Síntesis Ilustrativa

Aparato:

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

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

maleico: 45 %
itacónico: 35 %
metalilsulfonato: 15 %
alilsulfonato: 5 %

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

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

Ejemplo 2 - Síntesis Ilustrativa

Aparato:

Igual que en el Ejemplo 1

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

maleico: 45 %

itacónico: 50 %

metalilsulfonato: 4 %

alilsulfonato: 1 %

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

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

Ejemplo 3 - Síntesis Ilustrativa

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

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

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

Ejemplo 4 - Preparación de Sales Parciales de Tetrapolímero

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

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

Específicamente, los siguientes reactivos básicos se emplearon con cantidades del tetrapolímero para dar las siguientes sales:

Sal A - hidróxido de sodio, pH 7.

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

5 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.

10 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).

15 Mezclas de los polímeros con otros polímeros

Los polímeros de este documento pueden estar separados de las mezclas o fracciones de polímeros, que incluyen otros tipos de polímeros, especialmente polímeros de dicarboxilato, y particularmente aquellos que contienen unidades repetitivas de maleico y de itacónico. Estas formulaciones de polímeros mezclados pueden usarse en todos los contextos descritos a continuación.

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

25 Polímeros de Clase IA

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

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

40 Polímeros de Clase II

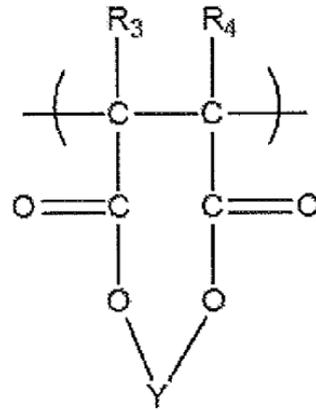
En términos generales, los polímeros polianiónicos de esta clase son del tipo descrito en el documento de la Patente de los Estados Unidos núm. 8,043,995. Los polímeros incluyen unidades repetitivas derivadas de al menos dos monómeros diferentes individualmente y respectivamente tomados del grupo formado por lo que se ha denominado para facilitar la referencia como monómeros B' y C'; alternativamente, los polímeros pueden formarse como homopolímeros o copolímeros a partir de monómeros C' recurrentes. Las unidades repetitivas pueden distribuirse aleatoriamente a lo largo de las cadenas de polímero.

50 En detalle, la unidad repetitiva B' es de la fórmula general



65

o

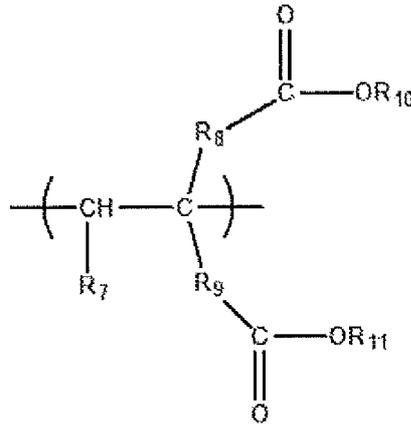


5

10

15

20 y la unidad repetitiva C' es de la fórmula general

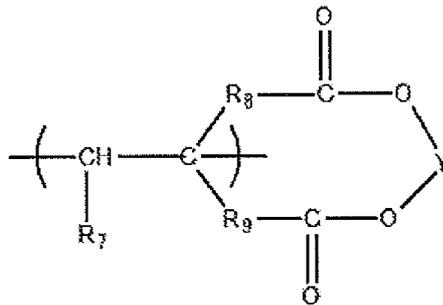


25

30

35

o

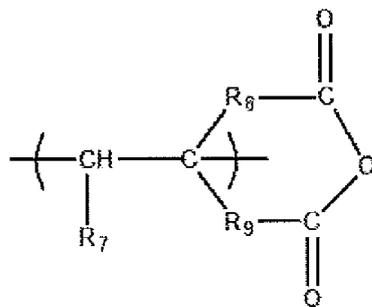


40

45

50

o



55

60

65

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

Como puede apreciarse, los polímeros de Clase II, típicamente, tienen diferentes tipos y secuencias de unidades repetitivas. Por ejemplo, un polímero de Clase II que comprende unidades repetitivas de B y de C puede incluir las tres formas de unidades repetitivas de B y las tres formas de las unidades repetitivas de C. Sin embargo, por razones de costo y facilidad de síntesis, los polímeros de Clase II más útiles se hacen de unidades repetitivas de B y de C. En el caso de los polímeros de Clase II hechos principalmente por unidades repetitivas de B y de C, R₅, R₆, R₁₀, y R₁₁ se seleccionan individual y respectivamente del grupo formado por H, los metales alcalinos, NH₄, y los grupos alquiloamonio de C₁-C₄. Este polímero particular de Clase II a veces se denomina copolímero de ácido butanodioico metilen-succínico y puede incluir diversas sales y derivados de los mismos.

Los polímeros de Clase II pueden tener un amplio intervalo de concentraciones de unidades repetitivas 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. Estos polímeros se producirían mediante la variación de las cantidades de monómero en la mezcla de reacción a partir de la cual, finalmente, se produce el producto final y las unidades repetitivas de tipo B y C pueden disponerse en la cadena principal del polímero en orden aleatorio o en un patrón alternante.

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

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

Síntesis de los Polímeros de Clase II

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

Las reacciones de polimerización se realizan en un sistema compatible de solvente, específicamente un sistema que no interfiere indebidamente con la polimerización adecuada, mediante el uso de, esencialmente, cualquier concentración de monómero adecuado. Pueden emplearse numerosos sistemas de solventes acuosos o no acuosos adecuados, tales como cetonas, alcoholes, ésteres, éteres, solventes aromáticos, agua y mezclas de los mismos. El agua sola y las cetonas y alcoholes inferiores (C₁-C₄) son especialmente preferentes, y estos pueden mezclarse con agua si es adecuado. En algunos casos, las reacciones de polimerización se realizan con la exclusión sustancial de oxígeno, y más generalmente bajo un gas inerte tal como nitrógeno o argón. No existe una crítica particular en el tipo de equipo usado en la síntesis de los polímeros, es decir, pueden emplearse reactores de tanque agitado, reactores de tanque agitado continuo, reactores de flujo de enchufe, reactores de tubo y cualquier combinación de los anteriores dispuestos en serie. Un amplio intervalo de planes adecuados de reacción es bien conocido en la técnica de la polimerización.

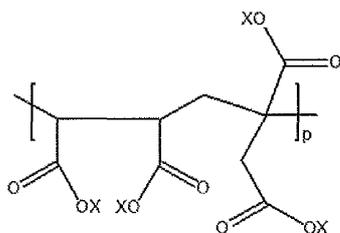
En general, la etapa de polimerización inicial se realiza a una temperatura de aproximadamente 0 °C a 120 °C (con mayor preferencia de aproximadamente 30 °C a 95 °C durante un período de aproximadamente 0,25 horas a aproximadamente

24 horas e incluso con mayor preferencia de aproximadamente 0,25 horas a aproximadamente 5 horas). Usualmente, la reacción se realiza con agitación continua.

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

Polímeros de Clase II Maleico-Itacónicos Preferentes

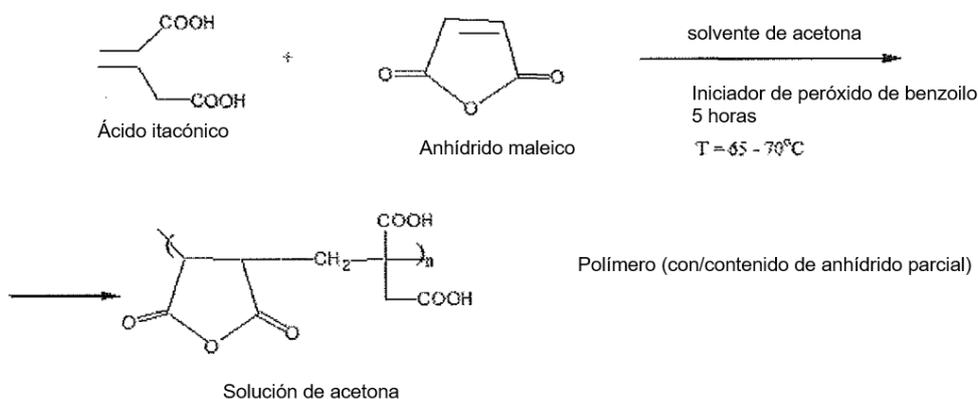
Los polímeros Clase II de mayor preferencia están compuestos de unidades repetitivas de maleico y de itacónico tipo B y C y tienen la fórmula generalizada



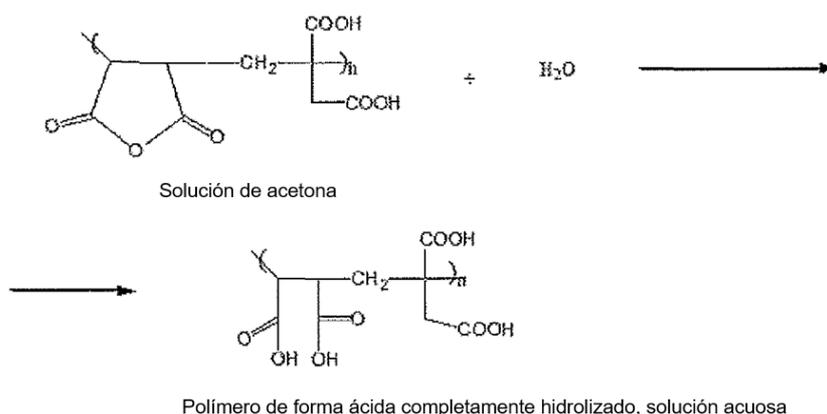
donde X ya sea H u otro catión formador de sal, en dependencia del nivel de formación de sal.

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

Etapa 1



Etapa 2



Usos Preferentes de los Polímeros de la Invención

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

7. Usos en la Disminución del Amoníaco Atmosférico

Los polímeros de Clase I de este documento pueden usarse para tratar instalaciones de confinamiento de ganado o aves de corral para disminuir y mitigar los efectos del amoníaco gaseoso dentro de la instalación. Generalmente, estas instalaciones tienen una zona de recolección de estiércol, paredes verticales que forman un recinto, y un techo que cubre sustancialmente la zona. Esta utilidad implica aplicar un material de tratamiento al estiércol dentro de la zona de recolección en una cantidad eficaz para disminuir la concentración de amoníaco gaseoso dentro de la instalación. Este material comprende una mezcla acuosa de un polímero de acuerdo con la presente invención, y de manera particular una amina, un metal alcalino o alcalinotérreo (por ejemplo, calcio o amonio) una sal parcial o saturada del polímero. De manera preferente, la mezcla de tratamiento se aplica directamente en la zona de recolección (por ejemplo, fosa de estiércol) debajo del recinto. El material de tratamiento, que incluye el polímero de este documento, debe aplicarse a un nivel de aproximadamente 0,019-11,36 litros (0,005-3 galones) por tonelada de estiércol, y con mayor preferencia de aproximadamente 0,038-9,46 litros (0,01-2,5 galones) por tonelada. La composición es de manera preferente ácida, que tiene un pH de aproximadamente 1-5, y con mayor preferencia de aproximadamente 2-4. El material de tratamiento es operable para disminuir la cantidad de amoníaco gaseoso dentro de la zona de confinamiento dentro de las 24 horas posteriores a la aplicación de los materiales.

El documento de la publicación de la patente de EE.UU. 2014/004143 1 describe técnicas para disminuir el amoníaco atmosférico mediante el uso de polímeros de Clase II. Estas mismas técnicas sin alteración pueden usarse con los polímeros de Clase I de esta invención, y además todas las mezclas diferentes de polímeros de Clase I, Clase IA, y Clase II.

A veces es útil emplear una pluralidad de polímeros diferentes en las composiciones de tratamiento. Por ejemplo, las composiciones útiles pueden incluir del aproximadamente un 40-80 % (con mayor preferencia del 55-75 %) en peso de una sal parcial de calcio de un polímero de Clase I de la invención, y aproximadamente del 20-60 % (con mayor preferencia del 25-45 %) en peso de una sal parcial de amonio del mismo o diferente polímero de acuerdo con la invención. Ambos polímeros están en forma de dispersiones acuosas al 40 % p/p, de manera que la cantidad total de polímero *per se* en cada uno es el 40 % de los intervalos enumerados anteriormente

Los polímeros usados en la invención (es decir, polímeros de Clase I, o diferentes mezclas de polímeros de Clase I, Clase IA, y Clase II) pueden usarse, además, solos o en combinación con otros polímeros, para tratar áreas sujetas a la formación de gas amoníaco, por ejemplo, desechos de mascotas domésticas, con el fin de disminuir el olor a amoníaco que emana de ellas.

Los materiales de tratamiento completos deben contener, de manera preferente, al menos aproximadamente del 30-60 % en peso (con mayor preferencia de aproximadamente del 35-50 % en peso) de sólidos poliméricos derivados de todos los polímeros presentes en los materiales de tratamiento, y de aproximadamente del 40-70 % en peso (con más preferencia de aproximadamente del 50-65 % en peso) de agua. Pueden usarse otros ingredientes aparte de los polímeros y el agua, tales como agentes reguladores de pH, agentes amortiguadores, conservantes, y emulsionantes. Cualquiera de estos otros ingredientes se usa de manera preferente con un nivel minoritario, por ejemplo, de aproximadamente un 1 % al 10 % en peso. El pH de los materiales de tratamiento completos debe ser ácido, de manera preferente, de aproximadamente 1-5, con mayor preferencia de aproximadamente 2-4.

Cuando los materiales de tratamiento preferente comprenden sales parciales de calcio y amonio de los polímeros, es adecuado que la cantidad de sal parcial de calcio del polímero sea mayor que la cantidad de sal parcial de amonio del polímero, en base al peso. Esto es, al tomar el peso total de ambas sales sólidas de polímero como el 100 % en peso, los sólidos de copolímeros de sal parcial de calcio deberían estar presentes a un nivel aproximadamente del 50 % al 80 % en peso, (con mayor preferencia aproximadamente del 55 % al 75 % en peso y con la máxima preferencia aproximadamente del 60 % al 65 % en peso) y los sólidos de copolímero de sal parcial de amonio deben estar presentes con un nivel aproximadamente del 20 % al 50 % en peso, (con más preferencia aproximadamente del 25 % al 45 % en peso, y con mayor preferencia aproximadamente del 35 % al 40 % en peso).

La aplicación de los materiales de copolímero de sal parcial doble de la invención es bastante sencilla. En el caso de las fosas de recolección de estiércol, solo se necesita que el material sea vertido sobre la parte superior del estiércol y se propagará y difundirá fácilmente a través de la masa del estiércol para reducir rápidamente la cantidad de nitrógeno gaseoso generado y mantenido dentro de la instalación de confinamiento. En el caso de establos de vacas lecheras o de aves de corral que tienen estructuras de piso con lecho y estiércol encima o mezclados con el lecho, el material de

tratamiento se rocía ventajosamente sobre la parte superior de la mezcla lecho y estiércol, con o sin mezcla. Aquí nuevamente, la acción del material de tratamiento es bastante rápida y duradera.

5 Generalmente, las mezclas de tratamiento se usan con un nivel aproximadamente de 0,0189 a 11,36 litros (de 0,005 a 3 galones) del material por 1000 kilogramos (tonelada) de estiércol, con mayor preferencia aproximadamente de 0,0379 a 9,46 litros por 1000 kilogramos (0,01 a 2,5 galones por tonelada), aún con mayor preferencia aproximadamente de 0,0757 a 3,79 litros por 1000 kilogramos (de 0,02 a 1 galones por tonelada) y con la máxima preferencia aproximadamente de 0,1136 a 0,1325 litros por 1000 kilogramos (de 0,03 a 0,035 galones por tonelada).

10 Casi inmediatamente después de la aplicación del material de tratamiento al estiércol, la cantidad de amoníaco gaseoso dentro de la instalación de confinamiento se reduce perceptiblemente y dicha reducción persiste durante un tiempo considerable. En general, la cantidad predominante de amoníaco gaseoso debe reducirse al menos aproximadamente en un 50 % (con mayor preferencia al menos aproximadamente en un 60 %) dentro de las 24 horas posteriores a la aplicación. Un solo tratamiento también sirve de manera preferente para mantener al menos aproximadamente la reducción de amoníaco gaseoso en un 30 % (con mayor preferencia al menos aproximadamente en un 40 %) durante al menos aproximadamente 14 días (con mayor preferencia al menos aproximadamente 21 días).

Ejemplo 5 - Evaluación de sal parcial del tetrapolímero como inhibidor de ureasa - Procedimiento 1

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

25 En esta prueba, se determinó la efectividad de la inhibición de la ureasa de los tetrapolímeros de la invención, en comparación con las sales parciales maleico-itacónicas de la técnica anterior. En la prueba, se cargaron frascos Erlenmeyer de 50 ml con 25 ml de la dispersión de solución madre de urea al 1,0 % (p/p) y dos niveles de la sal del tetrapolímero B, específicamente al 0,033 % (v/v) (8,25 µl) y al 0,066 % (v/v) (16,5 µl). Además, se prepararon frascos comparativos que contenían las mismas cantidades de la dispersión de urea, pero con una dispersión acuosa al 40 % de sólidos de una sal parcial de calcio de un polímero maleico-itacónico que contiene cantidades equimolares de porciones maleicas e itacónicas, y que tiene un pH de aproximadamente 2,25-2,75, nominalmente 2,5 (denominado en la presente descripción como "M-I Ca 2,5") y una dispersión acuosa al 40 % de sólidos de una sal parcial de calcio de un polímero maleico-itacónico que contiene cantidades equimolares de porciones maleicas e itacónicas, y que tiene un pH de aproximadamente 1-2, nominalmente 1,5 (denominado en la presente descripción "M-I Ca 1,5"). Además, se prepararon frascos de control que contenían un polímero sin inhibición de ureasa.

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

Ejemplo 5, Tabla 1 - Ensayo 1: Inhibición de la ureasa con inhibidor al 0,033 %

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

Ejemplo 5, Tabla 2 - Ensayo 1: Inhibición de la ureasa con inhibidor al 0,066 %

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

65 Como se ilustra, los frascos de control sin ningún inhibidor polimérico de ureasa exhibieron un pico de pH inmediato. Sin embargo, las sales del tetrapolímero de la invención dieron resultados funcionales de inhibición de la ureasa en

comparación con los productos anteriores M-I Ca 2,5 y M-I Ca 1,5; particularmente a la mayor proporción de uso de la Tabla 6.

Ejemplo 6 - Evaluación de sal parcial del tetrapolímero como inhibidor de ureasa - Procedimiento 2

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

Ejemplo 6, 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, H2O y polímero	3,974	3,856	3,588
H2O, Polímero y Ureasa después de un minuto	3,895	3,789	3,523
30s después de añadir la dispersión de urea	4,194	4,003	3,695
120 segundos	4,510	4,353	3,763
600 segundos	7,934	8,907	6,176

Ejemplo 6, 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, H2O y polímero	3,925	3,951	3,619
H2O, Polímero y Ureasa después de un minuto	4,025	3,845	3,559
30s después de añadir la dispersión de urea	4,025	3,975	3,690
120 segundos	4,260	4,043	3,761
600 segundos	4,765	7,663	3,934

Ejemplo 6, 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, H2O y polímero	3,987	3,832	
H2O, Polímero y Ureasa después de un minuto	3,908	3,756	
30s después de añadir la dispersión de urea	4,049	3,848	
120 segundos	4,081	3,879	
600 segundos	4,140	3,951	

Ejemplo 7 - Polímero de Clase I como Inhibidor de la Enzima Ureasa

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

60 Las formulaciones de prueba fueron:

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

ES 2 775 590 T3

- No. 4 - Polímero T5 como una sal parcial mixta de sodio/calcio en agua, pH aproximadamente 1, con ácido bórico al 4,3 % p/p y ácido láctico al 32 % p/p.

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

Ejemplo 7, Tabla 1

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

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

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

Ejemplo 7, Tabla 2

Formulación de Prueba	Período de incubación/pH inicial	Tiempo de espera/pH	Tiempo de espera/pH	Tiempo de espera/pH	NH ₃ /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/8,1 1	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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para reducir el amoníaco atmosférico mediante la aplicación de una composición de polímero aniónico en un área sujeta a la formación de amoníaco, dicho polímero aniónico tiene al menos cuatro unidades repetitivas, incluyendo al menos una de las unidades repetitivas de tipo B, tipo C y tipo G, dichas unidades repetitivas de tipo B seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas 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 repetitivas 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 sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas y mezclas de los mismos, dichas unidades repetitivas de tipo C seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas 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 repetitivas 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 sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas y mezclas de los mismos, dichas unidades repetitivas de tipo G seleccionadas del grupo formado por unidades repetitivas 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 amidas, y de cualquier isómero, y de las sales parciales o completas de cualquiera de los anteriores, y mezclas de cualquiera de los anteriores, en donde las unidades repetitivas 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 repetitivas de tipo G tienen cationes formadores de sales seleccionados del grupo formado por metales, aminas y mezclas de los mismos, se seleccionan al menos aproximadamente 90 por ciento en moles de las unidades repetitivas en ellos del grupo formado por unidades repetitivas de tipo B, C y G, y mezclas de las mismas, estando dichas unidades repetitivas ubicadas aleatoriamente a lo largo del polímero, conteniendo dicho polímero no más de aproximadamente 10 por ciento en moles de cualquiera de (i) las unidades repetitivas de olefina no carboxilato, (ii) las unidades repetitivas éter, y (iii) las unidades repetitivas monocarboxílicas no sulfonadas, dichas unidades repetitivas incluyen al menos una de cada unidad repetitiva de maleico, de itacónico y de sulfonato.
2. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, dicha área es una instalación de confinamiento de ganado o aves de corral que incluye una zona de recolección de estiércol, paredes verticales que forman un recinto y un techo que cubre sustancialmente la zona.
3. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, dicho polímero está en dispersión acuosa y tiene un pH de aproximadamente 1-5.
4. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, dicho polímero es una sal parcial o completa.
5. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, dicha composición polimérica comprende un primer polímero en forma de una sal parcial de calcio, y un segundo polímero en forma de una sal parcial de amonio.
6. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, dicha área es un lecho para mascotas.
7. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en donde al menos aproximadamente el 96 por ciento en moles de las unidades repetitivas en el mismo se seleccionan del grupo formado por unidades repetitivas de tipo B, C, y G, y mezclas de las mismas.
8. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, dicha unidad repetitiva de tipo B está presente a un nivel de aproximadamente 35-50 por ciento en moles, dicha unidad repetitiva de tipo C está presente a un nivel de aproximadamente 20-55 por ciento en moles, dicha unidad repetitiva de tipo G derivada del ácido metililsulfónico está presente en un nivel de aproximadamente 1-25 por ciento en moles, y dicha unidad repetitiva de tipo G derivada del ácido alilsulfónico está presente en un nivel de aproximadamente 1-20 por ciento en moles, donde la cantidad total de todas las unidades repetitivas en el polímero se toma como 100 por ciento en moles.