



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1006173-8 B1



(22) Data do Depósito: 07/01/2010

(45) Data de Concessão: 07/01/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO CONTENDO POLÍMERO ADAPTADA PARA APLICAÇÃO A PRODUTOS SÓLIDOS AGRICOLAMENTE ÚTEIS, PRODUTO FERTILIZANTE, MÉTODO DE FERTILIZAÇÃO DO SOLO E MÉTODO DE FORMAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO FERTILIZANTE

(51) Int.Cl.: C08L 31/00; C08L 29/00; C08L 29/02; C09D 131/00; C09D 129/02; (...).

(30) Prioridade Unionista: 09/01/2009 US 12/351,589; 31/12/2009 US 12/651,356.

(73) Titular(es): SPECIALTY FERTILIZER PRODUCTS, LLC.

(72) Inventor(es): JOHN LARRY SANDERS; GRIGORY MAZO; JACOB MAZO.

(86) Pedido PCT: PCT US2010020350 de 07/01/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/080896 de 15/07/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/07/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO CONTENDO POLÍMERO ADAPTADA PARA APLICAÇÃO A PRODUTOS SÓLIDOS AGRICOLAMENTE ÚTEIS, PRODUTO FERTILIZANTE, MÉTODO DE FERTILIZAÇÃO DO SOLO E MÉTODO DE FORMAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO FERTILIZANTE. Produtos agricolamente úteis melhorados são fornecidos, incluindo materiais sólidos tais como fertilizantes nitrogenosos (por exemplo, ureia), juntamente com um polímero policarboxilado selecionado do grupo consistindo em sais de copolímeros contendo quantidades individuais de porções maleicas e itacônicas. A composição polímera também inclui de cerca de 10 a 60% em peso de um agente de secagem orgânico tal como um álcool inferior que realça as propriedades de rápida secagem da mesma. As composições podem também incluir uma quantidade de boro, e polímero vinílico bimodal preparada de quantidades de polímeros vinílicos de alto e baixo peso molecular (MW) tal como PVA.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"COMPOSIÇÃO CONTENDO POLÍMERO ADAPTADA PARA
APLICAÇÃO A PRODUTOS SÓLIDOS AGRICOLAMENTE ÚTEIS,
PRODUTO FERTILIZANTE, MÉTODO DE FERTILIZAÇÃO DO SOLO
E MÉTODO DE FORMAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO
FERTILIZANTE ".,**

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO

[001] Esta é uma continuação em parte de pedido SN 12/351.589; depositado em 9 de janeiro de 2009, e intitulado ADITIVO FERTILIZANTE POLIMÉRICO DE RÁPIDA SECAGEM. Este pedido anterior é incorporado em sua totalidade por referência aqui.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção refere-se a composições de revestimento de secagem rápida agricolamente melhoradas e métodos em que as composições incluem um ou mais sais polímeros policarboxilados e um agente de secagem orgânico volátil. Mais particularmente, a invenção é envolvida com tais composições e métodos em que um polímero contendo respectivas quantidades de porções maleicas e itacônicas é suplementado com um agente de secagem volátil, que pode ser misturado com ou revestido sobre sólidos, tal como fertilizante nitrogenoso sólido. Em outro aspecto da invenção, tempos de secagem melhorada são fornecidos adicionando-se boro, especialmente em conjunto com polímero(s) vinílicos tendo uma maior parte de grupos funcionais pendentes dos mesmos como alcoóis, e opcionalmente ambas as frações polímeras de peso molecular (PM) relativamente baixo e elevado, às composições de agente de secagem orgânicas de copolímero.

DESCRIÇÃO DA TÉCNICA ANTERIOR

[003] A Patente dos Estados Unidos Nº 6.515.090 descreve uma

classe altamente útil de copolímeros que têm sido empregados para bom efeito em diversas aplicações agrícolas. Por exemplo, a patente '090 descreve copolímeros preparados de percentagens variáveis de porções maleicas e itacônicas, e sais das mesmas, que podem ser aplicados a fertilizantes sólidos para obter aumentos surpreendentes em produções. Em prática normal, uma mistura copolímera aquosa é aplicada por vaporização ou outros métodos sobre fertilizantes sólidos para fornecer composições polímeras fertilizantes.

[004] Specialty Fertilizer Products, LLC of Leawood, Kansas, comercializa uma série de copolímeros sob a patente '090. Um tal polímero, Nutrisphere-N® para fertilizantes de nitrogênio granular, é especialmente designado para ser aplicado a uma variedade de fertilizantes de nitrogênio sólidos ou granulares, tal como ureia, sais de amônio, MAP, ou DAP. Este produto é uma dispersão aquosa sólida de aproximadamente 40% em peso de 1:1 copolímero de sal de cálcio parcial de porções maleicas e itacônicas tendo um pH de cerca de 3,25 a 3,75.

[005] Entretanto, descobriu-se que, dependendo principalmente do teor de umidade do fertilizante sólido, procedimentos de aplicação de campo subideais, ou condições ambientes adversas tal como umidade muito elevada ou baixas temperaturas, problemas com aplicação bem sucedida das composições acima mencionadas podem surgir. Especificamente, as composições são vaporizadas ou de outro modo depositadas sobre as superfícies externas de fertilizantes sólidos e a água é deixada evaporar por transferência de massa, induzindo a um revestimento de resíduo de polímero sólido. Entretanto, se o tempo de secagem da composição for excessivo resultando em incompleta secagem das composições, os produtos revestidos podem ser difíceis de manipular e aplicar. Realmente, em certos casos, fertilizantes sólidos relativamente úmidos com copolímero aquoso aplicado podem criar

aglomerações no equipamento de aplicação ao campo tornando difícil ou mesmo impossível uniformemente vaporizar as composições através dos campos.

[006] Misturas de certos polímeros policarboxilato e solventes orgânicos são conhecidos, vide a Patente dos Estados Unidos Nº 5.868.964, por exemplo, polímero de ácido acrílico mais metanol. Entretanto, devido ao tipo de polímero usado, e/ou a concentração de solvente orgânico, o polímero e solvente são essencialmente incompatíveis, resultando em precipitados viscosos inadequados para uso em composições fertilizantes. Sais de polímero de policarboxilado geralmente formam soluções estáveis na presença de uma concentração significativa de solventes orgânicos tal como metanol.

[007] Existe conseqüentemente uma necessidade na técnica de produtos agrícolas melhorados tal como fertilizantes sólidos em contato com polímeros policarboxilatos de rápida secagem, a fim de aliviar os problemas de revestimento e secagem do polímero, em quanto que ao mesmo tempo não depreciam-se dos benefícios de produção obtidos usando tais polímeros.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[008] A presente invenção supera os problemas apresentados acima e fornece composições melhoradas de secagem rápida contendo polímero designado para aplicação com ou sobre vários sólidos tais como fertilizantes, métodos de formar as composições de secagem rápida e produtos sólidos suplementados por polímero, e métodos de fertilização de solo para realçar o crescimento da planta usando composições fertilizantes revestidas por polímero.

[009] Em um sentido amplo, as composições fertilizantes da invenção incluem uma quantidade de um sólido, fertilizante e uma composição contendo polímero em contato com o fertilizante sólido. A composição contendo polímero como inicialmente formulado e contatar

com fertilizante incluindo um sal de um polímero policarboxilato, a saber, um sal de um polímero contendo quantidades individuais de porções maleicas e itacônicas, juntamente com um agente ou solvente de secagem orgânica volátil. A seguir, o agente de secagem evapora, juntamente com uma parte substancial de qualquer água presente, a fim de que a composição fertilizante quando aplicada a um campo normalmente não contém estes componentes em qualquer grau substancial, porém de preferência é preparado do fertilizante mais o sal de copolímero de resíduo. Surpreendentemente, descobriu-se que os sais de polímeros selecionados podem ser misturados com concentrações muito elevadas de agente de secagem orgânico para produzir composições contendo polímero líquido estável livre dos problemas de incompatibilidade da técnica anterior. A composição fertilizante final pode ser preparada por aplicação de tal composição contendo polímero diretamente sobre a superfície de fertilizante sólido em níveis que realçam o crescimento da planta e características de produção dos fertilizantes de composição completos, enquanto ao mesmo tempo causando a rápida vaporização do excesso de umidade dos fertilizantes composições. Isto assegura que as composições fertilizantes possam ser aplicadas ao campo usando espalhadores normais ou similares sem as dificuldades encontradas com composições fertilizantes anteriores.

[0010] Os métodos de uso das composições fertilizantes envolvem aplicar as composições sobre as sementes plantadas adjacentes ao solo ou plantas em crescimento em níveis de nitrogênio normais.

[0011] Além disso, resultados melhorados são realizados quando as composições de revestimento poliméricas descritas acima são suplementadas por uma quantidade menor de boro (geralmente na forma de ácido bórico). Ainda mais vantajoso é o uso de boro em conjunto com um polímero vinílico, preferivelmente álcool polivinílico (PVA), tendo uma maior parte dos grupos funcionais pendentes dos mesmos

como alcoóis. Ainda mais preferivelmente, o aditivo de polímero vinílico é na forma de um polímero bimodal tendo as respectivas frações de polímero vinílico de alto PM e baixo PM.

[0012] Descobriu-se que as composições fertilizantes da invenção fornecem significativo aumento em produções de colheitas, e que a presença de agentes de secagem orgânicos e outros ingredientes não impedem ou de outro modo alteram tais realces de produção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

[0013] A presente invenção é predicada sobre a descoberta de que produtos agriculturalmente úteis sólidos tais como fertilizantes podem ser melhorados pelo uso de composições poliméricas de secagem rápida adicionadas a ou aplicadas sobre os produtos sólidos. Tais agentes de secagens facilitam e realçam a vaporização de umidade dos produtos, permitindo fácil uso dos mesmos.

[0014] Virtualmente qualquer fertilizante pode ser tratado com as composições poliméricas da invenção a fim de reduzir a formação de poeira e realçar a eficiência do fertilizante das mesmas. Em formas preferidas, entretanto, fertilizantes transportando nitrogênio ou nitrogênicos são melhorados de acordo com a invenção. Por exemplo, ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio e misturas dos mesmos são candidatos iniciadores para uso na invenção, e pode ser em qualquer forma sólida tais como pastilhas ou grânulos. O único fertilizante sólido mais preferido é ureia granular.

[0015] Como indicado acima, os polímeros policarboxilado da invenção são selecionados do grupo consistindo em copolímeros em forma ácida ou como sais parciais contendo respectivas quantidades de porções maleicas e itacônicas. Estes polímeros preferivelmente existem como sais parciais, e podem inclui misturas de sais diferentes. Virtualmente qualquer espécie catiônica desejada pode ser usada na formação dos sais poliméricos de polímeros de ácido de partida, parti-

cularmente os metais álcali, metais de alcalino terroso, amônia, e as alquilaminas (por exemplo, C1-C6 alquilaminas tais como trietilamina). Os sais de polímeros da invenção são preferivelmente na forma de dispersões aquosas, porém dispersões orgânicas não aquosas podem também ser usadas.

[0016] Os copolímeros básicos são descritos na Patente dos Estados Unidos Nº 6.515.090, totalmente e completamente incorporado aqui por referência. Em geral, os co-sais de polímeros devem desejavelmente conter de cerca de 10 a 90 % de porções de maleico (mais preferivelmente de cerca de 25-75%), e correspondentemente de cerca de 90 a 10% de porções itacônicas (mais preferivelmente de cerca de 75-25%). Os copolímeros podem também conter outras porções à parte de porções maleicas e itacônicas, tais como porções de vinila. Entretanto, tais outras porções devem estar presentes apenas em um nível de cerca de 7%, isto é, os copolímeros devem conter cerca de 93% de porções maleicas e itacônicas. Preferivelmente, os copolímeros consistem essencialmente em porções maleicas e itacônicas. Um sal de copolímero particularmente preferido desta classe é o previamente descrito Nutrisphere-N® para fertilizantes de nitrogênio sólidos. Mais geralmente, tais co-sais de polímeros são preferivelmente formados pela adição de um material básico (por exemplo, Ca, Mg, K, Na na forma dos óxidos, hidróxidos, ou carbonatos dos mesmos) para obter um pH desejado em mistura aquosa, normalmente na faixa de cerca de 1-4.

[0017] O agente de secagem orgânico volátil pode ser preparado de um ou mais compostos orgânicos, e é preferivelmente selecionado do grupo consistindo em alcoóis e cetonas orgânicas, e particularmente os C1-C4 alcoóis alquílicos. Por razões de custo, e facilidade de uso e característica de pressão de vapor, o metanol é o agente de secagem mais preferido. Mais amplamente, entretanto, o agente de seca-

gem pode ser selecionado do grupo consistindo em um ou mais compostos orgânicos tendo uma pressão de vapor de pelo menos cerca de 40 mmHg em pressão e temperatura padrão (STP). Isto abrange muitos dos preferidos alcoóis inferiores tais como metanol (127 mmHg), etanol (59 mmHg) e isopropanol (42,7 mmHg).

[0018] O agente de secagem e sal de polímero selecionado são preferivelmente misturado juntos para formar uma composição contendo polímero designado a ser aplicada a produtos sólidos tais como fertilizantes nitrogenosos. Em tais casos a composição contendo polímero normalmente compreende o sal de polímero dissolvido, suspenso, ou disperso em uma fase líquida compreendendo água e o agente de secagem. O agente de secagem é normalmente usado em um nível de cerca de 5 a 60% em peso (mais preferivelmente cerca de 30 a 50% em peso, e mais preferivelmente cerca de 35-45% em peso) da composição contendo polímero completa. O uso de níveis mais elevados de agente de secagem com a presença simultânea de concentração de sólidos polímeros elevada pode requerer remoção de água parcial ou essencialmente completa por evaporação ou outros métodos conhecidos do sal de copolímero de partida de material aquoso polímero. Desse modo, uma composição preferida contendo polímero pode incluir de cerca de 20 a 70% em peso de copolímero (mais preferivelmente de cerca de 30 a 60% em peso), de cerca de 30 a 50% em peso agente de secagem (mais preferivelmente de cerca de 35 a 45% em peso), e de cerca de 10 a 50% em peso de água (mais preferivelmente de cerca de 10 a 25% em peso). Um exemplo de uma tal composição contendo polímero deve incluir cerca de 40% em peso sal de copolímero maleico-itacônico de polímero, cerca de 45% em peso de metanol, e cerca de 15% em peso de água, e deve ter um pH 1 a 4 e um ponto de fulgor de 23,33°C. Geralmente, as composições poliméricas devem ter um ponto de fulgor de maior do que 22,77°C.

[0019] Benefícios adicionais são realizados quando composições como descritas acima são suplementadas com apenas boro, e mais preferivelmente em combinação com polímeros vinílicos bimodais contendo tanto frações de alto quanto baixo PM. Como usado aqui, "polímero vinílico" refere-se a qualquer polímero ou copolímero em que uma pluralidade dos grupos de repetição aqui são porções de álcool vinílico. Geralmente, o polímero vinílico de baixo peso molecular é usado em uma maior quantidade do que os materiais de alto peso molecular, tipicamente em relações de cerca de 1:2 a 1:20, mais preferivelmente de cerca de 1:4 a 1:12, dos materiais de alto PM a baixo PM.

[0020] O polímero vinílico paradigma é PVA. Uma grande variedade de PVAs são comercialmente disponíveis, e são tipicamente distinguidos nas bases de peso molecular e nível de hidrólise, ambos variando de "baixo" a "elevado." PVAs de baixo PM tem um Mn de peso molecular de média de número na faixa de até cerca de 15,000 (por exemplo, de cerca de 7,000-13,000) e um PM de peso molecular de média de peso na faixa de cerca de 25,000 (por exemplo, de cerca de 13,000 a 23,000). Estes materiais também tem valor de hidrólise de cerca de 98,0 a 98,8% por mol, e uma viscosidade de cerca de 3,5 a 4,5 cps (como 4% de soluções aquosas a 20°C). PVAs de alto PM tem um Mn de cerca de 70,000 a 101,000 e um PM de 145,000 e acima (por exemplo, de cerca de 146,000 a 186,000), valor de hidrólise de 99,3 + % por mol, e viscosidades de cerca de 62 a 72 cps (como 4% de soluções aquosas a 20°C).

[0021] Normalmente, PVA ou outros pesos moleculares poliméricos em produtos comerciais tem uma distribuição de pesos moleculares em alguma faixa. Esta distribuição pode ser relativamente ampla ou bastante estreita, dependendo dos específicos de um determinado produto. Portanto, estes materiais de misturas são frequentemente descritos por meio de vários pesos moleculares médios (número ou

média de peso), e isto é útil no entendimento das propriedades dos produtos visto que uma percentagem muito maior de todas as moléculas na amostra e uma grande fração do peso da amostra terão pesos moleculares próximos às médias. É também comum representar distribuição de pesos moleculares em polímeros por meio de um diagrama tendo peso molecular ao longo de um eixo horizontal e a abundância relativa de moléculas ao longo um eixo vertical. No caso de mais composições de polímeros, tais diagramas são geralmente em forma de protuberância, tipicamente tendo um pico único onde o ápice do mesmo representa o peso que é o mais comum peso molecular na composição polímera; isto é frequentemente denominado o "peso molecular máximo," referindo-se ao peso da maior fração de moléculas polímeras, e não o maior peso molecular na composição. Entretanto, uma composição polímera vinílico bimodal da invenção exibe duas protuberância ou picos em um tal diagrama de peso molecular. Se uma medição de peso molecular médio é feita de um tal sistema bimodal, resultados induzidos altamente errados podem ocorrer, porque existirá relativamente poucas moléculas próximas de um tal valor "médio". Desse modo, uma composição polímera bimodal de modo único pode ter os mesmos pesos moleculares "médios", contudo tendo propriedades físicas muito diferentes.

[0022] Na presente invenção, descobriu-se que melhores resultados podem ser obtidos usando composições bimodais de polímero de vinila tendo frações de alto e baixo PM, quando comparada com uma composição normal do mesmo peso molecular médio. O uso de composições bimodais fornece os melhores aspectos de ambos os polímeros de alto e baixo pesos moleculares.

[0023] O PVA bimodal preferido é preparado de quantidades individuais de PVA alto e baixo PM, com o PVA de baixo PM estando presente em um nível de cerca de 0,5 a 10% em peso da composição de

revestimento de fertilizante completa, ao passo que o PVA de alto PM é presente em um nível de cerca de 0,1 a 4% em peso. A fração de PVA de baixo PM é normalmente presente em uma quantidade maior do que aquela da fração de PVA de alto PM, com as relações previamente descritas de alto PM/baixo PM sendo aplicados.

[0024] É bem conhecido que os PVAs são polímeros solúveis em água, altamente biodegradáveis que possuem uma faixa de propriedades, tanto em forma pura quanto em solução. Tais propriedades podem tornar difícil formular misturas em certas situações. Desse modo, é conhecido que os PVAs são na melhor das hipóteses pouco solúveis em soluções que contêm significantes quantidades de solventes orgânicos, e precipitados na sua presença. Isto é especialmente real de graus de PVA de nível de hidrólise elevado ou superelevado, que simplesmente não dissolvem em soluções tendo significantes níveis de solventes orgânicos em adição a água. É também conhecido que PVA reage rapidamente com boratos para formar o que é convencionalmente chamado "mastique" ou "lodo," que são materiais plásticos meticulosamente insolúveis.

[0025] PVAs de níveis de hidrólises elevados ou superelevados podem ser usados para criar revestimentos que são lisos e não higroscópicos. Infelizmente, tais PVAs possuem viscosidades muito elevadas e tendem formar formulações que gelificam em repouso. Desse modo, estes materiais são por si próprios não práticos para usos de revestimento fertilizante. Por outro lado, PVAs de baixo nível de hidrólise exibem baixas viscosidades, porém exibem relativamente propriedades higroscópicas elevadas.

[0026] Inesperadamente, descobriu-se que combinações de boro com PVAs selecionados evitam a formação de insolúveis ao mesmo tempo em que também retendo a maior parte de resistência à água de PVA de alto PM e as propriedades de baixa viscosidade de PVA de

baixo PM. Particularmente preferido neste contexto são as composições de PVA bimodais.

[0027] Composições poliméricas de completa secagem rápida preferidas de acordo com a invenção incluem: (1) de cerca de 20 a 50% em peso de um ou mais dos anteriormente descritos copolímeros maleicos-itacônicos (mais preferivelmente de cerca de 35 a 45% em peso), vantajosamente na forma do copolímero de sal de cálcio parcial preferido, com substituição de carboxilato por cálcio em níveis de cerca de 1 a 35% (mais preferivelmente de cerca de 10 a 30%) dos carboxilatos presentes, e um correspondente pH de cerca de 2,35 a 3,75 quando o copolímero estiver em dispersão aquosa; (2) solvente orgânico volátil, preferivelmente metanol, em um nível de cerca de 5 a 60% em peso (mais preferivelmente de cerca de 35 a 50% em peso); (3) PVA de baixo PM em um nível de cerca de 0,5 a 10% em peso (mais preferivelmente de cerca de 2 a 6% em peso); (4) PVA de elevado PM em um nível de cerca de 0,1 a 4% em peso (mais preferivelmente de cerca de 0,2-2% em peso); (5) uma relação de PVA de elevado PM a PVA de baixo PM de cerca de 1:2 a 1:20 (mais preferivelmente de cerca de 1:4 a 1:12); (6) ácido bórico em um nível de cerca de 0,5 a 5% em peso (mais preferivelmente de cerca de 2 a 4% em peso); e (7) água como o equilíbrio da composição. Uma tal composição de revestimento preferida tipicamente tem um nível de sólidos de cerca de 25 a 55% em peso, mais preferivelmente de cerca de 35 a 50% em peso.

[0028] Geralmente, o PVA bimodal é misturado com o copolímero maleico-itacônico com aquecimento em um nível de cerca de 80 a 110°C e agitação durante um período de tempo para assegurar que as frações de PVA dissolvam-se. O agente de secagem orgânico é em seguida adicionado com mais agitação, seguido por adição de ácido bórico. Em procedimentos preparativos preferidos, uma mistura de copolímero maleico-itacônico aquosa em cerca de 35% peso/peso de

conteúdo de sólidos é colocada em um reator em temperatura ambiente e agitada vigorosamente. Os PVAs de baixo e elevado PM são em seguida adicionados, e a mistura é aquecida para 97°C com vigorosa agitação continuada. Esta mistura é deixada cozinhar durante 45 minutos a 97°C para assegurar que todos os materiais de PVA dissolvam-se. Destilação a vácuo de uma mistura é em seguida iniciada até ela atingir uma concentração de sólidos desejada de aproximadamente 60-70% peso/peso, depois do que a mistura é deixada resfriar para temperatura ambiente. Metanol é em seguida adicionado com vigorosa agitação até a mistura tornar-se homogênea. Finalmente, ácido bórico é adicionado com mais agitação até dissolver-se totalmente. A composição polimérica completa contém aproximadamente 40% peso/peso de sólidos.

[0029] As composições poliméricas compostas de um sal de copolímero aquoso e agente de secagem, com ou sem boro e polímero vinílico bimodal, podem ser aplicadas aos produtos sólidos agriculturalmente úteis tais como fertilizantes sólidos por quaisquer meios convenientes, tal como por *spray* ou imersão. As composições poliméricas preferidas foram descobertas ser inesperadamente e surpreendentemente compatíveis e não separam ou precipitam os sólidos. Em geral, as composições contendo polímero são aplicadas em um nível de cerca de 0,1 a 1 galão de composição contendo polímero por tonelada de fertilizante ou outro produto sólido (mais preferivelmente em um nível de cerca de 0,3 a 0,8 galão).

[0030] Apesar de em formas preferidas os ingredientes das composições de revestimento serem misturados juntos para formar produtos completos antes da aplicação em fertilizante sólido, seria possível aplicar separadamente o sal de copolímero, agente de secagem, e outros ingredientes, especialmente se feito substancialmente simultaneamente ou em rápida sucessão. Em tais casos, a taxa de aplicação

seria a mesma como que estabelecido acima, considerando a preparação das duas diferentes substâncias aplicadas. Além disso, as composições de polímero da invenção podem ser usadas em uma variedade de produtos agriculturamente úteis, tais como sementes ou alterações do solo.

[0031] As rápidas composições de secagem dos mesmos podem também ser formuladas incluindo vários corantes, pigmentos, colorantes, agentes de traço, etc. Tais práticas são bem conhecidas nas técnicas agrícolas. É conhecido que muitos corantes têm fraca compatibilidade com formulações inteiramente aquosas de alta resistência iônica. Entretanto, foi descoberto que as presentes composições contendo componentes orgânicos voláteis apreciáveis podem mais prontamente ser suplementadas com tais corantes, e a eficácia destes em conferir cor a fertilizantes sólidos é realçada pela presença do PVA preferido.

[0032] Os seguintes exemplos mencionam composições de rápida secagem contendo polímero preferidas da invenção e usos das mesmas. Entende-se, entretanto, que este exemplo é fornecido por meio de ilustração e nada aqui deve ser tomado como uma limitação sobre o escopo geral escopo da invenção.

Exemplo 1

[0033] Uma composição fertilizante foi preparada aplicando uma composição líquida contendo polímero ureia granular em uma taxa de ½ galão do polímero contendo composição líquida por tonelada de ureia (ureia + metanol aquoso Nutrisphere-N®). A composição contendo polímero foi composta do sal de copolímero Nutrisphere-N® descrito acima.

[0034] Outra composição fertilizante foi preparada usando o produto Nutrisphere-N® aquoso aplicado na mesma taxa como acima sobre ureia granular, porém sem o agente de secagem de metanol (ureia +

aquoso Nutrisphere-N®).

[0035] Um fertilizante de teste final foi ureia não revestida linear (ureia não revestida).

[0036] Estas três composições fertilizantes foram testadas em campo para determinar o efeito do agente de secagem de metanol sobre as produções. Este teste foi conduzido em Courtland, KS em terra de barro de logo Creta, pH 6,5, substância orgânica 2,2%, Bray P-one variando de 19 ppm, potássio de teste de solo 380 ppm K extraível de acetato de amônio. Um milho irrigado não cultivado foi plantado (2 de maio) a 32.000 plantas/4.047 m em 6 terrenos de teste. O milho plantado recebeu um iniciador fertilizante fluido (10-34-0) em uma taxa de 8 galões por cada 4.047 m, faixas de 2x2 ao lado de cada fileira. Água de irrigação por borrifador foi fornecida a partir do Reservatório Lovewell em Kansas central do norte.

[0037] As respectivas composições fertilizantes sólidas foram aplicadas em duas taxas, 72,57 e 108,86 kg de nitrogênio por cada 4.047 m, como uma aplicação de disseminação imediatamente após o plantio de milho. Os 6 terrenos de teste foram: ureia não revestida/72,57 kg. N/A; ureia + Nutrisphere-N aquoso / 72,57 kg N/A; ureia + metanol aquoso Nutrisphere-N/160 lb. N/A; ureia não revestida/108,86 kg de N/A; ureia + Nutrisphere-N aquoso/108,86 kg de N/A; e ureia + metanol Nutrisphere-N aquoso /108,86 kg N/A. Não houve nenhuma incorporação de N no solo, exceto que isso ocorreu por meio de irrigação ou borrifador.

[0038] Os terrenos de teste foram colhidos em 2 de novembro por uma combinação de terreno tomando as duas fileiras centrais de cada terreno. Os dados de produção foram reportados a 15,5% de umidade.

[0039] Respostas de produção de milho aos respectivos fertilizantes sólidos foram consistentes e altamente estatisticamente significantes (95% de intervalo de confiança). A magnitude de melhora em

produção de milho não cultivado recebendo ureia + metanol aquoso Nutrisphere-N versus ureia não revestida foi similar àquela de ureia + polímero aquoso Nutrisphere-N (Tabela 1).

[0040] Estes dados indicam que o revestimento de ureia com um sal de copolímero de densidade de carga elevada tem efeitos significante sobre o uso de N por milho com subseqüentes aumentos em produção de milho e lucro potencial para o agricultor. Estes dados também confirmam que a presença do agente de secagem não tem nenhum efeito deletério sobre o desempenho da ureia revestida por polímero.

TABELA 1

Realce da Disponibilidade de N para Milho Irrigado

Tratamentos lb N/A	Forma de N	Produção de Grão bu/A
160	Ureia não revestida	173 b*
160	Ureia + Nutrisphere-N®	193 a
160	Ureia + Formulação Experimental	196 a
240	Ureia não revestida	180 b
240	Ureia + Nutrisphere-N®	196 a
240	Ureia + Formulação Experimental	197 a
LSD _{.05}		11
CV%		3,8

*Métodos separados pelo teste de variação múltipla de Duncan

Exemplo 2

[0041] Neste exemplo, uma série de testes de secagem foi conduzida usando várias composições incluindo Nutrisphere-N® para fertilizantes de nitrogênio granulares (referidos como "Polímero" na tabela 2 abaixo), descritos acima.

[0042] As formulações incluíram várias quantidades de metanol e algumas tinham quantidades menores de ácido bórico inclusas. Adici-

onalmente, PVA de baixo e elevado peso molecular foi adicionado a algumas destas formulações. O PVA de baixo peso molecular (Celvol 103 vendido por Celanese Chemical) tinha um peso molecular variável, uma hidrólise de $98,4 \pm 0,4\%$ por mol, e uma viscosidade de $4,0 \pm 0,5$ cps (solução a 4%). O PVA de alto peso molecular (Celvol 165 vendido por Celanese Chemical) tinha um peso molecular variável, uma hidrólise de $98,4 \pm 0,4\%$ por mol, e uma viscosidade de $67 \pm 5,0$ cps (solução a 4%).

[0043] Em cada teste, uma gota da correspondente formulação polimérica foi colocada em cada placa de Petri, seguida por agitação com a ponta de uma pipeta até a formulação ficar completamente seca. As formulações e tempos de secagem são mencionados na tabela 2.

TABELA 2

Formu- lação Nº	% de Polímero peso/ peso	Metanol % peso/ peso	% de Ácido Bórico peso/ peso	% de PVA de Baixo PM peso/ peso	% de PVA de Alto PM peso/ peso	% de Água peso/ peso	% de Total de Sólidos peso/ peso	Tempo de Secagem (min)
1	40,8	0,0	0,0	0,0	0,0	59,2	40,8	4,1
2	40,0	44,0	0,0	0,0	0,0	16,0	40,0	3,0
3	39,0	43,0	3,0	0,0	0,0	15,0	42,0	2,4
4	35,0	35,0	0,0	4,5	0,5	25,0	40,0	4,5
5	36,2	38,1	2,9	3,3	0,5	19,0	42,9	1,0

[0044] Os dados acima demonstram que tempos de secagem melhorados foram realizados nas formulações 2, 3, e 5, quando comparados com o Nutrisphere-N® básico de Formulação 1. Surpreendentemente, a adição de ácido bórico (Formulação 3) também reduziu significativamente os tempos de secagem quando comparado com a Formulação 2. Os melhores tempos de secagem foram obtidos por meio

do uso da Formulação 5, incluindo o uso de PVA bimodal. Este foi um resultado inesperado, por que a Formulação 5 contém significantemente mais água do que as Formulações 2 e 3, com um teor similar de sólidos. É teorizado que um efeito sinérgico é obtido por meio da formação de um aduto de polímero-boro-PVA, que exhibe tempos de secagem muito curtos.

[0045] Visto que produtos fertilizantes de nitrogênio granular convencionais são tipicamente revestidos para torná-los duros e resistentes à absorção de umidade, os resultados da placa de Petri deste teste são preditivos em um sentido relativo dos tempos de secagem das formulações quando aplicados a fertilizantes de nitrogênio sólidos.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição contendo polímero adaptada para aplicação a produtos sólidos agricolamente úteis, caracterizada pelo fato de que compreende polímero incluindo água, um copolímero contendo quantidades individuais de porções maleicas e itacônicas, um agente de secagem de composto orgânico e de 0,5 a 5% em peso de boro como ácido bórico; em que a composição contendo polímero tem um pH de 1 a 4.

2. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido copolímero contém de 10 a 90% por porções maleicas, e de 90 a 10% por porções itacônicas.

3. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido agente de secagem é selecionado do grupo consistindo em alcoóis orgânicos e cetonas.

4. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o referido agente de secagem é selecionado do grupo consistindo em C₁-C₄ alcoóis.

5. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido agente de secagem orgânico está presente em um nível de 5 a 60% em peso.

6. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido copolímero sendo em forma de sal parcial e tendo pelo menos de 93% de porções itacônicas e maleicas.

7. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a referida composição compreende de 20 a 70% em peso do referido copolímero em forma de sal parcial, de 5 a 60% em peso metanol, e de 10 a 50% em peso de

água.

8. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o referido sal de copolímero está presente em um nível de 30 a 60% em peso, 30 a 50% em peso metanol, e de 10 a 25% em peso de água.

9. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que inclui uma quantidade de polímero de vinila bimodal incluso, o referido polímero de vinila bimodal inclui frações polímeras de vinila de alto e baixo peso molecular individuais.

10. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que os referidos polímeros de vinila bimodais compreendem PVA de baixo PM tendo um PM de peso molecular de média de peso de 13.000 a 23.000, e PVA de alto PM tendo um PM de peso molecular de média de peso de 145.000 e acima, o referido PVA de baixo PM está presente em uma quantidade maior do que o referido PVA de alto PM.

11. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que a relação do referido PVA de alto PM para o referido PVA de baixo PM é de 1:2 a 1:20.

12. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que a referida relação é de 1:4 a 1:12.

13. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 1, adaptado para aplicação a um fertilizante nitrogenoso, sólido, caracterizada pelo fato de que a referida composição compreende polímero compreendendo:

(1) de 20 a 50% em peso de copolímero maleico - itacônico, na forma de um sal parcial e tendo pelo menos 93% de porções itacônicas e maleicas incluso;

(2) solvente orgânico volátil presente em um nível de 5 a 60% em peso;

(3) PVA de baixo PM em um nível de 0,5 - 10% em peso;

(4) PVA de alto PM em um nível de 0,1 a 4% em peso;

(5) uma relação de PVA de alto PM para PVA de baixo PM de 1:2 a 1:20;

(6) ácido bórico em um nível de 0,5 a 5% em peso; e

(7) água.

14. Composição contendo polímero de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que:

(1) o referido copolímero maleico-itacônico consiste essencialmente de porções maleicas e itacônicas e está presente como um sal de cálcio parcial com substituição de carboxilato por cálcio em um nível de 1 a 35%, e em uma quantidade de 35 a 45% em peso;

(2) o referido solvente orgânico compreende metanol e está presente em um nível de 35 a 50% em peso;

(3) o referido PVA de baixo PM está presente em um nível de 2-6% em peso e tem um PM de peso molecular de média de peso de 13.000 a 23.000;

(4) o referido PVA de alto PM está presente em um nível de 0,2 a 2% em peso e tem um PM de peso molecular de média de peso de 146.000 a 186.000;

(5) a referida relação é de 1:4 a 1:12;

(6) o referido ácido bórico está presente em um nível de 2-4% em peso; e

(7) água forma o equilíbrio da referida composição.

15. Composição contendo polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que o referido copolímero consiste essencialmente em porções maleicas e itacônicas.

16. Composição contendo polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que o referido copolímero tem uma relação de 1:1 de porções maleicas para porções itacônicas.

17. Composição contendo polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que o referido agente de secagem é selecionado do grupo consistindo em compostos orgânicos tendo uma pressão de vapor de pelo menos 40 mmHg a STP - Condições Padrão de Temperatura e Pressão - (5333Pa).

18. Composição contendo polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que a referida composição compreendendo polímero tem um ponto de fulgor maior do que 23 °C (73 °F).

19. Composição contendo polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que compreende uma quantidade do referido copolímero suspenso em uma fase líquida compreendendo água e o referido agente de secagem.

20. Produto fertilizante, caracterizado pelo fato de que compreende:

uma quantidade de um fertilizante sólido; e

uma composição contendo polímero como mencionado na reivindicação 1 inicialmente aplicada ao referido fertilizante e a seguir secada sobre o referido fertilizante por evaporação do referido agente de secagem orgânico de uma parte substancial da referido água.

21. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o referido fertilizante é um fertilizante nitrogenoso.

22. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 21,

caracterizado pelo fato de que o referido fertilizante é selecionado do grupo consistindo em ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio, MAP, e DAP na forma de grânulos ou pastilhas, a referida composição aplicada à superfície do referido fertilizante em um nível de 0,1 a 1 galão (0,38-3,8L) da referida composição compreendendo polímero por tonelada (907kg) do referido fertilizante sólido.

23. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o referido fertilizante é ureia, a referida composição sendo a composição como definida na reivindicação 14.

24. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a referida composição fertilizante é formada por vaporização da referida composição compreendendo polímero sobre o referido fertilizante sólido.

25. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o referido copolímero contendo de 10 a 90% por porções maleicas, e de 90 a 10% por porções itacônicas.

26. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o referido agente de secagem é selecionado do grupo consistindo em alcoóis orgânicos e cetonas.

27. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o referido agente de secagem é selecionado do grupo consistindo em C₁-C₄ alcoóis.

28. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o referido agente de secagem orgânico está presente em um nível de 5 a 60% em peso.

29. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o referido copolímero está em forma de sal parcial e tem pelo menos 93% de porções itacônicas e maleicas.

30. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que a referida composição compreende de

20 a 70% em peso do referido copolímero em forma de sal parcial, de 5 a 60% em peso metanol, e de 10 a 50% em peso de água.

31. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de que o referido sal de copolímero está presente em um nível de 30 a 60% em peso, de 30 a 50% em peso metanol, e de 10 a 25% em peso de água.

32. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que inclui uma quantidade de polímero de vinila bimodal incluso, o referido polímero de vinila bimodal inclui frações polímeras de vinila de alto e baixo peso molecular individuais.

33. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pelo fato de que os referidos polímeros de vinila bimodais compreendem PVA de baixo PM tendo um PM de peso molecular de média de peso de 13.000 a 23.000, e PVA de alto PM tendo um PM de peso molecular de média de peso de 145.000 e acima, o referido PVA de baixo PM estando presente em uma quantidade maior do que o referido PVA de alto PM.

34. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que a relação do referido PVA de alto PM para o referido PVA de baixo PM é de 1:2 a 1:20.

35. Produto fertilizante de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que a referida relação é de 1:4 a 1:12.

36. Método de fertilização do solo, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de aplicação do produto fertilizante, como definido na reivindicação 20, ao solo.

37. Método de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de que inclui a etapa de aplicação do referido fertilizante em um nível de 0,1 a 1 galão (0,38-3,8L) da referida composição compreendendo polímero por tonelada (907 kg) do referido fertilizante sólido.

38. Método de acordo com a reivindicação 36, caracterizado pelo fato de que o referido fertilizante sólido é ureia, a referida composição compreendendo polímero sendo a composição como definida na reivindicação 14.

39. Método de formação de uma composição fertilizante de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

inicialmente aplicar uma composição contendo polímero sobre uma quantidade do fertilizante sólido, a referida composição compreendendo polímero incluindo água, um sal de um polímero contendo quantidades individuais de porções maleicas e itacônicas, um agente de secagem de composto orgânico, e de 0,5 -5% em peso de boro como ácido bórico, e a seguir evaporar o referido agente de secagem de uma parte substancial da referida água do referido fertilizante sólido deixando o resíduo do referido copolímero sobre o referido fertilizante sólido.

40. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que o referido fertilizante sólido é selecionado do grupo consistindo em ureia, nitrato de amônio, sulfato de amônio, e misturas dos mesmos.

41. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que o referido fertilizante sólido é granular.

42. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que o referido sal de copolímero contém de 10 a 90% por porções maleicas, e de 90 a 10% por porções itacônicas.

43. Método de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o referido sal de copolímero tem uma relação de 1:1 de porções maleicas para porções itacônicas.

44. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que o referido agente de secagem é selecionado do

grupo consistindo em alcoóis orgânicos e cetonas.

45. Método de acordo com a reivindicação 44, caracterizado pelo fato de que o referido agente de secagem é selecionado do grupo consistindo em C₁-C₄ alcoóis.

46. Método de acordo com a reivindicação 45, caracterizado pelo fato de que o referido agente de secagem é metanol.

47. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que o referido agente de secagem é selecionado do grupo consistindo em compostos orgânicos tendo uma pressão de vapor de pelo menos 40 mmHg a STP- Condições Padrão de Temperatura e Pressão (5333Pa).

48. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que inclui a etapa de aplicação da referida composição compreendendo polímero como um revestimento de superfície sobre o referido fertilizante sólido.

49 Método de acordo com a reivindicação 48, caracterizado pelo fato de que inclui a etapa de vaporização da referida composição compreendendo polímero sobre o referido fertilizante sólido.

50. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que a referida composição compreende polímero compreendendo uma quantidade do referido copolímero suspenso em uma fase líquida compreendendo água e o referido agente de secagem.

51. Método de acordo com a reivindicação 50, caracterizado pelo fato de que o referido agente de secagem é metanol, e o referido metanol está presente em uma composição fertilizante em um nível de 10 a 60% em peso.

52. Método de acordo com a reivindicação 51, caracterizado pelo fato de que o referido nível é de 35 a 45% em peso.

53. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que a referida composição compreendendo polímero

inclui de 20 a 70% em peso do referido copolímero em forma de sal parcial, de 10 a 60% em peso metanol, e de 10 a 50% em peso de água.

54. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que a referida composição compreende polímero inclui 40% em peso de um sal de um sal de copolímero maleico-itacônico, 45% em peso metanol, e 15% em peso de água.

55. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que a referida composição compreende polímero é usada em um nível de 0,1 a 1 galão (0,38-3,8L) de composição contendo polímero por tonelada do referido fertilizante sólido.

56. Método de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que inclui uma quantidade de polímero de vinila bimodal incluso, o referido polímero de vinila bimodal inclui frações polímeras de vinila de alto e baixo peso molecular individuais.

57. Método de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo fato de que os referidos polímeros de vinila bimodais compreendem PVA de baixo PM tendo um PM de peso molecular de média de peso de 13.000 a 23.000, e PVA de alto PM tendo um PM de peso molecular de média de peso de 145.000 e acima, o referido PVA de baixo PM estando presente em uma quantidade maior do que o referido PVA de alto PM.

58. Método de acordo com a reivindicação 57, caracterizado pelo fato de que a relação do referido PVA de alto PM para o referido PVA de baixo PM é de 1:2 a 1:20.

59. Método de acordo com a reivindicação 58, caracterizado pelo fato de que a referida relação é de 1:4 a 1:12.