

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 874 227**

51 Int. Cl.:

C08G 71/04 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C05C 9/00 (2006.01)

C05G 5/30 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2011 PCT/US2011/059766**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2012 WO12064730**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2011 E 11785252 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.05.2021 EP 2637990**

54 Título: **Fertilizantes de liberación controlada recubiertos con poliol reticulado y proceso de obtención**

30 Prioridad:

10.11.2010 US 412264 P

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

04.11.2021

73 Titular/es:

**AGRIUM U.S. INC. (100.0%)
2915 Rocky Mountain Avenue, Suite 400
Loveland CO 80538, US**

72 Inventor/es:

**MARUVADA, SRIRAMAKRISHNA;
WYNNYK, NICK P. y
XING, BAOZHONG**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 874 227 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

Fertilizantes de liberación controlada recubiertos con polirol reticulado y proceso de obtención

5 **Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

La presente invención se refiere a fertilizantes de liberación controlada tales como los divulgados en la Patente de EE. UU. 7.771.505 y Patente de EE. UU. 6.663.686, Además, la presente solicitud se refiere a las siguientes solicitudes de propiedad conjunta y codependientes:

10 US 2012/111076 que reclama la prioridad de la Solicitud provisional de EE. UU. N.º 61/412.251 titulada FERTILIZANTES DE LIBERACIÓN CONTROLADA PREPARADOS A PARTIR DE MEZCLAS DE GLICÉRIDOS Reticulados y N.º 2012/111075 que reclama la prioridad de la Solicitud provisional de EE. UU. N.º 61/412.246 titulada CERAS MODIFICADAS Reticuladas PARA FERTILIZANTES DE LIBERACIÓN CONTROLADA.

15 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a fertilizantes de liberación controlada. La presente invención se refiere a un material fertilizante de liberación controlada que comprende un nutriente vegetal en partículas rodeado por un recubrimiento y un proceso de producción del mismo como se describe en las reivindicaciones 1 y 11.

Antecedentes

25 Los fertilizantes se han utilizado durante muchos años para complementar los nutrientes en los medios de cultivo. En los últimos años, la técnica se ha centrado en técnicas para suministrar cantidades controladas de nutrientes vegetales al suelo u otros medios de cultivo. Se reconoce, por ejemplo, que es deseable controlar la liberación de nutrientes vegetales tales como el nitrógeno de los gránulos de fertilizantes altamente solubles porque la liberación de los nutrientes durante un período prolongado de tiempo logra ventajas que incluyen una mayor eficiencia del uso de fertilizantes por parte de las plantas, costos de aplicación reducidos ya que se requieren menos aplicaciones de fertilizantes y una menor pérdida de nutrientes causada por la lixiviación y la desnitrificación.

30 La patente de EE.UU. N.º 5.538.531 (Hudson) enseña un producto fertilizante de liberación controlada en partículas que tiene una masa central fertilizante soluble en agua encerrada en una pluralidad de recubrimientos insolubles resistentes a la abrasión. Al menos un recubrimiento interno es un producto de reacción de uretano derivado de la reacción de los isocianatos y polioles citados. El recubrimiento exterior está formado por una cera orgánica.

40 La Patente de EE. UU. N.º 6.358.296 (Markusch *et al.*) enseña un fertilizante encapsulado de poliuretano de liberación lenta que utiliza oleo polirol(es). La patente de EE.UU. N.º 5.851.261 (Markusch *et al.*) proporciona un proceso para la producción de partículas fertilizantes encapsuladas en poliurea que comprende aplicar un componente reactivo con isocianato que contiene al menos dos grupos amina a las partículas fertilizantes y aplicar un poliisocianato a las partículas recubiertas con amina para formar partículas recubiertas con poliurea.

45 Las composiciones de isocianato que contienen azufre y un proceso para la producción de composiciones de fertilizante encapsuladas se describen en la Patente de EE. UU. N.º 6.152.981, (Markusch *et al.*). Las composiciones de fertilizante se preparan aplicando una mezcla de azufre y un isocianato al fertilizante y aplicando a continuación un material reactivo con isocianato. La Patente de EE.UU N.º 5.599.374 (Detrick) describe una composición de fertilizante en donde se aplica un recubrimiento de azufre a un núcleo de fertilizante y, a continuación, se aplica un recubrimiento de polímero sobre el azufre.

50 La Patente de EE. UU. N.º 6.231.633 (Hirano *et al.*) enseña un fertilizante granular recubierto con un recubrimiento de resina termoendurecible que puede ser uretano y un compuesto hidrófobo, que puede ser cera. La Patente de EE. UU. N.º 6.663.686 (Geiger *et al.*) enseña un fertilizante encapsulado de poliuretano de liberación lenta que utiliza poliuretano y cera.

55 La Patente de EE.UU. N.º 6.039.781, (Goertz *et al.*) enseña que también es conocido en la técnica recubrir previamente un nutriente vegetal en partículas con aceite orgánico y partículas como un medio para mejorar los perfiles de liberación del nutriente vegetal en partículas.

60 La Patente de EE.UU. N.º 6.338.746 (Detrick *et al.*) describe un proceso en el que primero se recubre un fertilizante con un polímero, y a continuación se recubre el polímero con azufre y después se aplica un recubrimiento de polímero. Los polímeros se describen en las Patentes de EE. UU. N.º 4.711.659 (Moore), 4.804.403 (Moore) y 5.374.292 (Detrick). Estos polímeros requieren que el sustrato contenga una cantidad mínima de grupos -NH₂ reactivos. Por lo tanto, estos no son aplicables a todas las composiciones de fertilizante para las que pueden ser deseables propiedades de liberación lenta.

65 La Pub. de EE.UU. N.º 2010/0307211 describe un fertilizante de liberación controlada que comprende al menos un

recubrimiento que incluye un producto de reacción de un poliol, un isocianato, una cera y un aceite de triglicérido de ácido graso epoxidado.

5 El documento WO 2005/080325 A2 divulga una composición de tiol éster que comprende moléculas de tiol éster que tienen un promedio de al menos 1,5 grupos éster por molécula de tiol éster, que tienen un promedio de al menos 1,5 grupos tiol por molécula de tiol éster y que tienen una relación molar entre sulfuros cíclicos y grupos tiol de menos de 1,5.

10 El documento WO/2008/106637 A1 se refiere a una composición de prepolímero de tiouretano que comprende un producto de reacción de una mezcla que comprende a. una composición de tiol éster que comprende un promedio de al menos dos grupos tiol por molécula de tiol éster; b. una composición de isocianato que comprende un promedio de al menos dos grupos isocianato por molécula de isocianato; y c. un catalizador; en donde la composición de tiol éster y la composición de isocianato tienen una relación de equivalentes de NCO:XH superior a 2,1:1, y en donde NCO representa los grupos isocianato utilizados para producir la composición de prepolímero de tiouretano y XH representa los grupos de hidrógeno activo utilizados para producir la composición de prepolímero de tiouretano, seleccionándose los grupos de hidrógeno activo del grupo que consiste en los grupos tiol, grupos alcohol, grupos amina, grupos amida, grupos ácido carboxílico y combinaciones de los mismos.

20 El documento US 2006/111520 A1 se refiere a un politiouretano que comprende un producto de reacción de una composición de tiol éster y una composición de isocianato, teniendo el politiouretano múltiples grupos tiouretano de una estructura particular.

25 El documento DE 10 2008 000595 A1 describe una cera particular que se caracteriza por que es reticulable y contiene al menos un compuesto de silicio aminofuncional y al menos una cera carboxifuncional y opcionalmente un compuesto de silicio organofuncional y/o sales del mismo.

30 Aunque los fertilizantes recubiertos de polímero como los descritos anteriormente han recibido una considerable atención, son costosos de producir. Existe una necesidad en la técnica de proporcionar formulaciones fertilizantes de liberación controlada que sean resistentes a la abrasión y que reduzcan el costo de producción de fertilizantes. Además, sería deseable tener un fertilizante de liberación controlada y un proceso para su producción que permitiese una personalización sencilla del perfil de velocidad de liberación de un nutriente vegetal en partículas dado habiéndose aplicado al mismo una cantidad determinada de recubrimiento(s) de uretano. Además, también sería deseable poder lograr un perfil de velocidad de liberación deseable para un nutriente vegetal en partículas dado utilizando cantidades significativamente reducidas de materiales de recubrimiento.

35 **Sumario**

40 De acuerdo con diversas realizaciones, la presente invención es una composición de fertilizante de liberación controlada que incluye un nutriente vegetal recubierto con un producto de reacción de una mezcla que incluye un isocianato y al menos un poliol modificado, en donde el poliol modificado comprende aceite de ricino que está reticulado con azufre.

45 En determinadas realizaciones, el recubrimiento comprende además una cera insaturada. La cera insaturada puede ser uno o más aceites vegetales, glicéridos, ácidos grasos, ceras olefinicas, ceras de silicona, ceras oxidadas, ceras naturales, aceites naturales, aceites o grasas parcialmente hidrogenados.

50 En otras realizaciones, la presente invención es un método, de acuerdo con la reivindicación 11, para producir un fertilizante de liberación controlada que contiene un poliol reticulado, que tiene las características del producto definidas en la reivindicación 1.

55 Si bien se divulgan múltiples realizaciones, otras realizaciones de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de la siguiente descripción detallada, que muestra y describe realizaciones ilustrativas de la invención. En consecuencia, la descripción detallada debe considerarse de naturaleza ilustrativa y no restrictiva, estando el alcance de la presente invención únicamente limitado por las reivindicaciones.

60 **Descripción detallada**

60 Los fertilizantes de liberación controlada que contienen un poliol reticulado pueden presentar una velocidad de liberación más controlada en comparación con los fertilizantes de liberación controlada de composición similar que contienen el mismo poliol que no está reticulado.

65 La presente invención se refiere a la composición de fertilizante de liberación controlada como se define en la reivindicación 1. El poliol modificado puede ser un producto de reacción de glicerol y un triglicérido, en donde el poliol modificado está reticulado con azufre.

En algunas realizaciones, el poliuretano como se define en la reivindicación 1 incluye un componente monómero de

poliol que tiene la siguiente fórmula:



- 5 en donde X es -O-CO-C_yH_z, en donde y varía de 15-21 y z varía de 29-41. El poliol puede reticularse con azufre, oxígeno y/o un resto reticulante de peróxido o como alternativa, el poliol puede reticularse en sitios insaturados del poliol usando calor, radiación UV o radiación ionizante. En una realización, y es 15-17 y z es 29-33. En una realización adicional, el poliuretano puede incluir además un componente monómero de diglicérido poliol.

10 Material nutriente vegetal

La elección del material nutriente vegetal en partículas útil para el presente material fertilizante de liberación controlada no debe estar restringida. El presente material fertilizante se ha descrito principalmente con referencia a la urea como nutriente vegetal. Como será evidente para un experto en la materia, sin embargo, otros nutrientes, incluidos nutrientes primarios, nutrientes secundarios y micronutrientes, se pueden usar para preparar las composiciones de fertilizante de liberación controlada de acuerdo con la presente invención. Normalmente, el material nutriente vegetal se proporciona en forma de material en partículas soluble en agua. El nutriente vegetal presente en el fertilizante de liberación controlada de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención, como se describe en el presente documento, puede incluir nutrientes primarios tales como urea, nitrato de amonio, nitrato de potasio, fosfatos de amonio y otros derivados de nitrógeno adecuados; fosfatos de potasio y otros derivados de fósforo adecuados; y nitrato de potasio, sulfato de potasio, cloruro de potasio y otros derivados de potasio adecuados, así como mezclas de estos nutrientes primarios. Además, el nutriente vegetal puede incluir nutrientes secundarios y micronutrientes adecuados. Los micronutrientes adecuados incluyen, pero no se limitan a sulfatos de hierro, sulfato de cobre, sulfato de manganeso, sulfato de cinc, ácido bórico, molibdato de sodio y sus derivados, sulfato de magnesio, sulfato de magnesio y potasio, y derivados y mezclas de los mismos.

La urea se caracteriza por tener grupos reactivos funcionales en la superficie de la urea que pueden usarse para la reacción con un diisocianato cuando se forma la capa de polímero. Esta reacción hace que la capa de polímero se una químicamente a la urea. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, no es necesario que la capa de polímero esté unida al material de urea.

Las cantidades de nutrientes presentes dentro de la composición de fertilizante de liberación controlada como se describe en este documento pueden variar como sigue, donde las cantidades enumeradas son porcentajes en peso basados en el peso de la composición de fertilizante:

35	Derivados de nitrógeno (como Nitrógeno):	0 % en peso - 45,54 % en peso
	Derivados de fósforo (como P ₂ O ₅):	0 % en peso - 51,48 % en peso
	Derivados de potasio (como K ₂ O):	0 % en peso - 61,38 % en peso
	Sulfato de hierro:	0 % en peso - 99 % en peso
	Quelato de hierro EDTA:	0 % en peso - 99 % en peso
	Sulfato de cobre:	0 % en peso - 99 % en peso
	Sulfato de manganeso:	0 % en peso - 99 % en peso
	Sulfato de zinc:	0 % en peso - 99 % en peso
	Molibdato de sodio:	0 % en peso - 99 % en peso
	Borato de sodio:	0 % en peso - 99 % en peso, y/o
	Sulfato de magnesio:	0 % en peso - 99 % en peso.

En algunas realizaciones, el recubrimiento rodea el núcleo de nutriente vegetal en una cantidad que varía de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 20 % en peso, más particularmente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5,0 % en peso, y lo más particularmente de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,0 % en peso, basado en el peso del material nutriente vegetal.

Isocianato

45 El isocianato usado para producir el recubrimiento de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención no está restringido. Los isocianatos contienen dos o más grupos -NCO disponibles para la reacción y, como saben los expertos en la materia, se usan ampliamente en la producción de polímeros de uretano. Generalmente, el compuesto de isocianato adecuado para su uso puede estar representado por la fórmula general:



en donde i es un número entero de 2 o más y Q es un radical orgánico que tiene la valencia de i . Q puede ser un grupo hidrocarburo sustituido o no sustituido (por ejemplo, un grupo alquileo o arileno). Asimismo, Q puede estar representado por la fórmula general:



en donde Q^1 es un grupo alquileo o arileno y Z se selecciona del grupo que comprende $-O-$, $-O-Q^1-$, $-CO-$, $-S-$, $-S-Q^1-S-$ y SO_2- . Ejemplos de compuestos de isocianato que entran dentro del alcance de esta definición incluyen hexametileno diisocianato, 1,8-diisocianato-*p*-metano, xilil diisocianato, $(OCNCH_2CH_2CH_2OCH_2O)_2$, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, fenileno diisocianatos, tolieno diisocianatos, clorofenileno diisocianatos, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato e isopropilbenceno-alfa-4-diisocianato.

En otra realización, Q puede representar también un radical poliuretano que tiene una valencia de i . En este caso $Q(NCO)_i$ es un compuesto que en la técnica se denomina comúnmente un prepolímero. Generalmente, un prepolímero puede prepararse por reacción de un exceso estequiométrico de un compuesto isocianato con un compuesto que contiene hidrógeno activo tal como, por ejemplo, los materiales que contienen polihidroxilo o polioles, como se denominan comúnmente, que se analizan a continuación. En esta realización, el poliisocianato puede usarse, por ejemplo, en proporciones de aproximadamente 30 por ciento a aproximadamente 200 por ciento de exceso estequiométrico con respecto a la proporción de hidroxilo en el polioliol.

En otra realización, el compuesto de isocianato adecuado para su uso en el proceso de la presente invención puede seleccionarse de dímeros y trímeros de isocianatos y diisocianatos, y de diisocianatos poliméricos que tienen la fórmula general:



en donde ambos i y j son números enteros que tienen un valor de 2 o más, y Q' es un radical orgánico polifuncional y/o, como componentes adicionales en la mezcla de reacción, compuestos que tienen la fórmula general:



en donde i es un número entero que tiene un valor de 1 o más y L es un átomo o radical monofuncional o polifuncional. Ejemplos de compuestos de isocianato que entran dentro del alcance de esta definición incluyen diisocianato etilfosfónico, diisocianato fenilfosfónico, compuestos que contienen un grupo $=Si-NCO$, compuestos de isocianato derivados de sulfonamidas (QSO_2NCO), ácido cianico y ácido tiocianico.

Ejemplos adicionales no limitantes de isocianatos adecuados incluyen: 1,6-hexametileno diisocianato, 1,4-butileno diisocianato, furfuralideno diisocianato, 2,4-tolueno diisocianato (TDI), 2,6-tolueno diisocianato (2,6-TDI), 2,4'-difenilmetano diisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), 4,4'-difetilpropano diisocianato, 4,4'-difetil-3,3'-dimetil metano diisocianato, 1,5-naftalenodiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianato-5-clorobenceno-2,4-diisocianato-*s*-triazina, 1-metil-2,4-diisocianato ciclohexano, *p*-fenileno diisocianato, *m*-fenileno diisocianato, 1,4-naftaleno diisocianato, dianisidina diisocianato, bitolueno diisocianato, 1,4-xilileno diisocianato, 1,3-xilileno diisocianato, bis-(4-isocianatofenil)metano, bis-(3-metil-4-isocianatofenil)metano, polimetileno polifenil poliisocianatos y mezclas de los mismos. En una realización, el isocianato usado para producir el recubrimiento es 2,4-tolueno diisocianato (TDI). En otra realización, el isocianato usado para producir el recubrimiento es 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI). Otros isocianatos adecuados se describen en la Patente de EE.UU. N.º 6.364.925 (Markusch *et al.*), que se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad para todos los fines. En algunas realizaciones, el isocianato puede ser una forma isomérica, oligomérica, monomérica o polimérica de un difenilmetano diisocianato o un tolueno diisocianato.

Preferentemente, el polioliol y el isocianato se usan en cantidades tales que la relación entre grupos NCO en el isocianato y los grupos hidroxilo en el polioliol varía de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0, más particularmente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2,0, y lo más particularmente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5.

Compuestos polioles y polihidroxilo modificados

Un compuesto polihidroxilo es un compuesto que contiene dos o más grupos hidroxilo disponibles para la reacción e incluye aquellos compuestos normalmente denominados polioles. El polioliol modificado en la composición de fertilizante de liberación controlada de la presente invención comprende un polioliol modificado que comprende aceite de ricino reticulado con azufre. La siguiente divulgación con respecto a los polioles modificados es aplicable a la presente invención siempre que se cumpla este requisito.

Un polioliol modificado es un polioliol que ha sido reticulado. Más particularmente, un polioliol modificado es un polioliol que se ha reticulado con otro compuesto (incluido él mismo) en un sitio insaturado dentro del compuesto. De acuerdo con las

diversas realizaciones de la presente invención, el poliol modificado puede reticularse consigo mismo, con un triglicérido o con una cera insaturada. En algunas realizaciones, el poliol modificado puede reticularse tanto con una cera insaturada como con un triglicérido, o con una cera insaturada y un derivado de triglicérido, o con una cera insaturada y mezclas de uno o varios triglicéridos y/o uno o varios derivados de triglicéridos.

5 Un derivado de triglicérido es cualquier producto de una o más reacciones químicas simultáneas o secuenciales de una cualquiera, o una combinación de, triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, ácidos grasos, glicerol y sus respectivos productos de reacción incluyendo, aunque no de forma limitativa, glicéridos epoxidados, glicéridos donde los grupos epoxi se convierten adicionalmente en grupos hidroxilo y/o éster, glicéridos parcial o totalmente
10 hidrogenados y/u oxidados, cocidos o con cuerpo y/u ozonizados y/o hidrolizados y/o transesterificados y/o reticulados, dimerizados o polimerizados y glicéridos que han sufrido otras reacciones de adición y/o sustitución.

Además, en algunos ejemplos, el poliol modificado puede incluir dos o más compuestos polihidroxilo que están reticulados en un sitio insaturado dentro de cada uno de los compuestos. En la presente invención, el poliol modificado
15 comprende, preferentemente es, un aceite de ricino que ha sido reticulado con azufre.

Aparte de las limitaciones especificadas en la reivindicación 1, la elección del poliol no está particularmente restringida. El poliol puede ser cualquier compuesto que contenga hidroxilo, o una mezcla de diferentes compuestos que contengan hidroxilo incluyendo, aunque no de forma limitativa poliéter, poliéster, epoxi, policarbonato, polidieno o policaprolactona. En algunas realizaciones, el compuesto de poliol se usa como un modificador en la mezcla de
20 reacción, en cuyo caso, para los propósitos de esta solicitud, se denomina a continuación compuesto polihidroxilo. Siempre que el poliol modificado comprenda aceite de ricino reticulado con azufre, el compuesto polihidroxilo no está particularmente limitado. Los siguientes párrafos deben entenderse con esta salvedad.

25 Ejemplos no limitantes de compuestos polihidroxilo y polioles adecuados para su uso en los fertilizantes de liberación controlada de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención incluyen polihidrocarburos terminados en hidroxilo, poliformales terminados en hidroxilo, triglicéridos de ácidos grasos, poliésteres terminados en hidroxilo, poliésteres terminados en hidroximetilo, perfluorometilenos terminados en hidroximetilo, polialquilenéter glicoles, polialquilenarilenéter glicoles y polialquilenéter trioles. Ejemplos adicionales no limitantes de polioles adecuados son los descritos en la Patente de EE. UU. N.º 4.804.403 de Moore (véase por ejemplo; columna 9, líneas 3-20 y ejemplo
30 1), que se incorpora al presente documento en su totalidad por referencia y para todos los fines. Otros ejemplos no limitantes de compuestos de polihidroxilo y polioles adecuados para su uso en las diversas realizaciones de la presente invención incluyen dietilenglicol poliol, etilenglicol, polipropilenglicol, polioles orgánicos, por ejemplo, como se describe en la Patente de EE.UU. N.º 4.804.403 de Moore, poliéster polioles basados en ortoftalato de dietilenglicol, poliéster polioles basados en tereftalato de dietilenglicol, aceite de ricino y aceites modificados para contener grupos amino o hidroxilo, por ejemplo, por ejemplo, aceite de tung modificado, aceite de soja, aceite de canola, aceite de girasol, aceite de linaza, por ejemplo, Patente de EE. UU. N.º 6.364.925 de Markusch *et al.* (véase, por ejemplo columna 8, línea 39 a columna 9, línea 27 y los ejemplos) y la Patente de EE. UU. N.º 6.358.296 de Markusch *et al.* (véase, por ejemplo columna 9 líneas 1 a 13, y los ejemplos; oleo-polioles, por ejemplo, un aceite de ricino epoxidado, aceite de girasol epoxidado, aceite de linaza epoxidado como se describe en la Patente de EE. UU. N.º 6.358.296 de Markusch *et al.*, poliéter polioles, derivados de aceite de ricino, por ejemplo, hidrolizados parciales de aceite de ricino, por reacción de aceite de ricino con un poliol seleccionado de dioles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol), glicerol, trimetilolpropano y poliéter poliol, o ésteres formados por reacciones entre el ácido ricinoleico y el poliol seleccionado de estos compuestos como se describe en la Patente de EE. UU. N.º 6.176.891 de Komoriya *et al.* (ver, por ejemplo, columna 7, líneas 4 a 16, columna 8, líneas 49 a 62), o combinaciones de las mismas.

Además, el compuesto polihidroxilo o poliol puede derivarse de fuentes naturales tales como soja, maíz, canola, girasol, cártamo y similares. Los polioles derivados de aceite vegetal también se denominan a veces oleo polioles o triglicéridos. De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el poliol es un oleo poliol. En algunas realizaciones, el poliol incluye productos de reacción de glicerol y aceites vegetales y/o grasas animales que incluyen aceite de soja, aceite de girasol, aceite de canola, aceite de maíz, aceite de cártamo, aceite de sebo, sebo, grasa y mezclas de los mismos.

55 En otras realizaciones de la invención, el poliol es una mezcla de monoglicéridos y/o diglicéridos formados por reacción de un triglicérido y/o un diglicérido con cualquier compuesto hidroxilo alifático o aromático, saturado o insaturado, natural o sintético, líquido o sólido, monofuncional, difuncional, trifuncional o polifuncional incluyendo, pero sin limitación: metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol, propenol, propinol, butanodiol, butenodiol, butinodiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, caprolactona polioles, carbonato polioles, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, tetra (2-hidroxipropil) etilendiamina, sorbitol, azúcares simples y/o complejos y similares.

En determinadas realizaciones, el poliol usado en la presente invención es una mezcla de mono y/o diglicéridos reticulados que tienen una viscosidad normalizada en un intervalo de 1-50, donde la viscosidad normalizada se determina como una relación de la viscosidad medida de la mezcla reticulada respecto a la viscosidad medida de la
65 mezcla no reticulada.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el compuesto polihidroxi o polioli es un producto de reacción catalítica de glicerol y triglicéridos y está reticulado con azufre. Se puede usar varios reactivos catalíticos para catalizar la reacción entre el glicerol y el triglicérido para producir una mezcla de glicéridos. Los catalizadores adecuados incluyen ácidos, bases, compuestos orgánicos, inorgánicos o biológicamente activos, ejemplos de los cuales incluyen, pero sin limitación, los siguientes: bases fuertes tales como hidróxido de sodio, ácidos fuertes tales como ácidos sulfúrico y sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico, alcóxidos de metal, isopropóxido de aluminio, compuestos de tetraalcoxitanio, tales como titanato de tetraisopropilo, alcóxidos de organoestaño, ricinoleato de litio, acetato de cinc, carbonato de sodio, carbonato de potasio, enzimas hidrolíticas, tales como lipasa, catalizadores de base no iónica, tales como aminas, guanidinas y muchos otros citados en un artículo titulado "Transesterification of Vegetable Oils: a Review" de Ulf Schuchardt *et al.*, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.

De acuerdo con otras realizaciones de la presente invención, el compuesto polihidroxi o polioli es un producto de reacción catalítica de glicerol y triglicéridos y está reticulado con un resto reticulante que contiene oxígeno o peróxido. La Patente de EE. UU. N.º 5.213.723 de Aoshima *et al.*, proporciona una lista de agentes reticulantes de peróxido adecuados para su uso con las diversas realizaciones de la presente invención como se describe en el presente documento. Ejemplos adecuados de agentes reticulantes de peróxido incluyen, pero sin limitación, los siguientes peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de dicumilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 1,1-di-t-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumeno, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peroxibenzoato de t-butilo y carbonato de t-butilperoxiisopropilo.

Cera

La cera se usa opcionalmente para producir el recubrimiento además del polioli modificado que comprende aceite de ricino reticulado con azufre.

La cera utilizada para producir el recubrimiento de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención puede ser un solo tipo de cera o una mezcla de diferentes ceras. Por ejemplo, la cera puede seleccionarse de una cera de petróleo intermedia, una cera de alfa olefina, una cera de polietileno, una cera de parafina, una cera de silicona, una cera parafínica residual, una cera microcristalina, una cera natural, un aceite o una grasa natural. En algunas realizaciones, la cera es una cera oxidada o "cocida". Los ejemplos no limitantes de ceras que pueden usarse en las composiciones de fertilizante de liberación controlada de la presente invención incluyen las descritas en la Patente de EE. UU. N.º 5.538.531 de Hudson (véase, por ejemplo la columna 5, líneas 13 a 27 y los ejemplos). La cera puede comprender un punto de goteo de entre aproximadamente 60 °C y 90 °C, o cualquier temperatura entre las mismas, por ejemplo 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90 °C. En determinadas realizaciones, la cera es una cera de alfa olefina C₃₀₊. Las ceras representativas adecuadas y sus puntos de fusión se enumeran en la siguiente tabla.

Tipo de cera	Punto de fusión (°C)
Cera C ₃₀₊ (100 %)	64,0
Cera C ₃₀₊ (95 %) reticulada con azufre 5 %	68,5
Cera C ₃₀₊ (80 %) reticulada con aceite de ricino (10 %) y azufre (10 %)	66,8
Cera C ₃₀₊ (80 %) reticulada con aceite de soja (10 %) y azufre (10 %)	62,0
Cera C ₃₀₊ (80 %) reticulada con glicéridos de aceite de canola (10 %) y azufre (10 %)	66,3
Cera C ₃₀₊ (80 %) reticulada con aceite de soja (10 %) y azufre (10 %)	62,0
Aceite de ricino parcialmente hidrogenado (95 %) reticulado con azufre 5 %	89,8
Aceite de soja parcialmente hidrogenado (95 %) reticulado con azufre 5 %	54,2

En algunas realizaciones, la cera es una cera de alfa olefina. En algunas realizaciones, la cera es una cera de alfa olefina C₂₂-C₃₅. En determinadas realizaciones, la cera es una cera de alfa olefina C₃₀₊. En otras realizaciones más, la cera es una cera de alfa olefina reticulada. En una realización, la cera es una cera de alfa olefina C₃₀₊ reticulada. La cera de alfa-olefina reticulada puede reticularse con azufre o con un resto reticulante que contiene oxígeno o peróxido. La Patente de EE.UU. N.º 5.213.723, proporciona una lista de agentes reticulantes de peróxido adecuados para su uso con las diversas realizaciones de la presente invención como se describe en el presente documento. Ejemplos de agentes reticulantes de peróxido adecuados incluyen, pero sin limitación, los siguientes peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de dicumilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 1,1-di-t-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumeno, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peroxibenzoato de t-butilo y carbonato de t-butilperoxiisopropilo.

En algunas realizaciones, una cera de alfa olefina se mezcla previamente con un compuesto polihidroxiolo para producir una mezcla o combinación que se reticula a continuación.

5 De acuerdo con diversas realizaciones, la cera está presente en la mezcla en una cantidad de hasta aproximadamente el 50 % en peso, basado en el peso combinado de la cera y el polioliol. Más particularmente, la cera está presente en la mezcla en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 25 % en peso, basado en el peso combinado de la cera y el compuesto polihidroxiolo. Lo más particularmente, la cera está presente en la mezcla en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 10 % en peso basado, en el peso combinado de la cera y el compuesto polihidroxiolo.

15 A continuación se describirá un proceso para producir fertilizantes de liberación controlada de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención, como se ha descrito anteriormente. El proceso de producción de un fertilizante de liberación controlada de la presente invención contiene las etapas expuestas en la reivindicación 11, en particular, poner en contacto un aceite de ricino con un resto reticulante que comprende azufre. El proceso puede comprender etapas adicionales como se establece en el presente documento.

20 En una realización, el proceso incluye la etapa de poner en contacto glicerol con un triglicérido tal como, por ejemplo, uno de los triglicéridos descritos anteriormente en presencia de un catalizador para producir un polioliol. El polioliol se pone en contacto a continuación con un agente reticulante para proporcionar un polioliol reticulado. En una etapa adicional, un nutriente vegetal en partículas se pone en contacto con una mezcla que incluye el polioliol reticulado, un isocianato y una cera para proporcionar un nutriente vegetal en partículas recubierto seguido de curado del nutriente vegetal en partículas recubierto para proporcionar un fertilizante de liberación controlada.

25 En una realización, el proceso incluye poner en contacto glicerol con un triglicérido en presencia de un catalizador para proporcionar un polioliol que tiene la siguiente fórmula:



30 en donde X es O-CO-C_yH_z, en donde y varía de 15-21 y z varía de 29-41. El polioliol puede reticularse con azufre, oxígeno y/o un resto reticulante de peróxido. En una realización, y es 15-17 y z es 29-33. En una realización adicional, el poliuretano puede incluir además un componente monómero de diglicérido polioliol.

35 En otras realizaciones más de la fabricación de un fertilizante de liberación controlada, se cargan gránulos de urea de peso conocido en un reactor de tambor rotatorio. Los productos químicos necesarios para cierto peso de recubrimiento objetivo se miden y se dejan listos. El proceso de recubrimiento incluye la etapa de calentar la urea en el reactor de tambor giratorio a una temperatura objetivo (normalmente de 50 °C a 90 °C) seguido de múltiples aplicaciones químicas. El retraso de tiempo entre las aplicaciones químicas, también conocido como tiempo de aplicación de capas, se mantiene constante. La primera capa incluye trietanolamina (TEA) y MDI. La segunda, tercera y cuarta capas son idénticas y están formadas por el producto de reacción de una mezcla de polioliol y MDI. Antes de la cuarta capa, se agrega una pequeña cantidad de cera ligeramente oxidada para evitar el apelmazamiento o la aglomeración. La mezcla de polioliol usada en la segunda, tercera y cuarta capas puede incluir un polioliol, polioliol QUADROL como el catalizador y una cera de alfa olefina C₃₀₊-HA. El catalizador y la cera constituyen cada uno aproximadamente el 5 % en peso de la mezcla, siendo el resto el polioliol. Durante la aplicación de los productos químicos, el reactor de tambor rotatorio se mantiene a una temperatura constante utilizando un soplador de aire caliente. Una vez que se aplican todos los productos químicos y se completa la reacción, se apaga el calor y se deja enfriar el lecho giratorio de gránulos de urea a temperatura ambiente.

50 De acuerdo con las realizaciones de la presente invención, la composición de la mezcla de polioliol es variable. Dado que esta mezcla contiene tres componentes, sólo se varía uno de los tres tales como, por ejemplo, el tipo de polioliol usado. Las mezclas de glicéridos obtenidas de aceite de soja, aceite de canola y girasol pueden usarse como candidatos a polioliol. Las mezclas de glicéridos también pueden reticularse con azufre (hasta un 25 % en peso) y usarse como candidatos a polioliol de acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención. Estas variaciones son de acuerdo con la presente invención siempre que el polioliol modificado comprenda aceite de ricino reticulado con azufre.

55 REALIZACIONES PARTICULARES SELECCIONADAS

Las siguientes realizaciones particulares seleccionadas están de acuerdo con la invención en la medida en que cumplen los requisitos de la reivindicación 1.

60 El polioliol modificado puede incluir, además del aceite de ricino modificado, polioles derivados de aceite vegetal, mezclas de glicéridos u oleo polioles insaturados, o como alternativa o adicionalmente una mezcla de monoglicéridos y/o diglicéridos formados por reacción de un triglicérido y/o un diglicérido con cualquier compuesto hidroxiolo alifático o aromático, saturado o insaturado, natural o sintético, líquido o sólido, monofuncional, difuncional, trifuncional o polifuncional que comprende metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol, propenol, propinol, butanodiol, butenodiol, butinodiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol, dipropilenglicol, polietilenglicol,

polipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, caprolactona polioles, carbonato polioles, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, tetra (2-hidroxiopropil) etilendiamina, sorbitol, o azúcares simples y/o complejos. El poliol modificado puede ser el producto de reacción de glicerol y el uno o más triglicéridos que han reaccionado en presencia de un catalizador, en donde el catalizador comprende ácidos, bases, compuestos orgánicos, inorgánicos o biológicamente activos incluyendo, pero no se limitan a hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico, alcóxidos de metal, isopropóxido de aluminio, titanato de tetraisopropilo, alcóxidos de organoestaño, ricinoleato de litio, acetato de cinc, carbonato de sodio, carbonato de potasio, lipasa, aminas o guanidinas.

En el presente documento se divulga una composición de fertilizante de liberación controlada que comprende un nutriente vegetal en partículas recubierto con un recubrimiento que comprende un isocianato y un poliol modificado, en donde el poliol modificado comprende al menos un compuesto polihidroxiol reticulado con un triglicérido insaturado o derivado de triglicérido. Opcionalmente, el poliol modificado incluye aceite de ricino, polioles a base de aceite vegetal, ácidos grasos, mezclas de glicéridos u oleo polioles insaturados. Opcionalmente, el poliol modificado incluye una mezcla de monoglicéridos y/o diglicéridos formados por reacción de un triglicérido y/o diglicérido con cualquier compuesto hidroxilo alifático o aromático, saturado o insaturado, natural o sintético, líquido o sólido, monofuncional, difuncional, trifuncional o polifuncional que comprende metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol, propenol, propinol, butanodiol, butenodiol, butinodiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, caprolactona polioles, carbonato polioles, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, tetra (2-hidroxiopropil) etilendiamina, sorbitol, o azúcares simples y/o complejos. El poliol modificado puede ser el producto de reacción de glicerol y el uno o más triglicéridos que han reaccionado en presencia de un catalizador, en donde el catalizador comprende ácidos, bases, compuestos orgánicos, inorgánicos o biológicamente activos incluyendo, pero no se limitan a hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico, alcóxidos de metal, isopropóxido de aluminio, titanato de tetraisopropilo, alcóxidos de organoestaño, ricinoleato de litio, acetato de cinc, carbonato de sodio, carbonato de potasio, lipasa, aminas o guanidinas.

En el presente documento se divulga una composición de fertilizante de liberación controlada que comprende un nutriente vegetal en partículas recubierto con un recubrimiento que comprende un isocianato y un poliol modificado, en donde el poliol modificado comprende al menos un compuesto polihidroxiol reticulado con una cera insaturada. El poliol modificado puede incluir aceite de ricino, polioles a base de aceite vegetal, ácidos grasos, mezclas de glicéridos u oleo polioles insaturados. De forma adicional o alternativa, el poliol modificado puede incluir una mezcla de monoglicéridos y/o diglicéridos formados por reacción de un triglicérido y/o diglicérido con cualquier compuesto hidroxilo alifático o aromático, saturado o insaturado, natural o sintético, líquido o sólido, monofuncional, difuncional, trifuncional o polifuncional que comprende metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol, propenol, propinol, butanodiol, butenodiol, butinodiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, caprolactona polioles, carbonato polioles, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, tetra (2-hidroxiopropil) etilendiamina, sorbitol, o azúcares simples y/o complejos. El poliol modificado puede ser el producto de reacción de glicerol y el uno o más triglicéridos que han reaccionado en presencia de un catalizador, en donde el catalizador comprende ácidos, bases, compuestos orgánicos, inorgánicos o biológicamente activos incluyendo, pero no se limitan a hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico, alcóxidos de metal, isopropóxido de aluminio, titanato de tetraisopropilo, alcóxidos de organoestaño, ricinoleato de litio, acetato de cinc, carbonato de sodio, carbonato de potasio, lipasa, aminas o guanidinas. Opcionalmente, la cera insaturada puede ser uno o más aceites vegetales, glicéridos, triglicéridos parcialmente hidrogenados, ácidos grasos, ceras olefinicas, ceras de silicona, ceras oxidadas, ceras naturales, aceites naturales, aceites o grasas parcialmente hidrogenados.

En el presente documento se divulga además una composición de fertilizante de liberación controlada que tiene un nutriente vegetal en partículas recubierto con un recubrimiento de un isocianato y un poliol modificado, en donde el poliol modificado comprende uno o más de compuestos polihidroxiol reticulados con uno o más de ceras insaturadas y uno o más de triglicérido insaturado o derivado de triglicérido. El poliol modificado puede incluir aceite de ricino, polioles derivados de aceite vegetal, mezclas de glicéridos u oleo polioles insaturados. De forma adicional o alternativa, el poliol modificado puede incluir una mezcla de monoglicéridos y/o diglicéridos formados por reacción de un triglicérido y/o un diglicérido con cualquier compuesto hidroxilo alifático o aromático, saturado o insaturado, natural o sintético, líquido o sólido, monofuncional, difuncional, trifuncional o polifuncional que comprende metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol, propenol, propinol, butanodiol, butenodiol, butinodiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, caprolactona polioles, carbonato polioles, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, tetra (2-hidroxiopropil) etilendiamina, sorbitol, o azúcares simples y/o complejos. El poliol puede ser el producto de reacción de glicerol y el uno o más triglicéridos que han reaccionado en presencia de un catalizador, en donde el catalizador comprende ácidos, bases, compuestos orgánicos, inorgánicos o biológicamente activos incluyendo, pero no se limitan a hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico, alcóxidos de metal, isopropóxido de aluminio, titanato de tetraisopropilo, alcóxidos de organoestaño, ricinoleato de litio, acetato de cinc, carbonato de sodio, carbonato de potasio, lipasa, aminas o guanidinas.

Incluso en otra realización más, el recubrimiento incluye un isocianato, 35-99 % en peso de aceite de ricino, 0,5-40 % en peso de cera y 0,5-25 % en peso de azufre, en donde el azufre reticula el aceite de ricino y/o la cera en sitios

insaturados en el aceite de ricino y/o cera. En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento tiene 2-25 % en peso de azufre. En otras realizaciones, el recubrimiento tiene 40-80 % en peso de aceite de ricino, 15-35 % en peso de cera y 5-15 % en peso de azufre, o 58-96 % en peso de aceite de ricino, 2-25 % en peso de cera y 2-17 % en peso de azufre.

5 En cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, el nutriente vegetal incluye al menos un nutriente de los nutrientes enumerados a continuación en el nivel indicado:

10 Derivados de nitrógeno (como Nitrógeno): 0 % en peso - 45,54 % en peso
 Derivados de fósforo (como P₂O₅): 0 % en peso - 51,48 % en peso
 Derivados de potasio (como K₂O): 0 % en peso - 61,38 % en peso
 Sulfato de hierro: 0 % en peso - 99 % en peso
 Quelato de hierro EDTA: 0 % en peso - 99 % en peso
 15 Sulfato de cobre: 0 % en peso - 99 % en peso
 Sulfato de manganeso: 0 % en peso - 99 % en peso
 Sulfato de zinc: 0 % en peso - 99 % en peso
 Molibdato de sodio: 0 % en peso - 99 % en peso
 Borato de sodio: 0 % en peso - 99 % en peso, y/o
 20 Sulfato de magnesio: 0 % en peso - 99 % en peso, en donde las cantidades enumeradas de nutrientes son porcentajes en peso basados en el peso de la composición de fertilizante.

De forma adicional o alternativa, en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, el isocianato puede incluir uno cualquiera de un difenilmetano diisocianato y/o un tolueno diisocianato incluyendo cualquier forma isomérica, oligomérica, monomérica o polimérica de los mismos.

25 De acuerdo con la reivindicación 1, el poliol modificado comprende aceite de ricino que está reticulado con azufre.

Adicionalmente, el poliol modificado puede reticularse con oxígeno y/o un resto reticulante de peróxido. El poliol modificado puede reticularse en sitios insaturados en el poliol modificado, triglicérido insaturado o derivado de triglicérido o cera, usando calor, radiación UV o radiación ionizante.

30 En cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, el recubrimiento puede estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1-20 % en peso basado en el peso del nutriente vegetal, o en el intervalo de aproximadamente 1-10 % en peso de aproximadamente 2-4 % en peso.

35 Además, en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, una relación de grupos NCO entre el isocianato y los grupos hidroxilo en el poliol modificado está en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0, o de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2,0, o incluso de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5.

40 Otra realización de esta divulgación es un proceso para producir un fertilizante de liberación controlada. El proceso incluye poner en contacto un aceite de ricino con un resto reticulante que comprende azufre para proporcionar un poliol modificado; poner en contacto un nutriente vegetal en partículas con una mezcla que comprende el poliol modificado y un isocianato para proporcionar un nutriente vegetal en partículas recubierto; y curar el nutriente vegetal en partículas recubierto para proporcionar el fertilizante de liberación controlada. En algunas realizaciones, el azufre, oxígeno y/o resto de peróxido reticulado es hasta aproximadamente el 10 % en peso, o solo hasta aproximadamente el 5 % en peso basado en el peso de la mezcla del compuesto polihidroxilo. En el presente documento se divulga un proceso adicional de producción de un fertilizante de liberación controlada que incluye poner en contacto un compuesto polihidroxilo con un resto reticulante que comprende azufre, oxígeno y/o peróxido de hasta aproximadamente el 25 % en peso basado en el peso de la mezcla del compuesto polihidroxilo para proporcionar un poliol modificado; poner en contacto un nutriente vegetal en partículas con una mezcla que comprende el poliol modificado, un isocianato y cera para proporcionar un nutriente vegetal en partículas recubierto; y curar el nutriente vegetal en partículas recubierto para proporcionar el fertilizante de liberación controlada. Opcionalmente, el azufre, oxígeno y/o resto de peróxido reticulado es hasta aproximadamente el 10 % en peso, o solo hasta aproximadamente el 5 % en peso basado en el peso de la mezcla del compuesto polihidroxilo.

55 Los procesos de producción de un fertilizante de liberación controlada descritos en el presente documento son de acuerdo con la invención en la medida en que dan como resultado una composición de fertilizante de liberación controlada que cumple los requisitos de la reivindicación 1.

60 Ejemplos

Ejemplo 1: Aceite de ricino reticulado

65 En el Ejemplo 1, se usaron diferentes muestras de aceite de ricino reticulado para preparar fertilizantes de liberación controlada. Los componentes utilizados en las diversas muestras se enumeran en la Tabla 1 a continuación. La muestra 1 no utilizó un aceite de ricino reticulado y sirvió como muestra de control.

Tabla 1. Composiciones de aceite de ricino, cera y azufre

Descripción	Mezcla de polioli			Catalizador		Reticulante	Relación molar
	Aceite de ricino % en peso	Cera % en peso	Azufre % en peso	Tipo**	Carga ¹ % en peso	No/Sí	
Muestra 1 (control)	95	5	0	Q	3,8	N	1,2
Muestra 2	65	25	10	T	3,3	Y	1,2
Muestra 3	70	15	15	T	3,3	Y	1,2
Muestra 4	90	5	5	T	4,5	Y	1,2
Muestra 5	80	15	5	T	4,0	Y	1,2
Muestra δ*	87,5	0	12,5	T	4,4	Y	1,2

Notas
* Urea de 3,00 mm de diámetro usada en la muestra 6. El resto de las muestras usaron una urea de 2,6 mm.
** El catalizador usado fue QUADROL (Q) o trietanolamina (T).
1 La carga del catalizador fue un porcentaje en peso en la mezcla catalizador más polioli.
En todas las muestras el cebador usado fue trietanolamina 0,1 % en peso y MDI 0,15 % en peso.
"Relación molar" era la relación entre NCO y OH.
Muestras 3, 6: El recubrimiento total aplicado fue 3 % en peso.
Muestras 1, 2, 4, 5: El recubrimiento total aplicado fue 3,25 % en peso.

5 La muestra 1 fue la muestra de control; esta muestra no se sometió a reticulación. Las muestras 2, 3, 4, 5 y 6 fueron ejemplos de la invención. En estos ejemplos, en las muestras la carga de aceite de ricino variaba de 65 % en peso a 90 % en peso, la carga de cera de 0 % en peso a 25 % en peso y la carga de azufre de 5 % en peso a 15 % en peso. La cera usada en cada una de las muestras fue una C₃₀₊HA (cera de alfa olefina).

10 La Tabla 2, a continuación, enumera los datos de liberación de las Muestras 1-6.

Tabla 2. Resultado de la liberación a 20 °C frente a días de exposición para las composiciones de la Tabla 1

Días a 20 °C	1	7	14	21	28	35	42	49
Muestra 1	5,0 %	8,2 %	10,4 %	12,2 %	16,8 %	24,0 %	34,9 %	44,9 %
Muestra 2	1,4 %	2,9 %	4,3 %	6,4 %	8,2 %	11,5 %	16,3 %	20,7 %
Muestra 3	0,6 %	1,1 %	1,4 %	2,7 %	7,2 %	11,8 %	17,8 %	23,2 %
Muestra 4	4,3 %	7,5 %	9,7 %	11,5 %	13,7 %	15,5 %	18,5 %	21,4 %
Muestra 5	2,1 %	5,0 %	7,9 %	10,1 %	14,1 %	19,2 %	26,6 %	33,4 %
Muestra 6	2,1 %	4,3 %	7,8 %	12,2 %	20,2 %	26,1 %	30,6 %	35,2 %
Días a 20 °C	56	63	70	77	84	91	98	105
Muestra 1	52,7 %	59,0 %	65,0 %	68,6 %	73,1 %	75,6 %	78,4 %	
Muestra 2	25,5 %	30,8 %	33,4 %	38,4 %	40,8 %	43,8 %	46,5 %	51,2 %
Muestra 3	28,4 %	33,4 %	38,0 %	42,3 %	46,7 %	50,9 %	54,9 %	58,3 %
Muestra 4	25,5 %	30,8 %	33,0 %	38,4 %	40,7 %	43,7 %	46,5 %	49,6 %
Muestra 5	39,9 %	45,3 %	49,6 %	53,9 %	57,1 %	59,9 %	62,7 %	65,5 %
Muestra 6	39,7 %	45,1 %	50,5 %	54,4 %	57,6 %	60,7 %	64,7 %	69,7 %
Días a 20 °C	112	119	126	133	140	147	154	161
Muestra 1								
Muestra 2	52,3 %	55,5 %	57,5 %	60,3 %	62,3 %	65,1 %	66,3 %	68,3 %
Muestra 3	61,4 %	64,2 %	67,0 %	69,3 %	71,4 %	73,5 %	75,4 %	
Muestra 4	51,9 %	55,1 %	57,4 %	60,2 %	62,2 %	63,8 %	66,2 %	68,2 %
Muestra 5	70,3 %	71,5 %	73,2 %	75,6 %				
Muestra 6	72,8 %	75,2 %	80,2 %					

La muestra 1 presentó un 80 % de liberación a los 98 días. En cambio, las muestras 2-6 presentaron de un 40 % a un

65 % de liberación de nutriente el día 98, lo que es indicativo de un fertilizante de liberación controlada mucho más duradero. Los estudios de liberación se terminaron después de 161 días. En ese momento, algunas de las composiciones (por ejemplo, Muestras 2 y 4) todavía mostraban liberación de nutriente.

5 Ejemplo 2: Aceite de ricino reticulado

En el Ejemplo 2, se usaron diferentes muestras de aceite de ricino reticulado para preparar fertilizantes de liberación controlada. Los componentes utilizados en las diversas muestras se enumeran en la Tabla 3.

10 Tabla 3. Composición de muestras con varias posibles variaciones

Descripción	Mezcla de poliol				Variables de reticulación		
	Aceite de ricino % en peso	Cera % en peso		Azufre % en peso	No/Sí	Temp.	Tiempo
		Aceite veg.	Cera olefinica			(°C)	(min)
Muestra 7a	65	12,5 ¹	12,5	10	N		
Muestra 7b	65	12,5 ¹	12,5	10	Y	165	35
Muestra 8	65	15,0 ²	10	10	Y	165	40
Muestra 9	65	25,0 ³	0	10	Y	165	60
Muestra 10	65	25,0 ¹	0	10	Y	165	60
Muestra 11	65	0	25	10	Y	180	10
Muestra 12 ⁴	55	0	25	20	Y	140	60
Muestra 13	70	0	20 ⁵	10	Y	165	60

Notas
 1. Aceite de linaza hervido
 2. Ácido graso de aceite de sebo
 3. Aceite de soja parcialmente hidrogenado
 4. Óxido de cinc 1 % en peso, Ácido esteárico 1 % en peso, Disulfuro de tetrametiluram (TMTD) 0,6 % en peso, Disulfuro de dibenciltiazilo (MBTS) 0,3 % en peso
 5. Cera de alfa olefina C₂₀₋₂₄

15 Las muestras 7a y 7b se prepararon usando aceite de linaza y sirven como comparación para resaltar que la reticulación es ventajosa. Los aceites vegetales como el aceite de linaza tienen dobles enlaces que les permiten participar en la reacción de reticulación del azufre, sin embargo, dado que no tienen funcionalidad -OH, no pueden participar en la reacción de uretano.

20 La muestra 8 se preparó usando un ácido graso de aceite de sebo (ácido graso insaturado como tal). La muestra 8 se utilizó para demostrar que los triglicéridos tales como, por ejemplo aceites vegetales, mezclas de mono/diglicéridos y/o ácidos grasos pueden ser un sustituto complementario eficaz para participar en la reacción de reticulación del azufre junto con ceras reticulables.

La muestra 9 incluía aceite de soja parcialmente hidrogenado. La muestra 10 incluía aceite de linaza. Las muestras 9 y 10 demostraron que una cera reticulable no es un ingrediente necesario.

25 La muestra 11 demostró que la reacción de reticulación se puede llevar a cabo en una combinación diferente de temperatura y tiempo. Por ejemplo, la reacción de reticulación se llevó a cabo a 180 °C durante 10 min.

30 La muestra 12 demostró que los aceleradores conocidos en la bibliografía pueden usarse para influir en la velocidad de la reacción de reticulación. La reacción usada para producir la muestra 12 se llevó a cabo a una temperatura más baja (140 °C). La muestra 12 tenía una carga del 20 % en peso de azufre.

Las muestra 13 demostró que se puede usar una cera olefinica diferente en lugar de la cera C_{30+HA}. En la preparación de la muestra 13 se usó una alfa olefina C₂₀₋₂₄.

35 Tabla 4. Resultado de la liberación a 20 °C frente a días de exposición para las composiciones de la Tabla 3

Días a 20 °C	1	7	14	21	28	35	42	49
Muestra 7a	1,4 %	10,8 %	40,0 %	61,2 %	72,5 %	80,7 %		

(continuación)

Días a 20 °C	1	7	14	21	28	35	42	49
Muestra 7b	1,4 %	4,3 %	6,5 %	7,9 %	10,1 %	13,0 %	18,9 %	25,6 %
Muestra 8	5,0 %	8,6 %	10,8 %	12,3 %	13,7 %	15,9 %	18,1 %	19,6 %
Muestra 9	2,1 %	4,3 %	10,8 %	18,9 %	27,1 %	35,4 %	43,1 %	49,3 %
Muestra 10	9,4 %	15,2 %	19,6 %	28,6 %	39,2 %	48,5 %	55,6 %	61,2 %
Muestra 11	1,8 %	2,5 %	3,2 %	3,2 %	4,5 %	5,4 %	6,8 %	8,6 %
Muestra 12	2,1 %	4,3 %	7,2 %	11,5 %	14,5 %	18,9 %	24,1 %	28,6 %
Muestra 13	3,6 %	7,9 %	11,5 %	14,4 %	18,8 %	22,5 %	28,5 %	33,1 %
Días a 20 °C	56	63	70	77	84	91	98	105
Muestra 7a								
Muestra 7b	33,9 %	40,0 %	45,4 %	49,3 %				
Muestra 8	21,8 %	24,8 %	30,1 %	34,6 %				
Muestra 9	54,8 %	59,6 %	63,6 %	66,8 %				
Muestra 10	66,0 %	70,1 %	73,3 %	76,6 %				
Muestra 11	10,4 %	13,3 %	17,0 %	19,6 %	22,9 %	25,5 %	28,5 %	31,5 %
Muestra 12	32,4 %	36,2 %	40,0 %	43,9 %	47,8 %	50,9 %		
Muestra 13	39,2 %	41,5 %	44,5 %	48,0 %	52,9 %	56,3 %	59,5 %	62,7 %

La muestra 7a presentó un 80 % de liberación a los 35 días, mientras que la muestra 7b presentó una vida de liberación mucho más larga (50 % liberado a los 77 días).

- 5 Todas las muestras 8-13 tuvieron vidas de liberación comparables o superiores a la vida de liberación de la Muestra de control 1 (Ejemplo 1).

Tabla 5. Datos de viscosidad (η)

N.º de muestra	Mezcla de poliol			Viscosidad relativa a 80 °C $\eta_{mezcla\ reticulada} / \eta_{ac. ricino}$
	Aceite de ricino % en peso	Cera % en peso	Azufre % en peso	
1	75,0	25,0	0,0	0,7
2	75,0	0,0	25,0	85,8
3	75,0	25,0	0,0	0,8
4	70,8	19,0	10,3	1,7
5	82,0	0,0	18,0	16,8
6	87,5	0,0	12,5	6,4
7	70,8	10,3	19,0	8,6
8	83,3	8,3	8,3	2,7
9	60,0	15,0	25,0	23,0
10	100,0	0,0	0,0	1,0
11	60,0	15,0	25,0	59,6
12	60,0	25,0	15,0	3,7

(continuación)

N.º de muestra	Mezcla de poliol			Viscosidad relativa a 80 °C $\eta_{\text{mezcla reticulada}} / \eta_{\text{ac. ricino}}$
	Aceite de ricino % en peso	Cera % en peso	Azufre % en peso	
13	100,0	0,0	0,0	1,0
14	87,5	12,5	0,0	1,0

En un diseño de mezcla de experimentos, se prepararon varias composiciones, incluidas réplicas, y se midió la viscosidad a 80 °C. Las medidas de viscosidad para la mezcla reticulada se normalizaron con la viscosidad del aceite de ricino puro y los valores normalizados se indican en la tabla anterior.

5 Se investigó la velocidad de liberación de las composiciones de fertilizante de liberación controlada que incluyen aceite de ricino reticulado con azufre. Además, también se estudió el efecto de la adición de un cebador de trietanolamina (TEA) sobre la velocidad de liberación de las composiciones de CRF. Se determinó que la reticulación del aceite de ricino con azufre tuvo un efecto positivo.

10 Se pueden realizar diversas modificaciones y adiciones a los ejemplos de realización descritos sin apartarse del alcance de la presente invención. Por ejemplo, aunque las realizaciones descritas anteriormente se refieren a características particulares, el alcance de esta invención también incluye realizaciones que tienen diferentes combinaciones de características y realizaciones que no incluyen todas las características descritas anteriormente.

15 Estas modificaciones y adiciones están de acuerdo con la presente invención siempre que cumplan los requisitos especificados en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fertilizante de liberación controlada que comprende un nutriente vegetal en partículas recubierto con un recubrimiento que comprende un isocianato y un poliol modificado, en donde el poliol modificado comprende aceite de ricino reticulado con azufre.
2. El fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 1, en donde el poliol modificado comprende además polioles derivados de aceite vegetal, mezclas de glicéridos u oleo polioles insaturados.
3. El fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 1, en donde el nutriente vegetal comprende al menos un nutriente de los nutrientes enumerados a continuación:
- Derivados de nitrógeno (como Nitrógeno): 0 % en peso - 45,54 % en peso
 Derivados de fósforo (como P₂O₅): 0 % en peso - 51,48 % en peso
 Derivados de potasio (como K₂O): 0 % en peso - 61,38 % en peso
 Sulfato de hierro: 0 % en peso - 99 % en peso
 Quelato de hierro EDTA: 0 % en peso - 99 % en peso
 Sulfato de cobre: 0 % en peso - 99 % en peso
 Sulfato de manganeso: 0 % en peso - 99 % en peso
 Sulfato de zinc: 0 % en peso - 99 % en peso
 Molibdato de sodio: 0 % en peso - 99 % en peso
 Borato de sodio: 0 % en peso - 99 % en peso, y/o
 Sulfato de magnesio: 0 % en peso - 99 % en peso, en donde las cantidades enumeradas de nutrientes son porcentajes en peso basados en el peso de la composición de fertilizante.
4. El fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 1, en donde el isocianato comprende uno cualquiera de un difenilmetano diisocianato y/o un tolueno diisocianato incluyendo cualquier forma isomérica, oligomérica, monomérica o polimérica de los mismos.
5. La composición de fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 1, en donde el poliol modificado comprende el 35-99 % en peso de aceite de ricino y el 0,5-25 % en peso de azufre y además el 0,5-40 % en peso de cera.
6. El fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 5, en donde el poliol modificado comprende además polioles derivados de aceite vegetal, mezclas de glicéridos u oleo polioles insaturados.
7. El fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 5, en donde la cera insaturada es uno o más de aceites vegetales, glicéridos, glicéridos parcialmente hidrogenados, ácidos grasos, ceras olefinicas, ceras de silicona, ceras oxidadas, ceras naturales, aceites naturales, aceites o grasas parcialmente hidrogenados.
8. El fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 5, en donde el nutriente vegetal comprende al menos un nutriente de los nutrientes enumerados a continuación:
- Derivados de nitrógeno (como Nitrógeno): 0 % en peso - 45,54 % en peso
 Derivados de fósforo (como P₂O₅): 0 % en peso - 51,48 % en peso
 Derivados de potasio (como K₂O): 0 % en peso - 61,38 % en peso
 Sulfato de hierro: 0 % en peso - 99 % en peso
 Quelato de hierro EDTA: 0 % en peso - 99 % en peso
 Sulfato de cobre: 0 % en peso - 99 % en peso
 Sulfato de manganeso: 0 % en peso - 99 % en peso
 Sulfato de zinc: 0 % en peso - 99 % en peso
 Molibdato de sodio: 0 % en peso - 99 % en peso
 Borato de sodio: 0 % en peso - 99 % en peso, y/o
 Sulfato de magnesio: 0 % en peso - 99 % en peso, en donde las cantidades enumeradas de nutrientes son porcentajes en peso basados en el peso de la composición de fertilizante.
9. El fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 5, en donde el isocianato comprende uno cualquiera de un difenilmetano diisocianato y/o un tolueno diisocianato incluyendo cualquier forma isomérica, oligomérica, monomérica o polimérica de los mismos.
10. El fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 5, que comprende el 58-96 % en peso de aceite de ricino, el 2-25 % en peso de cera y el 2-17 % en peso de azufre.
11. Un proceso para producir un fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 1, comprendiendo el proceso las etapas de:

poner en contacto un aceite de ricino con un resto reticulante que comprende azufre para proporcionar un poliol modificado;

poner en contacto un nutriente vegetal en partículas con una mezcla que comprende el poliol modificado y un isocianato para proporcionar un nutriente vegetal en partículas recubierto; y

5 curar el nutriente vegetal en partículas recubierto para proporcionar el fertilizante de liberación controlada.

12. El proceso de la reivindicación 11, en donde el resto reticulante que comprende azufre es de hasta un 25 % en peso basado en el peso del aceite de ricino.

10 13. El proceso de producción de un fertilizante de liberación controlada de la reivindicación 11, en donde el resto reticulante que comprende azufre se pone en contacto además con una cera insaturada cuando se proporciona el poliol modificado.

15 14. El proceso de la reivindicación 13, en donde el poliol modificado comprende el 35-99 % en peso de aceite de ricino, el 0,5-40 % en peso de cera y el 0,5-25 % en peso de azufre, en donde el azufre reticula el aceite de ricino y/o la cera en sitios insaturados en el aceite de ricino y/o la cera.

15. El proceso de la reivindicación 14, en donde el poliol modificado comprende el 58-96 % en peso de aceite de ricino, el 2-25 % en peso de cera y el 2-17 % en peso de azufre.