



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 366**

51 Int. Cl.:
C08F 222/10 (2006.01)
C08F 122/04 (2006.01)
C08F 122/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02748389 .0**
86 Fecha de presentación : **27.02.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1373914**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Polímeros aniónicos compuestos por ácidos dicarboxílicos y usos de éstos.**

30 Prioridad: **05.03.2001 US 799210**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **Specialty Fertilizer Products, L.L.C.**
134 Cherry Hill Drive
Belton, Michigan 64012, US

72 Inventor/es: **Sanders, John, L.;**
Mazo, Grigory y
Mazo, Jacob

74 Agente: **Molinero Zofío, Félix**

ES 2 295 366 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros aniónicos compuestos por ácidos dicarboxílicos y usos de éstos.

5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

La presente invención se refiere en grandes rasgos a nuevos polímeros aniónicos, sustancialmente degradables y sustancialmente solubles en agua, y a los derivados de éstos que tengan una utilidad significativa en aplicaciones agrícolas, especialmente en nutrición de las plantas y en sus áreas relacionadas. Más particularmente, la invención trata de tales polímeros, así como de los métodos de su síntesis y usos de éstos, en la que los polímeros preferidos tienen niveles significativos de grupos aniónicos. Los polímeros más preferentes de la presente invención incluyen subunidades poliméricas recurrentes hechas de monómeros dicarboxílicos (e.g. ácido o anhídrido maleico, ácido o anhídrido itacónico y otros derivados de éstos). Los polímeros pueden aplicarse directamente a la tierra adyacente a las plantas en crecimiento, acomplexados con iones, aplicados directamente a semillas, y/o mezclados con, o recubiertos por, fertilizantes basados en fosfatos para proporcionar productos que mejoran la nutrición de las plantas.

Descripción del estado de la técnica

Los lignosulfonatos, poliacrilatos, poliaspartatos y compuestos relacionados se conocen en las técnicas agrícolas como materiales que facilitan la absorción de nutrientes. Todos ellos sufren de desventajas significativas, que disminuyen su utilidad en comparación con la técnica discutida aquí y limitan su rendimiento.

Los lignosulfonatos son un subproducto de la pulpa de papel; se derivan de una gran cantidad de fuentes. Están sujetos a grandes e impredecibles variaciones de color, propiedades físicas y rendimiento en la aplicación a las áreas de interés de esta invención.

Los poliacrilatos y polímeros que contienen cantidades apreciables de éstos pueden prepararse con un buen control sobre su composición y rendimiento. Son estables a variaciones de pH. Sin embargo, los poliacrilatos tienen un solo carboxilato por unidad de repetición y sufren de una limitación muy significativa en su uso, consistente en que no son biodegradables. Como resultado, su utilidad para enfrentar los problemas que se resuelven mediante la invención inmediata es baja.

Los poliaspartatos son biodegradables, pero son muy costosos y no son estables fuera de un intervalo relativamente reducido de pH del 7 al 10. Usualmente tienen color muy intenso e incorporan grupos amida, lo que causa dificultades en su formulación. Adicionalmente, los poliaspartatos tienen un solo carboxilato por unidad de repetición y no son por tanto parte de la presente invención.

La preparación de homopolímeros de ácido itacónico es conocida desde hace tiempo por parte de la técnica de la química de polímeros. Existen diversos enfoques para su producción. Un enfoque consiste en la polimerización directa del ácido itacónico y/o sus sales en soluciones orgánicas o acuosas en una amplia variedad de condiciones. Tales reacciones se describen en Journal of Organic Chemistry, Vol. 24, pp. 599 (1959). Otro enfoque consiste en comenzar con ésteres de ácido itacónico, polimerizarlos en condiciones apropiadas y entonces hidrolizar los grupos de ésteres para liberar el ácido poli(itacónico). Este enfoque se describe en la Patente de los EE.UU. No. 3 055 873. Adicionalmente, en la Patente de los EE.UU. No. 5 22 592 se encuentra un sumario muy buen de muchos aspectos de las técnicas anteriores.

El documento A-4 559 159 de los EE.UU. presenta copolímeros solubles en agua consistentes en un contenido de 40 a 90% en peso de ácidos monocarboxílicos, pero de solo 10 a 60% en peso de ácidos dicarboxílicos. Es más, los ácidos carboxílicos de los copolímeros están parcialmente esterificados.

El documento B-6 187 074 presenta gránulos de fertilizante recubiertos con un copolímero de etileno portador de grupos carboxilos, compuesto por (a) de 70 a 90% en peso de etileno y (b), de 10 a 30% en peso de un ácido alcano-carboxílico C₃-C₈ α -olefínico insaturado.

El documento WO-A-01/82 869 presenta también polímeros que contienen unidades recurrentes derivadas de monómeros monocarboxílicos. En particular estos copolímeros comprenden una subunidad polimérica derivada de monómeros vinílicos.

Se verá por tanto que la técnica anterior no logra presentar o proporcionar polímeros que puedan ser sintetizados utilizando una diversidad de monómeros y técnicas para aportar productos terminados que sean sustancialmente biodegradables, sustancialmente solubles en agua y que tengan amplia aplicación en usos agrícolas. Es más, ninguna técnica anterior o combinación de técnicas anteriores presenta la preparación de copolímeros de ácido itacónico con uno o más ácidos orgánicos que contengan al menos un enlace olefínico y al menos dos grupos de ácido carboxílico. Aún más, mientras la técnica anterior presenta una diversidad de métodos para la producción de un homopolímero de ácido poli(itacónico), no puede enseñar, presentar o sugerir la utilidad que tienen tales materiales de manera inesperada con respecto a una gran variedad de usos agrícolas.

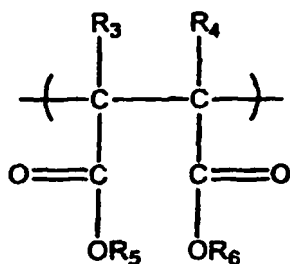
Sumario de la invención

La presente invención supera los problemas señalados con anterioridad y proporciona una nueva clase de polímeros aniónicos que tienen una diversidad de usos, e.g. para mejorar la asimilación de nutrientes por parte de las plantas o para mezclarlos con fertilizantes convencionales basados en fosfatos para brindar un producto fertilizante mejorado. De manera ventajosa, los polímeros son biodegradables, ya que se degradan a compuestos inocuos desde el punto de vista ambiental dentro de un margen de tiempo relativamente corto (de hasta un año) después de haber estado en íntimo contacto con la tierra. Esto quiere decir que los productos de la degradación son compuestos tales como el CO₂ y el H₂O o que los productos de la degradación se absorben como nutrientes alimenticios por los microorganismos del suelo y las plantas. De manera similar, los derivados de los polímeros y/o las sales de los polímeros (e.g. las formas de sal de amonio del polímero) también se degradan dentro de un marco de tiempo relativamente corto, durante el cual se cree que fracciones significativas del peso del polímero son metabolizadas por los organismos del suelo.

A grandes rasgos, los polímeros aniónicos de la presente invención consisten en subunidades poliméricas recurrentes compuestas al menos de dos restos diferentes tomadas individual y respectivamente entre el grupo que consta de lo que ha sido denominado para facilitar la referencia, como restos B y C; de manera alternativa, los polímeros pueden formarse a partir de restos recurrentes C. Por tanto, las subunidades poliméricas a manera de ejemplo pueden ser BC, CB, CC, o cualquier otra combinación de restos B y C; es más, en un polímero dado las diferentes unidades poliméricas pueden incluir diferentes tipos de restos, e.g., en un polímero de unidad polimérica recurrente B, el resto B puede ser diferente en unidades diferentes.

En detalle, el resto B es de la fórmula general

25

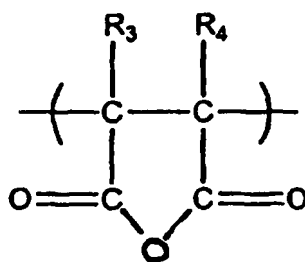


30

35

ó

40

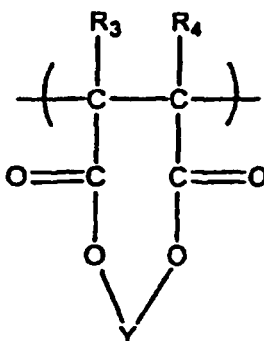


45

50

ó

55



60

65

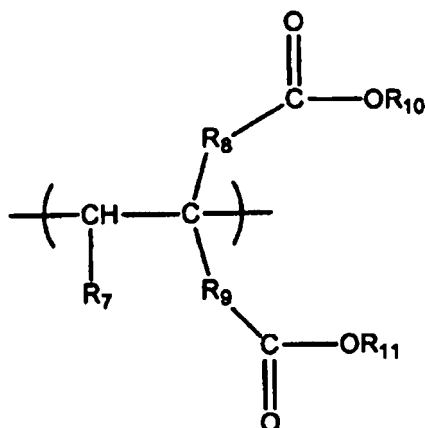
y el resto C es de la fórmula general

5

10

15

20

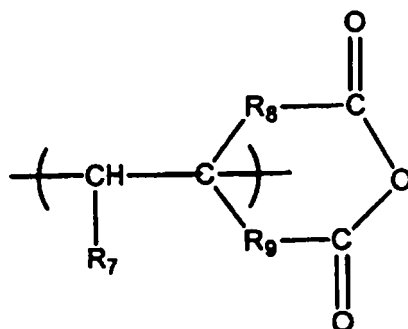


ó

25

30

35

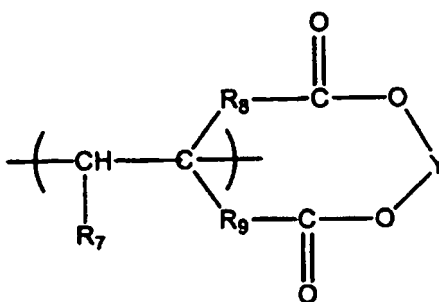


40

ó

45

50



55

60

65

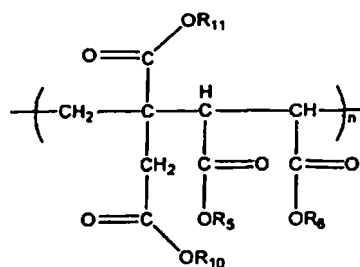
en el que cada R_7 se selecciona individual y respectivamente entre el grupo consistente en H, OH, grupos C_1-C_{30} alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos, C_1-C_{30} lineal, formiato (Co), acetato (C1), propionato (C2), butirato (C3) C_1-C_{30} de alquilos de cadena lineal, ramificada, y cíclicos o arilos, grupos ésteres, grupos $R'CO_2$, grupos OR' y grupos $COOX$, C_1-C_{30} de base alquilos de cadena lineal, ramificada o cíclicos, en los que R' se selecciona entre el grupo que consta de grupos C_1-C_{30} alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos, y X se selecciona entre el grupo que consta de H, los metales alcalinos, NH_4 y los grupos alquil-amonio C_1-C_4 , R_3 y R_4 son individual y respectivamente seleccionados entre el grupo que consta de H, grupos C_1-C_{30} alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos, R_5 , R_6 , R_{10} y R_{11} se seleccionan individual y respectivamente entre el grupo que consta de H, los metales alcalinos, NH_4 y los grupos alquil-amonio C_1-C_4 , Y se selecciona entre el grupo que consta de Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V y Ca, y R_8 y R_9 se seleccionan individual y respectivamente entre el grupo que consta de nada (i.e. los grupos no existen), CH_2 , C_2H_4 , y C_3H_6 , modificando cada uno de estos restos para tener un total de dos grupos COO en las mismas.

Como puede apreciarse, los polímeros de la presente invención pueden tener diferentes secuencias de subunidades poliméricas recurrentes tal como se describió anteriormente (por ejemplo, un polímero consistente en subunidades B

ES 2 295 366 T3

y C puede incluir todas las tres formas de la subunidad B y todas las tres formas de la subunidad C). Sin embargo, por razones de costos y facilidad de síntesis, los polímeros más útiles incluyen subunidades poliméricas recurrentes compuestas por restos B y C. En el caso del polímero hecho de restos B y C, R_5 , R_6 , R_{10} , y R_{11} se seleccionan individual y respectivamente entre el grupo que consta de H, los metales alcalinos, NH_4 , y los grupos alquil-amonio C_1-C_4 . Este polímero en particular es referido a veces como un copolímero de ácido butanedioico y metilenosuccínico y puede incluir varias sales y derivados de éstas.

Los polímeros más preferentes de la presente invención están compuestos por subunidades poliméricas recurrentes formadas por restos B y C y tienen la fórmula generalizada.



Las formas preferidas de este polímero tienen R_5 , R_6 , R_{10} , y R_{11} seleccionados individual y respectivamente entre el grupo que consta de H, los metales alcalinos, NH_4 y los grupos alquil-amonio C_1-C_4 . Otras formas preferidas de este polímero son capaces de tener una amplia gama de concentraciones de unidades de repetición en el polímero. Por ejemplo, la presente invención contempla y abarca los polímeros que tienen diversas proporciones de B:C (e.g., 10:90, 60:40, 50:50 y hasta 0:100). Tales polímeros serían producidos por diversas cantidades de monómeros en la mezcla de la reacción a partir de la cual se produce eventualmente el producto final, y las unidades de repetición de tipo B y C pueden estar dispuestas en la cadena principal del polímero en un orden aleatorio o según un patrón alternante.

Los polímeros de la presente invención pueden tener una amplia variedad de pesos moleculares, oscilando por ejemplo de 500 a 5000000 en dependencia principalmente del uso final deseado. Adicionalmente, n puede oscilar de 1 a 10000 y más, preferiblemente de 1 a 5000.

De acuerdo con los propósitos de la presente invención, para la práctica de la invención se utilizan ácidos dicarboxílicos, precursores y derivados de éstos. De manera sorprendente se encontró que los polímeros que incorporan ácidos dicarboxílicos eran significativamente útiles a los propósitos de esta invención. Este hallazgo contrasta con las enseñanzas convencionales respecto a que las mezclas de mono y dicarboxilatos eran superiores en las aplicaciones previamente sugeridas para los polímeros de monocarboxilatos. Por tanto, el uso de polímeros derivados del ácido dicarboxílico para aplicaciones agrícolas no tiene precedentes y produjo resultados inesperados. Queda entendido que cuando se mencionan aquí los ácidos dicarboxílicos, se contemplan varios precursores y derivados de éstos que están dentro del alcance de la presente invención. Visto de otra manera, los copolímeros de la presente invención están compuestos por monómeros que portan al menos dos grupos carboxílicos o precursores y/o derivados de éstos. Los polímeros de la invención pueden tener una amplia variedad de pesos moleculares, que oscilan por ejemplo de 500 a 500000, más preferentes de 1500 a 20000, en dependencia fundamentalmente, del uso final deseado.

En muchas aplicaciones, y especialmente en usos agrícolas, los polímeros de la invención que contienen, se mezclan o acompañan con un ión de metal o no metálico, y especialmente con iones seleccionados entre el grupo que consta de Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Si, B y Ca. Alternativamente, los polímeros que contienen, se mezclan o acompañan con tales elementos, pueden formularse utilizando una gran diversidad de métodos bien conocidos en la técnica de formulación de fertilizantes. Los ejemplos de tales métodos alternativos incluyen la formación de una solución acuosa que contiene molibdato y la sal de sodio de polímeros en correspondencia con la presente invención, la formación de una solución acuosa que contiene un complejo de polímeros de zinc en correspondencia con la presente invención y molibdato de sodio, así como combinaciones de tales métodos. En estos ejemplos, se espera que la presencia del polímero en el suelo adyacente a las plantas en crecimiento mejore la disponibilidad de estos elementos para estas plantas en crecimiento. En el caso del Si y B, el elemento se mezclaría meramente con el polímero, en lugar de tener una formación coordinada del complejo del metal. Sin embargo, en estos casos, la disponibilidad de estos iones se incrementaría para su asimilación por parte de las plantas en crecimiento y se denominaría "acomplejada" a los propósitos de esta aplicación.

Estos polímeros (con o sin los iones acompañados) pueden utilizarse directamente como enriquecedores del crecimiento de las plantas. Por ejemplo, tales polímeros pueden dispersarse en un medio líquido acuoso y aplicarse al follaje de las plantas o aplicarse a la tierra adyacente a las plantas en crecimiento. Se ha visto que los polímeros incrementan la asimilación por parte de la planta tanto de los nutrientes metálicos contenidos en los polímeros, como de los nutrientes ambientales no poliméricos encontrados en el suelo adyacente. En tales usos, las cantidades de las composiciones que incrementan el crecimiento de las plantas y que contienen los polímeros definidos anteriormente se emplean en dispersiones líquidas o en forma seca, granular. Por tanto, la aplicación del polímero por si solo resulta en un incremento de las características de crecimiento de las plantas al incrementar presumiblemente la disponibilidad

ES 2 295 366 T3

de nutrientes ambientales de ocurrencia natural. Típicamente, los polímeros se aplican en un nivel de 0,0004536 a 45,36 kg por $0,405 \times 10^5 \text{ m}^2$ (0,001 a 100 lb. de polímero por acre) de las plantas en crecimiento y más preferentes de 0,002268 a 22,68 kg por $0,405 \times 10^5 \text{ m}^2$ (0,005 a 50 lb. de polímero por acre) y aún más preferentes de 0,004536 a 0,9072 kg por $0,405 \times 10^5 \text{ m}^2$ (0,01 a 2 lb.).

5 En otros usos preferidos, los polímeros pueden utilizarse para formar productos compuestos donde los polímeros están en contacto íntimo con los productos fertilizantes incluyendo los fertilizantes basados en fosfatos, tales como el fosfato de monoamonio (MAP), el fosfato de diamonio (DAP), cualquiera de un número de productos fertilizantes N-P-K bien conocidos y/o fertilizantes que contengan materiales de nitrógeno tales como amoníaco (anhidro o acuoso),
10 nitrato de amonio, sulfato de amonio, urea, fosfatos de amonio, nitrato de sodio, nitrato de calcio, nitrato de potasio, nitrato de soda, urea-formaldehído, fosfatos metálicos de amonio (e.g. zinc, hierro); materiales fosforosos tales como fosfatos de calcio (fosfato normal y superfosfato), fosfato de amonio, superfosfato amoniado, ácido fosfórico, ácido superfosfórico, escoria básica, fosfato de rocas, fosfato coloidal, fosfato óseo, materiales de potasio tales como cloruro de potasio, sulfato de potasio, nitrato de potasio, fosfato de potasio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio; mate-
15 riales de calcio tales como sulfato de calcio, carbonato de calcio, nitrato de calcio; materiales de magnesio, tales como carbonato de magnesio, óxido de magnesio, sulfato de magnesio, hidróxido de magnesio; materiales de azufre, tales como sulfato de amonio, sulfatos de otros fertilizantes aquí discutidos, tiosulfato de amonio, azufre elemental (sólo o incluido con o recubriendo otros fertilizantes), micronutrientes tales como Zn, Mn, Cu, Fe y otros micronutrientes discutidos aquí; óxidos, sulfatos, cloruros y quelatos de tales micronutrientes (e.g. óxido de zinc, sulfato y cloruro de
20 zinc); los quelatos secuestrados en otros portadores tales como EDTA; materiales de boro tales como ácido bórico, borato de sodio o borato de calcio; y materiales de molibdeno tales como el molibdato de sodio. Tal como se conoce por la técnica, estos productos de fertilizantes pueden existir como polvos secos/gránulos o como soluciones acuosas.

En tales contextos, los polímeros pueden ser triturados de conjunto con los productos fertilizantes, aplicados como
25 un recubrimiento superficial de los productos fertilizantes; o mezclados exhaustivamente con los productos fertilizantes. Preferiblemente, en tales composiciones combinadas de fertilizante/polímero, el fertilizante está en forma de partículas que tienen un diámetro promedio de alrededor del tamaño de polvos (menos de 0,001 cm) hasta 10 cm, más preferentes de 0,1 cm a 2 cm y todavía más preferido de 0,15 cm a 0,3 cm. El polímero está presente en tales productos combinados en un nivel desde 0,001 g a 20 g de polímero por 100 g de fertilizante basados en fosfatos,
30 más preferiblemente de 0,1 g a 10 g de polímero por 100 g de fertilizante basados en fosfatos y aún más preferentes de 0,5 g a 2 g de polímero por 100 g de fertilizante basados en fosfatos. De nuevo, la fracción polimérica de tales productos combinados puede incluir los polímeros antes definidos, o tales polímeros acomplexados con los iones antes mencionados. En el caso de los productos combinados fertilizantes/polímeros, el producto combinado se aplica en un nivel tal que la fracción de polímero se aplique en un nivel de 0,004536 a 9,072 de polímero por $0,405 \times 10^5 \text{ m}^2$ (0,001
35 a 20 lb. de polímero por acre) de las plantas en crecimiento, más preferente de 0,004536 a 4,536 de polímero por $0,405 \times 10^5 \text{ m}^2$ (de 0,01 a 10 lb. de polímero por acre) de las plantas en crecimiento, y aún más preferentes de 0,2268 a 0,9072 de polímero por $0,405 \times 10^5 \text{ m}^2$ (0,5 a 2 lb de polímero por acre) de las plantas en crecimiento. Los productos combinados también pueden aplicarse como dispersiones líquidas o como productos granulados secos, a discreción del usuario. Cuando los polímeros en correspondencia con la presente invención se utilizan como un recubrimiento, el polímero contiene entre 0,005% y 15% en peso del producto fertilizante recubierto, más preferiblemente el polímero
40 contiene entre 0,01% y 10% en peso del producto fertilizante recubierto y más preferentes entre 0,5% y 1% en peso del producto fertilizante recubierto. Se ha visto que los productos fertilizantes recubiertos con polímeros adquieren características altamente deseadas debido a la alteración de las propiedades mecánicas y físicas del fertilizante.

45 Adicionalmente, el uso de polímeros en correspondencia con la presente invención incrementa la disponibilidad de fósforo y de otros ingredientes comunes en fertilizantes y disminuye la volatilidad del nitrógeno, aportando por tanto niveles ambientales de tales nutrientes de las plantas para su asimilación por parte de las plantas en crecimiento. En tales casos, el polímero puede aplicarse como un recubrimiento de los productos de fertilizantes antes de su introducción en los suelos. A su vez, las plantas que crecen en suelos que contienen tales polímeros exhiben características
50 mejoradas de crecimiento.

Otro uso alternativo de los polímeros en correspondencia con la presente invención incluye el uso del polímero como un recubrimiento para las semillas. En tales casos, el polímero contiene al menos 0,005% y 15% en peso de la semilla recubierta, más preferentes el polímero contiene entre 0,01% y 10% en peso de la semilla recubierta y aún
55 más preferentes entre 0,5% y 1% en peso de la semilla recubierta. El uso del polímero como recubrimiento de la semilla permite aproximar al polímero a la semilla cuando ésta se siembre de manera que el polímero pueda ejercer sus efectos beneficiosos en el entorno donde sea más necesario. Esto es, el polímero aporta un entorno que conduce al mejoramiento del crecimiento de las plantas en el área donde pueden localizarse los efectos alrededor de la planta deseada. En el caso de semillas, el recubrimiento del polímero brinda una mayor oportunidad para la germinación
60 de la semilla y el crecimiento subsiguiente de la planta debido a la disminución de la volatilidad del nitrógeno y un aumento en la disponibilidad de nutrientes para la planta, todo esto aportado por el polímero.

En general, los polímeros de la presente invención se producen a partir de la polimerización de radicales libres que sirven para convertir los monómeros seleccionados en los polímeros deseados con subunidades poliméricas recurrentes. Tales polímeros pueden ser modificados aún más para impartir estructuras y/o propiedades particulares. Puede utilizarse una variedad de técnicas para generar radicales libres, tales como la adición de peróxidos, hidroperóxidos, iniciadores azo, persulfatos, percarbonatos, perácidos, complejos de transferencia de carga, irradiación (e.g., UV, haz de electrones, rayos X, radiación gamma y otros tipos de radiación ionizante) y combinaciones de estas técnicas. Por

supuesto, una gran diversidad de métodos y técnicas para iniciar las polimerizaciones de radicales libres son bien conocidas por la técnica de la química de polímeros. Las aquí enumeradas son solamente las de los métodos y técnicas de uso más frecuente. Cualquier técnica apropiada para llevar a cabo la polimerización de radicales libres debe ser útil para cumplir los objetos de la presente invención.

5

Las reacciones de polimerización se llevan a cabo en un sistema solvente compatible, a saber un sistema que no interfiera indebidamente con la polimerización deseada, utilizando esencialmente cualesquiera concentraciones de monómeros deseadas. Puede emplearse un número de sistemas solventes apropiados acuosos o no acuosos, tales como cetonas, alcoholes, ésteres, éteres, solventes aromáticos, agua y mezclas de éstos. El agua sola y las cetonas inferiores (C_1-C_4) y los alcoholes se prefieren especialmente y pueden mezclarse con agua si se desea. En algunos casos, las reacciones de polimerización se llevan a cabo con exclusión sustancial de oxígeno y más usualmente en un gas inerte tales como nitrógeno o argón. No hay preferencia en particular con respecto al tipo de equipo utilizado en la síntesis de los polímeros, i.e., pueden utilizarse reactores de tanque con agitación, reactores de tanque de tipo continuo con agitación, reactores de flujo, reactores tubulares y cualquier combinación de los anteriores dispuesta en serie. La técnica de polimerización conoce un amplio intervalo de formulaciones de reacción apropiadas.

15

En general, el paso inicial de polimerización se lleva a cabo a una temperatura desde 0°C a 120°C (más preferentes de 30°C a 95°C durante un período de 0,25 horas a 24 horas, y aún más preferentes de 0,25 horas a 5 horas). Usualmente la reacción se lleva a cabo agitando continuamente.

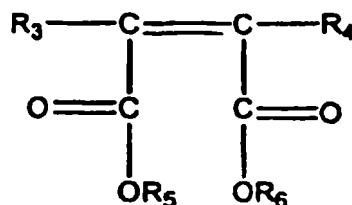
20

A continuación, el polímero completado puede recuperarse como una dispersión líquida o secado llevándolo a forma sólida. Adicionalmente, en muchos casos se prefiere hacer reaccionar el polímero con un ión tal como Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr y Ca para formar un complejo coordinado de metal. Las técnicas para la producción de compuestos de polímeros contentivos de metal son bien conocidas por parte de los expertos en la técnica. En algunas de estas técnicas, un óxido de metal, hidróxido, carbonato, sal u otro compuesto similar puede hacer reaccionar con el polímero en forma ácida. Estas técnicas también incluyen la reacción de un metal libre finamente dividido con una solución de una forma ácida de un polímero descrito o sugerido aquí. Adicionalmente, las estructuras de los complejos o sales de polímeros con metales en general, y de metales de transición en particular, pueden ser muy variables y difíciles de definir con precisión. Por tanto, las descripciones aquí utilizadas tienen únicamente un propósito ilustrativo y se contempla que los metales deseados o las mezclas de éstos se enlacen a la cadena principal del polímero mediante enlaces químicos. Alternativamente, el metal puede enlazarse a otros átomos en adición a los mostrados. Por ejemplo, en el caso de la estructura aquí mostrada para el segundo reactante, puede haber átomos adicionales o grupos funcionales enlazados a la Y. Estos átomos incluyen oxígeno, azufre, halógenos, y los grupos funcionales potenciales incluyen sulfato e hidróxido. Se entiende por parte de los expertos en la técnica de la química de coordinación de compuestos que una gama amplia de estructuras pueden formarse en dependencia del protocolo de preparación, la identidad del metal, el estado de oxidación del metal y los materiales de inicio. En el caso de iones Si y B, el polímero se mezcla meramente con estos iones y no forma un complejo coordinado. Sin embargo, aumenta la disponibilidad de estos iones a las plantas en crecimiento. También es de notar que es posible hacer reaccionar los monómeros utilizados para formar el polímero con iones en forma similar antes de la polimerización. En otras palabras, los monómeros pueden hacerse reaccionar con metales (incluyendo metales en su estado puro, como óxidos, carbonatos, hidróxidos u otros compuestos apropiados que contengan metales), o iones de manera tal que resulte en la formación de una sal, un complejo o una molécula similar. También se contempla que la reacción de monómeros con un metal pueda estar seguida de su polimerización y reacción subsiguiente con una porción adicional del metal.

45

En más detalle, el método para la síntesis del polímero comprende los pasos de provisión de una mezcla de reacción que comprenda al menos dos reactantes diferentes seleccionados entre el grupo que consta de un primer y un segundo reactante. El primer reactante es de la fórmula general:

50



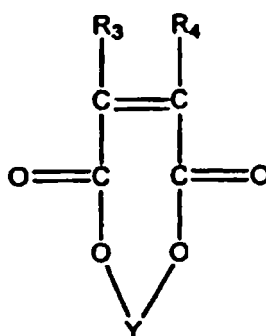
55

60

6

65

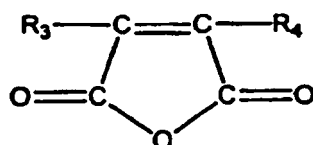
5



10

15

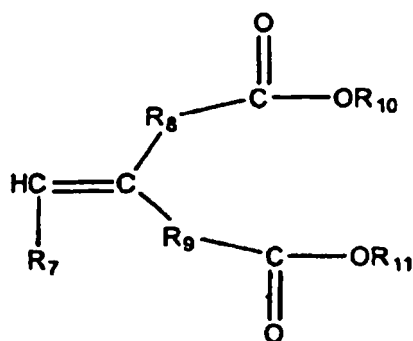
ó



20

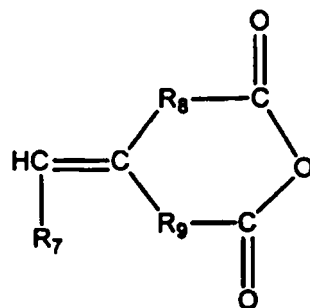
y el segundo reactante es de la fórmula general:

25



30

35

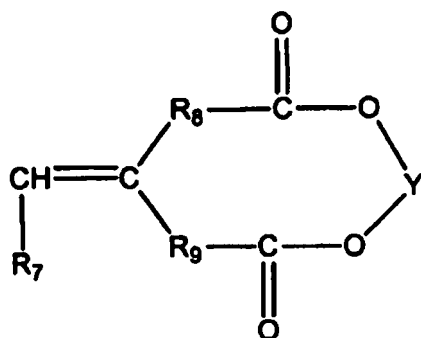


40

ó

ó

45



50

55

60

65

Con referencia a las fórmulas anteriores, cada R se selecciona individual y respectivamente entre el grupo que consta de H, OH, grupos C₁-C₃₀ alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos, formiato (Co), acetato (C1), propionato (C2), butirato (C3) C₁-C₃₀ de alquilos de cadena lineal, ramificada, y cíclicos o arilos, grupos ésteres, grupos R'CO₂, grupos OR' y grupos COOX, hasta C₃₀ de base alquilos de cadena lineal, ramificada o cíclicos, en las que R' se selecciona entre el grupo que consta de alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos C₁-C₃₀, y X se selecciona entre el grupo que consta de H, los metales alcalinos, NH₄ y los grupos alquil-amonio C₁-C₄, R₃ y R₄ son individual y respectivamente seleccionados entre el grupo que consta de H, grupos C₁-C₃₀ alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos, R₅, R₆, R₁₀ y R₁₁ se seleccionan individual y respectivamente entre el grupo que consta de H, los metales alcalinos, NH₄ y los grupos alquil-amonio C₁-C₄, Y se selecciona entre el grupo que consta de Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V y Ca, y R₈ y R₉ se seleccionan individual y respectivamente entre el grupo que consta de nada (i.e. los grupos no existen), CH₂, C₂H₄, y C₃H₆, habiendo sido modificado, o modificando, cada uno de estos restos para tener un total de dos grupos COO en las mismas.

Los monómeros seleccionados y los reactantes se dispersan en un sistema apropiado de solventes y se colocan en un reactor. La reacción de polimerización se lleva a cabo entonces para obtener un producto inicial polimerizado que tiene las subunidades poliméricas recurrentes descritas. Puesto de otra manera, la reacción general procede disolviendo monómeros (e.g., anhídrido maleico y ácido itacónico) en acetona y/o agua en cantidades equimolares o no equimolares. Se introduce entonces un iniciador de radicales libres y se produce la polimerización en la solución. Después que la reacción se completa y se ha reaccionado una fracción mayor del monómero, la solución resultante en el caso de este ejemplo es un copolímero de ácido maleico-ácido itacónico. Por supuesto, si todos los monómeros no han sufrido la polimerización, la solución resultante contendrá una pequeña porción de monómeros que no afecta el uso posterior del polímero.

Otro aspecto importante de la presente invención se concreta en el mejoramiento del control del polvo cuando un polímero en correspondencia con la presente invención se aplica como un recubrimiento a un fertilizante. Se ha visto que el recubrir el fertilizante con un polímero en correspondencia con la presente invención disminuye grandemente la generación de polvo. Tal propiedad de control del polvo por parte de los polímeros en correspondencia con la presente invención fue totalmente inesperada y sin embargo brinda una ventaja distintiva en la técnica moderna en que típicamente, se aplica a los fertilizantes por separado una sustancia para el control del polvo anterior a su aplicación a un campo. Generalmente, el polímero se aplicará como un recubrimiento a la superficie del fertilizante para formar un producto fertilizante sustancialmente recubierto. Como se señaló anteriormente, el polímero puede comprender entre 0,005% a 15% en peso del producto fertilizante recubierto, sin embargo, para el control del polvo, se prefiere que tenga un nivel de recubrimiento de hasta 0,5% p/p ya que se ha demostrado que los niveles de recubrimiento tan bajos como el 0,5% p/p inhiben completamente la generación de polvo. Por supuesto, el nivel de recubrimiento puede aumentarse a niveles superiores al 0,5% p/p para mejorar otras propiedades beneficiosas del polímero a la vez que se inhibe completamente la generación de polvo. Por tanto, la presente invención eliminará la necesidad de esta sustancia separada para el control del polvo a la vez que aporta todas las propiedades beneficiosas antes descritas.

De nuevo, es importante notar que los expertos en la técnica entiendan que un gran número de variaciones y procedimientos relativamente análogos pueden llevarse a cabo utilizando las enseñanzas aquí contenidas. Por ejemplo, los polímeros pueden utilizarse como tales (en la forma ácida) o reaccionarlos ulteriormente con varios metales para producir sales y/o complejos. Es más, los complejos o sales con varios metales pueden formarse haciendo reaccionar la forma ácida con varios óxidos, hidróxidos, carbonatos y metales libres en condiciones apropiadas. Tales reacciones son bien conocidas por parte de los expertos en la técnica e incluyen varias técnicas de mezclado de reactantes y de alimentación de monómeros y/o solventes. Una técnica posible sería la adición gradual o por pasos de un iniciador a una reacción en desarrollo. Otras técnicas potenciales incluyen la adición de agentes de transferencia de cadenas, activadores iniciadores de radicales libres, agentes moderadores/de control del peso molecular, uso de iniciadores múltiples, inhibidores y extintores de iniciadores. Por supuesto, esta lista no es incluyente pero sirve meramente para demostrar que existe una amplia variedad de técnicas disponibles a los expertos en la técnica y que todas estas técnicas quedan abarcadas por la presente invención.

Breve descripción de los diagramas

La Figura 1 es un gráfico que ilustra el porcentaje de nitrógeno y amoníaco perdido a partir de urea no tratada durante un período de prueba de dieciséis días; y

la Figura 2 es un gráfico que ilustra el porcentaje de nitrógeno y amoníaco perdido durante un período de prueba de dieciséis días a partir de urea recubierta con un polímero.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los siguientes ejemplos exponen las técnicas para la síntesis de polímeros en correspondencia con la presente invención y varios de sus usos.

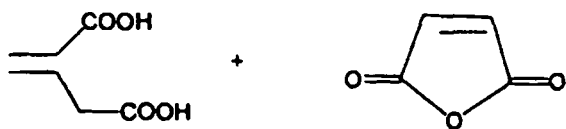
Ejemplo 1

Se agitaron conjuntamente en atmósfera de gas inerte en un reactor, acetona (803 g), anhídrido maleico (140 g), ácido itacónico (185 g) y peróxido de benzoílo (11 g). El reactor consistía en un reactor cilíndrico encamisado de cristal de tamaño apropiado con un agitador mecánico, con un dispositivo de medición de la temperatura del contenido en contacto con el contenido del reactor, una entrada de gas inerte y un condensador removible de reflujo. Esta mezcla se calentó mediante circulación de aceite caliente en el encamisado del reactor y se agitó vigorosamente a una temperatura interna de 65-70°C. Esta reacción se llevó a cabo a lo largo de un período de 5 horas. En este punto, se vertió el contenido del recipiente de la reacción en 300 g de agua agitando vigorosamente. Esto arrojó una solución clara. La solución se sometió a destilación a presión reducida para eliminar el exceso de solvente y de agua. Después de la eliminación de suficiente agua y solvente, el producto sólido de la reacción precipitó a partir de la solución concentrada, y se recuperó. Los sólidos se secaron al vacío subsecuentemente. A continuación se presenta una representación esquemática de esta reacción.

ES 2 295 366 T3

Paso 1

5



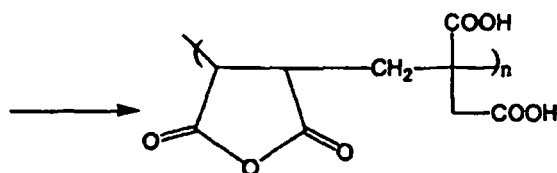
10

Ácido itacónico Anhídrido maleico

15

Solvente acetona Iniciador, peróxido de benzóilo ----- >>
 T: 5 horas T: 65-70°C

20

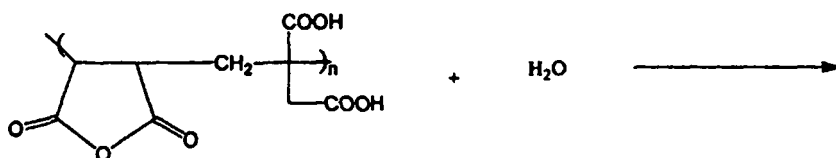


25

Solución en acetona Polímero con un contenido parcial de anhídrido

Paso 2

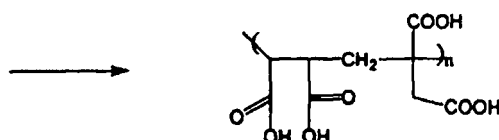
30



35

Solución en acetona

40



45

Polímero de su forma ácida totalmente hidrolizada

50 Ejemplo 2

Esta reacción se llevó a cabo en un equipo similar al utilizado en el Ejemplo 1 anterior. Se siguió el procedimiento siguiente:

55

Se colocaron 847 g de agua purificada en el reactor. A continuación se añadieron 172 g de ácido itacónico y 130 g de anhídrido maleico agitando vigorosamente. Esta mezcla se calentó a 85-90°C a cuya temperatura esta mezcla existe como una solución clara. Cuando la mezcla alcanzó la temperatura deseada, se añadieron 15 g de persulfato de potasio. La mezcla de reacción se agitó durante 3 horas y se añadió una segunda porción de persulfato igual a la primera, dejándose reaccionar durante otras 3 horas. El producto se aisló de manera semejante a la descrita en el

60

65

ES 2 295 366 T3

Ejemplo 7

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, sin aislar el producto. En su lugar, éste se diluyó en agua para arrojar una solución al 25% p/p. Entonces se añadieron 2,96 g de V_2O_5 a 240 g de esta solución. El óxido se disolvió en el líquido agitándolo. Esta solución luego se secó aportando un polvo verde altamente soluble en agua.

Ejemplo 8

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, sin aislar el producto. En su lugar, éste se diluyó en agua para arrojar una solución al 10% p/p. Se añadieron 3,03 g de Fe metálico finamente polvoreados a 200 g de esta solución. El metal se disolvió en el líquido agitándolo. Esta solución luego se secó aportando un polvo amarillo altamente soluble en agua.

Ejemplo 9

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, sin aislar el producto. En su lugar, éste se diluyó en agua para arrojar una solución al 10% p/p. Se añadieron 8,14 g de $CaCO_3$ a 200 g de esta solución. El carbonato se disolvió en el líquido agitándolo. Esta solución luego se secó aportando un polvo blanco altamente soluble en agua.

Ejemplo 10

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, sin aislar el producto. En su lugar se neutralizó a un pH de 7 con NaOH acuoso (40% p/p). La solución resultante se secó aportando un polvo blanco altamente soluble en agua.

Ejemplo 11

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, sin aislar el producto. En su lugar se neutralizó a un pH de 7 con KOH acuoso (30% p/p). La solución resultante se secó aportando un polvo blanco altamente soluble en agua.

Ejemplo 12

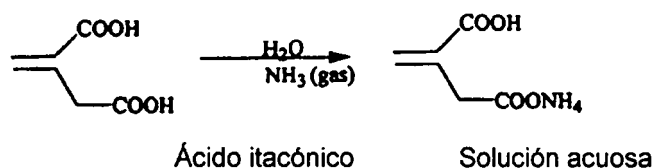
Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, sin aislar el producto. En su lugar se neutralizó a un pH de 3 con de amoníaco gaseoso anhidro que se introdujo en la solución mediante un tubo de dispersión de gas. La solución resultante se secó aportando un polvo blanco altamente soluble en agua.

Ejemplo 13

Este ejemplo siguió el procedimiento del Ejemplo 12. Sin embargo el amoníaco gaseoso anhidro se introdujo en la solución antes de la adición del iniciador. De nuevo, se neutralizó a solución a pH de 3. Por tanto, el paso de neutralización neutralizó parcialmente los monómeros en lugar del polímero. El iniciador utilizado en este ejemplo fue persulfato de amonio y el esquema de reacción se muestra más adelante.

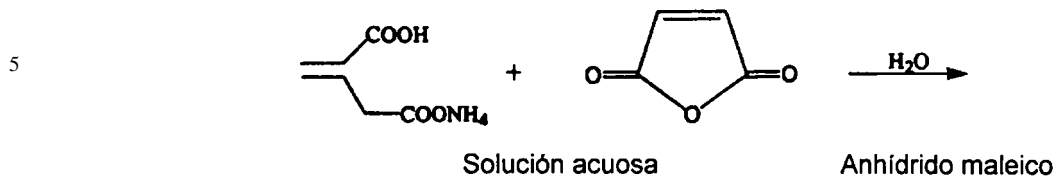
En este esquema, los tres primeros pasos son justamente una elaboración extensiva de la neutralización de la mezcla de agua-monómero con amoníaco anhidro a un pH de 3. Tal reacción es igualmente describable presentando un esquema de reacción que utiliza metales iniciadores que incluyen ácido itacónico, anhídrido itacónico, anhídrido maleico, amoníaco anhidro y agua lo que resulta en el producto mostrado a la extrema derecha en el paso 3. Las sales como se presentan son teóricas, sin embargo, esto muestra que los monómeros no están completamente neutralizados ni están completamente no neutralizados. Por supuesto, tener los monómeros completamente neutralizados o completamente no neutralizados mediante adición de cualquier base apropiada así como tener un intervalo amplio de tasas B:C de monómeros, está dentro del alcance de la presente invención.

Paso 1



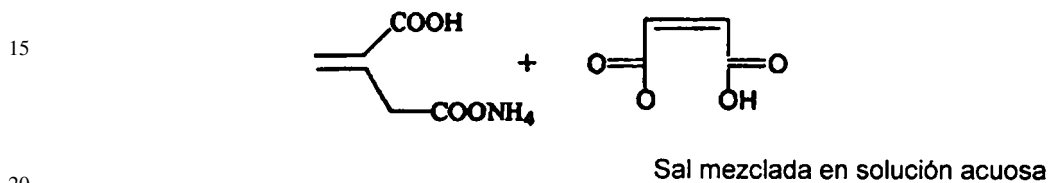
ES 2 295 366 T3

Paso 2

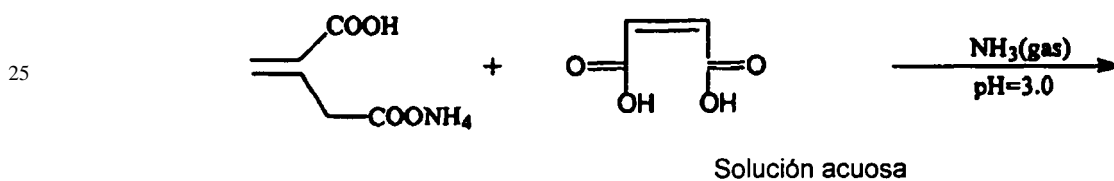


10

Paso 3

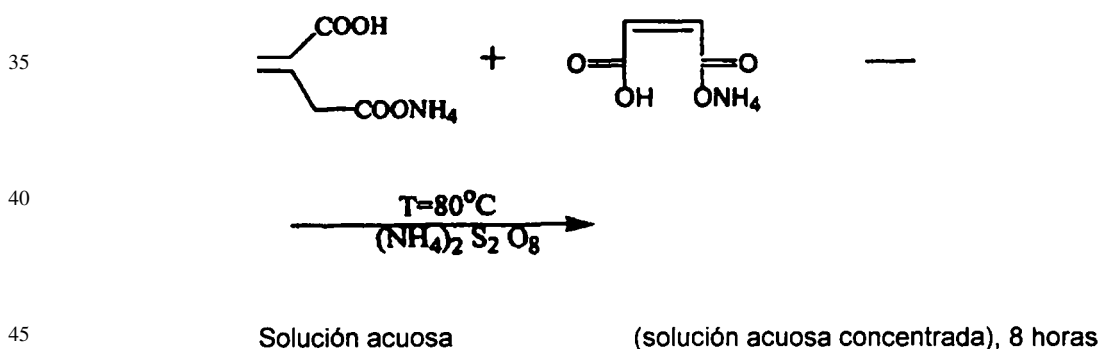


20



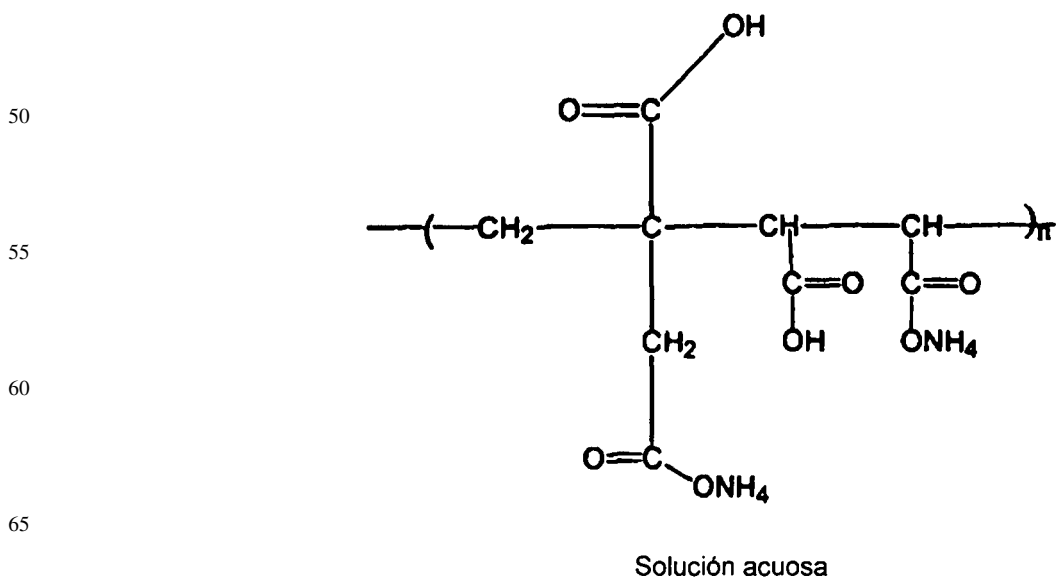
30

Paso 4



40

45



ES 2 295 366 T3

Ejemplo 14

Esta reacción se llevó a cabo en un equipo similar al utilizado en el Ejemplo 1 anterior. Se siguió el procedimiento siguiente:

5 Se colocaron 1 990 g de agua purificada en el reactor y se añadieron 1 260 g de ácido itacónico y 950 g de anhídrido maleico agitándolos vigorosamente. Esta mezcla entonces se calentó a 75°C a cuya temperatura esta mezcla existe como una solución clara. Cuando la mezcla alcanzó la temperatura deseada, se añadieron a la solución paso a paso, 270 g de persulfato de potasio. La adición del persulfato se condujo a intervalos de 1 hora en cantidades de 30 g
10 en cada adición. El producto se aisló en la misma forma descrita en el Ejemplo 1.

Ejemplo 15

15 Esta reacción se llevó a cabo de la misma forma que la del Ejemplo 14, pero añadiendo persulfato de amonio. La cantidad total de persulfato fue de 225 g.

Ejemplo 16

20 En este ejemplo, se determinó el efecto del polímero a la volatilidad del amoníaco de la urea. Se recubrieron con el polímero H 100 g de una muestra de urea granulada añadiendo 1% de polímero y 3,5 ml líquidos (H₂O) a la urea batiendo la mezcla para lograr un recubrimiento uniforme sobre la urea. Se añadió entonces arcilla (arcilla caolinita) para absorber el exceso de H₂O. Muestras de urea recubiertas y no recubiertas con polímero se colocaron en cámaras optimizadas para la volatilidad del amoníaco. Entonces se analizó tanto la urea recubierta como no la recubierta respecto al contenido, por un período de dieciséis días.

25 La Figura 1 ilustra las cantidades de nitrógeno y amoníaco perdidas a partir de la urea en un período de dieciséis días de prueba. Esta pérdida totalizó 37,4%. En comparación, la Figura 2 ilustra las cantidades de amoníaco y nitrógeno perdidas a partir de la urea recubierta con el polímero. La urea recubierta con el polímero experimentó una reducción del nitrógeno y amoníaco del 54% en comparación con la urea no recubierta. Por tanto, el recubrimiento del polímero disminuyó grandemente la volatilidad del nitrógeno. Tal disminución en volatilidad también resultaría de triturar conjuntamente el polímero y la urea o al tener al polímero en estrecha proximidad a la urea en el suelo.
30

Ejemplo 17

35 En este ejemplo se comparan los efectos de los fosfatos líquidos amoniados y de los fosfatos líquidos amoniados tratados con polímeros en suelos ácidos poseedores de una capacidad de fijación del fósforo durante un largo período. Se aplicó fosfato líquido amoniado no tratado (10-34-0) y fosfato líquido amoniado con 1% en peso del polímero y fosfato líquido amoniado con 2% en peso del polímero amoniado en una banda (2 pulgadas por debajo y 2 pulgadas por detrás) en el surco de semillas. El polímero utilizado para este experimento fue la forma de sodio. El maíz se dejó crecer hasta la etapa de seis hojas y entonces se cosechó. Las plantas se secaron y se registró el peso seco. El maíz se dejó crecer hasta la etapa de seis hojas y entonces se cosechó. Las plantas se secaron y se registró el peso seco. Los resultados de este experimento se presentan más adelante en la Tabla 1.

45 El suelo ácido respondió muy bien al 10-34-0 controlado y el maíz cosechado en este suelo experimentó un incremento del 151% en peso seco. En comparación, la adición del polímero al 1% incrementó el crecimiento del maíz en un 19% adicional y la adición del polímero al 2% incrementó el crecimiento del maíz en un 26% en comparación con el control 10-34-0. Por tanto, la adición del polímero tuvo efectos ventajosos sobre el crecimiento del maíz.

TABLA 1

50

Suelo ácido	Materia seca/gramos
No Control P	1,67
Control 10-34-0 (no polímero)	4,20
Polímero al 1% en 10-34-0	5,00
Polímero al 2% en 10-34-0	5,30

60

Ejemplo 18

65 En este ejemplo se evaluó la eficiencia de diferentes sales del polímero aniónico como recubrimiento sobre el fertilizante de fosfato. Los recubrimientos del polímero se aplicaron al MAP en una base del 1% en peso. El cultivo de prueba para este experimento fue el maíz y el polímero utilizado fue un polímero formado por monómeros B y C.

ES 2 295 366 T3

Todos los tratamientos con fósforo se bandearon 2 pulgadas por debajo y a 2 pulgadas de distancia de los surcos de semillas. El ácido en los suelos calcáreos utilizado en este experimento se conoce que fija el fertilizante de fósforo, por tanto limita el crecimiento de los cultivos. El maíz se dejó crecer y se cosechó en la etapa de seis hojas y los pesos secos se determinaron como una indicación de la eficiencia de los recubrimientos sobre la asimilación del fósforo y el crecimiento resultante del maíz. Los resultados de este experimento se exponen más adelante en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra que tanto las sales de amonio como de hidrógeno del polímero fueron efectivas con respecto al incremento del crecimiento del maíz cuando se combinaban con el MAP. El control ácido (MAP no tratado) produjo un 294% más de materia seca que el control que no incluía MAP. Estos resultados ilustran que el suelo tiene una buena respuesta al fósforo. Cuando el MAP se recubrió con la carga del polímero aniónico neutralizado con hidrógeno, los rendimientos de la materia seca se elevaron en un 41,9%. El control calcáreo (MAP no tratado) produjo un 128% más de materia seca que el control que no incluía MAP alguno. El MAP tratado con la carga del polímero aniónico neutralizado con amonio, produjo un 15,9% más de materia seca que el control del MAP.

TABLA 2

	Suelo ácido (materia seca/gramos)	Suelo calcáreo (materia seca/gramos)
No Control P (no MAP)	4,72	12,4
Control MAP	18,6	28,3
Polímero de hidrógeno al 1%	26,4	
Polímero de amonio al 1%		32,81

Ejemplo 19

En este ejemplo, se determinó el efecto de un polímero de zinc sobre el crecimiento de un semillero de maíz. Se preparó un polímero de zinc al 21% y se aplicó a semillas de maíz en proporción de ocho onzas por 100 libras de semilla. Las semillas se plantaron en potes de seis pulgadas y se les permitió crecer hasta alcanzar la etapa de cuatro hojas. El suelo era calcáreo y tenía poca disponibilidad de zinc. Las plantas se cosecharon en la etapa de cuatro hojas y se secaron, entonces se determinaron los pesos secos. Los pesos secos incrementaron en un 29% en las plantas en las que se aplicó el polímero de zinc a la semilla *versus* el control.

Ejemplo 20

Este ejemplo probó los efectos del control de polvo del polímero sobre las partículas de fertilizante. La prueba utilizada fue una prueba de resistencia a la abrasión en base a un método de tambor rotativo. Esto prueba la resistencia al polvo y a formaciones muy delgadas resultante del contacto gránulo/gránulo y gránulo/equipo. Es útil para la determinación de pérdidas de material; y de las propiedades de manipulación, almacenamiento y aplicación; y para los requerimientos de los equipos de control de la contaminación. Se sometió a prueba una muestra primero manualmente para separar una fracción que contenía aproximadamente granos de menos de 3,35 mm a 1,00 mm. Se utilizó entonces en la prueba una porción representativa de 100 cm³ de la fracción de menos de 3,35 más 1,00 mm. Se pesó entonces una porción de 20 g de ésta y se colocó en una botella rectangular de polietileno de 100 ml conjuntamente con 10 esferas de acero inoxidable que medían 7,9 mm de diámetro con un peso total de 20,0 g. Se cerró entonces la botella y se batió manualmente durante cinco minutos. Para asegurar el batido uniforme de todas las muestras en un ensayo analítico, todas las botellas de muestra se sellaron juntas en un bloque. Al final del ensayo, las esferas se retiraron manualmente, y se examinaron los contenidos de las botellas. Se separaron manualmente las formaciones muy delgadas y se pesaron. Los resultados de este ejemplo se muestran más adelante en la Tabla 3 que muestra claramente que los polímeros de la presente invención son muy útiles como recubrimiento para las partículas MAP de fertilizantes para mejorar la resistencia a la abrasión y la disminución de la generación de polvo. La referencia a la forma de polímero "H" se refiere al hecho de que los grupos ácidos carboxílicos se mantienen intactos.

ES 2 295 366 T3

TABLA 3

Tipo de fertilizante	Recubrimiento	Nivel de recubrimiento, Porcentaje p/p, As-is	% de polvo luego de batido
MAP granular	Ninguno	N/A	0,43
MAP granular	ARR-MAZ KGA500	0,52	0,29
MAP granular	Polímero de carga alta, mayormente forma H, 60% sólidos	0,5	Ninguno
MAP granular	Polímero de carga alta, mayormente forma H, 60% sólidos	1	Ninguno
MAP granular	Polímero de carga alta, mayormente forma H, 60% sólidos	1,5	Ninguno

Referencias citadas en la descripción

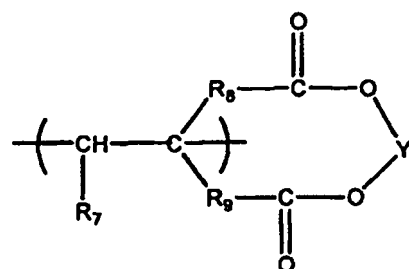
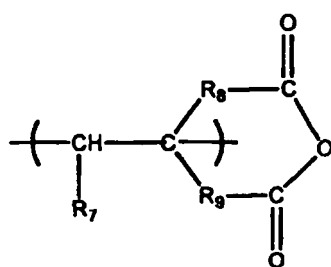
Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse los errores u omisiones y la OEP no se responsabiliza con responsabilidad alguna en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- EE.UU. 3 055 873 A
- EE.UU. 5 223 592 A
- EE.UU. 4 559 159 A
- EE.UU. 6 187 074 B
- WO 0 182 869 A.

Literatura citada en la descripción ajena a patentes

- *Journal of Organic Chemistry*, 1959, vol. 24, 599.



25 en el que cada R₇ se selecciona individual y respectivamente entre el grupo que consta de H, OH; grupos C₁-C₃₀
alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos; grupos ésteres C₁-C₃₀ de base alquilos de cadena lineal,
ramificada o cíclicos y arilos; grupos R'CO₂, grupos OR' y grupos COOX, en las que R' se selecciona entre el grupo
que consta de grupos C₁-C₃₀ alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos; y X se selecciona entre el grupo
que consta de H, metales alcalinos, NH₄ y grupos alquil-amonio C₁-C₄; R₃ y R₄ son individual y respectivamente
30 seleccionados entre el grupo que consta de H, grupos C₁-C₃₀ alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos;
R₅, R₆, R₁₀ y R₁₁ se seleccionan individual y respectivamente entre el grupo que consta de H, metales alcalinos, NH₄
y grupos alquil-amonio C₁-C₄; Y se selecciona entre el grupo que consta de Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V y Ca;
y R₈ y R₉ se seleccionan individual y respectivamente entre el grupo que consta de nada (i.e. los grupos no existen),
CH₂, C₂H₄, y C₃H₆, habiendo sido modificado, o modificando, cada uno de estos restos para tener un total de dos
35 grupos COO en éstas.

2. El polímero de la reivindicación 1, en el que dichas subunidades poliméricas recurrentes están constituidas por
restos B y C, en el que R₃ y R₄ son cada uno H y R₅ y R₆ son Na.

3. El polímero de la reivindicación 1, en el que R₄ se selecciona individual y respectivamente entre el grupo
que consta de H, OH y grupos alquilos C₁-C₄ de cadena lineal y ramificada, R₅, R₆ y X se seleccionan individual y
respectivamente entre el grupo que consta de metales alcalinos.

4. El polímero de la reivindicación 1, en el que dicho polímero se acompleja con un ión de metal.

5. El polímero de la reivindicación 4, en el que dicho ión de metal se selecciona entre el grupo que consta de Fe,
Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V y Ca.

6. Una composición para mejorar el crecimiento de plantas que comprende un polímero tal como se define en
cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4 y 5.

7. Un producto fertilizante que comprende partículas de un fertilizante en contacto íntimo con un polímero tal
como se define en la reivindicación 1.

8. Un producto fertilizante que comprende partículas de un fertilizante en contacto íntimo con la composición tal
como se define en la reivindicación 6.

9. El producto fertilizante de la reivindicación 7 u 8, en el que dicho fertilizante se selecciona entre el grupo que
consta de fertilizantes basados en fosfatos, fertilizantes que contienen materiales de nitrógeno, fósforo, potasio, calcio,
magnesio, azufre, boro, zinc, manganeso, cobre o molibdeno, fertilizantes que contienen micronutrientes, y óxidos,
sulfatos, cloruros y quelatos de tales micronutrientes.

10. El producto fertilizante de la reivindicación 7 u 8, siendo dichos polímero y fertilizante triturados conjunta-
mente.

11. El producto fertilizante de la reivindicación 7 u 8, siendo dicho polímero aplicado a la superficie de dicho
fertilizante.

ES 2 295 366 T3

12. El producto fertilizante de la reivindicación 7 u 8, estando dicho fertilizante en forma de partículas que tienen un diámetro promedio desde polvos hasta 10 cm.
13. El producto fertilizante de la reivindicación 7 u 8, estando dicho polímero presente en dicho producto fertilizante en un nivel de 0,001 g a 20 g de polímero por 100 g de fertilizante.
14. El producto fertilizante de la reivindicación 7 u 8, estando dicho polímero acompañado con un ión.
15. El producto fertilizante de la reivindicación 14, siendo dicho ión seleccionado entre el grupo que consta de Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V y Ca.
16. El producto fertilizante de la reivindicación 7 u 8, recubriendo sustancialmente dicho polímero la superficie de dicho fertilizante.
17. El producto fertilizante de la reivindicación 16 (cuando depende de la reivindicación 7), generando dicho producto menos polvo que los fertilizantes sin el polímero añadido.
18. El producto fertilizante de la reivindicación 16 (cuando depende de la reivindicación 7), siendo aplicado dicho polímero en un nivel de al menos 0,01% en peso del producto fertilizante recubierto.
19. El producto fertilizante de la reivindicación 16 (cuando depende de la reivindicación 7) dando como resultado dicho recubrimiento la inhibición total de la generación de polvo.
20. El producto fertilizante de la reivindicación 11 (cuando depende de la reivindicación 8) generado dicho producto una cantidad disminuida de polvo en comparación con los fertilizantes que no tienen polímero en su superficie.
21. El producto fertilizante de la reivindicación 16 (cuando depende de la reivindicación 8), siendo dicho nivel de recubrimiento de al menos 0,005% en peso del producto fertilizante recubierto.
22. El producto fertilizante de la reivindicación 20, generando dicho producto poco o ningún polvo.
23. El producto fertilizante de la reivindicación 22, no generando dicho producto polvo alguno después de la prueba de resistencia a la abrasión en correspondencia con el Ejemplo 20.
24. Un método de mejoramiento del crecimiento de las plantas que comprende el paso de aplicación a dichas plantas, a las semillas de dichas plantas, o a la tierra adyacente a dichas plantas, de una cantidad de una composición enriquecedora del crecimiento tal como se define en la reivindicación 6.
25. El método de la reivindicación 24, siendo aplicado dicho polímero en un nivel de 0,0004536 kg (0,001 lb.) a 45,36 kg (100 lb.) de polímero por $0,405 \times 10^5$ m² (acre) de dichas plantas en crecimiento.
26. El método de la reivindicación 24, siendo aplicado dicho polímero en una proporción de al menos 5 ppm.
27. El método de la reivindicación 24, estando dicho polímero en dispersión líquida.
28. El método de la reivindicación 24, estando dicho polímero en forma granular.
29. El método de la reivindicación 24, estando dicho polímero en mezcla íntima con un fertilizante.
30. El método de la reivindicación 29, siendo dicho fertilizante seleccionado entre el grupo que consta de fertilizantes basados en fosfatos; fertilizantes que contienen materiales de nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, azufre, boro, zinc, manganeso, cobre o molibdeno; y fertilizantes que contienen micronutrientes, y óxidos, sulfatos, cloruros y quelatos de dichos micronutrientes.
31. El método de la reivindicación 29, siendo dichos polímero y fertilizante triturados conjuntamente.
32. El método de la reivindicación 29, siendo dicho polímero aplicado a la superficie de dicho fertilizante.
33. El método de la reivindicación 29, estando dicho fertilizante en forma de partículas que tienen un diámetro promedio desde polvos a 10 cm.
34. El método de la reivindicación 29, estando dicho polímero presente en dicho producto fertilizante en un nivel de 0,001 g a 20 g de polímero por 100 g de fertilizante.
35. El método de la reivindicación 29, que incluye el paso de la aplicación de dicho producto fertilizante al follaje de dichas plantas.

ES 2 295 366 T3

36. El método de la reivindicación 24, que incluye el paso de la aplicación de dicho producto fertilizante a la tierra adyacente a dichas plantas.

37. El método de la reivindicación 24, estando dicho polímero acomplejado con un ión.

38. El método de la reivindicación 37, en el que dicho ión se selecciona entre el grupo que consta de Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V y Ca.

39. El método de la reivindicación 24, estando dicha composición recubriendo sustancialmente la superficie de dichas semillas.

40. Un método para el mejoramiento del crecimiento de las plantas que comprende el paso de la aplicación a dichas plantas o a la tierra adyacente a dichas plantas de una cantidad de un producto fertilizante que mejora el crecimiento que comprende un fertilizante en contacto íntimo con el polímero de la reivindicación 1.

41. El método de la reivindicación 40, siendo dicho polímero aplicado en un nivel de 0,0004536 kg (0,001 lb.) a 45,36 kg (100 lb.) de polímero por 0,405 x 10⁵ m² (acre) de dichas plantas en crecimiento.

42. El método de la reivindicación 40, siendo dicho producto fertilizante una dispersión líquida de dicho fertilizante y dicho polímero.

43. El método de la reivindicación 40, siendo dicho producto fertilizante una mezcla granulada de dicho fertilizante y dicho polímero.

44. El método de la reivindicación 40, siendo dicho producto fertilizante un fertilizante que tiene un recubrimiento del polímero.

45. El método de la reivindicación 40, siendo dicho fertilizante seleccionado entre el grupo que consta de fertilizantes basados en fosfatos; fertilizantes que contienen materiales de nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, azufre, boro, zinc, manganeso, cobre o molibdeno; y fertilizantes que contienen micronutrientes, y óxidos, sulfatos, cloruros y quelatos de dichos micronutrientes.

46. El método de la reivindicación 40, estando dicho fertilizante en forma de partículas que tienen un diámetro promedio de polvos a 10 cm.

47. El método de la reivindicación 40, estando dicho polímero presente en dicho producto fertilizante en un nivel de 0,001 g a 20 g de polímero por 100 g de fertilizante.

48. El método de la reivindicación 40, que incluye el paso de la aplicación de dicho producto fertilizante al follaje de dichas plantas.

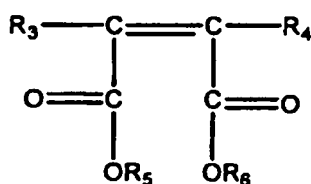
49. El método de la reivindicación 40, que incluye el paso de la aplicación de dicho producto fertilizante a la tierra adyacente a dichas plantas.

50. El método de la reivindicación 40, estando dicho polímero acomplejado con un ión.

51. El método de la reivindicación 40, siendo dicho ión de metal seleccionado entre el grupo que consta de Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V y Ca.

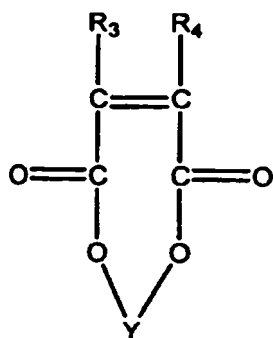
52. Un método de formación de un polímero que comprende los pasos de:

provisión de una mezcla de reacción que comprenda al menos dos reactantes diferentes seleccionados entre el grupo que consta del primero y el segundo, o de una mezcla de dichos segundos reactantes, en la que dicho primer reactante tenga la fórmula general



o

5

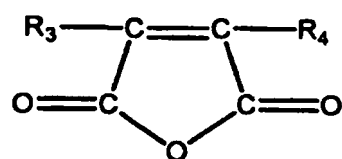


10

15

o

20

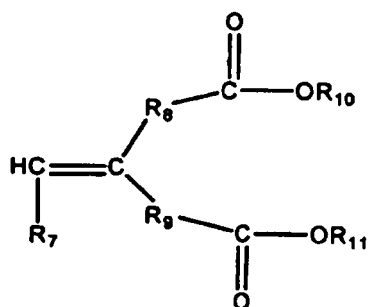


25

y dicho segundo reactante tenga la fórmula general

30

35

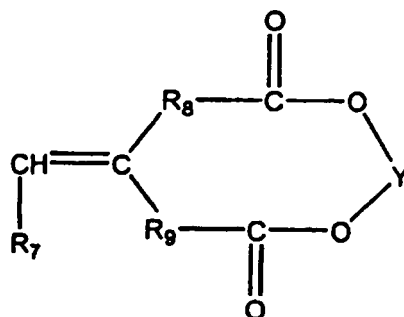


40

45

o

50

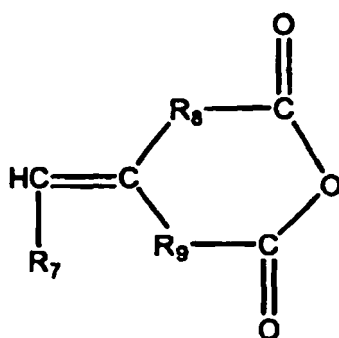


55

60

o

65



5

10

15

20

25

en el que cada R_7 se selecciona individual y respectivamente entre el grupo que consta de H, OH, grupos C_1 - C_{30} alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos, grupos ésteres C_1 - C_{30} de base alquilos de cadena lineal, ramificada o cíclicos, grupos $R'CO_2$, grupos OR' y grupos $COOX$, en el que R' se selecciona entre el grupo que consta de grupos C_1 - C_{30} alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos y X se selecciona entre el grupo que consta de H, metales alcalinos, NH_4 y grupos alquil-amonio C_1 - C_4 , R_3 y R_4 son individual y respectivamente seleccionados entre el grupo que consta de H, grupos C_1 - C_{30} alquilos de cadena lineal o ramificada o cíclicos y arilos, R_5 , R_6 , R_{10} y R_{11} se seleccionan individual y respectivamente entre el grupo que consta de H, metales alcalinos, NH_4 y grupos alquil-amonio C_1 - C_4 , Y se selecciona entre el grupo que consta de Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V y Ca, y R_8 y R_9 se seleccionan individual y respectivamente entre el grupo que consta de nada (i.e. los grupos no existen), CH_2 , C_2H_4 , y C_3H_6 , habiendo sido modificado, o modificando, cada uno de estos restos para tener un total de dos grupos COO en éstas; y

polimerización de dicha mezcla de reacción para formar un polímero tal como se define en la reivindicación 1.

30

53. Un método de formación de un polímero que comprende los pasos de:

35

provisión de una mezcla de reacción que comprenda al menos dos reactantes diferentes seleccionados entre el grupo que consta del primer y segundo reactantes, o una mezcla de dichos segundos reactantes, en la que dicho primer reactante tenga la fórmula general tal como se define en la reivindicación 52 y dicho segundo reactante tenga la fórmula general tal como se define en la reivindicación 52; y

40

polimerización de dicha mezcla de reacción para formar un polímero que tenga subunidades poliméricas recurrentes en el mismo con grupos que contengan carbonilo para formar una composición tal como se define en la reivindicación 6.

54. El método de la reivindicación 53, en el que dicho primer reactante es anhídrido maleico.

55. El método de la reivindicación 52, en el que dicho primer reactante es anhídrido maleico y dicho segundo reactante ácido itacónico.

45

56. El método de la reivindicación 52 o 53, llevándose a cabo dicho paso de polimerización mediante la generación de radicales libres en dicha mezcla de reacción.

57. El método de la reivindicación 56, en el que dicho paso de generación de radicales libres comprende el paso de adición de un peróxido a dicha mezcla de reacción.

50

58. El método de la reivindicación 56, en el que dicho paso de generación de radicales libres comprende el paso de someter dicha mezcla de reacción a la luz UV.

59. El método de la reivindicación 56, en el que dicho paso de generación de radicales libres comprende el paso de adición de un persulfato a dicha mezcla de reacción.

55

60. El método de la reivindicación 52 o 53, siendo dicha mezcla de reacción formada en un solvente seleccionado entre el grupo que consta de agua y acetona.

60

61. El método de la reivindicación 52 o 53, siendo llevado a cabo dicho paso de polimerización a una temperatura de alrededor de $0^\circ C$ a alrededor de $120^\circ C$ durante un período de 0,25 a 24 horas.

62. El método de la reivindicación 52 o 53, siendo llevado a cabo dicho paso de polimerización en atmósfera de un gas inerte.

65

63. El método de la reivindicación 52 o 53, que incluye el paso de secado de dicho polímero hasta una forma sólida.

ES 2 295 366 T3

64. El método de la reivindicación 52 o 53, que incluye el paso de reacción de dicho polímero con un ión para formar un complejo con el polímero.

5 65. El método de la reivindicación 64, en el que dicho polímero se selecciona entre el grupo que consta de ión de Fe, Zn, Cu, Mn, Mg, Co, Ni, Al, V o Ca.

66. El método de la reivindicación 52, que incluye además el paso de la aplicación de dicho polímero a la superficie de una partícula de fertilizante.

10 67. El método de la reivindicación 66, en el que se recubre sustancialmente dicha partícula de fertilizante con la aplicación de dicho polímero.

68. El método de la reivindicación 52, que incluye el paso de hacer reaccionar al menos uno de dichos reactantes con un ión para formar un complejo.

15 69. El método de la reivindicación 68, en el que dicho ión se selecciona entre el grupo que consta de ión de Fe, Zn, Cu, Mn, Mg, Co, Ni, Al, V o Ca.

20 70. Un método de disminución de la volatilidad del nitrógeno que comprende el paso de recubrir un producto fertilizante con un polímero para formar un producto fertilizante recubierto.

25 71. El método de la reivindicación 70, en el que dicho fertilizante se selecciona entre el grupo que consta de fertilizantes basados en fosfatos; fertilizantes que contienen materiales de nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, azufre, boro, zinc, manganeso, cobre o molibdeno; y fertilizantes que contienen micronutrientes, y óxidos, sulfatos, cloruros y quelatos de dichos micronutrientes.

72. El método de la reivindicación 70, estando dicho polímero saturado al 100% con calcio.

73. El método de la reivindicación 70, estando dicho polímero saturado al 50% con hidrógeno y 50% con calcio.

30 74. El método de la reivindicación 70, en el que dicho polímero incluye la forma de sal del mismo.

75. El método de la reivindicación 70, en el que dicho recubrimiento del polímero comprende al menos 0,005% en peso de dicho producto fertilizante recubierto.

35 76. El método de la reivindicación 70, en el que dicho recubrimiento del polímero comprende al menos 0,01% en peso de dicho producto fertilizante recubierto.

40 77. El método de la reivindicación 70, en el que dicho recubrimiento del polímero comprende al menos 0,5% en peso de dicho producto fertilizante recubierto.

78. Un método para incrementar la disponibilidad de fósforo que comprende el paso de la aplicación al suelo adyacente a las plantas en crecimiento de un producto fertilizante recubierto con un polímero.

45 79. El método de la reivindicación 78, en el que se aplica dicho producto fertilizante a una proporción de al menos 5 ppm.

80. El método de la reivindicación 78, en el que se aplica dicho producto fertilizante a una proporción de al menos 10 ppm.

50 81. El método de la reivindicación 78, en el que se aplica dicho producto fertilizante a una proporción de al menos 20 ppm.

55 82. Un método para disminuir el polvo de fertilizantes que comprende el paso de recubrir el fertilizante con el polímero de la reivindicación 1.

83. El método de la reivindicación 82, en el que dicho recubrimiento del polímero está en un nivel de al menos 0,005% p/p.

60 84. Un método para disminuir el polvo de fertilizantes que comprende el paso de recubrir el fertilizante con la composición de la reivindicación 6.

85. Una semilla que tiene un recubrimiento que comprende el polímero de la reivindicación 1.

65 86. La semilla de la reivindicación 85, en el que dicho recubrimiento cubre sustancialmente la superficie de dicha semilla.

87. La semilla de la reivindicación 85, en el que dicho recubrimiento está en un nivel de al menos el 0,005% en peso de la semilla recubierta.

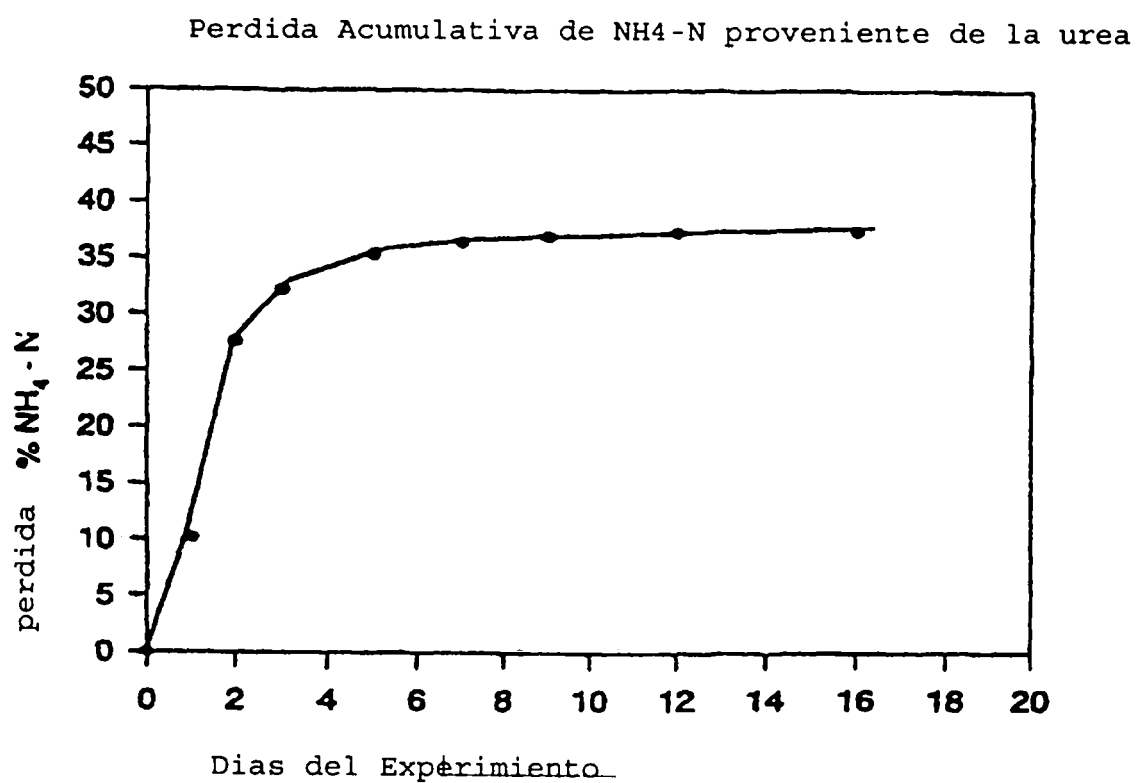


Fig. 1

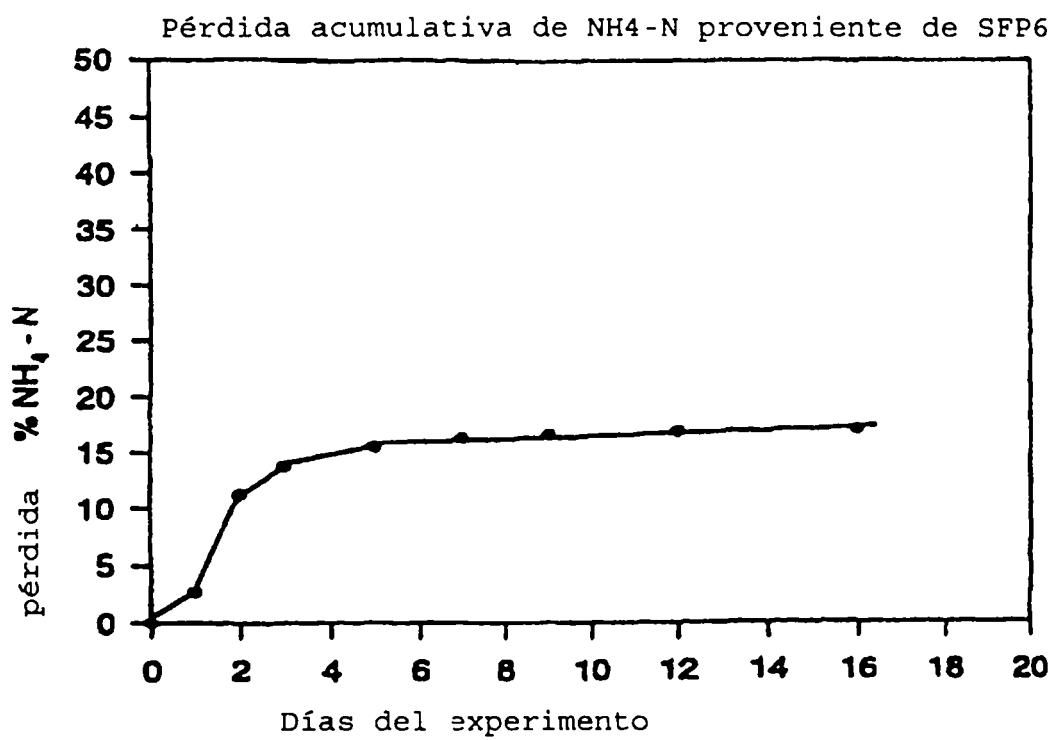


Fig. 2