

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241551**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **435384**

(51) Int.Cl.  
**C05D 9/02 (2006.01)**  
**C05G 1/00 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **21.09.2020**

(54) **Sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów nawozowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**28.03.2022 BUP 13/22**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**24.10.2022 WUP 43/22**

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE  
KĘDZIERZYN SPÓŁKA AKCYJNA,  
Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**RYSZARD GRZESIK, Rachowice, PL  
ALEKSANDRA TYC, Głogówek, PL  
ŁUKASZ PRZYPIS, Gierałtowice, PL  
MATEUSZ MICHAŁ TOMCZYK, Gliwice, PL  
NIKODEM KUŹNIK, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Marek**

**PL 241551 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów nawozowych.

Kwas D-glukonowy jest utlenioną formą cukru D-glukozy, naturalnie wydzielaną przez rośliny w celu wiązania jonów metali w środowisku zasadowym (Sawyer 1964) i zwiększenia ich biodostępności. Kwas D-glukonowy chelatuje jony metali poprzez cztery 2-rzędowe grupy hydroksylowe, natomiast grupa karboksylowa nie bierze udziału w reakcji kompleksowania. W związku z tym, nie tylko kwas glukonowy, ale również jego pochodne w postaci amidów wykazują właściwości kompleksujące jony metali bloku d. Zdolności chelatujące D-glukonoamidów są porównywalne z kwasem glukonowym i przewyższają zdolności chelatujące EDTA (Scholnik 1980).

Jak wynika z opisu patentowego US5748374A amidy kwasu glukonowego mogą być zastosowane w rolnictwie, w szczególności jako nawozy suplementujące biodostępną formę azotu. Roztwory amidów kwasu glukonowego mają pozytywny wpływ na kiełkowanie nasion.

Większość zastosowań amidów kwasu glukonowego wiąże się z wykorzystaniem jego właściwości powierzchniowo czynnych związanych z amfiliowością, tj. hydrofilowym fragmentem cukrowym oraz hydrofobowym podstawnikiem N-alkilo amidowym. Pochodne amidów kwasu glukonowego są wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym, środków czyszczących, czy też środków dezynfekujących.

Synteza N-glukonamidów została opisana w publikacji Reisa i współpracowników, gdzie N-glukonamidy są syntezowane w metanolu, w temperaturze wrzenia w czasie od 6 do 12 godzin lub w metanolu z dodatkiem pirydyny w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Produkty reakcji były wydzielane poprzez odparowanie rozpuszczalnika oraz przemywanie mieszaniną etanol/eter dietylowy 1/1 (obj./obj.) z wydajnościami od 65% do 96% (Reis 2012).

W związku z rosnącym zapotrzebowaniem na komponenty nawozowe w formie chelatów, pojawiła się konieczność opracowania sposobu otrzymywania chelatowanych komponentów nawozowych, które oprócz szybkiego wnikania mikroelementów w strukturę rośliny, byłyby w pełni biodegradowalne.

Celem wynalazku była synteza kompleksów N-butyloglukonoamidu z metalami Cu(II) oraz Mn(II) i zastosowanie ich jako samodzielnych nawozów mikroelementowych oraz jako dodatek do nawozów sztucznych (mocznikowych, saletranych etc.) poprawiających wzrost roślin.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów nawozowych, charakteryzujący się tym, że pod ciśnieniem atmosferycznym, prowadzi się kondensację termiczną alifatycznych amin 1-rzędowych, korzystnie N-butyloaminy z D-glukonolaktonem do otrzymania N-butylo-D-glukonamidu lub jego pochodnych, przy czym alifatyczną aminę 1-rzędową, korzystnie N-butyloaminę, wprowadza się jako 33% roztwór metanolowy do zawiesiny D-glukonolaktonu w temperaturze 50°C, a reakcję prowadzi się przez 3,5 godziny, a otrzymany roztwór N-butylo-D-glukonamidu lub roztwór jego pochodnych poddaje się reakcji chelatacji z pięciowodnym siarczanem Cu(II) w postaci sypkiej, w stosunku molowym liganda do jonów metalu 1:1 do 1:2 lub z cztero-wodnym siarczanem Mn(II) w postaci roztworu wodnego, w stosunku molowym liganda do jonów metalu 1:1 do 1:2.

Otrzymany w wyniku reakcji produkt dodaje się bezpośrednio do nawozów ciekłych lub też zatęża się go do postaci koncentratu.

Otrzymany produkt reakcji odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje się produkt w postaci stałej.

Otrzymany produkt wydziela się poprzez suszenie rozpyłowe.

Otrzymany produkt reakcji przesącza się, a przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje się produkt w postaci stałej.

Otrzymany produkt reakcji przesącza się, a otrzymany przesącz dodaje się bezpośrednio do nawozów ciekłych lub częściowo zatęża do postaci koncentratu.

Korzystnie reakcję kondensacji, a następnie chelatacji, prowadzi się jako reakcję typu one pot, bez wydzielania produktu pośredniego N-butylo-D-glukonamidu lub jego pochodnych.

Korzystnie kondensację prowadzi się w reaktorze ze spustem dolnym.

Jako rozpuszczalnik stosuje się niskowrzące alkohole, korzystnie metanol.

Reakcję prowadzi się w temperaturze do 50°C.

Sól Cu(II) stosuje się w postaci soli miedzi (II) w postaci sypkiej lub w postaci roztworów.

Korzystnie jest jeżeli sól Cu(II) stosuje się w postaci pięciowodnego siarczanu w postaci sypkiej.

Sól Mn(II) stosuje się w postaci soli manganu (II) w postaci wodnego roztworu.

Korzystne jest jeżeli sól Mn(II) stosuje się w postaci czterowodnego siarczanu jako 50% roztwór wodny.

Uzyskane sposobem według wynalazku związki kompleksowe N-podstawionych glukonoamidów z metalami bloku d mają zastosowanie jako mikroelementowe dodatki do nawozów lub też mogą być stosowane jako gotowe komponenty nawozowe.

Niespodziewanie okazało się, że możliwe jest otrzymywanie kompleksów Cu(II) i Mn(II) D-glukonamidu w postaci chelatów, stosowanych w charakterze komponentów nawozowych lub też jako dodatek do nawozów. Uzyskany sposobem według wynalazku produkt jest łatwo przyswajalny przez rośliny, a dodatkowo jest biodegradowalny. Nie jest toksyczny dla środowiska naturalnego.

Zaletą wynalazku jest jego biodegradowalność. Jest on wytwarzany w większości z naturalnych składników. W oparciu o wstępne badania wykazano, że wynalazek zwiększa przyrost masy w wybranych roślinach (np. jęczmień oraz fasola mung).

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w poniższych przykładach:

#### Przykład 1

3,2 L metanolu wprowadza się do reaktora o poj. 10 L, zaopatrzonego w lejek zasypowy, mieszadło mechaniczne z łopatkami, chłodnicę zwrotną oraz płaszcz grzewczy i rozpoczyna mieszanie, a następnie wprowadza się 886 g sypkiego D-glukonolaktonu. Zawiesinę miesza się ogrzewając do temperatury 50°C, po czym rozpoczyna się wkraplanie 1,5 L 33% (obj./obj.) metanolowego roztworu N-butyloaminy tempem 0,015 L/min, aż do rozpuszczenia zawiesiny i otrzymania klarownego roztworu, po czym wkraplanie przyspiesza się do 0,045 mL/min, utrzymując temperaturę wewnątrz reaktora poniżej 60°C. Po zakończeniu wkraplania reakcję prowadzi się przez dodatkowe 3,5 h w temperaturze 50°C. Gorący roztwór zlewa się do kolby okrągłodennej o poj. 25 L i odparowuje do finalnej objętości 1 L, w wyniku czego krystalizuje się produkt, który sący się pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Buchnera. Po wysuszeniu otrzymuje się 1200 g produktu w formie białego proszku z wydajnością stechiometryczną.

#### Przykład 2

3,2 L metanolu wprowadza się do reaktora o poj. 10 L, zaopatrzonego w lejek zasypowy, mieszadło mechaniczne z łopatkami, chłodnicę zwrotną oraz płaszcz grzewczy i rozpoczyna mieszanie, a następnie wprowadza się 886 g sypkiego D-glukonolaktonu. Zawiesinę miesza się ogrzewając do temperatury 50°C, po czym rozpoczyna się wkraplanie 1,5 L 33% (obj./obj.) metanolowego roztworu N-butyloaminy tempem 0,015 L/min, aż do rozpuszczenia zawiesiny i otrzymania klarownego roztworu, po czym wkraplanie przyspiesza się do 0,045 mL/min, utrzymując temperaturę wewnątrz reaktora poniżej 60°C. Po zakończeniu wkraplania reakcję prowadzi się przez dodatkowe 3,5 h w temperaturze 50°C. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 1248 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O w postaci stałej. Wprowadzona sól ulega stopniowemu rozpuszczeniu prowadząc do niebieskozielonego roztworu. Po wprowadzeniu CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O reakcję prowadzi się przez 1 h w temperaturze 50°C, po czym gorący roztwór zlewa się do kolby okrągłodennej o poj. 25 L i odparowuje na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem do sucha, otrzymując 1580 g niebieskiego ciała stałego z wydajnością 87%. Otrzymany kompleks Cu w postaci sproszkowanej może stanowić dodatek do nawozów stałych. Otrzymany koncentrat w postaci ciekłej może stanowić dodatek do nawozów ciekłych.

#### Przykład 3

3,2 L metanolu wprowadza się do reaktora o poj. 10 L, zaopatrzonego w lejek zasypowy, mieszadło mechaniczne z łopatkami, chłodnicę zwrotną oraz płaszcz grzewczy i rozpoczyna mieszanie, a następnie wprowadza się 886 g sypkiego D-glukonolaktonu. Zawiesinę miesza się ogrzewając do temperatury 50°C, po czym rozpoczyna się wkraplanie 1,5 L 33% (obj./obj.) metanolowego roztworu N-butyloaminy tempem 0,015 L/min, aż do rozpuszczenia zawiesiny i otrzymania klarownego roztworu, po czym wkraplanie przyspiesza się do 0,045 mL/min, utrzymując temperaturę wewnątrz reaktora poniżej 60°C. Po zakończeniu wkraplania reakcję prowadzi się przez dodatkowe 3,5 h w temperaturze 50°C. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się uprzednio przygotowany roztwór 1,11 kg MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O rozpuszczonego w 1,11 L wody, w wyniku czego powstaje brązowa zawiesina. Po zakończeniu wkraplania reakcję prowadzi się przez 1 h w temperaturze 50°C, po czym gorący roztwór zlewa się do pojemnika, a po ostudzeniu sący się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany jako koncentrat chelatu w postaci ciekłej może stanowić dodatek do nawozów ciekłych. Otrzymany przesącz przenosi się do kolby okrągłodennej o poj. 25 L i odparowuje do sucha pod zmniejszonym

ciśnieniem. Otrzymuje się 2080 g produktu w postaci beżowego ciała stałego z wydajnością stechiometryczną. Otrzymany kompleks Mn w postaci sproszkowanej może stanowić dodatek do nawozów stałych.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów nawozowych, **znamienny tym**, że pod ciśnieniem atmosferycznym, prowadzi się kondensację termiczną alifatycznych amin I-rzędowych, korzystnie N-butyloaminy z D-glukonolaktonem do otrzymania N-butylo-D-glukonamidu lub jego pochodnych, przy czym alifatyczną aminę I-rzędową, korzystnie N-butyloaminę, wprowadza się jako 33% roztwór metanolowy do zawiesiny D-glukonolaktonu w temperaturze 50°C, a reakcję prowadzi się przez 3,5 godziny, a otrzymany roztwór N-butylo-D-glukonamidu lub roztwór jego pochodnych poddaje się reakcji chelatacji z pięciowodnym siarczanem Cu(II) w postaci sypkiej, w stosunku molowym liganda do jonów metalu 1:1 do 1:2 lub z czterowodnym siarczanem Mn(II) w postaci roztworu wodnego, w stosunku molowym liganda do jonów metalu 1:1 do 1:2.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt reakcji dodaje się bezpośrednio do nawozów ciekłych.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt reakcji zatęża się do postaci koncentratu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt reakcji odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje się produkt w postaci stałej.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt reakcji wydziela się poprzez suszenie rozpyłowe.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt reakcji przesącza się, a przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje się produkt w postaci stałej.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt reakcji przesącza się, a otrzymany przesącz dodaje się bezpośrednio do nawozów ciekłych lub częściowo zatęża do postaci koncentratu.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję kondensacji, a następnie chelatacji, prowadzi się jako reakcję typu one pot, bez wydzielania produktu pośredniego N-butylo-D-glukonamidu lub jego pochodnych.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w reaktorze ze spustem dolnym.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się metanol lub inne niskowrzące alkohole.
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze do 50°C.
12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sól Cu(II) stosuje się sole miedzi (II) w postaci sypkiej lub w postaci roztworów.
13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sól Cu(II) stosuje się w postaci pięciowodnego siarczanu w postaci sypkiej.
14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sól Mn(II) stosuje się sole manganu (II) w postaci wodnego roztworu.
15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sól Mn(II) stosuje się w postaci czterowodnego siarczanu jako 50% roztwór wodny.