

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245757 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441708**

(22) Data zgłoszenia: **2022.07.12**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.15 BUP 03/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.10.07 WUP 41/2024**

(51) MKP:

C08L 5/08 (2006.01)

C08B 37/08 (2006.01)

C05G 3/00 (2020.01)

C05G 5/30 (2020.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**REGINA MICHALIK, Komorno, PL
ILONA WANDZIK, Gliwice, PL
KRZYSZTOF KOZIOŁ, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Marek, Rybnik, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania koacerwatów na bazie pochodnych chitozanu i zastosowanie koacerwatów na bazie pochodnych chitozanu

PL 245757 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania koacerwatów na bazie pochodnych chitozanu i ich zastosowanie.

Chitozan, kopolimer glukozaminy i N-acetyloglukozaminy ma unikatowe właściwości, takie jak: biodostępność, biodegradowalność i nietoksyczność. Jest on interesującym obiektem dla wielu zastosowań m.in. w rolnictwie. Chitozan wykazuje właściwości przeciwwirusowe, przeciwgrzybicze i przeciwbakteryjne u roślin, a ponadto wywołuje u roślin liczne reakcje obronne związane ze stresem biotycznym i abiotycznym (Hidangmayum et al., 2019) (Turk, 2019). Rolnicze zastosowanie chitozanu może być różnorodne: ochrona roślin przed różnymi mikroorganizmami, stymulowanie wzrostu roślin, zwalczania szkodników i zastosowań pozbiornych (Sharif et al., 2018) (Malerba & Cerana, 2018). Ze względu na wielofunkcyjną rolę chitozanu coraz częściej uważany jest za pożądany składnik matryc polimerowych do zastosowań w zrównoważonym rolnictwie.

Ze stanu techniki znane są nawozy otoczkowane chitozanem. Dokument patentowy CN102557839 ujawnia nawóz mocznikowy powlekany chitozanem (4 lub 6%) stosowanych w uprawie mango. Dokument patentowy CN106748219 ujawnia materiał powłokowy na bazie modyfikowanego chitozanu (15–25%) oraz alginianu sodu (14–18%) dla nawozów w celu stosowania dla korzeni lotosu. Dokument patentowy CN106380285 ujawnia chitozanowy materiał powlekający (25–35%) jako dodatek do nawozów dla uprawy gruszki. Dokument patentowy CN107721626 ujawnia antybakteryjny środek powlekający zawierający m.in. chitozan (10–16%) jako dodatek do nawozów stosowanych do uprawy papryki.

Chitozan jest kationowym polielektrolitem i może być stosowany w procesach koacerwacji. Koacerwacja wykorzystuje przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy dwoma polimerami o przeciwnych ładunkach, a tworzenie koacerwatów występuje w wąskim zakresie pH (Timilsena et al., 2019). Utworzone koacerwaty to makroskopowe, podobne do cieczy wodne kondensaty bogate w polijony, które są w równowadze z wodną fazą ubogą w polijony (supernatantem). W zależności od składu chemicznego polijonów i warunków środowiskowych mogą również tworzyć się kondensaty przypominające ciała stałe, zwane kompleksami polielektrolitowymi.

Ze stanu techniki znane są koacerwaty chitozanu. Opis zgłoszonego wynalazku WO2019054971A2 ujawnia wytwarzanie koacerwatów chitozanu z kwasem hialuronowym do zastosowania w inżynierii tkankowej, natomiast opis amerykańskiego wynalazku US2020054786A1 ujawnia wytwarzanie koacerwatów chitozanu z kwasem hialuronowym jako wypełniacze skórne. Znany jest również zgłoszony wynalazek US2011059162A1, który ujawnia tworzenie koacerwatów chitozanu z kwasem taninowym jako ujemnie naładowanym elektrolitem. W chińskim opisie wynalazku CN106942703A do tworzenia koacerwatów oprócz chitozanu zastosowano zeinę, białko występujące w kukurydzy. W europejskim zgłoszeniu EP3232806A1 natomiast zastosowano koacerwaty chitozanowe do wytwarzania mikrosfer, w celu pułapkowania związków aktywnych.

Podobnie w publikacjach naukowych opisywane są koacerwaty chitozanu z kwasem hialuronowym (Lalevé et al., 2017), (Karabiyik Acar et al., 2018), gumą arabską (Butstraen & Salaün, 2014) czy alginianem (Baruch & Machluf, 2006).

Chociaż opisano wiele przykładów koacerwatów z chitozanem, to technologia ta ma ograniczenia związane z wrażliwością koacerwatów na pH, siłę jonową i temperaturę. Głównym ograniczeniem związanym z zastosowaniem chitozanu w tworzeniu koacerwatów jest słaba rozpuszczalność chitozanu w wodzie, stąd konieczność stosowania rozpuszczalników o charakterze kwasowym. Zastosowania chitozanu mają poważne ograniczenia ze względu na jego nierozpuszczalność w obojętnym lub zasadowym pH. Chitozan posiada podatne na modyfikacje grupy funkcyjne, aminową oraz hydroksylowe, dzięki czemu można go chemicznie modyfikować. Pochodne chitozanu można wytworzyć m.in. przez czwartorzędowanie lub wprowadzanie grup karboksymetylowych. Czwartorzędowe sole amoniowe chitozanu mają dobrą rozpuszczalność w wodzie oraz wysoką zdolność zatrzymywania wilgoci, ponadto poprawiają działanie przeciwdrobnoustrojowe (Jia et al., 2001) (Xu et al., 2011) (Guo et al., 2007). Karboksymetylochitozan jest rozpuszczalny w szerokim zakresie pH, a jego zaletą jest aktywność przeciwdrobnoustrojowa, zdolność tworzenia filmu oraz niska toksyczność (Liu et al., 2001) (Chen & Park, 2003).

Celem wynalazku było dostarczenie nowego sposobu otrzymywania koacerwatów na bazie pochodnych chitozanu, które nie tylko miałyby pozytywny wpływ na wzrost roślin, ale także nie wpływałyby negatywnie na środowisko naturalne.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania koacerwatów na bazie pochodnych chitozanu charakteryzujący tym, że w pierwszym etapie przeprowadza się reakcję syntezy dwóch, przeciwnie naładowanych pochodnych chitozanu: w postaci kationowej czwartorzędowej soli chitozanu (QCS) i w postaci anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS), przy czym

- kationową czwartorzędową sól chitozanu (QCS) otrzymuje się poprzez ogrzanie mieszaniny izopropanolu w ilości 450 ml i chitozanu w ilości 20 g do 60°C w czasie 4 godzin, następnie wprowadza się środek alkilujący w stosunku molowym do chitozanu od 3:1 do 6:1, po czym reakcję przeprowadza się w czasie 10–24 godzin w temperaturze 70–90°C, a
- anionowy karboksymetylochitozan (CMCS) otrzymuje się poprzez ogrzanie mieszaniny chitozanu w ilości 20 g, NaOH w ilości 27 g i rozpuszczalnika w postaci wody i izopropanolu w stosunku 1:4, do temperatury do 60°C w czasie 2 godzin, następnie wprowadza się mieszaninę kwasu chlorooctowego w ilości 30 g i izopropanolu w ilości 40 ml, przy czym reakcję otrzymywania anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) prowadzi się od 2 do 10 godzin, w temperaturze 25–70°C, ponadto produkty otrzymane w obu reakcjach odsącza się i suszy w 40°C,
- w kolejnym etapie, po przygotowaniu wodnych roztworów obu pochodnych o stężeniu w zakresie 1–5%, otrzymane pochodne chitozanu poddaje się reakcji koacerwacji w środowisku wodnym poprzez ich zmieszanie, przy czym stosunek objętościowy przygotowanego roztworu kationowej czwartorzędowej soli chitozanu do roztworu anionowego karboksymetylochitozanu jest w zakresie od 9:1 do 1:9, a następnie odwirowuje się fazę mętną powstałą w wyniku przyciągania elektrostatycznego pomiędzy przeciwnie naładowanymi polielektrolitami, a otrzymane koacerwaty oddziela się od klarownego roztworu poprzez odwirowanie lub filtrację, koacerwat suszy się.

Stopień deacetylacji chitozanu stosowanego do syntezy pochodnych chitozanu: kationowej czwartorzędowej soli chitozanu (QCS) i anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) jest w zakresie 70–99%.

Średnia masa cząsteczkowa chitozanu stosowanego do syntezy pochodnych chitozanu: kationowej czwartorzędowej soli chitozanu (QCS) i anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) jest w zakresie od 100 kDa do 600 kDa.

W procesie czwartorzędowania otrzymuje się pochodne 2-trialkiloamoniowe lub 2-hydroksypropylotrialkiloamoniowe, korzystnie 2-hydroksypropylotrimetyloamoniowe.

W procesie otrzymywania kationowej pochodnej chitozanu (QCS) środkiem alkilującym jest roztwór wodny chlorku glicydylotrimetyloamoniowego.

W procesie otrzymywania anionowej pochodnej chitozanu (CMCS) stosunek molowy kwasu monochlorooctowego do chitozanu wynosi od 3:1–8:1.

Stężenie kationowej pochodnej chitozanu (QCS) w wodzie wynosi 2% mas.

Stężenie anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) w wodzie wynosi 2% mas.

Kationowa czwartorzędowa sól chitozanu (QCS) i anionowy karboksymetylochitozan (CMCS) są w takim stosunku wagowym, który obejmuje stosunek stopnia podstawienia do stopnia czwartorzędowania w zakresie od 0,8 do 1,2, co zapewnia tworzenie frakcji gęstego hydrożelu.

Istotą wynalazku jest również zastosowanie koacerwatów na bazie pochodnych chitozanu, otrzymanych powyżej określonym sposobem, jako dodatek do nawozów stałych, zwłaszcza w postaci otoczki granulowanych nawozów stałych.

Powstałe sposobem według wynalazku koacerwaty stosuje się poprzez jednoczesny natrysk przygotowanych roztworów wodnych kationowej czwartorzędowej soli chitozanu (QCS) i anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) w złożu fluidalnym w temperaturze 40–50°C na granule nawozowe, z wytworzeniem otoczki koacerwatu nierozpuszczalnego w wodzie.

Proponowane rozwiązanie zakłada wykorzystanie pochodnych chitozanu: czwartorzędowej soli chitozanu, QCS (kationowy polielektrolit) i karboksymetylochitozanu, CMCS (anionowy polielektrolit). Takie rozwiązanie nie zostało do tej pory zaproponowane ani w literaturze patentowej, ani naukowej. Cytowane powyżej opisy patentowe wykorzystywały chitozan jako kationowy polielektrolit i inny polimer anionowy, najczęściej kwas hialuronowy czy alginianowy. Takie rozwiązania są bardzo kosztowne i nie mogłyby być zastosowane w sektorze agrochemicznym.

Poprzez sposób według wynalazku uzyskano syntezę pochodnych chitozanu z łatwo dostępnych reagentów z możliwością zwiększenia skali produkcji. Dzięki temu, że proces koacerwacji prowadzony

jest w środowisku wodnym, nie są wymagane inne rozpuszczalniki, ani dodatkowe związki wspomagające, co umożliwiło uzyskanie procesu bardziej obojętnego na środowisko niż znane sposoby ze stanu techniki.

Proces koacerwacji według wynalazku nie wymaga także czynników sieciujących. Sposób według wynalazku prowadzony jest w temperaturze pokojowej.

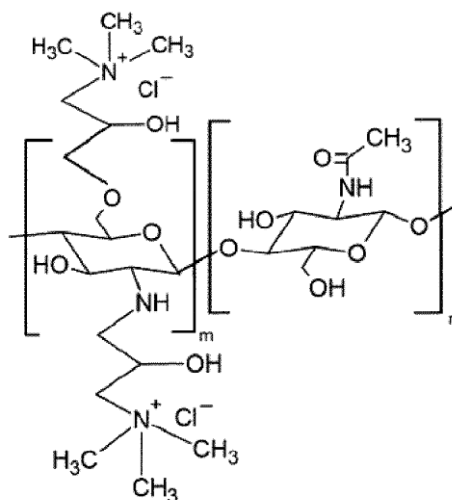
Otrzymane w sposobie według wynalazku koacerwaty lub też otrzymane w trakcie przeprowadzania sposobu według wynalazku półprodukty w postaci pochodnych chitozanu: kationowej czwartorzędowej soli chitozanu (QCS) i anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) mają zastosowanie w sektorze agrochemicznym jako dodatek do nawozów, a zwłaszcza nawozów granulowanych. Gotowy produkt finalny w postaci koacerwatu suszy się, a następnie w postaci groszkowanej dodaje do granul nawozu. Wodne roztwory pochodnych chitozanu otrzymane w pierwszym etapie sposobu według wynalazku natryskuje się poprzez odrębne dysze w złożu fluidalnym w temperaturze 40–50°C na granule nawozowe, na których tworzy się otoczka koacerwatu nierozpuszczalnego w wodzie.

Sposób otrzymywania koacerwatów na bazie pochodnych chitozanu według wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach.

Przykład 1

Przykład sposobu otrzymywania pierwszej pochodnej chitozanu – czwartorzędowej soli chitozanu (QCS):

Do reaktora o pojemności 1 litr wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 450 ml izopropanolu i 20 g chitozanu. Mieszaninę ogrzewa się w 60°C przez 4 h. Następnie do mieszaniny wkrapla się 100 g chlorku glicydylotrimetyloamoniowego, rozpuszczonego uprzednio w 150 ml H₂O. Po zakończeniu wkrapiania mieszaninę ogrzewa się przez 24 h w temperaturze 80–85°C. Produkt odsącza się, oczyszcza poprzez ekstrakcję Soxhleta przy użyciu etanolu i suszy w 40°C. Otrzymana pochodna to kationowa pochodna chitozanu – chlorek 2-hydroksypropylo-3-trimetyloamoniowy chitozanu.



Wzór otrzymanej kationowej pochodnej chitozanu (QCS).

Powstały produkt scharakteryzowano poprzez określenie stopnia czwartorzędowania (DQ, ang. degree of quaternization) za pomocą miareczkowania konduktometrycznego. DQ obliczono przy użyciu wzoru:

$$DQ = \frac{1,7 \cdot 10^{-5} \cdot V_{AgNO_3}}{W - (1,7 \cdot 10^{-5} \cdot V_{AgNO_3} \cdot m_{GTMAC})} \cdot DD$$

$$\frac{m_G \cdot DD + m_{AG}(1 - DD)}$$

gdzie:

W – masa próbki [g]

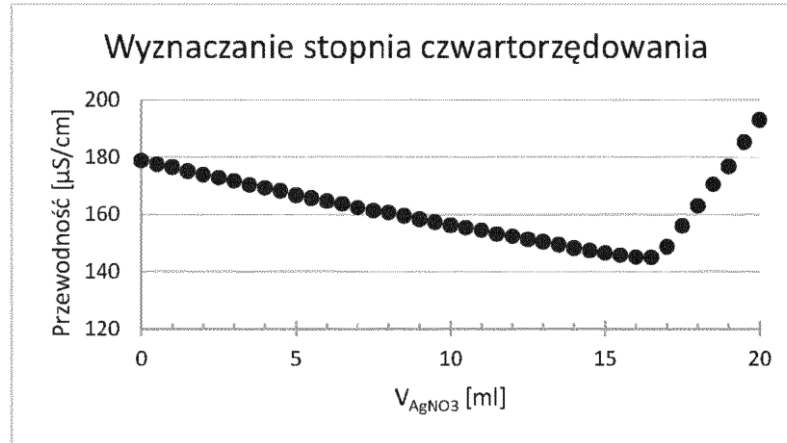
m_{GTMAC} – masa cząsteczkowa GTMAC (151 g/mol)

m_G – masa cząsteczkowa glukozaminy (161 g/mol)

m_{AG} – masa cząsteczkowa acetyloglukozaminy (203 g/mol)

$1,7 \cdot 10^{-5}$ – liczba moli AgNO_3 w 1 ml roztworu
 V_{AgNO_3} – objętość AgNO_3 [ml]
 DD – stopień deacetylacji chitozanu

Wyznaczony DQ = 1,15

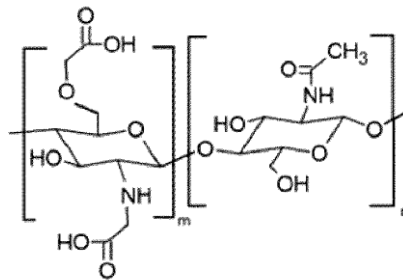


Krzywa miareczkowania konduktometrycznego.

Przykład 2

Przykład sposobu otrzymywania drugiej pochodnej chitozanu – soli sodowej karboksymetylochitozanu (CMCS):

Do reaktora o pojemności 1 litr wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 20 g chitozanu, 27 g NaOH oraz rozpuszczalnik: 40 ml H_2O i 160 ml izopropanolu. Mieszaninę ogrzewa się przez 2 h w 60°C . Następnie do mieszaniny wkrapla się 30 g kwasu chlorooctowego, który uprzednio rozpuszczono w 40 ml izopropanolu. Po zakończeniu wkrapiania mieszaninę ogrzewa się przez 4 h w 60°C . Po zakończeniu syntezy do reaktora dodaje się 400 ml 70% etanolu. Produkt odsącza się, przemywa 70–90% etanolem, a następnie suszy w 40°C .



Wzór otrzymanej anionowej pochodnej chitozanu (CMCS).

Powstały produkt scharakteryzowano poprzez określenie stopnia podstawienia (DS, ang. degree of substitution) za pomocą $^1\text{H-NMR}$ przedstawionego na rysunku fig. 1.

Do obliczenia DS korzystano z następujących wzorów:

$$I_{\text{CH}_2} = -I_1 - (I_2 + I_3) \cdot 5$$

$$\text{DS} = I_{\text{CH}_2} \cdot 0,5 / (I_2 + \text{ds.})$$

$$\text{DS}_N = I_2 / (I_2 + I_3)$$

$$\text{DS}_O = \text{DS} - \text{DS}_N$$

gdzie:

I_{CH_2} – intensywność sygnałów dwóch protonów z grupy CH_2 ugrupowania karboksymetylowego

I_1 – intensywność siedmiu sygnałów protonów: CH_2 , H-3, H-4, H-5, H-6a,b

I_2 – intensywność sygnału protonu H-2' (w jednostkach N-podstawionych)

I_3 – intensywność sygnałów protonów: H-2 (w jednostkach N-acetylowanych) i H-2' (w jednostkach N-deacetylowanych)

DS_N – stopień podstawienia grupą karboksymetylową przy atomie azotu

DS_O – stopień podstawienia grupą karboksymetylową przy atomie tlenu DS wyznaczony DS = 1 (udział pochodnych mono-O do mono-N wynosi 0,7:0,3).

Przykład 3

Przykład otrzymywania koacerwatów QCS i CMCS jest następujący:

Otrzymane pochodne rozpuszczono w wodzie – przygotowano 1% wodne roztwory QCS i CMCS. Mieszanki QCS i CMCS otrzymano przez zmieszanie 1% roztworów wodnych o odpowiednim udziale

Mierzono absorbancję przygotowanych mieszanin przy $\lambda = 600$ nm. Wytrącone kompleksy polielektrolitowe odwirowano na wirówce laboratoryjnej i oddzielono od supernatantu. Po wysuszeniu produkty były ciałami stałymi, co umożliwia ich stosowanie jako dodatków do komponowania nawozów stałych. Najlepsze kompleksy polielektrolitowe powstały dla próbek nr 5 i 6, co zostało potwierdzone poprzez pomiar zmętnienia przy $\lambda = 600$ nm. Dla odwirowanych ciał stałych najlepszych kompleksów polielektrolitowych wykonano badania oznaczania chłonności wody. Oznaczenie chłonności wody (Q) przeprowadzono grawimetrycznie, wprowadzając do zlewki o pojemności 100 ml odważkę ok. 0,05 g badanej, wysuszonej próbki oraz 50 g H₂O destylowanej. Zawartość zlewki zabezpieczono parafilmem i pozostawiono na 24 h. Po wyjęciu spęcznionej próbki z wody, nadmiar wody usunięto i zważono spęcznioną próbkę. Masę pochłoniętej wody w przeliczeniu na 1 g badanej próbki wyznaczono ze wzoru:

$$Q = \frac{m_w - m_d}{m_d} \cdot 100, \%$$

gdzie: m_w – masa mokrej próbki (spęcznionego hydrożelu), m_d – masa suchej próbki.

Wynik oznaczenia chłonności wody stanowiła średnia arytmetyczna dla 3 równoległych prób. Próbki wykazały oczekiwane cechy hydrożelu.

Tabela 1. Mieszanki koacerwatów

Numer próbki	stosunek objętościowy CMCS:QCS*	Absorbancja przy $\lambda=600$ nm	pH	Oznaczenia chłonności wody [%]
1	10:0	0,0502	9,70	-
2	9:1	0,1489	9,60	-
3	8:2	0,3807	9,57	-
4	7:3	1,0178	9,51	-
5	6:4	2,2831	9,42	136,4±3,7
6	5:5	2,6501	9,19	151,8±6,8
7	4:6	2,4247	8,99	-
8	3:7	0,6302	8,81	-
9	2:8	0,2348	8,61	-
10	1:9	0,1474	8,32	-
11	0:10	0,0327	7,03	-

*Stężenia użytych roztworów CMCS oraz QCS – 1%

Przykład 4

Przykład badania rozpuszczalności folii utworzonych po odparowaniu wody z otrzymanych koacerwatów:

Z roztworu mieszanin koacerwatów QCS:CMCS otrzymano również cienkie filmy poprzez wylewanie tych mieszanin na szalki Petriego i odparowanie wody. Sprawdzono rozpuszczalność otrzymanych filmów w wodzie (Tabela 2). Otrzymane folie mogą stanowić otoczkę dla granул nawozów.

Tabela 2. Badanie rozpuszczalności folii utworzonych po odparowaniu wody z koacerwatów.

stosunek objętościowy CMCS:QCS	Rozpuszczalność utworzonego filmu w 10 ml H ₂ O po 1 dniu	Rozpuszczalność utworzonego filmu w 10 ml H ₂ O po 7 dniach
7:3	rozpuszcza się częściowo	rozpuszcza się
6:4	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się
5:5	nie rozpuszcza się	nie rozpuszcza się
4:6	nie rozpuszcza się	rozpuszcza się częściowo
3:7	rozpuszcza się częściowo	rozpuszcza się

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania koacerwatów na bazie pochodnych chitozanu, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie przeprowadza się reakcję syntezy dwóch, przeciwnie naładowanych pochodnych chitozanu: w postaci kationowej czwartorzędowej soli chitozanu (QCS) i w postaci anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS), przy czym
 - kationową czwartorzędową sól chitozanu (QCS) otrzymuje się poprzez ogrzanie mieszaniny izopropanolu w ilości 450 ml i chitozanu w ilości 20 g do 60°C w czasie 4 godzin, następnie wprowadza się środek alkilujący w stosunku molowym do chitozanu od 3:1 do 6:1, po czym reakcję przeprowadza się w czasie 10–24 godzin w temperaturze 70–90°C, a
 - anionowy karboksymetylochitozan (CMCS) otrzymuje się poprzez ogrzanie mieszaniny chitozanu w ilości 20 g, NaOH w ilości 27 g i rozpuszczalnika w postaci wody i izopropanolu w stosunku 1:4, do temperatury do 60°C w czasie 2 godzin, następnie wprowadza się mieszaninę kwasu chlorooctowego w ilości 30 g i izopropanolu w ilości 40 ml, przy czym reakcję otrzymywania anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) prowadzi się od 2 do 10 godzin, w temperaturze 25–70°C,
 ponadto produkty otrzymane w obu reakcjach odsącza się i suszy w 40°C,
 - w kolejnym etapie, po przygotowaniu wodnych roztworów obu pochodnych o stężeniu w zakresie 1–5%, otrzymane pochodne chitozanu poddaje się reakcji koacerwacji w środowisku wodnym poprzez ich zmieszanie, przy czym stosunek objętościowy przygotowanego roztworu kationowej czwartorzędowej soli chitozanu do roztworu anionowego karboksymetylochitozanu jest w zakresie od 9:1 do 1:9, a następnie odwirowuje się fazę mętną powstałą w wyniku przyciągania elektrostatycznego pomiędzy przeciwnie naładowanymi polielektrolitami, a otrzymane koacerwaty oddziela się od klarownego roztworu poprzez odwirowanie lub filtrację, koacerwat suszy się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stopień deacetylacji chitozanu stosowanego do syntezy pochodnych chitozanu: kationowej czwartorzędowej soli chitozanu (QCS) i anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) jest w zakresie 70–99%.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że średnia masa cząsteczkowa chitozanu stosowanego do syntezy pochodnych chitozanu: kationowej czwartorzędowej soli chitozanu (QCS) i anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) jest w zakresie od 100 kDa do 600 kDa.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie czwartorzędowania otrzymuje się pochodne 2-trialkiloamoniowe lub 2-hydroksypropylotrialkiloamoniowe, korzystnie 2-hydroksypropylotrimetyloamoniowe.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie otrzymywania kationowej pochodnej chitozanu (QCS) środkiem alkilującym jest roztwór wodny chlorku glicydylotrimetyloamoniowego.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie otrzymywania anionowej pochodnej chitozanu (CMCS) stosunek molowy kwasu monochlorooctowego do chitozanu wynosi od 3:1–8:1.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie kationowej pochodnej chitozanu (QCS) w wodzie wynosi 2% mas.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) w wodzie wynosi 2% mas.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kationowa czwartorzędowa sól chitozanu (QCS) i anionowy karboksymetylochitozan (CMCS) są w takim stosunku wagowym, który obejmuje stosunek stopnia podstawienia do stopnia czwartorzędowania w zakresie od 0,8 do 1,2, co zapewnia tworzenie frakcji gęstego hydrożelu.
10. Zastosowanie koacerwatów na bazie pochodnych chitozanu, otrzymanych sposobem określonym w zastrzeżeniach 1–9, jako dodatek do nawozów stałych, zwłaszcza w postaci otoczki granulowanych nawozów stałych.
11. Zastosowanie koacerwatów według zastrz. 10, **znamiennie tym**, że stosuje się koacerwaty poprzez jednoczesny natrysk przygotowanych roztworów wodnych kationowej czwartorzędowej soli chitozanu (QCS) i anionowego karboksymetylochitozanu (CMCS) w złożu fluidalnym w temperaturze 40–50°C na granule nawozowe, z wytworzeniem otoczki koacerwatu nierozpuszczalnego w wodzie.

Rysunek

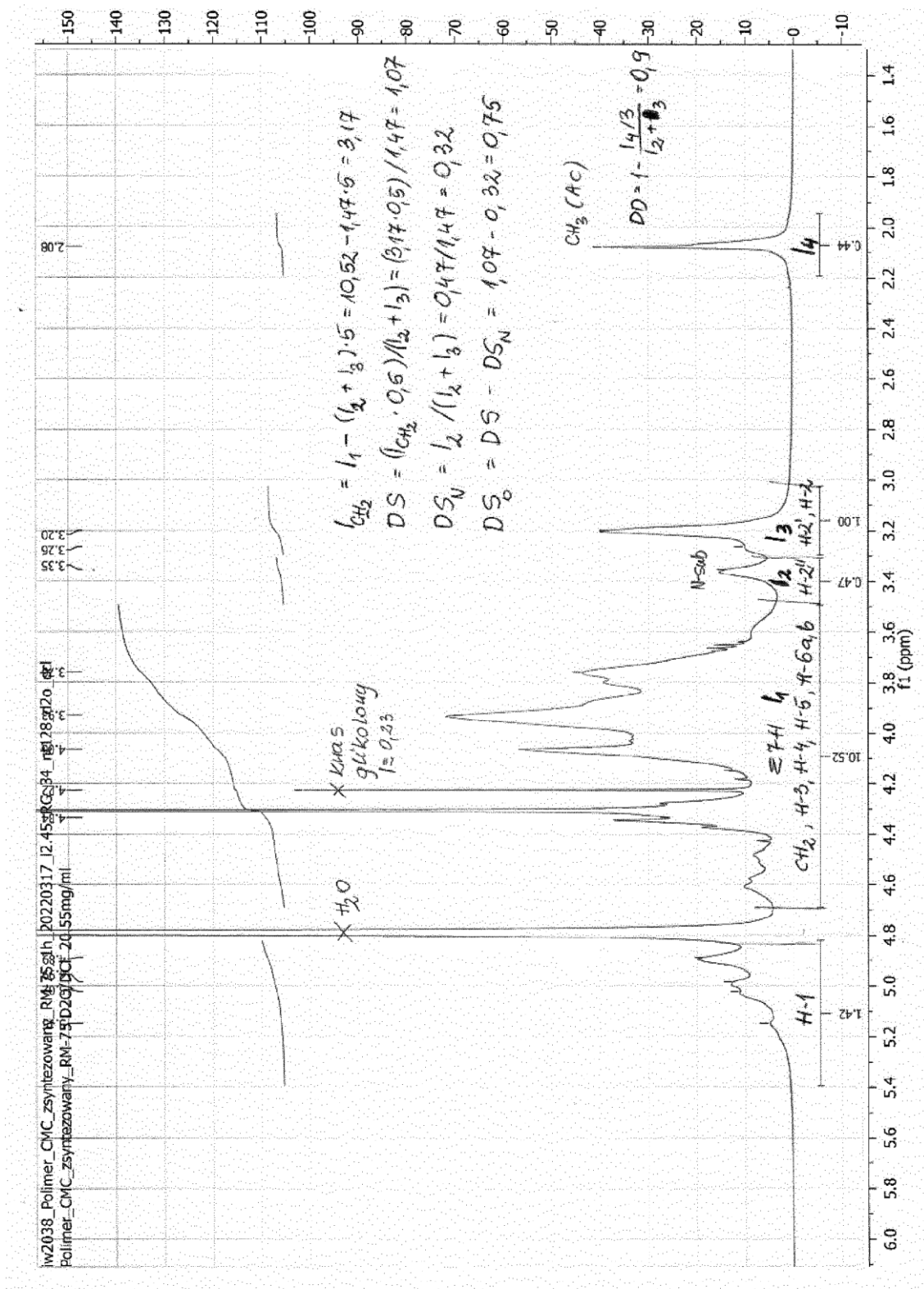


Fig. 1