



(21) Numer zgłoszenia: **431914**

(22) Data zgłoszenia: **25.11.2019**

(51) Int.Cl.

C08G 69/10 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C05G 3/00 (2020.01)

(54) **Sposób wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginowego)**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

31.05.2021 BUP 11/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.11.2021 WUP 35/21

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ BLACHOWNIA,
Kędzierzyn-Koźle, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
NOWYCH SYNTEZ CHEMICZNYCH, Puławy, PL
GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE KĘDZIERZYN
SPÓŁKA AKCYJNA, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAREK LUKOSEK, Kędzierzyn-Koźle, PL
KAMILA TORCHAŁA, Chróścina, PL
JAN WÓJCIK, Leśnica Opolska, PL
KRYSZYNA ZWIERZ, Kędzierzyn-Koźle, PL
ŁUKASZ KOTYRBA, Kędzierzyn-Koźle, PL
ZBIGNIEW TOMIK, Kędzierzyn-Koźle, PL
PRZEMYSŁAW BOBERSKI, Jastrzębie Zdrój, PL
GRZEGORZ MATUS, Kędzierzyn-Koźle, PL
JOANNA BĄK, Gliwice, PL
RYSZARD GRZESIK, Rachowice, PL
KRZYSZTOF KOZIOŁ, Kędzierzyn-Koźle, PL
EWA PANKALLA, Głogówek, PL
KONRAD ŻAK, Kędzierzyn-Koźle, PL
PIOTR RUSEK, Stary Pożóg, PL
SEBASTIAN SCHAB, Goraj, PL
KRZYSZTOF BOROWIK, Lublin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Fiszer

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginowego), stanowiących dodatek do nawozów sztucznych.

Sole lub kompleksy metali wielowartościowych poli(kwasu asparaginowego) stosowane są jako dodatek do nawozów sztucznych poprawiający działanie popularnych nawozów sztucznych.

Jak wynika z opisu patentowego CN101418075 sól potasowa poli kwasu asparaginowego) może być stosowana w aplikacjach rolniczych. Wynalazek dotyczy techniki wytwarzania dodatku do nawozu na bazie soli potasowej poli(kwasu asparaginowego). Proces otrzymywania soli potasowej poli(kwasu asparaginowego) polega tu na jednoczesnej polimeryzacji kwasu asparaginowego i hydrolizie tworzącego się poliimidu kwasu bursztynowego, co umożliwiają zastosowane katalizatory. Według cytowanego patentu dodatek do nawozu, czyli sól potasowa poli(kwasu asparaginowego), wytwarzany jest z kwasu asparaginowego metodą polimeryzacji termicznej przy udziale kwasu borowego i wodorosiarczynu potasu jako katalizatorów. Katalizatory ułatwiają proces polimeryzacji do poliimidu kwasu bursztynowego oraz hydrolizują tworzący się poliimid do soli potasowej poli(kwasu asparaginowego) bez konieczności stosowania wodorotlenku potasu. Według opisu produkt zsyntetyzowany tą metodą charakteryzuje się równomiernym rozkładem masy cząsteczkowej, wysoką czystością i wysoką wydajnością. Ponadto, ponieważ kwas borowy i wodorosiarczan potasu dodawane jako katalizatory nie są wydzielane z produktu, proces produkcyjny jest uproszczony, a dodatkowe pierwiastki (bor i potas) stanowią dodatki wspomagające do nawozów azotowych przyspieszające wzrost roślin. Nawóz taki, jak wykazano, przyspiesza wzrost roślin. Eksperymenty wykazały, że produkty zsyntetyzowane tą metodą nie tylko zwiększają szybkość, z jaką rośliny wykorzystują nawozy azotowe, ale powodują równomierne w czasie uwalnianie odżywczych składników azotowych z nawozu.

Patent polski PL200217 zastrzega sposób otrzymywania poli(kwasu asparaginowego). Sposób polega na tym, że proces ogrzewania kwasu asparaginowego, kwasu maleinowego, jedno- lub dwuamionowej soli kwasu maleinowego, prowadzi się w środowisku eteru nonylo[fenylo(polioksyetyleno)(polioksypropyleno)glikolowego]. Proces prowadzi się w reaktorze zapewniającym ciągły przepływ surowców przez strumień promieniowania mikrofalowego.

Patent chiński CN1341676 opisuje możliwość otrzymywania poli(kwasu asparaginowego) z kwasu asparaginowego w obecności katalizatora kwasowego. Proces prowadzony jest w atmosferze azotu w warunkach ciśnienia normalnego lub pod ciśnieniem 0,01–0,1 MPa; w temperaturze 150–350°C przez 0,5–6 godzin.

Szereg patentów niemieckiej firmy Bayer DE3626672, DE19706901, DE4306412, DE4305368, US5493004, DE4310503, DE4306412, DE4305368, DE3626672 opisuje możliwość otrzymywania poliimidu kwasu bursztynowego, poli(kwasu asparaginowego) lub jego soli w wyniku reakcji różnych substancji, tj.: kwasu fumarowego, kwasu maleinowego, bezwodnika kwasu maleinowego lub ich pochodnych z amoniakiem, mocznikiem, izo-mocznikiem, kwasem karbaminowym, karbamidem amonu, wodorowęglanem amonu, węglanem diamonu lub ich mieszaninami w różnych warunkach temperatury, czasu czy rodzaju reaktora.

Patent US5319145 opisuje możliwość otrzymywania poliimidu kwasu bursztynowego za pomocą obrotowej suszarki półkowej przez wprowadzenie kwasu L-asparaginowego do temperatury 120°C do 300°C przez 1 do 10 godzin.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania pochodnych kwasu poli(asparaginowego) w postaci soli Cu II, które można zastosować jako dodatki do nawozów sztucznych.

Okazało się, że możliwe jest otrzymywanie soli Cu II poli(kwasu asparaginowego), jeżeli:

- kwas asparaginowy poddaje się polikondensacji termicznej do otrzymania poliimidu kwasu bursztynowego (PSI),
- PSI poddaje się hydrolizie przy zastosowaniu niedomiaru hydrolizującego czynnika alkalicznego,
- przeprowadza się wymianę kationów jednowartościowych na wielowartościowe, doprowadzając otrzymaną sól poli(kwasu asparaginowego) do pH = 7–8, następnie wprowadzając roztwór nieorganicznej soli Cu II i wytrącając nierozpuszczalną sól miedziową poli(kwasu asparaginowego).

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że:

- pod ciśnieniem atmosferycznym przez 4–5 godzin, w atmosferze gazu inertnego prowadzi się polikondensację termiczną kwasu asparaginowego do otrzymania PSI, przy czym kwas asparaginowy wprowadza się do przestrzeni nagrzanej do temperaturze 250–260°C,

- otrzymany PSI poddaje się hydrolizie, przy niedomiarze hydrolizującego czynnika alkalicznego w stosunku do ilości grup karboksylowych, stosując wyliczony empirycznie wzór:

$$W_{\text{hyd}} = (L_{\text{zm}}/L_{\text{alk}}) \cdot n \quad [\text{g/gPSI}]$$

gdzie:

W_{hyd} – ilość czynnika hydrolizującego potrzebnego do neutralizacji 1 g PSI,

L_{zm} – liczba zmydlenia oznaczona dla PSI definiowana jako ilość mg KOH potrzebna do pełnego przereagowania 1 g PSI,

L_{alk} – liczba alkaliczna czynnika hydrolizującego definiowana jako ilość mg KOH na 1 g czynnika hydrolizującego,

n – wyznaczony empirycznie współczynnik korekcyjny o wartości od 0,7 do 0,98

tak, aby uzyskać roztwór wodny soli poli(kwasu asparaginowego) o stężeniu minimum 40% wagowych o odczynie pH = 6–7,

- otrzymany roztwór soli poli(kwasu asparaginowego) doprowadza się do pH = 7–8, po czym wprowadza się Cu II w postaci roztworu wodnego nieorganicznej soli w ilości 0,10–0,25 g Cu w przeliczeniu na 1 g suchej masy soli alkalicznej poli(kwasu asparaginowego), całość miesza się w temperaturze pokojowej do wytrącenia się nierozpuszczalnej soli Cu II poli(kwasu asparaginowego).

Korzystne jest, jeżeli polikondensację termiczną kwasu asparaginowego prowadzi się w obrotowym piecu rurowym.

Korzystne jest, jeżeli jako hydrolizujący czynnik alkaliczny stosuje się KOH, NaOH, lub NH_4OH .

Korzystne jest, jeżeli sól Cu II stosuje się w postaci azotanu jako roztwór wodny o stężeniu 10–50%.

Korzystne jest, jeżeli wytrąconą sól Cu II poli(kwasu asparaginowego) oddziela się od klarownego roztworu przez dekantację lub filtrację.

Korzystne jest, jeżeli wytrąconą sól Cu II przemywa się wodą i suszy temperaturze 80–110°C.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania pochodnych kwasu poli(asparaginowego) w postaci kompleksów Cu II, które można zastosować jako dodatki do nawozów sztucznych.

Okazało się, że możliwe jest otrzymywanie kompleksów Cu II poli(kwasu asparaginowego) jeżeli:

- kwas asparaginowy poddaje się polikondensacji termicznej do otrzymania PSI,
- PSI poddaje się hydrolizie przy zastosowaniu niedomiaru hydrolizującego czynnika alkalicznego,
- do otrzymanej soli poli(kwasu asparaginowego) wprowadza się roztwór nieorganicznej soli Cu II i mieszając do całkowitego rozpuszczenia produktów.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że:

- pod ciśnieniem atmosferycznym przez 4–5 godzin, w atmosferze gazu inertnego prowadzi się polikondensację termiczną kwasu asparaginowego do otrzymania PSI, przy czym kwas asparaginowy wprowadza się do przestrzeni nagrzanej do temperaturze 250–260°C,
- otrzymany PSI poddaje się hydrolizie, przy niedomiarze hydrolizującego czynnika alkalicznego w stosunku do ilości grup karboksylowych, stosując wyliczony empirycznie wzór:

$$W_{\text{hyd}} = (L_{\text{zm}}/L_{\text{alk}}) \cdot n \quad [\text{g/gPSI}]$$

gdzie:

W_{hyd} – ilość czynnika hydrolizującego potrzebnego do neutralizacji 1 g PSI,

L_{zm} – liczba zmydlenia oznaczona dla PSI definiowana jako ilość mg KOH potrzebna do pełnego przereagowania 1 g PSI,

L_{alk} – liczba alkaliczna czynnika hydrolizującego definiowana jako ilość mg KOH na 1 g czynnika hydrolizującego,

n – wyznaczony empirycznie współczynnik korekcyjny o wartości od 0,7 do 0,98

tak, aby uzyskać roztwór wodny soli poli(kwasu asparaginowego) o stężeniu minimum 40% wagowych o odczynie pH = 6–7,

- następnie do otrzymanej soli poli(kwasu asparaginowego) o pH = 6–7 wprowadza się Cu II w postaci roztworu wodnego nieorganicznej soli, w ilości 0,01–0,05 g Cu w przeliczeniu na 1 g suchej masy soli alkalicznej poli(kwasu asparaginowego).

Korzystne jest, jeżeli polikondensację termiczną kwasu asparaginowego prowadzi się w obrotowym piecu rurowym.

Korzystne jest, jeżeli jako hydrolizujący czynnik alkaliczny stosuje się KOH, NaOH, lub NH_4OH .

Korzystne jest, jeżeli sól Cu II stosuje się w postaci azotanu jako roztwór wodny o stężeniu 10–50%.

Korzystne jest, jeżeli produkt stosuje się jako roztwór wodny.

Korzystne jest, jeżeli produkt stosuje się jako substancja stała po wysuszeniu w temperaturze 80–110°C.

Przykład 1

500 g kwasu asparaginowego D,L wprowadza się do obrotowego pieca rurowego gdy temperatura wewnątrz pieca osiągnie temperaturę 260°C. Włącza się lekki przedmuch azotu. Po 4 godzinach produkt wyjmuje się i waży. Ubytek masy wynosi 26%. Otrzymany PSI charakteryzuje się średnią masą cząsteczkową około 10 000, zawartością wolnego kwasu asparaginowego 1,4% i liczbą zmydlenia L_{zm} wynoszącą 530 mg KOH/g.

Następnie do reaktora o pojemności 2 dm³ wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 200 g otrzymanego PSI i 300 g wody. Mieszając zawiesinę, stopniowo wprowadza się do niej 189 g wodnego roztworu KOH o L_{alk} wynoszącej 392,5 mg KOH/g (współczynnik korekcyjny n wynosi 0,7, a W_{hyd} 0,945 g/gPSI). Całość podgrzewa się do temperatury 90°C i miesza przez 8 godzin do otrzymania jednorodnego klarownego produktu. Produkt charakteryzuje się suchą masą wynoszącą 44% oraz odczynem pH = 6,8. Za pomocą roztworu KOH o stężeniu 50% jednorodny klarowny produkt doprowadza się do pH = 7,5. Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 50 g tak przygotowanego roztworu soli alkalicznej poli(kwasu asparaginowego) i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 23,5 g roztworu azotanu miedzi o zawartości Cu wynoszącej 13,1%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Wytrąconą sól miedziową poli(kwasu asparaginowego) oddziela się od klarownego roztworu przez filtrację. Następnie osad przeemywa się wodą i suszy w temperaturze 90°C.

Otrzymana sól miedziowa poli(kwasu asparaginowego) w postaci sproszkowanej może stanowić dodatek do nawozów stałych.

Przykład 2

450 g kwasu asparaginowego wprowadza się do obrotowego pieca rurowego, gdy temperatura wewnątrz pieca osiągnie temperaturę 250°C. Włącza się lekki przedmuch azotu. Po 5 godzinach produkt wyjmuje się i waży. Ubytek masy wynosi 25%. Otrzymany PSI charakteryzuje się średnią masą cząsteczkową około 10 000, zawartością wolnego kwasu asparaginowego 1,3% i liczbą zmydlenia L_{zm} wynoszącą 472,1 mg KOH/g.

Następnie do reaktora o pojemności 2 dm³ wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 200 g otrzymanego PSI i 300 g wody. Mieszając zawiesinę, stopniowo wprowadza się do niej 194 g wodnego roztworu KOH o L_{alk} wynoszącej 476,9 mg KOH/g (współczynnik korekcyjny n wynosi 0,98, a W_{hyd} 0,97 g/gPSI). Całość podgrzewa się do temperatury 85°C i miesza przez 8 godzin do otrzymania jednorodnego klarownego produktu. Produkt charakteryzuje się suchą masą wynoszącą 49% oraz odczynem pH = 6,6. Za pomocą roztworu KOH o stężeniu 50% jednorodny klarowny produkt doprowadza się do pH = 7,6. Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 100 g tak przygotowanego roztworu i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 78,4 g roztworu azotanu miedzi o zawartości Cu wynoszącej 13,1%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Wytrąconą sól miedziową poli(kwasu asparaginowego) oddziela się od klarownego roztworu przez filtrację. Następnie osad przeemywa się wodą i suszy w temperaturze 105°C.

Otrzymana sól miedziowa poli(kwasu asparaginowego) w postaci sproszkowanej może stanowić dodatek do nawozów stałych.

Przykład 3

470 g kwasu asparaginowego wprowadza się do obrotowego pieca rurowego, gdy temperatura wewnątrz pieca osiągnie temperaturę 255°C. Włącza się lekki przedmuch azotu. Po 4,5 godzinach produkt wyjmuje się i waży. Ubytek masy wynosi 27%. Otrzymany PSI charakteryzuje się średnią masą cząsteczkową około 10 000, zawartością wolnego kwasu asparaginowego 1,2% i liczbą zmydlenia L_{zm} wynoszącą 488,1 mg KOH/g.

Następnie do reaktora o pojemności 2 dm³ wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 200 g otrzymanego PSI i 300 g wody. Mieszając zawiesinę, stopniowo wprowadza się do niej 107 g wodnego roztworu $NH_3 \times H_2O$ o L_{alk} wynoszącej 894 mg KOH/g (współczynnik korekcyjny n wynosi 0,98, a W_{hyd} 0,535 g/gPSI). Całość podgrzewa się do temperatury 80°C i miesza przez 8 godzin do otrzymania jednorodnego klarownego produktu. Produkt charakteryzuje się suchą masą wynoszącą 48% oraz odczynem pH = 6,2. Za pomocą roztworu KOH o stężeniu 50% jednorodny klarowny produkt doprowadza się do pH = 7,9. Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 84 g tak przygotowanego roztworu i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 49,2 g roztworu azotanu miedzi o zawartości Cu wynoszącej 13,1%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę

w temperaturze pokojowej. Wytrąconą sól miedziową poli(kwasu asparaginowego) oddziela się od klarownego roztworu przez filtrację. Następnie osad przemywa się wodą i suszy w temperaturze 100°C.

Otrzymana sól miedziowa poli(kwasu asparaginowego) w postaci sproszkowanej może stanowić dodatek do nawozów stałych.

Przykład 4

490 g kwasu asparaginowego wprowadza się do obrotowego pieca rurowego, gdy temperatura wewnątrz pieca osiągnie temperaturę 260°C. Włącza się lekki przedmuch azotu. Po 4 godzinach produkt wyjmuje się i waży. Ubytek masy wynosił 26%. Otrzymany poliimid kwasu bursztynowego (PSI) charakteryzuje się średnią masą cząsteczkową około 10 000, zawartością wolnego kwasu asparaginowego 1,4% i liczbą zmydlenia L_{zm} wynoszącą 530 mg KOH/g.

Następnie do reaktora o pojemności 2 dm³ wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 200 g otrzymanego PSI i 300 g wody. Mieszając zawiesinę, stopniowo wprowadza się do niej 189 g wodnego roztworu KOH o L_{alk} wynoszącej 392,5 mg KOH/g (współczynnik korekcyjny n wynosi 0,7, a W_{hyd} 0,945 g/gPSI). Całość podgrzewa się do temperatury 80°C i miesza przez 8 godzin do otrzymania jednorodnego klarownego produktu. Produkt charakteryzuje się suchą masą wynoszącą 45% oraz odczynem pH = 6,7. Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 90 g tak przygotowanego roztworu i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 12,3 g roztworu azotanu miedzi o zawartości Cu wynoszącej 13,1%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej i tworzy się klarowny roztwór kompleksu miedziowego poli(kwasu asparaginowego), który może być stosowany jako dodatek do nawozów płynnych. Natomiast po wysuszeniu w temperaturze 95°C otrzymany kompleks miedziowy poli(kwasu asparaginowego) w postaci sproszkowanej może stanowić dodatek do nawozów stałych.

Przykład 5

480 g kwasu asparaginowego wprowadza się do obrotowego pieca rurowego, gdy temperatura wewnątrz pieca osiągnie temperaturę 250°C. Włącza się lekki przedmuch azotu. Po 5 godzinach produkt wyjmuje się i waży. Ubytek masy wynosił 25%. Otrzymany poliimid kwasu bursztynowego (PSI) charakteryzuje się średnią masą cząsteczkową około 10 000, zawartością wolnego kwasu asparaginowego 1,3% i liczbą zmydlenia L_{zm} wynoszącą 472,1 mg KOH/g.

Następnie do reaktora o pojemności 2 dm³ wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 200 g otrzymanego PSI i 300 g wody. Mieszając zawiesinę, stopniowo wprowadza się do niej 194 g wodnego roztworu KOH o L_{alk} wynoszącej 476,9 mg KOH/g (współczynnik korekcyjny n wynosi 0,98, a W_{hyd} 0,97 g/gPSI). Całość podgrzewa się do temperatury 85°C i miesza przez 8 godzin do otrzymania jednorodnego klarownego produktu. Produkt charakteryzuje się suchą masą wynoszącą 49% oraz odczynem pH = 6,5. Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 50 g tak przygotowanego roztworu i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 5,6 g roztworu azotanu miedzi o zawartości Cu wynoszącej 13,1%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej i tworzy się klarowny roztwór kompleksu miedziowego poli(kwasu asparaginowego), który może być stosowany jako dodatek do nawozów płynnych. Natomiast po wysuszeniu w temperaturze 110°C otrzymany kompleks miedziowy poli(kwasu asparaginowego) w postaci sproszkowanej może stanowić dodatek do nawozów stałych.

Przykład 6

470 g kwasu asparaginowego wprowadza się do obrotowego pieca rurowego, gdy temperatura wewnątrz pieca osiągnie temperaturę 255°C. Włącza się lekki przedmuch azotu. Po 4,5 godzinach produkt wyjmuje się i waży. Ubytek masy wynosił 27%. Otrzymany poliimid kwasu bursztynowego (PSI) charakteryzuje się średnią masą cząsteczkową około 10 000, zawartością wolnego kwasu asparaginowego 1,2% i liczbą zmydlenia L_{zm} wynoszącą 488,1 mg KOH/g.

Następnie do reaktora o pojemności 2 dm³ wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 200 g otrzymanego PSI i 300 g wody. Mieszając zawiesinę, stopniowo wprowadza się do niej 107 g wodnego roztworu $NH_3 \times H_2O$ o L_{alk} wynoszącej 894 mg KOH/g (współczynnik korekcyjny n wynosi 0,98, a W_{hyd} 0,535 g/gPSI). Całość podgrzewa się do temperatury 80°C i miesza przez 8 godzin do otrzymania jednorodnego klarownego produktu. Produkt charakteryzuje się suchą masą wynoszącą 48% oraz odczynem pH = 6,3. Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 48 g tak przygotowanego roztworu i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 3,5 g roztworu azotanu miedzi o zawartości Cu wynoszącej 13,1%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej i tworzy się klarowny roztwór kompleksu miedziowego poli(kwasu

asparaginowego), który może być stosowany jako dodatek do nawozów płynnych. Natomiast po wysuszeniu w temperaturze 90°C otrzymany kompleks miedziowy poli(kwasu asparaginowego) w postaci sproszkowanej może stanowić dodatek do nawozów stałych.

Przykład 7 porównawczy

490 g kwasu asparaginowego wprowadza się do obrotowego pieca rurowego, gdy temperatura wewnątrz pieca osiągnie temperaturę 260°C. Włącza się lekki przedmuch azotu. Po 5 godzinach produkt wyjmuje się i waży. Ubytek masy wynosi 25,5%. Otrzymany poliimid kwasu bursztynowego (PSI) charakteryzuje się średnią masą cząsteczkową około 10 000, zawartością wolnego kwasu asparaginowego 1,2% i liczbą zmydlenia L_{zm} wynoszącą 560 mg KOH/g.

Następnie do reaktora o pojemności 2 dm³ wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 200 g otrzymanego PSI i 300 g wody. Mieszając zawiesinę, stopniowo wprowadza się do niej 133 g wodnego roztworu KOH o L_{alk} wynoszącej 504 mg KOH/g (współczynnik korekcyjny n wynosi 0,6, a W_{hyd} 0,666 g/gPSI). Całość podgrzewa się do temperatury 90°C i miesza przez 8 godzin. Po wyznaczonym czasie syntezy produkt jest niejednorodny, a odczyn pH wynosi 4,5, co oznacza, że nie nadaje się do dalszego przerobu i kontynuowanie próby nie ma sensu.

Przykład 8 porównawczy

500 g kwasu asparaginowego wprowadza się do obrotowego pieca rurowego, gdy temperatura wewnątrz pieca osiągnie temperaturę 260°C. Włącza się lekki przedmuch azotu. Po 5 godzinach produkt wyjmuje się i waży. Ubytek masy wynosi 26%. Otrzymany PSI charakteryzuje się średnią masą cząsteczkową około 10 000, zawartością wolnego kwasu asparaginowego 1,2% i liczbą zmydlenia L_{zm} wynoszącą 560 mg KOH/g.

Następnie do reaktora o pojemności 2 dm³ wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 200 g otrzymanego PSI i 300 g wody. Mieszając zawiesinę, stopniowo wprowadza się do niej 222 g wodnego roztworu KOH o L_{alk} wynoszącej 504 mg KOH/g (współczynnik korekcyjny n wynosi 1, a W_{hyd} 1,11 g/gPSI). Całość podgrzewa się do temperatury 85°C i miesza przez 8 godzin. Po wyznaczonym czasie syntezy produkt ma odczyn pH 10,2. Otrzymany produkt ulega rozkładowi z wydzieleniem amoniaku i kontynuowanie próby nie ma sensu.

Test uwalniania

Z przygotowanej według przykładu 1 soli miedziowej poli(kwasu asparaginowego) przeprowadza się test uwalniania mikroskładnika – miedzi.

Metoda stosowana w ocenie uwalniania mikroskładników nawozowych (metali) według normy PN-EN 13266:2003 opiera się na ekstrakowaniu 5 g próbki w 250 g wody. Oznacza się stężenie uwalnianego Cu w funkcji czasu, kolejno po 24 h, następnie po 7 i 21 dniach.

Wyniki testu przedstawia tabela:

Czas	Wyjściowa zawartość Cu w 5g próbki [mg]	Udział procentowy uwolnionego Cu [%]
24 h	6000	4,5
7 dni		5,5
14 dni		5,7

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginowego) **znamienny tym**, że:
 - pod ciśnieniem atmosferycznym przez 4–5 godzin, w atmosferze gazu inertnego prowadzi się polikondensację termiczną kwasu asparaginowego do otrzymania PSI, przy czym kwas asparaginowy wprowadza się do przestrzeni nagrzanej do temperaturze 250–260°C,
 - otrzymany PSI poddaje się hydrolizie, przy niedomiarze hydrolizującego czynnika alkalicznego w stosunku do ilości grup karboksylowych, stosując wyliczony empirycznie wzór:

$$W_{hyd} = (L_{zm}/L_{alk}) \cdot n \quad [\text{g/gPSI}]$$

gdzie:

W_{hyd} – ilość czynnika hydrolizującego potrzebnego do neutralizacji 1 g PSI,

L_{zm} – liczba zmydlenia oznaczona dla PSI definiowana jako ilość mg KOH potrzebna do pełnego przereagowania 1 g PSI,

L_{alk} – liczba alkaliczna czynnika hydrolizującego definiowana jako ilość mg KOH na 1 g czynnika hydrolizującego,

n – wyznaczony empirycznie współczynnik korekcyjny o wartości od 0,7 do 0,98

tak, aby uzyskać roztwór wodny soli poli(kwasu asparaginowego) o stężeniu minimum 40% wagowych o odczynie pH = 6–7,

- otrzymany roztwór soli poli(kwasu asparaginowego) doprowadza się do pH = 7–8, po czym wprowadza się Cu II w postaci roztworu wodnego nieorganicznej soli w ilości 0,10–0,25 g Cu w przeliczeniu na 1 g suchej masy soli alkalicznej poli(kwasu asparaginowego), całość miesza się w temperaturze pokojowej do wytrącenia się nierozpuszczalnej soli Cu II poli(kwasu asparaginowego).
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że polikondensację termiczną kwasu asparaginowego prowadzi się w obrotowym piecu rurowym.
 3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako hydrolizujący czynnik alkaliczny stosuje się KOH, NaOH, lub NH_4OH .
 4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że sól Cu II stosuje się w postaci azotanu, jako roztwór wodny o stężeniu 10–50%.
 5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wytrąconą sól Cu II poli(kwasu asparaginowego) oddziela się od klarownego roztworu przez dekantację lub filtrację.
 6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wytrąconą sól Cu II przemywa się wodą i suszy w temperaturze 80–110°C.
 7. Sposób wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginowego) **znamienny tym**, że:
 - pod ciśnieniem atmosferycznym przez 4–5 godzin, w atmosferze gazu inertywnego prowadzi się polikondensację termiczną kwasu asparaginowego do otrzymania PSI, przy czym kwas asparaginowy wprowadza się do przestrzeni nagrzanej do temperaturze 250–260°C,
 - otrzymany PSI poddaje się hydrolizie, przy niedomiarze hydrolizującego czynnika alkalicznego w stosunku do ilości grup karboksylowych, stosując wyliczony empirycznie wzór:

$$W_{hyd} = (L_{zm}/L_{alk}) \cdot n \quad [g/gPSI]$$
 gdzie:
 - W_{hyd} – ilość czynnika hydrolizującego potrzebnego do neutralizacji 1 g PSI,
 - L_{zm} – liczba zmydlenia oznaczona dla PSI definiowana jako ilość mg KOH potrzebna do pełnego przereagowania 1 g PSI,
 - L_{alk} – liczba alkaliczna czynnika hydrolizującego definiowana jako ilość mg KOH na 1 g czynnika hydrolizującego,
 - n – wyznaczony empirycznie współczynnik korekcyjny o wartości od 0,7 do 0,98
 tak, aby uzyskać roztwór wodny soli poli(kwasu asparaginowego) o stężeniu minimum 40% wagowych o odczynie pH = 6–7,
 - następnie do otrzymanej soli poli(kwasu asparaginowego) o pH = 6–7 wprowadza się Cu II w postaci roztworu wodnego nieorganicznej soli, w ilości 0,01–0,05 g Cu w przeliczeniu na 1 g suchej masy soli alkalicznej poli(kwasu asparaginowego).
 8. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że polikondensację termiczną kwasu asparaginowego prowadzi się w obrotowym piecu rurowym.
 9. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że jako hydrolizujący czynnik alkaliczny stosuje się KOH, NaOH, lub NH_4OH .
 10. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że sól Cu II stosuje się w postaci azotanu jako roztwór wodny o stężeniu 10–50%.
 11. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że produkt stosuje się jako roztwór wodny.
 12. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że produkt stosuje się jako substancja stała po wysuszeniu w temperaturze 80–110°C.