

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 242478 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435383**

(22) Data zgłoszenia: **2020.09.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.03.28 BUP 13/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.02.27 WUP 09/2023**

(51) MKP:

C05D 9/02 (2006.01)

A01N 55/02 (2006.01)

(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:

Joanna Marek, Rybnik, PL

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania biodegradowalnych mikroelementowych komponentów nawozowych
oraz biodegradowalne, mikroelementowe komponenty nawozowe**

PL 242478 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania biodegradowalnych mikroelementowych komponentów nawozowych oraz biodegradowalne, mikroelementowe komponenty nawozowe.

Dużą grupą nawozów są tak zwane nawozy chelatowe, które charakteryzują się bardzo dużą dostępnością pierwiastków poprzez łatwe przenikanie przez błony komórkowe roślin. Forma chelatu zapewnia doskonałą mieszalność i rozpuszczalność w wodzie, a także stabilność w szerokim zakresie pH.

Ze stanu techniki znane są nawozy chelatowane. Dokument patentowy CN105367137(B) ujawnia nawóz chelatowany z wieloma mikroelementami, zawierający sole p-hydroksyfenyloglicyny oraz sposób jego otrzymywania. Koszt otrzymywania nowego rodzaju chelatowanego nawozu jest relatywnie niski, mikroelementy chelatowanego nawozu mogą być degradowane przez mikroorganizmy w glebie.

Kondensacja Maillarda jest znana ze stanu techniki jako reakcja pomiędzy aminokwasami a cukrami redukującymi. Produkty kondensacji Maillarda i przegrupowania Amadori i Heynsa tworzą się naturalnie w procesach termicznej obróbki żywności ze składników w niej zawartych, tj. aminokwasów, w tym aminokwasów białkowych, peptydów oraz cukrów redukujących prostych i złożonych.

Produkty przegrupowania Amadori i przegrupowania Heynsa są znane ze zgłoszonego wynalazku EP1252825A1 jako dodatki smakowe do żywności naśladujące smak urnami na podobieństwo glutaminianu monosodowego lub smak gotowanych, pieczonych produktów, a także smak pieczywa.

W związku z rosnącym zapotrzebowaniem na komponenty nawozowe uzyskane w formie chelatów pojawiła się konieczność uzyskania tego typu komponentów, które oprócz szybkiego wnikania mikroelementów w strukturę rośliny byłyby w pełni biodegradowalne.

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

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów nawozowych charakteryzujący się tym, że w pierwszym etapie przeprowadza się reakcję kondensacji Maillarda i przegrupowania Amadori i Heynsa – pod ciśnieniem atmosferycznym ogrzewa się aminy pierwszorzędowe lub aminy drugorzędowe w postaci aminokwasów, w szczególności aminokwasów białkowych endogennych lub egzogennych lub ich mimetyków z cukrami redukującymi prostymi w postaci glukozy i/lub fruktozy i/lub galaktozy lub z cukrami redukującymi złożonymi w postaci maltozy i/lub laktozy, w środowisku mocnej zasady i w temperaturze co najmniej 60°C, a produkty reakcji w postaci roztworu wodnego lub roztworu alkoholowo-wodnego lub w postaci wydzielonego osadu, w drugim etapie, poddaje się reakcji z solami metali o znaczeniu biologicznym wybranymi spośród siarczanów lub chlorków Cu, Fe, Mn, Zn lub soli Mo, przy czym reakcja przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym w środowisku wodnym lub alkoholowo-wodnym.

Stosuje się ilość amin pierwszorzędowych lub amin drugorzędowych w stosunku do ilości cukrów redukujących, w stosunku stechiometrycznym.

Stosuje się pierwszorzędową aminę lub drugorzędową aminę w postaci glicyny lub alaniny lub kwasu asparaginowego lub kwasu glutaminowego.

Istotą wynalazku są również biodegradowalne, mikroelementowe komponenty nawozowe w postaci chelatów charakteryzujące się tym, że organicznym ligandem są produkty reakcji kondensacji Maillarda i przegrupowania Amadori – Heynsa w postaci produktów kondensacji kwasu asparaginowego i glukozy, natomiast jonem centralnym są metale o znaczeniu biologicznym wybrane spośród: Cu, Zn, Mn, Fe, Mo.

Produkty kondensacji Maillarda i przegrupowania Amadori – Heynsa nie zostały dotąd w stanie techniki opisane jako ligandy, chelatory czy inne czynniki umożliwiające kompleksowanie jonów metali w celu ich wprowadzenia do gleby lub zasilenia roślin składnikami mikroelementowymi.

Produkty kondensacji Maillarda i przegrupowania Amadori i Heynsa powstają w wyniku termicznej reakcji związków z pierwszorzędową i drugorzędową grupą aminową przede wszystkim aminokwasów białkowych takich jak glicyna, alanina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy oraz cukrów redukujących prostych jak np.: glukoza, fruktoza, galaktoza i redukujących cukrów złożonych jak np.: maltoza, laktoza i innych.

Nieoczekiwanie okazało się, że związki będące produktem kondensacji Maillarda i przegrupowania Amadori i Heynsa mogą w sposób bezpieczny wiązać mikroelementy, czyli jony wybranych metali o istotnym znaczeniu dla roślin i innych organizmów żywych. Produkt ten tworzy chelaty z jonami metali

o znaczeniu biologicznym, które są biodostępne dla roślin a w warunkach glebowych ulegają całkowitej biodegradacji.

Otrzymane komponenty nawozowe sposobem według wynalazku są w pełni biodegradowalne i ulegają biodegradacji w warunkach glebowych w czasie nie dłuższym niż 100–200 h. Zidentyfikowano główne produkty biodegradacji czyli produkty hydrolizy. Tworzą się wtedy całkowicie naturalne, w pełni biodegradowalne produkty następcze mające również potencjał chelatacyjny.

Przykład 1

Przykład pierwszego etapu sposobu otrzymywania komponentów nawozowych na drodze reakcji kondensacji Maillarda i przegrupowania Amadori i Heynsa jest następujący:

Do 30 litrowego, termostatowanego reaktora wprowadza się 7 litrów metanolu i 576 g kwasu asparaginowego (1,0 równoważnika), mieszaninę ogrzewa się do 40°C. Następnie wprowadza się 524 g wodorotlenku potasu (2,2 równoważnika) i ogrzewa się w temperaturze co najmniej 60°C, po czym dodaje się 780 g (1,0 równoważnika) glukozy i dodaje się kolejne 13 litrów metanolu i utrzymuje się w stanie wrzenia przez co najmniej 1 h. W tym czasie wypada biały osad produktu, który sączy się i suszy za pomocą liofilizacji.

Powstały produkt kondensacji Maillarda i przegrupowania Amadori i Heynsa jest zdolny do związania jonów metali o znaczeniu biologicznym, poprzez utworzenie chelatów, które są biodostępne dla roślin, a w warunkach glebowych ulegają one biodegradacji.

Sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów nawozowych i komponenty nawozowe według wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach.

Przykład 2

Do reaktora wprowadza się 7 litrów metanolu i dodaje 576 g kwasu asparaginowego (1,0 równoważnika). Mieszaninę ogrzewa się do 40°C. Następnie wprowadza 524 g wodorotlenku potasu (2,2 równoważnika) i podwyższa temperaturę do co najmniej 60°C, po czym dodaje się 780 g glukozy (1,0 równoważnika) i kolejne 10 litrów metanolu. Reakcję prowadzi się pod refluksiem przez godzinę, w wyniku czego wypada biały osad liganda. Dolewa się nie mniej niż 5 litrów destylowanej wody, po czym wprowadza się 864 g siarczanu(VI) cynku (II) i miesza się przez co najmniej godzinę w temperaturze 60°C. Po ochłodzeniu uzupełnia się co najmniej 2 litrami wody, odparowuje metanol i w ten sposób otrzymuje się koncentrat chelatu cynku – którego ligandem jest produkt kondensacji kwasu asparaginowego i glukozy, a jonem centralnym jon Zn^{2+} .

Przykład 3

Do reaktora wprowadza się 12 litrów metanolu i dodaje 576 g kwasu asparaginowego (1,0 równoważnika). Mieszaninę ogrzewa się do 40°C.

Następnie wprowadza 524 g wodorotlenku potasu (2,2 równoważnika) i podwyższa temperaturę do co najmniej 60°C, po czym dodaje się 780 g glukozy (1,0 równoważnika) i kolejne 5 litrów metanolu. Reakcję prowadzi się pod refluksiem przez co najmniej godzinę, w wyniku czego wypada biały osad liganda. Dolewa się nie mniej niż 5 litrów destylowanej wody, po czym wprowadza się 582 g dwuwodnego kwasu molibdenowego (VI) i ogrzewa się przez co najmniej godzinę w temperaturze 60°C. Po ochłodzeniu odparowuje się metanol i w ten sposób otrzymuje się koncentrat chelatu molibdenu, którego ligandem jest produkt kondensacji kwasu asparaginowego i glukozy, a jonem centralnym jon Mo^{6+} .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania biodegradowalnych, mikroelementowych komponentów nawozowych, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie przeprowadza się reakcję kondensacji Maillarda i przegrupowania Amadori i Heynsa – pod ciśnieniem atmosferycznym ogrzewa się aminy pierwszorzędowe lub aminy drugorzędowe w postaci aminokwasów, w szczególności aminokwasów białkowych endogennych lub egzogennych lub ich mimetyków z cukrami redukującymi prostymi w postaci glukozy i/lub fruktozy i/lub galaktozy lub cukrami redukującymi złożonymi w postaci maltozy i/lub laktozy, w środowisku mocnej zasady i w temperaturze co najmniej 60°C, a produkty reakcji w postaci roztworu wodnego lub roztworu alkoholowo-wodnego lub w postaci wydzielonego osadu, w drugim etapie, poddaje się reakcji z solami metali o znaczeniu biologicznym wybranymi spośród siarczanów lub chlorków Cu, Fe, Mn, Zn lub soli Mo, przy czym reakcja przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym w środowisku wodnym lub alkoholowo-wodnym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ilość amin pierwszorzędowych lub amin drugorzędowych w stosunku do ilości cukrów redukujących, w stosunku stechiometrycznym.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się pierwszorzędową aminę lub drugorzędową aminę w postaci glicyny lub alaniny lub kwasu asparaginowego lub kwasu glutaminowego.
4. Biodegradowalne, mikroelementowe komponenty nawozowe w postaci chelatów, **znamienne tym**, że organicznym ligandem są produkty reakcji kondensacji Maillarda i przegrupowania Amadori – Heynsa w postaci produktów kondensacji kwasu asparaginowego i glukozy, natomiast jonem centralnym są metale o znaczeniu biologicznym wybrane spośród: Cu, Zn, Mn, Fe, Mo.