

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243484 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **431908**

(22) Data zgłoszenia: **2019.11.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.05.31 BUP 11/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.04 WUP 36/2023**

(51) MKP:

C08G 69/04 (2006.01)

C08G 69/08 (2006.01)

C08G 69/10 (2006.01)

(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
KRYSTYNA ZWIERSZ, 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 KOZIÓŁ, Kędzierzyn-Koźle, PL
EWA PANKALLA, Głogówek, PL
TOMASZ KRAWCZYŃSKI, Sosnowiec, PL
PIOTR RUSEK, Stary Pożóg, PL
SEBASTIAN SCHAB, Goraj, PL
KRZYSZTOF BOROWIK, Lublin, PL**

(74) Pełnomocnik:

Anna Wojtala, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Sposoby wytwarzania pochodnych poli(kwasu asparaginowego)

PL 243484 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są sposoby 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 wodorosiarczanu 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 dwuamonowej 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, DE 4310503 opisuje możliwość otrzymywania poliimidu kwasu bursztynowego, poli(kwasu asparaginowego) lub jego soli w wyniku reakcji 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 US 5319145 opisuje proces otrzymywania poliimidu kwasu bursztynowego z kwasu L-asparaginowego w temperaturze 120°C do 300°C przez 1 do 10 godzin z zastosowaniem obrotowej suszarki półkowej.

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

Okazało się, że możliwe jest otrzymywanie soli Zn 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 wodny roztwór azotanu Zn II i wytrącając nierozpuszczalną sól cynkową 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 temperatury 250–260°C,
- otrzymany PSI poddaje się hydrolizie, przy niedomiarze hydrolizującego czynnika alkalicznego w stosunku do ilości grup karboksylowych, stosując ustalony empirycznie wzór:

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

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 Zn II w postaci wodnego roztworu azotanu w ilości 0,10–0,20 g Zn w przeliczeniu na 1 g suchej masy soli alkalicznej poli(kwasu asparaginowego), całość miesza się w temperaturze pokojowej do wytrącenia się nierozpuszczalnej soli Zn 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 roztwór wodny azotanu Zn II stosuje się w stężeniu 10–50%.

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

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

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

Okazało się, że możliwe jest otrzymywanie kompleksów Zn 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 azotanu Zn II i miesza 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 temperatury 250–260°C,
- otrzymany PSI poddaje się hydrolizie, przy niedomiarze hydrolizującego czynnika alkalicznego w stosunku do ilości grup karboksylowych, stosując ustalony empirycznie wzór:

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

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 Zn II w postaci wodnego roztworu azotanu, w ilości 0,01–0,08 g Zn 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 NH₄OH.

Korzystne jest, jeżeli wodny roztwór azotanu Zn II stosuje się w 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 czterech 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/g PSI). 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 58 g tak przygotowanego roztworu soli alkalicznej poli(kwasu asparaginowego) i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 42 g roztworu azotanu cynku o zawartości Zn wynoszącej 10,9%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Wytrąconą sól cynkową poli(kwasu asparaginowego) oddziela się od klarownego roztworu przez filtrację. Następnie osad przemywa się wodą i suszy w temperaturze 90°C.

Otrzymana sól cynkowa 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/g PSI). 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 80 g tak przygotowanego roztworu i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 57,3 g roztworu azotanu cynku o zawartości Zn wynoszącej 10,9%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Wytrąconą sól cynkową poli(kwasu asparaginowego) oddziela się od klarownego roztworu przez filtrację. Następnie osad przemywa się wodą i suszy w temperaturze 105°C.

Otrzymana sól cynkowa 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 $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ o L_{alk} wynoszącej 894 mg KOH/g (współczynnik korekcyjny n wynosi 0,98, a W_{hyd} 0,535 g/g PSI). 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 $\text{pH}=6,2$. Za pomocą roztworu KOH o stężeniu 50% jednorodny klarowny produkt doprowadza się do $\text{pH}=7,9$. Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 60 g tak przygotowanego roztworu i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 37 g roztworu azotanu cynku o zawartości Zn wynoszącej 10,9%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Wytrąconą sól cynkową poli(kwasu asparaginowego) oddziela się od klarownego roztworu przez filtrację. Następnie osad przemywa się wodą i suszy w temperaturze 100°C.

Otrzymana sól cynkowa 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 czterech 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/g PSI). 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 $\text{pH}=6,7$. Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 83 g tak przygotowanego roztworu i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 17,1 g roztworu azotanu cynku o zawartości Zn wynoszącej 10,9%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej i tworzy się klarowny roztwór kompleksu cynkowego poli(kwasu asparaginowego), który może być stosowany jako dodatek do nawozów płynnych. Natomiast po wysuszeniu w temperaturze 95°C otrzymany kompleks cynkowy 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/g PSI). 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 $\text{pH}=6,5$. Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadza się 100 g tak przygotowanego roztworu i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 26,9 g roztworu azotanu cynku o zawartości Zn wynoszącej 10,9%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej i tworzy się klarowny roztwór kompleksu cynkowego poli(kwasu asparaginowego), który może być stosowany jako dodatek do nawozów płynnych. Natomiast po wysuszeniu w temperaturze 110°C otrzymany kompleks cynkowy 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 NH₃ x H₂O o L_{alk} wynoszącej 894 mg KOH/g (współczynnik korekcyjny n wynosi 0,98, a W_{hyd} 0,535 g/g PSI). 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 50 g tak przygotowanego roztworu i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 8,8 g roztworu azotanu cynku o zawartości Zn wynoszącej 10,9%, w przeliczeniu na czysty metal. Całość miesza się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej i tworzy się klarowny roztwór kompleksu cynkowego poli(kwasu asparaginowego), który może być stosowany jako dodatek do nawozów płynnych. Natomiast po wysuszeniu w temperaturze 90°C otrzymany kompleks cynkowy 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 poliiimid 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/g PSI). 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 10000, 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/g PSI). 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 cynkowej poli(kwasu asparaginowego) przeprowadza się test uwalniania mikroskładnika – cynku.

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

Wyniki testu przedstawia tabela:

Czas	Wyjściowa zawartość Zn w 5g próbki [mg]	Udział procentowy uwolnionego Zn [%]
24 h	7000	3,9
7 dni		4,1
14 dni		4,3

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 nagrzananej do temperatury 250–260°C,
 - otrzymany PSI poddaje się hydrolizie, przy niedomiarze hydrolizującego czynnika alkalicznego w stosunku do ilości grup karboksylowych, stosując ustalony empirycznie wzór:

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

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 wodny roztwór Zn II w postaci wodnego roztworu azotanu w ilości 0,10–0,20 g Zn w przeliczeniu na 1 g suchej masy soli alkalicznej poli(kwasu asparaginowego), całość miesza się w temperaturze pokojowej do wytrącenia się nierozpuszczalnej soli Zn 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 wodny roztwór azotanu Zn II stosuje się w stężeniu 10–50%.
 5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wytrąconą sól Zn II poli(kwasu asparaginowego) oddziela się od klarownego roztworu przez dekantację lub filtrację.
 6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wytrąconą sól Zn 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 inertnego prowadzi się polikondensację termiczną kwasu asparaginowego do otrzymania PSI, przy czym kwas asparaginowy wprowadza się do przestrzeni nagrzananej do temperatury 250–260°C,
 - otrzymany PSI poddaje się hydrolizie, przy niedomiarze hydrolizującego czynnika alkalicznego w stosunku do ilości grup karboksylowych, stosując ustalony empirycznie wzór:

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

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 Zn II w postaci wodnego roztworu azotanu, w ilości 0,01–0,08 g Zn w przeliczeniu na 1 g suchej masy soli alkalicznej poli(kwasu asparaginowego).

8. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że polikondensację termiczną kwasu asparagowego prowadzi się w obrotowym piecu rurowym.
9. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że jako hydrolizujący czynnik alkaliczny stosuje się KOH, NaOH, lub NH₄OH.
10. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że wodny roztwór azotanu Zn II stosuje się w 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.