

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 247058 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436337**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.20 BUP 25/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.05.05 WUP 18/2025**

(51) MKP:

**C07C 227/14** (2006.01)

**C07C 227/00** (2006.01)

**C07C 229/24** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**RYSZARD GRZESIK, Rachowice, PL  
BARBARA SZUMILAS, Kędzierzyn-Koźle, PL  
MARIUSZ SZCZEPAŃSKI, Jaroszowiec, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Marek, Rybnik, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania kwasu iminodibursztynowego oraz sposób otrzymywania chelatów  
kwasu iminodibursztynowego**

**PL 247058 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu iminodibursztynowego oraz sposób otrzymywania chelatów kwasu iminodibursztynowego mających zastosowanie zwłaszcza jako dodatek do nawozów sztucznych.

Ze stanu techniki znana jest z europejskiego zgłoszenia EP0513948A2 kompozycja do czyszczenia twardych powierzchni zawierająca środek chelatujący i rozpuszczalnik organiczny o temperaturze wrzenia około 90°C. Środek chelatujący jest wybrany spośród związku kwasu alkiloiminooctowego lub związku o wzorze  $\text{CH}_2\text{X-CHYmR}$ , w którym m oznacza  $\text{NR}'$  lub siarkę; X oznacza  $\text{SO}_3\text{H}$  lub  $\text{COOH}$ ; Y oznacza wodór,  $\text{SO}_3\text{H}$  lub  $\text{COOH}$ ; R i  $\text{R}'$  niezależnie oznaczają atom wodoru,  $-\text{CH}(\text{Z})\text{CH}_2(\text{Z}')$ ,  $-\text{CH}(\text{Z})\text{CH}(\text{Z}')(\text{Z}'')$  lub  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ; a Z,  $\text{Z}'$  i  $\text{Z}''$  oznaczają niezależnie wodór, OH,  $\text{SO}_3\text{H}$  lub  $\text{COOH}$ ; lub ich sól sodową, potasową lub amonową.

Amerykański opis wynalazku US6107518A ujawnia sposób otrzymywania soli metali alkalicznych kwasu iminodibursztynowego przez reakcję kwasu maleinowego i amoniaku w środowisku wodnym w obecności wodorotlenków metali alkalicznych i ich obróbkę.

Natomiast chińskie zgłoszenie wynalazku CN1356308(A) ujawnia sposób otrzymywania środka chelatującego – iminodibursztynianu, który obejmuje proporcjonalne zmieszanie bezwodnika kwasu maleinowego, wodorotlenku metalu alkalicznego i/lub wody w celu otrzymania kwasu maleinowego i soli metalu alkalicznego, regulację wartości pH, a następnie reakcję w temperaturze 100–150°C i 1–5 MPa w celu otrzymania iminodibursztynianu, destylacja w celu usunięcia nieprzereagowanego amoniaku i dodanie wodorotlenku metalu alkalicznego i wody w celu uzyskania roztworu iminodibursztynianu. Zaletami sposobu według wynalazku są kontrolowana wydajność, wysoka wydajność produktu, wysoka konwersja bezwodnika kwasu maleinowego (97% lub więcej) i trwała stabilność.

W amerykańskim opisie patentowym US7183429B2 przedstawiono sposób otrzymywania soli amoniowych kwasu iminodibursztynowego z metalami amoniowymi, charakteryzujący się tym, że w pierwszym etapie bezwodnik maleinowy (MA), wodorotlenek metalu alkalicznego i wodę miesza się w stosunku molowym 2 : 0–3 : 5–30, a następnie dozuje się amoniak w stosunku MA: amoniak 2 : 1,5–8, w celu uzyskania soli amonowych kwasu iminodibursztynowego, które w drugim etapie poddawane są reakcji z tlenkami metali, wodorotlenkami metali (i) lub solami innych metali lub ich mieszaniny dające sole metali amonowych kwasu iminodibursztynowego o wzorze  $\text{IDA}(\text{NH}_4)_x(\text{Na})_y(\text{K})_z(\text{Me})_m(\text{NH}_3)_n$ , w którym IDA oznacza resztę kwasu iminodibursztynowego,  $x = 0, 1–3, 9$ ,  $y = 0–3$ ,  $z = 0–3$ ,  $m = 0, 1–2$ ,  $n = 0–6$ , a Me reprezentuje metale z II, III i IV grupy głównej oraz z podgrup od I do VIII, a także metale szeregu lantanowców układu okresowego, które mogą wystąpić na stopniach utlenienia 1, 2, 3 lub 4, samych związków i ich związków pośrednich oraz zastosowania.

W chińskim opisie patentowym CN104447370B ujawniono sposób otrzymywania środka chelatującego iminodibursztynianu. Surowce reakcyjne to: surowiec A, surowiec B, wodorotlenek metalu alkalicznego i woda, a zakres wartości pH układu reakcyjnego wynosi 6 ~ 12; Sposób obejmuje następujące etapy: przereagowanie w temperaturze 65°C pod normalnym ciśnieniem, aż do zagotowania surowców do temperatury wrzenia; a po zakończeniu reakcji otrzymanie mieszanego roztworu zawierającego chelator iminodibursztynianowy, w którym surowiec A jest związkiem rodnikowym dikwasu butenu wytworzonym przez hydrolizę alkaliczną, a surowiec B jest związkiem rodnika asparaginianowego wytworzonym przez hydrolizę alkaliczną.

Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na biodegradowalne dodatki do nawozów będące dodatkami chelatowymi cechującymi się dobrym przyswajaniem przez rośliny dostarczanych mikroelementów pojawiła się konieczność zastąpienia niebiodegradowalnego czynnika EDTA czynnikiem biodegradowalnym, których reprezentantem jest czynnik IDHA (kwas iminodibursztynowy) oraz jego sól sodowa określana również jako IDS.

Celem wynalazku było dostarczenie sposobu otrzymywania kwasu iminodibursztynowego oraz IDS i jego chelatów, których negatywny wpływ na środowisko naturalne byłby ograniczony w porównaniu do sposobów otrzymywania znanych z aktualnego stanu techniki.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu iminodibursztynowego, stosowanego zwłaszcza jako dodatek do nawozów sztucznych, metodą katalityczną charakteryzuje się tym, że polega na przeprowadzeniu reakcji kondensacji dwóch cząsteczek kwasu asparaginowego z dodatkiem NaOH w stosunku masowym 1 : (0,3÷1,0) w środowisku wodnym na katalizatorze proszkowym  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  zawierającym 10% Ag w ilości 0,002÷0,01% masowych wsadowego kwasu asparaginowego z dodatkiem

promotora w postaci węglanu cezu w ilości 0,01÷0,08% masowych wsadowego kwasu asparaginowego, przy czym kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 3÷7-krotności masowej wsadu kwasu asparaginowego, przy czym reakcję kondensacji przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C a otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji, przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do pH 4 w temperaturze pokojowej, następnie mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem (około 300–400 mbar) i w temperaturze pokojowej a przesącz zagęszcza się pod próżnią o zakresie 2–20 mbar.

Korzystnie katalizator przemylany jest rozcieńczonym roztworem NaOH (1 M) w temperaturze pokojowej.

Korzystnie gdy czas prowadzenia reakcji kondensacji jest dłuższy niż 48 godzin. Korzystnie katalizator jest w ilości 5 g na 1000 g kwasu asparaginowego.

Istotą wynalazku jest również sposób otrzymywania chelatów kwasu iminodibursztynowego charakteryzujący się tym, że w pierwszym etapie przeprowadza się reakcję kondensacji dwóch cząsteczek kwasu asparaginowego z dodatkiem NaOH w stosunku masowym 1 : (0,3÷1,0) w środowisku wodnym na katalizatorze proszkowym Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierającym 10% Ag w ilości 0,002÷0,01% masowych wsadowego kwasu asparaginowego, z dodatkiem promotora w postaci węglanu cezu w ilości 0,01÷0,08% masowych wsadowego kwasu asparaginowego, przy czym kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 3÷7-krotności masowej wsadu kwasu asparaginowego, przy czym reakcję kondensacji przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C a otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji, przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do pH 4 w temperaturze pokojowej, następnie mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem (około 300–400 mbar) i w temperaturze pokojowej a przesącz zagęszcza się pod próżnią o zakresie 2–20 mbar, a w drugim etapie kwas iminodibursztynowy uzyskany w pierwszym etapie poddaje się reakcji z czynnikami chelatującymi w postaci azotanów, siarczanów lub chlorkami metali przejściowych wybranych spośród: miedzi, manganu, cynku, żelaza lub molibdenianem sodu w ilości stosunku stechiometrycznym 1 mol IDHA (249 g/mol) do 1 mola czynnika chelatującego przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest NaOH a reakcja chelatacji trwa 1–3 godzin i przeprowadzana jest w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się.

Korzystnie katalizator reakcji kondensacji przemylany jest rozcieńczonym roztworem NaOH (1 M) w temperaturze pokojowej.

Korzystnie gdy czas prowadzenia reakcji kondensacji jest dłuższy niż 48 godzin.

Korzystnie katalizator jest w ilości 5 g na 1000 g kwasu asparaginowego.

Korzystnie czynnikiem chelatującym jest jedna z poniższych substancji: chlorek cynku, chlorek żelaza (III), chlorek molibdenu, chlorek miedzi (II), azotan miedzi (II), azotan żelaza (II), azotan manganu, azotan cynku, siarczan miedzi (II), siarczan cynku, siarczan manganu, siarczan żelaza (II), molibdenian sodu.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest otrzymywanie liganda kwasu iminodibursztynowego z kwasu asparaginowego oraz NaOH metodą katalityczną.

Nieoczekiwanie okazało się, że jednym z produktów reakcji kondensacji kwasu iminodibursztynowego może być aminokwas w postaci kwasu asparaginowego, natomiast katalizator zastosowany w reakcji kondensacji może być użyty wielokrotnie. Dzięki temu ograniczony został negatywny wpływ reakcji otrzymywania kwasu iminodibursztynowego i jego chelatów na środowisko i równocześnie ilość użytych reagentów.

Sposób według wynalazku został przedstawiony w korzystnych przykładach.

#### Przykład 1

Reakcję kondensacji kwasu asparaginowego w ilości 1 kg przy obecności NaOH w ilości 601 g prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w ilości 5 g zawierającym 10% Ag przy dodatku promotora – węglanu cezu w ilości 24,5 g. Kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 5 l.

Otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut. W celu oczyszczenia – katalizator przemylany jest rozcieńczonym roztworem NaOH (1 M) w ilości ok. 40 g, w temperaturze pokojowej.

Przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do uzyskania pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300–400 mbar i w temperaturze pokojowej. Przesącz zagęszcza się pod próżnią przez 24 godziny (2–20 mbar) w temperaturze pokojowej. Uzyskuje się sól liganda kwasu iminodibursztynowego, którą poddaje się reakcji chelatacji.

#### Przykład 2

Reakcję kondensacji kwasu asparaginowego w ilości 100 g przy obecności NaOH w ilości 60 g prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 0,5 g zawierającym 10% Ag przy dodatku promotora – węglanu cezu w ilości 2,45 g. Kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 500 ml.

Otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut. W celu oczyszczenia – katalizator przemywa się rozcieńczonym roztworem NaOH (1 M), w temperaturze pokojowej.

Przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do uzyskania pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300–400 mbar i w temperaturze pokojowej. Przesącz zagęszcza się pod próżnią przez 24 godziny (2–20 mbar) w temperaturze pokojowej.

Uzyskany produkt poddaje się reakcji z czynnikiem chelatującym – azotanem miedzi(II) (w postaci hydratu) w stosunku stechiometrycznym 1 : 1 (249 g IDHA do 242 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ) przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest wodnym roztworem NaOH a reakcja chelatacji trwa 1 godzinę w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się. Powstały osad stanowi produkt – chelat miedziowy IDHA.

#### Przykład 3

Reakcję kondensacji kwasu asparaginowego w ilości 10 g przy obecności NaOH w ilości 6 g prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 0,05 g zawierającym 10% Ag przy dodatku promotora – węglanu cezu w ilości 0,25 g. Kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 50 ml.

Otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut. W celu oczyszczenia – katalizator przemywa się rozcieńczonym roztworem NaOH (1 M), w temperaturze pokojowej.

Przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do uzyskania pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300–400 mbar i w temperaturze pokojowej. Przesącz zagęszcza się pod próżnią przez 24 godziny (2–20 mbar) w temperaturze pokojowej.

Uzyskany produkt poddaje się reakcji z czynnikiem chelatującym w postaci chlorku żelaza (III) w stosunku stechiometrycznym 1 : 1 (249 g IDHA do 270 g  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest wodnym roztworem NaOH a reakcja chelatacji trwa 1–2 godziny w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się. Powstały osad stanowi produkt – chelat żelazowy IDHA.

#### Przykład 4

Reakcję kondensacji kwasu asparaginowego w ilości 500 g przy obecności NaOH w ilości 300 g prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C na katalizatorze proszkowym  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 2,5 g zawierającym 10% Ag przy dodatku promotora – węglanu cezu w ilości 12,25 g. Kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 2500 ml.

Otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji przez co najmniej 30 minut. W celu oczyszczenia – katalizator przemywa się rozcieńczonym roztworem NaOH (1 M), w temperaturze pokojowej.

Przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do uzyskania pH 4, przy czym reakcja strącania nieprzereagowanego substratu trwa 12 godzin, otrzymaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie 300–400 mbar i w temperaturze pokojowej. Przesącz zagęszcza się pod próżnią przez 24 godziny (2–20 mbar) w temperaturze pokojowej.

Uzyskany produkt poddaje się reakcji z czynnikiem chelatującym w chlorku molibdenu w stosunku stechiometrycznym 1 : 1 (249 g IDHA do 270 g  $\text{MoCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest wodnym roztworem NaOH a reakcja chelatacji trwa 2–3 godziny w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się. Powstały osad stanowi produkt – chelat molibdenowy IDHA.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu iminodibursztynowego, stosowanego zwłaszcza jako dodatek do nawozów sztucznych, metodą katalityczną **znamienny tym**, że polega na przeprowadzeniu reakcji kondensacji dwóch cząsteczek kwasu asparaginowego z dodatkiem NaOH w stosunku masowym 1 : (0,3÷1,0) w środowisku wodnym na katalizatorze proszkowym  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  zawierającym 10% Ag w ilości 0,002÷0,01% masowych wsadowego kwasu asparaginowego, z dodatkiem promotora w postaci węglanu cezu w ilości 0,01÷0,08% masowych wsadowego kwasu asparaginowego, przy czym kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 3÷7-krotności masowej wsadu kwasu asparaginowego, przy czym reakcję kondensacji przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C a otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji, przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do pH 4 w temperaturze pokojowej, następnie mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem (około 300–400 mbar) i w temperaturze pokojowej a przesącz zagęszcza się pod próżnią o zakresie 2–20 mbar.
2. Sposób otrzymywania kwasu iminodibursztynowego według zastrz. 1 **znamienny tym**, że czas prowadzenia reakcji jest dłuższy niż 48 godzin.
3. Sposób otrzymywania kwasu iminodibursztynowego według zastrz. 1 **znamienny tym**, że katalizator jest w ilości 5 g na 1000 g kwasu asparaginowego.
4. Sposób otrzymywania chelatów kwasu iminodibursztynowego **znamienny tym**, że w pierwszym etapie przeprowadza się reakcję kondensacji dwóch cząsteczek kwasu asparaginowego z dodatkiem NaOH w stosunku masowym 1 : (0,3÷1,0) w środowisku wodnym na katalizatorze proszkowym  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  zawierającym 10% Ag w ilości 0,002÷0,01% masowych wsadowego kwasu asparaginowego, z dodatkiem promotora w postaci węglanu cezu w ilości 0,01÷0,08% masowych wsadowego kwasu asparaginowego, przy czym kwas asparaginowy rozpuszcza się w wodzie zdemineralizowanej w ilości 3÷7-krotności masowej wsadu kwasu asparaginowego, przy czym reakcję kondensacji przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 72 godziny i w temperaturze 120°C a otrzymany roztwór poreakcyjny poddaje się filtracji, przesącz zadaje się jednomolowym kwasem solnym do pH 4 w temperaturze pokojowej, następnie mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji pod zmniejszonym ciśnieniem (około 300–400 mbar) i w temperaturze pokojowej a przesącz zagęszcza się pod próżnią o zakresie 2–20 mbar, a w drugim etapie kwas iminodibursztynowy uzyskany w pierwszym etapie poddaje się reakcji z czynnikami chelatującym i w postaci azotanów, siarczanów lub chlorkami metali przejściowych wybranych spośród: miedzi, manganu, cynku, żelaza lub molibdenianem sodu w ilości stosunku stechiometrycznym 1 mol IDHA (249 g/mol) do 1 mola czynnika chelatującego przy pH 8–10, przy czym wartość pH regulowana jest NaOH a reakcja chelatacji trwa 1–3 godzin i przeprowadzana jest w temperaturze pokojowej a po ukończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowuje się.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że czas prowadzenia reakcji kondensacji jest dłuższy niż 48 godzin.
6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że katalizator reakcji kondensacji jest w ilości 5 g na 1000 g kwasu asparaginowego.
7. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że czynnikiem chelatującym jest jedna z poniższych substancji: chlorek cynku, chlorek żelaza (III), chlorek molibdenu, chlorek miedzi (II), azotan miedzi (II), azotan żelaza (II), azotan manganu, azotan cynku, siarczan miedzi (II), siarczan cynku, siarczan manganu, siarczan żelaza (II), molibdenian sodu.