

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240317**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424927**

(51) Int.Cl.
C05G 3/40 (2020.01)
C05G 5/12 (2020.01)

(22) Data zgłoszenia: **16.03.2018**

(54) **Modyfikowane granule celulozowe
oraz sposób wytwarzania modyfikowanych granuli celulozowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
23.09.2019 BUP 20/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
14.03.2022 WUP 11/22

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA TECHNICZNO-HUMANISTYCZNA
W BIELSKU-BIAŁEJ, Bielsko-Biała, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

BEATA FRYCZKOWSKA, Bielsko-Biała, PL
TOBIASZ GABRYŚ, Czechowice-Dziedzice, PL
JAROSŁAW JANICKI, Bielsko-Biała, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Andrzej Rygiel

PL 240317 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są modyfikowane granule celulozowe oraz sposób wytwarzania modyfikowanych granul celulozowych, które mają zastosowanie jako biodegradowalne i długodziałające nośniki wieloskładnikowych nawozów sztucznych.

W produkcji rolnej i ogrodniczej podstawowe znaczenie oprócz mikro i makro elementów ma azot, dostarczany roślinom w uprawach polowych w postaci sztucznych nawozów azotowych. Są to głównie nawozy saletrane w formie azotanowej, dobrze rozpuszczalne w wodzie, co skutkuje łatwym i stosunkowo szybkim ich wymywaniem z gleby, a więc i przemieszczaniem się ich do głębszych warstw wodonośnych gruntu. To z kolei oznacza, że częstotliwość nawożenia jest duża, bowiem część związków mineralnych przemieszcza się w głąb gruntu wraz z wodami opadowymi. Łatwość rozpuszczania się w wodzie nawozów saletranych i ich wymywania z gleby powoduje zagrożenia w postaci zanieczyszczenia wód pitnych, eutrofizacji jezior i rzek oraz pogorszenia jakości produktów roślinnych, zawierających za dużo azotanów i azotynów.

W warunkach glebowych azotany redukują się do azotynów, co może powodować u ludzi met-hemoglobinemię. Kwas azotanowy dysocjuje na jony OH^- i NO^+ , przy czym jon NO^+ powoduje szybkie utlenianie żelaza dwuwartościowego Fe^{2+} , znajdującego się w hemoglobinie krwi, do żelaza trójwarto-ściowego Fe^{3+} , a wówczas powstająca methemoglobina traci zdolność do wiązania i przenoszenia tlenu we krwi. Tak więc w przypadku nawożenia nawozami azotowymi podstawowym problemem jest uzyskanie spowolnienia ich rozpuszczania się w wodzie zawartej w glebie, a także wydłużenie czasu uwalniania związków mineralnych poprzez różnego rodzaju modyfikacje. Likwiduje to w znacznej mie-rze związane z nimi zagrożenia, a także przyczynia się do polepszenia ekonomii procesu produkcji roślinnej. W większości konwencjonalnych nawozów sztucznych o wydłużonym okresie działania wy-korzystuje się EDTA. Wadą tego związku jest bardzo niska biodegradowalność ponieważ związek ten może występować w glebie nawet przez 15 lat. Inną wadą EDTA jest zdolność do sorpcji metali cięż-kich z gleby, co stwarza ogromne zagrożenie dla środowiska.

Celem wynalazku jest opracowanie nowoczesnego nawozu na bazie granulek celulozowych, który charakteryzuje się długim okresem działania, całkowitą biodegradowalnością i nieszkodliwością dla środowiska naturalnego a także pozwala uzyskać wysokie plony i przyrosty w produkcji roślinnej po jego zastosowaniu.

Modyfikowane granule celulozowe, według wynalazku, charakteryzują się tym, że w stanie suchym zawierają 75–90% wagowych celulozy oraz 10–25% wagowych nawozów sztucznych w postaci: mocznika – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i/albo azotanu potasu (KNO_3) i/albo azotanu amonu (NH_4NO_3) i/albo azotanu wapnia ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) i/albo diwodorofosforanu wapnia ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) i/albo chlorku po-tasu (KCl) oraz 0–0,5% wagowych biopolimeru w postaci chitozanu lub polihydroksymaślanianu (PHB) lub poli(3-hydroksymaślano-ko-3-hydroksywaleriału) (PHBV) lub polilaktydu (PLA) lub poligliko-lidu (PGA) lub poli(bursztynianu butylenu) (PBS).

Modyfikowane granule według wynalazku, charakteryzują się tym, że formowane są z roztworu celulozy zawierającego 1–25% wagowych celulozy, rozpuszczonej w rozpuszczalniku bezpośrednim w postaci octanu 1-etylo-3-metyloimidazolu (EMIMAc) i/albo chlorku 1-butylo-3-metyloimidazolu (BMIMCl) i/albo chlorku 1-allylo-3-metyloimidazolu (AMIMCl) i/albo układu NaOH /mocznik/ H_2O i/albo układu NaOH /tiomocznik/mocznik.

Sposób wytwarzania modyfikowanych granul celulozowych według wynalazku, charakteryzu-je się tym, że 1–25% wag. roztwór celulozy w jej rozpuszczalniku bezpośrednim wkrapla się do koagu-lanta przy użyciu pompy, przy czym jako koagulant stosuje się wodę destylowaną i/albo metanol i/albo etanol i/albo 1-propanol i/albo 1-butanol i/albo 1-pentanol i/albo 1-heksanol i/albo 1-oktanol i/albo 1-dekanol, a następnie odsącza się i suszy w temperaturze 20–60°C, po czym suche granulki pod-daje się napawaniu wodnym roztworem zawierającym jeden lub kilka następujących nawozów sztucznych: 2–10% mocznika i/albo 0,1–25% azotanu potasu i/albo 0,5–25% azotanu amonu i/albo 1–10% azotanu wapnia i/albo 1–5% diwodorofosforanu wapnia i/albo 0,5–2% chlorku potasu i po napawaniu i ponownym wysuszeniu granul poddaje się je modyfikacjom, przez wygrzewanie w temperaturze 40–100°C albo otoczkowanie granul poprzez natryskiwanie lub kąpiel w 10% roz-tworze biopolimeru w postaci chitozanu i/albo polihydroksymaślanianu i/albo poli(3-hydroksy-maślano-ko-3-hydroksywaleriału) i/albo polilaktydu i/albo poliglikolidu i/albo poli(bursztynianu buty-lenu), po czym granule celulozowe są konfekcjonowane i transportowane do magazynu.

Opracowane według wynalazku nawozy sztuczne na bazie granulek celulozowych wykazują bardzo silną stymulację rozwoju roślin, zapewniając roślinom stały dostęp do substancji odżywczych. Stosowanie ich w uprawach znacząco zwiększa przyrosty roślin, gwarantuje prawidłowe i intensywne wybarwienie części nadziemnej, a także wpływa na silny wzrost systemu korzeniowego. Efektem stosowania nawozu według wynalazku jest zmniejszenie częstotliwości nawożenia, gdyż związki mineralne są stopniowo uwalniane do systemu korzeniowego roślin przez okres kilku miesięcy. Tym samym nie ma możliwości przenikania nawozu w głąb gruntu wraz z wodami opadowymi zapobiegając jednocześnie niekorzystnemu zjawisku eutrofizacji wód i rzek. Przedmiot wynalazku z istoty na swoją budowę fizykochemiczną nie wykazuje zdolności do aglomerowania związków metali ciężkich w glebie, a jego główny składnik – celuloza, jako naturalny biopolimer ulega całkowitej biodegradacji, nie stwarzając zagrożenia dla środowiska. Opracowany nawóz według wynalazku z uwagi na inkluowanie związków mineralnych we wnętrzu granulek, eliminuje niekorzystny efekt, jakim jest pylenie podczas procesu nawożenia.

Przykładowy skład roztworów stosowanych do otrzymania nawozu podano w tabeli 1.

TABELA 1

Składniki roztworu do formowania granul	g/100 g roztworu	g/100 g roztworu	g/100 g roztworu
Celuloza	8	12	20
Chlorek 1-butylo-3-metyloimidazolu	92	88	80
Substancje składowe roztworu do napawania granul			
Azotan amonu	15	20	5
Azotan potasu	15	10	15
Azotan wapnia	10	10	5
Chlorek potasu	2	5	15
Mocznik	2	5	6
superfosfat	3	8	6

Wybrane właściwości fizykochemiczne otrzymanych granul przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2

Gęstość [g/cm ³]	0,07-0,69
Wodochłonność [%]	25-442
Stężenie zaabsorbowanych związków na granulkach [%]	17-25
Stężenie związków uwolnionych z granulek [%]	17-25

Stężenie związków uwolnionych z granulek [%]

Przykład 1

Sposób przygotowania modyfikowanych granul celulozowych polega na tym, że na wstępie przygotowuje się 10% roztwór celulozy w EMIMAc, który wprowadza się do wody destylowanej w postaci pojedynczych kropli, gdzie następuje koagulacja granul. Otrzymane granule celulozowe odsącza się i suszy na powietrzu w temperaturze około 20°C. Następnie suche granule wprowadza się do roztworu zawierającego 20% wag. azotanu amonu (NH₄NO₃), ponownie odsącza i suszy na powietrzu, po czym wygrzewa w temperaturze 50°C. Wytworzone w ten sposób modyfikowane granule celulozowe zawierają w suchej masie: 75% wag. celulozy, 25% wag. NH₄NO₃.

Przykład 2

Sposób przygotowania modyfikowanych granul celulozowych polega na tym, że na wstępie przygotowuje się 5% roztwór celulozy w AMIMCl, który wprowadza się do metanolu w postaci pojedynczych kropli, gdzie następuje koagulacja granul. Otrzymane granule celulozowe odsącza się i suszy na powietrzu w temperaturze około 20°C. Następnie suche granule wprowadza się do roztworu zawierającego 10% wag. azotanu amonu (NH₄NO₃), 5% wag. diwodorofosforanu wapnia (Ca(H₂PO₄)₂) oraz 1% wag. chlorku potasu (KCl), ponownie odsącza i suszy na powietrzu. Wysuszone granule wprowadza się do 10% roztworu polilaktydu (PLA) w chloroformie (CHCl₃), otrzymując otoczkowane granule celulozowe. Wytworzone w ten sposób modyfikowane granule celulozowe zawierają w suchej masie: 75% wag. celulozy, 7% wag. NH₄NO₃, 2,5% wag. Ca(H₂PO₄)₂, 15% KCl oraz 0,5% PLA.

Przykład 3

Sposób przygotowania modyfikowanych granul celulozowych polega na tym, że na wstępie przygotowuje się 2,5% roztwór celulozy w BMIMCl, który wprowadza się w postaci pojedynczych kropli do mieszaniny woda:1-butanol (w stosunku objętościowym 3:1), po czym następuje koagulacja granul. Otrzymane granule celulozowe odsącza się i suszy na powietrzu w temperaturze około 20°C. Następnie suche granule wprowadza się do roztworu zawierającego 10% mocznika (CO(NH₂)₂), ponownie odsącza i suszy na powietrzu, po czym wygrzewa w temperaturze 100°C. Wytworzone w ten sposób modyfikowane granule celulozowe zawierają w suchej masie: 90% wag. celulozy, 10% wag. CO(NH₂)₂.

Zastrzeżenia patentowe

1. Modyfikowane granule celulozowe, **znamiennie tym**, że w stanie suchym zawierają 75–90% wagowych celulozy oraz 10–25% wagowych nawozów sztucznych, w postaci: mocznika (CO(NH₂)₂) i/albo azotanu potasu (KNO₃) i/albo azotanu amonu (NH₄NO₃) i/albo azotanu wapnia (Ca(NO₃)₂) i/albo diwodorofosforanu wapnia (Ca(H₂PO₄)₂) i/albo chlorku potasu (KCl) oraz 0–0,5% wagowych biopolimeru w postaci chitozanu lub polihydroksymaślanianu (PHB) lub poli(3-hydroksymaślano-ko-3-hydroksywalerianu) (PHBV) lub polilaktydu (PLA) lub poliglikolidu (PGA) lub poli(bursztynianu butylenu) (PBS).
2. Modyfikowane granule według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że formowane są z roztworu celulozy zawierającego 1–25% wagowych celulozy, rozpuszczonej w rozpuszczalniku bezpośrednim w postaci octanu 1-etylo-3-metyloimidazolu (EMIMAc) i/albo chlorku 1-butylo-3-metyloimidazolu (BMIMCl) i/albo chlorku 1-allylo-3-metyloimidazolu (AMIMCl) i/albo układu NaOH/mocznik/H₂O i/albo układ NaOH/tiomocznik/mocznik.

3. Sposób wytwarzania modyfikowanych granuli celulozowych określonych w zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że 1–25% wag. roztwór celulozy w jej rozpuszczalniku bezpośrednim wkrapla się do koagulanta przy użyciu pompy, przy czym jako koagulant stosuje się wodę destylowaną i/albo metanol i/albo etanol i/albo 1-propanol i/albo 1-butanol i/albo 1-pentanol i/albo 1-heksanol i/albo 1-oktanol i/albo 1-dekanol, a następnie odsącza się i suszy w temperaturze 20–60°C, po czym suche granulki poddaje się napawaniu wodnym roztworem zawierającym jeden lub kilka następujących sztucznych: nawozów 2–10% mocznika i/albo 0,1–25% azotanu potasu i/albo 0,5–25% azotanu amonu i/albo 1–10% azotanu wapnia i/albo 1–5% diwodorofosforanu wapnia i/albo 0,5–2% chlorku potasu i po napawaniu i ponownym wysuszeniu granul poddaje się je modyfikacjom, przez wygrzewanie w temperaturze 40–100°C albo otoczkowanie granul poprzez natryskiwanie lub kąpiel w 10% roztworze biopolimeru w postaci chitozanu i/albo polihydroksymaślanianu i/albo poli(3-hydroksymaślano-ko-3-hydroksywalerianu) i/albo polilaktydu i/albo poliglikolidu i/albo poli(bursztynianu butylenu), po czym granule celulozowe są konfekcjonowane i transportowane do magazynu.