

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



NUMERO DE PUBLICATION : 1002095A5

NUMERO DE DEPOT : 8900121

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C07F

Date de délivrance : 26 Juin 1990

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 03 Février 1989 à 24h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : NITROKEMIA IPARTLEPEK
FUZFOGYARTELEP 8184(HONGRIE)

représenté(e)s par : VAN MALDEREN Michel, OFFICE VAN MALDEREN, Avenue
J.-S. Bach, 22 bte 43 - 1080 BRUXELLES.

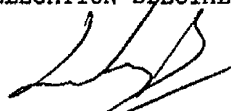
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE N-PHOSPHONOMETHYL-IMINO-DIACETIQUE.

INVENTEUR(S) : Pelyva Jeno, Gagarin utca 2, Füzfogyartelep (HU); Söptei Csaba, Bolgar M. utca 18, Veszprém (HU); Kolonics Zoltan, Bajcsy-Zs. ut 61, Balatonalmádi, (HU); Karacsonyi Bela, Benyovszky M. utca 19, Budapest 1089 (HU); Balint Sandor, Dugonics utca 3, Balatonalmádi (HU); Benczik Janosné, Mogyoró utca 19, Balatonalmádi, (HU); Kayos Csaba, Cserhat utca 5/c, Veszprém (HU); Lendvai Laszlo, Bforras utca 14, Füzfogyartelep (HU); Laszlo Sandor, Gagarin utca 14, Fuzfogyartelep (HU)

Priorité(s) 08.02.88 HU HUA 2251562

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

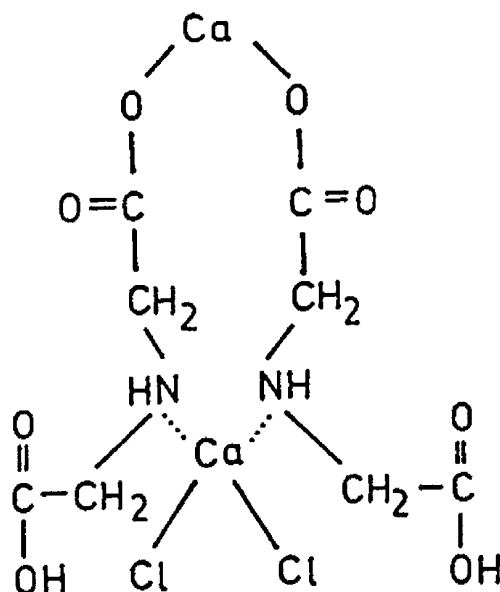
Bruxelles, le 26 Juin 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :


DIRECTEUR.

PROCEDE DE PREPARATION DE N-PHOSPHONOMETHYL-
IMINO-DIACETIQUE

La présente invention a pour objet la préparation d'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique à partir du sel acide de calcium de l'acide imino-acétique.

L'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique est un intermédiaire important de la préparation de la N-phosphonométhyl-glycine (glyphosate) ayant un très large spectre d'activité. HU-PS-177 155 se rapporte à la préparation de l'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique et le sel acide de calcium de l'acide imino-diacétique y est décrit. Selon la description de ce brevet, le sel double de formule A:



est préparé par addition d'hydroxyde de calcium au sel d'ammonium de l'acide monochloroacétique, en milieu aqueux, selon un rapport molaire donné, pour éliminer l'ammoniac du sel de calcium de l'acide imino-diacétique soluble et ajuster la valeur du pH de la solution à l'aide d'acide chlorhydrique à une valeur comprise entre 2 et 6. La préparation de ce sel double a pour but de

préparer l'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique à l'aide d'un procédé dans lequel la suspension aqueuse du sel double est soumise à une double décomposition par action d'une solution de sulfate de sodium, en un excès molaire de 30%, le gypse formé étant séparé par centrifugation puis la solution aqueuse du sel monosodique de l'acide imino-diacétique réagissant avec le paraformaldéhyde en un excès molaire de 50%, puis avec le trichlorure phosphoreux en un excès molaire de 5%. Après la réaction, on ajoute une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, puis sépare le produit par refroidissement. Le rendement est d'environ 60% exprimé sur la base de l'acide monochloroacétique. L'inconvénient du procédé décrit est que, en ajoutant le sel de sodium utilisé pour la double décomposition, la quantité de sel minéral se formant dans le procédé et susceptible de polluer l'environnement est fortement accrue. A partir des grandes quantités de trichlorure phosphoreux utilisées dans la réaction se forme le chlorhydrate du sel double de calcium, qui serait neutralisé par emploi d'hydroxyde de sodium afin d'obtenir la précipitation de l'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique en un rendement convenable. Grâce à l'addition d'hydroxyde de sodium, on obtient dans ce procédé une quantité supplémentaire de chlorure de sodium qui pollue le produit final. Du fait de l'emploi de trichlorure phosphoreux, il faut pour fixer une quantité significative d'acide chlorhydrique mettre en oeuvre des coûts considérables.

La présente invention a pour objet la préparation d'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique, d'une part par synthèse simplifiée et, d'autre part, en évitant la formation de produits secondaires susceptibles de polluer l'environnement.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique faisant emploi du sel de calcium de l'acide imino-diacétique formé à partir de l'acide monochloroacétique, d'ammoniac et d'hydroxyde de calcium qui est caractérisé

en ce que l'on chauffe le sel de calcium de l'acide imino-diacétique en présence de l'acide chlorhydrique concentré, utilisé en un rapport molaire de 2 à 3/1, à une température comprise entre 50 et 100°C, on sépare le chlorhydrate de l'acide imino-diacétique obtenu, puis le dissout dans de l'eau et, éventuellement, après purification le fait réagir avec l'acide phosphoreux utilisé en un rapport molaire de 1,0 à 1,2/1, puis avec la solution aqueuse de formaldéhyde utilisé dans un rapport molaire de 1,0 à 1,4/1 à l'ébullition, puis isole le produit obtenu, éventuellement après évaporation du mélange.

Le procédé selon la présente invention est mis en oeuvre de la façon suivante.

Dans la solution aqueuse d'acide monochloroacétique à 60%, on ajoute de l'ammoniaque à 23°C dans le rapport molaire de 0,6/1. Lorsque l'addition est achevée, on ajoute au mélange réactionnel de l'hydroxyde de calcium, en petites doses, à une température de l'ordre de 35 à 40°C et dans le rapport molaire de 1,05/1 sous refroidissement. Le sel de calcium de l'acide imino-diacétique formé durant la réaction est transformé en chlorhydrate de l'acide imino-diacétique, grâce à l'emploi de l'acide chlorhydrique concentré, utilisé en un rapport molaire de 2,5/1, par ébullition du mélange à 60-80°C. Après refroidissement du mélange réactionnel entre 20 et 30°C, le chlorhydrate de l'acide imino-diacétique précipité est séparé par filtration, puis après transformation en acide imino-diacétique, est dissous dans de l'eau; les impuretés mécaniques sont éliminées et l'acide phosphoreux est ajouté en un rapport molaire de 1,05/1. Le mélange obtenu est chauffé au point d'ébullition et on ajoute alors du formaldéhyde en un rapport molaire de 1,2/1 sous forme d'une solution aqueuse. L'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique obtenu est séparé par filtration.

L'avantage du procédé selon la présente invention

peut être résumé de la façon suivante:

- le produit final peut être préparé avec un bon rendement dans une synthèse simplifiée;
- l'isolement de l'acide imino-diacétique n'est pas nécessaire;
- le procédé peut être mis en oeuvre en moins d'étapes et avec formation de moins de sous-produits que les méthodes classiques, et ni la préparation de l'acide imino-diacétique à partir de son chlorhydrate, ni la transformation du sel de calcium de l'acide imino-diacétique en sel de sodium n'est nécessaire;
- le chlorhydrate de l'acide imino-diacétique intermédiaire peut directement être utilisé en tant que matière de départ du procédé selon la présente invention sans purification ou séchage;
- les difficultés techniques telles que la neutralisation d'une grande quantité de chlorhydrate qui se forme durant la préparation peuvent être éliminées par usage d'acide phosphoreux;
- le procédé peut être mis en oeuvre dans un d'appareillage simple.

Le procédé selon la présente invention est décrit en détail dans les exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLE 1

Dans un autoclave émaillé, chauffable et refroidissable, ayant un volume de 500 l, pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur à reflux, on introduit 190 kg d'une solution aqueuse à 50% d'acide monochloroacétique (1,05 kmole). Après refroidissement, on ajoute 12,75 kg (0,75 kmole) d'ammoniac gazeux dans la solution sous agitation. Tout en maintenant à la température du mélange réactionnel à 35-40°C, on ajoute 77,7 kg (0,5 kmole) d'hydroxyde de calcium, en doses égales, en 1,5 à 2,5 heures. Le mélange réactionnel obtenu est alors agité durant 6 heures à une température comprise entre 40 et 50°C. On sépare alors 50 l du mélange par distillation

sous vide à une température de l'ordre de 80°C pour éliminer l'excès d'ammoniaque. 200 l d'acide chlorhydrique à 37% sont alors ajoutés au réacteur et on agite durant une heure à 60-80°C. Le mélange réactionnel obtenu est refroidi à 19°C et après agitation durant deux ou trois heures, le chlorure acide de l'acide imino-diacétique est séparé par filtration.

Le chlorure acide de l'acide imino-diacétique est obtenu en une quantité de 101 kg et contient 30% d'humidité. Ensuite, il est mis en solution dans 100 l d'eau, séparé par filtration de ses impuretés mécaniques, puis analysé. La solution aqueuse contient environ 68 kg de chlorhydrate de l'acide imino-diacétique qui représente 80% de la quantité théorique.

La solution aqueuse est alors chauffée à la température du point d'ébullition du mélange en présence de 34,1 kg (0,4 mole) d'acide phosphoreux à 96% dans un autoclave, pourvu d'un réfrigérant et d'un appareil de réfrigération ou de chauffage et d'un condenseur à reflux ainsi que d'un agitateur. On ajoute alors 39,7 kg (0,45 kmole) d'une solution aqueuse à 34% de formaldéhyde en une heure, puis on agite durant deux heures supplémentaires à température d'ébullition. Ensuite, on refroidit à 10-15°C l'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique précipité, le lave à l'aide d'eau, puis le sèche. On obtient ainsi 78,6 kg de produit qui représente 98,2% du rendement. Le rendement de l'étape de phosphonométhylation est de 85,1%, le rendement calculé sur la base de l'acide monochloroacétique est de 67,9%.

EXEMPLE 2

Dans un appareil émaillé ayant un volume de 500 l, pourvu d'un agitateur, et susceptible d'être chauffé ou refroidi, ainsi que d'un réfrigérant sous reflux, on introduit 154,5 kg (1,0 kmole) d'une solution aqueuse à 60% d'acide monochloroacétique. On ajoute alors 11,1 kg (0,65 kmole) de gaz ammoniac dans l'appareil que l'on maintient sous refroidissement et agitation. La tempéra-

ture du mélange réactionnel est maintenue à 35-40°C et on ajoute 67,7 kg (0,05 kmole) d'hydroxyde de calcium en parties égales en deux heures. Le mélange réactionnel obtenu est agité à 45-50°C durant 7 heures, puis on lui ajoute 200 l d'une solution aqueuse à 37% d'acide chlorhydrique et agite pendant une heure à 60-80°C. Le mélange réactionnel obtenu est refroidi à 10-20°C, cristallisé durant trois, quatre heures et filtré. On obtient ainsi 105 kg de produit solide présentant 30% d'humidité.

Ce produit est dissous dans 100 l d'eau, les impuretés mécaniques sont séparées par filtration et introduites dans un autoclave pourvu d'un réfrigérant susceptible d'être refroidi et chauffé et d'un condenseur à reflux ainsi que d'un agitateur. Sur la base de l'analyse, la quantité de chlorhydrate de l'acide imino-diacétique dans la solution obtenue est de 69,7 kg (0,41 kmole). 19,7 kg (0,2 kmole) d'une solution aqueuse à 37% d'acide chlorhydrique et 40,3 kg (0,49 kmole) d'acide phosphoreux sont ajoutés à la solution. Le mélange réactionnel obtenu est chauffé à la température d'ébullition et à cette température d'ébullition, on ajoute 43,4 kg (0,49 kmole) d'une solution aqueuse à 34% de formaldéhyde en une heure, puis porte le mélange réactionnel à ébullition durant deux heures supplémentaires. On évapore au deux tiers du volume original de la solution, refroidit à 10-15°C, puis sépare par filtration les cristaux qui précipitent; on lave à l'aide d'eau et sèche. On obtient ainsi 79,4 kg d'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique présentant une pureté de 98% et qui se décompose à 208-209°C. Le rendement de l'étape de phosphonométhylation est de 83,6% et le rendement calculé sur la base de l'acide monochloroacétique est de 68,0%.

Revendication

Procédé de préparation d'acide N-phosphonométhylimino-diacétique par emploi du sel de calcium de l'acide imino-diacétique, qui consiste à chauffer le sel de calcium de l'acide imino-diacétique en présence d'acide chlorhydrique concentré, utilisé dans un rapport molaire acide imino-diacétique/acide chlorhydrique de 2 à 3/1, à une température entre 50 et 100°C, à récupérer par filtration le précipité de chlorhydrate de l'acide imino-diacétique obtenu, puis à le dissoudre dans de l'eau en éliminant les impuretés par filtration et à faire réagir la solution purifiée avec de l'acide phosphoreux, en ajustant le rapport molaire de l'acide phosphoreux de 1,0 à 1,2 pour 1 mole de chlorhydrate de l'acide imino-diacétique, et avec une solution aqueuse de formaldéhyde, en ajustant le rapport molaire du formaldéhyde de 1,0 à 1,4 pour 1 mole de chlorhydrate de l'acide imino-diacétique, à effectuer la réaction sous ébullition, à agiter le mélange et, si nécessaire, après évaporation du mélange, à isoler l'acide N-phosphonométhylimino-diacétique.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900121
BO 1773

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
D, X Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 23, 7 décembre 1981, page 623, abrégé no. 203331t, Columbus, Ohio, US; & HU-A-19 480 (ALKALOIDA VEGYSZETI GYAR) 28-03-1981 * Abrégé * ---	1	C 07 F 9/38
Y	EP-A-0 155 926 (MONSANTO) * Revendication 1 * ---	1	
Y	US-A-2 895 989 (A.R. SEXTON) * Revendications * ---	1	
Y	US-A-4 657 705 (W.H. MILLER) * Exemples 2-4 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 07 F 9/00
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28-11-1989		OUSSET J-B.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8900121
B0 1773

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 21/12/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0155926	25-09-85	US-A- 4724103	09-02-88
		AU-B- 568187	17-12-87
		AU-A- 3913885	05-09-85
		CA-A- 1240338	09-08-88
		DE-A- 3564688	06-10-88
		GB-A, B 2154589	11-09-85
		JP-A- 60208989	21-10-85
		US-A- 4775498	04-10-88

US-A- 2895989		Aucun	

US-A- 4657705	14-04-87	AU-B- 582900	13-04-89
		AU-A- 6303586	26-03-87
		EP-A- 0221043	06-05-87
		JP-A- 62072693	03-04-87
