MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	**101989900086930**
Data Deposito	**30/10/1989**
Data Pubblicazione	**30/04/1991**

Priorità	2251567688
Nazione Priorità	HU
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	61	K		

Titolo

PROCEDIMENTO PER PREPARARE N-FOSFONOMETILGLICINA.

Descrizione dell'invenzione avente per titolo:

"PROCEDIMENTO PER PREPARARE N-FOSFONOMETILGLICINA"

a nome della Ditta NITROKÉMIA IPARTELEPEK di nazionalità Ungherese

depositata il 30 Ottobre 1989 con il n° 22190A/89

***

RIASSUNTO

L'invenzione si riferisce ad un miglioramento nel procedimento per preparare N-fosfonometilglicina mediante ossidazione di acido N-fosfonometiliminodiacetico, in un mezzo acquoso acido per acido solforico, con acqua ossigenata.

Una caratteristica distintiva è costituita dall'uso, come mezzo di reazione, di una soluzione acida di scarico costituita da acido solforico acquoso ed ottenuta dopo la separazione di N-fosfonometilglicina allorché viene effettuata l'ossidazione. Questa soluzione viene eventualmente diluita con acqua sino ad una concentrazione di 12-18% in peso di acido solforico e 3-5% in peso di N-fosfonometilglicina.

DESCRIZIONE

L'invenzione si riferisce alla preparazione di N-fosfonometilglicina mediante ossidazione di acido N-fosfonometiliminodiacetico con acqua ossigenata in un mezzo reso acido per acido solforico. N-Fosfonometilglicina

(glyphosate) è un importante ingrediente attivo di diverse composizioni erbicide.

Sono noti nell'arte parecchi procedimenti secondo i quali l'acido N-fosfonometiliminodiacetico viene ossidato a N-fosfonometilglicina in un mezzo acido usando acqua ossigenata. Secondo il procedimento descritto nel Brevetto Olandese No. 7.307.449, l'acido N-fosfonometiliminodiacetico viene ossidato a N-fosfonometilglicina con acqua ossigenata in presenza di un acido, preferibilmente acido solforico, ad una temperatura di 40-100°C. Lo svantaggio del procedimento è che si forma, in aggiunta al prodotto finale, una soluzione acida di scarico in quantità molto grande e la sua lavorazione è molto costosa e inquina l'ambiente.

L'acido N-fosfonometiliminodiacetico viene ossidato a N-fosfonometilglicina anche usando acqua ossigenata in un modo tale che l'ossidazione viene effettuata in un mezzo acquoso senza acido in presenza di differenti catalizzatori metallo-sale. Lo svantaggio di questo procedimento è che i passaggi operativi richiedono molto tempo, il prodotto può essere ottenuto dopo evaporazione ed inoltre il catalizzatore metallo-sale può inquinare il prodotto.

Riassumendo gli svantaggi dei procedimenti noti si può affermare che l'acido, usato durante l'ossidazione in un mezzo acido per acido solforico, influenza più o meno in ogni caso la decomposizione del perossido (primo dei quali

l'acqua ossigenata) e durante questa decomposizione si formano sottoprodotti che sono dannosi per la reazione principale e non possono essere ossidati. Ciò aumenta in maniera significativa il fabbisogno di reattivi chimici nel procedimento ed anche i costi dei materiali che sono necessari per il procedimento. La lavorazione della miscela di reazione fortemente acida è difficile, l'acido non può essere rigenerato dalla miscela di reazione e le acque di scarico della produzione possono essere immesse nell'ambiente solo dopo neutralizzazione. Altri problemi possono sorgere dal fatto che il prodotto finale si scioglie molto meglio nella miscela di reazione fortemente acida che nell'acqua. Considerando che le miscele di reazione fortemente acide (prime fra tutte le soluzioni acide per acido solforico) generalmente non possono essere lavorate per evaporazione, la N-fosfonometilglicina sciolta e contenuta nelle acque madri può essere separata solamente mediante adatte sostanze flocculanti (generalmente mediante alcooli). L'uso di sostanze flocculanti aumenta ulteriormente i costi di produzione ed ha anche lo svantaggio di separare dalla miscela di reazione anche sostanze inquinanti, le quali possono essere rimosse dal prodotto finale in modo difficoltoso o possono non essere rimovibili del tutto.

L'oggetto dell'invenzione è un procedimento di ossidazione

effettuato con acqua ossigenata in un mezzo acido per acido solforico, mediante il quale la quantità di acido usato relativa ad una unità di prodotto finale può essere diminuita significativamente e, nello stesso tempo, la decomposizione dell'acqua ossigenata, causata dall'acido solforico, può essere parzialmente eliminata, la quantità di acqua di scarico formatasi diminuisce ad almeno 1/5 ed inoltre la perdita in resa, causata dal prodotto finale che si scioglie nel mezzo acido solforico, può essere anch'essa diminuita.

E'stato riscontrato che l'acido N-fosfonometiliminodiacetico può preferibilmente essere ossidato, in un mezzo acquoso acido per acido solforico, con acqua ossigenata se viene usata come mezzo di ossidazione la soluzione di scarico acida per acido solforico ottenuta dopo la separazione di N-fosfonometilglicina.

Il procedimento dell'invenzione per la preparazione di N-fosfonometilglicina mediante ossidazione di acido N-fosfonometiliminodiacetico con acqua ossigenata in un mezzo acquoso acido per acido solforico può essere caratterizzata dall'uso, come mezzo, della soluzione acida di scarico formata durante l'ossidazione, sotto forma di una soluzione acquosa di acido solforico, dopo la separazione di N-fosfonometilglicina.

La composizione della soluzione acida di scarico è regolata

alla concentrazione di 12-18% in peso di acido solforico e 3-5% in peso di N-fosfonometilglicina. Secondo l'invenzione vengono usati da 4,2 a 4,5 moli di acqua ossigenata per preparare 1 mole di prodotto finale. Il riciclo della soluzione acida di scarico è regolato in modo da usare da 0,2 a 0,3 moli di acido solforico calcolato su 1 mole di prodotto finale.

Secondo il procedimento dell'invenzione l'acido N-fosfonometiliminodiacetico viene ossidato con acqua ossigenata in un mezzo acquoso acido per acido solforico quindi dopo che N-fosfonometilglicina è separata per filtrazione, l'acido N-fosfonometiliminodiacetico viene sospeso nel liquido dell'acido riciclato, la sospensione ottenuta viene riscaldata al punto di ebollizione, quindi l'acqua ossigenata viene immessa sotto la superficie liquida della sospensione ottenuta. Il mezzo viene concentrato mediante distillazione condotta parallelamente alla ossidazione, in modo tale che N-fosfonometilglicina, ottenuta al termine della reazione, può venire cristallizzata mediante raffreddamento. Il liquido di scarico, acido per acido solforico, ottenuto dopo la separazione del prodotto -eventualmente unito alle acque di lavaggio di N-fosfonometilglicina- viene usato nella successiva ossidazione. Secondo il procedimento dell'invenzione la soluzione di scarico può essere riciclata

per 7-10 cariche senza che diminuisca la qualità di N-fosfonometilglicina.

Nei procedimenti noti basati sull'ossidazione con acqua ossigenata in un mezzo acido per acido solforico, per ottenere una conveniente velocità di reazione, è necessaria una grande quantità di acido. Questo acido di scarico viene allontanato al termine del procedimento, il suo recupero richiede molta energia ed è anche dispendioso.

In accordo alle nostre osservazioni, l'acido di scarico, eventualmente unito alle acque di lavaggio di N-fosfonometilglicina, senza essere separato né purificato, può essere usato come mezzo di reazione nell'ossidazione dell'acido N-fosfonometiliminodiacetico. Questo fatto è sorprendente perché ci si sarebbe aspettato che quelle impurezze che diminuiscono la qualità del prodotto finale si accumulassero nella soluzione acida di scarico -specialmente dopo averla usata parecchie volte come mezzo di reazione. Al contrario, si è trovato che, secondo il procedimento dell'invenzione, la qualità di N-fosfonometilglicina ottenibile non diminuisce neppure quando l'acido di scarico viene riciclato parecchie volte.

Secondo i procedimenti noti vengono usate da 0,7 a 1,3 moli di acido solforico per produrre 1 mole di prodotto finale. Nell'Esempio 1 del Brevetto Olandese No. 7.307.449 sono necessarie 1,3 moli di acido solforico per preparare 1 mole

di N-fosfonometilglicina. Al contrario, per preparare 1 mole di prodotto finale, applicando il procedimento dell'invenzione, vengono usate 0,2-0,3 moli di acido solforico.

Un ulteriore vantaggio dell'invenzione è che, in paragone ai procedimenti noti, è necessaria meno acqua ossigenata per preparare una quantità unitaria di N-fosfonometilglicina cristallina. Nei procedimenti noti sono necessarie da 4,7 a 7,8 moli di acqua ossigenata per preparare 1 mole di prodotto cristallino mentre con il procedimento dell'invenzione questo valore è da 4,2 a 4,5. Il procedimento dell'invenzione utilizza l'acqua ossigenata in modo più vantaggioso il che rende possibile diminuire la quantità di agente ossidante. L'utilizzazione più vantaggiosa può presumibilmente dipendere dal fatto che l'ossidazione è effettuata non in un puro mezzo acquoso acido per acido solforico, ma nella succitata soluzione acida di scarico e ciò presumibilmente favorisce lo svolgimento vantaggioso della reazione. L'acqua ossigenata non viene aggiunta sulla superficie della miscela di reazione, ma, preferibilmente, al disotto della superficie liquida, più preferibilmente nella parte più bassa della colonna di liquido usata sempre (massa).

La vantaggiosa utilizzazione dell'acqua ossigenata secondo il procedimento dell'invenzione non era prevedibile. Sulla

base delle esperienze generali si poteva presagire che l'uso della soluzione di scarico come mezzo di reazione avrebbe aumentato piuttosto che diminuire la quantità necessaria di agente ossidante. In maniera simile ci si poteva aspettare da un agente ossidante gassoso piuttosto che da un agente ossidante liquido che il suo uso nella massa più interna del mezzo di reazione influisse vantaggiosamente sul fabbisogno di agente ossidante calcolato rispetto all'unità di prodotto.

Un ulteriore vantaggio del procedimento dell'invenzione è che la quantità di soluzione acida di scarico calcolata rispetto all'unità di prodotto finale diminuisce significativamente. Mediante i procedimenti noti di ossidazione in ambiente acquoso acido per acido solforico, usando acqua ossigenata si formano 3-8 g di materiale acido di scarico oltre ad 1 g di N-fosfonometilglicina. Ad esempio, nell'Esempio 1 del Brevetto Olandese No. 7.307.449 si formano 7,5 g di soluzione acida di scarico oltre ad 1 g di N-fosfonometilglicina. Secondo il procedimento dell'invenzione invece, oltre ad 1 g di N-fosfonometilglicina si formano da 0,7 a 0,8 g di soluzione acida di scarico il che è molto vantaggioso dal punto di vista della protezione ambientale.

Le caratteristiche vantaggiose del procedimento dell'invenzione possono essere riassunte come di seguito:

- la quantità di acido necessaria per preparare una quantità unitaria di N-fosfonometilglicina può essere diminuita significativamente,
- l'emissione di sostanza di scarico è inferiore;
- la quantità di acqua ossigenata necessaria per preparare una unità di prodotto può essere diminuita di 20-80% in confronto ai procedimenti noti.

Il procedimento secondo l'invenzione può essere effettuato a pressione atmosferica o a pressione più bassa o più elevata. Mantenendo i medesimi parametri la diminuzione della pressione usata comporta la diminuzione del punto di ebollizione del sistema, mentre il suo aumento comporta l'aumento della temperatura. La reazione viene effettuata ad una temperatura tra 20 e 120°C, preferibilmente a 100-110°C.

La preparazione dell'acido N-fosfonometiliminodiacetico usato nel procedimento dell'invenzione è nota, ad esempio, dal Brevetto Statunitense No.3.288.846.

L'invenzione viene descritta in dettaglio nei seguenti Esempi non limitativi.

Esempio 1

Grammi 350 (0,72 moli) di acido solforico al 20% in peso e 136 g (0,6 moli) di acido N-fosfonometiliminodiacetico vennero posti in una beuta a quattro colli da 500 ml, munita di agitatore, termometro, dispositivo per le aggiunte e refrigeratore. La sospensione ottenuta veniva riscaldata

fino al punto di ebollizione e si aggiungevano, nel periodo di tre ore, mediante un tubo inserito nella parte più bassa della colonna liquida, 180 g (1,8 moli) di una soluzione acquosa di acqua ossigenata al 34%, mentre, in parallelo con l'aggiunta, venivano distillati, tramite il refrigeratore, 180 g di evaporato raccolti in un recipiente. Dopo l'aggiunta si continuava l'agitazione per ulteriori 15 minuti bollendo a riflusso. N-Fosfonometilglicina veniva cristallizzata dalla miscela di reazione ottenuta mediante raffreddamento, filtrata e lavata con acqua. Il volume della soluzione acida di scarico veniva portato a volume di 300 ml con l'aggiunta di 30 ml di acque di lavaggio e si aggiungevano 109 g (0,48 moli) di acido N-fosfonometiliminodiacetico, la sospensione ottenuta veniva riscaldata sino al punto di ebollizione e si aggiungevano nel tempo di tre ore, nella parte più bassa della colonna di liquido, 162 g (1,62 moli) di acqua ossigenata al 34% mentre si distillavano parallelamente 130 g di evaporato. Dopo l'aggiunta di acqua ossigenata la miscela veniva ulteriormente agitata per 15 minuti mediante ebollizione e usando il riflusso. N-Fosfonometilglicina veniva cristallizzata dalla miscela di reazione mediante raffreddamento, veniva filtrata e lavata con acqua.

Questo passaggio operativo veniva quindi ripetuto per sei volte portando il volume della soluzione di scarico acida

per acido solforico a 300 ml con le acque di lavaggio, ed ogni volta venivano usati 109 g (0,48 moli) di acido N-fosfonometiliminodiacetico e 162 g di acqua ossigenata al 34% e si distillavano 130 g di evaporato.

Durante il procedimento vennero usati, in totale, 898,9 g (3,96 moli) di acido N-fosfonometiliminodiacetico, 70,0 g di acido solforico e 1314 g (13,14 moli) di acqua ossigenata al 34%.

La quantità totale di acido di scarico acido per acido solforico era 380 g e quella di N-fosfonometilglicina era 506,6 g al 96,4% (2,89 moli), corrispondente ad una resa del 73%. Punto di ebollizione: 202-204°C.

Nella prepaparazione di 100 g di prodotto venivano usati 14 g di acido solforico cc e 261 g di acqua ossigenata al 35% e si formavano 78 g di soluzione acida di scarico.

Esempio 2

Veniva seguito il procedimento descritto nell'Esempio 1 con la differenza che, per l'ossidazione nella soluzione acida di scarico, venivano usati 6x144 g (6x1,44 moli) di acqua ossigenata al 34% e si distillavano 6x120 g di distillato.

In accordo al procedimento dell'invenzione venivano usati in totale 790 g (3,48 moli) di acido N-fosfonometiliminodiacetico, 70 g di acido solforico e 1.044 g (10,44 moli) di acqua ossigenata al 34%. Si formavano 320 g di soluzione di scarico, acida per acido solforico, delle

acque madri di cristallizzazione, 440,2 g (2,51 moli) di N-fosfonometilglicina al 96,2%, corrispondenti ad una resa del 72%. Punto di ebollizione: 203°C.

Nella preparazione di 100 g di prodotto venivano usati 17 g di acido solforico cc e 240 g di acqua ossigenata al 35% e si formavano 76 g di soluzione acida di scarico.

Esempio 3 (di confronto)

In accordo all'Esempio 3 del Brevetto Olandese No.7.307.449, ad una miscela di 39 parti in peso di acqua e 39 parti in peso di acido solforico venivano aggiunte 20 parti in peso di acido N-fosfonometiliminodiacetico. La miscela di reazione veniva scaldata a 80°C quindi venivano aggiunte, nel periodo di 6,5-7 ore, 277 parti in peso di acqua ossigenata al 35% mantenendo la temperatura della miscela a 77-81°C. Aggiungendo l'acqua ossigenata nel periodo di 4 ore la miscela di reazione veniva completata con ulteriori 8x20 parti di acido N-fosfonometiliminodiacetico. La miscela di reazione veniva quindi mantenuta alla temperatura di 80°C sotto agitazione sino a completamento della reazione secondo le analisi effettuate allo spettro NMR.

La miscela veniva quindi fatta riposare per una notte a 0°C, il prodotto precipitato veniva separato, lavato con acqua, filtrato e si ottenevano 100 parti in peso di N-fosfonometilglicina.

Nella preparazione di 100 g di prodotto venivano usati 39 g

di acido solforico cc, 277 g di acqua ossigenata al 35% e si formavano 375 g di soluzione acida di scarico.

Esempio 4

Nell'apparecchiatura descritta nell'Esempio 1 venivano caricati 1.360 g di soluzione acida di scarico, ottenuta nella quinta ripetizione del procedimento secondo l'Esempio 1 dopo filtrazione di N-fosfonometilglicina. Essa conteneva 14% in peso di acido solforico e 4,1% in peso di N-fosfonometilglicina. Venivano aggiunti 109 g di acido N-fosfonometiliminodiacetico, la sospensione ottenuta veniva riscaldata sino al punto di ebollizione e si aggiungevano, nel periodo di 3 ore e nella parte più bassa della colonna di liquido, 162 g di acqua ossigenata al 34%, mentre, nel medesimo tempo, venivano distillati 130 g di distillato. Terminata l'aggiunta si continuava l'agitazione per ulteriori 15 minuti sotto ebollizione. N-Fosfonometilglicina veniva cristallizzata dalla miscela di reazione mediante raffreddamento, si filtrava, si lavava con acqua e si seccava. Si ottenevano 64,5 g di prodotto al 97,6%. Resa: 77,6% (concernente l'acido N-fosfonometiliminodiacetico aggiunto). Punto di ebollizione: 203°C.

Nella preparazione di 100 g di prodotto al 100% venivano usati 244 g di acqua ossigenata al 35%

qd

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per preparare N-fosfonometilglicina mediante ossidazione con acqua ossigenata in un mezzo acquoso acido per acido solforico, che comprende l'usare come mezzo di ossidazione la soluzione acida di scarico formatasi durante il procedimento ed ottenuta dopo la separazione di N-fosfonometilglicina.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, che comprende il regolare la composizione della soluzione acida di scarico ad una concentrazione del 12-18% in peso di acido solforico e del 3-5% in peso di N-fosfonometilglicina mediante diluizione con acqua.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, che comprende il lavare N-fosfonometilglicina con acqua dopo la sua separazione.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, che comprende l'usare le acque di lavaggio per diluire la soluzione acida di scarico.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, che comprende l'usare da 4,2 a 4,5 moli di acqua ossigenata per preparare 1 mole di prodotto finale.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il riciclo nel procedimento della soluzione acida di scarico è regolato usando 0,2-0,3 moli di acido solforico per preparare 1 mole di prodotto finale.