



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101993900319926
Data Deposito	13/09/1993
Data Pubblicazione	13/03/1995

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI ETHALFLURALIN

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"Procedimento per la preparazione di Ethalfluralin".

Di: FINCHIMICA S.p.A., nazionalità italiana, Via
Porzano, 25025 Manerbio (Brescia), Italia.

Inventore designato: Graziello DONADELLO.

Depositata il: 13 SETTEMBRE 1993

TO 93A000667

* * *

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la purificazione dell'Ethalfluralin grezzo che contiene quantità in tracce di nitrosamine, allo scopo di ridurre il loro tenore a valori di non nocività ed in particolare a valori inferiori a 0,5 ppm.

Ethalfluralin è il nome commerciale di un erbicida ampiamente utilizzato in agricoltura, il cui nome chimico è 4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-etil-N-metallilanilina o (IUPAC) N-etil-alfa-alfa-alfa-trifluoro-N-(metilallil)-2,6-dinitro-p-toluidina.

L'Ethalfluralin appartiene ad un'ampia classe di dinitroaniline aventi attività erbicida e in questa classe si caratterizza per la presenza di un radicale insaturo metallile o 2-metil-2-propenile legato all'azoto amminico.

E' noto che le dinitroaniline grezze contengono

nitrosammine in piccole quantità, tipicamente da alcune decine di ppm fino ad alcune centinaia di ppm. Si presume che l'origine delle nitrosammine derivi nelle dinitroaniline dallo stadio finale del loro convenzionale procedimento di preparazione, che consiste di una reazione tra il derivato di dinitro-cloro-benzene con l'ammina secondaria desiderata; il derivato di dinitro-cloro-benzene può contenere piccole quantità di agenti nitrosanti quali ossidi di azoto, presenti a seguito della reazione di nitrificazione, i quali possono reagire con l'ammina per formare nitrosammine, la cui presenza nelle dinitroaniline è indesiderabile a seguito della scoperta delle loro proprietà calcinogene in modelli animali.

A seguito dello sviluppo di metodi di analisi altamente sensibili è possibile accertare la presenza di nitrosammine nelle dinitroaniline fino a tenori di 0,02 ppm e il valore limite desiderato per il loro tenore in un prodotto commerciale è attualmente definito a 0,5 ppm.

Allo scopo di ridurre il tenore di nitrosammine sono stati proposti numerosi procedimenti di purificazione. In particolare il brevetto US 4.226.789, descrive il trattamento di dinitroaniline con acido

cloridrico in soluzione acquosa, con concentrazione di almeno il 20%, o di acido cloridrico gassoso sotto leggera pressione. In relazione specificatamente all'Ethalfluralin, il brevetto statunitense insegna la necessità di impiego di acido cloridrico gassoso sotto pressione, in quanto l'impiego di acido cloridrico in soluzione acquosa comporta reazioni di addizione sul doppio legame metallilico con conseguente formazione del cloro derivato e riduzione del titolo di Ethalfluralin e della resa globale di processo.

Il composto di addizione di acido cloridrico sull'Ethalfluralin risulta inoltre stabile e non è possibile la sua riconversione in Ethalfluralin mediante trattamento con soda.

Il trattamento con acido cloridrico gassoso non è evidentemente attuabile in modo conveniente in un processo industriale in quanto comporta oltre alle difficoltà di approvvigionamento e di preparazione, sostanziali aggravii nei costi di impianto.

Il brevetto US 4.874.895 descrive un procedimento di purificazione del trifluralin (4-trifluorometil-2,6-dinitro-N,N-di-n-propilanilina) con l'impiego di acido bromidrico acquoso in presenza di additivi costituiti da acido solfamminico e bisolfi-

to. Il procedimento descritto è vantaggioso in quanto idoneo, non solo alla rimozione delle nitrosammine, ma anche ad evitare la ricrescita di nitrosammine nel trifluralin già purificato. Inoltre il processo consente il ricupero, pressoché quantitativo, della soluzione di trattamento e il suo riutilizzo per numerosi cicli di purificazione.

A differenza dei numerosi processi di purificazione del trifluralin, descritti in letteratura, in cui l'applicazione del processo è generalmente estesa a tutta la classe delle dinitroaniline, il procedimento oggetto del brevetto statunitense sopra citato è strettamente limitato al trifluralin; in vista dell'insegnamento fornito dal brevetto US 4.226.789, il trattamento con acidi alogenidrici acquosi non era da ritenersi applicabile industrialmente per la purificazione di dinitroaniline insature.

Sorprendentemente è stato scoperto che l'acido bromidrico acquoso, nelle condizioni di processo adottate per il trattamento di rimozione delle nitrosammine dall'Ethalfuralin, ha un comportamento non analogico a quello dell'acido cloridrico, in quanto non è suscettibile di generare la formazione di prodotti di addizione sul doppio legame presente



nell'Ethalfluralin. In vista di questa scoperta, costituisce oggetto dell'invenzione un procedimento per la purificazione della dinitroanilina insatura Ethalfluralin, grezza, mediante trattamento con acido alogenidrico acquoso, atto a ridurre il tenore di nitrosammine in essa contenute a valori inferiori a 0,5 ppm, evitando la formazione di composti di addizione dell'acido alogenidrico sul legame insaturo, caratterizzato dal fatto che l'Ethalfluralin grezza è trattata in soluzione acquosa di acido bromidrico in presenza di acido solfamminico e di un composto dello zolfo scelto dal gruppo che consiste di bisolfiti, metabisolfiti, idrosolfiti, acido solforoso e anidride solforosa gassosa.

Il procedimento oggetto dell'invenzione consente di ridurre il tenore di nitrosammine al livello desiderato, senza riduzione del titolo di Ethalfluralin.

Tipicamente, il trattamento con soluzione acquosa di acido bromidrico è effettuato ad una temperatura da 20 a 90°C, preferibilmente tra 60°C e 80°C per un tempo compreso tra 10 minuti e 4 ore.

La concentrazione di acido bromidrico nella soluzione acquosa è tipicamente compresa tra 15 e 50% in peso, preferibilmente tra 23 e 27% in peso.

Quest'ultima concentrazione è preferita in relazione alla cinetica più favorevole, alla maggior facilità di separazione tra la fase acquosa e la fase di Ethalfluralin alla fine del trattamento e in relazione alla possibilità di riutilizzare per numerosi ricicli la soluzione che, quando esausta può infine essere rigenerata mediante distillazione. La distillazione di una soluzione acquosa di acido bromidrico avente una concentrazione nel campo da 23 a 27% in peso porta all'ottenimento di una miscela azeotropica che presenta una concentrazione di acido bromidrico del 48% in peso che può essere facilmente riutilizzata nel procedimento a seguito di diluizione con eventuale addizione di acido bromidrico fresco.

Il rapporto di soluzione acquosa di acido bromidrico ed Ethalfluralin è tipicamente compreso tra 0,2 e 0,8 l di soluzione acquosa acida per Kg. di Ethalfluralin, e preferibilmente da 0,3 a 0,5 l/Kg.

La quantità di acido solfamnico è tipicamente da 0,1 a 3 g/l riferito alla soluzione di acido bromidrico e preferibilmente da 0,4 a 0,7 g/l. L'acido solfamnico è preferibilmente addizionato in forma di soluzione acquosa con la concentrazione da 10 a 20% in peso che può essere facilmente dosata per

conseguire le concentrazioni di acido solfammico nella soluzione bromidrica sopra citate.

Il composto dello zolfo è scelto tra bisolfiti, metabisolfiti, idrosolfiti, preferibilmente di metalli alcalini, in particolare di sodio, acido solforoso e anidride solforosa gassosa ed è addizionato in ragione corrispondente ad un contenuto di anidride solforosa compreso tra 0,3 e 1,2 g/l riferito alla soluzione acquosa bromidrica.

Il bisolfito di sodio è preferito, in quanto può essere utilizzato nelle forme disponibili commercialmente, quali bisolfito di sodio anidro che presenta un contenuto di SO_2 di circa il 60% in peso o come soluzione di bisolfito di sodio con contenuto di SO_2 da 24 a 26% in peso o come sodio metabisolfito avente un contenuto di SO_2 di circa il 65% in peso.

Nel procedimento secondo l'invenzione l'Ethalfluralin grezzo è miscelato sotto forte agitazione con la soluzione acquosa di acido bromidrico alla quale sono stati addizionati l'acido solfammico e il suddetto composto dello zolfo. La fase organica fusa è quindi separata dalla soluzione acquosa e dall'acido bromidrico e l'Ethalfluralin purificato è recuperato dalla fase organica fusa mediante lavag-

gio (a caldo) con soluzione acquosa alcalina per neutralizzare il pH, dopodiché la massa fusa è solidificata per raffreddamento.

La fase acquosa di acido bromidrico separata dalla fase organica è quindi addizionata nuovamente con acido solfamminico e bisolfito a temperatura ancora superiore a circa 50°C e può quindi essere riutilizzata per il trattamento di un nuovo batch di Ethalfluralin. La soluzione acquosa può essere riciclata fino a 20 volte, senza riduzione della sua efficacia nella riduzione del tenore di nitrosammine a valori al di sotto di 0,5 ppm e senza che si verifichino reazioni di addizione sul doppio legame. La soluzione bromidrica esausta può quindi essere rigenerata per distillazione.

L'Ethalfluralin così ottenuto si dimostra inoltre estremamente stabile contro la formazione di nitrosammine durante il trattamento termico a cui è sottoposto per la preparazione di formulazioni di erbicida.

Esempio 1

Preparazione di Ethalfluralin

In un bagno termostatico si colloca un pallone di vetro della capacità di 3000 ml, munito di agi-



tatore, refrigerante a ricadere, termometro e imbuto di caricamento. Si introducono g 960 di acqua e g 810 di 4-cloro-3,5-dinitro-benzotrifluoruro.

Sotto energica agitazione e mantenendo la temperatura al di sotto di 40°C si gocciolano g 297 di N-etilmetallilammina.

Terminato il colaggio, si mantiene a 35-40°C per 20 minuti e quindi si colano g 405 di soluzione acquosa al 30% di idrossido di sodio mantenendo la temperatura a 40-45°C. Terminata l'aggiunta della soda si scalda a 60°C e poi a 70°C in circa 1 ora, mantenendo questa temperatura per 30 minuti.

Si aggiungono quindi g 405 di acqua mantenendo la temperatura di 70°C; terminata l'aggiunta dell'acqua si mantiene in agitazione a 70°C per 30 minuti; si corregge quindi il pH al valore di 6,5 mediante aggiunta di g 7 di HCl 36%.

Si ferma l'agitatore e si lascia decantare a 60-70°C e quindi si separano le due fasi. La fase inferiore è costituita da Ethalfluralin e pesa g 1000.

All'analisi gascromatografica mostra un titolo superiore al 95% e assenza di prodotto di somma al doppio legame.

All'analisi GC/TEA mostra un contenuto di nitro-

sammine di 47 ppm di nitrosammine.

Esempio 2 (comparativo)

Distruzione delle nitrosammine contenute nell'E-thalfluralin con acido cloridrico al 36%

200 g di Ethalfluralin, contenente 47 ppm di nitrosammine sono addizionati di 25 g di soluzione acquosa al 36% di HCl in pallone munito di agitatore che sono riscaldati a 70° sotto agitazione per 1 ora.

Si ferma l'agitatore e si lasciano separare i due strati. Lo strato organico è sgocciolato in un pallone contenente 50 ml di acqua e 5 ml di soluzione acquosa al 10% di Na_2CO_3 . Si agita mantenendo la temperatura a 60-70°C e si controlla il pH che deve essere superiore a 7. Si mantiene l'agitazione per 15 minuti e si lascia decantare.

Si separa la fase organica e si analizza. Il contenuto di nitrosammine all'analisi GC/TEA è inferiore a 0,2 ppm. L'analisi gascromatografica del prodotto mostra un contenuto di prodotto di somma al doppio legame del 2.0%.

In una seconda prova, condotta come la precedente, ma con 50 g di HCl 36% e per un tempo di 2 ore si è ottenuto un prodotto con un contenuto di nitrosammine non determinato all'analisi GC/TEA (li-

mite di sensibilità dell'apparecchiatura 0,05 ppm) ma con un contenuto superiore al 5% di prodotto di somma al doppio legame.

Esempio 3

Distruzione delle nitrosammine con acido bromidrico 25%

600 g di Ethalfluralin grezzo contenente 47 ppm di nitrosammine sono mescolati in un pallone di vetro, munito di agitatore e refrigerante a ricadere, con 200 g di soluzione acquosa di HBr al 25%, 0,1 g di acido solfamminico e 0,1 ml di soluzione acquosa al 30% di sodio bisolfito.

Si scalda a 80°C sotto agitazione e si mantiene per tre ore. Si ferma l'agitatore e si lascia decantare. Si separa lo strato organico che si gocciola in un pallone contenente 200 ml di acqua e 10 ml di soluzione acquosa al 10% di Na_2CO_3 e si agita a 60-70°C per 15 minuti. Si ferma l'agitatore e si lasciano separare le due fasi.

Lo strato organico è analizzato e mostra all'analisi GC/TEA un contenuto di nitrosammine inferiore a 0,2 ppm (limite di sensibilità 0,05 ppm). L'analisi gascromatografica mostra un titolo maggiore del 95% e l'assenza di prodotto di somma al doppio legame.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione della dinitro-anilina insatura Ethalfluralin avente un tenore di nitrosammine inferiore a 0,5 ppm ed essenzialmente esente dal composto di addizione di acido alogenidrico sul doppio legame metallilico, mediante trattamento con acido alogenidrico acquoso, caratterizzato dal fatto che l'Ethalfluralin grezza è trattata sotto agitazione con soluzione acquosa di acido bromidrico in presenza di acido solfamminico e di un composto dello zolfo scelto dal gruppo che consiste di bisolfiti, metabisolfiti, idrosolfiti, acido solforoso e anidride solforosa gassosa.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la soluzione acquosa di acido bromidrico ha una concentrazione da 15 a 50% in peso.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui la soluzione acquosa di acido bromidrico ha una concentrazione da 23 a 27% in peso.
4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 3, in cui il rapporto di soluzione acquosa di acido bromidrico e Ethalfluralin grezza è tra 0,2 e 0,8 l/kg., preferibilmente tra 0,4 e 0,6 l/kg.
5. Procedimento secondo una qualsiasi delle riven-

dicazioni 1 a 4, in cui l'acido solfamminico è addizionato alla soluzione di acido bromidrico in quantità da 0,1 a 3 g/l, preferibilmente da 0,4 a 0,7 g/l.

6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 5, in cui il suddetto composto dello zolfo è addizionato alla soluzione di acido bromidrico in quantità corrispondente ad un contenuto di anidride solforosa da 0,3 a 1,2 g/l, preferibilmente da 0,5 a 0,8 g/l.

PER INCARICO

Ing. Mauro MARCHITELLI
~~N. Iscritt. ALBO 307~~
(in proprio e per gli altri)



ALBO 307
MARCHITELLI