

5024/89

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

2005

52514--

50.141/SZE

Kivonat

Eljárás N-foszfono-metil-glicin előállítására

MONSANTO COMPANY, ST LOUIS, MISSOURI,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1989. 09. 25.

Elsőbbsége: 1988. 09. 26. /248,663. sz./

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

~~A találmány N-foszfono-metil-glicin előállítására alkalmas eljárásra vonatkozik.~~

Az N-foszfono-metil-glicint úgy állítják elő, hogy N-foszfono-metil-imino-diecetsavat molekuláris oxigént tartalmazó gázzal érintkeztetnek hatásos mennyiségű mangán- vagy kobaltsó vagy -sókomplex tartalmú katalizátor és hatásos mennyiségű bromidion jelenlétében.



A.

0005

52514--

W 605

WFF 9/38

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

50.141/SZE

S.B.G. & K.
Budapesti Nemzetközi Ügyvédi
és Szabadalmi Iroda
1081 Budapest, Dalmatinák u. 10.
Telefon: 133-3733, 131-4200

Eljárás N-(foszfono-metil)-glicin előállítására

MONSANTO COMPANY, ST LOUIS, MISSOURI,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

Feltalálók: FIELDS Donald Lee, Jr, MANCHESTER,

GRABIAK Raymond Charles, MARYLAND HEIGHTS,

RILEY Dennis Patrick, BALLWIN,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelejelentés napja: 1989. 09. 25.

Elsőbbsége: 1988. 09. 26. /248,663 sz./

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A találmány N-foszfono-metil-glicin előállítására alkalmas eljárásra vonatkozik.

A találmány tárgya közelebbről megjelölve, eljárás N-foszfono-metil-glicin előállítására N-foszfono-metil-imino-diecetsav oxidálásával homogén katalizátor-rendszer felhasználásával. A találmány különösen az N-foszfono-metil-glicin oly módon történő előállítására vonatkozik, hogy az N-foszfono-metil-imino-diecetsav oxidálását kobalt- vagy mangánsó felhasználása mellett bromidionok jelenlétében végézzük.

Az N-foszfono-metil-glicin a mezőgazdaságban felhasználásra kerülő vegyi anyagok közül glifozát néven ismert, egy nagyon hatásos és kereskedelmiileg fontos fitotoxikus anyag, amely a magok csírázásának és a kikelt növények, fejlődő és már kifejlett fás és fűféle vegetációk, valamint vízi növények növekedésének a szabályozására használható. Az N-foszfono-metil-glicin és sói kényelmesen alkalmazhatók vízes készítmények alakjában kikelés utáni növényvédőszer hatóanyagaként számos növényfajta fejlődésének a szabályozására. Az N-foszfono-metil-glicin és sói széles hatásspektrummal rendelkeznek, így például a növények széles változatainak a fejlődését szabályozzák.

A szakterületen számos módszert ismert az N-foszfono-metil-imino-diecetsav N-foszfono-metil-glicinné történő oxidálására. Így például a 3 969 398. számú USA-beli szabadalmi leírásban Herrshman olyan eljárást ismertett N-foszfono-metil-glicin előállítására, amelynél N-foszfono-metil-imino-diecetsavat oly módon oxidálnak, hogy valamely molekuláris oxidént tartalmazó gázt alkalmaznak oxidáló szerként lényegében aktivált szénből álló katalizátor jelenlétében. A 3 950 402. számú USA-beli szabadalmi leírásban olyan módszert írnak le, amelynek a segítség-

gével N-foszfono-metil-imino-diecetsavat vízes közegben oxidálnak N-foszfono-metil-glicinné szabad oxigént tartalmazó gázzal nemesfém katalizátor, így palládium, platina vagy ródi-
dium jelenlétében, amely valamilyen hordozóanyagra van felvive.
A 3 954 848. számú USA-beli szabadalmi leírás szerint az N-foszfono-metil-imono-diecetsav oxidálását hidrogén-peroxid-dal végzik valamely sav, így kénsav vagy ecetsav jelenlétében.
A 011706. számú közzétett magyar bejelentés szerint az N-foszfono-metil-imino-diecetsav oxidálását peroxiddal végzik fémek vagy fémvegyületek jelenlétében.

A szakirodalomban számos hivatkozás van alkilaromás szénhidrogéneknek aromás savakká való oxidálására különböző katalizátor-rendszerek jelenlétében. Így például Sheldon és Kochi szerzők a Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compound, Academic Press, New York /1981/, 126 - 129. oldal, irodalmi helyen leírják, hogy hidrogén-bromid, nátrium-bromid vagy szerves bromid kifejezett szinergetikus hatást gyakorol alkil-aromás szénhidrogének kobalttal és mangánnal katalizált autoxidációjára.

Jóllehet kielégítő eredményeket értek el a fent említett eljárásokkal, amelyek során N-foszfono-metil-imino-diecetsavat oxidáltak N-foszfono-metil-glicinné heterogén katalizátorok alkalmazása mellett, így aktivált szén vagy aktivált szénre felvitt katalizátor segítségével, vagy savval katalizált, reakció során, így kénsav használata esetén, még mindig szükség van javított eljárásra N-foszfono-metil-glicin előállítására céljából, amellyel nagy hozammal lehet a kívánt vegyületet előállítani,

- 4 -

és amelynek a segítségével a lehető lehkisebbre lehet csökkenteni a nem kívánt melléktermékeket, így a foszfátot.

Ilyen és más előnyöket érünk el, ha úgy állítunk elő N-foszfono-metil-glicint, ha N-foszfono-metil-imino-diecetsavat molekuláris oxigént tartalmazó gázzal érintkeztetünk olyan hatásos mennyiségű katalizátor jelenlétében, amely mangán- és kobaltsók- ból és -sókomplexekből, valamint hatásos mennyiségű bromid-ió- nokból áll.

A találmány szerinti eljárás tehát magában foglalja N-foszfono-metil-imino-diecetsavnak valamely kobalt- és/vagy mangán- sóval vagy -sókomplex-szel való érintkeztetését elegyben vagy oldatban bromid-iónok jelenlétében. Az elegyet vagy az oldatot molekuláris oxigént tartalmazó gázzal hozzuk érintkezésbe és közben a reakcióban résztvevő anyagokat olyan hőmérsékletre melegítjük, amely elég magas ahhoz, hogy megindítsa és fenntartsa az N-foszfono-metil-imino-diecetsav oxidációját N-foszfono-metil- -glicinné.

A találmány szerinti eljárásnál bármely egy vagy több, a szakterületen ismert, kobalt- és mangánsó, így a mangán-acetát, mangán-szulfát és a komplexek, így a mangán-/II vagy III/-acetyl- acetónát, vagy a kobaltsók, így a kobalt-szulfát, a kobalt-/II vagy III/-acetoacetónát-sók, a kobalt-klorid, kobalt-bromid, kobalt-nitrát és a kobalt-acetát, alkalmazható.

A katalizátort hozzáadhatjuk az N-foszfono-metil-imino-di- ecetsavhoz sóformában vagy a sót in situ gerjesztjük valamely kobalt- vagy mangánfémion-forrás, így mangán-dioxid, hozzáadá- sával, amely oldódik a reakcióelegyben. Megjegyeztük azonban,

hogy a példákban említésre kerülő mangán-klór/ftalocianáto/ion nem katalitikus hatású az adott körülmények között.

A kobalt- és mangán-katalizátor koncentrációja a találmány szerinti eljárásnál tág határok között változhat. A katalizátor koncentrációja 1 móltól 0,0001 mólra terjedő fémionkoncentráció tartományban lehet. Mind a mangán, mind a kobalt esetén a reakció lefolyása elsősorban a katalizátorkoncentráció függvénye, például a reakciósebesség egyenes arányban növekszik a katalizátorkoncentráció növekedésével. Az előnyös koncentráció a katalizátor fémionra körülbelül 0,1 mól és körülbelül 0,001 mól között van, amely olyan reakciósebességet biztosít, amely könnyen ellenőrizhető és kedvezően befolyásolja az N-foszfono-metil-glicin szelektivitását.

A találmány szerinti eljárás során bármilyen bromidionforrás használható, így elemi bróm vagy valamely brómsó, így ammónium-bromid, alkáliföldfém-bromidok vagy az alkálifém-bromidok, így a nátrium-bromid, a kálium-bromid és hasonlóak.

A találmány szerinti eljárásnál a bromidion koncentrációja tág határok között változhat. A bromidion-koncentrációt célszerűen az N-foszfono-metil-imino-diecetsav koncentrációjához viszonyítjuk. A bromidion és az N-foszfono-metil-imino-diecetsav mólaránya 0,05 - 1 vagy ennél kisebb; a kisebbek is megfelelőnek látszanak. Előnyös, ha a bromidion és az N-foszfono-metil-imino-diecetsav mólaránya körülbelül 0,05 - 1 és 0,4 - 1 között, különösen pedig 0,25 és 0,35 - 1 között van. Abban az esetben, ha a brómion és az N-foszfono-metil-imino-diecetsav közötti mólarány nagyobb, mint körülbelül 0,4 - 1, akkor a reakciósebesség csökken. Különösen előnyös, ha a bromidion és az N-foszfono-metil-imino-diecetsav közötti mólarány körülbelül 0,25 és 0,35 - 1 között van.

A reakcióhőmérsékletnek elég magasnak kell lennie ahhoz, hogy megindítsa és fenntartsa az oxidációs reakciót körülbelül $50 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklettartományban. Abban az esetben, ha a reakcióhőmérséklet emelkedik, akkor a reakciósebesség is megnő. Annak érdekében, hogy könnyen szabályozható reakciósebességet és kedvező reakciószelektivitást érjünk el az N-foszfono-metil-glicin előállításához, az előnyös reakciótartományt körülbelül $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ és körülbelül $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ között tartjuk. Az esetben, ha magas hőmérsékleteket használunk, akkor a nyomást meg kell őrizni annak érdekében, hogy a folyékony fázist fenntartsuk és megelőzzük a forrást a kényelem kedvéért.

Annak érdekében, hogy végrehajthassuk a találmány szerinti eljárást csupán arra van szükség, hogy összehozzuk az N-foszfono-metil-imino-diecetsavat hatásos mennyiségű mangán- vagy kobaltkatalizátor-sóval és hatásos mennyiségű bromidionnal molekuláris oxigént tartalmazó gáz jelenlétében. A "molekulális oxigént tartalmazó gáz, vagy molekulális oxigéntartalmú gáz" megjelölésen molekuláris oxigéngázt vagy minden olyan gázelegyet értünk, amely molekuláris oxigént tartalmaz egy vagy több olyan hígítóanyaggal együtt, amely nem reagál sem az oxigénnel, sem a reagenssel, sem pedig a reakciótermékekkel az adott reakciókörülmények között. Ilyen hígítógázok például a levegő, a hélium, az argon, a nitrogén vagy más közömbös gáz vagy oxigén-szénhidrogén-elegy. Előnyös molekuláris oxigénforrás a nem hígított oxigéngáz.

Az oxigén-koncentráció, például a parciális oxigénnyomás,

hatással van a reakciósebességre és az előállítani kívánt N-foszfono-metil-glicin szelektivitására. Mihelyet az oxigén parciális nyomása megnő, a reakciósebesség is megnő általában és javul az N-foszfono-metil-glicinre vonatkozó szelektivitás. Az oxigén parciális nyomását növelhetjük oly módon, hogy növeljük a reakcióelegy össznyomását vagy a molekuláris oxigén koncentrációját az oxigéntartalmú gázban. Az oxigén parciális nyomása változhat előnyösen körülbelül $2,06 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ -től egészen $2,06 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ -ig, az oxigén parciális nyomása elsősorban körülbelül $3,1 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ és $3,38 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ között van.

Az a mód, ahogyan az N-foszfono-metil-imino-diecetsav oldatát vagy elegyét érintkeztetjük a molekuláris oxigént tartalmazó gázzal kobalt- vagy mangánsó és bromidionok jelenlétében, széles körben változhat. Így például az N-foszfono-metil-imino-diecetsav-oldatot keverés közben hozzuk érintkezésbe az oxigéntartalmú gázzal, amelynek során átbuborékoltatjuk az oldaton, rázzuk vagy másként mozgatjuk azt. A találmány szerinti eljárásnál csupán az a követelmény, hogy az oxigéntartalmú gázt hatékonyan érintkeztessük az N-foszfono-metil-imino-diecetsav vízes oldatával vagy elegyével, amely kobalt- vagy mangánsó katalizátort és bromidionokat tartalmaz.

A reakcióelegy kezdeti pH-jának hatása van a reakciósebességre és az N-foszfono-metil-glicin szelektivitására. Így például, ha növekszik a kezdeti pH mangán használata esetén, a reakciósebesség megnő ugyan, de csökken az N-foszfono-metil-glicin szelektivitása. A reakcióelegy kezdeti pH-ja változhat körülbelül 0,1 és 7 között. Az előnyös pH-tartomány körülbelül 0,1 - 3.

A legelőnyösebb pH-tartomány az N-foszfono-metil-imino-diecetsav nem változtatott pH-ja vízes oldatban, amely változik az N-foszfono-metil-imino-diecetsav koncentrációjával és a reakcióhőmérséklettel.

Az oxidációs reakció oldatban vagy szuszpenzióban megy végbe. Valamely oldatra az N-foszfono-metil-imino-diecetsav kezdeti koncentrációja a reakciómasszában függvénye az N-foszfono-metil-imino-diecetsav oldhatóságának az oldószerben /például a vízben/, mind a kívánt reakcióhőmérsékleten, mind az oldat kezdeti pH-ján. Mihelyt változik az oldószer hőmérséklete és a kezdeti pH, az N-foszfono-metil-imino-diecetsav oldhatósága is változik. Abban az esetben, ha kobaltsót használunk katalizátorként, az N-foszfono-metil-imino-diecetsav előnyös kezdeti koncentrációja egy telített szuszpenzió, amely olyan oldószer-rendszert tartalmaz a reakciókörülmények között, amely a lehető legnagyobb mértékben segíti az N-foszfono-metil-glicin hozamot a reakcióelegyen. Abban az esetben, ha mangánsót használunk katalizátorként, akkor az N-foszfono-metil-imino-diecetsav kezdeti koncentrációja legfeljebb körülbelül 6 tömeg % lehet annak érdekében, hogy megelőzzük a mangán kicsapódását az oldatból és megakadályozzuk a reakció megszakadását.

A reakciót jellegzetesen vízes oldószerben, például legalább körülbelül 50 tömeg % vizet tartalmazó oldószerben vitelezzük ki. Az előnyös vízes oldószer a desztillált, ionmentesített víz.

A találmány szerinti eljárást a későbbiekben kiviteli példákön is bemutatjuk, de az eljárás nem korlátozódik csu-

- 9 -

pén a példákban leírtakra. A reakciókat minden esetben egy 300 ml-es nyomásálló autoklávban hajtjuk végre, amely keverővel van ellátva a fejrészen, továbbá 3 bevezető nyílással rendelkezik, amelyek közül az egyik egyszerű adagoló nyílás, a második gáz-bevezető nyílás, a harmadik pedig gázkivezető nyílás. A nyílások szeleppel vannak felszerelve. A keverő elég nagy teljesítményű ahhoz, hogy állandóan mozgásba tartsa a gáz-folyadék-elegyet. Az említett mennyiségű katalizátorsót és a bromidot feloldjuk vagy szuszpendáljuk desztillált, ionmentesített vízben, amely megadott mennyiségű N-foszfono-metil-imino-diecetsavat tartalmaz. A reaktort lezárjuk és a megadott hőmérsékletre melegítjük, majd a nyomást a szükséges mértékre növeljük oxigén-öblítőgázzal. A keverést a melegítés megkezdése előtt megkezdjük.

Az N-foszfono-metil-glicin szelektivitási %-ot úgy határozzuk meg, hogy a megtermelt N-foszfono-metil-glicin és az N-formil-N-foszfono-metil-glicin móljait elosztjuk az N-foszfono-metil-imino-diecetsav összes móljaival, amely felhasználódott a reakció során, és a hányadost megszorozzuk 100-zal. A felhasználódott N-foszfono-metil-imino-diecetsav móljainak a számát elosztjuk az összes kiindulási N-foszfono-metil-imino-diecetsav móljainak a számával és a hányadost megszorozzuk 100-zal és így megkapjuk az átalakulási %-ot.

1. példa

Ez a példa az N-foszfono-metil-glicin képződését mutatja be man-

gánacetát felhasználása mellett, de bromidion használata nélkül

Egy titán-autoklávba, amelyet az Autoclave Engineers cég készített, beadagolunk 9,08 g /0,04 mól/ N-foszfono-metil-imino-diecetsavat és 100 ml vizet. Ezután 1,088 g /0,006 mól/ mangán-acetát katalizátort adunk az elegyhez és az egészet nitrogéngáz légközben melegítjük 80 C°-on 2 óra hosszat $3,1 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ nyomáson oxigéngáz bevitelével körülbelül 300 ml/perc sebesség mellett. Egyenlő nagyságú mintákat veszünk 15, 30, 60, 90, 120 és 150 perc elteltével és megállapítjuk az átalakulás folyamatát. Az átalakulás 2,5 óra után 95 %-nál nagyobb volt, de a szelektivitás kisebbnek adódott 10 %-nál HPLC elemzés szerint.

2. példa

Ez a példa azt mutatja be, hogy milyen eredményeket kaptunk mangán-bromid katalizátor felhasználása mellett, de további bromidion hozzáadása nélkül

Az 1. példában említett autoklávba beviszünk 13,62 g /0,6 mól/ N-foszfono-metil-imino-diecetsavat és 1,29 g /0,0045 mól/ mangán-dibromid-tetrahidrátot, majd az elegyhez hozzáadunk 120 ml vizet és az elegyet 80 C°-on melegítjük, ahogy az 1. példában leírtuk, és ugyanazt a nyomást alkalmaztuk. A reakcióelegyet 90 perc elteltével megelemezük HPLC-vel és az eredmény azt mutatja, hogy az átalakulás 67,18 %, a szelektivitás pedig 10,24 %.

3. példa

Ez a példa a találmány szerinti eljárást szemlélteti, amelynél elemi brómot adunk mangán-bromid mellett a kiindulási vegyülethez

Az 1. példa szerinti titán-autoklávba beviszünk 27,24 g /0,12 mól/ N-foszfono-metil-imino-diecetsavat, 120 ml vizet és 2,577 g /0,0089 mól/ mangán-dibromid-tetrahidrátot, valamint 0,48 g /0,03 mól/ elemi brómot. Az ily módon kapott reakcióelegyet az 1. példában megadott hőmérsékleten és nyomáson kezeljük 4 óra és 15 percig, majd megelemezük. A HPLC elemzés szerint az átalakulás 99,85 % és a szelektivitás 35,07 %.

4. példa

A 3. példában megadott autoklávot, hőmérsékleteket és nyomásértékeket alkalmazzuk. Az autoklávba betáplálunk 13,62 g /0,06 mól/ N-foszfono-metil-imino-diecetsavat, 120 ml vizet, 1,29 g /0,0045 mól/ mangán-dibromid-tetrahidrátot és 2,4 g /0,023 mól/ nátrium-bromidot. A reakcióelegyet 1 óra elteltével megelemezük. A HPLC elemzés azt mutatja, hogy 99,46 % N-foszfono-metil-imino-diecetsav alakult át N-foszfono-metil-glicinné 50,45 % szelektivitás mellett.

Az 1 - 4. példák világosan mutatják, hogy a bromidionok pozitív hatást gyakorolnak az N-foszfono-metil-imino-diecetsav N-foszfono-metil-glicinné történő átalakulására a megadott reakciókörülmények között.

5 - 18. példák

Egy kísérletsorozatban 1,34 g /0,005 mól/ kobalt-szulfát-heptahidrát katalizátort alkalmazunk 300 ml/perc oxigéngáz bevezetése mellett $1,24 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ nyomáson 100 gram vízben. A kísérletsorozatban változtatjuk a bromid-koncentrációt, az N-foszfono-metil-imino-diecetsav /NPID/ koncentrációját és a hőmérsékletet. A 95 %-nál nagyobb átalakulás esetén és annál az átalakulásnál kapott eredményeket az I. táblázatban foglaljuk össze.

I. táblázat

Példa	NaBr gram	NPID gram	Hőmérséklet /C°/	Reakcióidő /óra/	Szelektivitás /%/	PO ₄ /%/
5	1,23	20,44	90	3 1/4	86,11	5,65
6	1,23	30,00	85	6	85,60	5,30
7	2,46	20,44	95	2 1/2	85,20	5,99
8	1,23	20,44	90	3 1/4	86,70	5,79
9	1,23	10,87	95	2	84,79	4,91
10	2,46	10,87	90	3 1/4	87,53	5,00
11	1,23	30,00	95	2 1/4	82,87	7,46
12	2,46	20,44	85	6	87,13	5,06
13	2,46	30,00	90	4 1/2	85,11	5,96
14	0	30,00	90	2 1/4	73,36	14,45
15	0	20,44	95	1 1/4	78,46	10,41
16	0	10,87	90	2 1/2	84,85	6,52

I. táblázat /folytatás/

Példa	NaBr gram	NPID gram	Hőmérséklet /C°/	Reakcióidő /óra/	Szelektivitás PO ₄ /%/	PO ₄ /%/
17	0	20,44	85	4 1/4	84,01	7,80
18	1,23	10,87	85	4 1/4	89,33	3,72

A fenti eredmények azt mutatják, hogy a bromidionok jelenléte fokozza az N-foszfono-metil-glicinné való alakulás szelektivitását és csökkenti a foszfát melléktermék keletkezését a reakció folyamán.

19. példa

Ez a példa a találmány szerinti eljárást szemlélteti különböző reakciókörülmények között

Az 1. példában leírt autoklávba beviszünk 10,87 g /0,048 mól/ N-foszfono-metil-imino-diecetsavat, 125 ml vizet, 1,6 g /0,005 mól/ kobalt-dibromid-hexahidrátot és 0,5 g /0,005 mól/ nátrium-bromidot. A reakcióelegyet 87,5 C° hőmérsékleten melegítjük 12,4 x 10⁶ N/m² nyomás alkalmazása mellett oxigéngáz átvezetése mellett 3,5 óra hosszat. A reakcióelegyet ezután szobahőmérsékletre hűtjük és megelemezük. A HPLC elemzés azt mutatja, hogy az N-foszfono-metil-imino-diecetsav 95 %-a átalakult N-foszfono-metil-glicinné 90,8 % szelektivitással.

A találmány szerinti eljárást specifikus eljárásváltozatokkal írtuk ugyan le a példákban, de magától értetődik, hogy a leírtak csupán a találmány jobb megértésének az elősegítésére szol-

- 14 -

gálnak és a szakterületen járatos szakemberek előtt világos, hogy változtatások lehetségesek az oltalmi kör keretében anélkül, hogy túllépnénk az oltalmi kört.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás N-foszfono-metil-glicin előállítására, a z - z a l j e l l e m e z v e , hogy N-foszfono-metil-imino-diacet-savat molekuláris oxigént tartalmazó gázzal érintkeztetünk hatásos mennyiségű mangán- vagy kobaltsót vagy -sókomplexet tartalmazó katalizátor és hatásos mennyiségű bromidion jelenlétében.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkalmazott katalizátor-koncentrációt 1 mól és 0,0001 mól teljes fémionkoncentráció között tartjuk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátor-koncentráció 0,1 mól és 0,001 mól között változik.
4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a bromidion és az N-foszfono-metil-imino-diacetsav közötti molarány legalább 0,05.
5. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a molarány 0,05 és 0,4 között van.
6. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a molarány 0,25 és 0,35 között van.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy katalizátorként mangánsót használunk.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátor-koncentráció 0,1 mól és 0,001 mól között van, a bromidion és az N-foszfono-metil-imino-diecetsav közötti mól-arány 0,05 - 0,4 tartományban van.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az oxigént tartalmazó gáz oxigén-parciális nyomása $2,06 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ - $2,06 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ közötti tartományban változik.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a parciális oxigénnyomás $3,1 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ és $1,38 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ között van.

11. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az N-foszfono-metil-imino-diecetsav vízes közegben van és a kezdeti pH-ja 0,1 és 3 közötti tartományban van.

12. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy katalizátorként kobaltsót használunk.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátor-koncentráció 0,1 mól és 0,001 mól között, míg a bromidion és az N-foszfono-metil-imino-diacetát közötti mól-arány 0,05 - 0,4 tartományban van.

- 17 -

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az oxigént tartalmazó gáz parciális oxigén-nyomása $2,06 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ és $2,06 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ között változik.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a parciális oxigénnyomás $3,1 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ és $1,38 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ között van.

16. A 13. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az N-foszfono-metil-imino-diecetsav vízes közegben van és a kezdeti pH-ja 0,1 és 3 között változik.

17. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az N-foszfono-metil-imino-diecetsav szuszpenzió formájában van jelen.

A meghatalmazott:

S.B.G. & K.
Budapesti Nemzetközi Ügyvédi
és Tanácsadói Iroda
106 Budapest, Dohány utca 10.
Telefon: 153-3733, 153-4900

— zárt vállalat —
Könyvvel