

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3987488号
(P3987488)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007.7.20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 9/38 (2006.01)

C O 7 F 9/38

C

B O 1 D 61/02 (2006.01)

B O 1 D 61/02

5 0 0

請求項の数 13 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-507107 (P2003-507107)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月21日(2002.6.21)
 (65) 公表番号 特表2004-535438 (P2004-535438A)
 (43) 公表日 平成16年11月25日(2004.11.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/006903
 (87) 国際公開番号 W02003/000704
 (87) 国際公開日 平成15年1月3日(2003.1.3)
 審査請求日 平成17年5月18日(2005.5.18)
 (31) 優先権主張番号 101 301 36.7
 (32) 優先日 平成13年6月22日(2001.6.22)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 595123069
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
 フト
 BASF Aktiengesellsc
 haft
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン(番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf
 en, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ファンデンメルシュ、フグエス
 ドイツ、67157、ヴァヘンハイム、ブ
 ルーメンヴェーク、6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-ホスホノメチルグリシンの回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

N-ホスホノメチルグリシン、ハロゲン化アンモニウム、及びハロゲン化アルカリ金属若しくはハロゲン化アルカリ土類金属、さらに任意に、溶解状態の有機不純物を含む水性混合物から、N-ホスホノメチルグリシンを回収する方法であって、

(a) 混合物のpHを2～8の範囲の値に調節する工程、

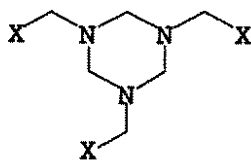
(b) 選択ナノろ過膜で混合物の分離を行い、N-ホスホノメチルグリシンがより多く、ハロゲン化物がより少ない残留物、及びハロゲン化物がより多く、N-ホスホノメチルグリシンがより少ない透過物を得る工程、そして

(c) N-ホスホノメチルグリシンを残留物から回収する工程、
 を行うことを特徴とする回収方法。

【請求項2】

混合物が、下記のN-ホスホノメチルグリシンの製造、即ち下記の式II：

【化 1】



[但し、X が、CN、又は CONR^1R^2 を表し、
 R^1 及び R^2 が、同一でも異なっても良く、H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキルを表す。 10
]

で表されるトリアジンを、

式 III :

【化 2】



[但し、基 R^3 が、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ - アルキル、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル、 NO_2 又は O
 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキルで置換されていても良いアリールを表す。]
 で表されるトリアシルホスフィットと反応させ、そして得られた生成物をハロゲン化水素 20
 酸で加水分解する製造、に由来している請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

式 II のトリアジンと式 III のトリアシルホスフィットとの反応、得られた生成物の塩酸
 を用いた加水分解、及び pH 0.5 ~ 2 での N - ホスホノメチルグリシン分離の後に、母
 液として得られる混合物を使用する請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

混合物が、0.5 ~ 3 質量 % の N - ホスホノメチルグリシン及び 10 ~ 25 質量 % の塩
 化物の塩を含んでいる請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

混合物の pH が、2.5 ~ 6.5 の範囲の値に調節される請求項 1 ~ 4 のいずれかに記 30
 載の方法。

【請求項 6】

工程 (b) で、50 ~ 1000 D の範囲の分離限界を有する膜を使用する請求項 1 ~ 5
 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

膜が、100 ~ 500 D の範囲の分離限界を有する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 (b) における混合物の分離を、残留物側と透過物側との間の膜透過圧力を 30 ~
 100 バールの範囲にして行う請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

工程 (b) における混合物の分離を、0.1 ~ 5 m / 秒の範囲の流速で行う請求項 1 ~
 8 のいずれかに記載の方法。 40

【請求項 10】

工程 (b) における分離を、透過物を供給溶液としてある段階から次の段階に供給する
 ことにより、多段階で行う請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

第 2 段階或いはさらなる段階での残留物を、少なくとも一部、第 1 の又は前の段階に供
 給する請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

工程 (b) で得られる残留物を、少なくとも一つのダイアフィルトレーション工程に付 50

す請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 3】

透過物を、ハロゲン化アンモニウムに含まれるアンモニア又はアミンを遊離させるために、強塩基で処理する請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、N - ホスホノメチルグリシン、塩化物の塩、及び任意に有機不純物を含む水性混合物から、N - ホスホノメチルグリシンを回収する方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

N - ホスホノメチルグリシン（グリホセート(glyphosate)）は、広く使用されている総合的な除草剤である。ホスホノメチルグリシンを製造する方法としては多くの方法が知られている。最も慣用的な製造法の一つにおいては、最終段階で、ホスホノメチルイミノ二酢酸又はその塩を、空気、酸素又は過酸化水素を用いて触媒存在下に酸化する。酸化は、一般に、触媒として、炭素、モリブデン塩又はバナジウム塩、白金、ロジウム又はパラジウム等を用いて水性媒体中で行われる。N - ホスホノメチルグリシンに加えて、二酸化炭素及びホルムアルデヒドが、ここでは形成される。この種の方法は、特許文献 1 及び特許文献 2 に記載されている。

【0003】

20

従って、反応混合物、及び晶析により反応混合物から N - ホスホノメチルグリシンの回収後に得られる母液の両方が、発癌性として知られるホルムアルデヒドを含んでいる。このため、特許文献 3 には、10 ~ 1000 nm の孔径を有する選択膜を用いる分離方法によりホルムアルデヒドを除去することが提案されている。ここではホルムアルデヒドは透過物で除去される。

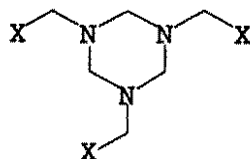
【0004】

特許文献 4 には、下記の式 II a :

【0005】

【化 1】

30



【0006】

[但し、X が、特に CN を表す。]

で表されるヘキサヒドロトリアジン誘導体を、式： $P(OCOR^3)_3$ [但し、 R^3 が、特にフェニルを表す。] で表されるトリアシルホスフィットと反応させ、そして得られた生成物を加水分解する、N - ホスホノメチルグリシンの製造方法が開示されている。N - ホスホノメチルグリシンは pH 0.5 ~ 2 において晶析により反応混合物から回収される。母液は、ホスホノメチルイミノ二酢酸の酸化で得られる母液とは完全に異なる組成を有する。それは、さらにはかなりの量の N - ホスホノメチルグリシン、少量のアミノメチルホスホン酸、グリシン及びビス（ホスホノメチル）グリシン、及び大量の塩化物の塩を含んでいる。重要な物質の損失を最小にし、また廃水による汚染を最小にすることが望まれる。

40

【0007】

【特許文献 1】US 3950402

50

【特許文献2】US 3 969 398

【特許文献3】IT 1 281 094

【特許文献4】PCT/EP 02/13162

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このため、本発明は、N - ホスホノメチルグリシン、アンモニウム塩、及びアルカリ金属若しくはハロゲン化アルカリ土類金属塩、さらに任意に溶解状態の有機不純物を含む水性混合物から、N - ホスホノメチルグリシンを回収する経済的な方法を獲得する目的でなされている。同時に、この方法は、できるだけ完全にN - ホスホノメチルグリシンを回収し、且つできるだけ完全にアンモニア塩に含まれるアンモニアを回収することを可能にするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

驚くべきことに、今、上記目的が、上記水性混合物を、選択ナノろ過膜を用いる圧力駆動分離法 (pressure-driven separation process) で分離させることにより達成されることを見出した。

【0010】

このため、本発明者は、N - ホスホノメチルグリシン、ハロゲン化アンモニウム、及びハロゲン化アルカリ金属若しくはハロゲン化アルカリ土類金属、さらに任意に、溶解状態の有機不純物を含む水性混合物から、N - ホスホノメチルグリシンを回収する方法であって、

20

(a) 混合物のpHを2～8の範囲の値に調節する工程、

(b) 選択ナノろ過膜で混合物の分離を行い、N - ホスホノメチルグリシンがより多く且つハロゲン化物がより少ない残留物 (retentate)、及びハロゲン化物がより多く且つN - ホスホノメチルグリシンがより少ない透過物 (permeate) を得る工程、そして

(c) N - ホスホノメチルグリシンを、所望により残留物から、回収する工程、を行うことを特徴とする回収方法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

30

N - ホスホノメチルグリシンは、pHとの関係で、異なるイオン形態で存在し得る。これらの全ての形態が、本発明に包含される。

【0013】

出発材料として使用される混合物は、水性 (水溶性) 混合物である。それは、小さな割合、特に10質量%以下の水と相溶性の溶剤、例えばモノ又はポリアルコール (例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、グリコール、1, 2 - 又は1, 3 - プロパンジオール等)、アセトン、ジオキサン又はテトラヒドロフランを含んでいる。

【0014】

混合物は、N - ホスホノメチルグリシンの質量に対して、過剰のハロゲン化アンモニウム、及びハロゲン化アルカリ金属又はハロゲン化アルカリ土類金属を含んでいる。ハロゲン化アンモニウムは、 NH_4Hal に加えて、1～3個の、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル又はベンジル基で置換されたハロゲン化アンモニウム (例、メチル - 、ジメチル - 、トリメチル - 、トリブチル - 又はベンジル - アンモニウム) を意味すると理解すべきである。好ましいハロゲン化アルカリ金属又はハロゲン化アルカリ土類金属は、ハロゲン化ナトリウム、ハロゲン化カリウム及びハロゲン化カルシウムである。ハロゲン化物として塩化物が好ましい。ハロゲン化物の量は、混合物総量に対して、一般に、少なくとも8質量%、特に少なくとも10質量%、なかでも少なくとも12質量%である。N - ホスホノメチルグリシンの量は、一般に、4質量%未満、特に3質量%未満であり、特に0.5～3質量%が好ましい。

40

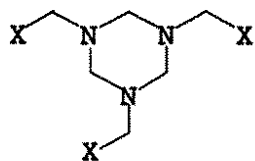
【0015】

50

好ましい態様によれば、混合物は、下記の N - ホスホノメチルグリシンの製造、即ち下記の式 II :

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 7 】

[但し、X が、 CN 、又は $CONR^1R^2$ を表し、

R^1 及び R^2 が、同一でも異なっても良く、H 又は $C_1 \sim C_4$ - アルキルを表す。

]

で表されるヘキサヒドロトリアジン誘導体を、

式 III :

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



20

【 0 0 1 9 】

[但し、基 R^3 が、同一でも異なっても良く、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、又は $C_1 \sim C_4$ - アルキル、 NO_2 又は $OC_1 \sim C_4$ - アルキルで置換されていても良いアリールを表す。]

で表されるトリアシルホスフィットと反応させ、そして得られた生成物をハロゲン化水素酸で加水分解する、N - ホスホノメチルグリシンの製造に由来している。反応は溶剤があっても無くても行うことができる。不活性な有機溶剤が使用されることが好ましく、特にハロゲン化炭化水素、例えば 1, 2 - ジクロロエタンを使用することが好ましい。反応成分は、実質的に化学量論量で使用するが便宜である。反応温度は、一般に $-10 \sim 140$ の範囲である。

30

【 0 0 2 0 】

その後、酸性加水分解が行われ、ハロゲン化水素酸、例えば塩化水素が特に使用される。塩化水素を用いると、その後、本発明の方法の出発材料として使用される水性混合物に、塩化アンモニウムが含まれる。

【 0 0 2 1 】

酸は、一般に、過剰で、特に少なくとも 2 当量の量で使用される。加水分解を行う温度は、一般に $10 \sim 180$ の範囲である。

【 0 0 2 2 】

過剰の酸を用いる加水分解で得られるホスホノメチルグリシンは水相に溶解される。加水分解で形成されるカルボン酸 R^3COOH は一般に沈殿し、慣用法で分離される。

40

【 0 0 2 3 】

ホスホノメチルグリシンは、水相を $0.5 \sim 2.0$ の範囲の pH に調節することにより沈殿させることができ、慣用法で回収される。pH の調節はアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、特に $NaOH$ 又は KOH の添加により行われる。

【 0 0 2 4 】

ホスホノメチルグリシンの回収後に残る混合物は、本発明の方法のための出発材料として使用される。それが有機溶剤を含んでいる場合、これは蒸留により混合物から実質的に除去される。混合物は実質的に以下の組成（それぞれ混合物総量に対する量）を有する水

50

性混合物である：

0.5～3質量%、特に0.5～2.5質量%のN-ホスホノメチルグリシン、
0.01～0.5質量%のアミノメチルホスホン酸、
0.1～0.4質量%のグリシン、
0.2～0.8質量%のビス(ホスホノメチル)グリシン、
10～25質量%、特に12～20質量%のハロゲン化アンモニウム/ハロゲン化アルカリ金属又はハロゲン化アルカリ土類金属。

【0025】

式IIのヘキサヒドロトリアジンを介してN-ホスホノメチルグリシンを製造する方法は、PCT/EP00/13162に詳細に記載されている。この出願の内容はまた参照により本願に含まれている。 10

【0026】

本発明の方法の工程(a)において、水性混合物を2～8、好ましくは2.5～6.5そして特に4～5のpHに調節する。この調節は、適当な酸又は塩基、例えば塩化水素、硫酸、リン酸、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを用いて行われる。

【0027】

本発明の方法における工程(b)において、混合物は、その後、選択ナノろ過膜での分離に付される。ナノろ過は、超ろ過及び逆浸透の様な、膜の一方の側から正浸透圧を用いる圧力駆動膜分離法を意味すると理解される。この正浸透圧は、処理すべき溶液の浸透圧を超える圧である(ここで浸透圧は特に膜の残留挙動により決定される)。ナノろ過膜は、機械的理由のために、膜と同じ材料又は異なる材料で作製された支持体である、単層又は複層構造に取り付けられる。分離層は、有機ポリマー、セラミック、金属又はカーボンから構成することができる。屢々、架橋された芳香族ポリアミドから作製された膜が使用される。本発明の好ましい膜は、アニオン基、例えばスルホン酸基を有し、そしてこのため負の電荷を示す。適当なナノろ過膜は当該技術者には公知であり、市販品として入手可能である。その例としては、Desal-5膜(Desalination Systems, Escondido, USA社製); NF膜(Filmtec Corp., Minneapolis社製, USA)、例えばNF70、NF50、NF40及びNF40HF; SU600膜(東レ(株)製、日本); 及びNTR膜(Nitto Electric(株)製、日本)、例えばNTR7450膜及びNTR7250膜; 参照WO96/33005を挙げることもできる。 20 30

【0028】

本発明の好ましい膜は、50～1000D、好ましくは100～500Dの範囲の分離限界を有する。

【0029】

実際、ナノろ過膜は「膜モジュール」(膜ユニット)に組み込まれる。本発明の方法の温度、圧力条件で機械的に安定である全てのモジュール構造がここでは適当である。例えば、平面状、管状、多溝素子、毛細管又巻き構造が好適である。適当な態様は市販されている。

【0030】

工程(b)を行う温度は、臨界的ではない。一般に、温度は、膜への損傷が起こらないように選ばれる。このため、ポリマー膜の場合、本方法は便宜上50未満の温度で行われる。しかしながら、セラミック又は金属膜は、より高い温度でも使用することができる。 40

【0031】

工程(b)は、圧力駆動分離方法である。従って、分離のための駆動力は、膜面の圧力差であり、それは使用される混合物の浸透圧より大きくなければならない。便宜上、この方法は、滞留物側と透過物側の間の膜透過圧力が30～100バールの条件で行われる。

【0032】

膜の送り側での濃度の偏り及び結晶化成分の沈着を避けるために、供給溶液は、一般に 50

クロスフロー (crossflow) で膜を通過させる。残留物は、ここで少なくともその一部が再循環される。好ましくは、この方法は、供給溶液の通過速度が $0.1 \sim 5 \text{ m/秒}$ の範囲で行われる。通過速度は、モジュールの構造に依存して変化するが、また当該技術者により簡単に決定することができる。

【0033】

工程 (b) により、使用される混合物の、供給溶液に比べて N - ホスホノメチルグリシンが多い残留物 (レテンテート)、及びハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属が多い透過物への分離が行われる。このため、驚くべきことに、N - ホスホノメチルグリシンと上述のハロゲン化物の分離が可能となる。但し、分離すべき成分の分子量差は非常に大きいとは言えないし、N - ホスホノメチルグリシンは塩の形で定量的に存在しているとは言えない。

10

【0034】

本発明の方法の工程 (b) は、N - ホスホノメチルグリシンの所望の回収程度及びハロゲン化物の所望の消耗 (減少) 程度にもよるが、異なる態様での実現が可能である。従って、工程 (b) は、N - ホスホノメチルグリシンの多い残留物とハロゲン化物の多い透過物とが得られる純粋な濃縮段階として行うことができる。ここで、膜の残留物側のハロゲン化物の消耗は、浸透圧により限定される。

【0035】

残留物中のハロゲン化物の連続的消耗を望む場合、濃縮段階に続いて少なくとも一つのダイアフィルトレーション (diafiltration) が行われる。この目的のために、透過物を分離した時と丁度同量の水を濃縮段階の残留物に供給される。その後希釈された残留物は、ダイアフィルトレーション段階に送られ、このダイアフィルトレーション段階は上記と同条件下で、同じ膜を用いて行われる。こうして、ハロゲン化物が消耗した残留物が得られ、これは、所望により別の工程、例えば水の蒸留除去により濃縮することができる。

20

【0036】

ハロゲン化物の高い消耗 (減少) を得るため、工程 (b) も純粋なダイアフィルトレーションとして行うことも可能である。ここでは、工程 (a) で得られた溶液を、上述のように分離し、しかしながら、その場合、透過物として分離した時と同量の水が残留物に給送される。N - ホスホノメチルグリシンの回収のために、例えば蒸留又は逆浸透により水を除去することによって濃縮された残留物が得られる。

30

【0037】

純粋な濃縮、次のダイアフィルトレーション付きの濃縮及び純粋なダイアフィルトレーションの全てが、一段階又は多数段階で行うことができる。多数段階手順において、前の段階の透過物が次の段階に供給され、そして次の段階の残留物が、前段階の供給溶液に供給される。ここで、個々の段階は、同じ又は異なる膜を具備し得る。多数段階手順で、N - ホスホノメチルグリシン又はその塩のより良好な残留物が達成される。

【0038】

工程 (b) の後に得られる残留物は、それ自体、さらに使用することができる。濃度及び純度によるが、それは濃縮又は精製され、或いは処分され得る。しかしながら、一般に、残留物は、その中に含まれる N - ホスホノメチルグリシンの回収のために工程 (c) のようにさらに処理される。

40

【0039】

本発明の方法の工程 (b) を、以下に説明する：

混合物の連続的分離のために、供給溶液 F を膜の位置が定められているハウジングを有する膜ユニット M へ、クロスフロー法で供給する。供給溶液 F は膜に流れ、残留物 R は除去される。所望により、残留物 R の一部が戻される。透過物 P は除去される。

【0040】

バッチ式分離法において、供給溶液 F は循環容器に供給される。供給溶液 F は、クロスフロー手順で上述の膜ユニット M に供給される。膜上で、循環容器に戻される残留物、及び除去される透過物 P への分離が起こる。このようにして、供給溶液 F の濃縮が起こる。

50

【 0 0 4 1 】

膜ユニットM 1 の濃縮段階及び次の膜ユニットM 2 のダイアフィルトレーション段階において混合物の分離が起こる。濃縮段階は、上述のように操作される。残留物は水で希釈され、ダイアフィルトレーション段階M 2 に供給される。これは上述のように同様に操作される。残留物R、より高度に濃縮された透過物P 1、及び濃縮程度の小さい透過物P 2 への分離が、最終的に得られる。

【 0 0 4 2 】

純粋なダイアフィルトレーションとしての工程 (b) の実施がなされる。供給溶液 F は、水で希釈した後、膜ユニットM に供給され、上述のように分離される。

【 0 0 4 3 】

3 段階分離法において、3 個の膜ユニットM 1、M 2 及びM 3 が設けられており、膜を備えている。膜ユニットの数は所望により増やすことができる。

【 0 0 4 4 】

供給溶液 F は、クロスフロー手順で第 1 の膜ユニットM 1 に供給される。残留物 R 1 及び透過物 P 1 への分離が起こる。残留物 R 1 はその一部は放出され、また一部は供給溶液に戻される。透過物 P 1 は、クロスフロー手順で第 2 の膜ユニットM 2 に供給される。残留物 R 2 及び透過物 P 2 への分離が起こる。残留物 R 2 は、供給溶液 F に供給される。所望により、残留物 R 2 の一部は膜ユニットM 2 の供給溶液に戻される。透過物 P 2 は、クロスフロー手順により第 3 の膜ユニットM 3 に供給される。分離で得られた残留物 R 3 は、膜ユニットM 2 の供給部に供給される。所望により、残留物 R 3 の一部は膜ユニットM 3 の供給溶液に戻される。透過物 P 3 は放出される。

【 0 0 4 5 】

本発明の方法の工程 (c) において、工程 (b) で得られる残留物から N - ホスホノメチルグリシンの回収が行われる。この目的のために、残留物の pH は、酸 (例、塩酸又は硫酸) の添加により、0 . 5 ~ 2 . 0 , 特に 0 . 8 ~ 1 . 5 に調節される。所望により、残留物は、例えば蒸留又は逆浸透により濃縮される。できるだけ完全にホスホノメチルグリシンを沈殿させるために沈殿助剤を添加することも可能である。使用される沈殿助剤としては、水混和性溶剤、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン等が好ましい。溶剤は母液から蒸留により回収し、再利用することができる。

【 0 0 4 6 】

ホスホノメチルグリシンは、結晶の形で得られる。それは、慣用法、例えばろ過により回収することができる。

【 0 0 4 7 】

工程 (b) で得られる透過物は、処分されるか、或いは別の処理に送られる。好ましくは、それを、強塩基を用いてアルカリ性 (例、pH 13 - 14) にして、透過物に含まれるハロゲン化アンモニウムからアンモニア又は対応するアミンを回収する。好適な塩基としては、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又は水酸化カルシウムを挙げることができる。このようにして遊離したアンモニアは、例えば、蒸留又は不活性ガス (例、空気又は窒素) を用いたストリッピングにより回収される。

【 0 0 4 8 】

本発明の方法又はそこで採用される各段階は、連続法で行っても、バッチ法で行っても、半バッチ法で行ってもよい。

【 0 0 4 9 】

本発明の方法の利点は、N - ホスホノメチルグリシンの濃縮、そして製造における収率の増加にある。さらに、廃水から穀物保護成分の分離を達成することができる。最後に、出発混合物に含まれる塩化物の分離を行い、これによりハロゲン化アンモニウムからアンモニアのより簡単な回収が可能となる。

【 0 0 5 0 】

以下の実施例により本発明を説明するが、これらに限定されるものではない。

【実施例】

【0051】

実施例1

テフロン（登録商標）ブレード攪拌器及び還流冷却器を備えた2 Lの攪拌フラスコに、284 gの安息香酸アンモニウムを先ず1000 mlの1, 2-ジクロロエタン中に導入し、そして91.5 gの三塩化リンを、窒素雰囲気下、30分間に亘って滴下した。滴下中、温度は36 °Cの最大値まで上昇した。その後攪拌を25 ~ 36 °Cで30分間続けた。反応混合物を圧力吸引フィルタを通してろ過し、ろ過ケーキを、窒素雰囲気下、各回、500 gのジクロロエタンで2回洗浄した（2054 gのろ過物）。

【0052】

10

テフロン（登録商標）ブレード攪拌器及び還流冷却器を備えた2 Lの攪拌フラスコに、室温で、ろ過物を導入し、そしてヘキサヒドロトリアジンIIa（X = CN、45.54 g）を加えた。攪拌しながら、混合物を、30分間で80 °Cに加熱し、80 °Cで30分間攪拌した。溶液を冷却し、これに続いて直ちに加水分解した。

【0053】

このため、使用される物質を、130 °C、8パールで計量し、予め接続された静的混合機を有する管型反応器（容量約600 ml）に導入した（前段からの1265 g/hのジクロロエタン溶液、207 g/hの20%濃度HCl）。滞留時間は30分であった。初めの流出物は廃棄した。さらなる処理のために、得られる2相混合物を60分間集めた。その2相を60 °Cで分離し、水相を各回100 gのジクロロエタンで2回抽出した。

20

【0054】

テフロン（登録商標）ブレード攪拌器を備えた丸底フラスコにおいて、水相になお含まれているジクロロエタンを、窒素中を1時間通過させることにより、まずストリッピングを行った。pHは、その後40 ~ 60 °Cで15分に亘り、50%濃度水酸化ナトリウム溶液を用いてpH = 1.0に調節された。得られた懸濁液を40 °Cで3時間攪拌し、室温まで冷却し、沈殿生成物を吸引ろ過し、次いで150 gの氷水で洗浄した。得られた固体は、70 °C、50ミリパールで16時間乾燥した。

【0055】

収率：54.6 gのホスホノメチルグリシン（HPLCによる純度96.2%）。PCl₃に対して80%の収率。

30

【0056】

晶析した母液は下記の組成を有する：

- 2.10質量%のN-ホスホノメチルグリシン
- 0.10質量%のアミノエチルホスホン酸
- 0.20質量%のグリシン
- 0.45質量%のビス（ホスホノメチル）グリシン
- 16.70質量%のNaCl / NH₄Cl。

【0057】

次いで、母液のpHを50%濃度NaOHを用いて4に調節した。その後、母液を、攪拌受圧器でバッチ式で濃縮した。攪拌受圧器は、ナノフィルトレーション（タイプDesal 5 DK、Desal-Osmotics社製）を備えている。平均透過物流率（mean specific permeate flow）は5.29 kg/m² hであった。99.22%のN-ホスホノメチルグリシンの残留物及び86.26%の塩化物塩の消耗が得られた。結果を下記の表1にまとめる。

40

【0058】

【表 1】

表 1

	母液	残留物	透過物
量 (g)	1550	217	1333
濃度			
N-ホスホノメチル-グリシン	2.10質量%	14.60質量%	650 ppm
アミノメチルホスホン酸	0.10質量%	0.70質量%	23 ppm
グリシン	0.20質量%	0.30質量%	0.18質量%
ビス(ホスホノ-メチル)グリシン	0.45質量%	3.20質量%	23 ppm
NaCl/NH ₄ Cl	16.70質量%	16.40質量%	16.75質量%

10

【0059】

20

N-ホスホノメチルグリシンの回収のために、50.0gの残留物及び30.0gの水を、テフロン(登録商標)ブレード攪拌器を備えた250mlの丸底フラスコに導入した。14.24gの20%濃度HClを、40で、10分間これに滴下し、1.3のpHに達した。得られた懸濁液を40でさらに3時間攪拌し、その後室温に冷却した。沈殿したホスホノメチルグリシンを吸引ろ過し、20gの水で洗浄した。固体を70、50ミリバールで16時間乾燥した。

【0060】

収率：4.10gの固体(53%の回収率に対応する94.7%のホスホノメチルグリシンを含む)。

【0061】

30

分析：NaCl：0.0%

ホスホノメチルグリシン94.7%(HPLC)

母液：106.8gの溶液

【0062】

実施例 2

実施例 1と同様にして得た母液のバッチ式2段階濃縮

母液のpHを実施例 1と同様に4に調節した。その後、母液を、実施例 1と同じタイプの同じ膜を備えた攪拌受圧器においてバッチ式で濃縮した。条件は実施例 1に記載通りである。透過物を同じ膜を備えた同じタイプの別の攪拌受圧器に供給し、濃縮した。濃縮を40、40バールで行った。平均透過物流率は25.70kg/m²hであった。両方のナノろ過段階で計算されたN-ホスホノメチルグリシンの残留物は99.99%で、そして塩化物塩の消耗は77.82%であった。結果を下記の表2にまとめる。

40

【0063】

【表 2】

表 2

	母液	残留物 段階 1	残留物 段階 2	透過物
量 (g)	1550	217	133.3	1199.7
濃度				
N-ホスホノメチル- グリシン	2.10質量%	14.60質量%	6320 ppm	20 ppm
アミノメチル- ホスホン酸	0.10質量%	0.70質量%	230 ppm	-
グリシン	0.20質量%	0.30質量%	9630 ppm	930 ppm
ビス (ホスホノ- メチル) グリシン	0.45質量%	3.20質量%	230 ppm	-
NaCl/NH ₄ Cl	16.70質量%	16.40質量%	16.40質量%	16.79質量%

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 フォス, ハルトヴィツヒ
ドイツ、67227、フランケンタール、ヴァインビートリング、19
- (72)発明者 オルステン, シュテファン
ドイツ、67158、エラーシュタット、ブルフシュトラーゼ、190
- (72)発明者 ヴルフ, クリスティアン
ドイツ、68165、マンハイム、モルシュトラーゼ、18

審査官 関 美祝

- (56)参考文献 特開平08-134088(JP, A)
特表平11-504564(JP, A)
特表2003-519155(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/02
C07F 9/38
B01D 61/02