

⑰ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 626 883

⑳ N° d'enregistrement national :

89 01265

⑤① Int Cl<sup>4</sup> : C 07 F 9/38.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 1<sup>er</sup> février 1989.

③① Priorité : HU, 8 février 1988, n° 2251-562/88.

④③ Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 32 du 11 août 1989.

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : NITROKEMIA IPARTELEPEK. — HU.

⑦② Inventeur(s) : Jeno Pelyva ; Csaba Söptei ; Zoltan Kolonics ; Béla Karacsonyi ; Sandor Balint ; Janosné Benczik ; Csaba Kayos ; Laszlo Lendvai ; Sandor Laszlo.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Hirsch.

⑤④ Procédé de préparation de N-phosphonométhyl-imino-diacétique.

⑤⑦ Procédé de préparation d'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique par emploi du sel de calcium de l'acide imino-diacétique formé à partir d'acide monochloroacétique, d'ammoniac et d'hydroxyde de calcium, ce procédé consistant à chauffer le sel de calcium de l'acide imino-diacétique en présence d'acide chlorhydrique concentré, utilisé en un rapport molaire acide imino-diacétique/acide chlorhydrique de 2 à 3/1, à une température entre 50 et 100°C, à isoler le chlorure acide de l'acide imino-diacétique obtenu, puis à le dissoudre dans de l'eau et à le faire réagir, après purification, si cela est nécessaire, avec de l'acide phosphoreux, utilisé dans un rapport molaire de 1,0 à 1,2/1 calculé sur la base du chlorhydrate de l'acide imino-diacétique, puis avec la solution aqueuse de formaldéhyde, utilisé en un rapport molaire de 1,01 à 1,4/1, sous agitation, puis, si ceci est nécessaire après évaporation du mélange, à isoler le produit obtenu.

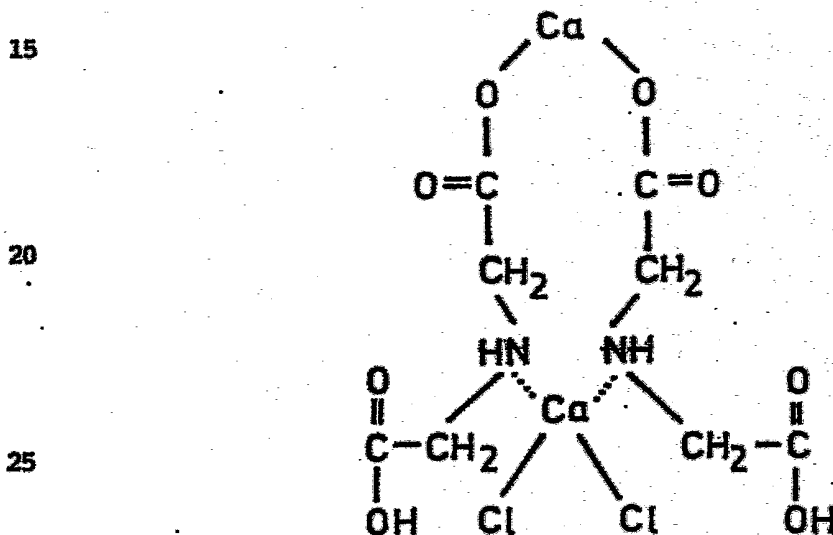
FR 2 626 883 - A1

D

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  
 5 calcium de l'acide imino-acétique.

L'acide N-phosphonométhyl-imino-diacétique est un inter-  
 médiaire 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-phos-  
 10 phonométhyl-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'ammo-  
 30 nium 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-  
5 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  
10 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%  
15 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  
20 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-  
25 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.

30 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.

35 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 5 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 10 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. 15 Ensuite, on refroidit à 10-15°C l'acide N-phosphonométhylimino-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 20 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 25 154,5 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 température du mélange réactionnel est maintenue à 35-40°C et on ajoute 67,7 kg (0,05 kmole) 30 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 35 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

5 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

10 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

15 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

20 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%.

25

30

35

REVENDICATION

Procédé de préparation d'acide N-phosphonométhyl-imino-  
diacétique par emploi du sel de calcium de l'acide imino-  
diacétique formé à partir d'acide monochloroacétique, d'ammo-  
5 niac et d'hydroxyde de calcium, ce procédé consistant à chauf-  
fer le sel de calcium de l'acide imino-diacétique en présence  
d'acide chlorhydrique concentré, utilisé en un rapport molaire  
acide imino-diacétique/acide chlorhydrique de 2 à 3/1, à une  
température entre 50 et 100°C, à isoler le chlorure acide de  
10 l'acide imino-diacétique obtenu, puis à le dissoudre dans de  
l'eau et à le faire réagir, après purification si cela est  
nécessaire, avec de l'acide phosphoreux, utilisé dans un  
rapport molaire de 1,0 à 1,2/1 calculé sur la base du chlor-  
hydrate de l'acide imino-diacétique, puis avec la solution  
15 aqueuse de formaldéhyde, utilisé en un rapport molaire de  
1,01, à 1,4/1 sous agitation, puis, si ceci est nécessaire et  
après évaporation du mélange, à isoler le produit obtenu.

20

25

30

35