

PATENTE DE INVENCION

=====  
ICI CASE PP.26622-SPAIN.

327  
C. 25B; CO.FE

## Memoria Descriptiva

sobre:

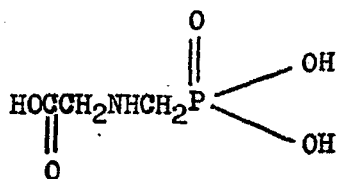
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR N-FOSFONOMETILGLICINA

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

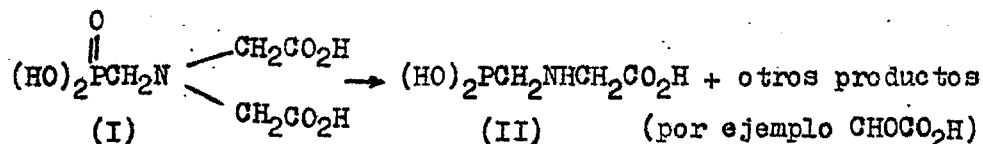
Esta invención se relaciona con un procedimiento electroquímico, más particularmente con un procedimiento electroquímico para preparar el compuesto N-fosfonometilglicina que tiene la fórmula:



Como se describe en la Patente Belga No. 774.349, la N-fosfometilglicina es un herbicida de amplio espectro que tiene poco o ningún efecto residual. La N-fosfometilglicina ha recibido el nombre común de glifosato.

Según la invención, se proporciona un procedimiento para preparar el compuesto N-fosfometilglicina, o una sal del mismo, que comprende someter una solución acuosa de ácido N-fosfometiliminodiacético, o una sal del mismo, a electrólisis. Preferiblemente, el electrodo de trabajo se mantiene a un potencial de 0,8 a 1,2 voltios con preferencia a un electrodo de calomelano normal.

La reacción global implicada en el proceso de la invención, se ilustra por el siguiente esquema:



Podrá apreciarse que la reacción es una oxidación en la cual uno de los grupos carboximetilo unidos al átomo de nitrógeno se separa y reemplaza por un átomo de hidrógeno.

El ácido N-fosfometiliminodiacético, empleado como material de partida, es un compuesto conocido, cuya preparación se describe por ejemplo en el Ejemplo 2 de la Patente USA No. 3.455.675.

El electrodo de trabajo es con preferencia un electrodo de carbón, por ejemplo un electrodo hecho de carbón ví-

5       treeo, carbón poroso o grafito. También se pueden utilizar elec-  
trodos fabricados de otros materiales, por ejemplo metales  
que son estables tanto en medios ácido como alcalino. Ejem-  
plos de tales ejemplos incluyen los metales nobles, por ejem-  
plo paladio y platino. Igualmente, se pueden emplear óxidos  
10       metálicos, por ejemplo óxido de rutenio. El electrodo secun-  
dario puede ser también un electrodo de carbón o puede ser  
un electrodo de platino u otro electrodo como se describe  
para el electrodo de trabajo. Si se desea, el electrodo secun-  
dario puede estar separado por una barrera porosa del electro-  
do de trabajo. Por el término de "electrodo de trabajo" se  
quiere dar a entender el ánodo.

15       Cuando se trabaja en solución alcalina, el pH de  
la solución acuosa es con preferencia de por lo menos 10.  
La solución acuosa se puede poner al pH necesario incluyendo  
un álcali, por ejemplo un hidróxido o carbonato de metal al-  
calino, en la solución.

20       Ejemplos de hidróxido de metales alcalinos preferi-  
dos incluyen hidróxido sódico, hidróxido potásico, así como  
los carbonatos de sodio y potasio. El pH necesario se puede  
alcanzar también por adición de amoniaco o una amina alifáti-  
ca a la solución. Ejemplos de aminas alifáticas incluyen las  
aminas primarias, secundarias y terciarias en las cuales uno,  
dos o los tres radicales alifáticos contienen, cada uno de  
25       ellos, de 1 a 4 átomos de carbono. Cuando no se desee operar  
en solución alcalina, puede ser deseable todavía añadir álcali,  
amoniaco o amina suficiente a formar una sal, una mono-sal  
del ácido N-fosfometiliminodiacético, para incrementar la  
solubilidad de esta sustancia en la solución acuosa.

30       La concentración del ácido N-fosfometiliminodiacé-

5 tico o sal del mismo no constituye un factor crítico para el éxito del proceso. Sin embargo, para fines preparativos, es evidentemente deseable utilizar concentraciones muy bajas si bien se fija un límite de concentración superior mediante la solubilidad del ácido N-fosfonometiliminodiacético o sal del mismo en la solución acuosa a cualquier temperatura dada. Una concentración conveniente es la de 0,2 molar, si bien han resultado ser factibles las concentraciones de hasta 2 molar en el caso de la sal sódica, por ejemplo. Por el término "concentración molar" se quiere dar a entender una concentración de un gramo-mol por litro.

15 La temperatura a la cual se lleva a cabo la electrolisis puede variar entre 0 y 100°C ó más; puesto que las temperaturas superiores a 100°C requerirán el empleo de una instalación a presión, se prefiere en general operar el proceso de la invención por debajo de 100°C. Una temperatura conveniente para el proceso, es la temperatura ambiente, por ejemplo 15 a 30°C.

20 Preferiblemente, la solución se aplica durante la electrolisis para hacer que la solución acuosa se mueva con respecto al electrodo de trabajo, de modo que se mantenga la concentración máxima de material de partida en la superficie electródica.

25 Podrá apreciarse que el tiempo necesario para la electrolisis variará en función de, por ejemplo, factores tales como la concentración de la solución de reacción.

30 La N-fosfonometilglicina o sal de la misma, producida por el proceso de la invención, se puede recuperar, si se desea, de la solución de reacción por métodos convencionales, tales como evaporación de la solución, y extracción y recris-

talización del residuo. Alternativamente, puede que no sea preferible recuperar la N-fosfonometilglicina o su sal, sino simplemente formular la solución de reacción como un concentrado herbicida tras completarse la electrolisis. El concentrado herbicida se puede vender como tal y cuando sea necesario utilizarlo como herbicida se puede diluir con agua por el usuario, para proporcionar una composición diluida para su aplicación por pulverización. La formulación de la solución acuosa como un concentrado herbicida requiere la mezcla de adyuvantes con la solución acuosa. Por el término adyuvante se quiere dar a entender cualquiera de los materiales normalmente añadidos a las formulaciones herbicidas, por ejemplo agentes aumentadores de la viscosidad para reducir el arrastre por pulverización cuando se pulveriza la formulación; inhibidores de la corrosión; espesantes para mejorar la adherencia de la formulación a las plantas; y agentes de superficie activa para mejorar la dispersabilidad de la formulación en agua y facilitar el esparcido de la solución diluida de pulverización sobre toda la superficie de las plantas a las cuales se aplica.

Los agentes de superficie activa empleados en la formulación de la N-fosfonometilglicina preparada según el proceso de la invención, pueden ser del tipo catiónico, aniónico o no iónico. Agentes adecuados del tipo catiónico incluyen por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo bromuro decetiltrimetilemonio. Agentes adecuados del tipo aniónico incluyen, por ejemplo, jabones, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico, por ejemplo laurilsulfato sódico; y sales de compuestos aromáticos sulfonados, por ejemplo dodecibencenosulfonatos, lignosulfonato de sodio, calcio y

amonio, butilnaftalenosulfonato y una mezcla de las sales sódicas de ácidos diisopropil- y trisopropil-naftalenosulfónico. Agentes adecuados de tipo no iónico incluyen, por ejemplo, los productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes grasos, tales como alcohol oleílico y alcohol cetílico, o con alquilfenoles tales como octilfenol, nonilfenol y octilcresol. Otros agentes no iónicos son los ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga y anhídridos de hexitol, por ejemplo monolatrato de sorbitol; los productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; y las lecitinas.

La cantidad de agente de superficie activa a emplear en la formulación herbicida, podrá determinarse fácilmente por los expertos en la técnica, pero como guía general será normalmente adecuada una cantidad de 5 a 10 % en peso de agente de superficie activa para su inclusión en el concentrado.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

#### EJEMPLO 1

Se pasa una corriente eléctrica a través de una solución de ácido N-fosfonometiliminodiacético (0,2 molar) en una solución acuosa de hidróxido sódico (1,4 molar). Los electrodos son ambos de carbón y el electrodo de trabajo se mantiene a un potencial de 1 voltio con respecto a un electrodo de calomelano saturado. La temperatura de la solución es de 22°C. La cantidad de corriente pasada es teóricamente suficiente para convertir el 75 % del material de partida a N-fosfonometilglicina suponiendo una reacción de dos electrones como en el esquema de reacción anterior.

Una vez terminado el paso de corriente, la solución se examina por espectroscopía de resonancia magnética nuclear

(RMN). Este examen indica la presencia de aproximadamente 20 % de material de partida; un rendimiento de por lo menos 30 % de glifosato; ácido glioxílico; y una mezcla de otros productos.

5

Los máximos debido a glifosato en el espectro RMN de la mezcla de reacción, fueron identificados añadiendo una cantidad de glifosato auténtico a la solución, cuando los máximos atribuidos a glifosato incrementaron de altura.

EJEMPLO 2

10

Este ejemplo ilustra adicionalmente el proceso de la invención. Se llevaron a cabo experimentos como en el ejemplo 1, utilizando varios electrodos y soluciones de diversos valores pH y analizando los productos por medio de la espectroscopía RMN como anteriormente. Los resultados fueron los siguientes:

15

TABLA I

| Material<br>electrónico | Potencial del<br>electrodo de tra-<br>bajo (contra el<br>electrodo normal<br>de calomelano) | pH de la solu-<br>ción electro-<br>lítica | Rendimiento<br>basado en el<br>material de<br>partida em-<br>pleado |
|-------------------------|---|---|---|
| Carbón<br>vítreo        | 0,8 V   | 13  | 26 %  |
| Dióxido de<br>rutenio   | 1,0 V   | 4   | 45 %  |
| Carbón<br>vítreo        | 1,0 V   | 14  | 100 %   |

20

25

N O T A  
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-

ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 55.663/73 de 30 de noviembre de 1.973; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR N-FOSFONOMETILGLICINA; caracterizándose por lo siguiente:

10 1.- Procedimiento para preparar N-fosfonometilglicina, o una sal de la misma, caracterizado porque comprende someter a electrólisis una solución acuosa de ácido N-fosfonometiliminodiacético o una sal del mismo.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el electrodo de trabajo se mantiene a un potencial de 0,8 a 1,2 voltios con referencia a un electrodo normal de calomelano.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el pH de la solución acuosa es superior a 7.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la solución acuosa se agita para poner en movimiento la solución acuosa con respecto al electrodo de trabajo.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la concentración del ácido N-fosfonometiliminodiacético, o sal del mismo, es de al menos 0,2 molar.

30 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los electrodos están hechos

de carbón vítreo, un metal noble, u óxido de rutenio.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la sal del ácido N-fosfonometiliminodiacético es una sal sódica, una sal potásica, una sal amónica o una sal alquilamónica.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la sal alquilamónica es una sal de isopropilamina.

10 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se somete a hidrólisis una sal de ácido N-fosfonometiliminodiacético y tras completarse la misma, se formula la solución como un herbicida.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la formulación de la solución electrolizada comprende la adición a la misma de un agente de superficie activa.

20 11.- Procedimiento para preparar N-fosfonometilglicina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 NOV. 1974

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GONZÁLEZ AGUDO Y MOBET

aprobados: L. GARCÍA FERNÁNDEZ

