



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 38997 A1** (51) Cl. internationale : **A01N 37/10; A01N 39/02; C07C 63/08; C07C 51/41; C07C 59/70; A01N 43/70**
- (43) Date de publication : **29.03.2019**

-
- (21) N° Dépôt : **38997**
- (22) Date de Dépôt : **19.06.2014**
- (30) Données de Priorité : **30.10.2013 GB 1319166.3**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/CN2014/080265 19.06.2014**
- (71) Demandeur(s) : **ROTAM AGROCHEM INTERNATIONAL COMPANY LIMITED, Unit 6, 26/F, Trend Centre, 29 Cheung Lee Street, Chai Wan Hong Kong (CN)**
- (72) Inventeur(s) : **BRISTOW, James, Timothy**
- (74) Mandataire : **Maitre Riad Issa Al Maghribi**

(54) Titre : **PROCÉDÉ POUR LA PRÉPARATION DE SELS HERBICIDES D'ACIDE CARBOXYLIQUE**

- (57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour préparer un sel d'acide carboxylique actif en tant qu'herbicide, le procédé comprenant les étapes consistant à : i) combiner un acide carboxylique avec un solvant organique à point d'ébullition élevé, non miscible à l'eau pour obtenir une solution ou une suspension; ii) traiter la solution ou la suspension produite dans l'étape (i) avec une base pour former un sel d'acide carboxylique; iii) éliminer le solvant du mélange produit dans l'étape (ii) pour obtenir un gâteau de sel d'acide carboxylique; et v) sécher le gâteau obtenu dans l'étape (iii). Le procédé est particulièrement approprié pour préparer un sel de dicamba. Un procédé pour préparer du dicamba-sodium comprend : (1) la dissolution d'un acide carboxylique constitué essentiellement de dicamba dans un solvant organique inerte à point d'ébullition élevé, non miscible à l'eau pour obtenir une solution ou une suspension; (2) le traitement de la solution ou de la suspension de dicamba de l'étape 1 avec une base choisie parmi l'hydroxyde de sodium, le bicarbonate de sodium et les mélanges correspondants, à un rapport molaire de 1:0,97±0,6 % pour former du dicamba-sodium; (3) la centrifugation du mélange réactionnel de l'étape 2 pour obtenir un

gâteau de sel de dicamba-sodium; et (4) le séchage du gâteau de dicamba-sodium obtenu dans l'étape 3 pour obtenir du dicamba-sodium sec présentant toujours une valeur de pH entre environ 7 et 10 lorsqu'il est dissous dans l'eau.

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي بالكشف عن عملية لتحضير ملح حمض كربوكسيلي فعال على نحو مبيد للأعشاب، تشتمل العملية على خطوات: (1) دمج حمض كربوكسيلي مع مذيب عضوي عالي درجة الغليان غير قابل للمزج مع الماء للحصول على محلول أو ملاط، (2) معالجة المحلول أو الملاط المنتج في الخطوة (1) بقاعدة لتشكيل ملح حمض كربوكسيلي؛ (3) إزالة المذيب من الخليط المنتج في الخطوة (2) للحصول على كتلة من ملح حمض كربوكسيلي؛ و (4) تجفيف الكتلة التي تم الحصول عليها في الخطوة (3). وتكون العملية مناسبة على وجه الخصوص لتحضير ملح من ديكمبا. وتشتمل عملية لتحضير ديكمبا-صوديوم على: (1) إذابة حمض كربوكسيلي تتكون بصفة أساسية من ديكمبا في مذيب عضوي خامل عالي درجة الغليان غير قابل للمزج مع الماء للحصول على محلول أو ملاط؛ (2) معالجة محلول أو ملاط ديكمبا في الخطوة 1 بقاعدة منتقاة من هيدروكسيد الصوديوم، وبيكربونات الصوديوم وخلائط منها، بنسبة مولارية تتراوح من $1: 0.97 \pm 0.6\%$ لتشكيل ديكمبا-صوديوم؛ (3) تعريض خليط التفاعل من الخطوة 2 للطرد المركزي للحصول على كتلة من ملح ديكمبا-صوديوم؛ و (4) تجفيف كتلة ديكمبا-صوديوم التي تم الحصول عليها في الخطوة 3 للحصول على ديكمبا-صوديوم جافة على نحو متسق لها قيمة رقم هيدروجيني تتراوح بين حوالي 7 و 10 عند إذابتها في الماء.

عملية لتحضير أملاح حمض كربوكسيلي مبيدة للأعشاب

المجال التقني

يتعلق الاختراع الحالي بعملية لتحضير أملاح حمض كربوكسيلي لها فعالية مبيدة للأعشاب.

الخلفية التقنية

تبين أن الأحماض الكربوكسيلية النشطة على نحو مبيد للأعشاب مثل أحماض بنزويك، فينوكسي أحماض كربوكسيلي، بيريدين أحماض كربوكسيلي وكونولين أحماض كربوكسيلي مفيدة في مكافحة نمو الأعشاب في محاصيل متنوعة. لاسيما، أنه يتم تصنيف الأحماض الكربوكسيلية هذه على أنها مبيدات أعشاب تنظم النمو وتقوم بوظيفة أوكسينات تخليقية في منع نمو الأعشاب في المحاصيل. وعند الاستخدام في التحكم في نمو النباتات غير المرغوب فيها، يتم وضع كمية فعالة على نحو مبيد للأعشاب من واحد أو أكثر من مبيدات الأعشاب هذه من الحمض الكربوكسيلي على موضع الأعشاب، بصفة عامة مع واحدة أو أكثر من المواد الحاملة، أو مخفضات التوتر السطحي ومواد الإضافة الأخرى المقبولة زراعياً.

من المعروف وضع الأحماض الكربوكسيلية النشطة على نحو مبيد للأعشاب للحياة النباتية سريعة التأثير في صور حمضية. ومع ذلك، تعد فعاليتها المبيدة للأعشاب ضعيفة لأن صور الحمض غير القابلة للذوبان في الماء لا تحترق أوراق الحياة النباتية سريعة التأثير على نحو كاف للتحكم السريع والإبادة الفعالة. لذلك، يتم تقليدياً تحويل الأحماض الكربوكسيلية النشطة على نحو مبيد للأعشاب من صور الحمض إلى إسترات أو أملاح، لتحسين قابلية الذوبان في الماء وخواص احتراق الورقة. تتوفر كل من صور الإستر والحمض من الأحماض الكربوكسيلية المذكورة النشطة على نحو مبيد للأعشاب تجارياً.

تكمن إحدى الطرق التقليدية في تحضير أملاح حمض كربوكسيلي في تفاعل محلول حمض كربوكسيلي مائي مع محلول أقلء يحتوي على فلز قلوي أو أمونيوم لإنتاج ملح حمض الكربوكسيلي المناظر وماء. يتم بعد ذلك تخفيف ملح حمض الكربوكسيلي نمطياً لتشكيل مبيد أعشاب صلب.

تكشف البراءة الأمريكية رقم US 3,013,054 عن تحضير صوديوم 2-ميثوكسي - 3، 6- داي كلورو بنزوات. في العملية التي تم الكشف عنها، تتم إذابة حمض 2-ميثوكسي - 3، 6- داي كلورو بنزوات (116 جم؛ 0.5 مول) في 500 سم مكعب من الميثانول وتمت المعالجة بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم (20 جم؛ 0.5 مول) في 100 سم مكعب من الميثانول. تمت إزالة الميثانول بالتقطير في وسط مفرغ على حمام بخار وتم تحويل المتبقي الصلب إلى ملاط باستخدام 100 سم مكعب إيثر جاف بارد، تم ترشيحه، وضغطه في الوضع جاف، وتم تجفيفه تماماً في فرن فراغي للحصول على الملح المطلوب، صوديوم 2-ميثوكسي - 3، 6- داي كلورو بنزوات.

تقترح البراءة الأمريكية رقم US 5,266,553 تحضير أملاح صلبة بمعادلة أحماض أربلوكسي كربوكسيلية المناظرة بقاعدة، يلي ذلك تحويل المحلول المائي الناتج إلى أملاح صلبة بتبخير الماء تحت ظروف متحكم فيها. يمكن كذلك تحضير الأملاح الصلبة بتبخير الماء من محاليل ملح أربلوكسي متاحة تجارياً مناظرة.

تتمثل إحدى القضايا المثارة مع هذه الطرق المعروفة في التكلفة. على وجه الخصوص، لتجفيف ملح حمض الكربوكسيلي بعد تكوينه، يتعين تسخين محلول الملح. وكنتيجة للحجم الماء الكبير المستخدم في تحضير محلول الحمض والمنتج أثناء تكوين ملح حمض الكربوكسيلي، يكون من المكلف توفير القدر الضروري من الطاقة الحرارية لتجفيف محلول ملح حمض الكربوكسيلي.

تكمن مسألة أخرى متعلقة بإنتاج أملاح حمض كربوكسيلي في الرقم الهيدروجيني لمحاليل ملح حمض الكربوكسيلي. تم استخدام طرق متنوعة للتحكم في الرقم الهيدروجيني لمحاليل ملح حمض الكربوكسيلي والأملاح الناتجة لحمض الكربوكسيلي. على وجه الخصوص، نظراً لأنه تتم إعادة إذابة الأملاح الناتجة لحمض الكربوكسيلي بصفة عامة في الماء لاستخدامها النهائي، من الأهمية توفير الأملاح التي لها رقم هيدروجيني مناسب عند إذابته في الماء. تكمن إحدى طرق التحكم في الرقم الهيدروجيني لأملاح حمض كربوكسيلي في معادلة المحلول حسب الحاجة قبل التجفيف. على سبيل المثال، تم دمج المحاليل المنظمة، مثل المركبات القلوية، مع أملاح حمض الكربوكسيلي لإنتاج الرقم الهيدروجيني المطلوب لملاح حمض الكربوكسيلي.

تصف البراءة الأمريكية رقم US 5,266,553 طريقة لإنتاج أملاح حمض كربوكسيللي بتشكيل أملاح حمض الكربوكسيللي من الحمض الكربوكسيللي ومركب قلوي, يلي ذلك تفاعل ملح حمض الكربوكسيللي مع مركب محلول منظم قلوي ثاني لإنتاج ملح حمض كربوكسيللي له قابلية ذوبان متزايدة في الماء. تكمن طريقة بديلة في التحكم في الرقم الهيدروجيني للأملاح في في تحضير دفعات مختلفة من أملاح حمض الكربوكسيللي وخلط الدفعات لتوفير قيمة الرقم الهيدروجيني المطلوب. ومع ذلك، من الصعوبة بمكان تخفيف الأملاح, لاسيما عندما تكون لصقة, وإنتاج منتج متسق.

هناك قضية أخرى مع الطرق المعروفة تكمن في حصيللة الإنتاج والنقاء. يقدم الفن السابق عمليات، تكون قابلة للتطبيق للاستخدام على نطاق المعمل.

ومع ذلك، للإنتاج على نطاق صناعي، تظل المشاكل المتعلقة بحصيللة الإنتاج المنخفضة والنقاء غير محلولة.

بناء على ما سبق، هناك حاجة لعملية محسنة لتحضير أملاح حمض كربوكسيللي صلبة، حرة التدفق وقابلة للذوبان في الماء بسهولة، وعلى وجه الخصوص قابلة للتطبيق للاستخدام على نطاق صناعي.

الكشف عن الاختراع

طبقاً للاختراع الحالي، يتم تقديم عملية لتحضير ملح حمض كربوكسيللي له فعالية مبيدة للأعشاب، تشتمل العملية على الخطوات التالية:

- (1) دمج حمض كربوكسيللي في مذيب عضوي مرتفع درجة الغليان، وغير قابل للامتزاج بالماء للحصول على محلول أو ملاط؛
- (2) معالجة المحلول أو الملاط المنتج في الخطوة (1) باستخدام قاعدة لتكوين ملح حمض كربوكسيللي؛
- (3) إزالة المذيب من الخليط المنتج في الخطوة (2) للحصول على كتل ملح حمض كربوكسيللي؛ و
- (4) تخفيف التكتل الذي تم الحصول عليه في الخطوة (3).

تناسب العملية من الاختراع الحالي مع تحضير أملاح حمض كربوكسيللي صلبة وحررة التدفق وقابلة للذوبان السريع في الماء لها فعالية مبيدة للأعشاب، لاسيما مناسبة للاستخدام على النطاق الصناعي. تتيح العملية إنتاج أملاح حمض كربوكسيللي المبيدة للأعشاب بتكلفة أقل من العمليات المعروفة، لاسيما بسبب انخفاض متطلبات الطاقة. توفر العملية أيضاً صداقة للبيئة.

الوصف التفصيلي للاختراع

يتم تطبيق العملية من الاختراع الحالي على حمض كربوكسيلي له فعالية في إبادة الأعشاب. يمكن تطبيق العملية من الاختراع الحالي على أي مركب فعال في إبادة الأعشاب له وظائف حمض كربوكسيلي. تكون أحماض كربوكسيلي المذكورة الفعالة في إبادة الأعشاب معروفة في المجال، مع توفر الكثير منها تجارياً.

على نحو مفضل يتم انتقاء أحماض كربوكسيلي من أحماض بنزويك، فينوكسي أحماض كربوكسيلي، بيريدين أحماض كربوكسيلي وكوينولين أحماض كربوكسيلي.

تتمثل مبيدات الأعشاب حمض بنزويك المفضلة في 2-ميثوكسي-3، 6-داي كلورو حمض بنزويك (داي كامبا)؛ 3، 5-6-تراي كلورو-0-حمض الأنيسيك (تراي كامبا)؛ 3-أمينو-2، 5-داي كلورو حمض بنزويك (كلورامين)؛ 2-5-2-كلورو-4-تراي فلورو-ميثيل(فينوكسي)-2-نيترو حمض بنزويك؛ 2، 3، 5-تراي يودو حمض بنزويك؛ و تراي كلورو حمض بنزويك. تشتمل مبيدات الأعشاب فينوكسي حمض كربوكسيلي المفضلة على 2، 4-داي كلورو فينوكسي حمض أسيتيك (2، 4-D)؛ 2، 4-داي كلورو فينوكسي (حمض بيوتريك (2، 4-DB)؛ 2-2-4-داي كلورو فينوكسي) حمض بروبيونيك (2، 4-DP)؛ 2، 4، 5-تراي كلوروفينوكسي حمض أسيتيك (2، 4، 5-T)؛ 2-2-4، 5-تراي كلوروفينوكسي (حمض بروبيونيك)؛ 4-4-كلورو-2-ميثيل فينوكسي حمض أسيتيك (MCPA)؛ 2-2-4-كلورو-2-ميثيل فينوكسي (حمض بروبيونيك) (MCPB)؛ و 2-4-2-4-داي كلورو فينوكسي)- فينوكسي] حمض بروبانويك. تشتمل مبيدات الأعشاب بيريدين حمض كربوكسيلي المفضلة على 4-أمينو-3، 5، 6-تراي كلورو حمض بيكولينيك (بيكلورام)؛ 3، 5، 6-تراي كلورو-2-بيريديل أوكسي حمض أسيتيك (تراي كلوبير)؛ كلوبيراليد؛ وفلوروكسيبير. يتم انتقاء مبيدات الأعشاب كوينولين حمض كربوكسيلي المفضلة من كوينكلوراك وكوينميراك.

تتلائم العملية من الاختراع الحالي على نحو خاص مع التطبيق على حمض بنزويك المبيد للأعشاب، وتحديدًا داي كامبا.

تستخدم العملية من الاختراع الحالي المذيب.

يكون المذيب مذيب عضوي مرتفع درجة الغليان, وغير قابل للامتزاج بالماء. يكون المذيب حامل إلى حد كبير, بحيث لا يتفاعل مع حمض كربوكسيلي أو ملح منه. للحصول على قابلية فصل جيدة عن خليط التفاعل وملح حمض كربوكسيلي بالطريقة المعتادة مع ارتفاع عائد الإنتاج, يجب أن يُظهر المذيب المناسب على نحو مفضل قدرة ذوبان منخفضة / منعدمة لملح حمض كربوكسيلي المنتج في العملية.

يتم دمج المذيب مع حمض كربوكسيلي لتكوين محلول أو ملاط. تشمل المذيبات المناسبة على أي مذيب يقوم بوظيفة المذيب و / أو مادة ساحبة للمادة البادئة لحمض كربوكسيلي.

يكون للمذيب مرتفع درجة الغليان. عموماً, يكون المذيب مرتفع درجة الغليان ذلك الذي له درجة غليان أعلى من 70 درجة مئوية. تكون درجة غليان المذيب على نحو مفضل أعلى من 80 درجة مئوية.

تشتمل المذيبات العضوية المناسبة, على المذيبات العطرية, مثل تولين وزيلين, وأعلى, كحولات غير قابلة للامتزاج بالماء, مثل n-بيوتانول وأيزو-بيوتانول, بنتانولات, هكسانولات, هبتانولات وخالائط منها.

في أحد نماذج العملية, يتناسب مذيب عضوي حامل مرتفع درجة الغليان, غير قابل للامتزاج بالماء, المذكور سابقاً مع إذابة حمض كربوكسيلي ويتم استخدامه على نحو مفيد في كمية على الأقل بحيث تتم إذابة حمض الكربوكسيلي أو يتم تعليقه بصورة جيدة. على نحو مفضل, تكون المادة البادئة لحمض الكربوكسيلي قابلة للذوبان في المذيب العضوي المنتقى ويتم استخدام مذيب كافي لتكوين محلول حمض الكربوكسيلي.

في نموذج مفضل, يعمل المذيب العضوي الحامل مرتفع درجة الغليان غير قابل للامتزاج بالماء المذكور عليه كمادة حازجة وهو مناسب لإزالة الماء من خليط التفاعل. يمكن أن يكون الماء موجوداً في القاعدة, على سبيل المثال عندما تستخدم القاعدة في صورة محلول مائي, و / أو يمكن توليده من التفاعل بين حمض الكربوكسيلي والقاعدة. على وجه الخصوص, من المفضل أن يشكل المذيب العضوي أزيوتروب مع الماء. بهذه الطريقة, يمكن إزالة الماء من خليط التفاعل بالتقطير الأزيوتروبي.

في هذا النموذج، تتم إزالة الماء الذي يكون موجوداً في القاعدة و / أو يتم توليده أثناء تكوين ملح حمض الكربوكسيل مع المذيب العضوي الخامل مرتفع درجة الغليان، غير قابل للامتزاج بالماء بالتقطير الأزيوتروبي. على وجه الخصوص، يمكنك إجراء التقطير الأزيوتروبي على خليط التفاعل لإزالة المذيب والماء أثناء حدوث التفاعل بين حمض الكربوكسيل والقاعدة. يتم تحديد درجة الغليان للأزيوتروب بواسطة المذيب المتبقى. على سبيل المثال، يشكل الزيلين أزيوتروب مع الماء الذي يشتمل على 60% زيلين وله درجة غليان تبلغ 94.5 درجة مئوية. يشتمل التوليد الذي يشكل أزيوتروب مع الماء على 80% تولين وله درجة غليان تبلغ 85 درجة مئوية.

في أحد النماذج، يتم انتقاء المذيب بحيث تكون درجة غليان الأزيوتروب من المذيب/الماء أعلى من درجة حرارة التفاعل. بهذه الطريقة، يمكن إزالة الماء والمذيب من خليط التفاعل بعد حدوث التفاعل.

إذا كانت درجة حرارة التفاعل أعلى من درجة الغليان للأزيوتروب، يمكن إزالة خليط المذيب/الماء من خليط التفاعل بالتبخير. على وجه الخصوص، يمكن استخدام الحرارة المطلقة كنتيجة للتفاعل بين حمض الكربوكسيل والقاعدة لتبخير أزيوتروب المذيب/الماء. بهذه الطريقة، يمكن إزالة الماء المتولد من التفاعل بين حمض الكربوكسيل والقاعدة في نفس الوقت من خليط التفاعل بتبخير الأزيوتروب، على سبيل المثال بتعريض خليط التفاعل إلى التقطير الأزيوتروبي أثناء حدوث التفاعل. في نموذج مفضل، يتم انتقاء المذيب بحيث تكون درجة غليان الأزيوتروب من المذيب/الماء قريبة من، تكون في نطاق +/- 5 درجة مئوية، على نحو مفضل أكثر +/- 3 درجة مئوية، أو إلى حد كبير نفس درجة حرارة التفاعل. بعبارة أخرى، في نموذج مفضل، يتم إجراء التفاعل عند درجة حرارة قريبة من أو عند درجة غليان أزيوتروب المذيب/الماء.

يتم انتقاء المذيب العضوي على نحو مفضل بحيث يكون له قوة ذوبان عالية نسبياً بالنسبة إلى حمض الكربوكسيل وقوة ذوبان أقل بالنسبة إلى الملح، أي أن حمض الكربوكسيل ذلك يكون قابل للذوبان بسهولة في المذيب، في حين يكون الملح قابل للذوبان باعتدال أو غير قابل للذوبان إلى حد كبير في المذيب. يمكن انتقاء المذيب أيضاً بحيث يكون له قوة ذوبان عالية للشوائب، مثل كلورو فينولات، حمض فينوكسي وشوائب عضوية أخرى،

يمكن أن تكون موجودة في المادة البادئة لحمض الكربوكسيل، أي تكون الشوائب قابلة للذوبان بسهولة في المذيب. بهذه الطريقة، يمكن إزالة أي حمض كربوكسيل يظل بعد التفاعل مع القاعدة وأي شوائب على نحو ملائم من ناتج الملح.

يمكن إجراء تحويل حمض الكربوكسيل إلى ملحه باستخدام أي قاعدة مناسبة. يمكن أن تكون القاعدة عضوية أو غير عضوية. تكون القواعد المفضلة قواعد من فلزات المجموعة I أو المجموعة II، مثل البوتاسيوم، الصوديوم، الكالسيوم والماغنسيوم.

يُفضل على نحو خاص قواعد الفلزات من المجموعة I، وتحديدًا قواعد الصوديوم أو البوتاسيوم. تشتمل القواعد التي تتضمن أيونات أمونيوم أيضاً على نحو خاص المناسبة للاستخدام في العملية من هذا الاختراع. تشتمل القواعد العضوية المناسبة على أمينات.

تتضمن الأمثلة على القواعد المناسبة بدون حصر: هيدروكسيدات الفلز القلوي، على سبيل المثال هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم؛ أكاسيد فلزية قلوية؛ كربونات فلزية قلوية وكربونات هيدروجين، على سبيل المثال كربونات البوتاسيوم، كربونات الصوديوم، بيكربونات البوتاسيوم، بيكربونات الصوديوم؛ أسيتات فلز قلوي وفورمات، على سبيل المثال أسيتات الصوديوم؛ أمونيا؛ وأمينات أولية وثانوية وثلاثية بها استبدال بالكيل بها 1 إلى 4 ذرات كربون، على سبيل المثال إيثانول أمين، و 1، 2-إيثان داي أمين.

وفقاً لما تمت ملاحظته فيما سبق، يسمح الانتقاء المناسب للمذيب العضوي بإزالة الماء بسهولة من خليط التفاعل أو منتج التفاعل، مع المذيب. بناء على ما سبق، يمكن استخدام القاعدة في صورة محلول مائي.

يمكن إجراء التفاعل بين حمض الكربوكسيل والقاعدة تحت أي ظروف مناسبة من درجة الحرارة والضغط. تتراوح درجات الحرارة المناسبة من 50 درجة مئوية إلى 250 درجة مئوية، على نحو مفضل من 50 درجة مئوية إلى 200 درجة مئوية، على نحو مفضل أكثر من 60 درجة مئوية إلى 200 درجة مئوية، على نحو مفضل أكثر كذلك من 60 درجة مئوية إلى 150 درجة مئوية، على نحو مفضل أكثر أيضاً من 80 درجة مئوية إلى 150 درجة مئوية. تكون درجة الحرارة في مدى يتراوح من 90 درجة مئوية إلى 150 درجة مئوية مناسب على نحو خاص في الكثير من النماذج. يمكن إجراء التفاعل على أقصى نحو ملائم عند قيم ضغط عادية أو عند الضغط الجوي.

يمكن فصل أملاح حمض الكربوكسيل والمذيب العضوي المشكلة بواسطة أية تقنية مناسبة. يتم فصل الملح والمذيب على نحو مفضل بالطرد المركزي، على حساب عدم قابلية ذوبان أملاح حمض الكربوكسيل في المذيب. يمكن تخفيف الأملاح التي تم تحضيرها طبقاً للاختراع بصورة إضافية بواسطة عمليات التخفيف التقليدية، على سبيل المثال، عمليات التخفيف بالتلامس أو التوصيل المنفذة عند درجة الحرارة المناسبة، مثل 50 درجة مئوية إلى 80 درجة مئوية تحت ضغط منخفض.

تكون صور الحمض من المركبات المبيدة للأعشاب بصفة عامة غير قابلة للذوبان في الماء. بناء على ما سبق، في حالة وجود كمية كافية من صورة الحمض للمركب المبيد للأعشاب في الملح، لا تكون تركيبة الملح المبيد للأعشاب قابلة للذوبان تماماً في الماء. لذلك، تشتمل الطرق التقليدية لعزل الأملاح على استخدام كمية زائدة من القاعدة في التركيبة المبيدة للأعشاب. تجعل هذه الكمية الزائدة من قاعدة المعادلة التركيبية تتسم برقم هيدروجيني عالي، مما يؤدي إلى مشاكل التآكل الممكنة. عند استخدام أمين مثل قاعدة المعادلة، يمكن كذلك أن يكون للتركيبة أيضاً رائحة تبعث على الغثيان "سُمكية الرائحة".

على نحو يثير الاندهاش، تبين أنه، في العملية وفقاً للاختراع الحالي، لا يتعين أن يكون حمض الكربوكسيل متعادل تماماً بواسطة القاعدة لتوفير تركيبة ملح قابلة للذوبان في الماء بصورة تامة، فعالة في إبادة الأعشاب نشطة كربوكسيلية. يمكن عزل ملح الكربوكسيل المبيد للأعشاب القابل للذوبان في الماء طالما تمت معادلة على الأقل 97% من حمض الكربوكسيل. بعبارة أخرى، من الضروري فقط توفير على الأقل 97% من الكمية متحدة العناصر الكيميائية من القاعدة المطلوبة للتفاعل مع حمض الكربوكسيل في الخطوة (2). بناء على ما سبق، لا يتطلب الأمر كميات زائدة من القاعدة. نتيجة لذلك، يكون منتج العملية من الاختراع الحالي أقل تآكلاً وأقل انبعاثاً في الرائحة، مثلاً عند استخدام أمونيا أو مشتق أمونيا كقاعدة. في العملية من الاختراع الحالي، تستخدم القاعدة على نحو مفضل في كمية من حوالي 97 إلى حوالي 100 مول بالمائة، في نطاق حوالي 1%، على نحو مفضل 0.6% تباين، من الكمية الكافية لمعادلة المادة البادئة لحمض الكربوكسيل. يمكن تحديد كمية ودقة معدل التغذية بالقاعدة الكافية لمعادلة حمض الكربوكسيل في نطاق حدود الرقم الهيدروجيني المطلوب بطرق المعايرة المعروفة في المجال.

وفقاً لما تمت ملاحظته فيما سبق, تكون العملية من الاختراع الحالي مناسبة على نحو خاص للاستخدام مع داي كامبا. بناء على ما سبق, في أحد النماذج المفضلة, يتم تحضير داي كامبا-صوديوم بخلط داي كامبا وقاعدة بنسبة مولارية تبلغ $1:0.97 \pm 0.6\%$, أي من $1:0.964$ إلى $1:0.976$. تكون القاعدة على نحو مفضل قاعدة فلز قلوي, لاسيما قاعدة صوديوم, على سبيل المثال منتقاة من هيدروكسيد الصوديوم, بيكربونات الصوديوم وخالط منها. تبين أن التحكم في نسبة داي كامبا والقاعدة في نطاق المدى المذكور سابقاً يوفر فائدة إنتاج داي كامبا-صوديوم على نحو متسق له رقم هيدروجيني بين حوالي 7 و10 عند إذابته في الماء.

يتم فصل ملح حمض الكربوكسيل وأي حمض كربوكسيل متبقي مذاب أو معلق في مذيب عضوي غير قابل للامتزاج بالماء مرتفع درجة الغليان, في الخطوة (3), على سبيل المثال بالترد المركزي, حيث يتم فصل ملح حمض الكربوكسيل من المحلول العضوي للحصول على كتلة ملح حمض كربوكسيل. بعد ذلك يتم تقديم كتلة ملح حمض كربوكسيل إلى مجفف حيث تتم إزالة أي ماء ومذيب متبقي. يتم استخلاص ملح حمض الكربوكسيل الجاف في صورة منتج ولا يتطلب محاليل منظمة أو خلط بالدفعه ليتم ضبط قيمة الرقم الهيدروجيني خاصته.

يتم إنتاج أملاح حمض الكربوكسيل التي تم تحضيره بعملية من الاختراع الحالي بتكلفة أقل نتيجة لتكاليف التسخين المنخفضة أثناء تكوينها. يمكن إزالة الماء المستخدم في تحضير القاعدة و / أو المتولد أثناء تكوين ملح حمض الكربوكسيل باستخدام مذيب عضوي خامل مرتفع درجة الغليان غير قابل للامتزاج بالماء, لاسيما بالتقطير الأزيوتروبي, وبعد ذلك يتم عزله بالمذيب. يمكن استخدام الحرارة المطلقة أثناء التفاعل مباشرة لتبخير الأزيوتروب. يمكن استخلاص ملح حمض الكربوكسيل في صورة كتلة من أي حمض كربوكسيل متبقي من خلال الطرد المركزي. يمكن التغذية بكتلة ملح حمض الكربوكسيل إلى مجفف, حيث تتم إزالة أي ماء ومذيب متبقي. كنتيجة لذلك, يتم تخفيض تكاليف التسخين ككل في تحضير ملح حمض كربوكسيل, مقارنة بالعمليات المعروفة. بالإضافة إلى ما سبق, يمكن إزالة الماء المنتج في التفاعل بالتقطير الأزيوتروبي. وهذا بدوره يحدث فوائد اقتصادية حيث يتطلب الأمر طاقة أقل لتجفيف ملح حمض الكربوكسيل.

علاوة على ما سبق، يمكن أن تنتج العملية من هذا الاختراع أملاح حمض كربوكسيلي عند حصيالات إنتاج ونقاء عالية، لاسيما لأنه يمكن انتقاء المذيب العضوي الخامل مرتفع درجة الغليان، غير قابل للامتزاج بالماء بحيث يكون له قوة ذوبان عالية لحمض الكربوكسيلي والشوائب، ولكن قوة ذوبان أقل لملح حمض الكربوكسيلي.

توضح الأمثلة التالية الاختراع. ينبغي أن ندرك، مع ذلك، أن الاختراع لا يقتصر فقط على الأمثلة المعينة المقدمة فيما يلي.

الأمثلة

المثال 1 تحضير داي كامبا-صوديوم

تمت إذابة داي كامبا (116 جم؛ 0.5 مول) في 1160 جم من تولين في خلاط. تمت إضافة محلول من هيدروكسيد الصوديوم (19.3 جم، 0.48 مول) في 38.6 ملي لتر من ماء، وتم ارتجاع خليط التفاعل لمدة ساعتين، مع المحافظة على درجة حرارة التفاعل عند درجة غليان أزيوتروب تولين/الماء. تم تبخير تولين والماء أثناء التفاعل، وتم تكثفه، وتم تجميعه بواسطة مشعب. تم بعد ذلك فصل ملح داي كامبا الذي تم تشكيله من خليط التفاعل المبرد بالطرد المركزي لتكوين كتلة. تم تجفيف الكتلة في فرن فراغي للحصول على داي كامبا-صوديوم، بقيمة رقم هيدروجيني 7 في الماء. كانت حصيلة إنتاج ملح داي كامبا-صوديوم 95%.

المثال 2 تحضير MCPA- بوتاسيوم

تمت إذابة MCPA (20 جم؛ 0.1 مول) في 200 جم من زيلين في خلاط. تمت إضافة 100 ملي لتر من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.1 مولار) عند 90 درجة مئوية إلى 95 درجة مئوية، وتم ارتجاع خليط التفاعل لمدة ساعتين، مع المحافظة على درجة حرارة التفاعل عند درجة غليان أزيوتروب تولين/الماء. تم تبخير زيلين والماء أثناء التفاعل، وتم تكثفه، وتم تجميعه بواسطة مشعب. تم بعد ذلك فصل ملح MCPA الذي تم تشكيله بعد ذلك من خليط التفاعل المبرد بالطرد المركزي لتكوين كتلة. تم تجفيف الكتلة في فرن فراغي للحصول على الملح المطلوب، MCPA- بوتاسيوم، بقيمة رقم هيدروجيني 9 في الماء. كانت حصيلة إنتاج MCPA- بوتاسيوم 98%.

المثال 3 تحضير كلوبيراليد- بيس (2-هيدروكسي ميثيل) أمونيوم

تمت إذابة كلوبيراليد (192 جم؛ 1 مول) في 2000 جم من n-بيوتانول في خلاط. تمت إضافة 61 ملي لتر من إيثانول أمين (1 مول) عند 85 درجة مئوية إلى 90 درجة مئوية، وتم ارتجاع خليط التفاعل لمدة ساعتين، مع المحافظة على درجة حرارة التفاعل عند درجة غليان أزيوتروب تولين/الماء. تم تبخير n-بيوتانول والماء أثناء التفاعل، وتم تكثفه، وتم تجميعه بواسطة مشعب. بعد ذلك تم فصل ملح كلوبيراليد الذي تم تشكيله من خليط التفاعل المبرد بالطرد المركزي لتكوين كتلة. تم تجفيف الكتلة في فرن فراغي للحصول على الملح المطلوب، كلوبيراليد- بيس (2-هيدروكسي إيثيل) أمونيوم، له قيمة رقم هيدروجيني تبلغ 8 في الماء. كانت حصيللة إنتاج كلوبيراليد- بيس (2-هيدروكسي إيثيل) أمونيوم 96%.

المثال 4 تحضير كوينكلوراك- صوديوم

تمت إذابة كوينكلوراك (242 جم؛ 1 مول) في 2000 جم من n-هكسانول في خلاط. تمت إضافة 168 ملي لتر من بيكربونات الصوديوم (1 مولار) عند 90 درجة مئوية إلى 95 درجة مئوية. تم ارتجاع خليط التفاعل لمدة ساعتين، مع المحافظة على درجة حرارة التفاعل عند درجة غليان أزيوتروب تولين/الماء. تم تبخير n-هكسانول والماء أثناء التفاعل، وتم تكثفه، وتم تجميعه بواسطة مشعب. بعد ذلك تم فصل ملح كوينكلوراك الذي تم تشكيله من خليط التفاعل المبرد بالطرد المركزي لتكوين كتلة. تم بعد ذلك تجفيف الكتلة في فرن فراغي للحصول على الملح المطلوب، كوينكلوراك- صوديوم، كان له قيمة رقم هيدروجيني 10 في الماء. كانت حصيللة إنتاج كوينكلوراك- صوديوم 98%.

عناصر الحماية

1. عملية لتحضير ملح حمض كربوكسيلي له فعالية في إبادة الأعشاب, تشمل العملية على الخطوات التالية:
 - (1) دمج حمض كربوكسيلي مع مذيب عضوي غير قابل للامتزاج بالماء مرتفع درجة الغليان, للحصول على محلول أو ملاط;
 - (2) معالجة محلول أو ملاط المنتج في الخطوة (1) بقاعدة لتكوين ملح حمض كربوكسيلي;
 - (3) إزالة المذيب من الخليط المنتج في الخطوة (2) للحصول على كتلة ملح حمض كربوكسيلي; و (4) تجفيف الكتلة التي تم الحصول عليها في الخطوة (3).
2. العملية وفقاً لعنصر الحماية 1, حيث يتم انتقاء حمض الكربوكسيلي من أحماض بنزويك, فينوكسي أحماض كربوكسيلي, بيريدين أحماض كربوكسيلي وكوينولين أحماض كربوكسيلي.
3. العملية وفقاً لعنصر الحماية 2, حيث يتم انتقاء حمض الكربوكسيلي من المجموعة التي تتكون من داي كامبا, تراي كامبا, 2, 4-MCPA, D, بيكلورام, كلوبيراليد, وكوينكلوراك.
4. العملية وفقاً لعنصر الحماية 3, حيث يكون حمض الكربوكسيلي داي كامبا.
5. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث لا يظهر المذيب أي قدرة ذوبان منخفضة أو إلى حد كبير أي قدرة ذوبان إلى ملح حمض الكربوكسيلي.
6. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث يكون حمض الكربوكسيلي قابلاً للذوبان في المذيب.
7. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث يكون للمذيب درجة غليان تبلغ على الأقل 70 درجة مئوية.
8. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث يتم انتقاء المذيب من تولين, زيلين, n-بيوتانول, بنتانولات, هكسانولات, هبتانولات وخليط منها.
9. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث يشكل المذيب أزيوتروب مع الماء.

10. العملية وفقاً لعنصر الحماية 9, حيث في الخطوة (3) تحدث إزالة المذيب مع الماء أثناء التفاعل بين حمض الكربوكسيل والقاعدة في الخطوة (2).
11. العملية وفقاً لعنصر الحماية 10, حيث تتم إزالة المذيب والماء بالتقطير الأوتوتروبي.
12. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية 9 إلى 11, حيث تكون درجة غليان الأوتوتروب أدنى من درجة حرارة التفاعل من الخطوة (2).
13. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية 9 إلى 11, حيث تكون درجة الغليان للأوتوتروب قريبة من أو إلى حد كبير نفس درجة حرارة التفاعل بالخطوة (2).
14. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث تكون القاعدة قاعدة غير عضوية.
15. العملية وفقاً لعنصر الحماية 14, حيث تكون القاعدة من فلز المجموعة I أو المجموعة II أو مركب أمونيوم.
16. العملية وفقاً لعنصر الحماية 15, حيث يتم انتقاء القاعدة من هيدروكسيدات الفلز القلوي, أكاسيد فلزية قلوية, كربونات فلزية قلوية, كربونات هيدروجين فلز قلوي, أسيتات فلز قلوي, هيئات فلزية قلوية وأمونيا.
17. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 13, حيث تكون القاعدة قاعدة عضوية.
18. العملية وفقاً لعنصر الحماية 17, حيث تكون القاعدة أمينات أولية وثنائية وثلاثية بما استبدال بالكيل بها 1 إلى 4 ذرات كربون.
19. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث يتم توفير القاعدة في الخطوة (2) كخليط مائي أو محلول.
20. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث يتم إجراء التفاعل في الخطوة (2) عند درجة حرارة تتراوح من 50 درجة مئوية إلى 200 درجة مئوية.
21. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث يتم توفير ما يتراوح من 97% إلى 100% من كمية القياس المتكافئ من القاعدة المطلوب للتفاعل مع حمض الكربوكسيل في الخطوة (2).

22. العملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة, حيث تتم إذابة المذيب في الخطوة (3) بالطرد المركزي.

23. عملية لتحضير داي كامبا-صوديوم, تشتمل على الخطوات التالية:

(1) إذابة حمض كربوكسيلبي يتكون أساساً من داي كامبا في مذيب عضوي خامل مرتفع درجة الغليان غير قابل للامتزاج بالماء للحصول على محلول أو ملاط; (2) معالجة محلول أو ملاط داي كامبا في الخطوة 1 بقاعدة منتقاة من هيدروكسيد الصوديوم, بيكرونات الصوديوم وخلائط منها, بنسبة مولارية تبلغ $0.97 \pm 0.6\%$ لتكوين داي كامبا-صوديوم;

(3) تعريض خليط التفاعل للطرد المركزي في الخطوة 2 للحصول على كتلة ملح داي كامبا-صوديوم; و

(4) تجفيف كتلة داي كامبا-صوديوم الذي تم الحصول عليه في الخطوة 3 للحصول على داي كامبا-صوديوم جام على نحو متسق له قيمة رقم هيدروجيني تتراوح بين حوالي 7 و 10 عند إذابتها في الماء.

24. عملية لتحضير ملح حمض كربوكسيلبي له فعالية في إبادة الأعشاب إلى حد كبير وفقاً لما تم وصفه فيما سبق في الطلب الحالي.

25. ملح حمض كربوكسيلبي له فعالية في إبادة الأعشاب يتم تحضيره بعملية وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة.

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38997	Date de dépôt : 19/06/2014
Déposant : ROTAM AGROCHEM INTERNATIONAL COMPANY LIMITED	Date d'entrée en phase nationale : 29/04/2016
	Date de priorité: 30/10/2013
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ POUR LA PRÉPARATION DE SELS HERBICIDES D'ACIDE CARBOXYLIQUE	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: M. Bendaoud	Date d'établissement du rapport : 16/10/2018
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales		
<i>Cadre 1 : base du présent rapport</i>		
Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :		
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Description</u> 11 Pages • <u>Revendications</u> 25 		
Partie 2 : Rapport de recherche		
Classement de l'objet de la demande :		
CIB : A 01N 37/10, 39/02, 43/70, C 07C 51/41, 59/70, 63/08		
Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :		
EPOQUE, Orbit		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X Y	CN103025701; 03/04/2013; NUFARM AUSTRALIA LTD	1-22 ; 24 ; 25 23
X Y	US5939584A ; 17/08/1999 ; BASF AG [DE] exemples 4 ; 12	1-22 ; 24 ; 25 23
X	CN1340508A, 20/03/2002 ; XINAN CHEMICAL GROUP CO LTD ZH [CN]	1-9 ; 12-22 ; 24 ; 25
A	US5266553; 30/11/1993 ; RIVERDALE CHEMICAL COMPANY [US]	1-25
*Catégories spéciales de documents cités :		
<p>--« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>--« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>--« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>--« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs</p> <p>--« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté</p>		

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité		
<i>Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle</i>		
Nouveauté (N)	Revendications 10-11 ; 23 Revendications 1-9 ; 12-22 ; 24 ; 25	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-25	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-25 Revendications aucune	Oui Non
<p>Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure</p> <p>D1 : CN103025701; 03/04/2013; NUFARM AUSTRALIA LTD D2 : US5939584A ; 17/08/1999 ; BASF AG [DE] D3 : CN1340508A, 20/03/2002 ; XINAN CHEMICAL GROUP CO LTD ZH [CN]</p> <p>1. Nouveauté (N) :</p> <p>L'objet des revendications 1-9 ; 12-22 ; 24 ; 25 ne remplit pas les conditions énoncées dans l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. Les revendications 1 et 24 concernent un procédé de préparation d'un sel d'acide carboxylique herbicide actif, la revendication 25 concerne un sel d'acide carboxylique herbicide actif préparé par un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes. D1-D3 divulgue les caractéristiques techniques des revendications 1 à 9, 12 à 22, 24 et 25. Aucun des documents mentionnés ci-dessus ne décrit les caractéristiques de la revendication 23 ou les caractéristiques techniques supplémentaires des revendications 10 et 11, d'où l'objet des revendications 10 à 11 et 23 est nouveau.</p> <p>2. Activité inventive (AI) :</p> <p>Les caractéristiques techniques supplémentaires des revendications dépendantes 10 et 11 représentent des alternatives évidentes pour l'homme du métier. Par conséquent, les revendications 10 et 11 ne comportent pas une activité inventive. Le document D1 qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 23 diffère de la revendication 23 en ce qu'elle concerne le processus de fabrication de dicamba-sodium, alors que D1 décrit le processus de dicamba-DMA. D2 révèle un processus similaire de fabrication de D-CMPP-potassium. D-2,4-DP sodium, il est généralement connu de l'homme du métier que le procédé de D1 peut également fabriquer du dicamba-sodium, il serait évident pour l'homme du métier de combiner D1 et D2 et d'aboutir à l'objet de la revendication 23. L'objet des revendications 10 à 11 et 23 n'implique pas d'activité inventive au sens de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.</p>		

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.