

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 970 251**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **12 50176**

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 231/02** (2013.01), C 07 C 233/05, 237/06

⑫ **BREVET D'INVENTION** **B1**

⑤④ PROCEDE DE PRODUCTION DE METHYLIMINOBISDIALKYLACETAMIDE.

②② Date de dépôt : 06.01.12.

③③ Priorité : 07.01.11 JP 0018092011.

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY
— JP.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 13.07.12 Bulletin 12/28.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 08.02.13 Bulletin 13/06.

⑦② Inventeur(s) : SASAKI YUJI, ORIYAMA TAKESHI et
OHASHI AKIRA.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

⑦③ Titulaire(s) : JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY.

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX Société par
actions simplifiée.

FR 2 970 251 - B1



PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE MÉTHYLIMINOBISSDIALKYLACÉTAMIDE

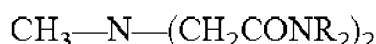
La présente invention concerne un procédé de production de méthylimino-bisdialkylacétamide.

Les déchets liquides hautement radioactifs appartenant au domaine de l'énergie atomique contiennent des métaux, tels que Pd, Tc, Mo et Pu. Puisque la période de demi-vie du Tc est longue, le Tc continue à présenter une forte radioactivité même dans un liquide hautement radioactif après son stockage temporaire ; par conséquent, il restera un danger potentiel pendant une longue période. Le Mo est un métal qui diminue la stabilité des déchets vitrifiés, et sa concentration dans les déchets vitrifiés doit être régulée. Le Pu est un élément qui est contenu en grande quantité dans les combustibles usés à base d'uranium, et peut être utilisé comme combustible dans les réacteurs à neutrons rapides. Par conséquent, ces métaux contenus dans les déchets liquides hautement radioactifs doivent être extraits et récupérés afin d'être traités indépendamment des autres éléments.

Cependant, ces métaux sont difficiles à extraire avec une substance d'extraction classique (par exemple, l'aliquat 336, les sels de tétraphénylarsonium) car ils se comportent comme des anions, tels que TcO_4^- et MoO_4^- , dans les solutions aqueuses. Divers procédés d'extraction du Tc ont été proposés (N. Condamines, C. Musikas and L. H. Delmau, CEA-CON-11456 (1993) et M. Takeuchi, S. Tanaka, M. Yamawaki, Radiochim. Acta 63 (1993) 97-100). Cependant, les procédés présentent des inconvénients tels que, par exemple, des taux de distribution bas et l'extraction du Tc avec l'uranium. En outre, le Pd se trouvant dans les déchets liquides hautement radioactifs est distribué dans la phase organique d'un système d'extraction à base de solvants. Cependant, quand la concentration en Pd dans la phase organique augmente, une phase légère principalement constituée de diluants et une phase lourde (troisième phase) contenant du Pd concentré, se forment. Une telle augmentation peut provoquer l'obstruction des conduites d'un équipement de type mélangeur-décanteur lors du déroulement du procédé. En ce qui concerne Cr, W et Re, leur quantité est petite dans les déchets liquides hautement radioactifs, mais ils sont présents sous forme d'oxoacides ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , ReO_4^-) dans les solutions aqueuses et sont généralement difficiles à séparer des solutions. En outre, un solvant organique préféré à utiliser pour effectuer une extraction par solvant est

le n-dodécane, qui est stable et peu toxique, mais les substances d'extraction classiques ne peuvent pas se dissoudre dans le n-dodécane et, par conséquent, une combinaison des substances d'extraction classiques et du n-dodécane ne peut pas être utilisée.

- 5 Les présents inventeurs ont proposé l'utilisation, comme substance d'extraction, d'un méthyliminobisdialkylacétamide représenté par la formule générale suivante :



10

dans laquelle R représente un groupe alkyle contenant de 8 à 12 carbones, pour résoudre le problème mentionné ci-dessus (publication de brevet japonais (Kokai) No. 2010-101 641 A). Ils ont rapporté que la substance d'extraction présente un pouvoir d'extraction élevée vis-à-vis du Tc, du Re, du Pd
15 et d'autres éléments (Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, T. Kimura, Chem. Lett. 36, 1394-1395 (2007), et Y. Sasaki, M. Ozawa, T. Kimura, K. Ohashi, Solv. Extr. Ion Exch., 27, 378-394 (2009)).

Le procédé suivant permettant de produire un méthylimino-
bisdialkylacétamide est connu dans l'état de la technique. Des agents de
20 condensation, tels que le chlorure de thionyle et le dicyclohexylcarbodiimide, sont ajoutés à l'acide 3-méthyliminodiacétique pour former un chlorure d'acide. Ensuite, un composé amine secondaire, tel que la diméthylamine et la di-n-octylamine, est ajouté au chlorure d'acide obtenu dans un bain de glace pour réagir progressivement avec celui-ci en présence de triéthylamine. Le produit
25 résultant est lavé avec de l'eau, de l'hydroxyde de sodium et une solution d'acide chlorhydrique, puis passé à travers une colonne de gel de silice plusieurs fois pour être isolé et purifié. Cependant, le chlorure de thionyle n'est pas approprié pour un usage fréquent et intensif, car son odeur est âcre. En outre, le procédé classique de production nécessite un chauffage, et le rendement en
30 méthyliminobisdialkylacétamide est seulement de 20 %.

L'objet de la présente invention est de proposer un procédé de production de méthylimino-N,N-dialkylacétamide. Le procédé de production de la présente invention est un procédé permettant de produire en toute sécurité et de manière efficace un méthylimino-N,N-dialkylacétamide, dans lequel le groupe alkyle est

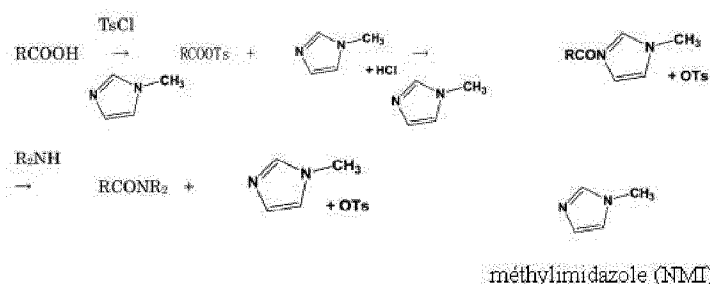
un groupe octyle, un groupe décyle ou un groupe dodécyle, approprié comme substance d'extraction pour extraire le Pd, le Tc, le Mo et le Pu contenus dans un déchet liquide hautement radioactif.

La présente invention propose un procédé de production de méthylimino-
 5 N,N-dialkylacétamide (désigné ci-dessous dans le présent document par « MIDAA ») représenté par la formule générale (I) suivante :



10 (dans laquelle R représente un groupe alkyle contenant de 2 à 12 carbones), comprenant une étape de mélange de l'acide méthyliminodiacétique et du méthylimidazole dans du dichlorométhane anhydre, puis l'ajout de chlorure de p-toluènesulfonyl au mélange dans un bain de glace pour obtenir, comme intermédiaire, un composé d'imidazole ayant réagi avec l'acide
 15 méthyliminodiacétique et l'ajout d'une amine secondaire à l'intermédiaire.

Le schéma de synthèse de la présente invention est le suivant :



20 Les amines secondaires préférées pouvant être utilisées dans le procédé de production de la présente invention comprennent la diéthylamine, la dipropylamine, la dioctylamine, la dibutylamine, la dihexylamine et la didodécylamine. Le méthylimino-N,N-diéthylacétamide (MIDEA) peut être synthétisé en utilisant de la diéthylamine ; le méthylimino-N,N-dipropylacétamide
 25 (MIDPA) peut être synthétisé en utilisant de la dipropylamine ; et le méthylimino-N,N-dioctylacétamide (MIDOA) peut être synthétisé en utilisant de la dioctylamine. Le MIDEA et le MIDPA se dissolvent bien dans l'eau. Le MIDOA est hydrophobe et se dissout dans les solvants non polaires, comme le dodécane.

La proportion préférée de réactifs dans le procédé de production de la
 30 présente invention est de 600 parties à 800 parties en poids (la valeur inférieure

et la valeur supérieure sont incluses) de méthylimidazole et de 240 parties à 320 parties en poids (la valeur inférieure et la valeur supérieure sont incluses) de chlorure de p-toluènesulfonyl, sur la base de 100 parties en poids d'acide méthyliminodiacétique. Les proportions de réactif indiquées ci-dessus peuvent
5 produire un MIDAA avec un rendement élevé, mais un excès des réactifs n'augmente pas le rendement. La combinaison optimale est 600 parties en poids de méthylimidazole avec 240 parties en poids de chlorure de p-toluènesulfonyl. Cette combinaison peut fournir 10 g à 40 g (rendement de 70 %) de MIDAA.

Le composé MIDAA synthétisé peut être purifié par la combinaison des
10 procédés de purification suivants, si nécessaire : extraction avec de l'acétate d'éthyle, distillation sous vide et chromatographie sur colonne.

La présente invention présente les avantages suivants.

(1) Tandis que les procédés classiques utilisant du chlorure de thionyle produisent un composé MIDAA avec un rendement d'environ 20 %, la présente
15 invention produit le composé avec un rendement élevé d'environ 70 %.

(2) Le chlorure de thionyle utilisé dans les procédés classiques est un liquide volatil ayant une odeur âcre, et il est inapproprié pour l'usage intensif nécessaire aux synthèses sur grande échelle. La présente invention peut résoudre ce problème car elle n'utilise pas le chlorure de thionyle.

(3) Tandis que la réaction du chlorure de thionyle et de l'acide méthyliminodiacétique est réalisée en chauffant dans les procédés classiques, la réaction de la présente invention est réalisée dans un bain de glace, par conséquent le procédé de l'invention est plus sûr.
20

La figure 1 représente un spectre RMN-¹H de l'exemple 1.

25 La figure 2 représente un spectre RMN-¹H de l'exemple 2.

La figure 3 représente un spectre RMN-¹H de l'exemple 3.

La présente invention est décrite en détail ci-dessous par des exemples qui ne la limitent pas.

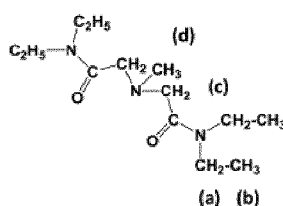
30

Exemple 1

De l'acide méthyliminodiacétique (RCOOH, 15 g) et du méthylimidazole (NMI, 50 ml) ont été mélangés dans du dichlorométhane anhydre (40 ml), et le mélange a été agité. Du chlorure de p-toluènesulfonyl (TsCl, 46 g) a été ajouté
35 au mélange dans un bain de glace, et agité dans du dichlorométhane anhydre

(240 ml) pendant 1 heure pour produire un composé d'imidazole ayant réagi avec l'acide méthyliminodiacétique. De la diéthylamine (25 ml) a été ajoutée au composé résultant à base d'imidazole et d'acide méthyliminodiacétique, et agitée pendant une journée et une nuit. Le composé résultant a été purifié, extrait avec de l'acétate d'éthyle, puis soumis à une distillation sous vide. Un produit brut contenant l'objet souhaité a été obtenu, puis le produit a été soumis à une chromatographie sur colonne de gel de silice pour obtenir le MIDEA pur. Une analyse par RMN-¹H a été menée pour vérifier que le composé obtenu était le méthylimino-N,N-diéthylacétamide (MIDEA) (figure 1).

10



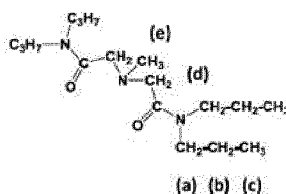
(1) MIDEA

Le rendement était de 70 %.

Exemple 2

15 Le méthylimino-N,N-dipropylacétamide (MIDPA) a été synthétisé selon une procédure identique à celle de la procédure de l'exemple 1, sauf que de la dipropylamine a été utilisée à la place de la diéthylamine. Les réactifs ont été utilisés en des quantités identiques à celles mentionnées dans l'exemple 1, même si le type de l'amine secondaire était différent. Après purification, une analyse par RMN-¹H a été menée pour vérifier que le composé obtenu était le méthylimino-N,N-dipropylacétamide (MIDPA) (figure 2).

20

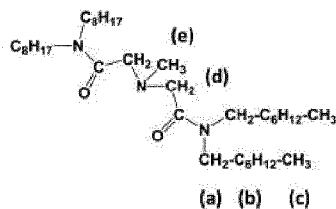


(2) MIDPA

Le rendement était de 65 %.

Exemple 3

Le méthylimino-N,N-dioctylacétamide (MIDOA) a été synthétisé selon une
 5 procédure identique à celle de l'exemple 1, sauf que de la dioctylamine a été
 utilisée à la place de la diéthylamine. Les réactifs ont été utilisés en des quantités
 identiques à celles mentionnées dans l'exemple 1, même si le type de l'amine
 secondaire était différent. Après purification, une analyse par RMN-¹H a été
 10 menée pour vérifier que le composé obtenu était le méthylimino-N,N-
 dioctylacétamide (MIDOA) (figure 3).



(3) MIDOA

Le rendement était de 71 %.

15 La présente invention peut fournir un composé MIDAA qui peut être
 synthétisé en toute sécurité, de manière efficace et à faible coût, et qui est
 prometteur en tant que substance d'extraction du Tc.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production de méthylimino-N,N-dialkylacétamide, représenté par la formule (I) suivante :



5

(dans laquelle, R est un groupe alkyle contenant de 2 à 12 carbones), comprenant :

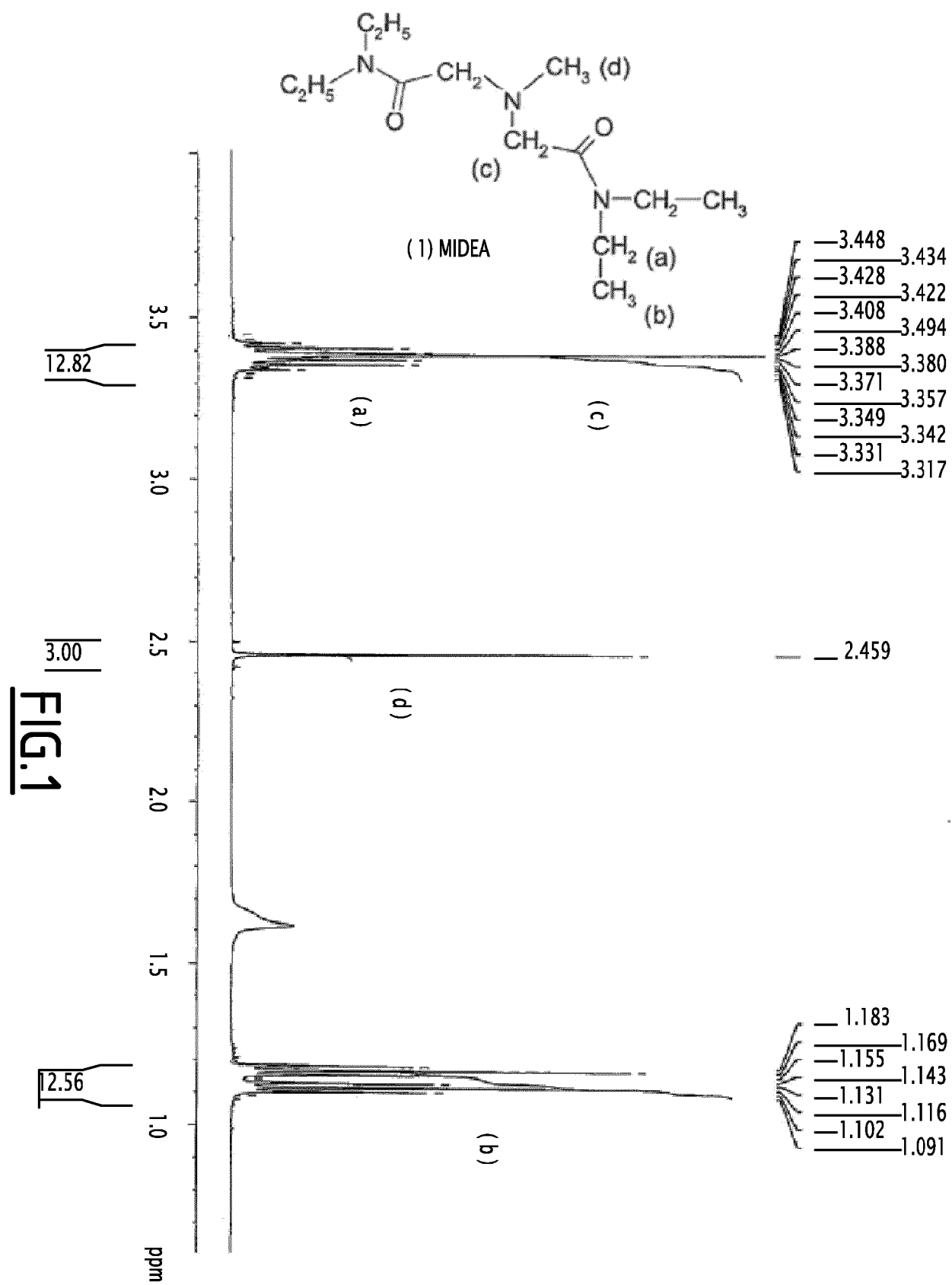
le mélange de l'acide méthyliminodiacétique et du méthylimidazole dans du dichlorométhane anhydre ;

10 l'ajout de chlorure de p-toluènesulfonyle dans un bain de glace pour obtenir, comme intermédiaire, un composé d'imidazole ayant réagi avec l'acide méthyliminodiacétique ; et

l'ajout d'une amine secondaire à l'intermédiaire.

15 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'amine secondaire est choisie parmi la diéthylamine, la dipropylamine, la dioctylamine, la dibutylamine, la dihexylamine et la didodécylamine.

1 / 3



2/3

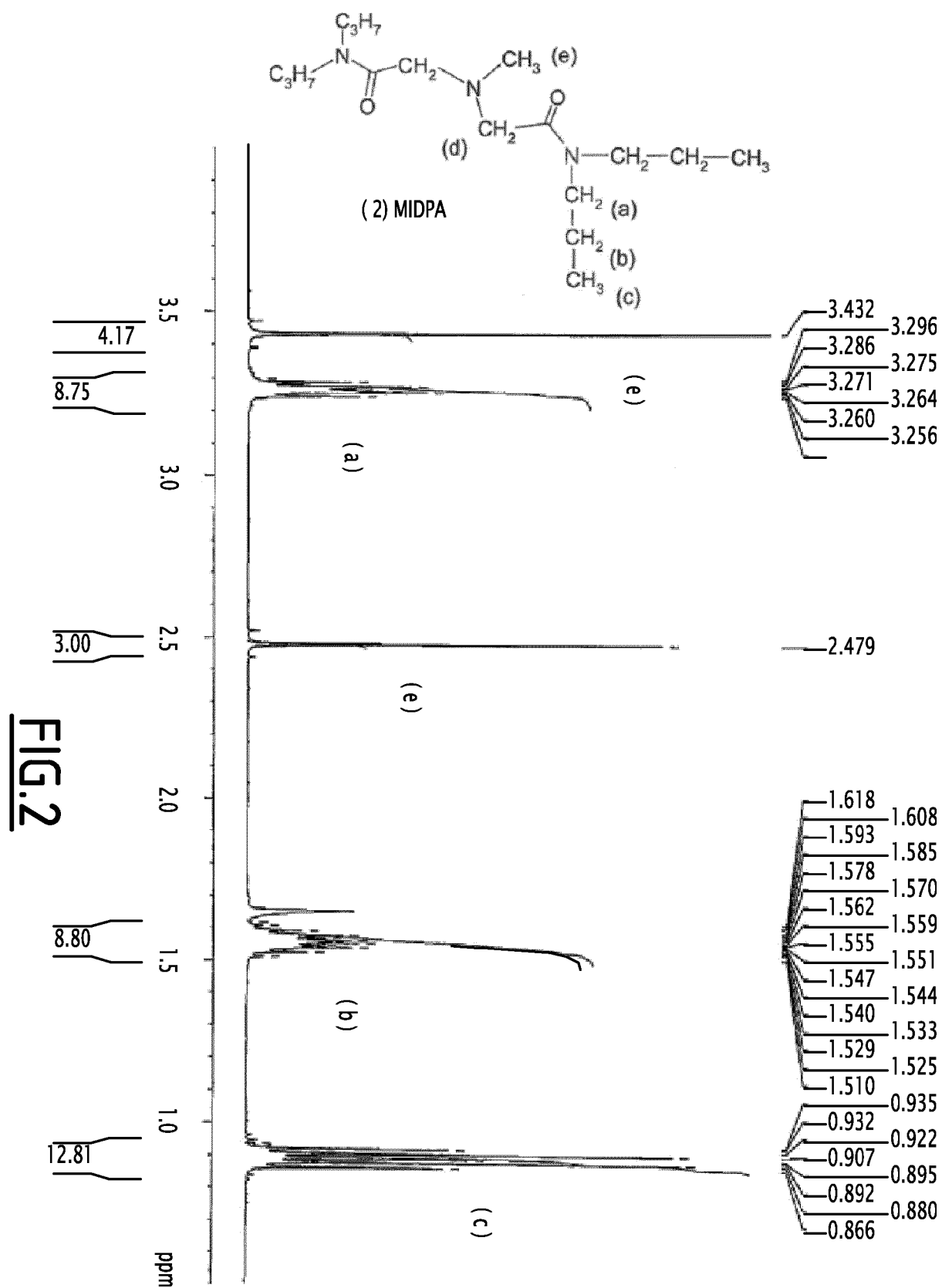
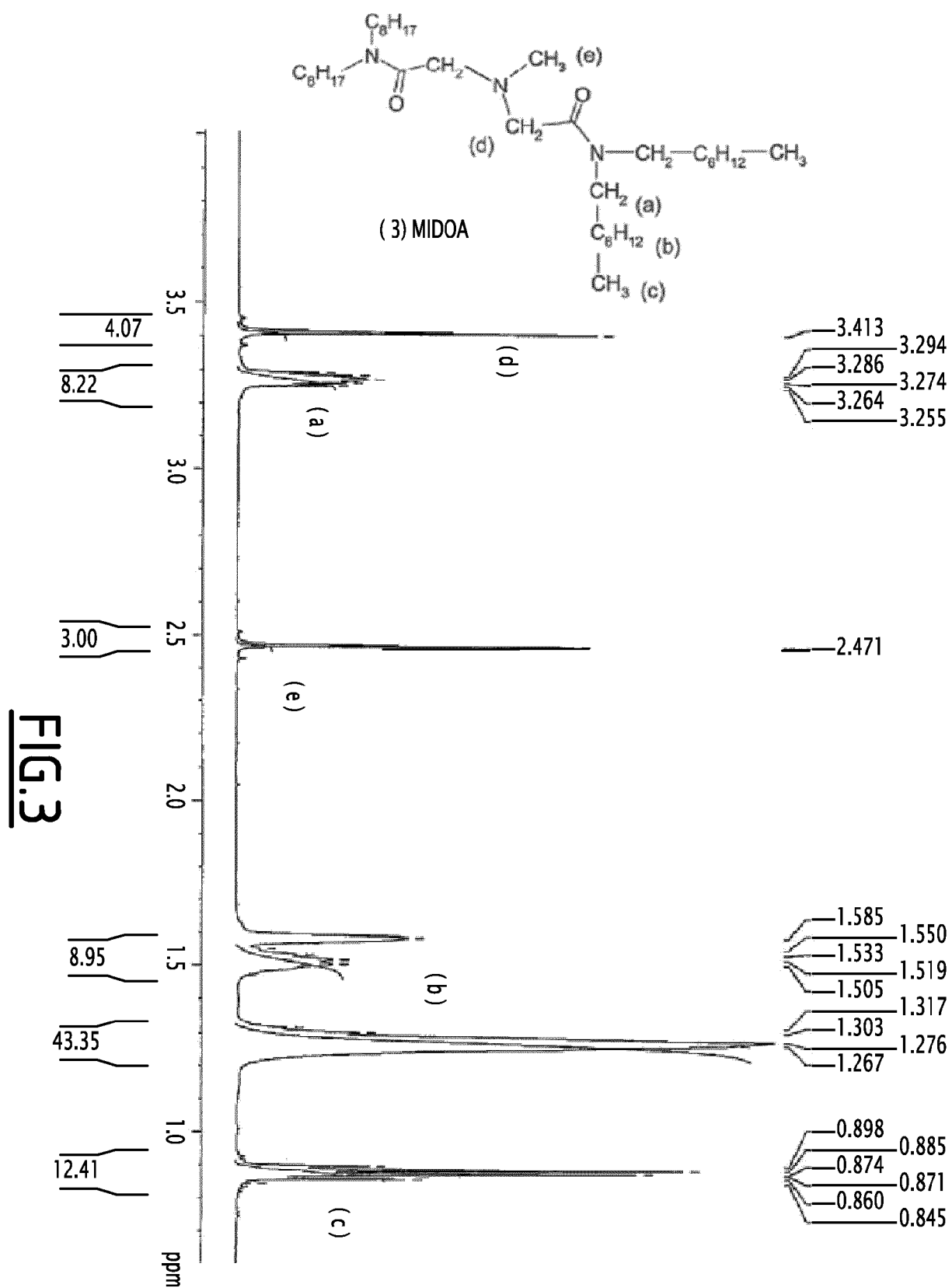


FIG. 2

3/3

**FIG.3**

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☒ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 7968064 B2
(SASAKI ET AL. [JP])

Khalafi-Nezhad et al., "Efficient method for the direct preparation of amides from carboxylic acids using tosyl chloride under solvent-free conditions", Tetrahedron Letters 46 (2005) 6879–6882

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT