



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96323 (13) C2  
(51) МПК (2011.01)  
B09B 3/00  
A62D 3/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

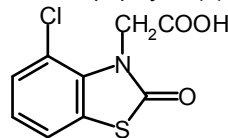
(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНОГО ПРЕПАРАТУ НА ОСНОВІ ДІЕТАНОЛАМОНІЄВОЇ СОЛІ 2-ОКСО-4-ХЛОРБЕНЗТІАЗОЛІНІЛ-3-ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) а200911673  
(22) 16.11.2009  
(24) 25.10.2011  
(46) 25.10.2011, Бюл.№ 20, 2011 р.  
(72) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ГОРДІЄНКО ОЛЬГА АНАТОЛІЇВНА, РЕЗНІЧЕНКО ОЛЬГА ВОЛОДИМИРІВНА  
(73) ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
(56) UA 75667, C2, 15.05.2005  
UA 75669, C2, 15.05.2006  
UA 75930, C2, 15.06.2006  
UA 75668, C2, 15.06.2006  
RU 2122539, C1, 27.11.1998  
US 7 429 556, B2, 30.09.2008  
(57) Спосіб переробки пестицидного препарату на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти шляхом обробки водним розчином кислоти НХ, де Х<sup>-</sup> означає Cl, NO<sub>3</sub>, ½SO<sub>4</sub>, який відрізняється тим, що використовують розчин кислоти концентрації 5-95 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти : НХ=1,0 : 1,1, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 40-

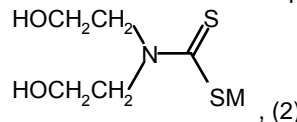
2

90 °С, після чого охолоджують її, а утворений осад 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти загальної формули (1):



(1)

виділяють фільтруванням, промиванням спиртом, холодною водою та висушуванням на повітрі, а до фільтрату, що при цьому утворився, додають 10-20 % мас. розчин лугу КОН або NaOH та розчин сірковуглецю в бензолі у мольному співвідношенні сіль діетаноламіну : луг : сірковуглець=1,1 : (2,1÷2,5) : 1,0, витримують реакційну масу при нагріванні до 90 °С до 45 хвилин, охолоджують її, а утворений осад лужної солі діетанолдитіокарбамінової кислоти загальної формули (2):



(2)

де М<sup>+</sup> означає К або Na, фільтрують та висушують на повітрі.

Винахід належить до способів переробки непридатних до використання пестицидних препаратів (ПП), зокрема пестицидного препарату на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти, у корисні речовини, які можуть знайти повторне використання як хімічні реактиви у хімічній синтетичній практиці.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот, який включає обробку водного розчину ПП амібен, банвел Д водним, водно-спиртовим або спиртовим розчином лугу NaOH, КОН або М<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> (М<sup>+</sup>=К, Na) та водними розчинами солей металів загальної формули МХ<sub>2</sub> (М<sup>2+</sup>=Ni, Cu,

Co, Zn; Х<sup>-</sup>=Cl, NO<sub>3</sub>, ½SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COO) з наступним виділенням солей складу МY<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (Y - аніон органічної кислоти, яка входить до складу пестицидного препарату) [Патент України №75667, C2, кл. B09B 3/00, A62D 3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. №5].

Недоліком даного способу є те, що при утилізації таких ПП додатково використовуються водно-спиртові або спиртові розчини солей загальної формули МХ<sub>2</sub>, що здорожує технологію їх утилізації.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає послідовну їх обробку водою або органічним розчинником, розчином кислоти НХ (Х<sup>-</sup>=Cl, NO<sub>3</sub>, ½SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COO) концентрації 3,0-

(13) C2

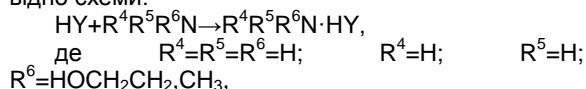
(11) 96323

(19) UA

75 % мас. з наступною обробкою гідроксокарбонатами металів  $aM(OH)_2 \cdot bMCO_3$ , або  $MCO_3$ , або  $M(OH)_2 \cdot cH_2O$ , або  $MO$ , одержані солі складу  $MY_2 \cdot nH_2O$ , виділенні її у твердому стані або у вигляді 20-80 % мас. розчину ( $M^{2+}=Ni, Co, Cu, Zn, Mn$ ;  $Y=2-R^1-3-R^2-4Cl-6R^3-C_6H-O(CH_2)_mCOO$ ; 2,4- $ClC_6H_3-OCH(CH_3)COO$ ; 2,4- $ClC_6H_3-OCH_2C(=O)CH_2COO$ ; 2,5- $Cl-3-R^2-4-R^3$ -пиридил-6- $(OCH_2)_dCOO$ ;  $CCl_3COO$ ;  $ClCH_2COO$ ;  $CH_3CCl_2COO$ ;  $R^1=H, Cl, CH_3, CH_3O$ ;  $R^2=H, Cl, NH_2$ ;  $R^3=H, Cl$ ;  $a=1+5$ ;  $b=1+4$ ;  $c=1+6$ ;  $d=0+1$ ;  $m=1+3$ ;  $n=1+6$ ) [Патент України №75669, С2, кл. В09В 3/00, А62D 3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. №5].

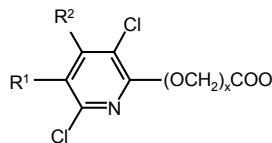
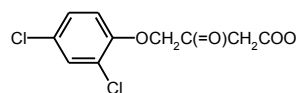
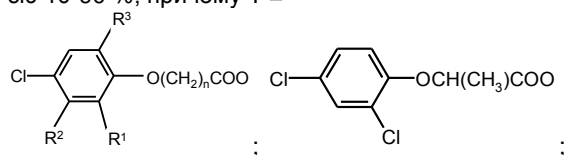
Недоліком даного способу є використання при утилізації пестицидних препаратів цього класу органічних розчинників та гідроксокарбонатів металів  $aM(OH)_2 \cdot bMCO_3$ , або солей  $MCO_3$ , або  $M(OH)_2 \cdot cH_2O$ , або  $MO$  ( $M^{2+}=Ni, Co, Cu, Zn, Mn$ ), що здорожує технологію утилізації. Крім того, недоліком є те, що запропонований спосіб переробки пестицидних препаратів не передбачає виділення хлорвмісних карбонових кислот, а також лужних солей алкіл(діалкіл)дитіокарбамінової кислоти в чистому вигляді та їх використання як хімічних реактивів в хімічній синтетичній практиці.

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого винаходу є спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає обробку водного розчину пестицидів - похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот груп А, В та С, причому до пестицидних препаратів групи А належать ТХАН, трихлорацетат амонію, далапон, монохлорацетат натрію (або кальцію), дазон, до пестицидних препаратів групи В належать 2,4Д, 2,4-ДМ, тордон, 2-М-4Х, 2М-4ХМ, 2М-4ХП, хлорфенак, дихлорпроп, 4-ХФУК, амібен, банвел Д, гарлон, до пестицидних препаратів групи С належать хлорфенак- $Na$ -сіль, 4-ХФУК- $Na$ -сіль, банвел-Д- $Na$ -сіль, хімічним реагентом  $HX$  ( $HX=HCl, 1/2H_2SO_4, 1/3H_3PO_4, HNO_3$ ) з одержанням хлорацетатів. Пестицидні препарати попередньо обробляють водою або органічним розчинником та фільтрують, на фільтрат діють розчином кислоти  $HX$  з концентрацією 5-80 % з наступним виділенням цільових речовин, останні нейтралізують амінами загальної формули  $R^4R^5R^6N$ , процес проводять у водному, спиртово-водному та спиртовому розчинах відповідно схеми:

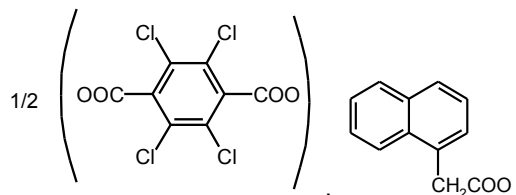


$C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Alk$ ;  $Alk=C_{14}H_{29}-C_{18}H_{37}$ ;  $R^4=H$ ,  
 $R^5=R^6=HOCH_2CH_2, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ ,

а одержані солі складу  $R^4R^5R^6N \cdot HY$  виділяють у твердому стані або у вигляді водних, водно-органічних або органічних розчинів з концентрацією 10-90 %, причому  $Y=$



$CCl_3COO$ ;  $ClCH_2COO$ ;  $CH_3CCl_2COO$ ;



$R^1=H, Cl, CH_3, CH_3O$ ;  $R^2=H, Cl, NH_2$ ;  $R^3=H, Cl$ ;  
 $n=1-3$ ;  $x=0-1$

[Патент України №75930, С2, кл. В09В 3/00. Опубл. 15.06.06, Бюл. №6].

Недоліком даного способу є використання при утилізації пестицидних препаратів цього класу спиртово-водних або спиртових розчинів та амінів загальної формули:

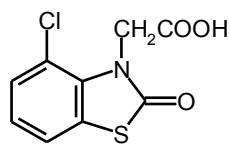
$R^4R^5R^6N$ ,  
де  $R^4=R^5=R^6=H$ ;  $R^4=H$ ;  $R^5=H$ ;  $R^6=HOCH_2CH_2, CH_3$ ,

$C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Alk$ ;  $Alk=C_{14}H_{29}-C_{18}H_{37}$ ;  $R^4=H$ ,  
 $R^5=R^6=HOCH_2CH_2, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ ,

що здорожує технологію їх утилізації. Крім того, недоліком є те, що даний спосіб не передбачає виділення хлорвмісних карбонових кислот, а також солей діалкілдитіокарбамінової кислоти в чистому вигляді та їх використання як хімічних реактивів в хімічній синтетичній практиці.

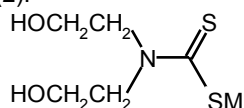
В основу винаходу поставлена задача створення способу переробки пестицидного препарату на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти, в якому за рахунок введення нових операцій, їх параметрів та режимів досягається утворення 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти та лужних солей діетанолдитіокарбамінової кислоти як хімічних реактивів для хімічної синтетичної практики, що розширює галузь застосування та здешевлює спосіб переробки.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі переробки пестицидного препарату на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти шляхом обробки водним розчином кислоти  $HX$  ( $X=Cl, NO_3, 1/2SO_4$ ) концентрації 5-96 % мас. у мольному співвідношенні ПП на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти:  $HX = 1,0:1,1$ , витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 40-90 °С, після чого охолоджують її, а утворений осад 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти загальної формули (1):



(1)

виділяють фільтруванням, промиванням спиртом, холодною водою, та висушуванням на повітрі, а до фільтрату додають 10-20 % мас. розчин луѓу (KOH, NaOH) та розчин сірковуглецю в бензолі у мольному співвідношенні сіль діетаноламіну: луѓу: сірковуглець=1,1: (2,1÷2,5): 1,0, витримують реакційну масу при нагріванні до 90 °С до 45 хвилин, охолоджують її, а утворений осад лужної солі діетанолдитіокарбамінової кислоти загальної формули (2):



(2)

де  $M^+ = K, Na$ 

фільтрують та висушують на повітрі.

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні з прототипом є:

- можливість переробки пестицидного препарату на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти, що дає можливість отримати 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтову кислоту та лужну сіль діетанолдитіокарбамінової кислоти як хімічні реактиви для хімічної синтетичної практики;

- можливість переробки пестицидного препарату на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти без додаткового використання спиртів (етилового, пропілового та ізопропілового) та амінів загальної формули (3):



де  $R^4=R^5=R^6=H$ ;  $R^4=H$ ;  $R^5=H$ ;  $R^6=HOCH_2CH_2, CH_3$ ,

$C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, Alk$ ;  $Alk=C_{14}H_{29}-C_{18}H_{37}$ ;  $R^4=H$ ,  $R^5=R^6=HOCH_2CH_2, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ ,

що дає можливість скоротити матеріальні витрати;

- можливість проведення реагентної переробки пестицидного препарату на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти без додаткового використання відносно дорогого діетаноламіну як хімічного реа-

генту, який використовується в прототипі для отримання органічної солі складу  $R^4R^5R^6N \cdot HY$ , що є значно менш перспективним ніж солі  $(HOCH_2CH_2)_2NC(=S)SM$ , що отримують автори даного винаходу, з можливим їх використанням як інгібіторів корозії та присадних матеріалів до мас-тил, олив тощо.

Наводимо конкретний приклад реалізації способу, що заявляється.

Приклад. Переробка пестицидного препарату на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти з отриманням 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти та діетанолдитіокарбамату натрію.

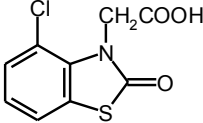
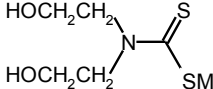
100 мл 30 % мас. (в перерахунку на кислоту) розчину непридатного до використання пестицидного препарату на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти завантажують в реактор і невеликими порціями додають 20 мл 30 % мас. розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 60 °С протягом 20 хвилин, а потім охолоджують. Осад 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти, який утворюється при цьому, відділяють фільтруванням на фільтрі Шотта та промивають спиртом та холодною водою. Отримують 26 г технічної 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти. Фізичні константи виділеної 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти наведені в таблиці.

Для отримання діетанолдитіокарбамату натрію до фільтрату, що залишився після виділення 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти при інтенсивному перемішуванні додають 45 мл 20 % мас. розчин NaOH та 20 мл 50 % мас. розчин сірковуглецю в бензолі, витримують реакційну масу при нагріванні до 90 °С протягом 40 хвилин. При охолодженні реакційної маси утворюється осад діетанолдитіокарбамату натрію, який фільтрують, промивають холодною водою (2×10 мл) та висушують на повітрі. Отримують 20 г діетанолдитіокарбамату натрію. Фізичні константи виділеної солі наведені в таблиці.

Для отримання 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти та лужних солей діетанолдитіокарбамінової кислоти марки «ч» їх перекарбонізують із розчинників, що наведені в таблиці.

Таблиця

Фізико-хімічні характеристики органічних сполук, виділених із ПП  
на основі діетаноламонієвої солі 2-оксо-4-хлорбензтіазолініл-3-оцтової кислоти

Формула	Хімічна назва	Розчинник для перекристалізації	T <sub>пл.</sub> , °C	Мол. маса	Знайдено, % мас.		Брутто- формула	Розраховано, % мас.	
					С	Н		С	Н
	2-оксо-4- хлорбензтіазолініл- 3-оцтова кислота	ДМСО ДМФА	193	243,7	44,10	2,45	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>3</sub> S	44,35	2,48
	діетанолдитіо- карбамат натрію	спирт+H <sub>2</sub> O=1:1, спирт	230- 231	203,3	29,35	4,90	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Na	29,54	4,95