



УКРАЇНА

(19) UA (11) 47065 (13) U
(51) МПК (2009)
B09B 3/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ АРИЛ(ГЕТАРИЛ)ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ □-

1

2

(21) u200909021

(22) 31.08.2009

(24) 11.01.2010

(46) 11.01.2010, Бюл.№ 1, 2010 р.

(72) РАНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, ГОРДІЄНКО ОЛЬГА АНАТОЛІЇВНА, ЗВУЗДЕЦЬКА НАДІЯ СЕРГІЇВНА

(73) ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних α -арил(гетарил)оцтової кислоти шляхом обробки водним розчином кислоти HX ($X^- = Cl, NO_3, \frac{1}{2} SO_4$), який відрізняється тим, що використовують розчин кислоти концентрації 5-96 %

мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат : HX = 1,0:1,1, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 40-80 °C, після чого охолоджують її, а утворений осад α -арил(гетарил)оцтової кислоти загальної формули (1):

$$R-CH_2-COOH, (1)$$

де R= 1-нафтил, 2,3,6-трихлорфеніл, фільтрують та промивають холодною водою, а для виділення індоліл-3-оцтової кислоти її екстрагують з реакційної маси етилацетатом, відганяють розчинник, а осад фільтрують та промивають холодною водою.

Корисна модель відноситься до способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидних препаратів (ПП), зокрема похідних α -арил(гетарил)оцтової кислоти (натрієвих або калієвих солей) у корисні речовини, які можуть використовуватись як хімічні реактиви у хімічній синтетичній практиці.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкіл-карбонових кислот, який включає обробку водного розчину ПП хлорфенак водним, водно-спиртовим або спиртовим розчином лугу NaOH, KOH або M_2CO_3 ($M^+ = K, Na$) та водними розчинами солей металів загальної формули MX_2 ($M^{2+} = Ni, Cu, Co, Zn$; $X^- = Cl, NO_3, \frac{1}{2} SO_4, CH_3COO$) з наступним виділенням солей складу $MY_2 \cdot nH_2O$ (Y - аніон органічної кислоти, яка входить до складу пестицидного препарату) [Патент України № 75667, М. кл. В 09 В 3/00, А 62 D 3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.].

Недоліком даного способу є двостадійність запропонованої раніше технології утилізації отримання кінцевих солей карбонових кислот, що призводить до збільшення матеріальних та енергетичних витрат.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот, який включає послідовну їх обробку водою

або органічним розчинником, розчином кислоти HX ($X^- = Cl, NO_3, \frac{1}{2} SO_4, CH_3COO$) концентрації 3,0-75 % 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-R¹-3-R²-4-Cl-6-R³C₆H₄-O(CH₂)_mCOO; 2,4-ClC₆H₃-OCH(CH₃)COO; 2,4-ClC₆H₃-OCH₂C(=O)CH₂COO; 2,5-Cl-3-R²-4-R³-пиридил-6-(OCH₂)_dCOO; CCl₃COO; ClCH₂COO; CH₃CCl₂COO; R¹ = H, Cl, CH₃, CH₃O; R² = H, Cl, NH₂;

$$R^3 = H,$$

Cl;

$$a = 1 \div 5; b = 1 \div 4; c = 1 \div 6; d = 0 \div 1; m = 1 \div 3; n = 1 \div 6$$

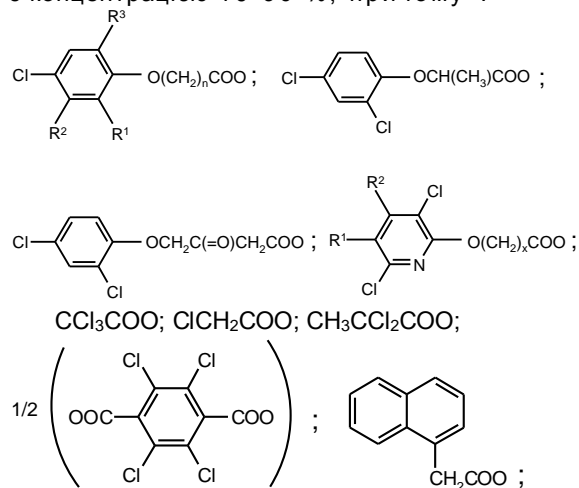
[Патент України № 75669, М. кл. В 09 В 3/00, А 62 D 3/00. Опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.].

Недоліком даного способу є двостадійність запропонованої технології, що призводить до збільшення матеріальних та енергетичних витрат. Запропонований спосіб переробки пестицидних препаратів не передбачає виділення хлорвмісних карбонових кислот в чистому вигляді та їх використання як хімічних реактивів в хімічній синтетичній практиці, що є недоліком даного технічного рішення. Обмеженість даного способу також зумовлена тим, що він не розповсюджується на похідні α -арил(гетарил)оцтової кислоти, які не мають у своєму складі атомів хлору.

(19) UA (11) 47065 (13) U

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованої корисної моделі 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 НХ (НХ = HCl, 1/2H₂SO₄, 1/3H₃PO₄, HNO₃) з одержанням хлорацетатів. Пестицидні препарати попередньо обробляють водою або органічним розчинником та фільтрують, на фільтрат діють розчином кислоти НХ з концентрацією 5-80 % з наступним виділенням цільових речовин, останні нейтралізують амінами загальної формули R⁴R⁵R⁶N, процес проводять у водному, спиртово-водному та спиртовому розчинах відповідно схеми:

$\text{HY} + \text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N} \rightarrow \text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{N} \cdot \text{HY}$,
де R⁴=R⁵=R⁶=H; R⁴=H; R⁵=H; R⁶=HOCH₂CH₂, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, Alk; Alk = C₁₄H₂₉ - C₁₈H₃₇; R = H, R⁵=R⁶=HOCH₂CH₂, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, а одержані солі складу R⁴R⁵R⁶N · HY виділяють у твердому стані або у вигляді водних, водно-органічних або органічних розчинів з концентрацією 10-90 %, причому Y⁻=



де R¹ = H, Cl, CH₃, CH₃O; R² = H, Cl, NH₂; R³ = H, Cl; n = 1-3; x = 0-1

[Патент України № 75930, М. кл. В 09 В 3/00. Опубл. 15.06.06, Бюл. № 6.]

Недоліком даного способу є двостадійність запропонованої технології, що призводить до збільшення матеріальних та енергетичних витрат. Іншим недоліком запропонованого способу переробки пестицидних препаратів є те, що він не передбачає виділення хлорвмісних карбонових кислот в чистому вигляді та їх використання як хімічних реагентів в хімічній синтетичній практиці. Даний спосіб не розповсюджується на похідні а-

арил(гетарил)оцтової кислоти, які не мають у своєму складі атомів хлору, що також обмежує його застосування.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу переробки пестицидних препаратів на основі натрієвих або калієвих солей α-арил(гетарил)оцтової кислоти, в якому за рахунок введення нових операцій, їх параметрів та режимів досягається утворення α-арил(гетарил)оцтових кислот як хімічних реагентів для хімічної синтетичної практики, що розширює галузь застосування та здешевлює спосіб переробки.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі переробки пестицидних препаратів на основі похідних α-арил(гетарил)оцтової кислоти додають розчин кислоти НХ (X⁻ = Cl, NO₃, 1/2SO₄) концентрації 5-96 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат : НХ = 1,0:1,1, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 40-80 °С, після чого охолоджують її, а утворений осад α-арил(гетарил)оцтової кислоти загальної формули (1):

R-CH₂-COOH, (1)

де R = 1-нафтил, 2,3,6-трихлорфеніл, фільтрують та промивають холодною водою.

Для виділення індоліл-3-оцтової кислоти її екстрагують з реакційної маси етилацетатом, відганяють розчинник, а осад фільтрують та промивають холодною водою.

Суттєвою відмінністю способу у порівнянні з прототипом є:

- можливість переробки пестицидних препаратів на основі похідних α-арил(гетарил)оцтової кислоти, що дає можливість отримати α-арил(гетарил)оцтові кислоти як хімічні реагенти для хімічної синтетичної практики;

- можливість проведення реагентної переробки пестицидних препаратів на основі похідних α-арил(гетарил)оцтової кислоти без додаткового використання відносно дорогих діалкілзаміщених амінів як хімічних реагентів для отримання органічних солей складу R⁴R⁵R⁶N·HY, що здешевлює запропонований спосіб переробки.

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка пестицидного препарату АНУ з отриманням нафтил-1-оцтової кислоти.

100 мл 10 % мас. розчину пестицидного препарату АНУ, який використовується у вигляді калієвої солі нафтил-1-оцтової кислоти, завантажують в реактор і невеликими порціями додають 5,3 мл 32 % мас. розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 40 °С протягом 20 хвилин, а потім охолоджують її, а утворений осад нафтил-1-оцтової кислоти відфільтровують на фільтрі Шотта. Вихід 92 % мас. в перерахунку на діючу речовину. Фізичні константи виділеної нафтил-1-оцтової кислоти наведені в таблиці 1.

Приклад 2. Переробка пестицидного препарату гетероауксин з отриманням індоліл-3-оцтової кислоти.

50 мл 20 % мас. розчину пестицидного препарату гетероауксин, який використовується у вигляді калієвої солі індоліл-3-оцтової кислоти, завантажують в реактор і невеликими порціями додають 4,8 мл 36 % мас. розчину хлоридної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 80 °С протягом 30 хвилин, охолоджують її до 60-65 °С і тричі обробляють в ділильній воронці гарячим (60-65 °С) етилацетатом (3 × 20 мл). Етилацетат відганяють, а осад індоліл-3-оцтової кислоти відфільтровують на фільтрі Шотта, промивають і висушують на повітрі. Вихід 83 % мас. в перерахунку на діючу речовину. Фізичні константи виділеної індоліл-3-оцтової кислоти наведені в таблиці 1.

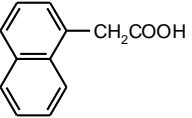
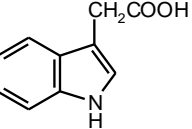
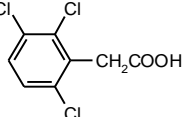
Приклад 3. Переробка пестицидного препарату хлорфенак (фенак) з отриманням 2,3,6-трихлорфенілоцтової кислоти.

100 мл 15 % мас. розчину пестицидного препарату хлорфенак, який використовується у вигляді натрієвої солі 2,3,6-трихлорфенілоцтової кислоти, завантажують в реактор і невеликими порціями додають 5,0 мл 63 % мас. розчину нітратної кислоти. Реакційну масу витримують при перемішуванні та нагріванні до 60 °С протягом 15 хвилин, а потім охолоджують її, а утворений осад 2,3,6-трихлорфенілоцтової кислоти відфільтровують на фільтрі Шотта. Вихід 90 % мас. в перерахунку на діючу речовину. Фізичні константи виділеної 2,3,6-трихлорфенілоцтової кислоти наведені в таблиці 1.

Для отримання α -арил(гетарил)оцтових кислот марки «ч» їх перекристалізують із розчинників, що наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики α -арил(гетарил)оцтових кислот.

| Формула | Хімічна назва | Т _{пл} , °С | Розчинник для перекристалізації | Мол. маса | Знайдено, % мас. | | Брутто-формула | Розраховано, % мас. | |
|---|-----------------------------------|----------------------|---|-----------|------------------|------|--|---------------------|------|
| | | | | | С | Н | | С | Н |
|  | Нафтил-1-оцтова кислота | 131-132 | вода | 186,2 | 76,94 | 5,32 | C ₁₂ H ₁₀ O ₂ | 77,41 | 5,41 |
|  | Індоліл-3-оцтова кислота | 168-169 (розкл.) | C ₂ H ₅ ОН : H ₂ O = 1:1 | 175,2 | 68,12 | 5,05 | C ₁₀ H ₉ NO ₂ | 68,56 | 5,18 |
|  | 2,3,6-Трихлорфеніл-оцтова кислота | 159-161 | Петролейний етер; гексан | 239,5 | 39,68 | 2,04 | C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₂ | 40,12 | 2,10 |