



УКРАЇНА

(19) UA (11) 159957 (13) U
(51) МПК (2025.01)
B09B 3/00
A62D 3/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

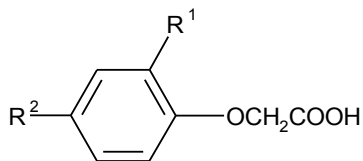
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2024 05995	(72) Винахідник(и): Ранський Анатолій Петрович (UA), Сандул Ольга Миколаївна (UA), Гордієнко Ольга Анатоліївна (UA), Тітов Тарас Сергійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 17.12.2024	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 24.07.2025	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 23.07.2025, Бюл.№ 30	(73) Володілець (володільці): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ДІАЛКІЛАМОНІЄВИХ СОЛЕЙ ПОХІДНИХ ФЕНОКСІОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

(57) Реферат:

Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних феноксіоцтової кислоти шляхом обробки водним розчином кислоти, інтенсивного перемішування реакційної маси при нагріванні, охолодженні її, фільтруванні та промиванні холодною водою утвореного осаду кислоти, обробки фільтрату сорбентом при нагріванні з наступним фільтруванням амонієвої солі. Використовують розчин нітратної кислоти з концентрацією 10-63 мас. % у мольному співвідношенні пестицидний препарат:нітратна кислота - 1,0:1,05, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні протягом 35-50 хв та температурі 35-60 °С. Після цього охолоджують її до температури 25-30 °С і відфільтровують осад похідних бензойної кислоти загальної формули:



де $R^1=R^2=Cl$,
 $R^1=CH_3$, $R^2=Cl$,

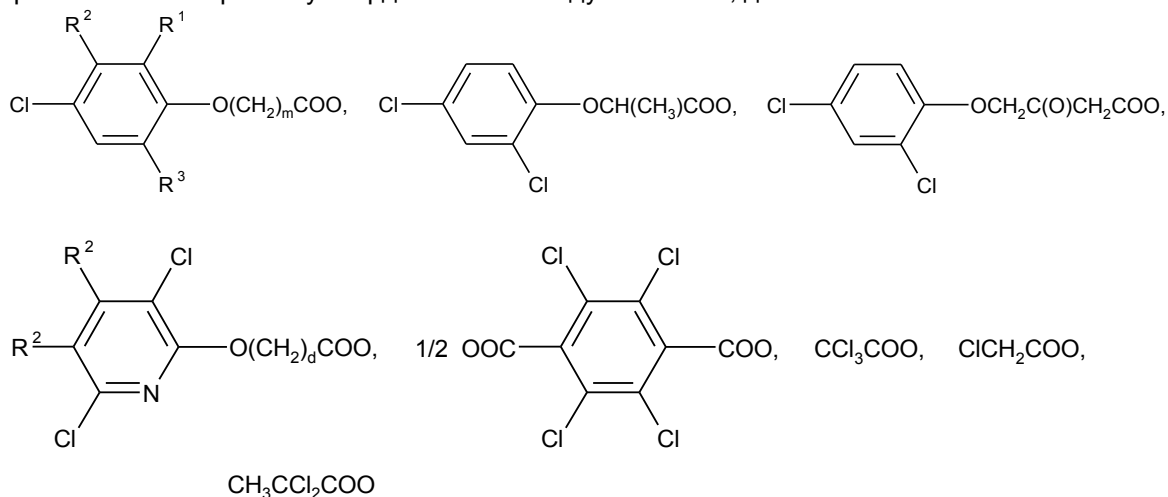
фільтрат обробляють сумішевим сорбентом (AB+K) при інтенсивному перемішуванні та температурі 30-35 °С протягом 60 хв та виділяють амонієву сіль, сорбовану на поверхні сумішевого сорбенту (AB+K), загальної формули:

$[сорбент (AB+K)] \cdot [H_2N(Alk)_2]^+ NO_3^-$, де $Alk=CH_3$, C_2H_5 .

UA 159957 U

Корисна модель належить до способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидних препаратів (ПП), зокрема діалкіламонієвих солей хлорвмісних похідних феноксіцтової кислоти (2,4-Д амоніа сіль та 2М-4Х), у корисні речовини, які можуть знайти застосування як нові матеріали для техніки, а саме як поліфункціональні добавки до оливо та мастил, інгібітори корозії тощо.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот у вигляді водних або органічних розчинів послідовною обробкою 3,0-75 % розчином кислоти НХ (Х=Cl, NO₃, CH₃COO, 1/2SO₄) наступною обробкою хімічними реагентами: аМ(ОН)₂·bСО₃ або МСО₃, або М(ОН)₂, або М(ОН)₂·сН₂О, або МО, (М²⁺=Ni, Cu, Co, Zn, Mn) з утворенням 20-80 % розчину твердих солей складу MY₂·nH₂O, де Y⁻:

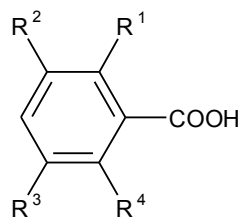


R¹=H, Cl, CH₃, CH₃O; R²=H, Cl, NH₂; R³=H, Cl; a=1-5; b=1-4; c=1-6; d=0-1; m=1-3; n=1-6

[Патент 75669, Україна, № 75669, МПК, B09B 3/00, A62D 3/00. Опубл. 15.05.2006 - Бюл. № 5].

Недоліком відомого способу є додаткове використання лугів: NaOH, KOH, неорганічних та органічних солей: CuCl₂·2H₂O, CoCl₂·2H₂O, Ni(SO₄)₂·6H₂O, K₂CO₃, Na₂CO₃, CuSO₄·5H₂O, (CH₃COO)₂Cu·H₂O, (CH₃COO)₂Zn·H₂O, а також органічних розчинників: метилового та етилового спиртів, що здорожує спосіб переробки та збільшує матеріальні і енергетичні витрати. Іншим недоліком є неможливість використання виділених хімічних речовин як базових загущувачів в пластичних мастилах.

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованої корисної моделі є спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот, який включає обробку водним розчином кислоти НХ (Х=Cl, NO₃, 1/2SO₄) концентрації 5-95 % мас. у мольному співвідношенні ПП:НХ=1,0:1,1, витримуванні реакційної маси при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 40-90 °С, охолодженні та утворенні осаду арилкарбонової кислоти загальної формули:



(1),

де R¹=R³=Cl, R²=NH₂, R⁴=H;
R¹=OCH₃, R²=R⁴=Cl, R³=H;
R¹=OCH₃, R²=R³=R⁴=Cl,

який фільтрують та промивають холодною водою, а для виділення амонієвої солі загальної формули:

[H₂NR₂]⁺X⁻ (2),

де R=CH₃, C₂H₅; X=Cl, NO₃, 1/2SO₄,

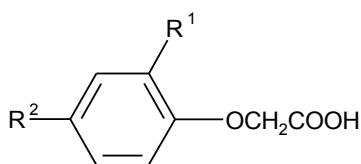
фільтрат додатково обробляють активованим вугіллям, нагрівають до температури 50-80 °С і фільтрують на фільтрі Шотта; при наступному випарюванні, охолодженні та фільтруванні другого фільтрату виділяють солі формули (2). При цьому у випадку пестицидного препарату

хлорамбен кислоти HX ($X=Cl, NO_3, \frac{1}{2}SO_4$) додають, контролюючи кислотність реакційної маси до $pH=7$ [Патент 48145, Україна, МПК, B09B 3/00. Опубл. 10.03.10 - Бюл. № 5].

Недоліком даного способу є обмеженість та неможливість переробки інших пестицидних препаратів, а саме 2,4-Д аміної солі та 2М-4Х, що заявляються. Це зменшує можливості даного способу, скорочує номенклатуру регенерованих таким чином органічних сполук та не дозволяє повторне їх використання як хімічних реактивів в синтетичній хімії або хімічній технології. Крім цього, цей спосіб включає велику кількість технологічних операцій, що збільшує матеріальні та енергетичні витрати при практичній його реалізації.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних феноксіоцтової кислоти, в якому за рахунок введення нових операцій, параметрів, режимів та послідовності досягається виділення діючих речовин заявлених пестицидних препаратів та діалкіламонієвих солей, сорбованих на поверхні сумішевого сорбенту (АВ+К), що складається із активованого вугілля (АВ) та кізельгуру (К), як хімічних реактивів для синтетичної практики або складових компонентів в хімічній технології, що розширює можливості їх застосування та здешевлює спосіб переробки.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних феноксіоцтової кислоти шляхом обробки водним розчином кислоти, інтенсивного перемішування реакційної маси при нагріванні, охолодженні її, фільтруванні та промиванні холодною водою утвореного осаду кислоти, обробки фільтрату сорбентом при нагріванні з наступним фільтруванням амонієвої солі, згідно з корисною моделлю, використовують розчин нітратної кислоти з концентрацією 10-63 мас. % у мольному співвідношенні пестицидний препарат: нітратна кислота - 1,0:1,05, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні протягом 35-50 хвилин та температурі 35-60 °С, після чого охолоджують її до температури 25-30 °С, і відфільтровують осад похідних феноксіоцтової кислоти загальної формули:



де $R^1=R^2=Cl$,
 $R^1=CH_3$, $R^2=Cl$,

фільтрат обробляють сумішєвим сорбентом (АВ+К) при інтенсивному перемішуванні та температурі 30-35 °С протягом 60 хвилин та виділяють амонієву сіль, сорбовану на поверхні сумішевого сорбенту (АВ+К), загальної формули:

[сорбент (АВ+К)]·[$H_2N(Alk)_2$] $^+NO_3^-$, де $Alk=CH_3$, C_2H_5 .

Суттєвою відмінністю способу, що заявляється, порівняно з близьким аналогом є:

- можливість додаткової переробки непридатних до використання пестицидів препаратів 2,4-Д амінна сіль та 2М-4Х;

- розширення номенклатури органічних сполук з метою повторного їх використання в різних технічних галузях, наприклад, як антифрикційних та протизношувальних додатків до мінеральних олив або пластичних мастил;

- виділення діючих речовин, похідних феноксіоцтової кислоти та нітратів діалкіламонію з меншою кількістю технологічних операцій: нагрівання охолодження та фільтрування, що зменшує матеріальні та енергетичні витрати;

- можливість використання сумішевого сорбенту з сорбованою на його поверхні діалкіламонієвою сіллю складу [сорбент (АВ+К)]·[$H_2N(Alk)_2$] $^+NO_3^-$ як наповнювача пластичних мастил спеціального призначення.

Наводимо конкретні приклади реалізації способу, що заявляється.

Приклад 1. Переробка пестицидного препарату 2,4-Д амінна сіль з отриманням 2,4-дихлорфеноксіоцтової кислоти та сорбованої солі складу [сорбент (АВ+К)]·[$H_2N(CH_3)_2$] $^+NO_3^-$.

100 мл 25,0 мас. % розчину непридатного до використання пестицидного препарату 2,4-Д амінна сіль, який використовується у вигляді диметиламонієвої солі 2,4-дихлорфеноксіоцтової кислоти, завантажують в реактор і при інтенсивному перемішуванні невеликими порціями додають розчин нітратної кислоти 25 мас. % до $pH=3$, контролюючи кислотність реакційного середовища універсальним індикатором. Реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні та нагріванні до 35 °С протягом 50 хв, а потім охолоджують її до 25-30 °С. Осад 2,4-дихлорфеноксіоцтової кислоти, який утворився при цьому, відфільтровують на фільтрі Шотта. Фізичні константи виділеної 2,4-дихлорфеноксіоцтової кислоти наведені в таблиці 1.

Для виділення диметиламонієвої солі, що входить до складу пестицидного препарату 2,4-Д амінна сіль, фільтрат додатково обробляють сумішним сорбентом (AB+K), інтенсивно перемішують його за температури 30 °С протягом 60 хв. Після цього фільтрують на фільтрі Шотта та виділяють сіль складу [сорбент (AB+K)]·[H₂N(CH₃)₂]⁺NO₃⁻. Наявність нітрату диметиламонію підтверджено ІЧ-спектрами, що наведені в таблиці 2.

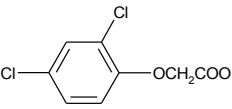
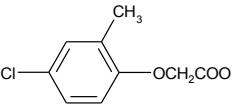
Приклад 2. Переробка пестицидного препарату 2М-4Х з отриманням 2-метил-4-хлорфеноксіоцтової кислоти та сорбованої солі складу [сорбент (AB+K)]·[H₂N(C₂H₅)₂]⁺NO₃⁻

100 мл 25,0 мас. % розчину непридатного до використання пестицидного препарату 2М-4Х, який використовуються у вигляді діетиламонієвої солі 2-метил-4-хлорфеноксіоцтової кислоти, завантажують у реактор і при інтенсивному перемішуванні невеликими порціями додають розчин нітратної кислоти 60 мас. % до рН=3, контролюючи кислотність реакційного середовища універсальним індикатором. Реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні та нагріванні до 60 °С протягом 35 хв, а потім охолоджують її до 25-30 °С. Осад 2-метил-4-хлорфеноксіоцтової кислоти, який утворився при цьому, відфільтровують на фільтрі Шотта. Фізичні константи виділеної 2-метил-4-хлорфенілоксіоцтової кислоти наведені в таблиці 1.

Для виділення діетиламонієвої солі, що входила до складу пестицидного препарату 2М-4Х, фільтрат додатково обробляють сумішним сорбентом (AB+K), інтенсивно перемішують його за температури 30 °С протягом 60 хв. Після цього фільтрат фільтрують на фільтрі Шотта та виділяють сорбовану сіль складу [сорбент (AB+K)]·[H₂N(C₂H₅)₂]⁺NO₃⁻. Наявність нітрату діетиламонієвої солі підтверджено ІЧ-спектрами, що наведені в таблиці 2.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики похідних феноксіоцтової кислоти

Формула / пестицид	Хімічна назва	T _{пл.} , °C	Розчинник для перекристалізації	Мол. маса	Брутто формула	Знайдено		Номер CAS*
						Розраховано, % мас.		
						C	H	
 2,4-Д амінна сіль	2,4- дихлор- феноксі- оцтова кислота	139- 140	діетиловий етер, етанол	221,04	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	43,04 43,47	2,21 2,73	94-75-7
 2М-4Х	2-метил-4- хлор- феноксі- оцтова кислота	118,5- 119,5	діетиловий етер, етанол	200,60	C ₉ H ₉ ClO ₃	53,48 53,89	3,98 4,51	94-74-6

Примітки: * Реєстраційний номер CAS (Chemical Abstracts Service)

Таблиця 2

ІЧ-Фур'є спектральні дані дифузного відбиття нітратів діалкіламонієвих солей, сорбованих на поверхні (AB+K)

Структурний фрагмент	Коливання функціональних груп в ІЧ-спектрах, см ⁻¹				
	N-H, ν	[H ₂ N(Alk) ₂] ⁺ NO ₃ ⁻ , ν	CH-N ₃ , ν	N-H, δ	NO ₃ , ν
[(AB+K)]·[H ₂ N(CH ₃) ₂] ⁺ NO ₃ ⁻	3300 сл	2700 с	2820 сл	1465 сл	1350 дс
[(AB+K)]·[H ₂ N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺ NO ₃ ⁻	3350 сл	3700 с	2850 сл	1470 сл	1365 дс

Примітки: * структурні фрагменти наведено, відповідно, для пестицидних препаратів: 2,4-Д амінна сіль - 2М-4Х

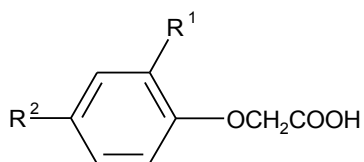
Поверхню сорбентів [(AB+K)]·[H₂N(Alk)₂]⁺NO₃⁻ досліджували з використанням методу дифузного відбиття на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet iN10FX фірми Thermo Fisher Scientific в інтервалі 4000-525 см⁻¹. Реєстрацію спектрів проводили в режимі повного порушення внутрішнього відбиття. Розшифровку отриманих спектрів виконували за бібліотеками ІЧ-спектрів з програмного пакета "Omnice Picta 1.5.126".

В таблиці 2 наведені характеристичні валентні ν та деформаційні δ коливання функціональних груп структурного фрагмента [сорбент (AB+K)] $\cdot$ [H₂N(Alk)₂]⁺NO₃⁻, перш за все, це слабкі валентні та деформаційні коливання зв'язку N-H, відповідно, в області 3350-3300 см⁻¹ та 1470-1465 см⁻¹, а також валентні коливання зв'язку CH₃-N в області 2850-2820 см⁻¹.
 5 Характерними є також валентні коливання четвертих вторинних алкіламонієвих солей [H₂N(Alk)₂]⁺ в області 2700 см⁻¹, а також коливання самого нітрат аніону 1365-1350 см⁻¹.

Таким чином, наведені в таблиці 1 та таблиці 2 дані свідчать про ефективність переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних феноксіоцтової кислоти з утворенням органічних сполук, нітратної діалкіламонієвої солі на поверхні сумішевого сорбенту
 10 (AB+K) та можливість їх повторного використання в синтетичній хімії та хімічній технології.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних феноксіоцтової кислоти шляхом обробки водним розчином кислоти, інтенсивного перемішування реакційної маси при нагріванні, охолодженні її, фільтруванні та промиванні холодною водою утвореного осаду кислоти, обробки фільтрату сорбентом при нагріванні з наступним фільтруванням амонієвої солі, який **відрізняється** тим, що використовують розчин нітратної кислоти з концентрацією 10-63 мас. % у мольному співвідношенні пестицидний
 15 препарат:нітратна кислота - 1,0:1,05, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні протягом 35-50 хв та температурі 35-60 °С, після чого охолоджують її до температури 25-30 °С і відфільтровують осад похідних бензойної кислоти загальної формули:



де R¹=R²=Cl,
 R¹=CH₃, R²=Cl,

25 фільтрат обробляють сумішевим сорбентом (AB+K) при інтенсивному перемішуванні та температурі 30-35 °С протягом 60 хвилин та виділяють амонієву сіль, сорбовану на поверхні сумішевого сорбенту (AB+K), загальної формули:

[сорбент (AB+K)] $\cdot$ [H₂N(Alk)₂]⁺NO₃⁻, де Alk=CH₃, C₂H₅.