УКРАЇНА

(19) UA (11) 160756 (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 06003**

(22) Дата подання заявки: **17.12.2024**

(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **09.10.2025**

(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **08.10.2025, Бюл.№ 41**

(72) Винахідник(и):
Ранський Анатолій Петрович (UA),
Сандул Ольга Миколаївна (UA),
Гордієнко Ольга Анатоліївна (UA),
Тітов Тарас Сергійович (UA),
Сидорук Тетяна Іванівна (UA)

(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 γ-(АРИЛОКСИ)МАСЛЯНОЇ КИСЛОТИ

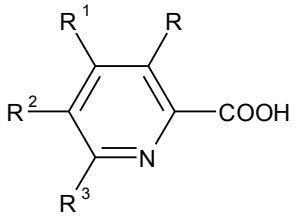
(57) Реферат:

Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних γ-(арилокси) масляної кислоти шляхом обробки розчином кислоти HX ($X^- = NO_3$, $^1/_2 SO_4$), у якому використовують розчин кислоти 20-63 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат:HX=1.0:1.05. Витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні протягом 10-35 хвилин та температурі 20-60 °С. Охолоджують її до температури 25 °С. Утворений осад похідних γ-(арилокси) масляної кислоти фільтрують та промивають холодною водою. Для виділення сорбованої діалкіламонієвої солі на поверхні сумішевого сорбенту (АВ+К) фільтрат при інтенсивному перемішуванні протягом 60 хвилин за температури 35-40 °С обробляють сумішевим сорбентом (АВ + К) і фільтрують на фільтрі Шотта.

UA 160756 U

Корисна модель належить до способів переробки непридатних до використання токсичних пестицидних препаратів (ПП), зокрема діалкіламонієвих солей похідних γ-(арилокси)масляної кислоти (2М-4ХМ, 2,4-ДМ), у корисні речовини, які можуть застосовуватися як хімічні речовини або нові матеріали для техніки, а саме як поліфункціональні додатки до олив та мастил, інгібітори корозії, емульгатори тощо.

Відомий спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот обробкою водним розчином кислоти HX ($X^- = Cl$, NO_3, $\frac{1}{2}$ SO_4) з концентрацією 5-96 % мас. у мольному співвідношенні ПП:HX=1,0:1,1, витримуванні реакційної маси при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин за температури 40-90 °С, охолодженні та фільтруванні утвореного осаду піридилкарбонової кислоти загальної формули:



де $R=R^3=Cl$, $R^1=R^2=H$;
$R=R^2=R^3=Cl$, $R^1=NH_2$

додатковій обробці утвореного фільтрату активованим вугіллям, нагріванням до температури 50-80 °С і фільтруванні на фільтрі Шотта; наступним упарюванням фільтрату, охолодженням та фільтруванням солі формули:

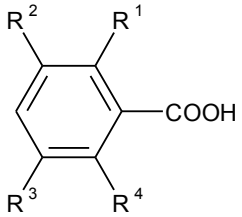
$[HNR^4R^5R^6]^+X^-$

де $R^4=C_2H_5$, $R^5=R^6=H$;
$R^4=R^5=R^6=C_3H_7$;
$X^- = Cl$, NO_3, $\frac{1}{2}$ SO_4

При цьому у випадку пестицидного препарату тордон кислоту HX ($X^- = Cl$, NO_3, $\frac{1}{2}$ SO_4) додають контролюючи кислотність реакційної маси, до pH = 7. [Патент 48146, Україна, МПК, B09B 3/00. Опубл. 10.03.10 - Бюл. № 5].

Недоліком даного способу є обмеженість переробки пестицидних препаратів, яка передбачає переробку лише похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот, що заявляються. Це зменшує можливість даного способу, скорочує номенклатуру регенерованих таким чином органічних сполук та не дозволяє повторне їх використання в органічній хімії та хімічній технології.

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 HX ($X^- = Cl$, NO_3, $\frac{1}{2}$ SO_4) концентрацією 5-96 % мас. у мольному співвідношенні ПП: HX=1,0: 1,1 та витримуванні реакційної маси при інтенсивному перемішуванні до 30 хвилин та температурі 40-90 °С, охолодженні та утворенні осаду арилкарбонової кислоти загальної формули:



де $R^1=R^3=Cl$, $R^2=NH_2$, $R^4=H$;
$R^1=OCH_3$, $R^2=R^4=Cl$, $R^3=H$;
$R^1=OCH_3$, $R^2=R^3=R^4=Cl$

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

$[H_2NR_2]^+X^-$ де $R=CH_3$, C_2H_5; $X^- = Cl$, NO_3, $\frac{1}{2}$ SO_4

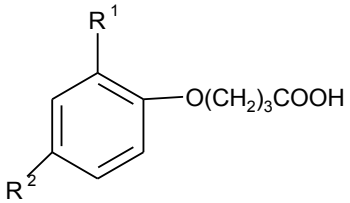
фільтрат додатково обробляють активованим вугіллям, нагрівають до температури 50-80 °С і фільтрують на фільтр Шотта, при наступному випарюванні, охолодженні та фільтруванні другого фільтрату виділяють солі формули (2). У випадку пестицидного препарату хлорамбен

кислоту 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 2М-4ХМ та 2,4-ДМ. Це зменшує можливість даного способу та скорочує номенклатуру регенеративних таким чином органічних сполук та не дозволяє повторного їх використання як хімічних реактивів в синтетичній хімії або в хімічній технології. Крім того, даний спосіб включає велику кількість технологічних операцій, що збільшує матеріальні та енергетичні витрати при практичній реалізації цього способу переробки непридатних пестицидних препаратів.

В основу корисної моделі поставлена задача, що полягає у створенні способу переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних γ-(арилокси)масляної кислоти, в якому за рахунок введення нових операцій, параметрів, режимів та їх послідовності досягається виділення діючих речовин заявлених пестицидних препаратів та діалкіламонієвих солей сорбованих на поверхні сумішевого сорбенту (АВ+К), як хімічних реактивів для синтетичної практики або складових компонентів в хімічній технології при виготовленні пластичних мастил, що розширює можливості їх корисного застосування та здешевлює спосіб переробки.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних γ-(арилокси)масляної кислоти шляхом обробки розчином кислоти HX (X-=NO3, $\frac{1}{2}$ SO_4) при цьому додають розчин кислоти HX ($X^- = NO_3$, $\frac{1}{2}$ SO_4) 20-63 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат: HX=1.0: 1.05, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні протягом 10-35 хвилин та температурі 20-60 °С, після чого охолоджують її до температури 25 °С, а утворений осад похідних γ-(арилокси)масляної кислоти загальної формули:



де $R^1=CH_3$, $R^2=Cl$;
$R^1=R^2=Cl$

фільтрують та промивають холодною водою, а для виділення сорбованої діалкіламонієвої солі на поверхні сумішевого сорбенту (АВ+К) формули:

$$[\text{сорбент}(AB+K)]\cdot[H_2N(AIK)_2]^+X^-$$

де AIK=CH_3, C_2H_5;
$X^- = NO_3$, $\frac{1}{2}$ SO_4

фільтрат при інтенсивному перемішуванні протягом 60 хвилин за температури 35-40 °С обробляють сумішевим сорбентом (АВ+К) і фільтрують на фільтрі Шотта.

Суттєвою відмінністю запропонованого способу в порівнянні з найближчим аналогом є:

- можливість додаткової переробки непридатних до використання пестицидних препаратів 2М-4ХМ та 2,4-ДМ;
- розширення номенклатури виділених органічних сполук з метою повторного їх використання в різних технологічних галузях, наприклад, як поліфункціональні додатки до мінеральних олив та пластичних мастил спеціального призначення;
- виділення діючих речовин похідних γ-(арилокси)масляної кислоти та нітрату або сульфату діалкіламонію з меншою кількістю технологічних операцій: нагрівання - охолодження та фільтруванні, що зменшує матеріальні та енергетичні витрати;
- можливість використання сумішевого сорбенту з сорбованими на його поверхні нітратом або сульфатом діалкіламонію складу $[\text{сорбент}(AB+K)]\cdot[H_2N(AIK)_2]^+X^-$ як наповнювача у складі мастил спеціального призначення.

Конкретні приклади реалізації запропонованого способу.

Приклад 1. Переробка пестицидного препарату 2М-4ХМ з отриманням γ-(2-метил-4-хлорфенокси)масляної кислоти та сорбованої солі складу $[\text{сорбент}(AB+K)]\cdot[H_2N(AIK)_2]$.

100 мл 20,0 % мас розчину непридатного до використання пестицидного препарату 2М-4ХМ, який використовується у вигляді діетиламонієвої солі γ-(2-метил-4-хлорфенокси) масляної

кислоти, завантажують в реактор і при інтенсивному перемішуванні невеликими порціями додають розчин нітратної кислоти 60 % мас, контролюючи кислотність реакційного середовища до pH 3.

Реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні та нагріванні до 65 °С протягом 55 хвилин, а потім охолоджують її до 30 °С. Осад γ-(2-метил-4-хлорфенокси)масляної кислоти, який утворився при цьому, відфільтровують на фільтрі Шотта. Фізичні константи виділеної γ-(2-метил-4-хлорфенокси)масляної кислоти наведені в табл. 1.

Для виділення діетаноламіну, що входить до складу пестицидного препарату 2,4-ДМ, фільтрат додатково обробляють сумішевим сорбентом (АВ)+(К), інтенсивно перемішують його за температури 30 °С протягом 60 хвилин. Після цього фільтрують на фільтрі Шотта та виділяють сорбовану сіль складу [сорбент (АВ+К)]·[H_2N (C_2H_5)$_2$]·NO_3. Наявність нітрату діетиламонієвої солі підтверджували ІЧ-спектрами, що наведені в табл. 2.

Приклад 2. Переробка пестицидного препарату 2,4-ДМ з отриманням γ-(2,4-дихлорфенокси)масляної кислоти та сорбованої солі складу [сорбент (АВ+К)]·[$H_2N(CH_3)_2]_2SO_4$.

100 мл 20,0 % мас розчину непридатного до використання пестицидного препарату 2,4-ДМ, який використовується у вигляді діметиламонієвої солі γ-(2,4-дихлорфенокси)масляної кислоти, завантажують в реактор і при інтенсивному перемішуванні невеликими порціями додають розчин сульфатної кислоти 96 % мас, контролюючи кислотність реакційного середовища до pH 3.

Реакційну масу витримують при інтенсивному перемішуванні та нагріванні до 65 °С протягом 55 хвилин, а потім охолоджують її до 30 °С. Осад γ-(2,4-дихлорфенокси)масляної кислоти, який утворився при цьому, відфільтровують на фільтрі Шотта. Фізичні константи виділеної γ-(2,4-дихлорфенокси)масляної кислоти наведені в табл. 1.

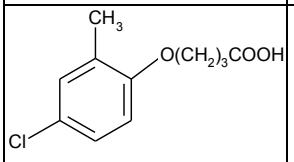
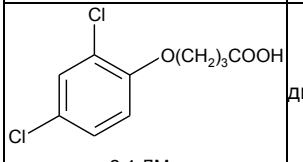
Для виділення діметиламіну, що входить до складу пестицидного препарату 2,4-ДМ, фільтрат додатково обробляють сумішевим сорбентом (АВ)+(К), інтенсивно перемішують його за температури 30 °С протягом 60 хвилин. Після цього фільтрують на фільтрі Шотта та виділяють сорбовану сіль складу [сорбент (АВ+К)]·[$H_2N(CH_3)_2]_2·SO_4$. Наявність сульфату діметиламонієвої солі підтверджували ІЧ-спектрами, що наведені в табл. 2.

Поверхню отриманих сорбентів $[\text{сорбент}(AB+K)]\cdot[H_2N(AlK)_2]^+X^-$ досліджували з використанням методу дифузного відбиття на ІЧ - Фур'є спектрометрі Nicolet IN 10FX 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 "Omnic Picta 1.5.126.".

В табл. 2 наведені характеристичні валентні коливання функціональних груп структурного фрагменту.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики похідних γ-(арилокси)масляної кислоти

Формула/ пестицид	Хімічна назва	$T_{пл.}$, °С	Розчинник для перекристалізації	Мол. маса	Брутто формула	Знайдено		Номер CAS*
						Розраховано, % мас.		
						С	Н	
 2М-4ХМ	γ-(2-метил-4-хлорфенокси)масляна кислота	100.0 -100.5	толуол, етанол, етер	228. 68	$C_{11}H_{13}ClO_3$	57,35 57,78	5.46 5,73	94-81-5
 2,4-ДМ	γ-(2,4-дихлорфенокси)масляна кислота	116, -117,0	толуол, етанол, етер	249, 10	$C_{10}H_{10}Cl_2O_3$	47,84 48,22	3.61 4,05	94-82-6

Примітки:* Реєстраційний номер CAS (Chemical Abstracts Service)

Таблиця 2

ІЧ-Фур'є спектральні характеристики дифузного відбиття
нітратів та сульфатів діалкіламонієвих солей сорбованих на поверхні (АВ+К)

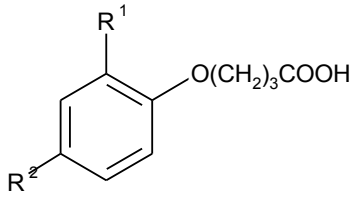
Структурний фрагмент *	Коливання функціональних груп в ІЧ-спектрах, $см^{-1}$				
	H-N, ν	CH_3-N, ν	$[H_2N(AlK)_2]^+X^-$, ν	N-H, δ	NO_3/SO_4^{2-}, ν
$[(АВ+К)]\cdot[H_2N(C_2H_5)_2]NO_3$	3355сл.	2845с.	2700с.	1470сл.	1365 д.с./-
$[(АВ+К)]\cdot[H_2N(CH_3)_2]_2SO_4$	3350сл.	2850с.	2710с.	1460сл.	-/1130 д.с

Примітки:* структурні фрагменти наведено відповідно для пестицидних препаратів 2М-4ХМ і 2,4-ДМ

Таким чином наведені в таблиці 1 та таблиці 2 дані свідчать про ефективність переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних у-(арилокси) масляної кислоти з утворенням органічних сполук, нітратів та сульфатів діалкіламонієвих солей сорбованих на поверхні сумішевого сорбенту (АВ+К) та можливістю їх повторного використання в синтетичній хімії та хімічній технології.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі діалкіламонієвих солей похідних γ-(арилокси)масляної кислоти шляхом обробки розчином кислоти HX ($X^- = NO_3$, $^1/_2$ SO_4), який **відрізняється** тим, що використовують розчин кислоти 20-63 % мас. у мольному співвідношенні пестицидний препарат:HX=1,0:1,05, витримують реакційну масу при інтенсивному перемішуванні протягом 10-35 хвилин та температурі 20-60 °С, після чого охолоджують її до температури 25 °С, а утворений осад похідних γ-(арилокси)масляної кислоти загальної формули:



,

де $R^1=CH_3$, $R^2=Cl$;
$R^1=R^2=Cl$,
фільтрують та промивають холодною водою, а для виділення сорбованої діалкіламонієвої солі на поверхні сумішевого сорбенту (АВ+К) формули:

$$[сорбент\ (AB+K)]\cdot[H_2N(AlK)_2,]^+X^-$$

де AlK=CH_3, C_2H_5;
$X^- = NO_3$, $^1/_2$ SO_4,
фільтрат при інтенсивному перемішуванні протягом 60 хвилин за температури 35-40 °С обробляють сумішевим сорбентом (АВ+К) і фільтрують на фільтрі Шотта.

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

ДО "Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій", вул. Дмитра Годзенка, 1, м. Київ – 42, 01601