



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.XII.1964 (P 106 566)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.I.1967

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 f 9/16

UKD

Współtwórcy wynalazku: inż. dypl. Velniceriu Adrian, inż. dypl. Tilinca
Romulus, inż. dypl. Mihai Traian

Właściciel patentu: Ministerul Industriei Petrolului si Chimiei, Buka-
reszt (Rumunia)

Sposób wytwarzania dwutiofosforanu 0,0-dwumetylosym-(1,2-dwu- karboetoksyetylu)

1

Wynalazek dotyczy jednostadiowego sposobu wytwarzania znanego środka owadobójczego, a mianowicie dwutiofosforanu 0,0-dwumetylo-sym-(1,2-dwukarboetoksyetylu) przez kondensację estru dwuetylowego kwasu maleinowego z pięciosiarczkiem fosforu w środowisku organicznego rozpuszczalnika.

Znany jest sposób otrzymywania dwutiofosforanu 0,0-dwumetylo-sym-(1,2-dwukarboetoksyetylu) w procesie jednofazowym, przez poddawanie jednoczesnej reakcji mieszaniny estru dwuetylowego kwasu maleinowego z pięciosiarczkiem fosforu i metanolem. Reakcja ta może być też prowadzona w dwóch fazach, a mianowicie najpierw miesza się metanol z estrem dwuetylowym kwasu maleinowego i następnie do mieszaniny dodaje pięciosiarczek fosforu. Proces może być prowadzony bez rozpuszczalnika lub w środowisku rozpuszczalników takich jak alkohole, ketony, estry alifatyczne, dwumetoksyetan, dioksan, benzen, toluen, ksylen, nitrobenzen, chlorobenzen, chloroform, czterochlorek węgla lub fosforany trojalkilowe. Mogą tu też być dodawane katalizatory, jak np. trójetyloamina, trójizopropyloamina, trójn-butyloamina lub trój-2-etyloheksyloamina oraz inne środki przeciwdziałające polimeryzacji. Po zakończeniu reakcji otrzymany roztwór przemycia się roztworem węgla sodowego, a następnie wodą.

Wadą tego sposobu jest to, że reakcja kondensa-

2

cji zachodzi bardzo gwałtownie, wytwarza się znaczna ilość ciepła i szybkość reakcji rośnie, doprowadzając nawet do wybuchu. Poza tym przemycanie produktu reakcji i oddzielanie warstwy olejowej od warstwy wodnej nastręcza poważne trudności z uwagi na niewielką różnicę ciężaru właściwego obu warstw.

Sposób według wynalazku umożliwia uniknięcie opisanych wad. Polega on na tym, że w jednostadiowym procesie wytwarzania dwutiofosforanu 0,0-dwumetylo-sym-(1,2-dwukarboetoksyetylu) jako środowisko reakcji stosuje się frakcję ropy naftowej o temperaturze wrzenia 60—115°C, gęstości w 20°C równej 0,725—0,740 i zawartości związków aromatycznych co najmniej 5%. Przemycanie mieszaniny reakcyjnej prowadzi się przy użyciu nasyconego roztworu chlorku sodowego, a do zobojętniania stosuje się mieszaninę węgla sodowego i chlorku sodowego w roztworze wodnym.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w niżej podanym przykładzie.

Przykład. 70 g frakcji ropy naftowej o gęstości $d_{20} = 0,740$ i początkowej temperaturze wrzenia 60—80°C, a końcowej temperaturze destylacji 100—115°C, zawierającej 8% związków aromatycznych, oznaczonych metodą anilinową, umieszczono w kolbie czteroszylnej, wyposażonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i skraplacz, po czym do kolby wprowadzono mieszając

40 g technicznego pięciosiarczku fosforu. Następnie zawartość kolby ogrzano do temperatury 65°C i w ciągu 2 godzin dodawano do niej kroplami i przy ciągłym mieszaniu mieszaninę 250 g metanolu i 450 g estru dwumetylowego kwasu maleinowego. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymywano 65°C, regulując odpowiednio szybkość wkraplania.

Po zakończeniu wkraplania podwyższono temperaturę do 70°C i utrzymywano na tej wysokości w ciągu 3 godzin, po czym dodano 20 g ziemi okrzemkowej lub 20 g sproszkowanego węgla aktywowanego i mieszano jeszcze godzinę w temperaturze 70°C. Następnie mieszaninę reakcyjną ochłodzono do 35°C i przefiltrowano przez odessanie w lejku o dnie porowatym typu C₄. Przesącz umieszczono w rozdzielaczu, dodano doń 1000 ml nasyconego roztworu wodnego chlorku sodowego (350 g na litr wody) i wstrząsano silnie przez 2 minuty, po czym pozostawiono w spokoju dla rozdzielania się warstw, a następnie usunięto fazę wodną. Do wyciągu dodano 500 ml 10% roztworu wodnego węglanu sodowego i 1000 ml nasyconego roztworu wodnego chlorku sodowego, uprzednio przesączonego. Mieszaninę wstrząsano w rozdzielaczu z wlotem otwartym w celu uniknięcia wzrostu ciśnienia na skutek wytwarzania się CO₂. Nie należy mieszać zbyt energicznie, gdyż wydzielający się CO₂ powoduje pienienie się mieszaniny. Po przemyciu pozostawiono do rozdzielania się warstw i usunięto warstwę wodną. Przemycanie prowadzi się aż do uzyskania wartości pH warstwy rozpuszczalnikowej co najmniej 5. Jeżeli na granicy obu warstw tworzy się osad o ciemnym zabarwieniu, to należy go pozostawić w rozdzielaczu i nie usuwać z fazą wodną. Trzecie przemycanie prowadzi się dodając do fazy w rozpuszczalniku organicznym 500 ml nasyconego roztworu wodnego chlorku sodowego i mieszając około 2 minut, po czym oddziela się fazę wodną.

Po trzecim przemycaniu wartość pH roztworu powinna wynosić 5—6, a jeżeli jest wyższa, to należy przepłukiwać dalej, stosując tę samą ilość nasyconego roztworu wodnego chlorku sodowego.

Przy ostatnim przemycaniu ewentualny ciemny osad na granicy faz należy włączyć do warstwy wodnej. Po odstaniu w ciągu 24 godzin w celu dobrego oddzielenia warstwy wodnej, otrzymuje się 1350 g roztworu o gęstości $d_{20} = 0,930$, zawierającego co najmniej 50% dwutiofosforanu 0,0-dwumetylo-sym-(1,2-dwukarboetoksyetylu) oznaczonego kolorymetrycznie. Roztwór ten może być stosowany do wytwarzania koncentratów emulgujących, przez dodanie doń środka emulgującego, lub do otrzymywania aerosoli.

Sposób według wynalazku ma te zalety, że usuwa niebezpieczeństwo zbytniego przyspieszenia reakcji, ponieważ tworzą się odpowiednie azeotropy, które natychmiast parują. Poza tym siarkowodór jest w tym przypadku łatwiej usuwać z masy reakcyjnej, gdyż jego rozpuszczalność w węglowod. rach aromatycznych jest większa, zaś oddzielanie warstwy w rozpuszczalniku organicznym od warstwy wodnej jest tu przyspieszone przez stosowanie do przemycania nasyconego roztworu chlorku sodowego w mieszaninie z węglanem sodowym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dwutiofosforanu 0,0-dwumetylo-sym-(1,2-dwukarboetoksyetylu) w jednostadiowej reakcji estru dwumetylowego kwasu maleinowego z pięciosiarczkiem fosforu i metanolem, znamienne tym, że jako środowisko reakcji stosuje się frakcję ropy naftowej o temperaturze wrzenia 60—115°C, gęstości $d_{20} = 0,727—0,740$ i zawartości związków aromatycznych co najmniej 5%, przy czym mieszaninę poreakcyjną przemycza się roztworem chlorku sodowego i zobojętnia mieszaniną węglanu sodowego i chlorku sodowego w roztworze wodnym.