



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 21.04.77 (P. 197565)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 06.11.78

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1980

Int. Cl.<sup>2</sup> C07D 251/34

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Mieczysław Kucharski, Edward Rokaszewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Rzeszów (Polska)

### Sposób wytwarzania 1,3,5-trój (2-cyanoetylo) izocyjanuranu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1,3,5-trój-(2-cyanoetylo)izocyjanuranu z kwasu cyjanurowego i akrylonitrylu, wykorzystujący reakcję łączenia się wymienionych surowców w odpowiednim środowisku.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania 1,3,5-trój(2-cyanoetylo) izocyjanuranu polegają na przyłączeniu akrylonitrylu do kwasu cyjanurowego albo w N,N-dwumetyloformamidzie w obecności wodorotlenku trójmetylobenzylamoniowego jako katalizatora (opis patentowy USA nr 3235553 z 1966 roku), albo w roztworach wodnych w obecności octanu sodu (opis patentowy japoński nr 27869 z 1968 roku) lub w obecności wodorotlenków metali z jednoczesnym zastosowaniem niższych alkoholi (opis patentowy japoński nr 6626 z 1968 r.).

Wymienione metody dotyczą syntez periodycznych. Charakteryzują się one albo małymi wydajnościami, albo uzyskiwaniem produktów zanieczyszczonych kwasem cyjanurowym i pochodnymi pośrednimi.

Celem wynalazku jest uniknięcie wad wymienionych metod i pełne zagospodarowanie surowców pomocniczych oraz produktów pośrednich. Dla zrealizowania tego celu opracowano prosty sposób wytwarzania 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu, zapewniający wysoką czystość tego związku i maksymalne wykorzystanie surowców i produktów pośrednich w procesie recykulacji.

W nowym sposobie według wynalazku wykorzystuje się dobrą rozpuszczalność soli kwasu cyjanurowego i trzeciorzędowych amin w roztworach wodnych, a także bardzo małą rozpuszczalność 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu w wymienionych roztworach. W czystej wodzie roz-

2

puszczalność 1,3,5-trój-(2-cyanoetylo)izocyjanuranu w temperaturze 20°C wynosi 0,02 g/100 g H<sub>2</sub>O. Umożliwia to przeprowadzenie reakcji przyłączania w układzie homogenym, zapewnia całkowite oddzielenie wytrącającego się osadu produktu przez jego odsączenie a w końcu pozwala zawrócić przesącz (roztwór macierzysty) do kolejnych syntez.

W pierwszej syntezie podanego sposobu uzyskuje się jednocześnie 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuran oraz roztwór macierzysty, zawierający rozpuszczalnik, katalizator, surowce i produkty pośrednie. Syntezę prowadzi się w roztworze wodnym przy stosunku molowym kwasu cyjanurowego do trzeciorzędowej aminy do akrylonitrylu równym 1:0,5:2 do 1:1,5:4 w temperaturze 60 do 120°C przy normalnym lub podwyższonym do 5 kg/cm<sup>2</sup> ciśnieniu w ciągu 3 do 12 godzin i przy początkowym stężeniu kwasu wynoszącym 0,5 do 1,5 mol.dm<sup>-3</sup>. Wytrąca się wówczas około 30 do 70% molowych 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu.

Z trzeciorzędowych amin najdogodniej jest zastosować trójetyloaminę lub trójetanoloaminę. Możliwe jest także użycie amin o niższej rzędowości, na przykład dwuetyloaminę, która po przereagowaniu z akrylonitrylem w trakcie pierwszej syntezy przekształca się w skuteczny katalizator.

W drugiej syntezie do przesączu oddzielonego od produktu w poprzedniej syntezie dodaje się nową porcję kwasu cyjanurowego i akrylonitrylu z zachowaniem stosunku molowego 1:3. Po przeprowadzeniu reakcji w podobnych do pierwszej syntezy warunkach uzyskuje się produkt z wydajnością 70 do 100% wagowych w stosunku do teoretycznej

liczonej dla zadozowanej w drugiej syntezie porcji kwasu cyjanurowego.

W kolejnych syntezach przeprowadzanych na roztworze macierzystym możliwe jest osiągnięcie wydajności ustalającej się na wartości 97% wagowych. W każdorazowo od-

tworzonym roztworze macierzystym kontroluje się zawartość reagentów i katalizatora. Wykryte straty katalizatora, wynoszące około 0,1% początkowej ilości uzupełnia się nową porcją aminy.

Po wielokrotnym wykorzystaniu roztworu macierzystego lotne składniki mieszaniny reakcyjnej odzyskuje się na drodze destylacji pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość stanowią kwas cyjanurowy, 1-(2-cyanoetylo)izocyjanuran oraz 1,3-dwu(2-cyanoetylo)izocyjanuran, które mogą być rozdzielone i użyte do innych przemian chemicznych.

1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuran wytrąca się w postaci drobnokrystalicznego osadu, który po oddzieleniu przemywa się wodą i suszy w zakresie temperatur 60 do 120°C.

Przy użyciu czystego kwasu cyjanurowego zawiera on ponad 99% wagowych czystego składnika. Jego temperatura topnienia wynosi 223 do 225°C. Gęstość w 20°C wynosi 1,428. Bezpośrednio po syntezie może on być poddany dalszym przemianom chemicznym, w wyniku których powstają nowe monomery, polimery i środki pomocnicze.

Przykład I. Do 600 g wody destylowanej wprowadza się przy mieszaniu 129 g (1 mol) kwasu cyjanurowego i 101 g (1 mol) trójetyloaminy. Całość ogrzewa się do temperatury 70°C i po rozpuszczeniu się kwasu cyjanurowego wprowadza się 159 g (3 mole) akrylonitrylu. Reakcję prowadzi się 7 godzin w temperaturze 70°C przy ciągłym mieszaniu. Drobnokrystaliczny osad 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu sączy się w temperaturze 20°C, przemywa 30 cm<sup>3</sup> wody, którą łączy się z przesączem oraz 100 cm<sup>3</sup> wody, którą się oddziela. Osad suszy się w temperaturze 60 do 120°C. Otrzymuje się 147 g osadu o temperaturze topnienia 223—224°C. Daje to wydajność 51% w stosunku do teoretycznej.

Do przesączu (roztworu macierzystego) oddzielnego w pierwszej syntezie w ilości około 840 g wprowadza się przy mieszaniu 129 g (1 mol) kwasu cyjanurowego i 159 g (3 mole) akrylonitrylu. Po 8 godzinach prowadzenia reakcji w temperaturze 70°C otrzymuje się 242 g 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu. Stanowi to wydajność 84% w stosunku do teoretycznej, liczonej dla zadozowanej w tej syntezie ilości kwasu cyjanurowego. Roztwór macierzysty oddzielony w drugiej syntezie wykorzystuje się w następnych.

W trzeciej syntezie po 8 godzinach prowadzenia reakcji w temperaturze 70°C otrzymuje się 280 g 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu. Daje to wydajność 97%.

Przykład II. Do 600 g wody destylowanej wprowadza się przy mieszaniu 129 g (1 mol) kwasu cyjanurowego i 149 g (1 mol) trójetyloaminy, zwanej inaczej trój(β-hydroksyetylo)-aminą oraz 159 g (3 mole) akrylonitrylu. Całość ogrzewa się do temperatury 90°C w szczelnym układzie przy nadciśnieniu około 0,1 kG·cm<sup>-2</sup>. Po 6 godzinach prowadzenia reakcji w temperaturze 90°C otrzymuje się, przy podobnym jak w przykładzie 1 sposobie wyodrębniania, 187 g 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu. Wydajność 65% w stosunku do teoretycznej.

Do roztworu macierzystego oddzielnego w pierwszej syntezie, podobnie jak w przykładzie 1, wprowadza się 129 g (1 mol) kwasu cyjanurowego i 159 g (3 mole) akrylonitrylu. Po 8 godzinach prowadzenia reakcji w temperaturze 90°C otrzymuje się 283 g 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu. Daje to wydajność 98% w stosunku do teoretycznej, liczonej dla zadozowanej w tej syntezie ilości kwasu cyjanurowego.

Przykład III. Do 600 g wody destylowanej wprowadza się przy mieszaniu 129 g (1 mol) kwasu cyjanurowego, 73,1 g (1 mol) dwuetyloaminy i 212 g (4 mole) akrylonitrylu. Całość ogrzewa się do temperatury 80°C w szczelnym układzie przy nadciśnieniu około 0,1 kG·cm<sup>-2</sup>. Po 8 godzinach prowadzenia reakcji w temperaturze 80°C otrzymuje się, przy podobnym jak w przykładzie 1 sposobie wyodrębniania, 160 g 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu. Wydajność 55,5% w stosunku do teoretycznej.

Do roztworu macierzystego oddzielnego w pierwszej syntezie wprowadza się 129 g (1 mol) kwasu cyjanurowego i 159 g (3 mole) akrylonitrylu. Po 7 godzinach prowadzenia reakcji w temperaturze 80°C otrzymuje się 258 g 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu. Daje to wydajność 89,5% w stosunku do teoretycznej, liczonej dla zadozowanej w tej syntezie ilości kwasu cyjanurowego.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuranu z kwasu cyjanurowego i akrylonitrylu w środowisku wodnym, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w obecności trzeciorzędowych amin, a wytrącony 1,3,5-trój(2-cyanoetylo)izocyjanuran oddziela się od roztworu na drodze filtracji, przemywa wodą i suszy, natomiast roztwór poroakcyjny po uzupełnieniu strat katalizatora i po wprowadzeniu nowej porcji kwasu cyjanurowego oraz akrylonitrylu zwraca się do kolejnej syntezy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się przy stosunku molowym kwasu cyjanurowego do trzeciorzędowej aminy do akrylonitrylu równym odpowiednio od 1:0,5:2 do 1:1,5:4 w temperaturze 60 do 120°C, przy normalnym lub podwyższonym do 5 kG·cm<sup>-2</sup> ciśnieniu i przy początkowym stężeniu kwasu wynoszącym 0,5 do 1,5 mol.dm<sup>-3</sup> w ciągu 3 do 12 godzin.