



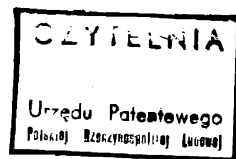
Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 29.10.75 (P. 184385)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 09.05.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1978



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

**Twórcy wynalazku:** Mieczysław Kucharski, Edward Rokoszewski

**Uprawniony z patentu:** Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej  
„Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

**Sposób wytwarzania 1,3,5-trój(2-hydroksy-3-chloropropylo)  
izocyjanuranu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1,3,5-trój(2-hydroksy - 3 - chloropropylo)izocyjanuranu, czystego związku, który może być przeznaczony do syntezy polieterów, poliestrów, poliuretanów i epoksydów, charakteryzujących się podwyższoną odpornością termiczną i chemiczną oraz ograniczoną palnością.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania tego związku polegają na przyłączeniu epichlorohydryny do kwasu cyjanurowego w obecności katalizatorów kwaśnych lub zasadowych przy stosunku 6 do 90 moli epichlorohydryny na 1 mol kwasu w temperaturach 80 do 140°C.

W opisie patentowym nr 58921 podany jest sposób wytwarzania rozgałęzionych polieterów do produkcji poliuretanów, w którym na suspensję kwasu cyjanurowego w obojętnym organicznym rozpuszczalniku węglowodorowym lub chlorowcopochodnych węglowodorowych działa się tlenkami alkilenowymi oraz epichlorowcohydryną.

Proces prowadzony jest w temperaturze 80—200°C, pod ciśnieniem 1—10 ata w obecności katalizatora alkalicznego. Tworzący się pośrednio w trakcie procesu w niewielkich ilościach 1,3,5-trój(2-hydroksy - 3 - chloropropyloizocyjanian) w tych warunkach nie daje się wydzielić z mieszaniny, gdyż reaguje on do odpowiedniego związku polietylenowego.

Według opisu patentowego austriackiego nr 203216 reakcję kwasu cyjanurowego z epichloro-

2

hydryną prowadzi się w obecności bezwodnych zasad alkalicznych a wydzielającą się wodę kondensacyjną usuwa się azeotropowo w stanie wrzenia. Produktem reakcji są wielohydroksylowe etery glicydowe, a ich synteza związana jest z jednoczesnym przebiegiem reakcji przyłączenia epichlorohydryny do kwasu, dehydrochlorowania do połączeń glicydowych, kolejnej hydrolizy i ponownej reakcji przyłączenia.

Wadą tych sposobów jest konieczność użycia dużego nadmiaru epichlorohydryny, dużych ilości katalizatorów oraz obecność produktów pośrednich w mieszaninie poreakcyjnej.

Dotychczas czystego produktu reakcji nie wyodrębniano a jego roztwór w epichlorohydrynie poddawano dalszym przemianom chemicznym w kierunku syntezy izocyjanuranu trójglicydyłu.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania 1,3,5-trój(2-hydroksy - 3 - chloropropylo)izocyjanuranu — związku przedstawionego wzorem 1, polegający na przyłączeniu epichlorohydryny do kwasu cyjanurowego w obecności trzeciorzędowych amin jako katalizatorów reakcji oraz wody lub z wodnych roztworów formaldehydu jako rozpuszczalników surowców i produktów pośrednich reakcji. Zastosowanie wody lub formaliny ma na celu przyspieszenie i zwiększenie wydajności reakcji przy maksymalnym obniżeniu stosunku molowego epichlorohydryny do kwasu. Przy użyciu wodnych

roztworów formaldehydu wykorzystuje się ponadto odwracalny i równowagowy charakter reakcji przyłączania formaldehydu do kwasu cyjanurowego, zwiększający jego rozpuszczalność w mieszaninie reakcyjnej. Produkt wyodrębnia się przez oddestylowanie lotnych składników mieszaniny poreakcyjnej — nadmiaru epichlorohydryny oraz wody lub wodnego roztworu formaldehydu pod zmniejszonym ciśnieniem.

Sposób wytwarzania 1,3,5-trój(2-hydroksy - 3-chloropropyl)izocyjanuranu według wynalazku polega na ogrzewaniu 3 do 6 moli epichlorohydryny z 1 molem kwasu cyjanurowego w obecności 0,01—0,1 mola trzeciorzędowej aminy, takiej jak na przykład trójetyleaminy, N,N-dwumetyloanilina, N-metylomorfolina, N-etylomorfolina, trójetylenodwuamina, trójetanoloamina.

Jako rozpuszczalnik surowców i produktów pośrednich stosuje się wodę w ilości 0,5—10 moli na 1 mol kwasu cyjanurowego, względnie wodne roztwory formaldehydu zawierające podaną ilość wody i 1—3 moli formaldehydu.

Reakcję prowadzi się w zakresie temperatur 80 do 120°C, najdogodniej w temperaturze 93 do 98°C, zapobiegając w ten sposób hydrolizie epichlorohydryny. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się w wymaganym zakresie prowadząc reakcję początkowo w stanie łagodnego wrzenia bez lub z dozowaniem wody w etapie dużego efektu egzotermicznego. Po 3 do 12 godzinach reakcji wodę lub wodny roztwór formaldehydu oraz nieprzereagowaną epichlorohydrynę, oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie wyższej od 140°C. Destylat zwraca się do kolejnej syntezy. W wyniku otrzymuje się bezpostaciowy, żywcowaty produkt z wydajnością 100% czystego związku. Zawiera on 31,0% wagowych pierścienia izocyjanurowego liczonego jako  $C_3N_2O_3$ , 10,3% wagowych trzeciorzędowego azotu oraz 26,2% wagowych chloru. Jego teoretyczna masa cząsteczkowa wynosi 406,65 a teoretyczna liczba hydroksylowa 414 mg KOH/g. Gęstość tego związku  $d_4^{20} = 1,486$ , współczynnik załamania światła  $n_D^{20} = 1,543$  a temperatura mięknięcia wynosi około 60 ± 5°C.

Sposobem według wynalazku wytwarza się 1,3,5-trój(2-hydroksy - 3 - chloropropyl)izocyjanuran z dużą wydajnością z jednostki objętości wynoszącą około 0,8 do 0,9 kg z 1 litra. Proces jest łatwy do kontrolowania i cechuje się szybkim przebiegiem reakcji. W metodzie tej jest również prosty sposób wyodrębniania czystego produktu oraz zwracania rozpuszczalników i nieprzereagowanej epichlorohydryny do kolejnej syntezy. Produkt uzyskuje się z wydajnością teoretyczną i może on być na gorąco rozpuszczony w odpowiednim rozpuszczalniku lub mieszany z innymi monomerami. 1,3,5-trój(2-hydroksy-3-chloropropyl)izocyjanuran jest dogodnym półproduktem do syntezy wielu żywic i polimerów, na przykład polieterów, poliestrów, poliuretanów i epoksydów.

Przykład I. Do 306 g (3,3 mola) epichlorohydryny i 80 g 38 procentowej formaliny (około

1 mol formaldehydu) wprowadza się przy mieszanii 1 gram 0,01 mola trójetyleaminy i 129 g (1 mol) kwasu cyjanurowego. Całość ogrzewa się do stanu łagodnego wrzenia od 89 do 96°C i utrzymuje w tym stanie przez 10 godzin. Po otrzymaniu przezroczystego roztworu produktu reakcji oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w zakresie temperatur 60 do 130°C użytą formalinę i nadmiar epichlorohydryny w ciągu około 2 godz. Otrzymuje się 407 g bezbarwnej przezroczystej substancji.

Przykład II. Do 370 g (4 mole) epichlorohydryny wprowadza się przy mieszanii 9 g (0,5 mola) wody, 3,6 g (0,03 mola N,N-dwumetyloaniliny i 129 g (1 mol) kwasu cyjanurowego. Całość ogrzewa się do stanu wrzenia i utrzymuje w tym stanie przez 30 do 45 minut. Po tym czasie obserwuje się wzrost temperatury wrzenia do około 97°C na skutek egzotermicznego przebiegu reakcji. Dalszemu wzrostowi temperatury zapobiega się dozując przez kolejne 30 do 45 minut 45 g (2,5 mola) wody z taką szybkością, aby temperatura wrzenia wynosiła 95°C. Po zakończeniu dozowania wody i rozpuszczeniu się kwasu mieszaninę reakcyjną utrzymuje się przez 4 godz. w temperaturze 95°C a następnie w ciągu około 2 godz. w zakresie temperatur 60 do 130°C oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem wodę oraz nieprzereagowaną epichlorohydrynę. Otrzymuje się około 407 g bezbarwnej przezroczystej żywcowatej substancji o liczbie kwasowej mniejszej od 1 mg KOH/g. Wydajność 100%.

Przykład III. Do 555 g (6 moli) epichlorohydryny wprowadza się przy mieszanii 9 g (0,06 mola) trójetanoloaminy i 9 g (0,5 mola) wody i 120 g (1 mol) kwasu cyjanurowego. Całość ogrzewa się do stanu łagodnego wrzenia i utrzymuje w tym stanie (95 do 105°C) przez 3 godz. Następnie temperaturę mieszaniny reakcyjnej obniża się do 95°C i reakcję kontynuuje się przez dalsze 5 godzin. Po oddestylowaniu epichlorohydryny pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się około 407 g bezbarwnej przezroczystej żywcowatej substancji.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 1,3,5-trój(2-hydroksy-3-chloropropyl)izocyjanuranu przez reakcję kwasu cyjanurowego z epichlorohydryną w temperaturze 80—140°C przy użyciu katalizatora zasadowego, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w ciągu 3—12 godzin w obecności 0,01—0,06 mola trzeciorzędowych amin, korzystnie trójetyleaminy, trójetanoloaminy, N,N-dwumetyloaniliny, jako katalizatora oraz wobec 0,5—10 moli wody lub wodnego roztworu formaldehydu, zawierającego podaną ilość wody oraz 1—3 mole formaldehydu, przy użyciu 3—6 moli epichlorohydryny na mol kwasu cyjanurowego a następnie ze środowiska reakcji usuwa się przez oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem wodę ewentualnie z formaldehydem oraz nadmiar epichlorohydryny.

