



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

219191
(11) (B1)

(22) Prihlášené 26 08 81
(21) (PV 6349-81)

(40) Zverejnené 30 07 82
(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³
C 07 D 251/06
C 07 D 257/02
C 07 D 487/04

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing.,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby zmesi cyklických nitramínov

Vynález sa týka spôsobu výroby zmesi cyklických nitramínov nitračným štiepením hexametylétetramínu v prostredí vytvorenom kyselinou octovou a acetanhydridom.

Podstatou vynálezu je zvýšenie výťažnosti nitračného štiepenia čoho sa dosahuje prítomnosťou tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5(1H,3H) diónu.

Vynález sa týka spôsobu výroby zmesi cyklických nitramínov nitračným štiepením hexametyléntetramínu v prostredí vytvorenom kyselinou octovou a acetanhydridom, pričom podmienky sú modifikované tak, že pozitívne ovplyvňujú výťažok reakcie.

Podľa najnovších poznatkov je pri nitračnom štiepení hexametyléntetramínu tvorba cyklických nitramínov priaznivo ovplyvnená, v reakčnej zmesi, prítomnosťou močoviny, močovinoformaldehydových kondenzátov, resp. aj iných amidov kyselín a ich derivátov aplikovaných individuálne, alebo v zmesiach viacerých látok. [čs. autorské osvedčenie č. 2 2 7 9 0 3, č. 2 0 6 3 8 2, č. 2 2 7 9 0 5, č. 2 2 7 9 0 6, č. 2 2 7 9 1 1, č. 2 1 3 5 0 9, č. 2 1 4 3 1 1]. Mechanizmus pôsobenia aditív v procese nitračného štiepenia hexametyléntetramínu bol formou hypotézy naznačený v dvoch prácach [čs. autorské osvedčenie č. 2 2 7 9 0 3 a č. 2 2 7 9 0 5].

Podľa tohto vynálezu spôsob výroby zmesi cyklických nitramínov nitračným štiepením hexametyléntetramínu v prostredí vytvorenom kyselinou octovou a acetanhydridom sa uskutočňuje tak, že proces nitračného štiepenia prebieha v prítomnosti tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5(1H,3H)-diónu, pridávaného do reakčného systému naraz, alebo postupne v množstve 0,01 až 50,00 % hmot., s výhodou v množstve 0,47 až 30,00 % hmot. vzťahnuté na hmotnosť do reakcie braného hexametyléntetramínu.

Výhodou postupu za tzv. Bachmannových podmienok, podľa vynálezu, je zvýšenie výťažnosti procesu, teda zvýšenie využitia metylénovej bázy východiskového hexametyléntetramínu.

Z reakcie, v zmysle vynálezu, rezultuje zmes 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexánu (RDX), 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (HMX) a 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5(1H,3H)-diónu (DINGU), ktorá je vhodná pre výrobu zmesi hexotolov, resp. oktolov (Belgický patentový spis č. 863 738).

Ako vyplýva z príkladovej časti tohto vynálezu najvyššieho využitia metylénovej bázy pre tvorbu cyklických nitramínov je dosiahnuté v nitrolýze zmesi hexametyléntetramínu (HMT) s tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5(1H,3H)-diónu (GU) s obsahom posledne menovaného zhruba 0,5 až 5,0 % hmot. Ako vyplýva z práce čs. autorské osvedčenie č. 2 2 9 9 6 1 vyznačujú sa zmesi uvedeného typu i stálosťou voči aglomerácii.

Vyšší účinok, dosahovaný v zmysle tohto vynálezu, nebol v literatúre doposiaľ popísaný a dokumentujú ho nasledujúce príklady.

Príklad 1

10 g hexametyléntetramínu s obsahom 0,32 % hmot. vlhkosti (0,071 mol hexametyléntetramínu) je rozpustených v 17 ml 97,2%-nej kyseliny octovej (0,288 mol kyseliny octovej); tento roztok je v ďalšom označený ako „roztok A“. Roztok B je pripravený rozpustením 18 g dusičnanu amónneho s obsahom 0,8 % hmot. vlhkosti (0,221 mol dusičnanu amónneho) v 13 ml 98,3%-nej kyseliny dusičnej (0,306 mol kyseliny dusičnej) s obsahom pod 0,1 % hmot. analytickej kyseliny dusitej.

Do nitračného aparátu s vrtuľovým miešadlom a plášťovým chladením, resp. ohrevom, je predložených 42 ml 99,8%-ného acetanhydridu (0,444 mol acetanhydridu). Za stáleho miešania a teploty v rozmedzí 50 až 55 °C sa po dobu 10 až 12 minút do predloženého acetanhydridu súprudne dávajú roztoky A a B. Po ich nadávkovaní sa teplota zmesi zvýši na 70 až 72 °C a po dobu 30 minút udržiava v teplotnom rozmedzí do 76 °C. Potom je reakčná zmes naliata do 180 ml vody 65 až 70 °C teplej a rezultujúca suspenzia je 30 minút refluxovaná. Po ochladení na 20 až 25 °C je potom suspenzia, filtrovaná, produkt na filtri je premytý vodou do neutrálnej reakcie filtrátu a sušený pri 90 až 100 °C. Uvedený postup je 4 krát opakovaný s 10 g zmesi hexametyléntetramínu s určitým množstvom tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5(1H,3H)-diónu. Výsledky jednotlivých nitrolýz prezentuje tabuľka číslo 1.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že sa použije navážka 9,5 g hexametyléntetramínu (0,067 mol HMT). Ďalší postup je taký, že k predloženému acetanhydridu je pridaných 0,5 g tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5(1H,3H)-diónu, a až potom je začaté s dávkovaním roztokov A a B. Vzniká 11,9 g produktu s obsahom 12,4 % hmot. 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (HMX) a 0,84 % hmot. 1,4-dinitro-tetrahydroimidazo[4,5-d]-imidazol-2,5(1H,3H)-diónu (DINGU). Výťažok DINGU robí 12,25 % oproti teórii, výťažok HMX 7,31 % a RDX 68,90 % oproti teórii. Využitie metylénovej bázy HMT je 39,3 % oproti teórii.

Tabuľka 1

Obsah glykolurilu v HMT (% hmot.)	Množstvo produktu (g)	Počiatky teploty topenia (°C)	Obsah zložiek v produkte (% hmot.)		Výťažok DINGU oproti teórii (% hmot.)	Výťažky zložiek oproti teórii (% hmot.)		Využitie me- tylénovej bázy v HMT oproti teórii (% hmot.)
			HMX	DINGU		HMX	RDX	
0,00	11,8	197,0	3,8	0,00	0,00	2,13	71,84	37,34
0,47	14,8	188,0	9,2	0,33	65,79	6,47	85,19	46,91
1,03	15,1	191,0	7,3	0,66	59,45	5,25	88,93	47,96
4,85	14,4	198,0	4,1	2,08	37,90	2,90	89,90	46,88
30,00	11,6	192,0	4,8	4,30	10,20	3,61	95,56	50,19

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby zmesi cyklických nitramínov nitračným štiepením hexametylétetramínu v prostredí vytvorenom kyselinou octovou a acetanhydridom, vyznačujúci sa tým, že proces nitračného štiepenia sa uskutočňuje v prítomnosti tetrahydroimidazo-[4,5-d]-imidazol-2,5(1H,3H)-diónu, pri-

dávaného do reakčného systému naraz, alebo postupne v množstve 0,01 až 50,00 % hmot., s výhodou v množstve 0,47 až 30,00 % hmot. vzťahnuté na hmotnosť do reakcie braného hexametylétetramínu.