



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

220785
(11) (12)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 119/042
//A 01 N 47/40

(22) Přihlášeno 11 09 80
(21) (PV 6190-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 09 79
(P 29 37 028.3)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 12 85

(72)

Autor vynálezu

KOENIG KARL-HEINZ dr., FRANKENTHAL, FEUERHERD KARL-HEINZ
dr., OESER HEINZ-GUENTER dr., LUDWIGSHAFEN (NSR)

(73)

Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

(54) Způsob výroby směsí 1-monohalogenovaných isokyanátů a 1,2-nenasycených isokyanátů

1

Vynález se týká nových 1-monohalogenovaných isokyanátů, jakož i způsobu výroby směsí 1-monohalogenovaných isokyanátů a 1,2-nenasycených isokyanátů.

Průmyslová syntéza 1-alkenylisokyanátů je, v důsledku vysoké reaktivity těchto sloučenin, obtížná, protože 1-alkenylisokyanáty jsou nejen termicky labilní, ale jsou citlivé i vůči působení kyselin a zásad, jakož i vůči hydrolýze. Nejznámějšími způsoby přípravy těchto sloučenin jsou Curtiovo odbourání azidů substituovaných akrylových kyselin [J. Org. Chem., sv. 26 (1961), str. 770 až 779], vakuová pyrolýza tris(vinylisokyanátů) (DAS č. 1 932 811) a termické štěpení chloridů N-terc.alkyl-N-(1-alkenyl)karbamových kyselin (DAS č. 1 922 412).

Z Liebigs Annalen der Chemie, sv. 762 (1972), str. 88 až 92 a z Ber., sv. 102 (1969), str. 2972 až 2976 je známo, že ketimin difenylketonu a terc.butylfenylketonu reaguje s fosgenem za vzniku směsi N-chlor-karbonylaralkylketimidů a α -chloraralkylisokyanátů. Víceásobně halogensubstituované 1-halogenalkylisokyanáty a 1-fenyl-1-chlorethylisokyanát je možno připravit halogenací jak nesubstituovaných, tak také již halogensubstituovaných alkylisokyanátů a halogenidů karbamových kyselin (viz USA patent č. 3 437 680, DOS č. 1 418 666).

2

1-fluorpropylisokyanát vzniká vedle jiných reakčních produktů při fluoraci propylisokyanátu za velmi nízkých teplot [J. Org. Chem., sv. 32 (1967), str. 1633 až 1635].

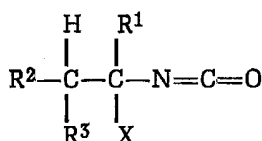
Z J. Org. Chem., sv. 28 (1963), str. 1825 až 1830 je známo, že chlormethylisokyanát se získá reakcí hydroxymethylisokyanátu s thionylchloridem. Odpovídajícím způsobem je možno získat rovněž 1,2,2,2-tetrachlorethylisokyanát.

Z DOS č. 2 639 931 je známo, že chloridy karbamových kyselin je možno podrobit reakci s organickými mono- nebo polyisokyanáty, jejichž teplota varu leží nad teplotou varu připravovaného monoisokyanátu, a vznikající monoisokyanát oddělit destilací nebo proudem inertního plynu. Podle předmětu vynálezu i popisné části tohoto spisu zůstává uhlíkový řetězec navázaný na dusíkový atom chloridu karbamové kyseliny nezměněn; chlorovodík se odštěpuje pouze ze seskupení chloridu kyseliny. Toto pravidlo platí i v případě použití alifatických zbytků substituovaných atomů chloru. V popisu se jako chlorovaná složka zmiňuje pouze 2-chlorethylkarbamoylchlorid.

V příkladech je doložen pouze karbamoylchlorid, methylisokyanát a jako reakční partner diisokyanát; 1-halogenované karbamoylchloridy popsány nejsou. Výševroucí

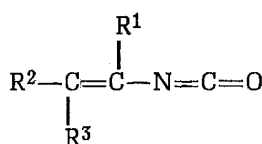
diisokyanát se při reakci (viz str. 13) přeměňuje na odpovídající karbamoylchlorid.

Nyní bylo zjištěno, že směsi 1-monohalogenovaných isokyanátů obecného vzorce Ia



(Ia)

a 1,2-nenasycených isokyanátů obecného vzorce Ib

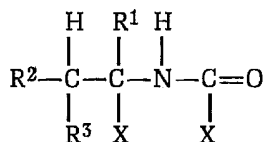


(Ib),

kde

R^1 , R^2 a R^3 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

X představuje atom chlóru nebo bromu, se s výhodou získají tak, že se
a1) 1-monohalogenované karbamoylhalogenidy obecného vzorce II



(II),

ve kterém

R^1 , R^2 , R^3 a X mají shora uvedený význam, nechají reagovat s halogenuprostým isokyanátem obecného vzorce III



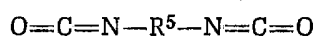
(III),

ve kterém

R^4 představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

a/nebo

a2) s diisokyanátem obecného vzorce IV

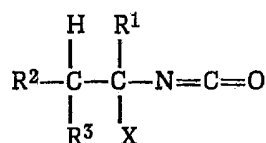


(IV),

ve kterém

R^5 znamená alkylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku.

Dále byly nalezeny nové 1-monohalogenované isokyanáty obecného vzorce Ia



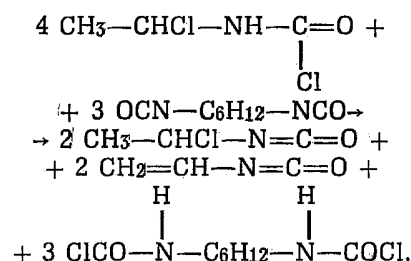
(Ia),

ve kterém

R^1 , R^2 a R^3 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vždy atom vodíku, nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku a

X představuje atom chlóru nebo bromu.

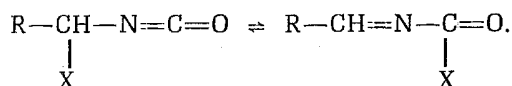
Způsob podle vynálezu je možno v případě použití chloridu 1-chlorethylkarbamové kyseliny a hexamethyldiisokyanátu jako výchozích látek popsat tímto reakčním schématem:



V porovnání s dosavadním stavem techniky získávají se způsobem podle vynálezu 1,2-nenasycené isokyanáty a 1-monohalogenované isokyanáty překvapivě jednodušším a hospodárnějším způsobem v dobrém výtežku a čistotě. Tyto výhodné vlastnosti způsobu podle vynálezu nebylo možno předem očekávat, protože je známo, že alifatické isokyanáty reagují již při velmi nízkých teplotách s halogenvodíkem za vzniku odpovídajících karbamoylhalogenidů. Tyto produkty při zahřevu reversibilně odštěpují halogenvodík za pomalé regenerace volného isokyanátu. Tuto rovnovážnou reakci není ovšem možno bez zvláštních opatření, zejména v případě nižších alifatických isokyanátů, využít k přípravě volných isokyanátů, protože halogenvodík je při destilaci sice ve volné formě, snaží se však zreagovat s isokyanátem na karbamoylhalogenid (viz Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, sv. 8. str. 121, 124 a 131). Při analogických následných reakcích výchozích látek a odpovídajících směsí je tedy třeba počítat se vznikem vysokých podílů výchozích látek a vedlejších produktů. Rovněž nebylo možno očekávat, že při práci způsobem podle vynálezu bude možno eliminovat rovněž halogenvodík nepocházející ze sekupe ní halogenidu karbamové kyseliny, ale z atomů uhlíkovodíkového zbytku, za tvorby olefinické dvojné vazby. Způsob podle vynálezu je tím překvapivější, že je známo, že 1-alkenylisokyanáty jsou vůči halogen-

vodíkům mimořádně citlivé, již při teplotě místnosti s nimi tvoří pryskyřičnaté polymerní látky [viz Recueil, sv. 94 (1975), str. 102] a již při velmi nízké teplotě tyto halogenovodíky spontánně adují (viz. DOS č. 2 732 284). S přihlédnutím k rovnováze chlorid karbamové kyseliny — isokyanát [viz Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, sv. 8, str. 121] bylo třeba očekávat, že vznikající 1-alkenylisokyanát bude reagovat s halogenovodíkem z dosud nezreagovaného 1-halogenalkylkarbamoylhalogenidu za vzniku polymerních sloučenin. Dále je překvapující, že způsobem podle vynálezu je možno vedle 1-alkenylisokyanátů připravit i nové 1-halogenalkylisokyanáty a oddělit je destilací.

Mimoto je třeba počítat u 1-halogenalkylisokyanátů i s přesmykem halogenu ve smyslu následující rovnovážné reakce [viz Angewandte Chemie, sv. 74 (1962), str. 848]:



V důsledku toho se 1-halogenalkylisokyanáty často vyskytují v citlivé halogenkarbonyliminové formě.

S přihlédnutím k DOS č. 2 639 931 je překvapující, že se v dobrém výtěžku tvoří směsi 1-halogenovaných a rovněž 1,2-nenasycených isokyanátů. Nebylo možno předem očekávat, že se bude odštěpovat halogenovodík i v poloze 1,2.

Při práci způsobem podle vynálezu se tvoří směsi výsledných látek obecných vzorců Ia a Ib, jejichž složení závisí zejména na zvolených výchozích látkách a na vzájemných množstvích výchozích látek, na teplotě a na oddělování výsledných látek z reakční směsi. Výchozí látky obecných vzorců II a III (reakce a1) nebo výchozí látky obecných vzorců II a IV (reakce a2) je tedy vždy možno podrobovat vzájemné reakci ve stechiometrickém množství nebo v nadbytku kterékoli z reakčních složek vůči složce druhé, a to účelně v případě reakce a1) v poměru 15 až 25 mol sloučeniny obecného vzorce III na každý mol sloučeniny obecného vzorce II, a v případě reakce a2) v poměru 3 až 14 mol sloučeniny obecného vzorce IV na každý mol sloučeniny obecného vzorce II.

Obecně se v případě reakce a1) podle vynálezu získávají směsi 0,05 až 0,2 mol výsledného produktu obecného vzorce Ia na každý mol výsledného produktu obecného vzorce Ib, při použití shora uvedených účelných množství výchozích látek pak 0,05 až 0,1 mol výsledného produktu obecného vzorce Ia na mol výsledného produktu obecného vzorce Ib, v případě reakce a2) směsi 0,2 až 0,7 mol výsledného produktu obecného vzorce Ia na mol výsledného produktu obecného vzorce Ib, při použití shora uvedených účelných množství výchozích látek

pak 0,3 až 0,6 mol výsledného produktu obecného vzorce Ia na mol výsledného produktu obecného vzorce Ib.

Cím vyšší je koncentrace látky obecného vzorce III při reakci a1), resp. látky obecného vzorce IV při reakci a2), oproti druhé výchozí látce, tím vyšší je ve výsledné směsi podíl výsledné látky obecného vzorce Ib.

Příslušným pokusem je tedy možno pro každou reakci snadno určit žádaný vzájemný poměr výsledných produktů obecných vzorců Ia a Ib, popřípadě zajistit vznik prakticky výlučně jen jediné výsledné látky. V případě reakce a1) a a2) se získává v podstatě pouze výsledný produkt obecného vzorce Ib.

Výhodnými výchozími látkami obecných vzorců II a III, a tedy i výhodnými výslednými produkty obecných vzorců Ia a Ib jsou ty látky, v jejichž vzorcích symboly R^1 , R^2 a R^3 mohou být stejné nebo rozdílné a mají shora uvedený význam, přičemž v případě alkylových skupin jsou výhodné zejména skupiny obsahující 1 nebo 2 atomy uhlíku, R^4 představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, R^5 znamená alkylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, zejména s 1 až 6 atomy uhlíku a X představuje atom bromu nebo zejména atom chloru.

Výchozí látky obecného vzorce II se získávají jednoduchým způsobem, například postupem popsaným v DOS č. 2 741 980. Je popřípadě rovněž možno podrobit výchozí látku obecného vzorce II reakci se směsí výchozích látek obecných vzorců III a IV.

Vhodnými výchozími látkami obecného vzorce II jsou například:

1-chlorethylkarbamoylchlorid,
1-bromethylkarbamoylbromid,
1-chlorpropylkarbamoylchlorid,
1-brompropylkarbamoylbromid,
1-chlor-1-methylethylkarbamoylchlorid,
1-brom-1-methylethylkarbamoylbromid,
2-chlor-2-butylkarbamoylchlorid,
2-brom-2-butylkarbamoylbromid,
1-chlor-2-methylpropylkarbamoylchlorid,
1-brom-2-methylpropylkarbamoylbromid,
2-chlor-3-methyl-2-butylkarbamoylchlorid,
2-brom-3-methyl-2-butylkarbamoylbromid.

Vhodnými výchozími látkami obecného vzorce III jsou například:

ethylisokyanát,
propylisokyanát,
isopropylisokyanát,
butylisokyanát,
isobutylisokyanát,
sek.butylisokyanát,
terc.butylisokyanát,
pentylisokyanát,
3-methylbutylisokyanát,
hexylisokyanát.

Jako výchozí látky obecného vzorce IV přicházejí v úvahu například:

hexamethylendiisokyanát,
1,1,4,4-tetramethylbutan-1,4-diisokyanát,
1,1,6,6-tetramethylhexan-1,6-diisokyanát.

Výhodným vodítkem pro volbu výchozích látek obecných vzorců II až IV je očekávaná teplota varu 1,2-nenasyceného isokyanátu obecného vzorce Ib, vznikajícího při práci způsobem podle vynálezu. Teplota varu tohoto isokyanátu má být mírně, s výhodou však značně nižší než teplota výchozích látek obecných vzorců II až IV, výhodně nižší o 10 až 100 °C. Rovněž teplota varu 1-halogenalkylisokyanátu má být v maximální možné míře nižší, s výhodou nižší o 10 až 50 °C, než teplota varu výchozích látek obecných vzorců II až IV. Jinak je však možno oddestilováním směsi dvou nebo tří komponent, například isokyanátů obecných vzorců Ia, Ib a III, vzniklý podíl výsledného produktu obecného vzorce Ia novým oddestilováním produktu obecného vzorce III téměř úplně převést na žádaný isokyanát obecného vzorce Ib. Pro práci způsobem podle vynálezu je výhodné rychlé a kontinuální odstraňování žádané směsi výsledných produktů nebo jednoho z výsledných produktů, výhodně výsledné látky obecného vzorce Ib, z rovnovážné reakční směsi za pomoci proudu inertního plynu za atmosférického tlaku, zejména v případě nízkovroucích reakčních produktů, nebo prováděním reakce ve vakuu, nebo také kombinací použití proudu inertního plynu a prováděním reakce ve vakuu, s výhodou však za použití proudu inertního plynu, například suchého dusíku nebo suchého vzduchu.

Pokud se v některém případě při reakci a1) nebo a2) nedocílí při jednorázové reakci 1-halogenkarbamoylhalogenidů obecného vzorce II jednoznačného oddělení isokyanátu obecného vzorce Ib, je účelně možno surovou směs výsledných produktů, vytěsněnou z reakční směsi proudem inertního plynu, znovu podrobit reakci s výchozí látkou obecného vzorce III nebo IV za vzniku žádaného 1,2-nenasyceného isokyanátu. Reakční zbytek, sestávající převážně z karbamoylchloridu odpovídajícího výchozím látkám obecného vzorce III nebo IV, je možno známým způsobem regenerovat na isokyanát, například termickým odštěpením halogenvodíku a následující destilací surového isokyanátu, přičemž uvolněný halogenvodík je možno použít například k přípravě vodné halogenvodíkové kyseliny, což znamená, že všechny odštěpující se halogenvodík lze hospodárně znovu zužitkovat a recyklovat; 1,2-nenasycené isokyanáty obecného vzorce Ib je možno většinou izolovat v čisté formě. Naproti tomu je možno 1-halogenisokyanáty obecného vzorce Ia získat při teplotě místnosti převážně jen v 70% až 90%

čistotě, protože 1-halogenisokyanáty jsou překvapivě již při teplotě místnosti v rovnováze s odpovídajícími 1-alkenylisokyanáty.

Čím vyšší je reakční teplota a čím delší je reakční doba, tím vyšší je podíl produktu obecného vzorce Ib ve výsledné směsi. Reakce podle vynálezu se zpravidla provádí při teplotě od 0 do 150 °C, v případě přípravy směsí obsahujících více než 1,5, zejména nad 1,5 až 20 mol produktu obecného vzorce Ia na každý mol produktu obecného vzorce Ib, účelně při teplotě 0 až 50 °C, v případě přípravy směsí obsahujících 0,5 až 1,5 mol, zejména 0,9 až 1,1 mol produktu obecného vzorce Ia na každý mol produktu obecného vzorce Ib, účelně při teplotě 40 až 70 °C, v případě přípravy směsí obsahujících méně než 0,5, zejména 0,05 až necelých 0,5 mol produktu obecného vzorce Ia na každý mol produktu obecného vzorce Ib, pak účelně při teplotě 70 až 120 °C, bez tlaku nebo za tlaku, kontinuálně nebo diskontinuálně. S výhodou se reakce začíná při teplotě 0 až 30 °C, pak se reakční směs pozvolna zahřeje na potřebnou teplotu a reakce se ukončuje při shora uvedené účelné reakční teplotě.

Reakční doba se obecně pohybuje od 0,1 do 5 hodin, s výhodou v případě přípravy směsí obsahujících více než 1,5, zejména více než 1,5 až 20 mol produktu obecného vzorce Ia na každý mol produktu obecného vzorce Ib, od 2 do 4 hodin, v případě přípravy směsí obsahujících 0,5 až 1,5, zejména 0,9 až 1,1 mol produktu vzorce Ia na každý mol produktu obecného vzorce Ib, od 0,5 do 3 hodin, v případě přípravy směsí obsahujících méně než 0,5, zejména 0,05 až necelých 0,5 mol produktu obecného vzorce Ia na každý mol produktu obecného vzorce Ib, od 1,5 do 3 hodin. Již při nižších teplotách okolo +10 °C reaguje seskupení halogenidu karbamové kyseliny v 1-halogenkarbamoylhalogenidu obecného vzorce II na isokyanatoskupinu, takže pomocí vhodně silného proudu inertního plynu je možno odvádět podíl 1-halogenisokyanátu obecného vzorce Ia, vznikající při rovnovážné reakci, zatímco při vyšších teplotách od 30 °C je třeba počítat rovněž s větším výskytem příslušných 1,2-nenasycených isokyanátů.

V souhlase s výhodným provedením se vyrábí v podstatě produkt obecného vzorce Ib tak, že se reakce a1) nebo a2) zahájí při teplotě 0 až 50 °C a ukončuje se při teplotě nad 50 až 150 °C, a současně se v průběhu reakce odstraňuje vznikající produkt obecného vzorce Ib. Toto odstraňování se účelně uskutečňuje současnou frakční destilací a/nebo uváděním inertního plynu, například dusíku.

S výhodou se reakce provádí v nepřítomnosti dalších rozpouštědel, lze však používat rozpouštědla inertní za reakčních podmínek. Jako tato rozpouštědla přicházejí v

úvahu například aromatické uhlovodíky, jako toluen, ethylbenzen, o-, m- a p-xylen, isopropylbenzen a methylnaftalen, halogenované uhlovodíky, zejména chlorované uhlovodíky, například tetrachlorethylen, 1,1,2,2- nebo 1,1,1,2-tetrachlorethan, dichlorpropan, methylenchlorid, dichlorbutan, isopropylbromid, n-propylbromid, butylbromid, chloroform, ethyljodid, propyljodid, tetrachlormethan, 1,1,1- nebo 1,1,2-trichlorethan a trichlorethylen, alifatické nebo cykloalifatické uhlovodíky, například heptan, nonan, benzinové frakce v rozmezí teploty varu od 70 do 190 °C, cyklohexan, methylcyklohexan, dekalin, petrolether, hexan, ligroin, 2,2,4-trimethylpentan, 2,2,3-trimethylpentan, 2,3,3-trimethylpentan a oktan, a směsi těchto rozpouštědel. S výhodou se rozpouštědlo používá v množství od 200 do 10 000 % hmotnostních, s výhodou od 300 do 2000 % hmotnostních, vztaheno na výchozí látku vzorce II.

Reakcí je možno uskutečnit tímto způsobem:

Směs výchozích látek se nechá při reakční teplotě reagovat po shora uvedenou dobu. Z reakční směsi se výsledné produkty vzorců Ia a Ib oddělí, a to účelně přímo během reakce nebo po reakci, zvýšením teploty a frakční destilací. Namísto čistých 1-halogenkarbamoylhalogenidů obecného vzorce II je možno používat i reakční směsi z přípravy těchto výchozích látek, například surové halogenací směsi, které vznikají při halogenaci alkylišokyanátů, popřípadě jim odpovídajících halogenidů karbamových kyselin.

1,2-nenasycené isokyanáty obecného vzorce Ib a 1-monohalogenované isokyanáty obecného vzorce Ia, vyráběné způsobem podle vynálezu, jsou cennými výchozími materiály pro přípravu činidel k potírání škůdců, barviv, farmaceutických prostředků, činidel k hydrofobním úpravám textilních materiálů, pracích prostředků, plastických hmot, bělicích prostředků a lepidel, protože vedle reaktivní isokyanatoskupiny obsahují ještě aktivovanou dvojnou vazbu, popřípadě aktivovaný α -uhlík. Mimoto jsou 1-alkenylisokyanáty důležitými monomery, z nichž je možno rozmanitým způsobem připravovat řetězovité a zesíťené polymery, jako například zářením tvrditelné lakařské pryskyřice [Chem. High Polymers (Tokyo) **13** (1956), str. 390; J. Polymer Sc. **35** (1959), str. 215; J. Org. Chem. **26** (1961), str. 770; J. of Coatings Techn. **49** (1977), str. 82]. Z výše zmíněných sloučenin je možno připravovat urethany, například pro použití jako pěnové látky nebo vysokomolekulární povlaky s vysokou ohebností, nebo močoviny. Pokud jde o upotřebitelnost zmíněných látek, poukazuje se na shora uvedené publikace a na Ullmannovu Encyklopädie der technischen Chemie, sv. 9, str. 11, 12 a 404, jakož i sv. 17, str. 204 (3. vydání).

Vynález ilustrují dále příklady provedení,

jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. Díly, uváděnými v těchto příkladech, se míní díly hmotnostní a vztah těchto hmotnostních dílů k dílům objemovým je stejný jako vztah kilogramů k litrům.

Příklad 1

Roztok 57 dílů 1-chlorethylkarbamoylchloridu ve 100 dílech objemových hexamethylendiisokyanátu se při teplotě 100 °C během 0,5 hodiny pomalu přidá pod povrch 572 dílů hexamethylendiisokyanátu. Současně se do roztoku uvádí proud dusíku a odcházející plynné zplodiny se ochlazují ve vymrazovací chlázeném na -100 °C. Reakční směs se pak podrobí frakční destilaci. Získá se 10,2 dílu (36,8 % teorie) vinylisokyanátu o teplotě varu 38,5 °C/101,3 kPa a 6,8 dílu (16,1 % teorie) 1-chlorethylisokyanátu o teplotě varu 92 °C/101,3 kPa.

Příklad 2

Do 700 dílů objemových isopropylisokyanátu se při teplotě 22 °C vnese 57 dílů 1-chlorethylkarbamoylchloridu, směs se za uvádění mírného proudu dusíku 1,5 hodiny zahřívá na 70 °C, načež se reakční směs kondenzuje ve vymrazovací při teplotě -70 °C. Získá se 12 dílů (43 % teorie) vinylisokyanátu o teplotě varu 38,5 °C/101,3 kPa, 0,85 dílu (2 % teorie) chlorethylisokyanátu o teplotě varu 92 °C/101,3 kPa a 218 dílů isopropylisokyanátu.

Příklad 3

57 dílů 1-chlorethylkarbamoylchloridu se při 22 °C rozpustí v 520 dílech ethylisokyanátu a do roztoku se uvádí proud suchého dusíku. Používá se kolona plněná Rashigovými kroužky, sloužící k oddělení tříložkové směsi (ethyl-, vinyl- a 1-chlorethylisokyanát). Reakční směs se 3 hodiny frakčně destiluje. Získá se 14 dílů (50,5 % teorie) vinylisokyanátu o teplotě varu 38,5 °C/101,3 kPa a 466 dílů ethylisokyanátu o teplotě varu 60 °C/101,3 kPa.

Příklad 4

563 dílů 1-chlorethylkarbamoylchloridu se rozpustí ve 2800 dílech objemových hexamethylendiisokyanátu. Roztok, který má celkový objem 3100 dílů objemových, se rozdělí na tři podíly (500, 1500 a 1100 dílů objemových), které se na různé dlouhou dobu (150, 310 a 225 min) vnesou do filmové odparky pracující za atmosférického tlaku s protiproudem dusíku. Teplota pláště činí 73 až 75 °C, teplota na výstupu 48 až 54 °C. Reakční směs se zachycuje v předložce a ve dvou za ní napojených vymrazovacích a obsah těchto jíma del se analyzuje

plynovou chromatografií. Získá se 145,3 dílu (53 % teorie) vinylisokyanátu o teplotě varu 38,5 °C/101,3 kPa a 73,8 dílu (17,7 % teorie) 1-chlorethylisokyanátu o teplotě varu 92 °C/101,3 kPa.

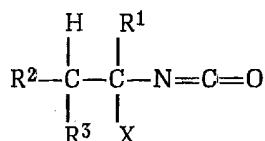
Příklad 5

Směs 57 dílů 1-chlorethylkarbamoylchloro-

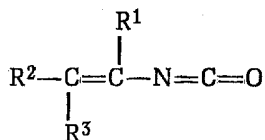
ridu, 156 dílů ethylisokyanátu a 841 dílu hexamethyldiisokyanátu se za uvádění proudu dusíku zahřeje během 3 hodin z 22 °C na 90 °C. V destilační předloze se zachytí směs sestávající z 11,8 dílu (42,5 % teorie) vinylisokyanátu o teplotě varu 38,5 °C/101,3 kPa, 10,1 dílu (23,8 % teorie) 1-chlorethylisokyanátu o teplotě varu 92 °C/101,3 kPa a 149 dílů ethylisokyanátu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby směsí 1-monohalogenovaných isokyanátů a 1,2-nenasycených isokyanátů obecného vzorce Ia a Ib



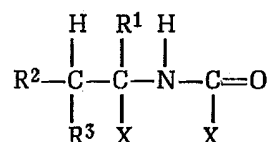
a



kde

R^1 , R^2 a R^3 jsou stejné nebo rozdílné a znamenají vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, a

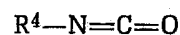
X představuje atom chloru nebo bromu, vyznačující se tím, že se 1-monohalogenované karbamoylhalogenidy obecného vzorce II



(II),

ve kterém

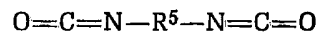
R^1 , R^2 , R^3 a X mají shora uvedený význam, nechají reagovat s halogenuprostým isokyanátem obecného vzorce III



(III),

ve kterém

R^4 představuje alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, a/nebo s diisokyanátem obecného vzorce IV



(IV),

ve kterém

R^5 znamená alkylenovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku.