

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239591**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430220**

(22) Data zgłoszenia: **12.06.2019**

(51) Int.Cl.

C07C 47/02 (2006.01)

C07C 45/63 (2006.01)

C08G 75/10 (2006.01)

(54) **Wytwarzanie 2-etylo-3-chloroheksanal jako modyfikatora siarki na drodze przyłączenia gazowego chlorowodoru do 2-etyloheks-2-enalu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
14.12.2020 BUP 26/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
20.12.2021 WUP 38/21

(73) Uprawniony z patentu:
MYSŁOWSKI WŁODZIMIERZ, Bielsko-Biała, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
WŁODZIMIERZ MYSŁOWSKI, Bielsko-Biała, PL
ANDRZEJ JANICZEK, Łęki, PL

PL 239591 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wytwarzanie 2-etylo-3-chloroheksanal jako modyfikatora siarki powstałego w wyniku przyłączenia gazowego HCl do 2-etyloheks-2-enalu. Wytworzony w ten sposób modyfikator siarki znacząco wpływa na szybkość modyfikacji siarki oraz korzystnie wpływa na zmiany własności użytkowych wytwarzanego w tej modyfikacji polimeru siarki, zwiększając jego lepkość dynamiczną jak i skład wewnętrzny. Polimer w tym przypadku ma konsystencję żywicową.

Z polskiego opisu patentowego PL 211111 znany jest modyfikator 2-etyloheks-2-enal, który posiada podwójne wiązanie sprzężone z grupą aldehydową. W wyniku tego sprzężenia osłabia się kwasowy charakter węgla grupy aldehydowej. Zmniejsza się wobec tego szybkość reakcji tego modyfikatora z siarką, ponadto polimer siarki otrzymany na drodze tej modyfikacji ma małą lepkość, co wpływa na gorsze otaczanie ziarna kruszywa przy stosowaniu tego polimeru jako spoiwa będącego zamiennikiem cementów hydraulicznych.

Z amerykańskich opisów patentowych US 4058500 i US 4348313 znane są sposoby, gdzie siarka jest modyfikowana za pomocą węglowodorów olefinowych. W odróżnieniu od tych wynalazków modyfikator siarki 2-etylo-3-chloroheksanal będący przedmiotem wynalazku powstaje bez szkodliwych dla ludzi olefin, zwiększa szybkość reakcji siarki z modyfikatorem oraz umożliwia sieciowanie łańcuchów polimeru siarki. W wyniku czego powstały polimer siarki ma lepsze własności użytkowe jako spoiwo kruszyw, stabilizator i zestalacz odpadów niebezpiecznych, dodatek do mieszanek drogowych, środek do wulkanizacji kauczuku. Nie spodziewa się tak duża poprawa własności użytkowych polimeru wytwarzanego na bazie modyfikatora 2-etylo-3-chloroheksanal będącego przedmiotem wynalazku, który reaguje z rozpuszczoną w rozpuszczalniku siarką w reaktorze wg PL 211111 jest wynikiem budowy cząsteczki modyfikatora 2-etylo-3-chloroheksanal o wzorze 3 powstałej w wyniku reakcji przyłączenia do 2-etyloheks-2-enalu o wzorze 1 gazowego HCl o wzorze 2. Istnieje liniowa zależność między ilością przyłączonego HCl a liczbą przereagowanych wiązań podwójnych nienasyconego aldehydu. Znika sprzężenie w cząsteczce wytworzonego modyfikatora, a więc wzrasta kwasowość węgla grupy aldehydowej, co poprawia aktywność chemiczną całej grupy karboksylowej wobec siarki. Ponadto wbudowany atom chloru do cząsteczki modyfikatora tworzy silnie spolaryzowane wiązanie chlor-węgiel, tworzące sieciowanie boczne łańcuchów polimeru siarki. Poprawia to właściwości użytkowe wytworzonego polimeru siarki jako spoiwa, które to ma postać bardziej żywicową a mniej kruchą.

Wytwarzanie modyfikatora siarki 2-etylo-3-chloroheksanal o wzorze 3 według wynalazku przebiega następująco. Do pionowego mieszalnika ogrzewanego olejem wyposażonego w mieszadło talerzowe z regulowaną prędkością obrotową oraz zamontowany na dnie mieszalnika pierścien z otworami dla równomiernego rozpuszczania gazowego chlorowodoru o objętości 5 m³ i osadzonego na wadze tensometrycznej dozujemy 2-etyloheks-2-enal techniczny zawierający śladowe ilości wody o gęstości 0,85 g/cm³ w ilości 1–3 tony, a następnie, ciągle mieszając, ogrzewamy do temperatury 40–80°C w zależności od przewidywanego stopnia przyłączenia gazowego HCl do podwójnego wiązania 2-etyloheks-2-enalu. Preferuje się 80% stopień przereagowania (analiza spektralna) podwójnych wiązań. Zmiana wagi środowiska reakcji również mówi o stopniu przereagowania podwójnych wiązań. W tych warunkach do zamontowanego na dnie mieszalnika pierścienia z otworami podajemy z butli gazowej HCl, gdzie zachodzi reakcja jego przyłączenia do podwójnego wiązania 2-etyloheks-2-enalu. Reakcja ma charakter heterolityczny. Stopień przereagowania podwójnego wiązania określamy na podstawie analizy spektrometru w podczerwieni. Wraz ze wzrostem stopnia przereagowania podwójnego wiązania zmienia się lepkość dynamiczna środowiska reakcji związana z polaryzacją cząsteczek wytwarzanego modyfikatora w wyniku wprowadzenia do niego atomu chloru, początek reakcji około 2 cPa, koniec reakcji około 50 cPa. Jest to badanie pomocnicze, gdyż badanie spektrometrem w podczerwieni jest dominujące.

W technicznym 2-etyloheks-2-enalu znajdują się śladowe ilości wody w której rozpuszcza się gazowy HCl, tworząc niewielkie ilości kwasu chlorowodorowego. Jest to zjawisko korzystne, gdyż zmienia się pH środowiska reakcji, które wynosi około 4 a więc kwaśne. Zapobiega to odwracalności reakcji wytwarzania modyfikatora i stabilizuje jego trwałość. Po określonym czasie wynikłym z oczekiwanego stopnia przereagowania podwójnych wiązań z gazowym chlorowodorem, zamykamy dopływ gazowego HCl do mieszalnika i spuszczaamy wytworzony modyfikator 2-etylo-3-chloroheksanal do szczelnych opakowań odpornych na kwas chlorowodorowy, a z nich podawany jest do reaktora

modyfikacji siarki wg polskiego opisu patentowego PL 211111. Po opróżnieniu mieszalnika powtarzamy następny cykl wytwarzania modyfikatora siarki wg tych samych uwarunkowań technologicznych jak wyżej.

Wytworzony modyfikator siarki 2-etylo-3-chloroheksanal fig. 1 wzór 3 podawany jest do reaktora modyfikacji wg polskiego opisu patentowego PL 211111 i w ilości 1–2% wagowych w stosunku do ilości znajdującej się w reaktorze rozpuszczonej w rozpuszczalniku siarki o temperaturze 135–140°C, a więc siarka w tych warunkach temperaturowych rozpada się heterolitycznie z siarki pierścieniowej na siarkę łańcuchową $S^+ - S^* - S^-$, która to siarka w tych warunkach heterolitycznych ulega zakończeniu modyfikatorem 2-etylo-3-chloroheksanalem. Ponadto aktywny atom chloru obecny w tym modyfikatorze może z tymi łańcuchami tworzyć wiązanie boczne sieciujące polimer siarki. Powstaje polimer siarki, który posiada szczególne własności użytkowe jako spoiwo w betonach siarkowych, jako stabilizator i zestalacz odpadów niebezpiecznych, jako dodatek do mieszanek drogowych, jako środek do wulkanizacji siarki. Stopień przereagowania siarki określamy badaniem polimeru siarki za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego w którym określamy ilość fazy amorficznej (długie łańcuchy), ilość nieprzereagowanej siarki rombowej α ilość siarki β (jednoskośnej). Sposób wytwarzania modyfikatora siarki będącego przedmiotem wynalazku oraz jego wpływ na skład polimeru siarki obrazują niżej wymienione przykłady.

Przykład I

Do pionowego mieszalnika ogrzewanego olejem grzewczym osadzonego na wadze tensometrycznej posiadającego mieszadło talerzowe oraz pierścień z otworami na dnie mieszadła podajemy ciągle mieszając i ogrzewając do temperatury 60°C aldehyd nienasycony 2-etyloheks-2-enal techniczny ze śladami wody w ilości 1000 kg. W tej temperaturze przez pierścień z otworami umocowany na dnie mieszalnika z butli gazowej dozujemy gazowy HCl i utrzymujemy w mieszalniku ciśnienie 0,5 bara. W mieszalniku w tych warunkach zachodzi reakcja heterolitycznego przyłączenia do podwójnego wiązania aldehydu nienasyconego 2-etyloheks-2-enalu gazowego chlorowodoru. Śladowe ilości wody wraz z gazowym chlorowodorem tworzą kwas chlorowodorowy, który stabilizuje pH 4 czyli kwaśne. Zapobiega to odwracalności reakcji. Po upływie określonego czasu, tj. 1 godziny, kiedy analizy spektrometryczne wykażą zgodny stopień przereagowania podwójnych wiązań aldehydu nienasyconego około 80% ilości, przerywamy podawanie gazowego HCl do środowiska reakcji. Zawartość mieszalnika opróżniamy do pojemników DPPL o V-1000 litrów szczelnie zamkniętych. Tak wytworzony modyfikator 2-etylo-3-chloroheksanal z w/w pojemników w ilości 1% wagowych w stosunku do siarki dozujemy do reaktora wg polskiego opisu patentowego PL 211111, w którym w temperaturze 135°C znajdują się następujące składniki:

siarka – 40% wagowych,

2-etyloheksanol jako rozpuszczalnik – 60% wagowych.

Dodajemy do w/w mieszaniny 2-etylo-3-chloroheksanal jako modyfikator siarki w ilości 1% wagowych w stosunku do siarki.

Wytworzony w czasie 30 minut polimer ma następujący skład określony badaniem dyfraktometrem rentgenowskim: siarka rombową odmianą α 1% wagowych, siarka jednoskośna odmianą β 6% wagowych i faza amorficzna (długie pierścienie nadające polimerowi siarki postać żywiczną) 93% wagowych. Aktywność modyfikatora mimo jego małej ilości 1% wagowych jest bardzo duża o czym świadczy tylko 1% wagowych nieprzereagowania siarki rombowej biorącej udział w modyfikacji.

Przykład II

Wytwarzanie 2-etylo-3-chloroheksanalu tak jak w Przykładzie I, podajemy go do reaktora wg polskiego opisu patentowego PL 211111 w którym w temperaturze 135°C znajdują się:

siarka – 40% wagowych,

2-etyloheksanol jako rozpuszczalnik – 60% wagowych.

Dodajemy do w/w mieszaniny 2% wagowych modyfikatora siarki 2-etylo-3-chloroheksanalu w stosunku do ilości siarki. Wytworzony w czasie 30 minut polimer siarki ma następujący skład określony dyfraktometrem rentgenowskim: siarka odmianą rombową α – 0% wagowych, siarka odmiany jednoskośnej β – 3% wagowych, faza amorficzna 97% wagowych.

Daliśmy do środowiska reakcji modyfikacji siarki w reaktorze wg polskiego opisu patentowego PL 211111 większą ilość modyfikatora 2-etylo-3-chloroheksanalu niż w Przykładzie I, czyli 2% wagowych w stosunku do siarki w reaktorze. Spowodowało to całkowite przereagowanie siarki wyjściowej α , co świadczy o dużej aktywności modyfikatora: 2-etylo-3-chloroheksanalu wynikłej z większej aktywności grupy karbonylowej łączącej się z łańcuchami siarki oraz wbudowania do cząsteczki modyfikatora

atomu chloru, który powoduje powstanie silnie polarnego wiązania węgiel-chlor aktywnie łączącego się z łańcuchami siarki w reakcji heterolitycznej, tworząc sieciowanie boczne wytworzonego polimeru siarki, co świadczy o dużej aktywności modyfikatora siarki 2-etylo-3-chloroheksanal zarówno w przykładach I jak i II. Wytworzony polimer siarki w tych przykładach posiada dobre właściwości użytkowe jako spoiwo kruszywo, stabilizator i zestalacz odpadów niebezpiecznych, dodatek do mieszanek drogowych, środek do wulkanizacji kauczuku.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania 2-etylo-3-chloroheksanal **znamienny tym**, że w temperaturze 40–80°C przy ciągłym mieszaniu 60 minut do znajdującego się w mieszalniku 2-etyloheks-2-enalu podaje się gazowy chlorowódor, który przyłącza się do 2-etyloheks-2-enalu w środowisku kwaśnym pH 4, tworząc modyfikator siarki 2-etylo-3-chloroheksanal.

Rysunek

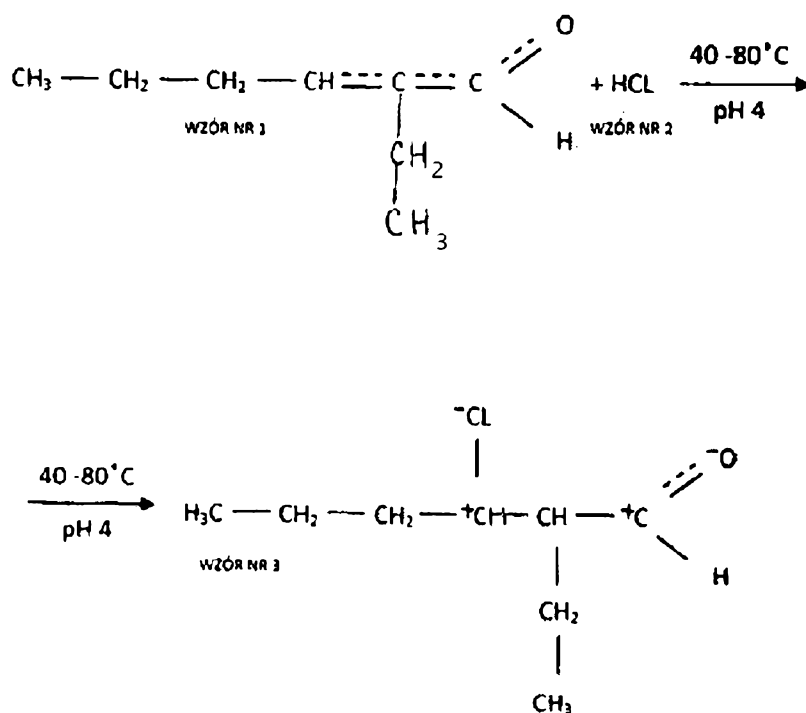


Fig. 1