



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237965**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419728**

(22) Data zgłoszenia: **07.12.2016**

(51) Int.Cl.

C01B 33/26 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

C09C 1/28 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C07D 233/16 (2006.01)

C07D 233/22 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania modyfikowanego haloizytu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.06.2018 BUP 13/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.06.2021 WUP 12/21

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL
UNIwersytet OPOLSKI, Opole, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA PIECHOTA, Bliszczyce, PL
KRYSTYNA CZAJA, Opole, PL
STANISŁAW KUDŁA, Kędzierzyn-Koźle, PL
JACEK KOSNO, Kędzierzyn-Koźle, PL
MARCIN ROMANOWSKI, Gliwice, PL
IZABELA SEMENIUK, Kędzierzyn-Koźle, PL
ANNA WOJTALA, Kędzierzyn-Koźle, PL
MAŁGORZATA MENDEL, Kluczbork, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Fiszer

Opis wynalazku

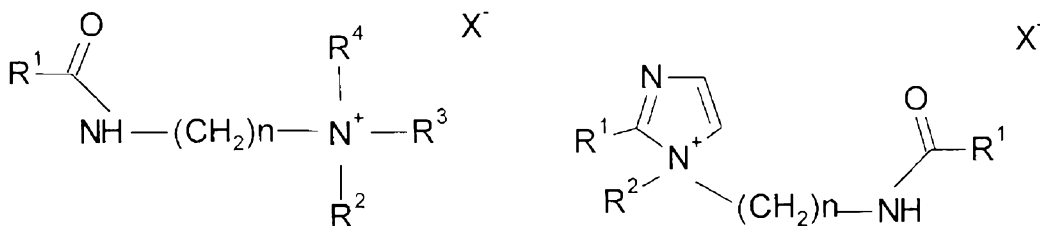
Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanego haloizytu stosowanego przede wszystkim jako napełniacz kompozytów na osnowie polimerowej.

Wciąż rosnące wymagania w stosunku do tworzyw sztucznych wymuszają opracowywanie nowoczesnych odmian materiałów polimerowych, wykazujących pożądane właściwości użytkowe. W tym zakresie znaczącą uwagę poświęca się kompozytom na osnowie polimerowej, zawierającym różnego rodzaju dodatki. W ostatnich latach dużą popularnością cieszą się materiały polimerowe z udziałem tak zwanych nanododatków mineralnych, nazywanych także nanonapełniaczami mineralnymi. Najpopularniejsze nanododatki mineralne to glinokrzemiany takie jak montmorylonit, a w ostatnim czasie także haloizyt. W odróżnieniu od pozostałych glinokrzemianów, haloizyt najczęściej występuje w formie rurek o średnicy 10–150 nm i długości około 2 μm , które nazywa się nanorurkami haloizytowymi i coraz częściej postrzega jako znacznie tańszą oraz bardziej ekologiczną alternatywę dla wciąż bardzo drogich nanorurek węglowych. Jednak, ze względu na hydrofilowy charakter i tendencję do aglomeracji, haloizyt tworzy układy o niewystarczającej mieszalności z masowo stosowanymi hydrofobowymi poliolefinami, co w konsekwencji prowadzi do uzyskania kompozytów o pogorszonych właściwościach użytkowych względem bazowego polimeru. Stąd, bardzo istotnym zagadnieniem są procesy modyfikacji haloizytu różnymi związkami organicznymi, prowadzone przed jego wprowadzeniem do osnowy polimerowej. W rezultacie, po modyfikacji haloizyt winien wykazywać lepszą mieszalność z polimerem, co warunkuje odpowiednie rozproszenie jego cząstek w osnowie polimerowej i w konsekwencji otrzymanie homogenicznego kompozytu o korzystnych właściwościach użytkowych. Modyfikacja haloizytu może być wynikiem reakcji adsorpcji, szczepienia czy interkalacji, co prowadzi do utworzenia wodorowych lub kowalencyjnych wiązań pomiędzy molekułami związku modyfikującego a grupami Si-O, Al-O-Si, Si-O-Si i/lub O-H haloizytu.

Według danych literaturowych, w procesach modyfikacji haloizytu wykorzystuje się różnorodne związki organiczne. Najczęściej stosowane są związki organosilanowe, takie jak: aminopropyltrietoksy-silan i jego pochodne (Yuan P., i in., *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 15742–15751, Bischoff E., i in., *Appl. Clay. Sci.* 2015, **112–113**, 68–74, Barrientos-Ramirez S., i in., *Appl. Catal. A*, 2011, **406**, 22–33, Daitx T.S., i in. 2015, *Appl. Clay. Sci.*, **115**, 157–164). Znacznie rzadziej stosowane są sole alkiloamoniowe z długimi łańcuchami hydrofobowymi, np. bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (Ning N., i in., *Polym.*, 2007, **48**, 7374–7384), melamina i jej pochodne (Du M., i in., *Physica B: Condensed Matter.*, 2010, **405**, 655), mocznik (Mellouk S., i in., *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **360**, 716–724) czy sole kwasu octowego (Frost R. L., Kristof i in., *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **226**, 318–327, Mellouk S., i in., *Applied Clay Science*, 2009, **44**, 230–236, Mellouk S. i in., *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **360**, 716–724).

W zgłoszeniu patentowym CN104874357 opisano sposób modyfikacji haloizytu przy użyciu związku silanowego, przebiegający w czterech etapach: (1) oczyszczanie i poprawa rozproszenia haloizytu poprzez mieszanie z wodą oraz związkiem dyspergującym, (2) zakwaszenie kwasem siarkowym (VI) o stężeniu 98 cg/g, (3) wyprażanie w temperaturze 700–900°C, (4) mieszanie ze związkiem silanowym w temperaturze 78°C przez 2–3 godziny w środowisku etanolu oraz suszenie i sproszkowanie gotowego produktu. Podobny sposób modyfikacji haloizytu z wykluczeniem etapu wyprażania przedstawiono w zgłoszeniu patentowym CN104119704. W opisie patentowym CN 103627219 związki silanowe wprowadzano na powierzchnię haloizytu w dwojaki sposób, to jest najpierw metodą rozpuszczalnikową, jak w poprzednich zgłoszeniach, a następnie poprzez napyłanie roztworem modyfikatora. Tak zmodyfikowany haloizyt dodatkowo mieszano w roztworem serycyny z dodatkiem eteru diglicydylowego glikolu etylenowego, a otrzymany osad suszono i sproszkowano. W zgłoszeniu patentowym CN 103087553 zastrzeżono szczepienie bezwodnika maleinowego do powierzchni haloizytu uprzednio zmodyfikowanego związkami silanowymi jako skuteczną metodę poprawy mieszalności haloizytu z polarnymi polimerami. Z kolei w opisie patentowym CN 103923497 zastrzeżono modyfikację haloizytu bez użycia związków organicznych. Proces modyfikacji polegał na zdyspergowaniu haloizytu w roztworze wodorotlenku sodu w temperaturze 50–70°C przez 10–14 godzin, działaniu ultradźwiękami o częstotliwości 15–40 KHz przez 1–2 godzin, wprowadzeniu sproszkowanego bentonitu przy ciągłym mieszaniu ultradźwiękami przez kolejne 6–8 godzin oraz suszeniu otrzymanego osadu.

Ze stanu techniki znany jest także sposób otrzymywania modyfikowanego haloizytu przy użyciu soli z grupy amidoamin, diamidoamin lub imidazolin, wytworzonych na bazie naturalnych kwasów tłuszczowych, który przedstawiono w polskim opisie patentowym 221291. Wzory ogólne zastrzeżonych modyfikatorów mają następującą postać:



gdzie:

R¹ = łańcuch alkilowy o długości od 10 do 18 atomów węgla,

R² = grupa benzylowa lub wodór,

R³ = grupa metylowa lub wodór,

R⁴ = grupa metylowa, wodór lub, w przypadku diamidoamin, grupa amidowa dodatkowo podstawiona łańcuchem alkilowym R¹,

X = jon chlorkowy,

- n = 1-10.

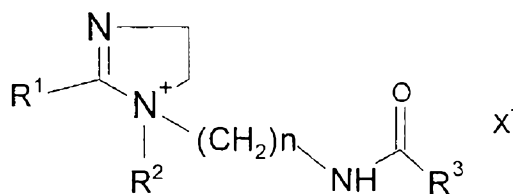
W ramach obróbki wstępnej haloizytu poddawano prażeniu lub aktywacji kwasowej. Proces modyfikacji prowadzono w szklanym reaktorze, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne oraz chłodnicę zwrotną w temperaturze 100–150°C przez 0,5–3 godzin. Po zdyspergowaniu haloizytu w rozpuszczalniku – ksylenie, do reaktora wprowadzono związek modyfikujący, a następnie inicjator reakcji rodnikowej w postaci nadtlenku dikumylu, który miał umożliwić wytworzenie trwałych wiązań chemicznych pomiędzy powierzchnią haloizytu a związkiem modyfikującym. Na widmach FTIR obserwowano pasma pochodzące zarówno od haloizytu (przy liczbach falowych: 1040 cm⁻¹, 540 cm⁻¹, 470 cm⁻¹ oraz 3330, 3400 i 1630 cm⁻¹), jak i zastosowanych związków modyfikujących (przy liczbach falowych: 1470 cm⁻¹ i 1660 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹ oraz 1300–1250 cm⁻¹). Po próbach ekstrakcji wodą i etanolem otrzymanego modyfikowanego haloizytu obserwowano niewielkie zmniejszenie intensywności pasm, pochodzących od związku modyfikującego, co może świadczyć o występowaniu stosunkowo trwałych wiązań chemicznych pomiędzy haloizytem a modyfikatorem.

W sposobie otrzymywania modyfikowanego haloizytu według wynalazku stosuje się modyfikatory z grupy soli imidazolin, wytworzone na bazie alifatycznych i/lub aromatycznych dikarboksyłowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla lub alifatycznych monokarboksyłowych kwasów tłuszczowych o długości od 10 do 18 atomów węgla zawierających od 1 do 3 wiązań nienasyconych i alifatycznych lub aromatycznych dikarboksyłowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla. W przeciwieństwie do soli imidazolin zastrzeżonych w patencie 221291 pierścień imidazolowy modyfikatorów podstawiony jest z jednej lub obu stron łańcuchami alkilowymi, zakończonymi aktywną grupą karboksylową, zdolną do wytworzenia wiązań estrowych z grupami hydroksylowymi haloizytu w reakcji estryfikacji. Obecność aktywnych grup karboksylowych na końcach łańcuchów alkilowych soli imidazolin pozwala na wytworzenie w prosty sposób bardzo trwałych wiązań chemicznych z haloizytem bez konieczności przeprowadzania procesu wstępnej aktywacji haloizytu oraz stosowania uciążliwych i szkodliwych dla środowiska inicjatorów nadtlenkowych oraz wysokowrzących rozpuszczalników.

Celem wynalazku było opracowanie prostego i skutecznego sposobu otrzymywania modyfikowanego haloizytu, w którym trwałe wiązanie chemiczne pomiędzy związkiem modyfikującym a haloizytem tworzy się w wyniku reakcji estryfikacji, niewymagającej stosowania inicjatorów nadtlenkowych oraz wysokowrzących rozpuszczalników.

Okazało się, że możliwe jest otrzymanie w prosty sposób skutecznego i niedrogiego napełniacza tworzyw sztucznych – haloizytu modyfikowanego przy użyciu soli z grupy imidazolin, wytworzonych na bazie alifatycznych i/lub aromatycznych dikarboksyłowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla lub alifatycznych monokarboksyłowych kwasów tłuszczowych o długości od 10 do 18 atomów węgla zawierających od 1 do 3 wiązań nienasyconych i alifatycznych lub aromatycznych dikarboksyłowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że haloizyt dysperguje się w rozpuszczalniku organicznym w proporcji masowej od 1:2 do 1:6, a do tak przygotowanej zawiesiny wprowadza się silny kwas mineralny w proporcji masowej do rozpuszczalnika organicznego od 0,01:1 do 0,05:1, a następnie związek modyfikujący o wzorze ogólnym:



gdzie:

R¹ = łańcuch alkilowy o długości od 10 do 18 atomów węgla zawierający od 1 do 3 wiązań nienasyconych lub łańcuch alkilowy o długości od 6 do 10 atomów węgla zakończony grupą karboksylową lub pierścień benzenu podstawiony grupą karboksylową,

R² = grupa benzyłowa lub wodór,

R³ = łańcuch alkilowy o długości od 6 do 10 atomów węgla zakończony grupą karboksylową lub pierścień benzenu podstawiony grupą karboksylową,

X = jon chlorkowy,

- n = 1-6,

w proporcji masowej do haloizytu od 0,1:1 do 0,5:1, proces modyfikacji prowadzi się w temperaturze 50–90°C przez 2–6 godzin, następnie wprowadza się środek suszący w proporcji masowej do haloizytu od 0,1:1 do 0,4:1, po czym rozpuszczalnik i środek suszący usuwa się, a osad modyfikowanego haloizytu suszy się i ewentualnie mieli się do postaci proszku.

Korzystnie jest, jeżeli proces modyfikacji prowadzi się w temperaturze 70–85°C.

Korzystne jest, jeżeli stosuje się proporcje masowe haloizytu do związku modyfikującego od 1:0,2 do 1:0,3.

Korzystnie jest, jeżeli w roli rozpuszczalnika organicznego stosuje się izopropanol.

Korzystnie jest, jeżeli w roli silnego kwasu mineralnego stosuje się kwas siarkowy (VI) H₂SO₄ o stężeniu 98 cg/g.

Korzystnie jest, jeżeli proporcje masowe kwasu siarkowego (VI) do rozpuszczalnika organicznego wynoszą od 0,01:1 do 0,03:1.

Modyfikowany haloizyt otrzymany sposobem według wynalazku jest obiecującym napelniaczem w kompozytach polimerowych o właściwościach kompatybilizujących dzięki obecności w strukturze grup polarnych i długich alkilowych łańcuchów hydrofobowych, oraz o właściwościach uniepalniających dzięki obecności pierścienia imidazolowego i ewentualnie dodatkowych pierścieni aromatycznych w podstawnikach pierścienia imidazolowego.

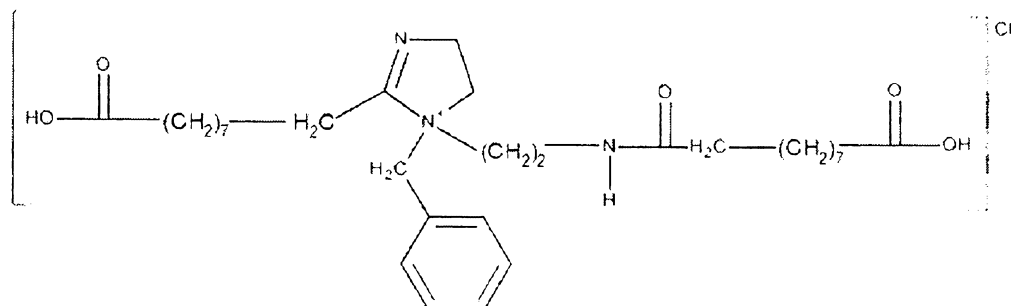
Przykłady

Proces modyfikacji haloizytu prowadzi się w szklanym reaktorze, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne oraz w chłodnicę zwrotną. W pierwszej kolejności haloizyt dysperguje się w rozpuszczalniku organicznym w proporcji masowej 1:3. Do tak przygotowanej zawiesiny wprowadza się silny kwas mineralny w proporcji masowej do rozpuszczalnika organicznego od 0,01:1 do 0,03:1. Po 15–30 minutach mieszania do zawiesiny wprowadza się związek modyfikujący – sól z grupy imidazolin, wytworzoną na bazie alifatycznych i/lub aromatycznych dikarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla lub alifatycznych monokarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości od 10 do 18 atomów węgla zawierających od 1 do 3 wiązań nienasyconych i alifatycznych lub aromatycznych dikarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla. Proces modyfikacji prowadzi się w temperaturze 70–85°C przez 2–4 godziny w obecności środka suszącego, wprowadzonego w proporcji masowej do haloizytu od 0,1:1 do 0,4:1. Po zakończeniu procesu środek suszący oraz rozpuszczalnik usuwa się, a osad modyfikowanego haloizytu suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 100°C przez 1–2 godzin i ewentualnie mieli się do postaci proszku przy użyciu młynka laboratoryjnego.

Strukturę chemiczną, stabilność termiczną oraz morfologię niemodyfikowanego i modyfikowanego haloizytu bada się przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (FTIR), termogravimetrii (TG) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Trwałość związania modyfikatora z haloizytem analizuje się metodą FTIR na podstawie zmian wartości absorbancji (intensywności) pasm, charakterystycznych dla związku modyfikującego, jakie następują po próbach ekstrakcji modyfikowanego haloizytu gorącym etanolem.

Przykład 1

Do reaktora szklanego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g haloizytu, zdyspergowanego w 60 ml izopropanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., (dawniej POCH S.A.) z dodatkiem 1,2 ml kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 98 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., oraz 4 g soli imidazoliny o wzorze $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}_2^+\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_8\text{COOH Cl}^-$.

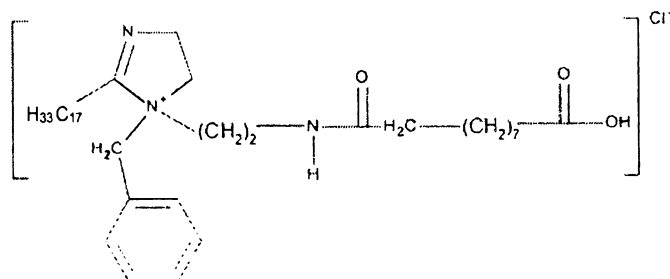


Zawartość reaktora miesza się przez cztery godziny w temperaturze 83°C w obecności 3 g żelu krzemionkowego produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się i mieli. Na widmie FTIR modyfikowanego haloizytu stwierdza się obecność pasm, pochodzących od grup haloizytu: Si-O (1036 cm^{-1}), Al-O-Si (537 cm^{-1}) oraz OH (3697, 3625 cm^{-1}). Ponadto, po modyfikacji obserwuje się zmniejszenie intensywności pasm, pochodzących od grup O-H i Si-O haloizytu w stosunku do intensywności tych pasm obserwowanych dla niemodyfikowanego odpowiednika, świadczące o tworzeniu się wiązań chemicznych pomiędzy haloizytem a związkiem modyfikującym. Na widmie modyfikowanego haloizytu obserwuje się także pasma, charakterystyczne dla zastosowanego związku modyfikującego, pochodzące głównie od wiązań grup C=O, C=C (1654, 1546 cm^{-1}) oraz CH₂ w alifatycznych łańcuchach alkilowych (2926, 2854 cm^{-1} oraz 1463, 750 cm^{-1}). Ponadto obserwuje się pasma przy licznie falowej 1723 cm^{-1} oraz 1150 cm^{-1} , które pochodzą od wiązań C=O oraz C-O w estrach. Analiza widm FTIR modyfikowanego haloizytu po ekstrakcji gorącym etanolem nie wykazuje zmniejszenia intensywności pasm, pochodzących od charakterystycznych grup związku modyfikującego oraz grup C=O i C-O w wiązaniu estrowym.

Analiza termiczna potwierdza obecność związku modyfikującego w modyfikowanych haloizytach. Ubytek masy związany z rozkładem związku modyfikującego obserwuje się w zakresie temperatur 250–500°C i wynosi on około 20% wagowych. Dodatkowo, ubytek masy do temperatury około 200°C w modyfikowanym haloizycie jest mniejszy niż w haloizycie nie modyfikowanym, co dodatkowo sugeruje powstanie trwałych wiązań chemicznych pomiędzy związkiem modyfikującym a haloizytem. Obserwacja zdjęć TEM pozwala stwierdzić, że proces modyfikacji przyczynia się do wzrostu stopnia rozproszenia rurek haloizytowych, widoczne są tylko pojedyncze aglomeraty (skupiska) rurek haloizytowych, co jest bardzo korzystne z punktu widzenia jego zastosowania w roli napełniacza polimerów.

Przykład 2

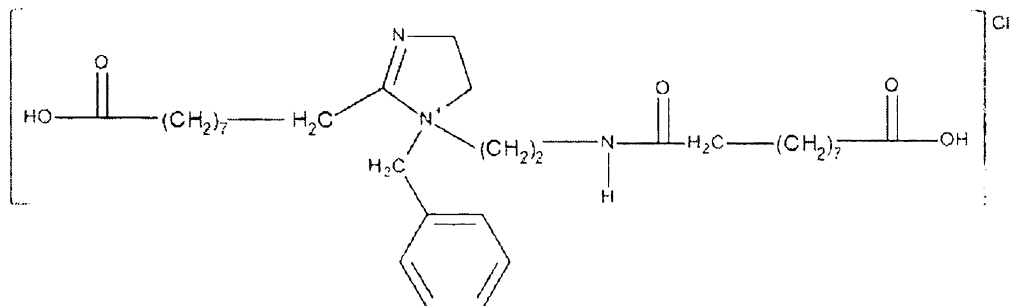
Do reaktora szklanego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g haloizytu, zdyspergowanego w 60 ml izopropanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., z dodatkiem 1,2 ml kwasu solnego o stężeniu 35 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., oraz 4 g soli imidazoliny o wzorze $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}_2^+\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_8\text{COOH Cl}^-$.



Zawartość reaktora miesza się przez dwie godziny w temperaturze 83°C w obecności 3 g żelu krzemionkowego produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez 2 godziny i mieli. Uzyskuje się wyniki analogiczne jak w przykładzie 1, przy czym intensywność pasm, pochodzących od drgań grup C=O i C-O wiązania estrowego jest mniejsza, ze względu na obecność w strukturze soli imidazoliny tylko jednej aktywnej grupy karboksylowej.

Przykład 3

Do reaktora szklanego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g haloizytu, zdyspergowanego w 60 ml etanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., z dodatkiem 1,8 ml kwasu siarkowego o stężeniu 98 cg/g (VI) produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., oraz 6 g soli imidazoliny o wzorze $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{HN}_2^+\text{C}_3\text{H}_4(\text{CH}_2)_8\text{COOH Cl}^-$.

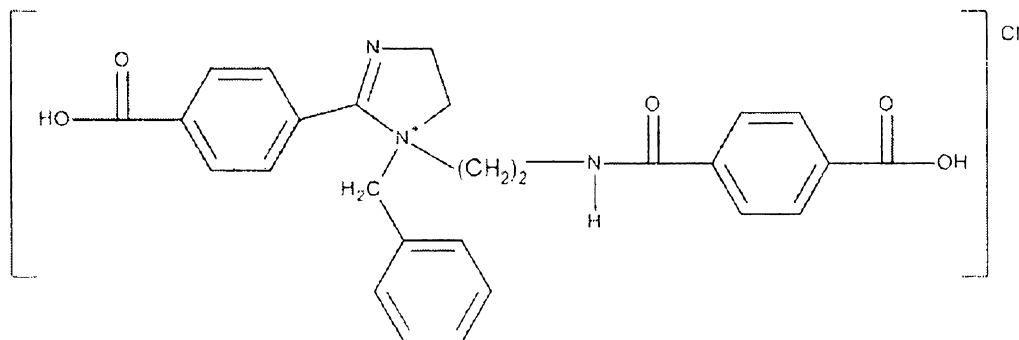


Zawartość reaktora miesza się przez dwie godziny w temperaturze 78°C, przy czym po upływie dwóch godzin wprowadza się 3 g bezwodnego siarczanu magnezu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez 1 godzinę i mieli.

W porównaniu do wyników uzyskanych w przykładzie 1, na widmie FTIR obserwuje się zwiększenie intensywności pasm, pochodzących od grup zastosowanego związku modyfikującego oraz wiązania estrowego. Na termogramie TG widoczny jest około 1,5-krotny większy ubytek masy związku modyfikującego w zakresie temperatur 250–500°C.

Przykład 4

Do reaktora szklanego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g haloizytu, zdyspergowanego w 60 ml etanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., z dodatkiem 1,2 ml kwasu solnego o stężeniu 35 cg/g (VI) produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., oraz 4 g soli imidazoliny o wzorze $\text{HOCC}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}_2^+\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH Cl}^-$.



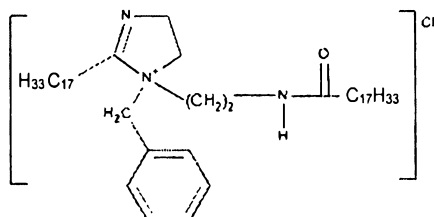
Zawartość reaktora miesza się przez cztery godziny w temperaturze 70°C w obecności 3 g bezwodnego siarczanu magnezu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez 1 godzinę i mieli.

Uzyskuje się wyniki podobne jak w przykładzie 1. Dodatkowo, ze względu na obecność pierścieni aromatycznych w strukturze soli imidazoliny na widmie FTIR obserwuje się niewielkie przesunięcie pasm, pochodzących od wiązań C-H związku modyfikującego w kierunku wyższych wartości liczb falowych.

Przykład 5 – porównawczy

Do reaktora szklanego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g haloizytu, zdyspergowanego w 60 ml izopropanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland

S.A., z dodatkiem 1,2 ml kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 98 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., oraz 4 g soli imidazoliny o wzorze $C_{17}H_{33}CONH(CH_2)_2N_2^+C_3H_4CH_2C_6H_5C_{17}H_{33}Cl^-$.

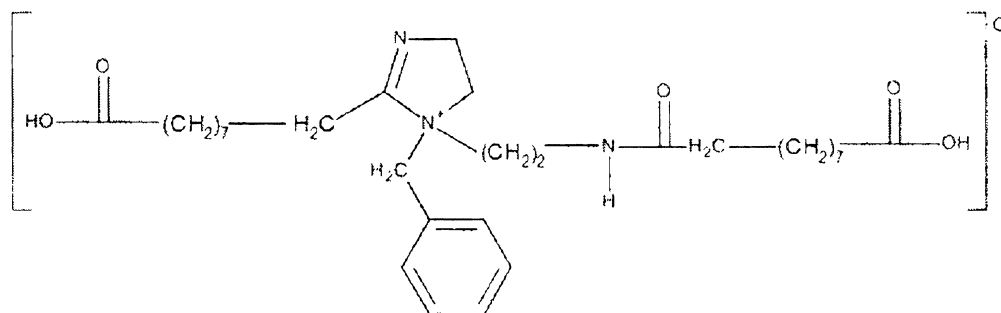


Zawartość reaktora miesza się przez dwie godziny w temperaturze 83°C w obecności 3 g żelu krzemionkowego produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez 2 godziny i mieli.

W strukturze związku modyfikującego brak jest aktywnej grupy karboksylowej, zdolnej do wytworzenia trwałego wiązania z haloizytem, w związku z tym wiązania pomiędzy haloizytem a związkiem modyfikującym mają jedynie charakter oddziaływań fizycznych. Na widmach FTIR modyfikowanego haloizytu obserwuje się pasma, pochodzące od haloizytu i związku modyfikującego (3697, 3626, 2925, 2952, 1653, 1547, 1038, 911 i 683, 537 cm^{-1}), brak jest natomiast pasm, świadczących o obecności wiązania estrowego. Nie obserwuje się także zmniejszenia intensywności pasm, pochodzących od grup OH i Si-O haloizytu, sugerujące wytworzenie trwałych wiązań chemicznych pomiędzy haloizytem a związkiem modyfikującym. Po próbach ekstrakcji związku modyfikującego na widmach FTIR obserwuje się wyraźne zmniejszenie intensywności pasm pochodzących od grup N-H, C=O oraz C-H związku modyfikującego.

Przykład 6 – porównawczy

Do reaktora szklanego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g haloizytu, zdyspergowanego w 60 ml etanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., oraz 4 g soli imidazoliny o wzorze $HOOC(CH_2)_8CONH(CH_2)_2N_2^+C_3H_4CH_2C_6H_5(CH_2)_8COOH Cl^-$.

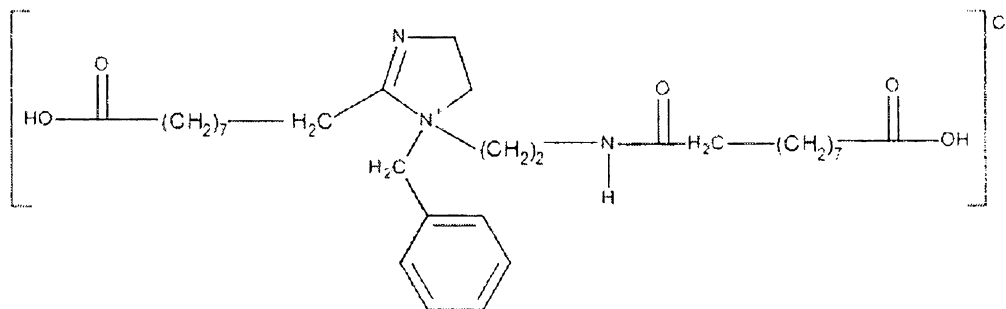


Zawartość reaktora miesza się przez cztery godziny w temperaturze 83°C w obecności 3 g żelu krzemionkowego produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez 1 godzinę i mieli.

Brak silnego kwasu mineralnego, który katalizuje reakcję estryfikacji powoduje, że na widmie FTIR intensywność pasm, pochodzących od grup C=O i C-O wiązania estrowego jest niewielka, a po ekstrakcji gorącym etanolem pasma te stają się niemal niewidoczne. Obserwuje się znikome zmniejszenie intensywności pasm, pochodzących od grup OH i Si-O haloizytu. Na widmach FTIR modyfikowanego haloizytu obserwuje się pasma, pochodzące od haloizytu i związku modyfikującego (3697, 3626, 2925, 2952, 1653, 1547, 1038, 911 i 683, 537 cm^{-1}).

Przykład 7 – porównawczy

Do reaktora szklanego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g haloizytu, zdyspergowanego w 60 ml izopropanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., z dodatkiem 1,2 ml kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 98 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., oraz 4 g soli imidazoliny o wzorze $HOOC(CH_2)_8CONH(CH_2)_2N_2^+C_3H_4CH_2C_6H_5(CH_2)_8COOH Cl^-$.

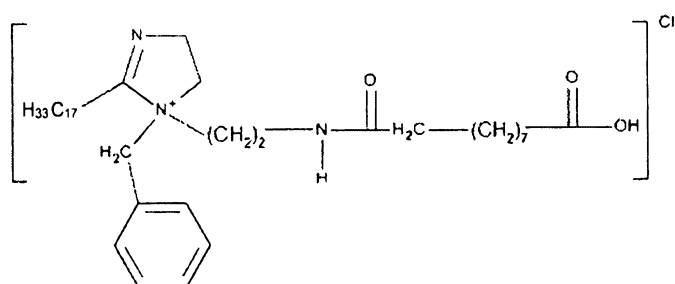


Zawartość reaktora miesza się przez cztery godziny w temperaturze 83°C, usuwa się rozpuszczalnik, a osad suszy się przez 1 godzinę i mieli.

Brak środka suszącego, którego zadaniem jest usuwanie nadmiaru wody, będącej produktem ubocznym reakcji estyfikacji, wpływa na obniżenie wydajności reakcji, jednak w mniejszym stopniu względem braku katalizatora. W związku z tym, na widmie FTIR intensywność pasm, pochodzących od grup C=O i C-O wiązania estrowego jest nieco większa niż w przykładzie 6, a zmniejszenie intensywności pasm, pochodzących od grup OH haloizytu jest również bardziej zauważalne.

Przykład 8 – porównawczy

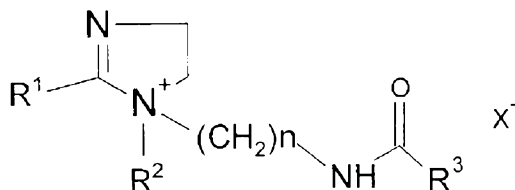
Do reaktora szklanego, zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g haloizytu, zdyspergowanego w 60 ml izopropanolu (produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., dawniej POCH S.A.) z dodatkiem 1,8 ml kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 98 cg/g (produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., dawniej POCH S.A.) oraz 10 g soli imidazoliny o wzorze $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}_2^+\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Cl}^-$.



Zawartość reaktora miesza się przez dwie godziny w temperaturze 83°C w obecności 3 g bezwodnego siarczanu magnezu (produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., dawniej POCH S.A.), usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez 1 godzinę i mieli. Zastosowanie zbyt dużej ilości związku modyfikującego powoduje, że uzyskuje się produkt w postaci pasty, która nie może być zastosowana jako skuteczny napełniacz w kompozytach polimerowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania modyfikowanego haloizytu, **znamienny tym**, haloizyt dysperguje się w rozpuszczalniku organicznym w proporcji masowej od 1:2 do 1:6, a do tak przygotowanej zawiesiny wprowadza się silny kwas mineralny w proporcji masowej do rozpuszczalnika organicznego od 0,01:1 do 0,05:1, a następnie związek modyfikujący o wzorze ogólnym



gdzie:

R^1 = łańcuch alkilowy o długości od 10 do 18 atomów węgla zawierających od 1 do 3 wiązań nienasyconych lub łańcuch alkilowy o długości od 6 do 10 atomów węgla zakończony grupą karboksylową lub pierścień benzenu podstawiony grupą karboksylową w pozycji para,

R^2 = grupa benzylova lub wodór,

R^3 = łańcuch alkilowy o długości od 6 do 10 atomów węgla zakończony grupą karboksylową lub pierścień benzenu podstawiony grupą karboksylową w pozycji para,

X = jon chlorkowy,

n = 1-6,

wytworzony na bazie naturalnych kwasów tłuszczowych, w proporcji masowej do haloizytu od 0,2:1 do 0,5:1, proces modyfikacji prowadzi się w temperaturze 50–90°C przez 2–8 godzin, następnie wprowadza się środek suszący w proporcji masowej do haloizytu od 0,1:1 do 0,4:1, po czym rozpuszczalnik i środek suszący usuwa się, a osad modyfikowanego haloizytu suszy się i ewentualnie mieli się do postaci proszku.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces modyfikacji prowadzi się w temperaturze 70–85°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się proporcje masowe haloizytu do związku modyfikującego od 1:0,1 do 1:0,3.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w roli rozpuszczalnika organicznego stosuje się izopropanol.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w roli silnego kwasu mineralnego stosuje się kwas siarkowy (VI) H_2SO_4 o stężeniu 98 cg/g.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proporcje masowe kwasu siarkowego (VI) do rozpuszczalnika organicznego wynoszą od 0,01:1 do 0,03:1.