



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013109240/05, 03.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.08.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
04.08.2010 EP 10382216.9

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2014 Бюл. № 25

(45) Опубликовано: 20.02.2016 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6191333 B1, 20.02.2001. EP 1787918
A1, 23.05.2007. WO 2009131249 A1, 29.10.2009.
RU 2391366 C2, 10.06.2010. RU 2008137144 A1,
27.03.2010. RU 2373233 C2, 20.11.2009.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 04.03.2013(86) Заявка РСТ:
EP 2011/063406 (03.08.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/017026 (09.02.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

АУСЕХО РОМЕРО Сусана (ES),
ХОРДА БЕНЕЙТО Мария (ES),
АЛОНСО СОРЬЯНО Хосе Мария (ES),
ГАЛЛУР БЛАНКА Мириам (ES),
БЕРМУДЕС САЛЬДАНЬЯ Хосе Мария
(ES),
ОРТАЛЬ РАМОС Мерседес (ES)

(73) Патентообладатель(и):

ИНСТИТУТО ТЕКНОЛОХИКО ДЕЛЬ
ЭМБАЛАХЕ, ТРАНСПОРТЕ И
ЛОХИСТИКА ИТЕНЕ (ES)

(54) МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФИЛЛОСИЛИКАТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции модифицированного филлосиликата для армирования полимеров, содержащей смесь модифицирующих агентов, к способу ее получения и ее применениям. Композиция содержит модифицирующий агент, который включает ионы гексадецилтриметиламмония, интеркалированные между слоями филлосиликата, и дополнительный модифицирующий агент, выбранный из группы, состоящей из ионов ацетилхолина и холина. При

этом ацетилхолин или холин присутствует в концентрации, составляющей 0,10-1,00 от значения катионообменной емкости (КОЕ) филлосиликата мэкв./100 г, а ионы гексадецилтриметиламмония присутствуют в концентрации, составляющей 0,4-9,9 от значения катионообменной емкости филлосиликата мэкв./100 г. Предложенные композиции обладают улучшенными термическими свойствами. 3 н. и 19 з.п. ф-лы, 4 ил., 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08K 3/34 (2006.01)*C08L* 101/00 (2006.01)*C09C* 1/28 (2006.01)*C09C* 3/04 (2006.01)*C09C* 3/08 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013109240/05, 03.08.2011**(24) Effective date for property rights:
03.08.2011

Priority:

(30) Convention priority:
04.08.2010 EP 10382216.9(43) Application published: **10.09.2014** Bull. № **25**(45) Date of publication: **20.02.2016** Bull. № **5**(85) Commencement of national phase: **04.03.2013**(86) PCT application:
EP 2011/063406 (03.08.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/017026 (09.02.2012)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**AUSEKHO ROMERO Susana (ES),
KhORDA BENEJTO Marija (ES),
ALONSO SORJaNO Khose Marija (ES),
GALLUR BLANKA Miriam (ES),
BERMUDES SAL'DAN'Ja Khose Marija (ES),
ORTAL' RAMOS Mercedes (ES)**

(73) Proprietor(s):

**INSTITUTO TEKNOLOKHIKO DEL'
EhMBALAKhe, TRANSPORTE I
LOKhistika ITENE (ES)**(54) **MODIFIED PHYLLOSILICATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to composition of modified phyllosilicate for reinforcement of polymers, which contains mixture of modifying agents, to method of thereof obtaining and thereof applications. Composition contains modifying agent, which includes hexadecyltrimethylammonium ions, intercalated between phyllosilicate layers, and additional modifying agent, selected from the group, consisting of acetylcholine and choline ions. Acetylcholine or choline

is present in concentration, constituting 0.10-1.00 of value of phyllosilicate cation-exchange capacity (CEC) meq/100 g, with hexadecyltrimethylammonium ions being present in concentration, constituting 0.4-9.9 of phyllosilicate cation-exchange capacity value meq/100 g.

EFFECT: claimed compositions possess improved thermal properties.

22 cl, 4 dwg, 3 tbl

Настоящее изобретение относится к композиции модифицированного филлосиликата, содержащей смесь модифицирующих агентов, к способу ее получения и ее применениям.

Уровень техники

В данной области техники хорошо известно получение модифицированных филлосиликатов. Так, в подходящих условиях органическое соединение, содержащее катион, может взаимодействовать путем ионного обмена с филлосиликатом, содержащим слоистую кристаллическую решетку из отрицательно заряженных ионов и способные обмениваться катионы, с образованием модифицированного филлосиликата.

Модифицированные материалы применяются в различных областях при относительно высокой температуре, например, для получения упаковки для пищевых продуктов. Такие материалы могут быть нестабильны при высокой температуре.

Воздействие смеси модифицирующих агентов приводит к термической стабильности модифицированного филлосиликата.

В этой связи в патентной заявке EP 1787918 описана биологически разлагаемая полиэфирная смола, армированная модифицированным филлосиликатом. Филлосиликат замещен ионами аммония, пиридиния, имидазолия или фосфония. Примеры ионов аммония включают в себя, среди других ионов, ионы тетраэтиламмония, октадецилтриметиламмония и диметилдиоктадециламмония. В модифицированном филлосиликате, описанном в упомянутой патентной заявке, присутствует один тип модифицирующего агента.

Таким образом, из того, что известно в данной области, следует, что разработка модифицированных филлосиликатов, содержащих смесь модифицирующих агентов, с улучшенными термическими свойствами до сих пор представляет большой интерес.

Сущность изобретения

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что композиции модифицированных филлосиликатов, содержащие катионы гексадецилтриметиламмония и ацетилхолина или холина, более стабильны при высоких температурах, чем композиции филлосиликатов, содержащие только катионы гексадецилтриметиламмония.

Таким образом, такую композицию модифицированного филлосиликата можно получать при более высоких температурах, поскольку не происходит деградации композиций филлосиликатов, что дает преимущества в виде более высоких выходов.

Следовательно, один из аспектов настоящего изобретения относится к композиции модифицированного филлосиликата, содержащей модифицирующий агент, который представляет собой катионы гексадецилтриметиламмония, интеркалированные между слоями филлосиликата, и дополнительный модифицирующий агент, выбранный из группы, состоящей из ацетилхолина и холина.

Силикат, применяемый в изобретении, относится к семейству филлосиликатов, предпочтительно смектитовой группы. Такие соединения характеризуются своей способностью к набуханию и высокими катионообменными емкостями.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к способу получения модифицированного филлосиликата согласно вышеприведенному определению, то есть филлосиликата, содержащего модифицирующий агент, который представляет собой катионы гексадецилтриметиламмония, интеркалированные между слоями филлосиликата, и необязательно дополнительный модифицирующий агент, который представляет собой ацетилхолин или холин; при этом способ включает в себя: (a) диспергирование филлосиликата в воде и C₁-C₁₀-спирте; (b) применение ультразвукового облучения; (c) необязательно добавление соли холина или соли ацетилхолина; (d)

добавление соли гексадецилтриметиламмония; (е) выдерживание смеси со стадии (d) при температуре в диапазоне от 20°C до 120°C; (f) выделение соединения, полученного на стадии (d); в котором стадии а), b), c) и d) можно осуществлять в любом порядке.

Включение композиции модифицированного филлосиликата согласно изобретению в полимер приводит к полимерному нанокомпозиту, обладающему улучшенной термической стойкостью.

Следовательно, еще один аспект настоящего изобретения относится к применению модифицированного филлосиликата согласно изобретению в качестве армирующего агента для полимеров.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показаны результаты термогравиметрического анализа вплоть до 700°C, проведенного на модифицированных филлосиликатах.

На фиг. 2 показан модуль Юнга (ГПа, белый столбик) и удлинение до разрыва (мм, черный столбик) различных образцов.

На фиг. 3 показан модуль Юнга (ГПа, белый столбик) и удлинение до разрыва (мм, черный столбик) различных образцов.

На фиг. 4 показан график зависимости теплового потока от температуры различных образцов.

Подробное описание изобретения

Как упомянуто выше, один из аспектов настоящего изобретения относится к композициям модифицированных филлосиликатов, содержащим катионы гексадецилтриметиламмония и ацетилхолина или холина.

Применяемый здесь термин "филлосиликаты" относится к слоистым силикатам, в которых SiO_4 -тетраэдры соединяются в двухмерные слои и сочетаются со слоями из

AlO_6 или MgO -октаэдров в отношении 2:1 или 1:1. Отрицательно заряженные слои притягивают положительные катионы (например, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), которые могут удерживать слои вместе. Неограничивающими примерами филлосиликата, который можно применять в рамках объема настоящего изобретения, являются натриевый монтмориллонит, магниевый монтмориллонит, кальциевый монтмориллонит. В предпочтительном варианте осуществления изобретения филлосиликат представляет собой натриевый монтмориллонит.

Применяемый здесь термин "модифицированные филлосиликаты" относится к филлосиликатам, в которых положительные катионы (например, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) с помощью реакций ионного обмена замещены катионами алкиламмония в качестве модифицирующих агентов. В частности, модифицированный филлосиликат согласно настоящему изобретению в качестве модифицирующих агентов содержит катионы гексадецилтриметиламмония и необязательно катионы ацетилхолина или холина.

Такие модификаторы добавляют в избытке относительно катионообменной емкости (КОЕ) филлосиликата, и было установлено, что оптимальным является значение, равное значению КОЕ, умноженному на 0,5-10. Модификация филлосиликата одновременно смесью модификаторов вызывает более активное замещение катионами гексадецилтриметиламмония по сравнению с катионами холина или ацетилхолина. По этой причине при получении такого модифицированного филлосиликата с применением смеси модификаторов сначала проводят ионный обмен с холином или ацетилхолином в низкой концентрации (0,1-1 КОЕ), и сразу после этого осуществляют ионный обмен с гексадецилтриметиламмонием (0,4-9,9 КОЕ). Следовательно, в более предпочтительном варианте осуществления изобретения в нанокомпозите, содержащем смесь

модификаторов, количество ацетилхолина или холина равно 0,20-0,75 от значения КОЕ филлосиликата мэкв./100 г, и количество катиона гексадецилтриметиламмония равно 5,25-5,80 от значения КОЕ филлосиликата мэкв./100 г. Следовательно, в еще одном более предпочтительном варианте осуществления изобретения в нанокompозите, содержащем смесь модификаторов, количество ацетилхолина или холина равно 0,25-0,50 от значения КОЕ филлосиликата мэкв./100 г, и количество катиона гексадецилтриметиламмония равно 5,55-5,75 от значения КОЕ филлосиликата мэкв./100 г.

Как упомянуто выше, модифицированный филлосиликат согласно настоящему изобретению, который представляет собой филлосиликат, содержащий модифицирующий агент, который представляет собой катионы гексадецилтриметиламмония, интеркалированные между слоями филлосиликата, и необязательно дополнительный модифицирующий агент, который представляет собой ацетилхолин или холин, можно получать согласно способу, включающему в себя: (а) диспергирование филлосиликата в воде и C_1-C_{10} -спирте; (b) применение ультразвукового облучения; (с) необязательно добавление соли холина или соли ацетилхолина; (d) добавление соли гексадецилтриметиламмония; (е) выдерживание смеси со стадии (d) при температуре в диапазоне от 20°C до 120°C; (f) выделение соединения, полученного на стадии (d); в котором стадии а), b), с) и d) можно осуществлять в любом порядке.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения филлосиликат диспергируют в воде и этаноле.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения добавляемая соль холина представляет собой галогенид холина. В более предпочтительном варианте осуществления изобретения добавляемая соль холина представляет собой хлорид холина.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения добавляемая соль ацетилхолина представляет собой галогенид ацетилхолина. В более предпочтительном варианте осуществления изобретения добавляемая соль ацетилхолина представляет собой хлорид ацетилхолина.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения добавляемая соль гексадецилтриметиламмония представляет собой галогенид гексадецилтриметиламмония. В более предпочтительном варианте осуществления изобретения добавляемая соль гексадецилтриметиламмония представляет собой бромид гексадецилтриметиламмония.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения необязательно добавление соли холина или соли ацетилхолина и добавление соли гексадецилтриметиламмония осуществляют медленно.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения смесь со стадии (d) выдерживают при температуре в диапазоне от 20°C до 90°C. В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения смесь со стадии (d) выдерживают при температуре в диапазоне от 50°C до 90°C. В более предпочтительном варианте осуществления изобретения смесь со стадии (d) выдерживают при температуре в диапазоне от 65°C до 75°C.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения стадия выделения (f) включает в себя очистку полученного модифицированного филлосиликата. В более предпочтительном варианте осуществления изобретения филлосиликат очищают раствором смеси вода:этанол, в частности раствор добавляют к модифицированному филлосиликату и выдерживают смесь при перемешивании и температуре в диапазоне от 50°C до 90°C. Продукт фильтруют и измеряют удельную электрическую проводимость

остаточных жидкостей. Такой процесс повторяют до тех пор, пока остаточные жидкости не будут иметь удельную электрическую проводимость ниже 5-30 мкСм/см.

В более предпочтительном варианте осуществления изобретения стадия выделения включает в себя стадию сушки филлосиликата после очистки. Стадию сушки осуществляют при температуре в диапазоне от 70°C до 90°C. Сушку можно осуществлять в традиционной печи путем лиофилизации или распыления. Обычно процесс сушки продолжается, по меньшей мере, 12 часов. После стадии сушки филлосиликат можно подвергать измельчению и просеиванию. Обычно филлосиликат просеивают до получения размера частиц меньше 25 микрон.

Как упомянуто выше, модифицированный филлосиликат согласно изобретению можно применять для армирования полимеров. Предпочтительно - для армирования полимеров, применяемых для упаковки пищевых продуктов. Предпочтительно - для армирования полиэтиленов (PE), полипропиленов (PP), поли(этиленвинилацетатов) (EVA), полистиролов (PS), поливинилхлоридов (PVC), иономеров (I), полиэтилентерефталатов (PET), поливинилацетатов (PVAc), поликарбонатов (PC), полиамидов (PA), поливиниловых спиртов (PVOH), поливинилиденхлоридов (PVDC). Более предпочтительно - PP, PE или PET.

Включение модифицированного филлосиликата согласно изобретению в биологически разлагаемый полимер, в частности в полимер на основе полимолочной кислоты (PLA), приводит к полимерному нанокompозиту, обладающему не только улучшенными механическими свойствами, но также и улучшенными изолирующими свойствами и термической стойкостью. То обстоятельство, что полимерный нанокompозит обладает превосходными изолирующими свойствами, с одной стороны, является полезным для его применения при хранении водосодержащих напитков (например, воды, сока, молока), поскольку потеря водяного пара через стенки бутылок сводится к минимуму. С другой стороны, оно также является полезным для его применения при хранении пищевых продуктов. Контейнеры для пищевых продуктов должны иметь хорошие изолирующие свойства против диффузии кислорода в контейнер, чтобы избежать причинения ущерба пищевым продуктам, вызванного присутствием кислорода в контейнере. Кроме того, полимерный нанокompозит согласно настоящему изобретению обладает превосходной механической прочностью и меньшей жесткостью, что является положительным качеством для упаковки долговременного хранения, предотвращающим деформацию и растрескивание полимерного нанокompозита.

Следовательно, полимерный нанокompозит, содержащий полимер на основе полимолочной кислоты и композицию модифицированного филлосиликата, содержащую модифицирующий агент, который представляет собой катионы гексадецилтриметиламмония, интеркалированные между слоями филлосиликата, и дополнительный модифицирующий агент, выбранный из группы, состоящей из ацетилхолина и холина, также являются частью изобретения.

На всем протяжении описания и формулы изобретения слово "содержит" и вариации этого слова не имеют целью исключить другие технические признаки, добавки, компоненты или стадии. Дополнительные цели, преимущества и признаки изобретения станут очевидны специалистам в данной области после изучения описания, или могут быть изучены при практическом осуществлении изобретения. Следующие примеры и чертежи приводятся для иллюстрации, и их не следует рассматривать, как ограничивающие настоящее изобретение. Обозначения, проставленные на чертежах и помещенные в круглых скобках в пункте формулы изобретения, используются исключительно с целью повышения доступности для понимания такого пункта формулы

изобретения, и не должны интерпретироваться как ограничивающие объем пункта формулы изобретения. Кроме того, настоящее изобретение охватывает все возможные комбинации описанных здесь конкретных и предпочтительных вариантов осуществления изобретения.

ПРИМЕРЫ

Пример 1: Получение монтмориллонита, модифицированного катионами гексадецилтриметиламмония и ацетилхолином или холином

Пример 1a: монтмориллонит с 5,5 КОЕ по HDТА и 0,5 КОЕ по АСО

Очищенный натриевый монтмориллонит (Closiste® Na⁺) с влагосодержанием от 4 до 9% приобретали у компании Southern Clay Products. КОЕ натриевого монтмориллонита составляла 92,6 мэкв./100 г.

Соли четвертичного аммония поставляла компания Acros Organics. Хлорид холина (СО), хлорид ацетилхолина (АСО) и бромид гексадецилтриметиламмония (HDТА) с 99%-ной степенью чистоты и бромид триметилотдадециламмония с 98%-ной степенью чистоты приобретали у компании Fluka.

Для получения модифицированного филлосиликата, модифицированного катионами ацетилхолина и гексадецилтриметиламмония, 20 граммов очищенного натриевого монтмориллонита диспергировали в воде при 70°C и энергичном перемешивании. Затем добавляли 200 мл этанола. Потом смесь подвергали ультразвуковой обработке.

Затем растворяли 1,48 граммов хлорида ацетилхолина в 250 мл этанола при 70°C. После чего медленно добавляли суспензию филлосиликата. Растворяли 37,12 граммов модификатора бромида гексадецилтриметиламмония в 250 мл этанола и, как только упомянутая выше стадия завершалась, добавляли предварительно полученный раствор. После чего раствор выдерживали в течение, по меньшей мере, 12 часов (при 70°C) при непрерывном перемешивании. Реакцию катионного обмена между гидратированными катионами (внутри слоев монтмориллонита) и ионами алкиламмония осуществляли в полученном водно-спиртовом растворе.

Следующая стадия состоит из очистки полученного модифицированного филлосиликата. С этой целью получали 1 л раствора смеси вода:этанол, взятых в отношении 50:50 по объему. После фильтрования смеси в вакууме к модифицированному филлосиликату добавляли свежий раствор, и смесь выдерживали при перемешивании и температуре 70°C, по меньшей мере, 2 часа. Процедуру повторяли до тех пор, пока удельная электрическая проводимость профильтрованного раствора не становилась ниже 5 мкСм/см.

Следующая стадия включает в себя сушку филлосиликата при 70°C в течение, по меньшей мере, 12 часов. Наконец, филлосиликат подвергали измельчению и просеиванию до размера частиц меньше 25 микрон. Полученный модифицированный филлосиликат представляет собой Клоизит (Cloisite, CLO) с 5,5 КОЕ по HDТА и 0,5 КОЕ по АСО.

Пример 1b: монтмориллонит с 5,75 КОЕ по HDТА и 0,25 КОЕ по АСО

Клоизит (CLO) с 5,75 КОЕ по HDТА и 0,25 КОЕ по АСО получали согласно способу по примеру 1b, но с применением галогенида АСО, растворенного в 250 мл этанола. Масса АСО составляла 0,84 г, и масса HDТА составляла 38,81 г.

Пример 1c: монтмориллонит с 5,75 КОЕ по HDТА и 0,25 КОЕ по СО

Клоизит (CLO) с 5,75 КОЕ по HDТА и 0,25 КОЕ по СО получали согласно способу по примеру 1b, но с применением 0,65 г галогенида СО, растворенного в 250 мл этанола.

Пример 2. Получение монтмориллонита, модифицированного катионами гексадецилтриметиламмония

Для получения монтмориллонита, модифицированного катионами

гексадецилтриметиламмония, осуществляли способ по примеру 1, но исходя из 40,50 граммов бромид гексадецилтриметиламмония, который был растворен в 500 мл этанола. Полученный модифицированный филлосиликат представляет собой CLO с 6 КОЕ по HDТА.

5 Пример для сравнения 1: Получение монтмориллонита, модифицированного катионами триметилдоктадециламмония (ODТА)

Для получения монтмориллонита, модифицированного катионами триметилдоктадециламмония (ODТА), осуществляли способ по примеру 2, но исходя из 43,62 граммов бромид триметилдоктадециламмония (ODТА). Полученный
10 модифицированный филлосиликат представлял собой CLO с 6 КОЕ по ODТА.

Пример для сравнения 2: Получение монтмориллонита, модифицированного АСО

Для получения монтмориллонита, модифицированного катионами (АСО), осуществляли способ по примеру 2, но исходя из 10,09 граммов хлорида (АСО). Полученный модифицированный филлосиликат представлял собой CLO с 3 КОЕ по
15 АСО.

Пример для сравнения 3: Получение монтмориллонита, модифицированного СО

Для получения монтмориллонита, модифицированного катионами (СО), осуществляли способ по примеру 2, но исходя из 7,76 граммов хлорида (СО). Полученный модифицированный филлосиликат представлял собой CLO с 3 КОЕ по СО.

20 Пример 3: Термическая характеристика филлосиликатов, содержащих смесь модификаторов

Присутствие модификаторов в филлосиликатах, полученных по примерам 1а, 1b и 2 подтверждали путем исследования термической характеристики методом ТГА (см. фиг. 1) и сравнивали стабильность полученных филлосиликатов с филлосиликатами,
25 полученными по примерам для сравнения 1, 2 и 3.

Для филлосиликатов, полученных с применением смеси модификаторов, наблюдали различные изменения массы, которые связаны с вкладом обоих модификаторов. С целью сравнения на данной фигуре представлены филлосиликаты, модифицированные только одним модификатором (катионы гексадецилтриметиламмония, ацетилхолин
30 или холин). Наблюдали, что модифицированный филлосиликат, представляющий собой монтмориллонит с катионами октадецилтриметиламмония, был менее термически стабилен с большим отклонением от других модифицированных филлосиликатов.

Поскольку большая часть состава смеси, применяемой для филлосиликатов, модифицированных смесью модификаторов (катионы гексадецилтриметиламмония и ацетилхолина), представляла собой бромид гексадецилтриметиламмония, можно было предположить, что такие филлосиликаты должны вести себя подобно филлосиликатам, модифицированным бромидом гексадецилтриметиламмония. Однако получили неожиданный эффект, и филлосиликат, модифицированный смесью модификаторов, в результате был более термически стабильным в диапазоне температур от 285°C до
40 388°C.

Пример 4: Получение нанокомпозитов на основе PLA-филлосиликатов

Пример 4а: PLA 4042-филлосиликат (монтмориллонит с 5,5 КОЕ по HDТА и 0,5 КОЕ по АСО)

Образцы нанокомпозитов на основе PLA получали с модифицированным
45 филлосиликатом, полученным в примере 1а, и PLA 4042.

С этой целью применяли микрокомпаундер DSM Xplore (15 см³). Гранулы PLA (высушенные в течение ночи при 60°C) смешивали с 4 масс.% модифицированного филлосиликата в упомянутом двухшнековом микрокомпаундере со шнеками,

вращающимися в одном направлении. Температура обработки составляла 200°C. Скорость вращения шнеков поддерживали на уровне 100 об/мин, и время пребывания в микрокомпаундере устанавливали на 10 минут. После экструдирования расплавленные материалы переносили через предварительно нагретый цилиндр (200°C) в литьевую

мини-машину для литья под давлением (4 см³) (DSM Xplore) для получения гантелеобразных опытных образцов (стандарт ISO 527; тип датчика 5A-B).

Пример 4b: PLA4042-филлосиликат (монтмориллонит с 5,75 КОЕ по HDТА и 0,25 КОЕ по АСО)

Осуществляли способ по примеру 4а, но с модифицированным филлосиликатом, полученным в примере 1b.

Пример 4с: PLA4042-филлосиликат (монтмориллонит с 5,75 КОЕ по HDТА и 0,25 КОЕ по СО)

Осуществляли способ по примеру 4а, но с модифицированным филлосиликатом, полученным в примере 1с.

Пример 4d: PLA 4042-филлосиликат (монтмориллонит с HDТА)

Осуществляли способ по примеру 4а, но с модифицированным филлосиликатом, полученным в примере 2.

Пример 4е: PLA 2002-филлосиликат (монтмориллонит с 5,75 КОЕ по HDТА и 0,25 КОЕ по АСО)

Осуществляли способ по примеру 4а, но с PLA 2002 и модифицированным филлосиликатом, полученным в примере 1b.

Пример 4f: PLA 2002-филлосиликат (монтмориллонит с HDТА)

Осуществляли способ по примеру 4а, но с PLA 2002 и модифицированным филлосиликатом, полученным в примере 2.

Пример для сравнения 4: Получение PLA 4042-филлосиликата (монтмориллонит с ODTA)

Осуществляли способ по примеру 4а, но с модифицированным филлосиликатом, полученным в примере для сравнения пример 1.

Пример для сравнения 5: Получение PLA 2002-филлосиликата (монтмориллонит с ODTA)

Осуществляли способ по примеру 4а, но с PLA 2002 и модифицированным филлосиликатом, полученным в примере для сравнения 1.

Пример 5: Характеристика нанокомпозитов на основе PLA-филлосиликата по примеру 4.

Механические свойства

Механические свойства оценивали с применением универсальной машины для испытаний (модель M350-20СТ), следуя стандарту ISO-527.

Результаты, представленные на фиг. 2, показывают модуль Юнга и удлинение до разрыва PLA (нанокомпозиты, полученные в примерах 4а, 4b и 4с).

Как можно наблюдать на фиг. 2, модуль Юнга повышался в случае нанокомпозита на основе PLA по сравнению с чистой PLA, а также наблюдалось повышение величины удлинения до разрыва (лучший результат получен с нанокомпозитами, полученными в примере 4b) по сравнению с чистой PLA. Это был неожиданный результат, поскольку повышение модуля Юнга обычно подразумевает уменьшение величины удлинения до разрыва.

Для сравнения на фиг. 3 показаны результаты, полученные для нанокомпозитов на основе PLA 4042. Можно видеть, что применение модифицированного филлосиликата согласно настоящему изобретению вызывает повышение модуля Юнга, а также

повышение величины удлинения до разрыва, как просходило ранее в отношении нанокompозита по примеру для сравнения 4. Удлинение до разрыва достигает более высоких значений, когда применяют нанокompозиты, полученные в примерах 4f и 4b.

Скорость проницаемости водяных паров (WVTR)

Образцы оценивали по стандарту ASTM E96 при 23°C и 50% RH (относительная влажность) (способ с осушителем).

Результаты приведены в таблице 1. Меньшее значение проницаемости водяных паров соответствует более хорошим изолирующим свойствам.

Максимальное уменьшение WVTR в таких условиях было достигнуто на образце, в котором модифицирующим агентом является HDТА.

Таблица 1

Проницаемость водяных паров отлитых образцов на основе PLA 4042

Образец	WVTR (г.мм/м ² .сутки)
PLA4042	5.08
Нанокompозит, полученный в примере 4d	1.33
Нанокompозит, полученный в примере 4b	2.31
Нанокompозит, полученный в примере для сравнения 4	3.17

Наблюдали, что значение WVTR уменьшалось, когда добавляли филлосиликаты. Нанокompозиты согласно изобретению показывают более высокое уменьшение WVTR, чем наиболее близкие филлосиликаты прототипа. Наилучших результатов с улучшением на 74% достигали с нанокompозитом, полученным в примере 4d.

Получали аналогичные образцы с PLA торговой марки PLA 2002; результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты по WVTR при 23°C и 50% RH для композитов, полученных с PLA 2002

Образец	WVTR (г.мм/м ² .сутки)
PLA2002	5.56
Нанокompозит, полученный в примере 4f	1.85
Нанокompозит, полученный в примере 4e	3.48
Нанокompозит, полученный в примере для сравнения 5	5.24

Когда добавляются филлосиликаты, нанокompозиты согласно изобретению показывают более высокое уменьшение WVTR. Данное уменьшение является более высоким, чем уменьшение для чистой PLA, и уменьшение, показываемое с наиболее близкими филлосиликатами прототипа (пример для сравнения 5). Наилучших результатов с улучшением на 67% достигали с нанокompозитом, полученным в примере 4f.

Оценка скорости проницаемости кислорода на образцах, полученных с PLA марки PLA для термоформования (PLA2002D)

Скорость проницаемости кислорода оценивали по стандарту ASTM D3985: "Standard

Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor" (Стандартный способ испытания скорости газопроницаемости кислорода через пластиковую пленку и пленочный материал с применением кулонометрического сенсора). Экспериментальное оборудование представляло собой измерительный прибор OX-TRAN 2/20 SM. Условия измерений: 23°C и относительная влажность 50%. Испытание проводили с чистым кислородом (100%).

Результаты представлены в таблице 3.

Полученные результаты показывают уменьшение проницаемости кислорода через наноккомпозиты согласно изобретению. Наилучший результат наблюдается для наноккомпозита, полученного по примеру 4b, с уменьшением проницаемости кислорода почти на 15%.

Таблица 3

Результаты испытания проницаемости кислорода при 23°C и 50% RH на образцах, полученных с PLA марки PLA 4042

Образец	Скорость проницаемости, мл/[м ² .сутки]	Проницаемость, мл.мм/м ² .сутки.МПа	Улучшение относительно чистой PLA, %
PLA4042	11,6	176,8	-
Наноккомпозит, полученный в примере 4b	9,7	150,4	14,9
Наноккомпозит, полученный в примере 4f	10,9	167,4	5,3
Наноккомпозит, полученный в примере для сравнения 4	11,36	176,9	-0,1

Термические свойства

Применяли способ дифференциальной сканирующей калориметрии, чтобы показать, что происходит с разными наноккомпозитами (примеры 4a, 4b, 4d и пример для сравнения 4) и PLA 4042, когда наноккомпозиты достигают температуры плавления полимера.

Разные образцы нагревали с регулируемой скоростью и получали график зависимости теплового потока от температуры (фиг. 4).

С целью сравнения на данной фигуре представлена чистая PLA 4042. Наблюдали, что наноккомпозиты согласно изобретению имели точку плавления выше, чем точка плавления PLA. Наноккомпозиты согласно изобретению обладают похожими (пример 4d) или лучшими (пример 4a) термическими свойствами, чем наноккомпозит с октадецилтриметиламмонием.

Формула изобретения

1. Композиция модифицированного феллосиликата для армирования полимеров, содержащая модифицирующий агент, который включает ионы гексадецилтриметиламмония, интеркалированные между слоями феллосиликата, и дополнительный модифицирующий агент, выбранный из группы, состоящей из ионов

ацетилхолина и холина; где при этом ацетилхолин или холин присутствует в концентрации, составляющей 0,10-1,00 от значения катионообменной емкости (КОЕ) филлосиликата мэкв./100 г, а ионы гексадецилтриметиламмония присутствуют в концентрации, составляющей 0,4-9,9 от значения катионообменной емкости филлосиликата мэкв./100 г.

2. Композиция модифицированного филлосиликата по п.1, в которой ацетилхолин или холин присутствует в концентрации, составляющей 0,20-0,75 от значения катионообменной емкости филлосиликата мэкв./100 г, а ионы гексадецилтриметиламмония присутствуют в концентрации, составляющей 5,25-5,80 от значения катионообменной емкости филлосиликата мэкв./100 г.

3. Композиция модифицированного филлосиликата по п.1, в которой ацетилхолин или холин присутствует в концентрации, составляющей 0,25-0,50 от значения катионообменной емкости филлосиликата мэкв./100 г, а ионы гексадецилтриметиламмония присутствуют в концентрации, составляющей 5,55-5,75 от значения катионообменной емкости филлосиликата мэкв./100 г.

4. Способ получения композиции модифицированного филлосиликата по п.1, который включает:

(а) диспергирование филлосиликата в воде и C_1 - C_{10} -спирте;

(b) применение ультразвукового облучения;

(с) осуществление катионного обмена с солью холина или солью ацетилхолина в концентрации, составляющей 0,10-1,00 от значения катионообменной емкости филлосиликата мэкв./100 г;

(d) осуществление катионного обмена с солью гексадецилтриметиламмония в концентрации, составляющей 0,4-9,9 от значения катионообменной емкости филлосиликата мэкв./100 г;

(е) выдерживание смеси от операции (d) при температуре в диапазоне от 20 до 120°C;

(f) выделение соединения, полученного в операции (d).

5. Способ по п.4, в котором в операции диспергирования филлосиликат диспергируют в воде и этаноле.

6. Способ по п.4, в котором добавляемая соль холина или соль ацетилхолина представляет собой галогенид холина или галогенид ацетилхолина.

7. Способ по п.6, в котором добавляемый галогенид холина или галогенид ацетилхолина представляет собой хлорид холина или хлорид ацетилхолина.

8. Способ по п.4, в котором добавляемая соль гексадецилтриметиламмония представляет собой галогенид гексадецилтриметиламмония.

9. Способ по п.8, в котором галогенид гексадецилтриметиламмония представляет собой бромид гексадецилтриметиламмония.

10. Способ по п.4, в котором смесь от операции (d) выдерживают при температуре в диапазоне от 65 до 75°C.

11. Способ по п.4, в котором операцию осуществления катионного обмена сначала проводят с солью холина или ацетилхолина, а после этого проводят с солью гексадецилтриметиламмония.

12. Способ по п.4, в котором операция выделения включает в себя очистку полученного модифицированного филлосиликата.

13. Способ по п.12, в котором филлосиликат очищают с помощью раствора вода: этанол и смесь выдерживают при перемешивании при температуре в диапазоне от 50 до 90°C.

14. Способ по п.12, в котором операция выделения включает в себя операцию сушки

филлосиликата после его очистки и операцию сушки осуществляют при температуре в диапазоне от 70 до 90°C.

15. Способ по п.4, в котором филлосиликат диспергируют в воде и этаноле и в котором добавляемая соль холина или соль ацетилхолина представляет собой галогенид холина или галогенид ацетилхолина.

16. Способ по п.15, в котором добавляемый галогенид холина или галогенид ацетилхолина представляет собой хлорид холина или хлорид ацетилхолина.

17. Способ по п.16, в котором добавляемая соль гексадецилтриметиламмония представляет собой бромид гексадецилтриметиламмония.

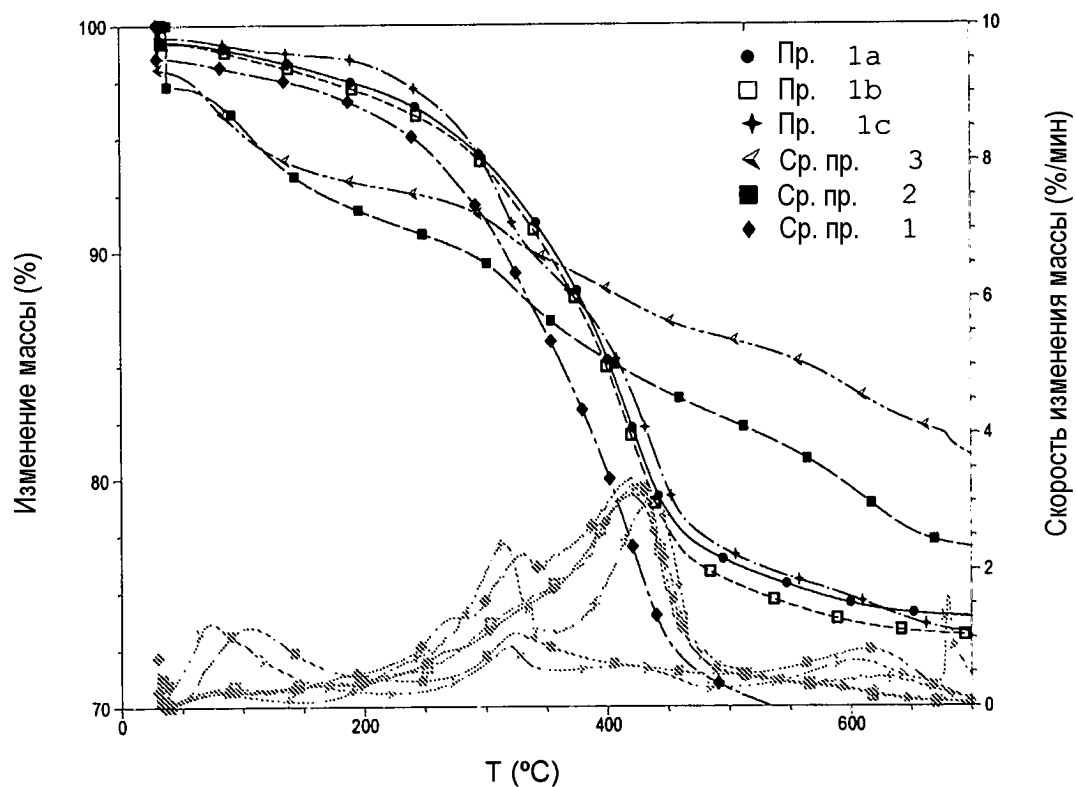
18. Способ по п.4, в котором филлосиликат диспергируют в воде и этаноле; в котором добавляемая соль холина или соль ацетилхолина представляет собой хлорид холина или хлорид ацетилхолина; и в котором добавляемая соль гексадецилтриметиламмония представляет собой бромид гексадецилтриметиламмония.

19. Способ по п.4, в котором смесь от операции (d) выдерживают при температуре в диапазоне от 65 до 75°C; операцию катионного обмена сначала проводят с холином или ацетилхолином, а после этого проводят с солью гексадецилтриметиламмония; и операция выделения включает в себя очистку полученного модифицированного филлосиликата.

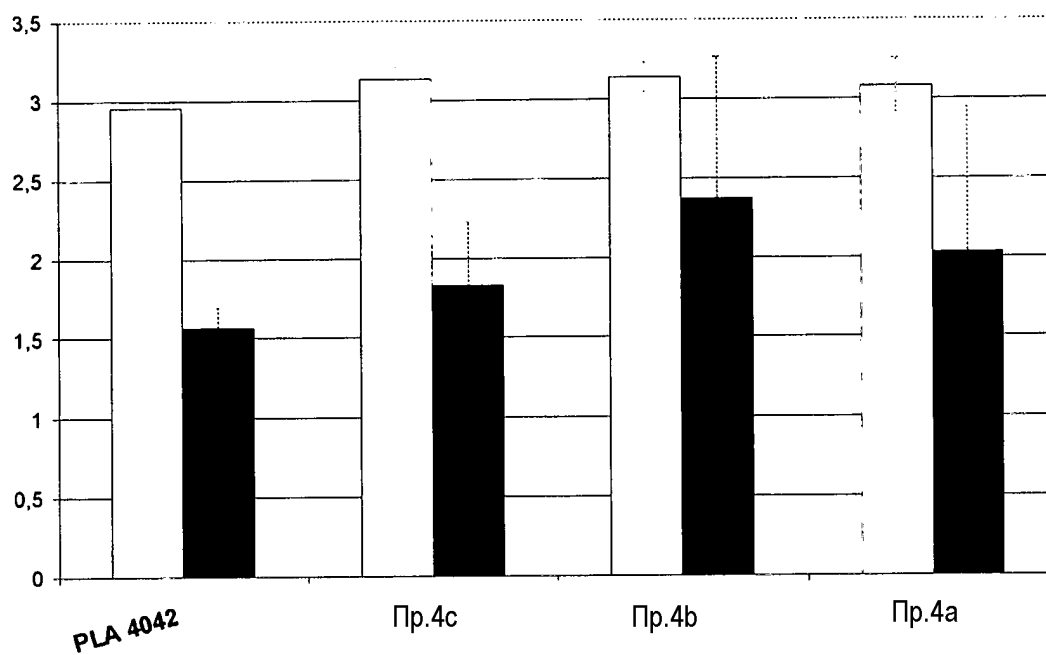
20. Способ по п.19, в котором филлосиликат очищают с помощью раствора вода: этанол и смесь выдерживают при перемешивании при температуре в диапазоне от 50 до 90°C.

21. Способ по п.20, в котором операция выделения включает в себя операцию сушки филлосиликата после его очистки и операцию сушки осуществляют при температуре в диапазоне от 70 до 90°C.

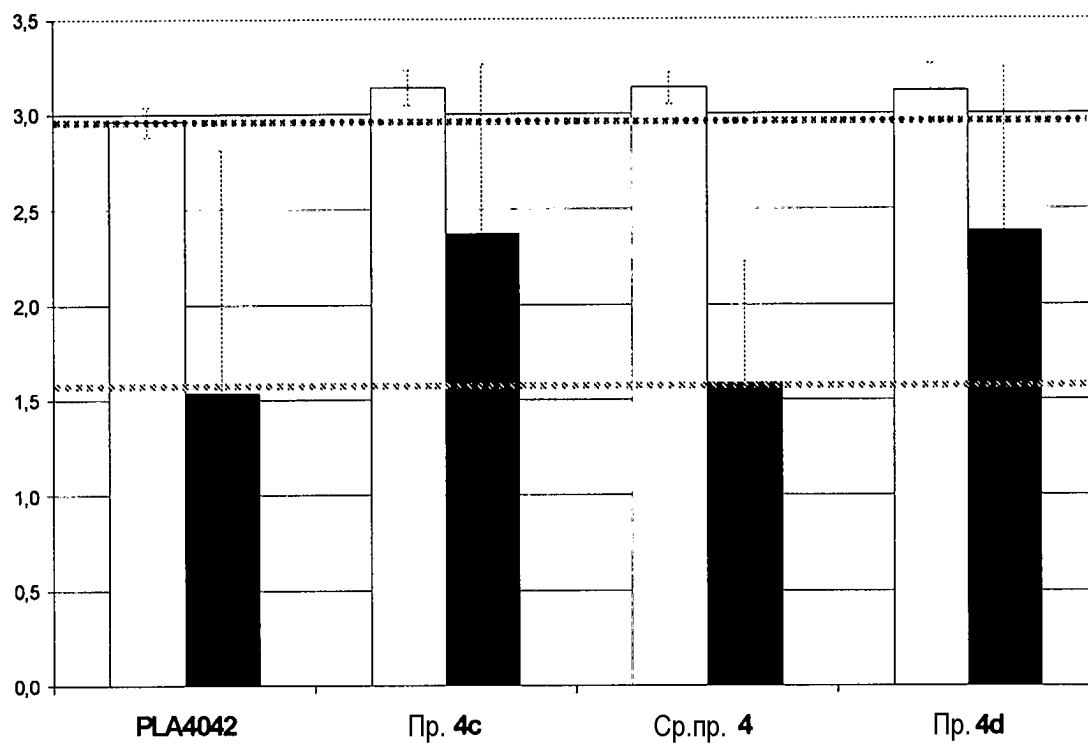
22. Способ применения композиции модифицированного филлосиликата по п.1 в качестве армирующего агента полимеров, где способ включает смешивание в расплаве полимера и модифицированного филлосиликата, определенного согласно п.1.



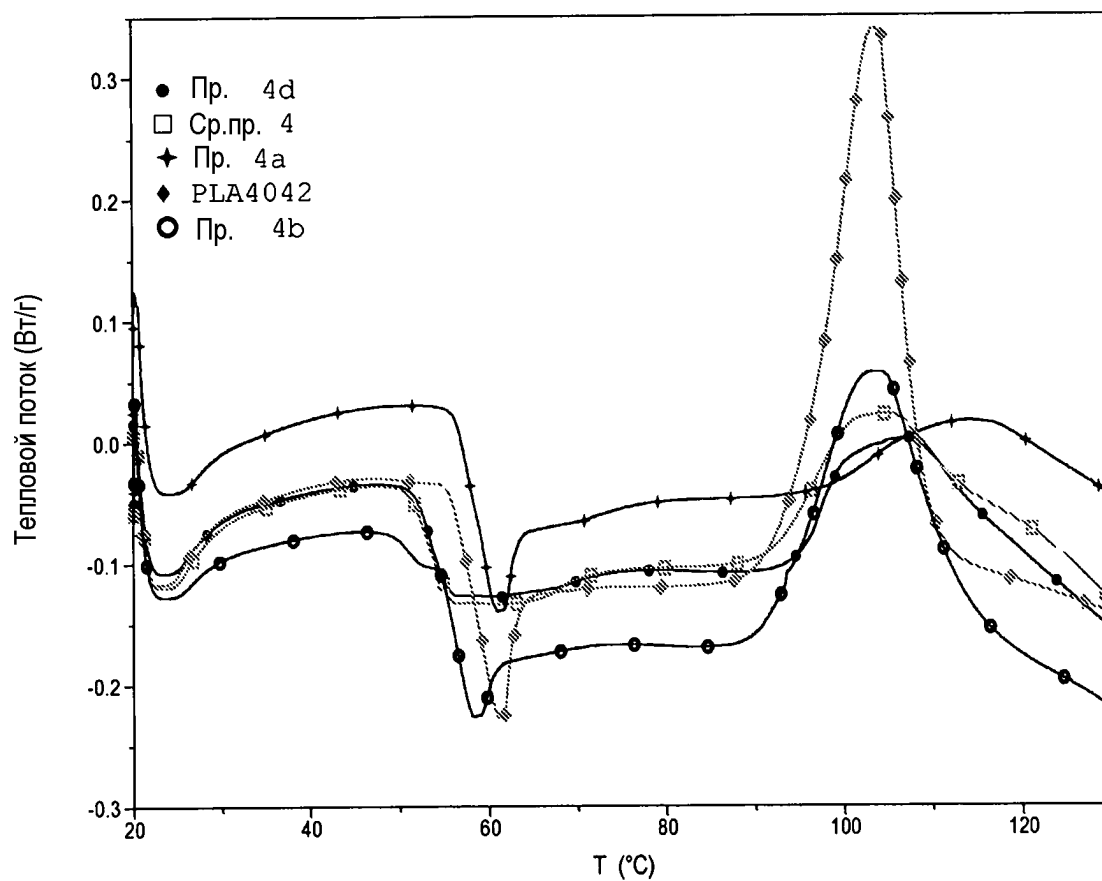
Фиг. 1



Фиг. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4