

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **220622**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **398754**

(51) Int.Cl.
C01B 33/44 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **06.04.2012**

(54) **Glinokrzemiany warstwowe organofilizowane pochodnymi surowców naturalnych
oraz sposób ich wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
13.08.2012 BUP 17/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.11.2015 WUP 11/15

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MAŁGORZATA GAZIŃSKA, Wrocław, PL
ADAM KIERSNOWSKI, Wrocław, PL
JACEK PIĞŁOWSKI, Wrocław, PL
KONRAD SZUSTAKIEWICZ, Pabianice, PL
MAŁGORZATA ŹABSKA, Jelenia Góra, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Halina Winohradnik

PL 220622 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są glinokrzemiany warstwowe organofilizowane pochodnymi surowców naturalnych oraz sposób wytwarzania glinokrzemianów warstwowych organofilizowanych pochodnymi surowców naturalnych.

Z literatury znane są glinokrzemiany warstwowe modyfikowane surfaktantami kationowymi typu czwartorzędowych soli amoniowych, w których część hydrofobową stanowi jeden nierozgałęziony łańcuch alkilowy, zawierający od kilku do kilkunastu atomów węgla. Z publikacji Arroyo M., Lopez-Manchado M.A., Herren) B. *Polymer* 44, 2447–2453, 2003 znany jest glinokrzemian warstwowy modyfikowany chlorkiem oktadecylotrimetyloamoniowym. W pracy autorstwa Klapyta Z., Fujita T., Iyi N. (*Appl. Clay Sci.* 19, 5–10, 2001) i Lee J.Y., Lee H.K. *Mater. Chem. Phys.*, 85, 410–415, 2004 zostały opisane glinokrzemiany organofilizowane bromkiem oktadecylotrimetyloamoniowym.

Znane i stosowane są również glinokrzemiany warstwowe organofilizowane bromkami heksadecylotrimetyloamoniowym, tetradekanotrimetyloamoniowym, dodecylotrimetyloamoniowym i chlorkiem dodecylotrimetyloamoniowym.

W publikacji Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P. *Chem. Mater.* 6, 1017–1022, 1994 opisano montmorylonit modyfikowany bromkiem dioktadecyloamoniowym, będący czwartorzędową solą amoniową, której cząsteczka zbudowana jest z dwóch nierozgałęzionych łańcuchów alkilowych.

Znane są również z publikacji Rodriguez-Sarmiento D.C., Pinzon-Bello J.A., *Appl. Clay Sci.* 18, 173–181, 2001 glinokrzemiany warstwowe, które otrzymano z zastosowaniem modyfikatorów zawierających w cząsteczce pierścień aromatyczny i łańcuch alkilowy, taki jak chlorek benzylodimetyloheksadecyloamoniowy i bromek benzylodimetyloamoniowy, a z publikacji Kwolek T., Hodorowicz M., Sandnick K., Czapkiewicz J., *Colloid Interface Sci.* 264, 14–19, 2003, znany jest bromek benzylodimetylododecyloamoniowy.

Glinokrzemiany warstwowe organofilizowane pochodnymi surowców naturalnych, stanowią glinokrzemiany warstwowe organofilizowane czwartorzędowymi solami amidoamoniowymi, pochodnymi N-(3-dimetyloaminopropyl)amidów kwasów tłuszczowych, wywodzących się z oleju kokosowego, o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ oznacza łańcuch alkilowy zawierający 10, 12, 14 i 16 atomów węgla oraz jednonienasycony łańcuch alkilowy zawierający 16 atomów węgla, pochodzący z kwasu oleinowego oraz łańcuch zawierający 16 atomów węgla i dwa wiązania nienasycone, pochodzący z kwasu linolowego, R₂ oznacza grupę metylową lub benzylową, a X⁻ oznacza przeciwjon wybrany z grupy obejmującej: jon chlorkowy, bromkowy, jodkowy lub metylosiarczanowy.

Nowe glinokrzemiany warstwowe organofilizowane czwartorzędowymi solami amidoamoniowymi, pochodnymi N-(3-dimetyloaminopropyl)amidów kwasów tłuszczowych, przeznaczone są do stosowania jako środki tiksotropowe w płuczkach wiertniczych, farbách, lakierach, jako sorbenty w przemyśle spożywczym, petrochemicznym oraz jako napełniacze polimerowe.

Zaletą nowych glinokrzemianów warstwowych jest to, że czynnik organofilizujący jest biodegradowalny, a dzięki obecności wiązania amidowego nie jest toksyczny i nie generuje odpadów, które zanieczyszczałyby środowisko naturalne.

Sposób wytwarzania glinokrzemianów warstwowych organofilizowanych czwartorzędowymi solami amidoamoniowymi, pochodnymi N-(3-dimetyloaminopropyl)amidów kwasów tłuszczowych, wywodzących się z oleju kokosowego, w którym R₁ oznacza łańcuch alkilowy zawierający 10, 12, 14 i 16 atomów węgla oraz jednonienasycony łańcuch alkilowy zawierający 16 atomów węgla, pochodzący z kwasu oleinowego oraz łańcuch zawierający 16 atomów węgla i dwa wiązania nienasycone, pochodzący z kwasu linolowego, R₂ oznacza grupę metylową lub benzylową, a X⁻ oznacza przeciwjon wybrany z grupy obejmującej: jon chlorkowy, bromkowy, jodkowy lub metylosiarczanowy, polega na tym, że minerał z grupy smektytów, w którym możliwa jest wymiana kationów sodowych lub wapniowych, znajdujących się pomiędzy płaszczyznami krystalograficznymi, taki jak syntetyczna fluoromika, montmorylonit syntetyczny oraz naturalny, będący głównym składnikiem bentonitów, uprzednio poddany spęcznieniu w wodzie, przy stężeniu 5 ÷ 10% wagowych glinokrzemianu, w temperaturze 25 ÷ 60°C, poddaje się organofilizacji przy pomocy czwartorzędowych soli amidoamoniowych, pochodnych N-(3-dimetyloaminopropyl)amidów kwasów tłuszczowych wywodzących się z oleju kokosowego, o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ oznacza łańcuch alkilowy, zawierający 10, 12, 14 i 16 atomów węgla oraz jednonienasycony łańcuch alkilowy zawierający 16 atomów węgla, pochodzący z kwasu oleinowego oraz łańcuch zawierający 16 atomów węgla i dwa wiązania nienasycone, pochodzący

z kwasu linolowego, R_2 oznacza grupę metylową lub benzylową, a X^- oznacza przeciwjon wybrany z grupy obejmującej: jon chlorkowy, bromkowy, jodkowy lub metylosiarczanowy, rozpuszczonych uprzednio w wodzie w ilości od 5 do 40% wagowych.

Przy czym podczas organofilizacji glinokrzemianów warstwowych wymienia się kationy obecne w galeriach glinokrzemianów na kationy czwartorzędowych soli amidoamoniowych,

Sposobem według wynalazku organofilizację glinokrzemianu związkami przedstawionymi wzorem ogólnym 1, prowadzi się przy stechiometrycznym niedomiarze lub nadmiarze soli wahającym się w granicach $0,5 \div 4$ w stosunku do zdolności jonowymiennej glinokrzemianu. Korzystnie wymianę jonową prowadzi się przy nadmiarze stechiometrycznym soli wynoszącym $1,1$ w stosunku do zdolności jonowymiennej glinokrzemianu.

Korzystnie organofilizacji, sposobem według wynalazku, poddaje się bentonit wapniowy, ze względu na większą odległość między płaszczyznami krystalograficznymi, mniejszą chłonność wody oraz mniejszą lepkość układu podczas modyfikacji w stosunku do bentonitu sodowego.

Zaletą sposobu jest to, że prostą metodą otrzymuje się glinokrzemian warstwowy organofilizowany biodegradowalnymi, czwartorzędowymi solami amidoamoniowymi, pochodnymi N-(3-dimetyloaminopropyl)amidów kwasów tłuszczowych, przeznaczony do stosowania jako środek tiksotropowy w płuczkach wiertniczych, farbach, lakierach, oraz jako sorbent w przemyśle spożywczym, petrochemicznym oraz jako nanonapełniacz polimerowy.

Sposób według wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład 1

W kolbie trój szyjnej o pojemności 500 cm^3 zaopatrzonej w szklane mieszadło kotwicowe, termometr i chłodnicę dysperguje się 5 g naturalnego bentonitu wapniowego, o zdolności jonowymiennej $\text{CEC} = 80 \text{ meq}/100 \text{ g}$, w 95 ml wody demineralizowanej, a następnie miesza się przez 1 h w temperaturze 60°C . W ten sposób uzyskuje się 5% zawiesinę bentonitu w wodzie. Oddzielnie sporządza się roztwór $1,84 \text{ g}$, metylosiarczanów N-(3-dimetyloaminopropyl)amidów kwasów tłuszczowych, przedstawionych wzorem ogólnym 1, w którym, $R_2 = \text{CH}_3$, co odpowiada 100% zdolności jonowymiennej bentonitu w $2,81 \text{ ml}$ wody demineralizowanej. Roztwór ogrzewa się do 60°C i dodaje się do dyspersji glinokrzemianu. Następnie układ miesza się intensywnie (min. $100 \text{ obr}/\text{min}$) przez 3 h w temperaturze 60°C , po czym odsącza się na lejku ze spiekem i przemywa kilkakrotnie, demineralizowaną ciepłą wodą, o temperaturze 60°C . Uzyskany produkt suszy się kolejno w powietrzu przez 48 h , w suszarce próżniowej w temperaturze $50 \div 60^\circ\text{C}$ przez $3 \div 4 \text{ h}$, a następnie mieli się w młynku udarowym przy użyciu sita o wielkości oka $<0,08 \text{ mm}$. Stabilność termiczna otrzymanego organofilizowanego glinokrzemianu warstwowego odpowiadająca utracie 2% wagowych wynosi 274°C . Odległość pomiędzy warstwami krystalicznymi (d_{001}) zmodyfikowanego glinokrzemianu wynosi 18 \AA .

Przykład 2

W kolbie trój szyjnej o pojemności 500 cm^3 zaopatrzonej w szklane mieszadło kotwicowe, termometr i chłodnicę dysperguje się 5 g naturalnego bentonitu wapniowego, o zdolności jonowymiennej $\text{CEC} = 80 \text{ meq}/100 \text{ g}$, w 95 ml wody demineralizowanej, a następnie miesza się przez 1 h w temperaturze pokojowej. W ten sposób uzyskuje się 5% zawiesinę bentonitu w wodzie. Oddzielnie sporządza się roztwór $1,88 \text{ g}$ chlorków 3-benzylodimetyloaminopropylamidów kwasów tłuszczowych o wzorze ogólnym 1, w którym $R_2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $X' = \text{Cl}'$ w $4,39 \text{ ml}$ wody demineralizowanej. Roztwór dodaje się do dyspersji glinokrzemianu. Następnie układ miesza się intensywnie min. $100 \text{ obr}/\text{min}$, przez 3 h , po czym odsącza się na lejku ze spiekem i przemywa demineralizowaną wodą, o temperaturze 60°C . Uzyskany produkt suszy się kolejno w powietrzu przez 48 h , w suszarce próżniowej w temperaturze $50 \div 60^\circ\text{C}$ przez $3 \div 4 \text{ h}$, a następnie mieli młynkiem udarowym przy użyciu sita o wielkości oka $<0,08 \text{ mm}$. W efekcie otrzymuje się organofilizowany glinokrzemian warstwowy, o stabilności termicznej 247°C odpowiadającej utracie 2% wagowych. Odległość pomiędzy warstwami krystalicznymi (d_{001}) zmodyfikowanego glinokrzemianu wynosi $19,2 \text{ \AA}$.

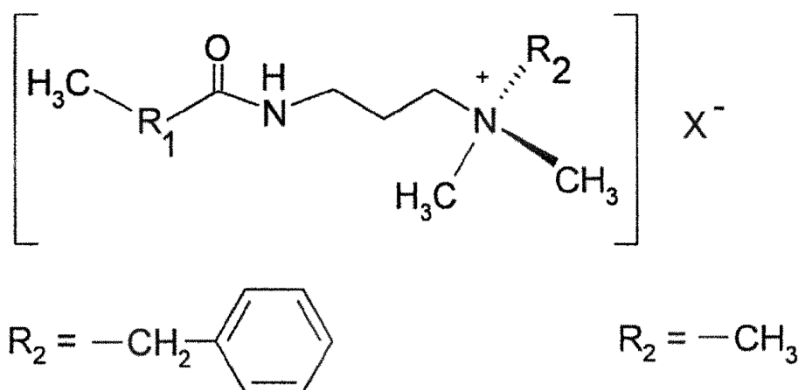
Zastrzeżenia patentowe

1. Glinokrzemiany warstwowe, organofilizowane pochodnymi surowców naturalnych, stanowiące glinokrzemiany warstwowe organofilizowane czwartorzędowymi solami amidoamoniowymi, pochodnymi N-(3-dimetyloaminopropylo)amidów kwasów tłuszczowych, wywodzących się z oleju kokosowego, o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza łańcuch alkilowy zawierający 10, 12, 14 i 16 atomów węgla oraz jednonienasycony łańcuch alkilowy zawierający 16 atomów węgla, pochodzący z kwasu oleinowego oraz łańcuch zawierający 16 atomów węgla i dwa wiązania nienasycone, pochodzący z kwasu linolowego, R_2 oznacza grupę metylową lub benzylową, a X^- oznacza przeciwjon wybrany z grupy obejmującej: jon chlorkowy, bromkowy, jodkowy lub metylosiarczanowy.

2. Sposób wytwarzania glinokrzemianów warstwowych organofilizowanych czwartorzędowymi solami amidoamoniowymi, pochodnymi N-(3-dimetyloaminopropylo)amidów kwasów tłuszczowych, wywodzących się z oleju kokosowego, o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza łańcuch alkilowy zawierający 10, 12, 14 i 16 atomów węgla oraz jednonienasycony łańcuch alkilowy zawierający 16 atomów węgla, pochodzący z kwasu oleinowego oraz łańcuch zawierający 16 atomów węgla i dwa wiązania nienasycone, pochodzący z kwasu linolowego, R_2 oznacza grupę metylową lub benzylową, a X^- oznacza przeciwjon wybrany z grupy obejmującej: jon chlorkowy, bromkowy, jodkowy lub metylosiarczanowy, **znamienny tym**, że minerał z grupy smektytów, w którym możliwa jest wymiana kationów sodowych lub wapniowych, znajdujących się pomiędzy płaszczyznami krystalograficznymi, taki jak syntetyczna fluoromika, montmorylonit syntetyczny oraz naturalny, będący głównym składnikiem bentonitów, uprzednio poddany spęcznianiu w wodzie, przy stężeniu $5 \div 10\%$ wagowych glinokrzemianu, w temperaturze $25 \div 60^\circ\text{C}$, poddaje się organofilizacji przy pomocy czwartorzędowych soli amidoamoniowych, pochodnych N-(3-dimetyloaminopropylo)amidów kwasów tłuszczowych, o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza łańcuch alkilowy, zawierający 10, 12, 14 i 16 atomów węgla oraz jednonienasycony łańcuch alkilowy zawierający 16 atomów węgla oraz łańcuch zawierający 16 atomów węgla i dwa wiązania nienasycone, R_2 oznacza grupę metylową lub benzylową, a X^- oznacza przeciwjon wybrany z grupy obejmującej: jon chlorkowy, bromkowy, jodkowy lub metylosiarczanowy, rozpuszczonych uprzednio w wodzie w ilości od 5 do 40% wagowych.

3. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że organofilizację glinokrzemianu związkami przedstawionymi wzorem ogólnym 1, prowadzi się przy stechiometrycznym niedomiarze lub nadmiarze soli wahającym się w granicach $0,5 \div 4$ w stosunku do zdolności jonowymiennej glinokrzemianu, przy czym korzystnie wymianę jonową prowadzi się przy nadmiarze stechiometrycznym soli wynoszącym 1,1 w stosunku do zdolności jonowymiennej glinokrzemianu.

Rysunek



Wzór 1