

C08G 63/08 (2006.01)
C08G 69/14 (2006.01)
C08G 77/06 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08L 67/06 (2006.01)

(19)
 ČESKÁ
 REPUBLIKA



ÚŘAD
 PRŮMYSLOVÉHO
 VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-788**
 (22) Přihlášeno: **05.11.2015**
 (40) Zveřejněno: **31.05.2017**
(Věstník č. 22/2017)
 (47) Uděleno: **29.08.2018**
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: **10.10.2018**
(Věstník č. 41/2018)

(56) Relevantní dokumenty:
 RSC Advances (2015), 5(57), pp. 46197-46205; Universite de Lyon, Lyon, France (FR); Yousfi, M. et al.: "Ionic compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using an ionic liquids/nanotalc filler combination: morphology, thermal and mechanical properties"; First published online 22 May 2015; RSC Advances (2014), 4(82), pp. 43436-43443; Kleinschmidt, A. C. et al.: "Unrolling' multi-walled carbon nanotubes with ionic liquids: application as fillers in epoxy-based nanocomposites"; First published online 29 Aug 2014
 ; Journal of Colloid and Interface Science 388 (2012) 123-129; Sébastien Livi et al.: "Synthesis and physical properties of new layered double hydroxides based on ionic liquids: Application to a polylactide matrix"; Available online 28 August 2012; Journal of Colloid and Interface Science 349 (2010) 424-433; Sébastien Livi et al.: "A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites"; Available online 10 November 2009.

(73) Majitel patentu:
 Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.,
 Praha 6 - Břevnov, CZ

(72) Původce:
 Ing. Jana Kredatusová, Ph.D., Jindřichův Hradec,
 CZ
 Ing. Hynek Beneš, Ph.D., Praha 9, CZ

(74) Zástupce:
 HARBER IP s.r.o., Na bělidle 64/3, 150 00 Praha 5,
 Smíchov

(54) Název vynálezu:
Způsob přípravy polymerních materiálů

(57) Anotace:
 Řešení poskytuje způsob přípravy polymerního materiálu, kdy alespoň jeden cyklický monomer se smíchá s hydratovaným podvojným vrstevnatým hydroxidem o struktuře $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/m}]$, kde A^{n-} je m-mocný anion, M^{2+} je dvojmocný kovový kationt a M^{3+} je trojmocný kovový kationt, hodnota x leží v rozmezí $0,20 < x < 0,33$, povrchově modifikovaným iontovou kapalinou, obsahující fosfoniový kationt, v množství 0,1 až 9 % hmotn., vztaheno na hmotnost hydratovaného podvojného vrstevnatého hydroxidu, v hmotn. poměru cyklického monomeru vůči povrchově modifikovanému podvojnému vrstevnatému hydroxidu 100/1 až 10/1, a vzniklá suspenze se podrobí působení elektromagnetického záření o frekvenci 915 až 2450 MHz na teplotu 150 až 250 °C, s výhodou po dobu 3 až 120 min.

Způsob přípravy polymerních materiálů

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby polymerních materiálů plněných exfoliovanými podvojnými vrstevnatými hydroxidy.

10 Dosavadní stav techniky

Polymerní materiály obsahující vrstevnatá nanoplňiva jsou žádanými materiály pro celou řadu aplikací, neboť se pak vyznačují zlepšenými bariérovými, mechanickými a termickými vlastnostmi a sníženou hořlavostí za zachování optických vlastností. Podmínkou úspěšné přípravy nanokompozitů je delaminace (rozrušení vrstevnaté struktury) plniva, při které vzniká exfoliovaná struktura, která jediná v maximální míře kombinuje vlastnosti anorganické (plnivo) a organické (polymer) fáze. Díky svým rozměrům se plnivo nestává místem koncentrace napětí a vzniku mikrotrhlin jako u konvenčních kompozitních materiálů.

20 Jako plniva se využívají vrstevnaté anorganické materiály tvořených buďto (i) záporně nabitými vrstvami a vyměnitelnými kationty (Na^+ , K^+ , apod.) lokalizovanými na povrchu a mezi vrstvami (např. montmorillonit, saponit, hektorit, atd.), či (ii) kladně nabitými vrstvami majícími mezi vrstvami vyměnitelné anionty jako jsou NO_3^- , $[\text{CO}_3]^{2-}$, apod. (např. hydrotalcit a jeho syntetické analogy, tzv. podvojně vrstevnaté hydroxidy). Přírodní vrstevnatá plniva obsahují v mezivrstvi 25 pouze hydratované anorganické ionty, což umožňuje jejich dispergaci pouze v hydrofilních polymerech. Při přípravě nanokompozitů na bázi vrstevnatých plniv vlastnosti výsledného materiálu úzce souvisí s kvalitou plniva, která je v případě přírodních silikátů značně kolísavá. Proto se v posledních letech přistoupilo k používání syntetických vrstevnatých materiálů – 30 podvojných vrstevnatých hydroxidů, jejichž řízená syntéza zaručuje homogenitu a reprodukovatelnou kvalitu výsledného materiálu. Pro zajištění kompatibility podvojných vrstevnatých hydroxidů s hydrofobní polymerní maticí se provádí organofilizace plniva s cílem usnadnit interkalaci polymerních řetězců do mezivrstev (např. EP 2540770A2, US 7968740, US 7786202 B2, S. Livi et al.: Journal of Colloid and Interface Science 388 (2012) 123–129; J.U. Ha, M. Xanthos, Applied Clay Science 47 (2010) 303–310). Vlastní příprava exfoliovaného 35 nanokompozitů není technologicky snadná. Ze stavu techniky jsou známy postupy zahrnující přimíchání povrchově modifikovaného vrstevnatého plniva do taveniny polymerů (Moyo L., Makhado E., Rya SS. Journal of Applied Polymer Science 2014, 131, 41109), které ovšem nejsou vhodné pro všechny typy polymerů a ve většině případů vedou pouze k interkalaci plniva (zvětšení mezivrstevné vzdálenosti) – nikoliv však k jeho úplné exfoliaci (Q. Wang, D. O'Hare, 40 Chemical Reviews, 2012, 112, 4124; M. Alexandre, P. Dubois, Materials Science and Engineering, 2000, 28, 1–63). Výsledkem je nehomogenní distribuce plniva v polymeru.

Zbotnění vrstevnatého plniva ve vhodném rozpouštědle vedoucí ke zvětšení mezivrstevné vzdálenosti plniva umožňuje interkalaci monomeru, jehož následnou *in-situ* polymerizací lze 45 připravit finální nanokompozit (US 4 889 885, US 5 102 948). Limitací tohoto postupu je použití rozpouštědla, které je nutné z finálního materiálu odstranit.

Fischer et al. popisuje postup přípravy nanokompozitního materiálu *in-situ* polymerizací monomeru (především pak kaprolaktamu) v přítomnosti modifikovaného vrstevnatého 50 podvojného hydroxidu (US 6372837; EP 1045876 nebo WO 99/35185). Modifikace plniva se provádí iontovýmennou reakcí tak, že nejméně 20 % interkalovaných aniontů tvoří organické anionty o struktuře $\text{R}'\text{-RCOO}^-$, $\text{R}'\text{-ROSO}_3^-$ nebo $\text{R}'\text{-RSO}_3^-$, přičemž R je alkyl nebo alkyl-fenyl skupina o 6 až 22 uhlíkových atomech a R' je reaktivní skupina hydroxidová, aminová, epoxidová, vinylová, karboxylová, hydroxyfenylová nebo anhydridová. V jediném příkladě 55 provedení vynálezu se pro iontovýmennou reakci využívá kyselina α,ω -aminoundekanová, což

vede k přípravě LDH plniva s karboxylovou skupinou, které po přimíchání do kaprolaktamu se kovalentně zabuduje do vznikající polykaprolaktamové matrice.

5 Příhláška WO 2006/000550 popisuje postup přípravy nanokompozitů *in-situ* polymerizací cyklického monomeru (ϵ -kaprolaktonu) v přítomnosti anorganického plniva (hydrotalcitu) bez organické modifikace. Postup vede k zisku exfoliovaného nanokompozitů, pokud byl použitý obsah plniva nižší než 10% hmotn. Nevýhodou tohoto postupu je jednak dlouhý čas polymerizace (4 h), a dále nízká kompatibilita hydrofilního nemodifikovaného plniva s hydrofobní polymerní maticí vedoucí k přípravě nanokompozitů s nedostatečnými
10 mechanickými vlastnostmi.

Winters et al. interkaluje podvojně vrstevnaté hydroxidy organickými anionty mastných kyselin a přírodních pryskyřic, které obsahují 8 nebo více atomů uhlíku (US 7968740). Interkalace těmito
15 typy organických aniontů vede ke zvětšení mezivrstevné vzdálenosti (>1,5 nm), což usnadňuje delaminaci plniva. V postupu dle US 2011/0003719 jsou takto organicky modifikované podvojně hydroxidy obsahující nejméně 10% organických aniontů smíchány s cyklickým monomerem, konkrétně glykolidem nebo laktidem, což vede po zahřátí směsi k *in-situ* polymerizaci. V patentové přihlášce uvedený příklad provedení zmiňuje pouze polymerizaci L-laktidu v
20 přítomnosti 2,4 % hmotn. podvojně vrstevnatého hydroxidu, který obsahuje anionty mastných kyselin C16 (43 mol. %) a C18 (43 mol. %), a 14 mol. % hydroxidových aniontů. Polymerizace se vyznačuje dlouhým reakčním časem (6 h), přičemž po až 1 h zahřívání suspenze dochází ke vzniku transparentní směsi, což indikuje delaminaci plniva (Tamaro, L. et al: J Polym Sci (2005) 43, 2281)

25 Dlouhý reakční čas je obecně společným znakem konvenčně prováděných polymerizací za otevření cyklu. Ze stavu techniky jsou známy postupy mikrovlnně urychlených polymerizací cyklických monomerů pro přípravu poly(laktidu) (RS 20070324), poly(ϵ -kaprolaktonu) (CN 1810848, CN 18108459, Liao L.Q. et al., Journal of Polymer Science 2002, 40, 1749–1755, Albert P. et al., Macromolecular Chemistry and Physics 1996, 197, 1633–1641, aj), kopolymerů
30 poly(laktid–polyglykolid), poly(laktid–trimethylenkarbonát) nebo poly(laktid–polykaprolakton) (RS 20070324) či polykaprolaktonpolyolu (CN 102643412) využívající konvenční katalytické a iniciační systémy především na bázi sloučenin kovů (2-ethylhexanoát cínatý, chlorid cínatý, aj.), organických kyselin, anhydridů a sloučenin nesoucích hydroxylové skupiny (alkoholů, fenolů). JP 2014095050 popisuje mikrovlnnou polymerizaci laktidu a ϵ -kaprolaktonu za katalýzy
35 sloučenin skandia. Je popsána mikrovlnná polymerizace cyklického karbonátu v prostředí iontových kapalin s imidazoliovým kationtem a tetrafluorborátovým aniontem (CN 101880382). Tyto práce využívají mikrovlnného (dielektrického) ohřevu k urychlení polymerizace. Nicméně mikrovlnná *in-situ* polymerizace cyklických monomerů v přítomnosti podvojných vrstevnatých hydroxidů ani její další výhodné vlastnosti pro tento typ polymerizací nebyly doposud popsány.

40

Podstata vynálezu

45 Předkládaný vynález poskytuje způsob přípravy polymerního materiálu plněného exfoliovanými podvojnými vrstevnatými hydroxidy, kdy se alespoň jeden cyklický monomer smíchá s hydratovaným podvojným vrstevnatým hydroxidem o struktuře $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m}]$, kde A^{m-} je m-mocný anion, M^{2+} je dvojmocný kovový kationt a M^{3+} je trojmocný kovový kationt, hodnota x leží v rozmezí $0,20 < x < 0,33$, povrchově modifikovaným iontovou kapalinou, obsahující fosfoniový kationt, v množství 0,1 až 9 % hmotn., vztaženo na hmotnost
50 hydratovaného podvojně vrstevnatého hydroxidu, v hmotn. poměru cyklického monomeru vůči povrchově modifikovanému podvojně vrstevnatému hydroxidů 100/1 až 10/1, a vzniklá suspenze se podrobí působení elektromagnetického záření o frekvenci 915 až 2450 MHz na teplotu 150 až 250 °C, s výhodou po dobu 3 min až 120 min. Polymerizace probíhá bez přítomnosti iniciátoru za vzniku polymerního materiálu s vysokou konverzí monomeru a
55 obsahující plnivo s kompletně exfoliovanou strukturou.

Dvojmocný kovový kationt může být například kationt kovu IIA skupiny periodické tabulky, nebo dvojmocný kationt kovu první nebo druhé periody d–kovů, nebo směs uvedených kationtů, obzvlášť výhodné jsou dvojmocné kationty hořčíku, vápníku, zinku, niklu, mědi, kobaltu, železa, manganu.

Trojmocný kovový kationt může být například kationt kovu IIIA skupiny periodické tabulky, nebo trojmocný kationt kovu první nebo druhé periody d–kovů, nebo směs uvedených kationtů, obzvlášť výhodné jsou dvojmocné kationty hliníku, chrómu, železa, manganu, gallia.

Aniont A^{m-} může být například uhličitan, dusičnan, halogenid, halogeničnan, síran, organický kationt, jako je šťavelan, octan, benzoát.

Iontová kapalina obsahující fosfoniový kationt s výhodou obsahuje fosfoniový kationt obecného vzorce $P^+R^1R^2R^3R^4$, kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 jsou vzájemně nezávisle vybrány z lineárního nebo větveného C_1 – C_{18} alkylu, s výhodou je tímto alkylem methyl nebo alkyl se sudým počtem uhlíků. Protiont je s výhodou vybrán ze skupiny zahrnující halogenid, R^5COO^- , fosfinát, s výhodou obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , fosfát, s výhodou obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , sulfát, s výhodou obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , sulfonát s výhodou obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , karbonát, s výhodou obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , benzensulfonát, s výhodou obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , thiofosfinát, dithiofosfinát, dikyanamid, trikyanomethanid, bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, tosylát, hexafluorofosfát, přičemž R^5 je C_1 – C_{14} lineární nebo větvený alkyl.

V jednom výhodném provedení je iontová kapalina obsahující fosfoniový kationt vybraná ze skupiny zahrnující trihexyl(tetradecyl)fosfonium (bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, tetrabutylfosfoniumchlorid, ethyl(tributyl)fosfoniumdiethylfosfát, tetraoktylfosfoniumbromid, tributyl(methyl)fosfoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid, tributyl(methyl)fosfoniummethylsulfát, tetrabutylfosfoniumbromid, tributyl(tetradecyl)fosfoniumchlorid, tributyl(tetradecyl)fosfoniumdodecylbenzensulfonát, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumchlorid, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumbis(2,4,4–trimethylpentyl)fosfinát, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumdekanoát, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumbis(2–ethylhexyl)fosfát, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumdikyanamid, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumbromid, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumtrikyanomethanid, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumhexafluorofosfát, tributyl(methyl)fosfonium–1,1,2,2–tetrafluoroethansulfonát, triisobutyl(methyl)fosfoniumtosylát, tributyl(methyl)fosfoniumbis(2,4,4–trimethylpentyl)thiofosfinát, tributyl(methyl)fosfoniummethylkarbonát, tributyl(methyl)fosfoniumbis(2,4,4–trimethylpentyl)dithiofosfinát, trioktyl(methyl)fosfoniummethylkarbonát, tributyl(oktyl)fosfoniumchlorid a směsi uvedených látek v libovolném poměru.

Cyklickým monomerem je cyklický ester obsahující v cyklu 2 až 6 atomů uhlíku, popřípadě substituovaný alespoň jedním lineárním nebo rozvětveným alkylem obsahujícím 1 až 6 atomů uhlíku; cyklický amid obsahující v cyklu 3 až 12 atomů uhlíku; cyklický siloxan obsahující v cyklu 3 až 6 atomů křemíku substituovaný alespoň jedním lineárním nebo rozvětveným alkylem obsahujícím 1 až 6 atomů uhlíku; cyklický anhydrid obsahující v cyklu 4 až 6 atomů uhlíku; cyklický karbonát obsahující v cyklu 3 až 5 atomů uhlíku, popřípadě substituovaný alespoň jedním lineárním nebo rozvětveným alkylem obsahujícím 1 až 6 atomů uhlíku; cyklický éter obsahující v cyklu 2 až 6 atomů uhlíku. Dále je cyklickým monomerem s výhodou epoxid o

struktura $R-\left[O-\text{cyclopropane}\right]_n$, kde $n = 2$ až 4 a uhlovodíková skupina značená R může být lineární nebo větvený alkyl, alkenyl, cykloalkyl, cykloalkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkylová skupina obsahující 1 až 50 uhlíkových atomů. Uhlovodíková skupina R může být substituovaná funkčními skupinami hydroxylovými, aminovými, amidovými, alkoxidovými, ketonickými,

karboxylovými, thio a thiolovými skupinami a může dále obsahovat jeden nebo více heteroatomů jako je kyslík, dusík, brom, chlor, fluor, síra a/nebo jednu nebo více heteroskupin jako je pyridyl, furyl, thienyl a imidazolyl. Epoxidy jsou s výhodou vybrány z 2,2-bis[p-(2,3-epoxypropoxy)fenyl]propanu, tetrabromdiantdiglycidyletheru, N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diaminodifenylmethanu, diglycidylesteru kyseliny hexahydroftalové. Použit lze i směsi uvedených cyklických monomerů v libovolném poměru.

Předkládaný vynález tedy poskytuje způsob výroby polymerního materiálu plněného exfoliovanými podvojnými vrstevnatými hydroxidy *in-situ* mikrovlnnou polymerizací cyklických monomerů v přítomnosti vrstevnatých podvojných hydroxidů, které jsou povrchově modifikovány iontovými kapalinami umožňujícími vysokou absorpci mikrovlnného záření (i) k iniciaci polymerizace cyklického monomeru bez nutnosti přidavku dalších iniciátorů / katalyzátorů a (ii) k rychlé delaminaci plniva vedoucí ke vzniku homogenního polymerního materiálu s kompletně exfoliovanými vrstvami podvojného hydroxidu. V připraveném polymerním materiálu pak iontová kapalina navíc působí jako kompatibilizátor zlepšující mezifázovou adhezi plniva a polymerní matrice.

Experimenty překvapivě ukázaly, že pokud se směs cyklického monomeru a hydratovaných podvojných vrstevnatých hydroxidů ($[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m}]$, kde A^{m-} je anorganický anion, M^{2+} je dvojmocný kovový kationt a M^{3+} je trojmocný kovový kationt) povrchově modifikovaných iontovou kapalinou obsahující fosfoniový kationt zahřívá účinkem mikrovlnného záření, dochází během několika minut ke kompletní exfoliaci plniva a reakční ná sada se stává kompletně transparentní. Dále bylo překvapivě zjištěno, že dalším zahříváním v mikrovlnném reaktoru dochází k dalšímu vzrůstu viskozity a polymerizací cyklického monomeru, aniž by bylo nutné do směsi přidávat další iniciátor či katalyzátor polymerizace. Ioniová kapalina vázaná iontovou vazbou na podvojně vrstevnaté hydroxidy má tak kromě funkce surfaktantu zlepšující kompatibilitu plniva s polymerní maticí i funkci exfoliačního činidla a zároveň i iniciuje polymerizací za otevření cyklu.

V popisu vynálezu je termín "interkalace" definován jako zvětšení mezivrstevné vzdálenosti původního plniva, podvojného vrstevnatého hydroxidu. Termín "exfoliace" je zde definován jako kompletní delaminace (rozvrstvení) plniva na individuální vrstvy. Interkalace je hodnocena pomocí rentgenové difrakce (XRD), neboť zvětšení mezivrstevné vzdálenosti v průběhu interkalace se projeví v difraktogramu posunem bazálních reflexí směrem k nižším úhlům 2theta. Kompletní exfoliace je v XRD záznamu detekována jako vymizení reflexí původního vrstevnatého plniva. Příprava transparentní polymerní taveniny také indikuje exfoliaci plniva.

Polymerizace probíhá bez přítomnosti iniciátoru za vzniku polymerního materiálu s vysokou konverzí monomeru a obsahující plnivo s kompletně exfoliovanou strukturou.

Povrchová modifikace podvojného vrstevnatého hydroxidu je prováděna pomocí roztoku iontové kapaliny tak, aby výsledný modifikovaný vrstevnatý hydroxid obsahoval pouze povrchově vázanou iontovou kapalinu v množství 0,1 až 9% hmotn. s tím, že mezivrstevná vzdálenost podvojného vrstevnatého hydroxidu po modifikaci je stejná jako před modifikací, nedojde tedy k interkalaci iontové kapaliny do vrstevnatého podvojného hydroxidu.

Objasnění výkresu

Obr. 1: XRD záznamy nemoifikovaného LDH a LDH organicky modifikovaných iontovými kapalinami.

Obr. 2: XRD záznamy nanokompozitů PCLO/LDH připravených dle příkladů a) 1, b) 5, c) 7 a d) 9.

Příklady uskutečnění vynálezu

Materiály používané v následujících příkladech:

- 5 – trihexyl(tetradecyl)fosfoniumbis(2,4,4-trimethylpentyl)fosfinát – IL 104, dodavatel IoLiTec Inc.
- trihexyl(tetradecyl)fosfonium-2-ethylhexanoát – IL 351, dodavatel IoLiTec Inc.
- trihexyl(tetradecyl)fosfoniumbis(2-ethylhexyl)fosfát – IL 349, dodavatel IoLiTec Inc.
- ϵ -kapolakton (CLO) – sušen hydridem vápenatým a následně predestilován za sníženého tlaku, uchováván v baňce uzavřené trojcestným kohoutem pod atmosférou dusíku, dodavatel Sigma-Aldrich.
- 10 – podvojný vrstevnatý hydroxid (LDH) – PURAL MG61HT (aluminium magnezium hydroxykarbonát), mezivrstevná vzdálenost d_{003} stanovená XRD je 0,76 nm, dodavatel Sasol.
- laktid – přečištěn dvojnásobnou krystalizací z ethylacetátu, uchováván pod atmosférou dusíku při 4 °C, dodavatel Sigma-Aldrich.
- 15 – ϵ -kapolaktam (CLA) – uchováván nad oxidem fosforečným, dodavatel DSM.
- 2,2'-(1-methylethyliden)bis(4,1-fenylenoxymethylen)]bisoxiran (DGEBA) – D.E.R.™ 332 (The Dow Chemical Company).
- Organicky modifikovaný LDH-104: LDH byl dispergován ve 200 ml směsi voda/THF (150 ml/50 ml). K disperzi bylo přidáno 21,5 g iontové kapaliny IL 104, které odpovídá dvojnásobku aniontové výměnné kapacity (= 3,35 meq/g). Vzniklá suspenze byla intenzivně míchána při 60 °C po dobu 24 h. Vzniklá sraženina byla přefiltrována a promyta směsí voda/THF. Produkt LDH-104 byl sušen při 80 °C a 20 Pa po dobu 12 h. Mezivrstevná vzdálenost produktu stanovená z RTG difrakce byla 0,76 nm, což odpovídá 11,7° 2 Θ (obr. 1) a obsah fosforu stanovený rentgenfluorescenční metodou byl 0,75 hmotn., což odpovídá 6,8 % hmotn. iontové kapaliny sorbované na povrchu LDH.
- 20 – Organicky modifikovaný LDH-351: LDH byl dispergován ve 200 ml směsi voda/THF (150 ml/50 ml). K disperzi bylo přidáno 21,5 g iontové kapaliny IL 351, které odpovídá dvojnásobku aniontové výměnné kapacity (= 3,35 meq/g). Vzniklá suspenze byla intenzivně míchána při 60 °C po dobu 24 h. Vzniklá sraženina byla přefiltrována a promyta směsí voda/THF. Produkt LDH-351 byl sušen při 80 °C a 20 Pa po dobu 12 h. Mezivrstevná vzdálenost produktu stanovená z RTG difrakce byla 0,76 nm, což odpovídá 11,7° 2 Θ (obr. 1) a obsah uhlíku stanovený elementární analýzou byl 6 % hmotn., což odpovídá maximálnímu obsahu 9 % hmotn. iontové kapaliny sorbované na povrchu LDH.
- 30 – Organicky modifikovaný LDH-349: LDH byl dispergován ve 200 ml směsi voda/THF (150 ml/50 ml). K disperzi bylo přidáno 22 g iontové kapaliny IL 349, které odpovídá dvojnásobku aniontové výměnné kapacity (=3,35 meq/g). Vzniklá suspenze byla intenzivně míchána při 60 °C po dobu 24 h. Vzniklá sraženina byla přefiltrována a promyta směsí voda/THF. Produkt LDH-349 byl sušen při 80 °C a 20 Pa po dobu 12 h. Mezivrstevná vzdálenost produktu stanovená z RTG difrakce byla 0,76 nm, což odpovídá 11,7° 2 Θ (obr. 1) a obsah fosforu stanovený rentgenfluorescenční metodou byl 1,1 % hmotn., což odpovídá 8,8 % hmotn. iontové kapaliny sorbované na povrchu LDH.
- 40

Příklad 1:

- 45 Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem byly pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkovány 0,04 g plniva LDH-351 a 2 g ϵ -kapolaktonu (CLO). Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Poté byla reakční směs ohřívána účinkem mikrovlnného (MW) záření v monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 30 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 3 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 160 °C. Po této době byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Charakteristiky získaného produktu jsou uvedeny v tab. 1. Záznam XRD je uveden na obrázku 1a.
- 50

Obsah polymeru byl stanoven extrakcí destilovanou vodou. Polymer byl dezintegrován na prášek a převeden na vysušené a zvážené frity S3. Poté byl zvážen (m_0), kvantitativně převeden do kádínek a extrahován 100 ml extrakčního činidla po dobu 3 x 20 minut. Extrahovaný materiál byl kvantitativně převeden zpět na fritu a za laboratorní teploty a sníženého tlaku (20 Pa) vysušen do konstantní hmotnosti (m_{extr}). Obsah polymeru (y_w) byl vypočten podle:

$$y_w = \frac{m_{\text{extr.}}}{m_0} \cdot 100 (\%)$$

Mezivrstevná vzdálenost (d_{003}) vrstev LDH byla stanovena pomocí rentgenové difrakce. Měření byla prováděna na práškových vzorcích na difraktometru D2 PHASER s LYNXEYE detektorem (Bruker, Německo), zdroj Cu K α záření 30 kV, 10 mA. Kvalitativní analýza byla provedena pomocí softwaru DiffracPlus Eva (Bruker AXS, Německo) za použití JCPDS PDF-2 databáze.

Pro měření transmisní elektronové mikroskopie byly využity ultratenké řezy připravené s pomocí ultramicrotomu s cryonástavci Leica Ultracut UCT, teplota vzorku byla -80 °C. Takto připravené vzorky byly převedeny na měděnou mřížku a pozorovány transmisním elektronovým mikroskopem JEM 200CX (JEOL, Japonsko) při 100 kV. Snímky byly digitalizovány fotoaparátem Nikon DXM1200.

Termické vlastnosti připravených vzorků byly hodnoceny pomocí DSC Q2000 (TA Instruments, USA). Vzorky byly měřeny v cyklu ohřev–chlazení–ohřev v teplotním intervalu 0 až 90 rychlostí 10 °C/min.

Obsah anorganické fáze byl stanoven pomocí termogravimetrické analýzy jako nespalitelný zbytek při 500 °C v kyslíkové atmosféře. Pro měření byl použit analyzátor TGA Pyris 1 (Perkin Elmer, USA).

Příklad 2:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem byly pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkovány 0,04 g plniva LDH-351 a 2 g ϵ -kaprolaktonu. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Poté byla reakční směs ohřívána účinkem MW záření v monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 30 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Teplota polymerační násady narůstala v průběhu celé doby polymerace a po 15 minutách zahřívání dosáhla 197 °C. Po 15 min ohřevu byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Metody hodnocení vlastností připravených polymerních nanokompozitů jsou uvedeny v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 3:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem byly pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkovány 0,04 g plniva LDH-351 a 2 g ϵ -kaprolaktonu. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Poté byla reakční směs ohřívána účinkem MW záření v monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantní teploty 180 °C. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 20 min ohřevu byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Metody hodnocení vlastností připravených polymerních nanokompozitů jsou uvedeny v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 4:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem byly pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkovány 0,12 g plniva LDH-351 a 2 g ϵ -kaprolaktonu. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Poté byla reakční směs ohřívána účinkem MW záření v monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 30 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 3 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 146 °C. Po této době byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Metody hodnocení vlastností připravených polymerních nanokompozitů jsou uvedeny v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 5:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem byly pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkovány 0,04 g plniva LDH-104 a 2 g ϵ -kaprolaktonu. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Poté byla reakční směs ohřívána účinkem MW záření v monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 30 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 3 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 162 °C. Po této době byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Metody hodnocení vlastností připravených polymerních nanokompozitů jsou uvedeny v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Záznam XRD je uveden na obrázku 1b.

Příklad 6:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem byly pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkovány 0,12 g plniva LDH-104 a 2 g ϵ -kaprolaktonu. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Poté byla reakční směs ohřívána účinkem MW záření v monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 30 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 3 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 160 °C. Po této době byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Metody hodnocení vlastností připravených polymerních nanokompozitů jsou uvedeny v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 7:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem byly pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkovány 0,04 g plniva LDH-349 a 2 g ϵ -kaprolaktonu. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Poté byla reakční směs ohřívána účinkem MW záření v monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 30 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 3 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 154 °C. Po této době byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Metody hodnocení vlastností připravených polymerních nanokompozitů jsou uvedeny v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Záznam XRD je uveden na obrázku 1c.

Příklad 8:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem byly pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkovány 0,12 g plniva LDH-349 a 2 g ϵ -kaprolaktonu. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Poté byla reakční směs ohřívána účinkem MW záření v

monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 30 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 3 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 151 °C. Po této době byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Metody hodnocení vlastností připravených polymerních nanokompozitů jsou uvedeny v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 9:

Do 250 ml tříhrdlé skleněné baňky opatřené kotvovým míchadlem bylo pod inertní atmosférou nadávkováno 0,75 g LDH-104 a 50 g CLO. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Polymerační násada byla ohřívána účinkem mikrovlnného (MW) záření v multimodálním MW reaktoru (Romill, ČR, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 200 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 9 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 193 °C. Po této době byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Metody hodnocení vlastností připravených polymerních nanokompozitů jsou uvedeny v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Záznam XRD je uveden na obrázku 1d.

Příklad 10:

Do 250 ml tříhrdlé skleněné baňky opatřené kotvovým míchadlem bylo pod inertní atmosférou nadávkováno 0,6 g LDH-104 a 30 g D,L-laktidu. D,L-laktid byl roztaven v olejové lázni a plnivo bylo za míchání dispergováno v D,L-laktidu po dobu 20 minut. Poté byla polymerační násada ohřívána účinkem mikrovlnného (MW) záření v multimodálním MW reaktoru (Romill, ČR, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 200 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 10 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 185 °C. Po této době byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Byl získán zcela transparentní materiál vykazující pouze jednu teplotu skelného přechodu 40 °C a obsahem polymeru 94 %. Metody hodnocení vlastností připravených polymerních nanokompozitů jsou uvedeny v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 11:

Do 250 ml tříhrdlé baňky skleněné baňky opatřené kotvovým míchadlem bylo pod inertní atmosférou nadávkováno 0,75 g LDH-104 a 30 g CLO a 20 g ϵ -kaprolaktamu (CLA). CLA byl roztaven v olejové lázni a plnivo bylo za míchání dispergováno v CLA po dobu 30 minut. Poté byl do baňky nadávkován CLO a polymerační násada byla ohřívána účinkem mikrovlnného (MW) záření v multimodálním MW reaktoru (Romill, ČR, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 200 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 15 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 163 °C. Po této době byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Byl získán materiál s teplotou skelného přechodu -10 °C a teplotou tání 102 °C. Obsah polymeru stanovený extrakcí byl 86%. Metody hodnocení vlastností připravených polymerních nanokompozitů jsou uvedeny v příkladu 1 a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 12:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem byly pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkovány 0,12 g plniva LDH-104 a 2 g epoxidové pryskyřice DGEBA. Plnivo bylo za míchání dispergováno v DGEBA po dobu 1 hodiny při teplotě 60 °C. Poté byla reakční směs ohřívána účinkem MW záření v monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 50 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 20 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady

150 °C. Po této době byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Stupeň konverze epoxidových skupin a teplota skelného přechodu u získaného produktu byly stanoveny DSC a obsah anorganické fáze TGA (viz příklad 1). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

5

Srovnávací příklad 1:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem bylo pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkováno 0,1 g plniva LDH-104 a 5 g ϵ -kaprolaktonu. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Poté byl do reakční směsi pod inertní atmosférou nadávkován iniciátor polymerace CLO – 0,18 g 2-ethylhexanoátu cínatého. Reakční směs byla zahřívána v olejové lázni při 150 °C po dobu 4 h. Poté byla vyndána z lázně a zchlazena ve vodě na pokojovou teplotu. Polymerace neproběhla do vysokého stupně a výsledkem byl kapalný produkt s LDH-104 usazeným na dně reakční nádoby.

15

Srovnávací příklad 2:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem byly pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkovány 2 g ϵ -kaprolaktonu. CLO byl zahříván účinkem mikrovlnného (MW) záření v monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 30 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 4 minutách zahřívání dosáhla teplota 240 °C. Během ohřívání nevykazoval CLO žádné známky termické polymerace.

25

Srovnávací příklad 3:

Do 250 ml tříhrdlé skleněné baňky opatřené kotvovým míchadlem bylo pod inertní atmosférou nadávkováno 0,75 g organicky nemodifikovaného LDH a 50 g CLO. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Polymerační násada byla ohřívána účinkem mikrovlnného (MW) záření v multimodálním MW reaktoru (Romill, ČR, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 200 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 10 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 250 °C. Po 20 minutách byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Obsah polymeru byl pouze 7 % hmotn.

35

Srovnávací příklad 4:

Do skleněné ampule opatřené magnetickým míchadlem bylo pod inertní dusíkovou atmosférou nadávkováno 0,1 g plniva interkalovaného fosfoniovou iontovou kapalinou trihexyltetradecylfosfonium dodecylsulfonát s mezivrstevnou vzdáleností d_{003} 3,4 nm a 5 g ϵ -kaprolaktonu. Plnivo bylo za míchání dispergováno v CLO po dobu 24 hodin. Poté byla reakční směs ohřívána účinkem MW záření v monomodálním MW reaktoru s fokusovaným polem Monowave 300 (Anton Paar, Rakousko, $f=2,45$ GHz) za konstantního výkonu 30 W. Teplota byla sledována infračerveným pyrometrem. Po 5 minutách zahřívání dosáhla teplota polymerační násady 250 °C. Po 10 minutách byl produkt volně zchlazen na pokojovou teplotu. Získaný produkt vykazoval obsah polymeru pouze 5 % hmotn.

45

Tab. 1: Charakteristiky produktů

	Popis	y_w , (% hmotn.)	w_R , (% hmotn.)	d_{003} , (nm)	T_m , (°C)
Příklad 1	2 % LDH-351 + CLO, MW 30 W, 3 min	97,2	1,9	> 1,7*	59
Příklad 2	2 % LDH-351 + CLO, MW 30 W, 15 min	97,6	1,7	> 1,7*	59
Příklad 3	2 % LDH-351 + CLO, MW 180°C, 20 min	98,4	1,9	> 1,7*	59
Příklad 4	5,7 % LDH-351 + CLO, MW 30 W, 3 min	87,9	4,9	> 1,7*	57
Příklad 5	2% LDH-104 + CLO, MW 30 W, 3 min	96,9	2,0	> 1,7*	60
Příklad 6	5,7 % LDH-104 + CLO, MW 30 W, 3 min	93,4	3,8	> 1,7*	61
Příklad 7	2 % LDH-349 + CLO, MW 30 W, 3 min	96,9	1,7	> 1,7*	59
Příklad 8	5,7 % LDH-349 + CLO, MW 30 W, 3 min	84,2	3,9	> 1,7*	55
Příklad 9	1,5 % LDH-104 + CLO, MW 200 W, 9 min	86,2	1,7	> 1,7*	57
Příklad 10	2 % LDH-104 + laktid, MW 200 W, 10 min	94	2,1	> 1,7*	40**
Příklad 11	1,5 % LDH-104 + CLO+CLA, MW 200 W, 15 min	86	1,6	> 1,7*	102, - 10**
Příklad 12	5,7 % LDH-104 + DGEBA, MW 50 W, 20 min	99,6***	4,5	> 1,7*	230**
Srovnávací příklad 1	2 % LDH-104 + CLO, 150°C, 4 h	14,7	-	-	-
Srovnávací příklad 2	CLO, MW 30 W, 4 min	0	-	-	-
Srovnávací příklad 3	1,5 % LDH (nemodifikovaný) + CLO, MW 200 W, 20 min	7	-	-	-
Srovnávací příklad 4	2 % interkalovaného LDH + CLO, MW 30 W, 10 min	5	-	-	-

5

y_w – obsah polymeru stanovený extrakcí vodou; w_R – obsah plniva stanovený TGA jako nespálitelný zbytek při 500 °C v N_2 atmosféře; d_{003} – mezivrstevná vzdálenost stanovená rentgenovou difrakcí; T_m – teplota tání stanovená DSC; – hodnota nebyla stanovena; MW 30 W – polymerace byla provedena v monomodálním mikrovlnném reaktoru při konstantním výkonu 30 W; MW 50 W – polymerace byla provedena v monomodálním mikrovlnném reaktoru při konstantním výkonu 50 W; MW 200 W – polymerace byla provedena v multimodálním mikrovlnném reaktoru při konstantním výkonu 200 W

10

* Exfoliovaná struktura

** Teplota skelného přechodu stanovená DSC

15

*** konverze epoxidových skupin stanovená DSC

Průmyslová využitelnost

20

Materiály připravené uvedeným způsobem lze využít samostatně k výrobě biodegradovatelných obalových materiálů nebo je lze použít ve směsi s jinými polymery k přípravě plněných materiálů.

25

PATENTOVÉ NÁROKY

30

1. Způsob přípravy polymerního materiálu, **vyznačující se tím**, že alespoň jeden cyklický monomer vybraný ze skupiny zahrnující cyklické estery obsahující v cyklu 2 až 6 atomů uhlíku, popřípadě substituované alespoň jedním lineárním nebo rozvětveným alkylem obsahujícím 1 až 6 atomů uhlíku; cyklické amidy obsahující v cyklu 3 až 12 atomů uhlíku; cyklické siloxany obsahující v cyklu 3 až 6

atomů křemíku substituované alespoň jedním lineárním nebo rozvětveným alkylem obsahujícím 1 až 6 atomů uhlíku; cyklické anhydridy obsahující v cyklu 4 až 6 atomů uhlíku; cyklické karbonáty obsahující v cyklu 3 až 5 atomů uhlíku, popřípadě substituované alespoň jedním lineárním nebo rozvětveným alkylem obsahujícím 1 až 6 atomů uhlíku; cyklické étery

obsahující v cyklu 2 až 6 atomů uhlíku; epoxidy o struktuře $R-\left[O-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right]_n$,
 kde $n = 2$ až 4 a uhlovodíková skupina značená R může být lineární nebo větvený alkyl, alkenyl, cykloalkyl, cykloalkenyl, aryl, alkylaryl, arylalkylová skupina obsahující 1 až 50 uhlíkových atomů, přičemž uhlovodíková skupina R může být popřípadě substituovaná funkčními skupinami hydroxylovými, aminovými, amidovými, alkoxydovými, ketonickými, karboxylovými, thio a thiolovými skupinami a může dále obsahovat jeden nebo více heteroatomů vybraných ze skupiny zahrnující kyslík, dusík, brom, chlor, fluor, síru a/nebo jednu nebo více heteroskupin jako je pyridyl, furyl, thienyl a imidazolyl,

se smíchá s hydratovaným podvojným vrstevnatým hydroxidem o struktuře $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m}]$, kde A^{m-} je m -mocný anion, M^{2+} je dvojmocný kovový kationt a M^{3+} je trojmocný kovový kationt, hodnota x leží v rozmezí $0,20 < x < 0,33$, povrchově modifikovaným iontovou kapalinou, obsahující fosfoniový kationt, v množství 0,1 až 9 % hmotn., vztaheno na hmotnost hydratovaného podvojného vrstevnatého hydroxidu, v hmotn. poměru cyklického monomeru vůči povrchově modifikovanému podvojnému vrstevnatému hydroxidů 100/1 až 10/1, a vzniklá suspenze se podrobí působení elektromagnetického záření o frekvenci 915 až 2450 MHz na teplotu 150 až 250 °C, s výhodou po dobu 3 min až 120 min.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dvojmocný kovový kationt M^{2+} je dvojmocný kationt kovu IIA skupiny periodické tabulky, nebo dvojmocný kationt kovu první nebo druhé periody d-kovů, nebo směs uvedených kationtů, s výhodou je vybrán z dvojmocných kationtů hořčíku, vápníku, zinku, niklu, mědi, kobaltu, železa, manganu.

3. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že trojmocný kovový kationt M^{3+} je kationt kovu IIIA skupiny periodické tabulky, nebo trojmocný kationt kovu první nebo druhé periody d-kovů, nebo směs uvedených kationtů, s výhodou je vybrán z trojmocných kationtů hliníku, chrómu, železa, manganu, gallia.

4. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že aniont A^{m-} je vybrán ze skupiny zahrnující uhličitán, dusičnan, halogenid, halogeničnan, síran, šťavelan, octan, benzoát.

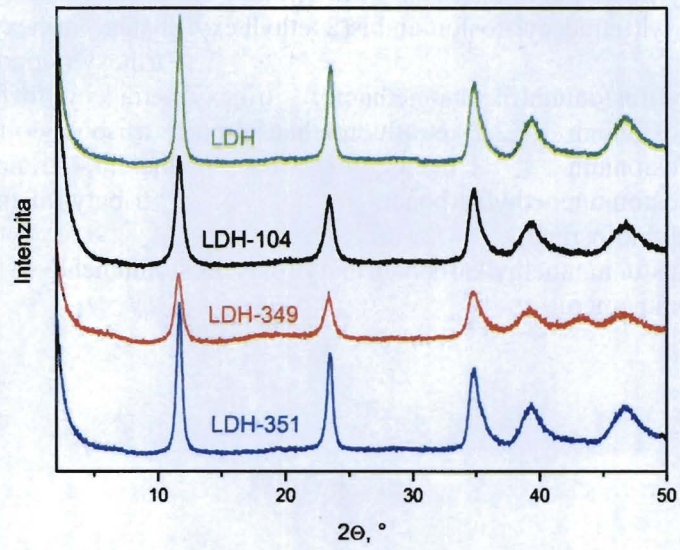
5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že iontová kapalina obsahuje fosfoniový kationt obecného vzorce $P^+R^1R^2R^3R^4$, kde R^1, R^2, R^3, R^4 jsou vzájemně nezávisle vybrány z lineárního nebo větveného C_1-C_{18} alkylu, s výhodou je tímto alkylem methyl nebo alkyl se sudým počtem uhlíků, přičemž protiont je vybrán ze skupiny zahrnující halogenid, R^5COO^- , fosfinát, popřípadě obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , fosfát, popřípadě obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , sulfát, popřípadě obsahující 1 až 2, řetězce R^5 , sulfonát, popřípadě obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , karbonát, popřípadě obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , benzensulfonát, popřípadě obsahující 1 až 2 řetězce R^5 , thiofosfinát, dithiofosfinát, dikyanamid, trikyanomethanid, bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, tosylát, hexafluorofosfát, přičemž R^5 je C_1-C_{14} lineární nebo větvený alkyl.

6. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že fosfoniovou iontovou kapalinou je iontová kapalina vybraná ze skupiny zahrnující trihexyl(tetradecyl)fosfoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid, tetrabutylfosfoniumchlorid, ethyl(tributyl)fosfoniumdiethylfosfát, tetraoktylfosfoniumbromid, tributyl(methyl)fosfoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid, tributyl(methyl)fosfoniummethylsulfát, tetrabutylfosfoniumbromid, tributyl(tetradecyl)fosfoniumchlorid, tributyl(tetradecyl)fosfoniumdodecylbenzensulfonát, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumchlorid,

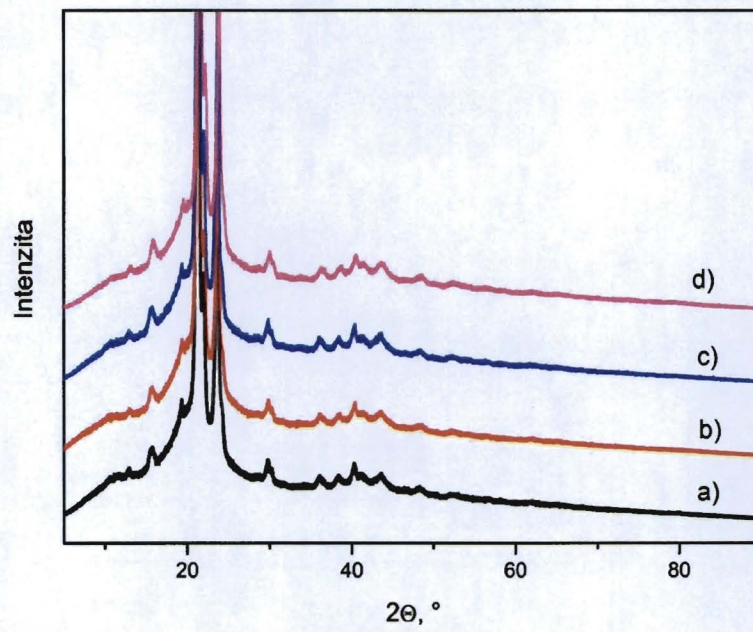
trihexyl(tetradecyl)fosfonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)fosfinát, trihexyl(tetradecyl)fosfonium
dekanoát, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumbis(2-ethylhexyl)fosfát, trihexyl(tetradecyl)fosfonium
dikyanamid, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumbromid,
trihexyl(tetradecyl)fosfoniumtrikyanomethanid, trihexyl(tetradecyl)fosfoniumhexafluorofosfát,
5 tributyl(methyl)fosfonium 1,1,2,2-tetrafluoroethansulfonát, triisobutyl(methyl)fosfoniumtosylát,
tributyl(methyl)fosfonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)thiofosfinát,
tributyl(methyl)fosfoniummethylkarbonát, tributyl(methyl)fosfoniumbis(2,4,4-
trimethylpentyl)dithiofosfinát,
10 trioktyl(methyl)fosfoniummethylkarbonátributyl(oktyl)fosfoniumchlorid a směsi uvedených
látek v libovolném poměru.

15

1 výkres



Obr. 1



Obr. 2

Konec dokumentu
