

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-196656

(P2004-196656A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

C O 1 B 33/44

F I

C O 1 B 33/44

テーマコード (参考)

4 G O 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-418358 (P2003-418358)
(22) 出願日 平成15年12月16日 (2003.12.16)
(31) 優先権主張番号 10259084:2
(32) 優先日 平成14年12月17日 (2002.12.17)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591010170
ヒルティ アクチエンゲゼルシャフト
リヒテンシュタイン国 9 4 9 4 シャーン
ランドシュトラッセ (番地なし)
(74) 代理人 100072051
弁理士 杉村 興作
(72) 発明者 アンティエ ヴェンツェル
ドイツ国 8 6 9 2 8 ホフステッテン
アム ヴィーゼル 1 0
(72) 発明者 アルネ ラインハイメル
ドイツ国 8 7 6 6 8 ツェラーベルク
アイヒェンドルフシュトラッセ 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の製造方法、その際に得られるインターカレーション化合物及びその使用

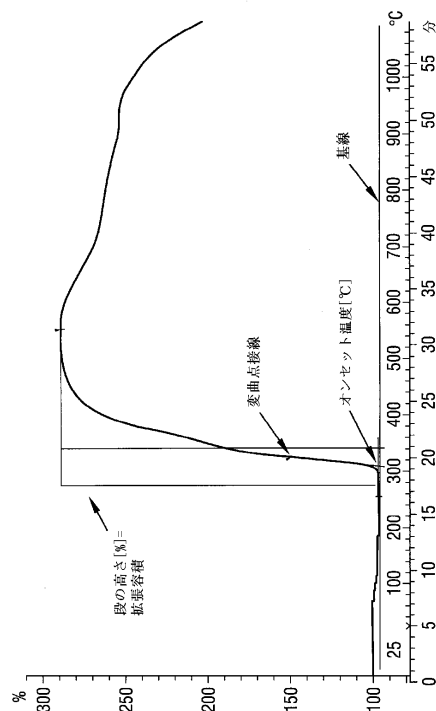
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高められた拡張容積を示し、かつオンセット温度の変更ができるようにして、インターカレート化合物の内位添加により天然の膨張性層状ケイ酸塩を変更する方法を提供する。

【解決手段】 天然の膨張性層状ケイ酸塩へのインターカレート化合物の中間層形成によって、増加した膨張容積及び/又は変更されたオンセット温度を有する層状ケイ酸塩インターカレーション化合物を製造する方法であって、天然の層状ケイ酸塩を、少なくとも1種の陽イオン界面活性剤でイオン交換にかけると共に、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、ジメチルアセトアミド、トルオール及びジメチルスルホキシドのインターカレーションを前記イオン交換なしにも行うこともできることを条件として、少なくとも1種の有機インターカレート化合物を層状ケイ酸塩内に内位添加する方法、その際に得られる変更された層状ケイ酸塩インターカレーション化合物、及びその膨張材料としての使用。

【選択図】 図1

本発明による層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の拡張挙動



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然の膨張性層状ケイ酸塩、特に、天然蛭石中へのインターカレート化合物の中間層形成によって、高められた拡張容積及び／又は変更されたオンセット温度を有する層状ケイ酸塩インターカレーション化合物を製造する方法であって、

天然の層状ケイ酸塩を、少なくとも 1 種の陽イオン界面活性剤を用いてイオン交換にかけ、及び同時に、又はその後の段階で、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、ジメチルアセトアミド、トルオール及びジメチルスルホキシドのインターカレーションを前記イオン交換なしにも行うこともできることを条件として、少なくとも 1 種の有機インターカレート化合物を層状ケイ酸塩内に内位添加することを特徴とするインターカレーション化合物の製造方法。 10

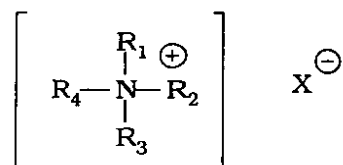
【請求項 2】

陽イオン界面活性剤として、表面活性の第四アルキルアンモニウム化合物を用いることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

陽イオン界面活性剤として、次の一般式

【化 1】



20

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の少なくとも 1 種の基が、12 個から 30 個、とりわけ、12 個から 18 個の炭素原子を有する条件下に、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、水素原子から互いに離れて独立し、1 個から 30 個、とりわけ、1 個から 18 個の炭素原子を有する直鎖か、又は分枝か、飽和か、又は不飽和のアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基又はアルキルアリール基を意味し、及び $X^{\ominus}$ は陰イオンを意味する。) 30

で表される表面活性の第四アルキルアンモニウム化合物を用いることを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

表面活性の第四アルキルアンモニウム化合物として、場合によっては置換性の、 $C_{10} \sim C_{18}$ -アルキル-トリ- $C_1 \sim C_6$ -アルキルアンモニウム塩、 $C_{10} \sim C_{18}$ -ジアルキル-ジ- $C_1 \sim C_6$ -アルキルアンモニウム塩、 $C_{10} \sim C_{18}$ -トリアルキル- $C_1 \sim C_6$ -アルキル-アンモニウム塩及び／又は $C_{10} \sim C_{18}$ -テトラアルキルアンモニウム塩を用いることを特徴とする請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

表面活性の第四アンモニウム化合物として、デシルトリメチルアンモニウムハロゲン化物、ドデシルトリメチルアンモニウムハロゲン化物、テトラデシルトリメチルアンモニウムハロゲン化物、オクタデシルトリメチルアンモニウムハロゲン化物及び／又はトリデシルアンモニウムハロゲン化物、とりわけ、これらの化合物の塩化物又は臭化物を用いることを特徴とする請求項 4 記載の方法。 40

【請求項 6】

有機インターカレート化合物として、一価及び多価の脂肪族アルコール及び芳香族アルコール、モノカルボン酸及びジカルボン酸、及びそのアルカリ塩又はアンモニウム塩及びアミド、有機キレート剤及び有機溶媒を含む群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を用いることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

50

アルコールとして、一般式 R-OH 又は $\text{R}(\text{OH})_2$ の化合物を用い、モノカルボン酸又はジカルボン酸として、一般式 R-COOH 又は $\text{R}(\text{COOH})_2$ の化合物を用い、式中、 R は、1 個から 30 個、とりわけ、1 個から 14 個の炭素原子を有する、直鎖か又は分枝か、飽和か又は不飽和のアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基又はアルキルアリール基を意味することを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】

有機インターカレート化合物として、メタノール、エタノール、2 - プロパノール、2 - ブタノール、第三ブタノール、ベンジンアルコール、1 - デカノール、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、グリセリン、ギ酸、酢酸、ヘキサ酸、アジピン酸、マロン酸、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、グリオキシル酸、トリフルオル酢酸、ジメチルマロン酸塩、ジエチルマロン酸塩、サルチル酸メチルエステル、マロン酸ジアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、トルオール、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 及び / 又はそれらの金属複合体、特に、 Mg-EDTA - 複合体及び / 又は Cu-EDTA - 複合体を内位添加することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 9】

インターカレート化合物として、エタノール、酢酸、クエン酸、マロン酸、グルコン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸又はアルカリ金属酸及びこれらのカルボン酸のアミド、尿素及び / 又はジメチルホルムアミドを内位添加することを特徴とする請求項 8 項記載の方法。

20

【請求項 10】

第 1 手段において、少なくとも 1 種の陽イオン界面活性剤で天然の層状ケイ酸塩を処理することによりイオン交換を引き起こし、第 2 手段において、少なくとも 1 種の有機インターカレート化合物での処理を実行することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

天然の層状ケイ酸塩を適切な溶媒中の陽イオン界面活性剤の溶液内に懸濁させ、場合によっては、加熱下にインターカレーションを引き起こさせ、イオン交換された層状ケイ酸塩を懸濁液から分離し、場合によっては、洗浄し、乾燥させ、次いで、適切な溶媒における溶液からの有機インターカレート化合物を、イオン交換された層状ケイ酸塩内でインターカレートし、及び得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物を懸濁液から分離し、洗浄し、及び場合によっては、乾燥させることを特徴とする請求項 10 記載の方法。

30

【請求項 12】

陽イオン界面活性剤を用いるイオン交換及び天然の層状ケイ酸塩内での有機インターカレート化合物の内位添加を 1 手段内で実行することを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

陽イオン界面活性剤及び有機インターカレート化合物を、層状ケイ酸塩インターカレーション化合物内で目標とする混合比での混合物形態で用いることを特徴とする請求項 12 記載の方法。

40

【請求項 14】

天然の層状ケイ酸塩を、陽イオン界面活性剤及び有機インターカレート化合物の溶液内で、適切な溶媒中に懸濁させ、同時にイオン交換、及び場合によっては、加熱下にインターカレーションを引き起こさせ、及び得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物を、懸濁液から分離し、洗浄し、及び場合によっては、乾燥させることを特徴とする請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

有機インターカレート化合物を、層状ケイ酸塩の中間層水の交換により内位添加するこ

50

とを特徴とする請求項 10 ~ 14 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

天然の膨張性層状ケイ酸塩として、0.1 mm から 10 mm、とりわけ、0.3 mm から 1.0 mm の平均粒子直径を有する蛭石、ヒドロ黒雲母及び／又は緑泥石 - 蛭石を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 17】

溶媒として、水、脂肪族アルコール又は芳香族アルコール、エーテル、エステル、アルカン、シクロアルカン、芳香族溶媒及び／又はアミンが用いられることを特徴とする請求項 10 ~ 16 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 18】

陽イオン界面活性剤あるいは有機インターカレート化合物の濃縮の場合に、0.01 モル / L から 5.0 モル / L、とりわけ、0.1 モル / L から 1.0 モル / L の溶液内で作業されることを特徴とする請求項 10 ~ 17 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 19】

イオン交換反応、あるいはインターカレーション反応が、10 から 150 の温度、とりわけ、25 から 60 で実行されることを特徴とする請求項 10 ~ 18 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 20】

イオン交換反応、あるいはインターカレーション反応が、0.5 から 144 時間、とりわけ、10 から 36 時間の反応期間で実行されることを特徴とする請求項 10 ~ 19 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 21】

層状ケイ酸塩インターカレーション化合物が、ろ過又は傾しゃにより懸濁液から分離され、使用される溶媒の数ミリリットルを用いて洗浄され、及び次いで場合によっては、乾燥されることを特徴とする請求項 10 ~ 20 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 22】

乾燥が、真空中での室温でか、又は高められた温度での乾燥箱内で起こることを特徴とする請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】

乾燥が、乾燥箱内で、1 時間から 12 時間の間で 60 から 80 で起こることを特徴とする請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項記載の方法により得られることを特徴とする層状ケイ酸塩インターカレーション化合物。

【請求項 25】

請求項 1 ~ 23 のいずれか 1 項記載の方法を用いて得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の膨大材料としての使用であって、泡沸防火付加剤として、及び／又は膨らんだ形態で、火炎保護材料の製造のための、並びに、高温耐熱性の絶縁板及び堤防板及び詰め物、特に、建物の壁、床及び／又は天井の亀裂、貫通孔、及びその他の開口の防火充填材の製造のための付加剤として用いられることを特徴とする層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、天然の膨張性層状ケイ酸塩、特に、天然の蛭石内へのインターカレート化合物の中間層形成によって、高められた拡張容積及び／又は変更されたオンセット温度を有する層状ケイ酸塩インターカレーション化合物を製造する方法、その際に得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物、及びその膨大材料としての使用であって、泡沸防火付加剤として、及び／又は膨らんだ形態で、火炎保護材料の製造のための、並びに、高温耐熱性の絶縁板及び堤防板及び詰め物、特に、建物の壁、床及び／又は天井の亀裂、貫通

10

20

30

40

50

孔、及びその他の開口の防火充填材の製造のための付加剤として用いる使用に関する。

【背景技術】

【0002】

膨張性蛭石及び他の拡大可能な層状ケイ酸塩化合物は、その高い耐熱性、良好な絶縁特性及び密封特性のために傑出しており、及び包装(Verpackungs-)材料及び吸着材料として優れているのが知られる。その上さらに、それらは、その不燃性のため、防火製品での泡沸付加剤として通常の膨張黒鉛材料に対して決定的な長所を有する。

【0003】

例えば、蛭石のような膨張性層状ケイ酸塩は、比率が層状ケイ酸塩の起源に応じて変化するマグネシウム陽イオンやアルミニウム陽イオンの交換可能な陽イオン間で内位添加される鋭錐層及び四面体層から構成される。中間層水の存在に基づき、そのような膨張性層状ケイ酸塩は、中間層水が高温では自然に遊離され、層が別々に押される結果となる拡張の加熱の際に屈服する。拡張事象で使用される温度は、オンセット温度と称され、例えば、次の比較例で使用されるように、天然の膨張性蛭石では320である。

10

【0004】

そのような膨張性層状ケイ酸塩は、膨張黒鉛と同様に、この熱拡張挙動に基づき、建物の壁、床及び/又は縁内の亀裂、貫通孔、その他の開口の、例えば、防火充填材のための火災保護構成物の生産のための泡沸防火付加剤として使用される。火災の場合、火災保護構成物内にある膨張性層状ケイ酸塩は延び、火災保護構成物の基質材料の焼失後も、充填された開口は、それ以上の期間の間、層状ケイ酸塩の拡大により閉鎖維持され続ける。

20

【0005】

そのような防火充填剤システムのため、管貫通孔の種類や材料調達に応じ異なる要求に適合される。それで、例えば、非常に迅速に溶解し、燃焼するポリエチレン管では、生じる開口の閉鎖が最も短い期間内に必要であり、このことは、泡沸材料の迅速な拡張速度及び大きい拡張容積が前提となる。そのために、例えば、そのような防火材料の生産に際し、泡沸火災保護材料の拡大挙動を特定の製品要求に合わせて調整できるために、オンセット温度と同様に、また、この媒介変数に関して可変性の高度さが必要となる。これまで、標準的な泡沸材料として使用されるが、高温では酸化焼け残りを示す膨張黒鉛と対照的に、蛭石のような膨張性層状ケイ酸塩は、その高い熱膨張性において傑出している。しかし、天然の形態では、膨張性層状ケイ酸塩は、この材料の使用を消極的な防火対策に強く限定される適度の圧力構造的拡張挙動だけを有する。

30

【0006】

しかし、商業上手に入る層状ケイ酸塩は、それにもかかわらず、その拡張特性、なかんずく、その拡張容積及びオンセット温度の変更内で内位添加されるインターカレート化合物(ゲスト化合物)での限定された選択に制限を引き起こす。しかしながら、特定の製品要求に基づいて、特に、消極的な防火対策の範囲で、柔軟に実現できるためには、高度な変化幅と、その泡沸特性、特に、この拡張容積及びオンセット温度、すなわち、拡張開始の温度を考慮した目的に合う設定を可能とできる拡張可能な層状ケイ酸塩インターカレーション化合物が必要である。

【0007】

ゲスト分子のインターカレーションによる膨張性層状ケイ酸塩の変更はよく知られており、通常、対応するゲスト化合物での溶液中のケイ酸塩粒子の分散により行われる。ゲスト分子として、無機塩も有機化合物も内位添加できる。商業上自由に使えるようになっていく層状ケイ酸塩のオンセット温度は約300である。

40

【0008】

約0.1mmから6mmの粒子サイズの膨張性蛭石を含み、そのオンセット温度が、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、水酸化アンモニウム及び尿素との陽イオン交換により、従来の蛭石に調節されていたよりも、重要で低温度で調節される著しく急激に減少する負の拡張挙動を持つ泡沸長尺物材料が記載されている(例えば、特許文献1参照)。

50

【0009】

低温で拡大可能な蛭石及びそれから得られる泡沸長尺物材料が開示されている（例えば、特許文献2及び3参照）。この場合、拡張温度は硝酸カリウム溶液のインターカレーションによって低下し、その際、インターカレーション化合物として、硝酸アンモニウム、塩化カリウム及び塩化アンモニウムも挙げられるが、わずかに有効であることが分かる。

【0010】

オンセット温度の降下及び同様に硝酸カリウム溶液を用いる蛭石の拡張特性の改良のための方法が記載されている（例えば、特許文献4参照）。

【0011】

最後に、リチウム陽イオン、(C₂ ~ C₆ - アルキル) - アンモニウム陽イオン、アリルアンモニウム陽イオン又はアンモニウム - (C₃ ~ C₆) - アルキル - カルボン酸のインターカレーションにより変更される改良された拡張挙動を持つ蛭石が開示されている（例えば、特許文献5参照）。 10

【0012】

もちろん、これらの技術状態により得られる膨張性層状ケイ酸塩は完全に満足できるものではない。というのは、防火材料のそれぞれの接合剤基材についての泡沸防火付加剤の特性の目的に合う調整を達成できないからである。上記で説明したように、消極的な防火対策では、溶解する金属管及びプラスチック管は、機械的に安定した、熱絶縁性の防護被膜の発達下で、管貫通孔の収縮過程により生じる中空室を、迅速に再び閉鎖するため、泡沸材料の膨張事象により絞られなければならない。このために、泡沸材料は圧力構造的拡張が必要であり、例えば、炭素供与体（例えば、澱粉及びペンタエリトリット）、酸素供与体（例えば、縮合リン酸アンモニウム）及び発泡剤（例えば、メラミン）の反応に起こる、化学的泡沸の場合と同様に、むしろ抵抗又は逆圧力にもかかわらず、拡張過程は中断されない。 20

【0013】

さらに、拡張過程は、防火組成物の接合剤基材が軟化される時に初めて使用できる。というのは、その時に初めて、膨張性層状ケイ酸塩の圧力構造的拡張の相乗作用及び最良の効率が達成できるからである。それで、膨張性層状ケイ酸塩を自由に用いられることが必要であり、膨張性層状ケイ酸塩の特性プロフィールは、拡張挙動に関して目的にかなひ、及びより正確に調節でき、その際、特に、高められた拡張速度で、所望の仕方で、オンセット温度を変更できるようになる。 30

【特許文献1】米国特許第4,305,992号明細書

【特許文献2】米国特許第5,079,280号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0429246号明細書

【特許文献4】米国特許第5,116,537号明細書

【特許文献5】米国特許第5,326,500号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の課題は、つまり、高められた拡張容積を示し、及び同時にオンセット温度の変更ができるようにして、インターカレート化合物の内位添加により天然の膨張性層状ケイ酸塩を変更することに成功する方法を提供することである。 40

【0015】

意外なことに、少なくとも1種の陽イオン界面活性剤を用いる天然の膨張性層状ケイ酸塩のイオン交換により、及び有機インターカレート化合物のインターカレーション又はイオン交換されない層状ケイ酸塩内の所定の有機化合物のインターカレーションにより、材料の高められた拡張容積も達成でき、オンセット温度の変更もできることが示された。

【課題を解決するための手段】

【0016】

したがって、本発明の対象は主請求項1に従う方法である。従属請求項は、より好まし 50

い本発明の対象の実施形態、このようにして得られる層状ケイ酸インターカレーション化合物及び防火組成物の生産のための泡沸防火付加剤の使用に関する。

【0017】

それゆえ、本発明は、天然の膨張性層状ケイ酸塩、特に、天然蛭石中へのインターカレート化合物の中間層形成によって、高められた拡張容積及び／又は変更されたオンセット温度を有する層状ケイ酸塩インターカレーション化合物を製造する方法に関し、これは、天然の層状ケイ酸塩を、少なくとも1種の陽イオン界面活性剤を用いてイオン交換にかけ、及び同時に、又はその後の段階で、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、ジメチルアセトアミド、トルオール及びジメチルスルホキシドのインターカレーションを前記イオン交換なしにも行うこともできることを条件として、少なくとも1種の有機インターカレート化合物を層状ケイ酸塩内に内位添加することにより特徴付けられる。

10

【0018】

本明細書中で述べるオンセット温度[]は、泡沸系の熱拡張過程、つまり、ここでは、本発明による層状ケイ酸塩のインターカレーション化合物が始まる温度、すなわち、拡張事象の開始温度として定義される。従来の商業上得られる膨張性天然ケイ酸塩、例えば、例1で述べる中国産の天然蛭石は、次に説明する装置及び提供される測定条件で決定される時、320 のオンセット温度を有する。

【0019】

拡張容積[% / mg]は、層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の量で標準化され、初期容積と完全に拡張される層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の最終容積との間の差に一致する。この媒介変数を決めるための詳細な事項は、次の詳細な説明の経過内にある。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明による方法は、天然の膨張性蛭石との比較において、179 から376 の範囲での320 のオンセット温度に対するオンセット温度の変更の同時の可能性、それで、狙いとする使用目的の予測すべき使用条件での天然蛭石の拡張挙動の適合の実質的に改良される可能性において、4%から66%の拡張容積の増加を可能とする。

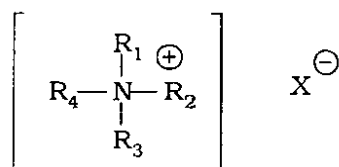
【実施例】

【0021】

本発明の有利な実施形態によれば、天然の膨張性層状ケイ酸塩のイオン交換において、陽イオン界面活性剤として、表面活性の第四アルキルアンモニウム化合物を用いる。特に有利には、次の一般式

30

【化1】



40

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の少なくとも1種の基が、12個から30個、とりわけ、12個から18個の炭素原子を有する条件下に、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、水素原子から互いに離れて独立し、1個から30個、とりわけ、1個から18個の炭素原子を有する直鎖か、又は分枝か、飽和か、又は不飽和のアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基又はアルキルアリール基を意味し、及び X^- は陰イオンを意味する。)

で表される表面活性の第四アルキルアンモニウム化合物を用いる。陰イオン X^- では、特に、ハロゲン化物陰イオン、とりわけ、塩化物陰イオン及び／又は臭化物陰イオンが重要であるが、硫酸塩陰イオン及びスルホン酸塩陰イオンも重要である。

50

【0022】

特に有利な表面活性の第四アルキルアンモニウム化合物は、場合によっては置換性の $C_{10} \sim C_{18}$ - アルキル - トリ - $C_1 \sim C_6$ - アルキルアンモニウム塩、 $C_{10} \sim C_{18}$ - ジアルキル - ジ - $C_1 \sim C_6$ - アルキルアンモニウム塩、 $C_{10} \sim C_{18}$ - トリアルキル - $C_1 \sim C_6$ - アルキル - アンモニウム塩及び/又は $C_{10} \sim C_{18}$ - テトラアルキルアンモニウム塩を用いるである。この種の特に有利な化合物は、デシル - トリメチルアンモニウムハロゲン化物、ドデシル - トリメチルアンモニウムハロゲン化物、テトラデシル - トリメチルアンモニウムハロゲン化物、オクタデシル - トリメチルアンモニウムハロゲン化物及び/又はトリデシルアンモニウムハロゲン化物であり、とりわけ、これらの化合物の塩化物又は臭化物が用いられる。

10

【0023】

本発明による方法では、第1実施形態によると、このようにして、陽イオン界面活性剤とのイオン交換により得られる層状ケイ酸塩を、同時にか、又は次の段階で、有機インターカレート化合物、とりわけ、一価及び多価の脂肪族アルコール及び芳香族アルコール、モノカルボン酸及びジカルボン酸、及びそのアルカリ塩及びアンモニウム塩及びアミド、有機キレート剤及び有機溶媒を含む群から選ばれる少なくとも1種の化合物で処理する。

【0024】

本発明によると、アルコールとして、とりわけ、一般式 ROH 又は $R(OH)_2$ を用い、モノカルボン酸又はジカルボン酸として、一般式 $RCOOH$ 又は $R(COOH)_2$ を用い、式中、 R は、1個から30個、とりわけ、1個から14個の炭素原子を有する直鎖か又は分枝か、飽和か又は不飽和のアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基又はアルキルアリール基を意味する。

20

【0025】

特に有利な有機インターカレート化合物は、メタノール、エタノール、2 - プロパノール、2 - ブタノール、第三ブタノール、ベンジルアルコール、1 - デカノール、エチレングルコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、グリセリン、ギ酸、酢酸、ヘキサ酸、アジピン酸、マロン酸、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、グリオキシル酸、トリフルオル酢酸、ジメチルマロン酸塩、ジエチルマロン酸塩、サルチル酸メチルエステル、マロン酸ジアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、トルオール、エチルジアミン四酢酸 (EDTA) 及び/又はそれらの金属複合体であり、特に、 $Mg-EDTA$ - 複合体及び/又は $Cu-EDTA$ - 複合体が内位添加される。

30

【0026】

特に有利な実施形態によると、有機インターカレート化合物として、エタノール、酢酸、クエン酸、マロン酸、グルコン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸又はアルカリ金属酸及びこれらのカルボン酸のアミド、尿素及び/又はジメチルホルムアミドを用いる。

【0027】

本発明による方法は、とりわけ、第1手段内で少なくとも1種の陽イオン界面活性剤で天然の膨張性層状ケイ酸塩を処理することによりイオン交換を引き起こし、第2手段内で少なくとも1種の有機インターカレート化合物での処理を行うことができる。

40

【0028】

とりわけ、このため、天然の層状ケイ酸塩を適切な溶媒中の陽イオン界面活性剤の溶液内に懸濁させ、場合によっては、加熱下にインターカレーションを引き起こさせ、イオン交換された層状ケイ酸塩を懸濁液から分離し、洗浄し、場合によっては、乾燥し、次いで、適切な溶媒における溶液からの有機インターカレート化合物を、イオン交換された層状ケイ酸塩内でインターカレートし、その後、層状ケイ酸塩インターカレーション化合物を懸濁液から分離し、洗浄し、及び場合によっては乾燥させる。

50

【 0 0 2 9 】

本発明の別の実施形態によると、陽イオン界面活性剤を用いるイオン交換及び天然の層状ケイ酸塩内での有機インターカレート化合物の内位添加を1手段内で引き起こす。このため、陽イオン界面活性剤及び有機インターカレート化合物を、とりわけ、層状ケイ酸塩インターカレーション化合物内の目標とする混合比での混合物形態で用いる。

【 0 0 3 0 】

この場合、天然の層状ケイ酸塩を、陽イオン界面活性剤及び有機インターカレート化合物の溶液内で、適切な溶媒中に懸濁させ、同時にイオン交換、及び場合によっては、加熱下にインターカレーションを引き起こさせ、及び得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物を、懸濁液から分離し、洗浄し、場合によっては乾燥させると有利である。

10

【 0 0 3 1 】

両方の方法は、有機インターカレート化合物を層状ケイ酸塩の中間層水の交換により内位添加することが有利である。

【 0 0 3 2 】

本発明によると、とりわけ、天然の膨張性層状ケイ酸塩として、0.1 mmから10 mm、とりわけ、0.3 mmから1.0 mmの平均粒子直径を有する、蛭石、ヒドロ黒雲母及び/又は緑泥石 - 蛭石を用いる。

【 0 0 3 3 】

本発明による方法では、溶媒として、とりわけ、水、脂肪族アルコール又は芳香族アルコール、エーテル、エステル、アルカン、シクロアルカン、芳香族溶媒及び/又はアミンを用いる。

20

【 0 0 3 4 】

さらに、陽イオン界面活性剤あるいは有機インターカレート化合物の濃縮の場合に、0.01 mol/Lから5.0 mol/L、とりわけ、0.1 mol/Lから1.0 mol/Lの溶液内で作業をするのが有利である。

【 0 0 3 5 】

イオン交換反応又はインターカレーション反応は、10 から150 、とりわけ、25 から60 の範囲の温度で、及び特に室温では、0.5 時間から144 時間、とりわけ、10 時間から36 時間の反応時間で有利に実行される。

【 0 0 3 6 】

本発明による方法で得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物は、特に、ろ過又は傾しゃより懸濁液から分離され、使用される溶媒の数ミリリットラで洗浄され、及び次いで場合によっては乾燥される。乾燥は、その際、室温での真空中か、室温又は高温での乾燥箱内で起こることができる。とりわけ、60 から80 で1 時間から12 時間の間で乾燥箱内で作業される。

30

【 0 0 3 7 】

本発明の別の対象は、上記の方法で得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物、並びにその膨大材料としての使用であって、これは、泡沸防火付加剤それ自体として、及び/又は膨らんだ形態で、火災保護材料の製造のための付加剤として、並びに、高温耐熱性の絶縁板及び堤防板及び詰め物、特に、建物の壁、床及び/又は天井内の亀裂、貫通孔及びその他の開口の防火充填材の製造のための付加剤として用いることができる。このため、通常は、この層状ケイ酸塩インターカレーション化合物を、そのような使用目的に用いられる基材材料内に取り入れ、詳しく言うと、目的に合う拡張効果のために必要な量を取り込む。

40

【 0 0 3 8 】

上記の例及び次の例で挙げる媒介変数である本発明により得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の拡張容積及びオンセット温度は、熱力学的分析(TMA)により測定される。熱力学的分析(TMA)では、層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の寸法変化を温度及び時間の関数として測定される。このため、試料が試料担架(Probentragger)上に調達され、及び試料の寸法変化は測定ゾンデを使って加熱温度(Aufheiztemperat

50

ur)に依存して測定され、及び記録される。このため、層状ケイ酸塩インターカレーション化合物からなる薄板形状の試料は、鋼坩堝でカバーされる鋼玉坩堝内に収容される。この鋼坩堝は、試料の拡大の際に、測定ゾンデ上の試料の寸法変化のズレのない伝送を保証し、及び測定ゾンデは、鋼坩堝の上側と機械的に接触し、及び調整可能な過重を受けることができる。

【0039】

この測定設備の使用による拡張挙動の決定の実行において、次の条件が守られる：

装置：TMA/SDTA840；Firma Mettler（メッテル社）- Toledo（トレド），Gies sen（ギーセン），DE（独国）

温度プログラム：動的方式（25 で5分間の直列接続した等温相による）

加熱速度：20 /分

温度範囲：25 から1100

分析気体：合成空気

流速：60 mL /分

過重：0.06 N

試料容器：150 μ Lの鋼玉坩堝 + 150 μ Lの鋼坩堝（覆いとして）

10

【0040】

このようにして実行される熱力学的分析の結果として、層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の添付図1で示されるTMA - 曲線を得る。

図1で示すように、オンセット温度[]は、数学的に、試料の長さ変化に対する基線と拡張曲線の変曲点接線との交点を示す。

20

【0041】

拡張容積は、基線と曲線の最大値との間の水平の段と一致する。物質の拡大は[%]で与えられる。この測定において、容積は量って入れられる物質に依存するので、拡張容積は正味で標準化される。拡張容積[拡大]は単位として[% / mg]に従う。

【0042】

すべての測定の媒介変数は、次の例で挙げられ、0.3 mmから1.0 mmの範囲での比較可能な粒子サイズの層状ケイ酸塩試料を用いて行われる。これは、それぞれの層状ケイ酸塩種類の篩により保証される。

【0043】

本発明により得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の泡沸防火付加剤としての使用では、適用に応じて、とりわけ、ケーブル - 及び管貫通孔の溶解挙動を決定するに違いない例外なしに高められた拡張容積の場合に、低いか又は高いオンセット温度が必要である。本発明によると、層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の拡張の開始を使用範囲で正確に困難なく決めることができ、及びこのようにして、消極的な防火のための膨大材料の高度な可変性を達成することができる。

30

【0044】

本発明により得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物は、オンセット温度での加熱の際に膨張し、これは、対応する膨張性製品の製造のためにオープン内では、火、光照射又は電気刺激のような他の熱源の提供でも目的に合って実行でき、なかんずくは、層状ケイ酸塩インターカレーション化合物が防火充填材の形成のもとに接合剤基材内に埋め込まれる場合にも膨張する。その際、本発明により製造される層状ケイ酸塩インターカレーション化合物は、過重を受けても膨張し、及びそれで非常に強固な膨張力を出すことができ、このことは、特に、泡沸材料としての使用に重要であることに留意すべきである。

40

【0045】

次の例は本発明のさらなる説明に役立つ。

例1（比較例）

この例は、中国産の天然の商慣習上の蛭石に基づくオンセット温度及び拡張容積の分析的な決定の実行だけを明らかにする。

50

【 0 0 4 6 】

150 μ L の鋼玉坩堝内に 20 mg の商業上の天然蛭石を量って入れ、及び 0.06 N の過重の均一な力分配を達成するために、蓋として 150 μ L の鋼坩堝で覆う。この際、全体の設備について十分に良好な安定性を保証するため、鋼坩堝は鋼玉坩堝内に一層十分に正確に沈めなければならない。続いて、測定ゾンデ（石英ガラスハンガー）が鋼坩堝の底と同心で接触するように、試料配列がこの TMA 装置の試料テーブル上に装着される。このようにして、各々の試料の長さ変化が障害なく測定ゾンデにより読みとられることが保証される。試料は、0.06 N の一定の過重を受けて重しをかけられ、及び 20 / 分から 1100 / 分の加熱速度で加熱される。温度の関数として長さ変化が測定される。

【 0 0 4 7 】

10

突き止めた曲線に基づいて、天然の蛭石の熱拡張は 320 で始まり、このことはオンセット温度と一致し、及び 14.8 [% / mg] の拡張容積を生じることを示す。

【 0 0 4 8 】

例 2

デシル - トリメチルアンモニウム臭化物とのイオン交換による蛭石内のエチルグルコースのインターカレーション

100 mL のビーカー内に 3 g (0.05 モル) の天然蛭石を、デシル - トリメチルアンモニウム臭化物の 0.1 モルの水性溶液の 10 mL 中に入れて攪拌し、及び陽イオン界面活性剤を 48 時間の間作用させる。

【 0 0 4 9 】

20

仕上げは上澄み溶液の傾瀉と数ミリリットル水の洗浄とで行う。続いて、50 mL のビーカー内で、このようにしてイオン交換した蛭石を 10 mL エチレングリコールと混ぜる。48 時間の反応期間後、上澄み溶液を傾瀉し、及び残留物を 60 で 6 時間の間、乾燥させる。

TMA 分析は、296 のオンセット温度及び 18.5 [% / mg] の標準化拡張容積を明らかにした。

【 0 0 5 0 】

例 3

デシル - トリメチル - アンモニウム臭化物でイオン交換される蛭石内でのエチレンジアミン四酢酸 [EDTA] のインターカレーション

30

3 g (0.05 モル) 蛭石を、0.01 モルのデシル - トリメチルアンモニウム臭化物及び 0.05 モルの EDTA を含む 20 mL の水性溶液内に入れ、及びこの反応混合物を 72 時間の間作用させる。仕上げは、上澄み溶液の傾瀉、割り当てで 100 mL の水での洗浄、及びそれに続く 60 での 6 時間の乾燥により行う。

TMA 分析は、248 のオンセット温度及び 20.8 [% / mg] の標準化拡張容積を明らかにした。

【 0 0 5 1 】

例 4

イオン交換される蛭石内でのエチレンジアミン四酢酸のインターカレーション

100 mL のビーカー内に 3 g (0.05 モル) の天然蛭石を、デシル - トリメチルアンモニウム臭化物の 0.1 モルの溶液の 10 mL で処理する。材料を分離し、水で洗浄し、及び続いて得られる生産物を、エチレンジアミン四酢酸の 0.1 モルの水性溶液 10 mL と混ぜる。48 時間の反応期間の後、上澄み液を傾瀉し、数ミリリットルの水で洗浄し、及び残留物を 60 で 6 時間の間乾燥させる。

40

TMA 分析は、179 のオンセット温度及び 22.8 [% / mg] の標準化拡張容積を明らかにした。

【 0 0 5 2 】

同様に、別の有機化合物のインターカレーションを陽イオン界面活性剤でイオン交換された蛭石内で実行した。この際に用いられる材料及びオンセット温度及び得られる層状ケイ酸塩インターカレーション化合物の拡張容積を次の表 1 中にまとめる。

50

【表 1】

ホスト種類	インターカレート	オンセット温度 [°C]	標準化拡張容積 [%/mg]
天然の蛭石	・・・ (比較)	320	14.8
C10NB r *	EDTA	179	22.8
C14NB r **	グルコン酸-ナトリウム塩	191	18.4
C10NB r	グルコン酸-ナトリウム塩	198	18.3
C14NB r	EDTA	218	20.3
C10NB r	酢酸	273	15.5
C10NB r	DMF	273	24.6
C14NB r	DMF	280	22.9
C12NB r	DMF	281	25.1
C14NB r	エタノール	291	18.1
C10NB r	エチレングリコール	296	18.5
C10NB r	尿素	300	16.6
C10NB r	エタノール	311	16.6
C14NB r	エチレングリコール	333	19.0
C14NB r	尿素	348	22.3
C14NB r	酢酸	354	18.2
C10NB r	マロン酸ジアミド	358	16.6
C14NB r	マロン酸ジアミド	376	15.5
天然の蛭石	C10NB r / EDTA (1 : 10)	245	21.6
天然の蛭石	C10NB r / EDTA (1 : 05)	248	20.8
天然の蛭石	C10NB r / EDTA] (1 : 1)	265	21.2
天然の蛭石	C10NB r / EDTA (1 : 06)	268	21.4
天然の蛭石	C10NB r / EDTA (1 : 03)	281	22.6

* C10NB r = デシルトリメチルアンモニウム臭化物

* * C14NB r = テトラデシルトリメチルアンモニウム臭化物

【0053】

上記表 1 から、反応関与物の種類に応じて、オンセット温度及び天然の蛭石内の拡張容積を所望の仕方での確に調節することが簡単に可能となることが分かる。

【0054】

例 5

次の例は、有機化合物としてのジメチルホルムアミド (DMF)、クロロホルム、トルオール、ジメチルアセトアミド及びジメチルスルホキシド (DMSO) を、前述のイオン交換なしに、天然の膨張性層状ケイ酸塩内に内位添加される本発明による方法の別の変更を明らかにする。

【0055】

蛭石内でのジメチルホルムアミドのインターカレーション

3 g (0.05 モル) の天然蛭石を、10 mL のジメチルホルムアミドで完全に湿潤し

10

20

30

40

50

、及び最大で5分間、有機化合物を作用させる。仕上げは、引き続いて、濾過又は傾瀉及び乾燥により直接行う。溶媒での洗浄による浄化措置は省略できる。

TMA分析は、281 のオンセット温度及び26.5 [%/mg]の標準化拡張容積を明らかにした。

【0056】

同様に、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド及びトルオールで処理される天然の蛭石は、次の表2で挙げるオンセット温度及び膨張体積を有する蛭石インターカレーション化合物を生じさせた。

【表2】

ホスト種類	インターカレート	オンセット温度 [°C]	標準化拡張容積 [%/mg]
天然の蛭石	DMSO	267	16.6
天然の蛭石	DMF	274	26.5
天然の蛭石	ジメチルアセトアミド	284	20.7
天然の蛭石	トルオール	296	17.4

10

【0057】

上記の表2からも、本発明による方法を使って、天然の蛭石のオンセット温度及び拡張容積を所望の仕方で調節することができることが分かる。

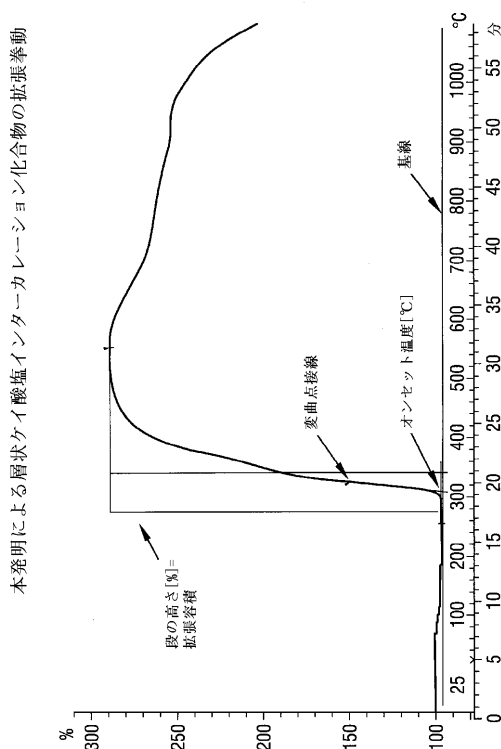
20

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】 1例の層状ケイ酸塩インターカレーション化合物のTMA - 曲線である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G073 BA81 BA82 BB03 BB15 BB17 BB24 BB34 BB37 BB43 BB48
BC02 BD16 CM21 CM22 CM26 CN04 CP01 FC25 FC27 FD08
FD21 UB60