



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013111858/05, 12.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.08.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.08.2010 EP 10173296.4

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2014 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 20.02.2016 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2262526 C2, 20.10.2005. WO
2008075203 A2, 26.06.2008. EP 1840085 A2,
03.10.2007. WO 2008053355 A2, 08.05.2008. RU
2034874, 10.05.1995 C1.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 18.03.2013(86) Заявка РСТ:
EP 2011/063957 (12.08.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/022692 (23.02.2012)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

РАЙМЕР Альфред (DE),
ИМЕЛЬС Карстен (DE),
БЕЕР Кристиан (DE)

(73) Патентообладатель(и):

НАБАЛТЕК АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

(57) Реферат:

Изобретения могут быть использованы в качестве огнезащитного средства. Способ измельчения с одновременной сушкой сырьевой смеси, содержащей тригидроксид алюминия со средним размером частиц D_{50} в диапазоне от 50 до 130 мкм, удельной поверхностью по БЭТ в диапазоне от 0,01 до 0,5 м²/г и содержанием воды от 0,1 до 20 мас.% в расчете на сырьевую смесь, включает стадии: i) подача сырьевой смеси в агрегат измельчения и сушки, ii) подача потока горячего воздуха с температурой в диапазоне от 20 до 120°C в агрегат измельчения и сушки,

причем поток течет через агрегат измельчения и сушки, и iii) измельчение содержащегося в сырьевой смеси тригидроксида алюминия в агрегате измельчения и сушки с получением тригидроксида алюминия с характеристиками: средний размер частиц D_{50} в диапазоне от 3 до 15 мкм, удельную поверхность по БЭТ в диапазоне от 2 до 9 м²/г и содержание воды в диапазоне от 0 до 2 мас.% в расчете на тригидроксид алюминия. Использование полученного вышеуказанным способом и характеристиками тригидроксида алюминия в способе получения

термореактопласта. Изобретения позволяют использовать тригидроксид алюминия с широким диапазоном размеров частиц, повысить

энергоэффективность, избежать дегидратации тригидроксида алюминия. 4 н. и 9 з.п. ф-лы, 3 ил., 3 табл.

R U 2 5 7 5 6 5 6 C 2

R U 2 5 7 5 6 5 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01F 7/02 (2006.01)*C08K* 3/22 (2006.01)*C09C* 1/40 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013111858/05, 12.08.2011**(24) Effective date for property rights:
12.08.2011

Priority:

(30) Convention priority:
18.08.2010 EP 10173296.4(43) Application published: **27.09.2014** Bull. № 27(45) Date of publication: **20.02.2016** Bull. № 5(85) Commencement of national phase: **18.03.2013**(86) PCT application:
EP 2011/063957 (12.08.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/022692 (23.02.2012)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**RAJMER Alfred (DE),
IMEL'S Karsten (DE),
BEER Kristian (DE)**

(73) Proprietor(s):

NABALTEK AG (DE)(54) **METHOD FOR OBTAINING ALUMINIUM TRIHYDROXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: inventions can be used as fire-protective means. Method for milling with simultaneous drying of raw material mixture, containing aluminium trihydroxide with average size of particles D_{50} in the range from 50 to 130 μm , BET specific surface in the range from 0.01 to 0.5 m^2/g and water content from 0.1 to 20 wt % counted per raw material mixture, includes the following stages: i) supply of raw material mixture into milling and drying aggregate, ii) supply of hot air flow with temperature in the range from 20 to 120°C into milling and drying aggregate, with flow passing through milling and drying aggregate; and iii) milling aluminium trihydroxide, contained in raw material

mixture, in milling and drying aggregate with obtaining aluminium trihydroxide with the following characteristics: average size of particles D_{50} in the range from 3 to 15 μm , BET specific surface in the range from 2 to 9 m^2/g and water content in the range from 0 to 2 wt % counted per aluminium trihydroxide. Application of aluminium trihydroxide, obtained by the claimed method and characteristic in method for obtaining thermosetting plastic.

EFFECT: inventions make it possible to use aluminium trihydroxide with wide range of particles, increase energy effectiveness, and avoid aluminium trihydroxide dehydration.

13 cl, 3 dwg, 3 tbl

Изобретение относится к способу измельчения с одновременной сушкой сырьевой смеси, содержащей тригидроксид алюминия, к полученному этим способом тригидроксиду алюминия, к применению полученного тригидроксида алюминия в качестве огнезащитного средства и к способу получения огнестойких терморектопластов.

Полимеры применяются в качестве сырья в строительной, мебельной, транспортной, электрической и электронной промышленности. Для многих применений полимеры должны отвечать национальным и международным нормам пожарной безопасности. Так как большинство полимеров, в частности, получаемые из мономеров на углеводородной основе, являются горючими, необходимо обеспечить эти полимеры огнезащитными средствами, чтобы можно было перевести полимеры в разряд огнестойких. Обычно это достигается добавлением органических или неорганических огнезащитных средств. В качестве огнезащитных средств применяются, например, гидраты металлов, причем большое значение приобрели гидраты алюминия (G. Kirschbaum, Kunststoffe; 79, 1999, 1205-1208 и R. Schmidt, Kunststoffe, 88, 1998, 2058-2061).

Огнезащитное действие тригидроксида алюминия основано на термическом отщеплении химически связанной воды в случае пожара при температурах в диапазоне от 200 до 400°C. При этом эндотермическом разложении тригидроксида алюминия расходуется энергия, из-за чего поверхность пластмассы охлаждается. Кроме того, выделяющийся водяной пар разбавляет горючие органические продукты разложения полимеров. При этом остающийся в остатке оксид алюминия имеет большую удельную поверхность, и поглощает полициклические и ароматические углеводородные соединения, которые образуются при горении полимеров. Тем самым эти соединения выводятся из процесса горения. Так как полициклические и ароматические углеводородные соединения являются компонентами черного дыма от горения, тригидроксид алюминия в случае пожара способствует также снижению густоты дымовых газов. Таким образом, благодаря применению тригидроксида алюминия можно получать огнестойкие синтетические материалы, не содержащие галогенов, и при этом можно отказаться от применения галогенсодержащих огнезащитных средств.

Однако чтобы гарантировать достаточную защиту от воспламенения и удовлетворить нормам пожарной безопасности, необходимы высокие содержания тригидроксида алюминия в синтетических материалах. Из-за высокой степени наполнения процесс обработки таких огнестойких полимерных смесей часто оказывается затруднительным, в частности, при использовании в жидких смолах, и механические свойства полученных из них пластмасс часто являются неудовлетворительными.

Хотя по соображениям эффективности защиты от возгорания в принципе желательны высокие поверхности, но из-за повышенного увеличения вязкости это заметно усложняет введение в полимер и его последующую дальнейшую переработку. Низкие поверхности по БЭТ, хотя и более выгодны из-за более легкого введения в полимеры, но одновременно имеют недостатки, так как тригидроксид алюминия с низкой поверхностью по БЭТ имеет неудовлетворительный огнезащитный эффект. Поэтому в зависимости от цели и технологии введения различают относительно грубо измельченные сорта и так называемые тонкодисперсные осажденные сорта тригидроксида алюминия.

При введении тригидроксида алюминия в жидкие смолы обычно используется довольно грубый тригидроксид алюминия, который получают размолотом из сырьевого гидроксида алюминия.

Таким образом, помимо уменьшения среднего размера частиц D_{50} достигается

заметное повышение удельной поверхности по БЭТ. Поэтому тригидроксиды алюминия, полученные способами размола согласно уровню техники, имеют улучшенное огнезащитное действие. Правда, такие тригидроксиды алюминия лишь ограниченно применимы в качестве огнезащитных средств, так как при введении в жидкие смолы они ведут к резкому повышению вязкости смесей, содержащих жидкие смолы, которые затрудняют переработку таких смесей или делают ее невозможной. Поэтому процесс размола обычно останавливают при среднем размере зерна выше 5 мкм, так как при этом еще достигаются приемлемые поверхности в диапазоне $\leq 3 \text{ м}^2/\text{г}$. Более значительное измельчение создает заметное увеличение поверхности и слишком сильно затрудняет обрабатываемость полученного тригидроксида алюминия и получаемых из него компаундов. Поэтому для получения тонкодисперсного тригидроксида алюминия выбирают способ осаждения, при котором, в принципе, можно получить более низкие поверхности.

В случае приложений, связанных с термопластами и резиной, применяются, как правило, тонкодисперсные осажденные сорта тригидроксида алюминия.

Для этого грубый сырьевой тригидроксид алюминия растворяют в натровом щелоке и затем контролируемо осаждают. В этом процессе получают тригидроксид алюминия, который, как правило, имеет средний размер частиц D_{50} заметно ниже 3 мкм.

Полученные так тригидроксиды алюминия имеют относительно низкую удельную поверхность по БЭТ, обычно в диапазоне от 2 до 12 $\text{м}^2/\text{г}$, редко выше. Когда тригидроксиды алюминия с такими размерами зерна получают трудоемкими процессами размола, это приводит к тригидроксидам алюминия с заметно более высокими поверхностями по БЭТ.

Таким образом, тригидроксид алюминия с высокой удельной поверхностью по БЭТ, с одной стороны, выгоден, так как огнезащитный эффект повышается с ростом удельной поверхности по БЭТ, а с другой стороны, такие тригидроксиды алюминия при введении в жидкие смолы ведут к резкому повышению вязкости, что затрудняет перерабатываемость смол или даже делает ее невозможной. В патенте EP 1555286 описан способ, в котором тригидроксид алюминия, полученный осаждением и фильтрацией, со средним размером частиц D_{50} в диапазоне от 0,8 до 1,5 мкм и высоким содержанием воды, порядка 50 мас.%, в расчете на тригидроксид алюминия, подвергают процессу измельчения с одновременной сушкой в температурном диапазоне от 150 до 450°C. Тригидроксид алюминия, получаемый этим способом, имеет хорошие реологические свойства в жидких смолах, но, тем не менее, еще есть место для улучшения. Недостатком способа, описанного в EP 155286, является, в частности, то, что требуется использовать полученный осаждением тригидроксид алюминия со средним размером частиц D_{50} в диапазоне от 0,8 до 1,5 мкм.

Следующей, описанной в уровне техники, возможностью устранения невыгодных вязкостных свойств тригидроксида алюминия в системах жидких смол является покрытие частиц тригидроксида алюминия органическими добавками, такими, например, как силаны, жирные кислоты и/или титанаты.

Поэтому задачей изобретения является создание способа получения тригидроксида алюминия, имеющего высокую удельную поверхность по БЭТ и хорошо вводящегося в жидкие смолы, который, в частности, не ведет к описанному выше резкому повышению вязкости. Способ должен быть экономичнее, чем способы, описанные в уровне техники, в частности нужно избегать дорогих процессов нанесения покрытий, а в качестве исходных продуктов должны также быть применимы тригидроксиды алюминия с

заметно более высоким средним размером частиц D_{50} .

Эта задача решена способом, в котором сырьевую смесь, содержащую тригидроксид алюминия со средним размером частиц в диапазоне от 50 до 130 мкм, подвергают процессу измельчения с одновременной сушкой. Таким образом, объектом изобретения является способ измельчения с сушкой сырьевой смеси, содержащей тригидроксид алюминия со средним размером частиц D_{50} в диапазоне от 50 до 130 мкм, удельной поверхностью по БЭТ в диапазоне от 0,01 до 0,5 м²/г и содержанием воды от 0,1 до 20 мас.% в расчете на сырьевую смесь, включающий стадии:

- i) подача сырьевой смеси в агрегат измельчения и сушки,
- ii) подача потока горячего воздуха с температурой в диапазоне от 20 до 100°C в агрегат измельчения и сушки, причем поток течет через агрегат измельчения и сушки,
- и
- iii) измельчение содержащегося в сырьевой смеси тригидроксида алюминия в агрегате измельчения и сушки.

Способ согласно изобретению является более дешевым, чем способы, известные из уровня техники. В способе по изобретению можно использовать тригидроксиды алюминия со средним размером частиц D_{50} в диапазоне от 50 до 130 мкм. Кроме того, способ согласно изобретению можно проводить при заметно более низких температурах, чем способы согласно уровню техники (EP 155286; 150-450°C), что ведет к экономии энергии и, кроме того, исключает дегидратацию тригидроксида алюминия до оксида алюминия.

Тригидроксид алюминия, полученный способом согласно изобретению, имеет высокую удельную поверхность по БЭТ и, тем самым, обладает отличным огнезащитным эффектом. При этом тригидроксид алюминия, полученный способом по изобретению, хорошо вводится в жидкие смолы и не приводит, в частности, к резкому повышению вязкости полученной смеси на основе жидкой смолы, как это наблюдается для тригидроксидов алюминия согласно уровню техники.

Сырьевая смесь, используемая в способе по изобретению, содержит от 50 до 99,9 мас.%, предпочтительно от 80 до 99,85 мас.% тригидроксида алюминия, от 0,1 до 20 мас.% воды и при необходимости от 0 до 30 мас.% других веществ, как, например, бемит, гидроксид магния, станнат, силаны, поликонденсированные силаны, силоксаны, бораты, жирные кислоты, сложные эфиры жирных кислот, соли жирных кислот, полимерные эмульсии, растворы полимеров и/или титанаты.

Сырьевая смесь предпочтительно содержит тригидроксид алюминия со средним размером частиц D_{50} в диапазоне от 50 до 130 мкм, предпочтительно от 80 до 120 мкм, более предпочтительно от 90 до 110 мкм и особенно предпочтительно от 95 до 105 мкм. Указываемые в изобретении средние размеры частиц D_{50} были определены методом лазерной гранулометрии (лазерный гранулометр Cilas 1064, оценка согласно Фраунгоферу).

Содержащийся в сырьевой смеси тригидроксид алюминия предпочтительно имеет удельную поверхность по БЭТ в диапазоне от 0,01 до 0,5 м²/г, предпочтительно от 0,05 до 0,4 м²/г, более предпочтительно от 0,06 до 0,35 м²/г и особенно предпочтительно от 0,07 до 0,25 м²/г. Указываемые в изобретении удельные поверхности по БЭТ были определены методом Брунауэра-Эммета-Теллера согласно норме ISO 9277.

Сырьевая смесь содержит обычно от 0,1 до 20 мас.% воды в расчете на сырьевую смесь. Предпочтительно в сырьевой смеси содержится от 3 до 15 мас.%, более

предпочтительно от 4 до 12 мас.% и особенно предпочтительно от 6 до 10 мас.% воды в расчете на сырьевую смесь.

В одном предпочтительном варианте осуществления сырьевая смесь содержит тригидроксид алюминия, который в зависимости от условий получения содержит от 1 до 20 мас.%, предпочтительно от 3 до 15 мас.%, более предпочтительно от 4 до 12 мас.%, в частности от 6 до 10 мас.% воды, в расчете на тригидроксид алюминия. В этом случае вода, имеющаяся в сырьевой смеси, происходит только из тригидроксида алюминия, содержащегося в сырьевой смеси. Можно также применять тригидроксиды алюминия с пониженным содержанием воды и добавлять воду в сырьевую смесь. Однако это не предпочтительно.

Помимо тригидроксида алюминия, сырьевая смесь может содержать дополнительные вещества, как, например, бемит, гидроксид магния, станнаты, силаны, поликонденсированные силаны, силоксаны, бораты, жирные кислоты, сложные эфиры жирных кислот, соли жирных кислот, полимерные эмульсии, растворы полимеров и/или титанаты. Предпочтительно эти вещества в зависимости от условий производства содержатся в находящемся в сырьевой смеси тригидроксида алюминия. Можно также добавлять дополнительные вещества в сырьевую смесь.

В одном варианте осуществления применяется сырьевая смесь, состоящая из тригидроксида алюминия, содержащего от 0,1 до 20 мас.% воды, предпочтительно от 3 до 15 мас.% воды, более предпочтительно от 4 до 12 мас.% и особенно предпочтительно от 6 до 10 мас.% воды, в расчете на тригидроксид алюминия, и имеющего средний размер частиц D_{50} в диапазоне от 50 до 130 мкм, предпочтительно от 80 до 120 мкм, более предпочтительно от 90 до 110 мкм и особенно предпочтительно от 95 до 105 мкм и удельную поверхность по БЭТ в диапазоне от 0,01 до 0,5 м²/г, предпочтительно от 0,05 до 0,4 м²/г, более предпочтительно от 0,06 до 0,35 м²/г и особенно предпочтительно от 0,07 до 0,25 м²/г.

В одном предпочтительном варианте осуществления применяется сырьевая смесь, состоящая из тригидроксида алюминия, содержащего от 6 до 10 мас.% воды в расчете на тригидроксид алюминия и имеющего средний размер частиц D_{50} в диапазоне от 90 до 110 мкм и удельную поверхность по БЭТ в диапазоне от 0,07 до 0,25 м²/г.

Согласно способу по изобретению сырьевую смесь на этапе i) подают в агрегат измельчения и сушки. Подходящие агрегаты измельчения и сушки сами по себе известны и описаны, например, у Lueger, Lexikon der Technik, В. 48, S. 394.

В одном частном варианте осуществления агрегат измельчения и сушки содержит ротор, жестко закрепленный на массивном валу, который вращается с окружной скоростью в диапазоне от 20 до 200 м/с, предпочтительно от 30 до 180 м/с, более предпочтительно от 90 до 120 м/с и особенно предпочтительно от 60 до 70 м/с.

Поэтому объектом изобретения является также способ, в котором агрегат измельчения и сушки содержит роторно-статорную систему, и ротор имеет окружную скорость в диапазоне от 20 до 200 м/с.

Подача сырьевой смеси на агрегат измельчения и сушки (этап i) может проводиться известными способами, как например, ленточные конвейеры, шнековые транспортеры, эксцентриковые шнековые насосы и спиральные конвейеры. В одном предпочтительном варианте осуществления сырьевая смесь подается на агрегат измельчения и сушки посредством шнекового транспортера.

В агрегат измельчения и сушки на этапе ii) подводится поток горячего воздуха с

температурой в диапазоне от 20 до 150°C, предпочтительно от 20 до 120°C, более предпочтительно от 20 до 100°C и особенно предпочтительно от 20 до 80°C. В одном предпочтительном варианте осуществления поток горячего воздуха входит в агрегат измельчения и сушки с нижнего конца через впускное отверстие и течет через агрегат
5 снизу вверх, причем поток горячего воздуха в сочетании с вращательным движением ротора создает турбулентный поток в агрегате измельчения и сушки и выходит из него на верхнем конце через выпускное отверстие. В одном предпочтительном варианте осуществления поток горячего воздуха имеет в агрегате измельчения и сушки число Рейнольдса выше 3000. Обычно поток горячего воздуха течет через агрегат измельчения
10 и сушки с расходом воздуха в диапазоне от 3000 до 7000 Нм³/ч.

В агрегате измельчения и сушки содержащийся в сырьевой смеси тригидроксид алюминия ускоряется потоком горячего воздуха в сочетании с вращением ротора. В результате происходит измельчение содержащегося в сырьевой смеси тригидроксида алюминия вследствие ударов частиц тригидроксида алюминия друг с другом и/или
15 вследствие столкновений частиц тригидроксида алюминия с роторно-статорной системой агрегата измельчения и сушки (этап iii)). Одновременно, благодаря выделяющейся при размоле энергии, из сырьевой смеси удаляется вода. Затем содержащийся в сырьевой смеси тригидроксид алюминия выгружают из агрегата измельчения и сушки. В одном предпочтительном варианте осуществления выгрузка осуществляется через выходное
20 отверстие, через которое из агрегата измельчения и сушки выходит поток горячего воздуха. Выходящую из реактора смесь, содержащую тригидроксид алюминия, поток горячего воздуха и воду, извлеченную из тригидроксида алюминия сырьевой смеси, при необходимости подвергают дальнейшим этапам обработки. Это может быть, например, отделение измельченных частиц тригидроксида алюминия от потока горячего
25 воздуха и воды, извлеченной из сырьевой смеси на этапе iii).

Этапы i), ii) и iii) могут проводиться последовательно или одновременно. В одном предпочтительном варианте осуществления этапы i), ii) и iii) проводятся одновременно, а процесс измельчения с одновременной сушкой проводится в непрерывном режиме. В этом варианте осуществления в агрегат измельчения и сушки одновременно
30 подводится сырьевая смесь и поток горячего воздуха.

Время пребывания сырьевой смеси в агрегате измельчения и сушки составляет, как правило, от 0,01 до 1 с, предпочтительно от 0,01 до 0,1 с и особенно предпочтительно от 0,01 до 0,08 с. При необходимости в способе согласно изобретению применяется
35 просеивающая машина. Предпочтительно, просеивающая машина применяется после этапа iii). Благодаря просеивающей машине из сырьевой смеси удаляется крупнозернистая фракция. Отделенную крупнозернистую фракцию возвращают в сырьевую смесь. В рамках изобретения крупнозернистая фракция означает частицы с размером более 20 мкм.

Тригидроксид алюминия, получаемый способом согласно изобретению, имеет
40 высокую удельную поверхность по БЭТ и поэтому оказывает отличный огнезащитный эффект в пластмассах. При этом получаемый согласно изобретению тригидроксид алюминия хорошо вводится в жидкие смолы и не приводит, в частности, к резкому повышению вязкости, как это наблюдается с известными из уровня техники тригидроксидами алюминия с высокой удельной поверхностью по БЭТ.

Соответственно объектом изобретения является также тригидроксид алюминия, который может быть получен способом согласно изобретению.

Тригидроксид алюминия, получаемый способом согласно изобретению, имеет обычно средний размер частиц D₅₀ в диапазоне от 3 до 15 мкм, предпочтительно от 4 до 12 мкм,

особенно предпочтительно от 4 до 6 мкм. Получаемый способом согласно изобретению тригидроксид алюминия имеет узкое распределение частиц по размерам. Значения D_{10} лежат в диапазоне от 1 до 4 мкм, предпочтительно от 1 до 1,5 мкм.

Значения D_{50} лежат в диапазоне от 9 до 20 мкм, предпочтительно от 9 до 13 мкм.

Предпочтительно получаемый способом по изобретению тригидроксид алюминия имеет значения D_{10} в диапазоне от 1 до 1,5 мкм, значения D_{50} в диапазоне от 4 до 6 мкм и значения D_{90} в диапазоне от 9 до 13 мкм.

Получаемый способом по изобретению тригидроксид алюминия имеет удельную

поверхность по БЭТ в диапазоне от 2 до 9 м²/г, предпочтительно от 5 до 9 м²/г.

Получаемый способом по изобретению тригидроксид алюминия содержит обычно от 0 до 2 мас.%, предпочтительно от 0 до 1 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 0,5 мас.% воды, в расчете на тригидроксид алюминия.

В одном частном варианте осуществления получаемый способом согласно

изобретению тригидроксид алюминия имеет средний размер частиц D_{50} в диапазоне от 3 до 15 мкм, удельную поверхность по БЭТ в диапазоне от 2 до 9 м²/г и содержание воды в диапазоне от 0 до 2 мас.% в расчете на тригидроксид алюминия.

Получаемый способом по изобретению тригидроксид алюминия можно вводить в сшивающиеся жидкие смолы. Поэтому объектом изобретения является также способ получения термореактопластов, включающий этапы:

а) введение тригидроксида алюминия, полученного способом согласно изобретению, в по меньшей мере одну сшивающуюся жидкую смолу для образования отверждаемой смеси из тригидроксида алюминия и жидкой смолы, и

б) сшивка смеси, полученной на этапе а).

Этап б) проводится известными специалисту методами, например, с помощью подходящих отвердителей, при необходимости с применением ускорителей и других присадок.

Поэтому объектом изобретения является также способ получения

термореактопластов, содержащий этапы:

а) введение полученного способом по изобретению тригидроксида алюминия в по меньшей мере одну сшивающуюся жидкую смолу из группы, состоящей из ненасыщенных полиэфирных смол, эпоксидных смол и полиуретанов, чтобы образовать отверждаемую смесь тригидроксида алюминия и жидкой смолы, и

б) сшивка смеси, полученной на этапе а).

В рамках изобретения сшивающиеся жидкие смолы являются жидкими полимерными композициями, содержащими функциональные группы, которые способны реагировать друг с другом и сшивать друг с другом компоненты сшивающейся жидкой смолы.

Подходящими функциональными группами являются двойные связи, эпоксидные звенья и комбинации изоцианатных и спиртовых звеньев. Для получения термореактопласта может применяться одна сшивающаяся жидкая смола или смесь двух или более сшивающихся жидких смол.

Таким образом, объектом изобретения является также термореактопласт, который содержит тригидроксид алюминия согласно изобретению.

Объектом изобретения является также применение полученного согласно изобретению тригидроксида алюминия в качестве огнезащитного средства, в частности применения в качестве огнезащитного средства для термореактопластов, которые могут быть получены из вышеупомянутых сшивающихся жидких смол.

Изобретение поясняется следующими примерами, однако не ограничивается ими.

Примеры

Тригидроксид алюминия, полученный способом по изобретению, имеет высокую удельную поверхность по БЭТ и, таким образом, оказывает отличное огнезащитное действие в пластмассах. При этом полученный согласно изобретению тригидроксид алюминия хорошо вводится в жидкие смолы и не приводит, в частности, к резкому повышению вязкости, как это наблюдается с известными из уровня техники тригидроксидами алюминия с высокой удельной поверхностью по БЭТ.

Сравнение гранулометрического состава и поверхности по БЭТ

Таблица 1 показывает тригидроксида алюминия, которые были получены способом согласно уровню техники (сравнительные примеры 1 и 2) и гидроксид алюминия, полученный способом по изобретению (пример согласно изобретению).

Таблица 1					
	D10[мкм]	D50[мкм]	D90[мкм]	D100[мкм]	БЭТ[м ² /г]
Сравнительный пример 1	1,3	8	19	-	2,5
Сравнительный пример 2	1,3	7	17	25	3
Пример 1 по изобретению	1,2	6	11	18	8

Тригидроксид алюминия, полученный способом согласно изобретению, является значительно мельче и обнаруживает более узкое распределение по размерам, что можно видеть из фигуры 1. Кроме того, продукт согласно изобретению отличается заметно более высокой удельной поверхностью по БЭТ. На фигуре 1 обозначено:

X=средний диаметр зерна D₅₀ (мкм);

Y=гистограмма (×10);

кружки=пример 1 согласно изобретению;

звездочки=сравнительный пример 2;

треугольники=сравнительный пример 1.

Сравнение характеристик относительной вязкости

Влияние степени наполнения ненасыщенной полиэфирной смолы (Palapreg P17-02 от DSM) тригидроксидом алюминия исследовалось на тригидроксида алюминия по изобретению (пример 1 согласно изобретению) в сравнении с тригидроксидом алюминия согласно уровню техники (сравнительные примеры 1 и 2). Смеси, диспергированные с увеличивающейся степенью наполнения, оценивали на реометре (MCR 301 фирмы Anton Paar) при 22°C с измерительным элементом пластина/пластина диаметром 40 мм с увеличивающимся числом оборотов. При скорости вращения 0,25 мин⁻¹ снимается значение, и для каждого образца строится зависимость полученной так вязкости от степени наполнения.

Фигура 2 показывает динамику вязкости тригидроксида алюминия согласно изобретению (пример 1 по изобретению) и для сравнительных примеров 1 и 2. На фигуре 2 обозначено:

X=степень наполнения в phr (частей тригидроксида алюминия на 100 частей смолы);

Y=относительное повышение вязкости (безразмерное);

(Y=(вязкость наполненной смолы)/(вязкость ненаполненной смолы))

кружки=пример 1 согласно изобретению;

треугольники=сравнительный пример 1;

квадратики=сравнительный пример 2.

Пример 1 согласно изобретению обнаруживает заметно лучшие реологические характеристики, т.е. с этим тригидроксидом алюминия получается заметно более слабое

повышение вязкости, чем при сравнимом тонкодисперсном тригидроксида алюминия (сравнительный пример 2), и даже чем при более крупном тригидроксида алюминия (сравнительный пример 1), причем против всех ожиданий, при заметно более высокой поверхности по БЭТ.

Результаты показаны на фигуре 2.

Сравнение огнезащитных свойств

Смолу, наполненную 150 частями тригидроксида алюминия на 100 частей смолы (Palapreg P17-02), отверждали и затем измеряли предельный кислородный индекс (LOI) отвержденного образца. При использовании тригидроксида алюминия из примера 1 по изобретению установлено значительное повышение индекса с 34,4 до 37,2% O₂ по сравнению с тригидроксидом алюминия из сравнительного примера 1. Это указывает на заметно улучшенный огнезащитный эффект тригидроксида алюминия согласно изобретению по сравнению с тригидроксидом алюминия согласно уровню техники (при одновременно улучшенной обрабатываемости).

Результаты показаны в таблице 2.

Таблица 2		
	LOI [%O ₂]	БЭТ [м ² /г]
Сравнительный пример 1	34,4	2,5
Пример 1 по изобретению	37,2	7,8
Разница	2,8	5,3

Сравнение характеристик относительной вязкости

Таблица 3				
	БЭТ[м ² /г]	d10	d50	d90
Сравнительный пример 3	2,0	2,5	11,0	19,9
Пример 2 по изобретению	2,6	2,0	10,0	18,8

Таблица 3 показывает гранулометрическое распределение известного тригидроксида алюминия (сравнительный пример 3) и тригидроксида алюминия, который был получен способом согласно изобретению (пример 2 по изобретению).

Здесь также обнаруживается положительный эффект на вязкость, несмотря на более тонкое и более узкое гранулометрическое распределение и сравнимую поверхность по БЭТ.

Результаты измерений вязкости в зависимости от степени наполнения показаны на фигуре 3. На фигуре 3 обозначено:

X=степень наполнения в phr (части тригидроксида алюминия на 100 частей смолы);

Y=относительное повышение вязкости (безразмерное);

(Y=(вязкость наполненной смолы)/(вязкость ненаполненной смолы))

кружки=сравнительный пример 3;

треугольники=пример 2 согласно изобретению.

Сравнение огнезащитных свойств

Смолу, наполненную 150 частями тригидроксида алюминия на 92,3 частей новолачной эпоксидной смолы (D.E.N 438), 6,7 частями дициандиамида (Dyhard 100 S) и 1,0 частью Fenuron (Dyhard UR 300), отверждали и затем измеряли предельный индекс кислорода (LOI) отвержденного образца. При использовании тригидроксида алюминия из примера 1 по изобретению установлено значительное повышение параметра, с 46,5 до 50,5% O₂, по сравнению с тригидроксидом алюминия согласно сравнительному примеру 1.

Результаты показаны в таблице 4.

Таблица 4		
	LOI [%O ₂]	БЭТ [м ² /г]
Сравнительный пример 1	46,5	2,5
Пример 1 по изобретению	50,5	7,8
Разница	5,0	5,3

5

Формула изобретения

1. Способ измельчения с одновременной сушкой сырьевой смеси, содержащей тригидроксид алюминия со средним размером частиц D_{50} в диапазоне от 50 до 130 мкм,

10 удельной поверхностью по БЭТ в диапазоне от 0,01 до 0,5 м²/г и с содержанием воды от 0,1 до 20 мас.% в расчете на сырьевую смесь, включающий стадии:

i) подача сырьевой смеси в агрегат измельчения и сушки,

ii) подача потока горячего воздуха с температурой в диапазоне от 20 до 120°C в агрегат измельчения и сушки, причем поток течет через агрегат измельчения и сушки,

15 и

iii) измельчение содержащегося в сырьевой смеси тригидроксида алюминия в агрегате измельчения и сушки.

2. Способ по п. 1, где поток горячего воздуха на этапе ii) имеет температуру в диапазоне от 20 до 100°C.

20 3. Способ по п. 1, где сырьевая смесь содержит тригидроксид алюминия и от 3 до 15 мас.% воды в расчете на сырьевую смесь.

4. Способ по п. 1 или 2, где сырьевая смесь содержит тригидроксид алюминия со средним размером частиц D_{50} в диапазоне от 90 до 110 мкм.

25 5. Способ по п. 1 или 2, где агрегат измельчения и сушки содержит роторно-статорную систему, и ротор имеет окружную скорость в диапазоне от 20 до 200 м/с.

6. Способ по п. 1 или 2, где содержащийся в сырьевой смеси тригидроксид алюминия имеет среднее время пребывания в агрегате измельчения и сушки в диапазоне от 0,01 до 1 с.

30 7. Способ по п. 1 или 2, где этапы i), ii) и iii) протекают одновременно, и процесс проводится в непрерывном режиме.

8. Способ по п. 1 или 2, где поток горячего воздуха в агрегате измельчения образует турбулентный поток с числом Рейнольдса выше 3000.

9. Тригидроксид алюминия, получаемый способом по п. 1.

35 10. Тригидроксид алюминия по п. 9, где тригидроксид алюминия имеет средний размер частиц D_{50} в диапазоне от 3 до 15 мкм, удельную поверхность по БЭТ в диапазоне от 2 до 9 м²/г и содержание воды в диапазоне от 0 до 2 мас.% в расчете на тригидроксид алюминия.

40 11. Тригидроксид алюминия по п. 9 или 10, где тригидроксид алюминия имеет значение D_{10} в диапазоне от 1 до 1,5 мкм, значение D_{50} в диапазоне от 4 до 6 мкм и значение D_{90} в диапазоне от 9 до 13 мкм.

12. Способ получения термореактопласта, содержащий стадии:

45 а) введение тригидроксида алюминия по одному из пп. 9 или 10 в по меньшей мере одну сшивающуюся жидкую смолу, выбранную из группы, состоящей из ненасыщенных полиэфирных смол, эпоксидных смол и полиуретанов с образованием смеси из тригидроксида алюминия и жидкой смолы, и

б) сшивка смеси, полученной на стадии а).

13. Применение тригидроксида алюминия одному из пп. 9 или 10 в качестве

огнезащитного средства.

5

10

15

20

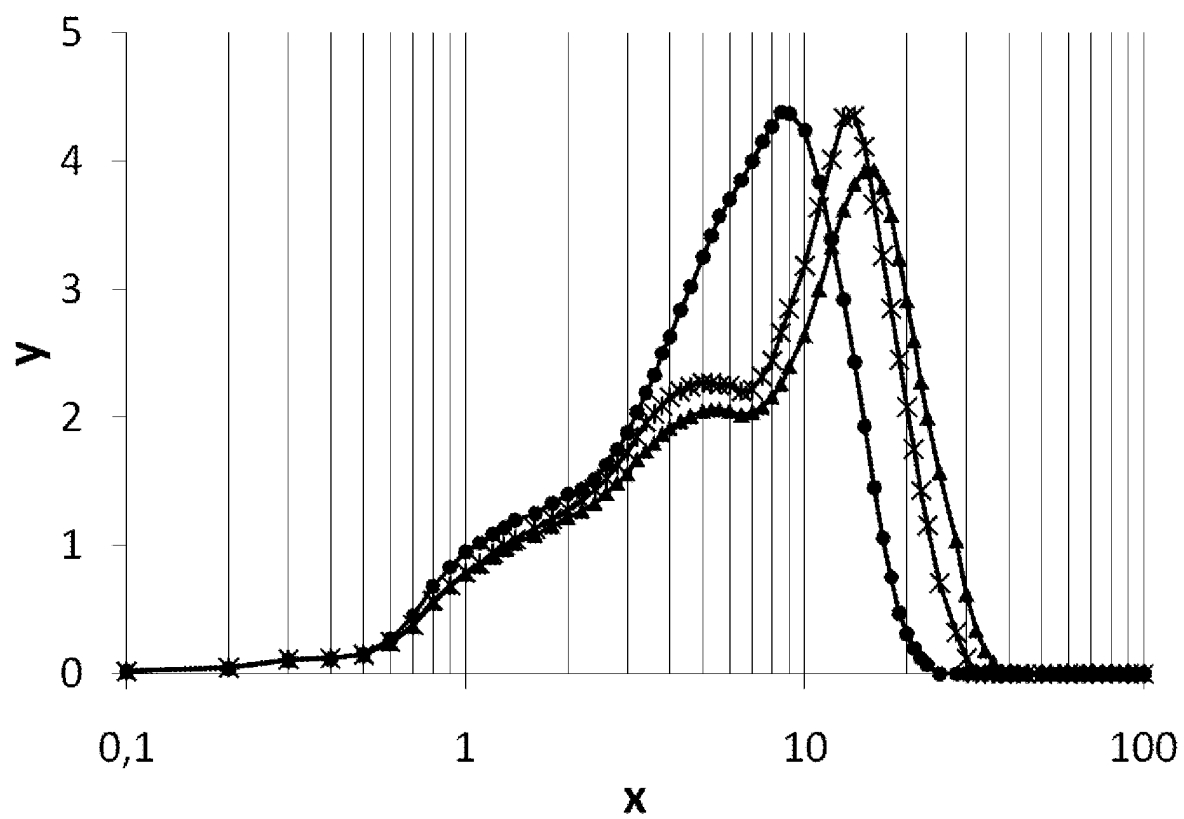
25

30

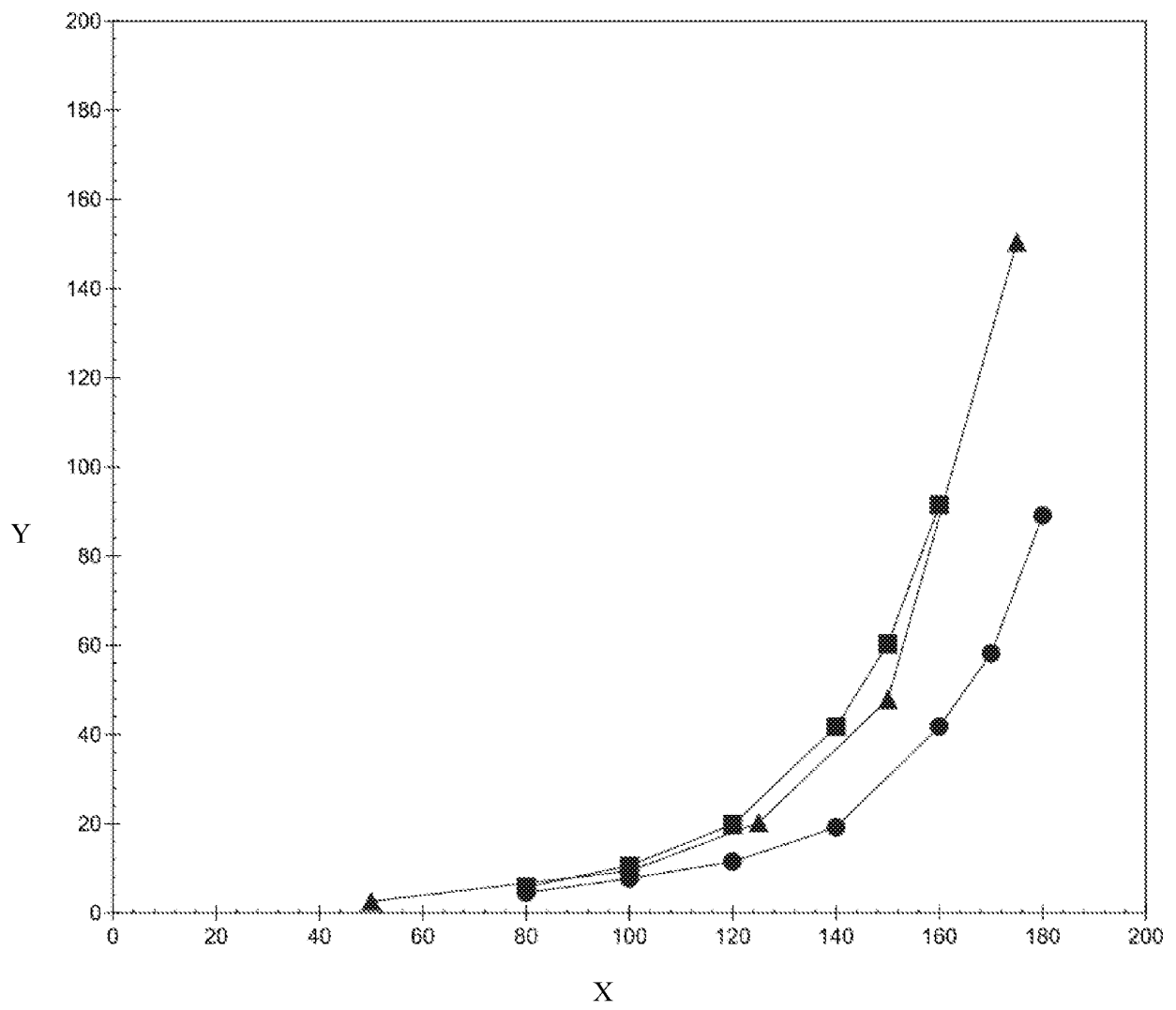
35

40

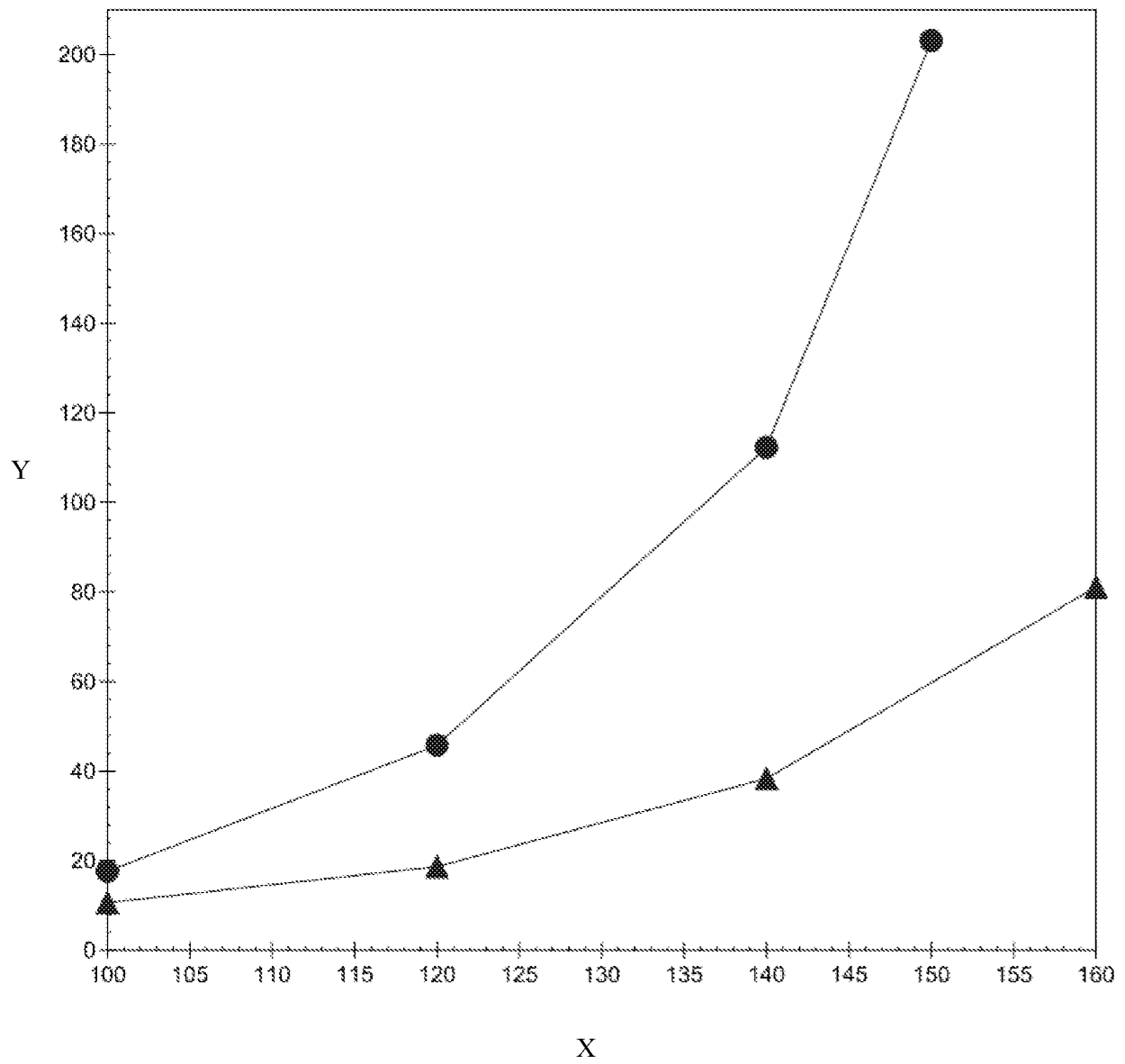
45



Фиг.1



Фиг.2



Фиг.3