

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310120929.X

[51] Int. Cl.

C01B 33/44 (2006.01)

C01B 33/40 (2006.01)

C01B 33/42 (2006.01)

C04B 14/20 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100593017C

[22] 申请日 2003.12.16

[21] 申请号 200310120929.X

[30] 优先权

[32] 2002.12.17 [33] DE [31] 10259084.2

[73] 专利权人 希尔蒂股份公司

地址 列支敦士登费尔斯腾图

[72] 发明人 W·安特杰 R·阿恩

[56] 参考文献

JP9-227119A 1997.9.2

JP4-357108A 1992.12.10

US5079280A 1992.1.7

US4956121A 1990.9.11

US5116537A 1992.5.26

审查员 崔海云

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 19 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

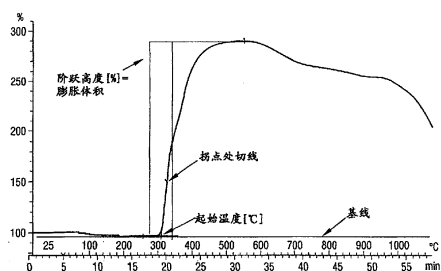
层状硅酸盐插层化合物的制备方法、其中制
备的插层化合物及其用途

[57] 摘要

本发明描述了一种用于制备具有提高的膨胀体积和/或改进的起始温度的层状硅酸盐插层化合物的方法，其通过将插入物化合物插入到天然的可膨胀的层状硅酸盐特别是天然蛭石中而实施，其特征为，将天然的层状硅酸盐与至少一种阳离子型表面活性剂进行离子交换并同时或在另一步骤中将至少一种有机插入物化合物插入到该层状硅酸盐中，但是，二甲基甲酰胺、氯仿、二甲基乙酰胺、甲苯和二甲基砜的插层也可以不进行预先的离子交换，还描述了这里得到的改性的层状硅酸盐插层化合物及其用作膨胀材料的用途，该膨胀材料可以用作膨胀型防火添加剂，和/或以膨胀的形式用于制备阻燃材料的添加剂，以及用于制备耐高温的绝热板和隔音板和密封物，特别是用于在建筑物的墙壁、地

板和/或天花板中的裂口、通道和其它孔洞的防火密封物的添加剂。

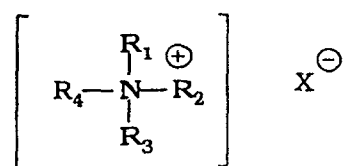
按本发明的层状硅酸盐插层化合物的膨胀特性



1.一种用于制备具有提高的膨胀体积和/或改进的起始温度的层状硅酸盐插层化合物的方法，其通过将插入物化合物插入到天然的可膨胀的层状硅酸盐中而实施，其特征为，将天然的层状硅酸盐与至少一种阳离子型表面活性剂进行离子交换并同时或在另一步骤中将至少一种有机插入物化合物插入到该层状硅酸盐中，条件是，在二甲基甲酰胺、氯仿、二甲基乙酰胺、甲苯和二甲基亚砷的插层情况下任选不进行预先的离子交换，其中作为有机插入物化合物插入的是甲醇、乙醇、2-丙醇、2-丁醇、叔丁醇、苄醇、1-癸醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、甘油、甲酸、乙酸、己酸、己二酸、丙二酸、柠檬酸、葡糖酸、乙醇酸、乳酸、乙醛酸、三氟乙酸、次氨基三乙酸，乙酸、丙二酸、柠檬酸、葡糖酸、乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸的碱金属盐和酰胺，尿素，丙二酸二甲酯，丙二酸二乙酯，水杨酸甲基酯，丙二酸二酰胺，二甲基甲酰胺，二甲基亚砷，硝基甲烷，丙酮，四氢呋喃，氯仿，乙醚，二苯基醚，甲苯，乙二胺四乙酸（EDTA）和/或其金属络合物。

2.根据权利要求1的方法，其特征为，作为阳离子型表面活性剂使用表面活性的季化烷基铵化合物。

3.根据权利要求2的方法，其特征为，作为阳离子型表面活性剂使用通式如下的表面活性的季化烷基铵化合物



，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地是氢原子，含有 1-30 个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的烷基、环烷基、环烷基烷基、链烯基、芳基、芳烷基或烷芳基，且 $X^{\ominus}$ 是阴离子，条件是， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个基团含有 12-30 个碳原子。

4.根据权利要求3的方法，其特征为，作为表面活性的季化烷基铵化合物使用非必要取代的 $(C_{10}-C_{18})$ 烷基三 (C_1-C_6) 烷基铵盐、二 $(C_{10}$

-C₁₈)烷基二(C₁-C₆)烷基铵盐、三(C₁₀-C₁₈)烷基(C₁-C₆)烷基铵盐和/或四(C₁₀-C₁₈)烷基铵盐。

5.根据权利要求4的方法,其特征为,作为表面活性的季化烷基铵化合物使用癸基三甲基卤化铵、十二烷基三甲基卤化铵、十四烷基三甲基卤化铵、十八烷基三甲基卤化铵和/或十三烷基卤化铵。

6.根据权利要求1的方法,其特征为,作为插入物化合物插入的是乙醇、乙酸、柠檬酸、丙二酸、葡糖酸、乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸或这些羧酸的碱金属盐和酰胺,尿素和/或二甲基甲酰胺。

7.根据权利要求1的方法,其特征为,将天然层状硅酸盐悬浮在阳离子型表面活性剂在合适的溶剂中的溶液中,非必要地在加热条件下进行离子交换,将经离子交换的层状硅酸盐从悬浮液中分离出来,非必要地进行洗涤和干燥,然后有机插入物化合物非必要地从在合适的溶剂中的溶液中插层到经离子交换的层状硅酸盐中,并从悬浮液中分离出得到的层状硅酸盐插层化合物,洗涤并非必要地进行干燥。

8.根据权利要求1的方法,其特征为,阳离子型表面活性剂和有机插入物化合物以在层状硅酸盐插层化合物中力求达到的混合比例的混合物形式使用。

9.根据权利要求8的方法,其特征为,将天然层状硅酸盐悬浮在阳离子型表面活性剂和有机插入物化合物在合适的溶剂中的溶液中,非必要地在加热条件下同时进行离子交换和插层,并将得到的层状硅酸盐插层化合物从悬浮液中分离出来,洗涤并非必要地进行干燥。

10.根据权利要求1、7-9中任一项的方法,其特征为,有机插入物化合物通过交换层状硅酸盐的层间水而插入。

11.根据权利要求1-5、7-9中任一项的方法,其特征为,作为天然可膨胀的层状硅酸盐使用平均粒径为0.1 mm-10 mm的蛭石,水黑云母和/或绿泥石-蛭石。

12.根据权利要求1的方法,其特征为,作为天然可膨胀的层状硅酸盐使用平均粒径为0.1 mm-10 mm的蛭石,水黑云母和/或绿泥石-蛭石。

13.根据权利要求 6 的方法,其特征为,作为天然可膨胀的层状硅酸盐使用平均粒径为 0.1 mm - 10 mm 的蛭石,水黑云母和/或绿泥石-蛭石。

14.根据权利要求 10 的方法,其特征为,作为天然可膨胀的层状硅酸盐使用平均粒径为 0.1 mm - 10 mm 的蛭石,水黑云母和/或绿泥石-蛭石。

15.根据权利要求 1、7-9 中任一项的方法,其特征为,作为溶剂使用水、脂族或芳族醇、醚、酯、烷烃、环烷烃和/或胺。

16.根据权利要求 10 的方法,其特征为,作为溶剂使用水、脂族或芳族醇、醚、酯、烷烃、环烷烃和/或胺。

17.根据权利要求 11 的方法,其特征为,作为溶剂使用水、脂族或芳族醇、醚、酯、烷烃、环烷烃和/或胺。

18.根据权利要求 12 的方法,其特征为,作为溶剂使用水、脂族或芳族醇、醚、酯、烷烃、环烷烃和/或胺。

19.根据权利要求 13 的方法,其特征为,作为溶剂使用水、脂族或芳族醇、醚、酯、烷烃、环烷烃和/或胺。

20.根据权利要求 14 的方法,其特征为,作为溶剂使用水、脂族或芳族醇、醚、酯、烷烃、环烷烃和/或胺。

21.根据权利要求 1 的方法,其特征为,作为溶剂使用水、脂族醇、醚、酯、烷烃、环烷烃、芳族溶剂和/或胺。

22.根据权利要求 1、7-9、21 中任一项的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

23.根据权利要求 10 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

24.根据权利要求 11 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

25.根据权利要求 12 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

26.根据权利要求 13 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

27.根据权利要求 14 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

28.根据权利要求 15 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

29.根据权利要求 16 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

30.根据权利要求 17 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

31.根据权利要求 18 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

32.根据权利要求 19 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

33.根据权利要求 20 的方法,其特征为,在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l 的条件下进行。

34.根据权利要求 1、7-9、21 中任一项的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

35.根据权利要求 10 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

36.根据权利要求 11 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

37.根据权利要求 12 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

38.根据权利要求 13 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

39.根据权利要求 14 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

40.根据权利要求 15 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在

温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

41.根据权利要求 16 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

42.根据权利要求 17 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

43.根据权利要求 18 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

44.根据权利要求 19 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

45.根据权利要求 20 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

46.根据权利要求 22 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

47.根据权利要求 23 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

48.根据权利要求 24 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

49.根据权利要求 25 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

50.根据权利要求 26 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

51.根据权利要求 27 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

52.根据权利要求 28 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

53.根据权利要求 29 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

54.根据权利要求 30 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

55.根据权利要求 31 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

56.根据权利要求 32 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

57.根据权利要求 33 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应在温度为 10 °C 至 150 °C 的条件下实施。

58.根据权利要求 1、7-9、21 中任一项的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

59.根据权利要求 10 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

60.根据权利要求 11 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

61.根据权利要求 12 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

62.根据权利要求 13 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

63.根据权利要求 14 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

64.根据权利要求 15 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

65.根据权利要求 16 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

66.根据权利要求 17 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

67.根据权利要求 18 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

68.根据权利要求 19 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5-144 小时。

69.根据权利要求 20 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进

行 0.5 - 144 小时。

70.根据权利要求 22 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

71.根据权利要求 23 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

72.根据权利要求 24 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

73.根据权利要求 25 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

74.根据权利要求 26 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

75.根据权利要求 27 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

76.根据权利要求 28 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

77.根据权利要求 29 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

78.根据权利要求 30 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

79.根据权利要求 31 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

80.根据权利要求 32 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

81.根据权利要求 33 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

82.根据权利要求 34 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

83.根据权利要求 35 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

84.根据权利要求 36 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

85.根据权利要求 37 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

86.根据权利要求 38 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

87.根据权利要求 39 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

88.根据权利要求 40 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

89.根据权利要求 41 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

90.根据权利要求 42 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

91.根据权利要求 43 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

92.根据权利要求 44 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

93.根据权利要求 45 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

94.根据权利要求 46 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

95.根据权利要求 47 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

96.根据权利要求 48 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

97.根据权利要求 49 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

98.根据权利要求 50 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进

行 0.5 - 144 小时。

99.根据权利要求 51 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

100.根据权利要求 52 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

101.根据权利要求 53 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

102.根据权利要求 54 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

103.根据权利要求 55 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

104.根据权利要求 56 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

105.根据权利要求 57 的方法,其特征为,离子交换反应或插层反应进行 0.5 - 144 小时。

106.根据权利要求 1、7 - 9、21 中任一项的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

107.根据权利要求 10 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

108.根据权利要求 11 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

109.根据权利要求 12 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

110.根据权利要求 13 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随

后非必要地进行干燥。

111.根据权利要求 14 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

112.根据权利要求 15 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

113.根据权利要求 16 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

114.根据权利要求 17 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

115.根据权利要求 18 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

116.根据权利要求 19 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

117.根据权利要求 20 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

118.根据权利要求 22 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

119.根据权利要求 23 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

120.根据权利要求 24 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通

过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

121.根据权利要求 25 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

122.根据权利要求 26 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

123.根据权利要求 27 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

124.根据权利要求 28 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

125.根据权利要求 29 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

126.根据权利要求 30 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

127.根据权利要求 31 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

128.根据权利要求 32 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

129.根据权利要求 33 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

130.根据权利要求 34 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

131.根据权利要求 35 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

132.根据权利要求 36 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

133.根据权利要求 37 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

134.根据权利要求 38 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

135.根据权利要求 39 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

136.根据权利要求 40 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

137.根据权利要求 41 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

138.根据权利要求 42 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

139.根据权利要求 43 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随

后非必要地进行干燥。

140.根据权利要求 44 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

141.根据权利要求 45 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

142.根据权利要求 46 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

143.根据权利要求 47 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

144.根据权利要求 48 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

145.根据权利要求 49 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

146.根据权利要求 50 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

147.根据权利要求 51 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

148.根据权利要求 52 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

149.根据权利要求 53 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通

过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

150.根据权利要求 54 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

151.根据权利要求 55 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

152.根据权利要求 56 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

153.根据权利要求 57 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

154.根据权利要求 58 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

155.根据权利要求 59 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

156.根据权利要求 60 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

157.根据权利要求 61 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

158.根据权利要求 62 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

159.根据权利要求 63 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

160.根据权利要求 64 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

161.根据权利要求 65 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

162.根据权利要求 66 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

163.根据权利要求 67 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

164.根据权利要求 68 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

165.根据权利要求 69 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

166.根据权利要求 70 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

167.根据权利要求 71 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

168.根据权利要求 72 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随

后非必要地进行干燥。

169.根据权利要求 73 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

170.根据权利要求 74 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

171.根据权利要求 75 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

172.根据权利要求 76 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

173.根据权利要求 77 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

174.根据权利要求 78 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

175.根据权利要求 79 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

176.根据权利要求 80 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

177.根据权利要求 81 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

178.根据权利要求 82 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通

过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

179.根据权利要求 83 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

180.根据权利要求 84 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

181.根据权利要求 85 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

182.根据权利要求 86 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

183.根据权利要求 87 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

184.根据权利要求 88 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

185.根据权利要求 89 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

186.根据权利要求 90 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

187.根据权利要求 91 的方法，其特征为，层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

188.根据权利要求 92 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

189.根据权利要求 93 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

190.根据权利要求 94 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

191.根据权利要求 95 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

192.根据权利要求 96 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

193.根据权利要求 97 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

194.根据权利要求 98 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

195.根据权利要求 99 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

196.根据权利要求 100 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

197.根据权利要求 101 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随

后非必要地进行干燥。

198.根据权利要求 102 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

199.根据权利要求 103 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

200.根据权利要求 104 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

201.根据权利要求 105 的方法,其特征为,层状硅酸盐插层化合物通过从悬浮液中过滤或倾析而分离出来,用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。

202. 根据权利要求 106 的方法,其特征为,在室温下,在真空下或在烘箱中在 60 - 80 °C 下进行干燥。

203. 根据权利要求 202 的方法,其特征为,在烘箱中干燥 1 小时至 12 小时。

204. 根据权利要求 1 - 203 中任一项的方法得到的层状硅酸盐插层化合物。

205.根据权利要求 1 - 203 中任一项的方法得到的层状硅酸盐插层化合物用作膨胀材料的用途,该膨胀材料可以用作膨胀型防火添加剂,和/或以膨胀的形式用作用于制备阻燃材料的添加剂,以及用于制备耐高温的绝热板和隔音板和密封物的添加剂。

层状硅酸盐插层化合物的制备方法、 其中制备的插层化合物及其用途

本发明涉及一种通过将插入物化合物插入到天然的可膨胀的层状硅酸盐特别是天然蛭石中而制备具有提高的膨胀体积和/或改进的起始温度的层状硅酸盐插层化合物的方法，其中得到的层状硅酸盐插层化合物及其用作膨胀材料的用途，这种膨胀材料可以用作膨胀型防火添加剂和/或以膨胀形式用作用于制备阻燃材料的添加剂以及用于制备耐高温的绝热板和隔音板以及密封物，特别是用于建筑物的墙壁、地板和/或天花板中的裂口、通道和其它孔洞的防火密封物的添加剂的用途。

可膨胀的蛭石和其它可膨胀的层状硅酸盐化合物具有高耐热性、优良的绝热性和密封性的特征，并可优选用作包装材料和吸附材料。此外，由于它们的不燃性而用作防火产品中的膨胀型添加剂，相对于常用的膨胀石墨材料具有决定性的优势。

可膨胀的层状硅酸盐，例如蛭石，由八面体层和四面体层构成，层间嵌入有可交换的阳离子如镁阳离子和铝阳离子，这两种离子的比例视层状硅酸盐的来源而变化。由于层间水的存在，这些可膨胀的层状硅酸盐在加热时会膨胀，其由下面的原因引起：层间水在高温下自发释放并导致层彼此挤压。膨胀过程所使用的温度称为起始温度，其例如在天然可膨胀的蛭石的情况下，如其在下面的比较实施例中使用的一样，为 320 °C。

这些可膨胀的层状硅酸盐，也如膨胀石墨一样，由于这种热膨胀特性而用作用于制备用于例如在建筑物的墙壁、地板和/或天花板中的裂口、通道和其它孔洞的防火密封物的阻燃组合物的膨胀型防火添加剂。在发生火灾的情况下，存在于阻燃组合物中的可膨胀的层状硅酸盐膨胀，这导致的结果是，阻燃组合物的基体材料烧完后，待密封的孔洞由于层状硅酸盐的膨胀而继续在一段时间内仍然保持封闭。

视引入管的种类和物质状态而对这些防火遮蔽体系提出不同的要求。例如，对于很快熔融和燃烧的聚乙烯管，要求在最短的时间内将形成的孔洞封闭，这种效果的前提条件是，膨胀型材料的高膨胀速度和大膨胀体积。因此，与对于起始温度一样，这些参数也必须具有很大程度的可变性，以例如在制备这些防火材料时可以将膨胀型阻燃材料的膨胀特性按目的调节至复合特殊的产品要求。与目前为止用作标准膨胀材料，但是在高温下出现氧化烧尽的膨胀石墨相反，可膨胀的层状硅酸盐如蛭石，具有其高耐热性的特征。但是，在天然形式下，可膨胀的层状硅酸盐只具有中等的压力增大的膨胀特性，其极大限制了这些材料在消极防火中的应用。

但是，商业上可得的层状硅酸盐有条件地由于插入的插入物化合物（客体化合物）的选择受到限制而限制了其膨胀性能即其膨胀体积和起始温度的变化。但是为了可以灵活地对特殊的产品要求，特别是在消极的防火领域中作出反应，必须使用可膨胀的层状硅酸盐插层化合物，其可以实现较高的变化范围和针对性地调节其膨胀性能，特别是在膨胀体积和起始温度即膨胀开始时的温度方面的性能。

可膨胀的层状硅酸盐通过客体分子的插层的改性是已知的，通常通过将硅酸盐粒子分散在相应的客体化合物的溶液中而进行。作为客体分子插入的既可以是无机盐，也可以是有机化合物。商业上可得的层状硅酸盐的起始温度在约 300 °C。

例如 US 专利 4,305,992 描述了一种具有明显减小的负膨胀特性的膨胀型道路材料，其含有具有粒度为约 0.1 mm - 6 mm 的可膨胀的蛭石，通过与磷酸铵、碳酸铵、乙酸铵、氢氧化铵和尿素的阳离子交换而将其起始温度调节至比传统的蛭石低得多的温度。

US 专利文本 5,079,280 和其相应的欧洲专利申请 0 429 246 公开了一种在低温下可膨胀的蛭石和含有这种蛭石的膨胀型道路材料。在这种情况下，膨胀温度通过硝酸钾溶液的插层而降低，其中作为插入物化合物给出的还有硝酸铵、氯化钾和氯化铵，但是强调它们的效率相对较低。

US 专利文本 5,116,537 描述了一种同样用硝酸钾溶液用于降低起始

温度和用于改善蛭石的膨胀性能的方法。

最后，US 专利文本 5,326,500 公开了一种具有改善的膨胀特性的蛭石，其通过锂离子、 $(C_2 - C_6)$ 烷基铵阳离子、烯丙基铵阳离子或 $(C_3 - C_6)$ 烷基羧酸铵的插层而改性。

但是，按照现有技术得到的可膨胀的层状硅酸盐不能完全令人满意，因为不能达到有目的地使膨胀型防火添加剂的性能与防火材料各自的粘合剂基体相协调。如上文已经论述的，在消极防火时必须通过膨胀材料的膨胀过程来轧断熔融的金属管和塑料管，以由此通过引入管的收缩过程而使形成的空腔快速再次封闭，形成机械稳定和绝热的防护层。为此，要求具有增压膨胀的膨胀材料，其中尽管有阻力或者相反压力，但是膨胀过程并没有中断，如这种例如在作为通过碳供体（例如淀粉和季戊四醇）、酸供体（例如多磷酸铵）与膨胀多孔剂（例如蜜胺）反应的结果的化学膨胀的情况下。

此外，只有当防火组合物的粘合剂基体软化时，才可以使用膨胀过程，因为只有这时才可以实现协同作用以及可膨胀层状硅酸盐的尽可能好的增压膨胀效率。因此，要求使用可有目的并精确地调节其膨胀特性的性能曲线的可膨胀的层状硅酸盐，其中特别要看，在提高的膨胀速度下是否可以按期望的方式改进起始温度。

因此，本发明的目的是，提供一种方法，用其可以成功地通过插入插入物化合物而如下改性天然的可膨胀的层状硅酸盐：使其具有提高的膨胀体积并同时可以实现改进起始温度。

已经惊奇地表明，通过天然的可膨胀的层状硅酸盐与至少一种阳离子型表面活性剂进行的离子交换，并通过有机插入物化合物的插层，或通过一定的有机化合物插层到非离子交换的层状硅酸盐中，而既实现材料的提高的膨胀体积，又使得可以改进起始温度。

因此，本发明提供一种通过将插入物化合物插入到天然的可膨胀的层状硅酸盐特别是天然蛭石中而制备具有提高的膨胀体积和/或改进的起始温度的层状硅酸盐插层化合物的方法，其特征为，将天然的

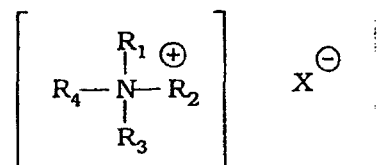
层状硅酸盐与至少一种阳离子型表面活性剂进行离子交换并同时或在另一步骤中将至少一种有机插入物化合物插入到层状硅酸盐中，附带说明的是，二甲基甲酰胺、氯仿、二甲基乙酰胺、甲苯和二甲基亚砷的插层也可以不进行预先的离子交换。

本发明提及的起始温度[°C]定义为，膨胀体系即这里的按本发明的层状硅酸盐插层化合物开始热膨胀过程的温度，即膨胀过程开始的温度。传统的和商业上可得的可膨胀的天然层状硅酸盐例如实施例 1 中提及的购自中国的天然蛭石，具有的起始温度当借助下面描述的设备 and 指定的测试条件下测定时为 320 °C。

膨胀体积[%/mg]按层状硅酸盐插层化合物的量归一化，相应于初始体积和完全膨胀的层状硅酸盐插层化合物的最终体积之间的差值。用于测定这个参数的更详细的说明参见本说明书的进一步的进程。

按本发明的处理方法实现了与天然的可膨胀蛭石相比膨胀体积提高 4 % - 66 %，同时起始温度可能相对于天然可膨胀蛭石的 320 °C 的起始温度在 179 °C - 376 °C 范围内变化，并由此基本上更可能使天然蛭石的膨胀特性与力求实现的使用目的的期望的使用条件相适应。

根据本发明优选的实施方案，在天然的可膨胀的层状硅酸盐的离子交换过程中，作为阳离子型表面活性剂使用表面活性的季化烷基铵化合物。特别优选使用通式如下的表面活性的季化烷基铵化合物



，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地是氢原子，含有 1 - 30 个，优选 1 - 18 个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的烷基、环烷基、环烷基烷基、链烯基、芳基、芳烷基或烷芳基，且 $X^{\ominus}$ 是阴离子，条件是， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少一个基团含有 12 - 30 个，优选 12 - 18 个碳原子。

阴离子 X^- 优选是卤素阴离子, 即氯阴离子和/或溴阴离子, 但是还有硫酸根阴离子和磺酸根阴离子。

特别优选的表面活性的季化烷基铵化合物是非必要取代的 ($C_{10} - C_{18}$) 烷基三 ($C_1 - C_6$) 烷基铵盐、二 ($C_{10} - C_{18}$) 烷基二 ($C_1 - C_6$) 铵盐、三 ($C_{10} - C_{18}$) 烷基 ($C_1 - C_6$) 烷基铵盐和/或四 ($C_{10} - C_{18}$) 烷基铵盐。特别优选的这类化合物是癸基三甲基卤化铵、十二烷基三甲基卤化铵、十四烷基三甲基卤化铵、十八烷基三甲基卤化铵和/或十三烷基卤化铵, 其中优选使用这些化合物的氯化物或溴化物。

在按本发明的方法中, 按照第一个实施方案, 按此方法通过与阳离子型表面活性剂的离子交换得到的层状硅酸盐同时或在另一个步骤中用有机插入物化合物, 优选至少一种选自下面的化合物处理: 一元和多元的、脂族和芳族醇, 一元羧酸和二元羧酸及其碱金属盐或铵盐和酰胺, 有机螯合物生成剂和有机溶剂。

按本发明, 作为醇优选使用通式为 ROH 或 $R(OH)_2$ 的化合物, 作为一元羧酸或二元羧酸使用通式为 $RCOOH$ 或 $R(COOH)_2$ 的化合物, 其中 R 是含有 1-30 个碳原子, 优选 1-14 个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的烷基、环烷基、环烷基烷基、链烯基、芳基、芳烷基或烷芳基。

插入的特别优选的有机插入物化合物是甲醇、乙醇、2-丙醇、2-丁醇、叔丁醇、苜醇、1-癸醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、甘油、甲酸、乙酸、己酸、己二酸、丙二酸、葡糖酸、乙醇酸、乳酸、乙醛酸、三氟乙酸、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、水杨酸甲基酯、丙二酸二酰胺、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、硝基甲烷、丙酮、四氢呋喃、氯仿、乙醚、二苯基醚、甲苯、乙二胺四乙酸 (EDTA) 和/或其金属络合物, 特别是 $Mg-EDTA$ 络合物和/或 $Cu-EDTA$ 络合物。

按照特别优选的实施方案, 作为有机插入物化合物使用乙醇、乙酸、柠檬酸、丙二酸、葡糖酸、乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸或这些羧酸的碱金属盐和酰胺, 尿素和/或二甲基甲酰胺。

按本发明的方法可以优选按下面的方式实施: 在第一步中通过用至

少一种阳离子型表面活性剂处理天然的可膨胀的层状硅酸盐而进行离子交换，并在第二步中用至少一种有机插入物化合物进行处理。

为此，优选将天然层状硅酸盐悬浮于阳离子型表面活性剂在合适的溶剂中的溶液中，进行离子交换，该离子交换非必要地在加热条件下进行，将经离子交换的层状硅酸盐从悬浮液中分离出来，洗涤并非必要地干燥，然后将有机插入物化合物非必要地从在合适的有机溶剂中的溶液中插层到经离子交换的层状硅酸盐中，随后将层状硅酸盐插层化合物从悬浮液中分离出来，洗涤并非必要地进行干燥。

根据本发明的另一个实施方案，在一步中进行用阳离子型表面活性剂的离子交换和有机插入物化合物向天然层状硅酸盐中的插层。为此，优选以具有在层状硅酸盐插层化合物中力求达到的混合比例的混合物形式使用阳离子型表面活性剂和有机插入物化合物。

在这种情况下，优选将天然层状硅酸盐悬浮在阳离子型表面活性剂和有机插入物化合物在合适的溶剂中的溶液中，非必要地在加热条件下同时进行离子交换和插层，并将得到的层状硅酸盐插层化合物从悬浮液中分离出来，洗涤并非必要地进行干燥。

在两种处理方法中，优选有机插入物化合物通过交换层状硅酸盐的层间水而插入。

按本发明优选使用的天然的可膨胀的层状硅酸盐是平均粒径为 0.1 mm - 10 mm，优选 0.3 mm - 1.0 mm 的蛭石，水黑云母和/或绿泥石 - 蛭石。

在按本发明的方法中，作为溶剂优选使用水、脂族或芳族醇、醚、酯、烷烃、环烷烃、芳族溶剂和/或胺。

此外，优选在阳离子型表面活性剂或有机插入物化合物在溶液中的浓度为 0.01 mol/l 至 5.0 mol/l，优选 0.1 mol/l 至 1.0 mol/l 下进行。

离子交换反应或插层反应有利的是在温度为 10 °C 至 150 °C，优选在 25 °C 至 60 °C 下，特别是在室温下反应 0.5 - 144 小时，优选 10 - 36 小时。

按本发明的方法得到的层状硅酸盐插层化合物优选通过从悬浮液中

过滤或倾析而分离出来，用几毫升所使用的溶剂洗涤并随后非必要地进行干燥。这里可以在室温下，在真空下或在室温下或高温下的烘箱中进行干燥。优选在烘箱中，在 $60^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ 下进行 1 小时至 12 小时。

本发明另外还提供按照上述处理方法得到的层状硅酸盐插层化合物以及其用作膨胀材料的用途，该膨胀材料可以用作例如膨胀型防火添加剂，和/或以膨胀的形式用作用于制备阻燃材料的添加剂，以及用于制备耐高温的绝热板和隔音板和密封物，特别用于在建筑物的墙壁、地板和/或天花板中的裂口、通道和其它孔洞的防火密封物的添加剂。为此，按常用方法将这些层状硅酸盐插层化合物引入用于这些使用目的的基体材料中，并且以为力求达到的膨胀效果所必需的量引入。

上面提及和下面的实施例中说明的参数，按本发明得到的层状硅酸盐插层化合物的膨胀体积和起始温度，通过热机械分析 (TMA) 测定。在热机械分析 (TMA) 中，层状硅酸盐插层化合物的尺寸变化作为温度 and 时间的函数测定。为此，将试样放在样品支座上，借助测试探针取决于加热温度而测量和记录试样的尺寸变化。为此，将由层状硅酸盐插层化合物得到的小板状试样放入刚玉坩埚中，此坩埚用钢质坩埚盖住。钢质坩埚保证在试样的膨胀过程中将试样的尺寸变化无震动地传递给测试探针，测试探针可与钢质坩埚的上面保持机械接触并可以用可调节的载荷进行进汽冲击。

在使用这种测量设备实施测定膨胀特性的过程中，遵循下面的条件：

设备： TMA/SDTA840; Mettler - Toledo, Gießen, DE 公司
升温程序： 动态模式 (具有前置的等温阶段，在 25°C 下 5 分钟)
加热速率： $20^{\circ}\text{C} / \text{min}$
温度范围： $25^{\circ}\text{C} - 1100^{\circ}\text{C}$
分析气体： 合成空气
流速： 60 ml/min
载荷： 0.06 N
试样容器： $150 \mu\text{l}$ 刚玉坩埚 + $150 \mu\text{l}$ 钢质坩埚 (作为盖)

作为按这种方法实施的热机械分析的结果，得到在：

图1 此附图中描述的层状硅酸盐插层化合物的 TMA 曲线。
如此图1中所描述,起始温度[°C]在数学上描述为试样的长度变化前的基线与膨胀曲线的拐点处切线的交点。

膨胀体积对应于基线和曲线的最大值之间的水平阶距。用[%]表述物质的膨胀。因为在此测量中该体积与物质的称重量有关,所以将膨胀体积按原重归一化。得到膨胀体积(膨胀)的单位是[%/mg]。

在下面的实施例中说明的参数的全部测试,用可比的粒度在 0.3 mm - 1.0 mm 范围内的层状硅酸盐试样进行。这通过对各个类型的层状硅酸盐进行筛分而保证。

在按本发明得到的层状硅酸盐插层化合物用作膨胀型防火添加剂时,在优选全部提高的膨胀体积下,视用途而较低或较高的起始温度是必要的,其性能必须与电缆引入套管和引入管的熔融特性相协调。按本发明可以没有困难地准确地将层状硅酸盐插层化合物的膨胀开始点与使用领域相协调,并按此方式实现用于消极防火的膨胀材料的高可变性。

按本发明得到的层状硅酸盐插层化合物在加热至起始温度时膨胀,所述的加热过程可以有目的地在炉中进行以用于制备相应的膨胀产品,或者在另一个热源如火、光辐射或电脉冲存在下进行,其中当层状硅酸盐插层化合物嵌入粘合剂基体中,形成防火密封物料时,也即是这样的情况。这里坚持一点,按本发明制备的层状硅酸盐插层化合物还在载荷下膨胀,并由此能够释放很强的膨胀力,这特别对其用作膨胀材料是很重要的。

下面的实施例用于进一步阐述本发明。

实施例1(比较)

本实施例只是用于借助购自中国的天然的商业上常用的蛭石清楚地阐明测定起始温度和膨胀体积的分析实施方案。

在 150 μ l 刚玉坩埚中称量 20 mg 的商业上的天然蛭石,并用 150 μ l 钢质坩埚作为盖子盖住,以实现 0.06 N 的载荷的力均匀分布。其中,钢质坩埚还应该足够宽地浸入刚玉坩埚中,以保证整个设备的足够优良的

稳定性。然后，这个试样装配体如下放到 TMA 设备的样品台上：测试探针（石英玻璃钩）与钢质坩埚的底部在中心接触。按此方式保证，试样的每个长度改变都无干扰地由测试探针接收。将该试样加重有恒定的载荷 0.06 N，并以加热速度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热到 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。长度变化作为温度的函数加以测量。

根据测定的曲线说明，天然蛭石的热膨胀在 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始，其相应于起始温度，并且说明膨胀体积为 $14.8\text{ }[\%/\text{mg}]$ 。

实施例 2

乙二醇向与癸基三甲基溴化铵进行离子交换后的蛭石中的插层。

在 100 ml 烧杯中，将 3 g (0.05 mol) 天然蛭石拌入到在 10 ml 的 0.1 摩尔癸基三甲基溴化铵的水溶液中，且阳离子型表面活性剂可以作用 48 小时。

通过倾析浮在表面的溶液并用几毫升水洗涤而进行处理。然后，在 50 ml 烧杯中向按此方法进行离子交换的蛭石中掺入 10 ml 乙二醇。反应 48 小时后，倾析浮在表面的溶液并将剩余物在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 6 小时。

TMA 分析得到的起始温度为 $296\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，归一化的膨胀体积为 $18.5\text{ }[\%/\text{mg}]$ 。

实施例 3

乙二胺四乙酸 (EDTA) 向用癸基三甲基溴化铵进行离子交换的蛭石中的插层。

将 3 g (0.05 mol) 蛭石加入到 20 ml 含有 0.01 mol 癸基三甲基溴化铵和 0.05 mol EDTA 的水溶液中，并将该反应混合物反应 72 小时。通过倾析浮在表面的溶液，并逐份地用 100 ml 水洗涤，随后在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 6 小时而进行处理。

TMA 分析得到的起始温度为 $248\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，归一化的膨胀体积为 $20.8\text{ }[\%/\text{mg}]$ 。

实施例 4

乙二胺四乙酸向经离子交换的蛭石中的插层。

在 100 ml 烧杯中, 用 10 ml 的 0.1 mol 癸基三甲基溴化铵的溶液处理 3 g (0.05 mol) 天然蛭石。分离出该材料, 用水洗涤, 并随后向得到的产物中掺入 10 ml 的 0.1 mol 乙二胺四乙酸的水溶液。反应 48 小时后, 倾析浮在表面的溶液, 用几毫升水洗涤, 并将剩余物在 60 °C 下干燥 6 小时。

TMA 分析得到的起始温度为 179 °C, 归一化的膨胀体积为 22.8 [%/mg]。

按相同的方法, 实施其它的有机化合物向用阳离子型表面活性剂进行离子交换的蛭石中的插层。这里使用的材料和得到的层状硅酸盐插层化合物的起始温度和膨胀体积总结在下表 1 中。

表 1

基质类型	插入物	起始温度 [°C]	膨胀体积, 归一化 [%/mg]
天然蛭石	- - - (比较)	320	14.8
C10NBr*	EDTA	179	22.8
C14NBr**	葡糖酸钠盐	191	18.4
C10NBr	葡糖酸钠盐	198	18.3
C14NBr	EDTA	218	20.3
C10NBr	乙酸	273	15.5
C10NBr	DMF	273	24.6
C14NBr	DMF	280	22.9
C12NBr	DMF	281	25.1
C14NBr	乙醇	291	18.1
C10NBr	乙二醇	296	18.5
C10NBr	尿素	300	16.6
C10NBr	乙醇	311	16.6
C14NBr	乙二醇	333	19.0
C14NBr	尿素	348	22.3
C14NBr	乙酸	354	18.2
C10NBr	丙二酸二酰胺	358	16.6
C14NBr	丙二酸二酰胺	376	15.5
天然蛭石	C10NBr/EDTA(1:10)	245	21.6
天然蛭石	C10NBr/EDTA(1:05)	248	20.8
天然蛭石	C10NBr/EDTA(1:1)	265	21.2
天然蛭石	C10NBr/EDTA(1:06)	268	21.4
天然蛭石	C10NBr/EDTA(1:03)	281	22.6

*C10NBr=癸基三甲基溴化铵

** C14NBr=十四烷基三甲基溴化铵

从上表 1 中可以看出, 可以无困难地视参与反应的组分的类型而按期望的方式有目的地调节天然蛭石的起始温度和膨胀体积。

实施例 5

下面的实施例清楚地阐述按本发明的方法的另一种方案, 根据这个方案, 二甲基甲酰胺 (DMF)、氯仿、甲苯、二甲基乙酰胺和二甲基亚砷 (DMSO) 作为有机化合物, 不预先进行离子交换而插入到天然的可膨胀的层状硅酸盐中。

二甲基甲酰胺向蛭石中的插层

用 10 ml 二甲基甲酰胺将 3 g (0.05 mol) 天然蛭石完全润湿并且使此有机化合物反应最长 5 分钟。直接随后通过过滤或倾析和干燥而进行处理。可以省略通过用溶剂进行洗涤的纯化步骤。

TMA 分析得到的起始温度为 281 °C, 归一化的膨胀体积为 26.5 [%/mg]。

按相同的方法用二甲亚砆、二甲基乙酰胺和甲苯处理的天然蛭石得到具有下表 2 中说明的起始温度和膨胀体积的蛭石插层化合物。

表 2

基质类型	插入物	起始温度 [°C]	膨胀体积, 归一化 [%/mg]
天然蛭石	DMSO	267	16.6
天然蛭石	DMF	274	26.5
天然蛭石	二甲基乙酰胺	284	20.7
天然蛭石	甲苯	296	17.4

从上表 2 中也可以看出, 借助按本发明的处理方法可以按期望的方式调节天然蛭石的起始温度和膨胀体积。

图 1: 按本发明的层状硅酸盐插层化合物的膨胀特性

