

Eljárás lapszilikát interkalációs vegyületek előállítására, a
kapott interkalációs vegyületek és ezek alkalmazása

A2

**KÖZZÉTETELI
PÉLDÁNY**

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás réteges szilikátok megnövelt expanzíós térfogattal és/vagy módosított indulóhőmérséklettel rendelkező interkalációs származékainak előállítására interkalátvegyületeknek natív, puffadóképes réteges szilikátokba, különösen natív vermikulitba történő bevitelével, oly módon hogy a natív réteges szilikátot legalább egy kationos tenziddel ioncserének vetik alá, és ugyanakkor, vagy pedig egy további lépésben legalább egy szerves interkalátvegyületet visznek be a réteges szilikátba, azzal a feltétellel, hogy dimetilformamid, kloroform, dimetilacetamid, toluol és dimetilszulfoxid interkalálása előzetes ioncserélés nélkül is történhet. A találmány tárgykörébe tartoznak továbbá az így kapott, réteges szilikát interkalációs származékok és alkalmazásuk intumeszcenciás anyagként, amely tűzvédelmi intumeszcenciás adalékként és/vagy felpuffasztott formában lángvédő anyagok előállításánál, valamint magas hőmérséklettel szemben ellenálló szigetelő- és védőlemezek és tömítések - különösen épületek esetén falakban, padlóban és/vagy mennyezetben levő áthidalásoknál, átvezetéseknel és másfajta nyílásoknál használt tűzvédelmi tömítések - előállításánál adalékként alkalmazható.

2004. 10. 04.

j



P 0 3 0 4 0 3 8

S. B. G. & K.
Szabadalmi Ügyvivői Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000, Fax: 461-1099

A2

**Eljárás lapszilikát interkalációs vegyületek előállítására, a
kapott interkalációs vegyületek és ezek alkalmazása**

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

A találmány tárgya eljárás réteges szilikátok megnövelt expanziós térfogattal és/vagy módosított indulóhőmérséklettel rendelkező interkalációs származékainak előállítására interkalát-vegyületeknek natív, puffadóképes réteges szilikátokba, különösen natív vermikulitba történő bevitelével, az így kapott, réteges szilikát interkalációs származékok és ezek alkalmazása intumeszcenciás anyagként, amely intumeszcenciás tűzvédelmi adalékként és/vagy felpuffasztott formában lángvédő anyagok előállításánál, valamint magas hőmérséklettel szemben ellenálló szigetelő- és védőlemezek és tömítések - különösen épületek esetén falakban, padlóban és/vagy mennyezetben levő áthidalásoknál, átvezetéseknel és másfajta nyílásoknál használt tűzvédelmi tömítések - előállításánál adalékként alkalmazható.

A puffadóképes vermikulit és más expandálni képes réteges szilikátvegyületek hővel szembeni magas ellenállóképességük alapján jó szigetelő és tömítő tulajdonságokkal rendelkeznek, és elsősorban csomagoló- és adszorpciós anyagokként kerülnek alkalmazásra. Ezenkívül annak következtében, hogy éghetetlenek, tűzvédelmi termékekben alkalmazott intumeszcenciás adalékokként jelentős előnyt mutatnak a szokásos puffadó grafittermékekkel szemben.

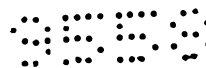
A puffadóképes réteges szilikátok, például a vermikulit, oktaéder és tetraéder rétegekből épülnek fel, amelyek között kicserélhető kationok, így magnézium- és alumínium-kationok foglalnak helyet,



amelyek aránya a réteges szilikát eredetétől függően változik. A rétegek közötti víz jelenléte következtében az ilyen puffadóképes réteges szilikátok hevítéskor expandálnak, ami azáltal jön létre, hogy a rétegek közötti víz magas hőmérsékleteknél spontán felszabadul, és ennek következtében a rétegek egymástól eltolódnak. Azt a hőmérsékletet, amelyenél az expansziós folyamat beindul, indulóhőmérsékletnek nevezik, amely például a natív puffadóképes vermikulit esetén 320°C , amint ezt az alábbiakban ismertetett példákban bemutatjuk.

Az ilyen puffadóképes réteges szilikátok a puffadó grafithoz hasonlóan – ezen termikus expansziós viselkedésük alapján – intumeszcenciás tűzvédelmi adalékként alkalmazhatók lángvédő készítmények előállítására, amelyeket például épületek esetén falakban, padlóban és/vagy mennyezetben levő áthidalásoknál, átvezetéseknel és másfajta nyílásoknál használt tűzvédelmi tömítések előállítására alkalmaznak. Tűzesetkor a lángvédő készítményben levő puffadóképes réteges szilikát kitágul, és így a tömitendő nyílás a réteges szilikát kiterjedése következtében még a lángvédő készítmény mátrixanyagának kiégése után is egy további ideig lezárva marad.

Az ilyen tűzvédelmi zárórendszerekkel szemben a csőátvezetések fajtájától és anyagi adottságaitól függően különböző követelményeket támasztanak. Így például a nagyon gyorsan olvadó és égő polietilén csövek esetén a képződő nyílás elzárása a legrövidebb időn belül szükséges, aminek feltétele, hogy az intumeszcenciás anyag nagy expansziós sebességgel és nagy expansziós térfogattal rendelkezzen. Ennek megfelelően az indulóhőmérséklethez hasonlóan ennek a paraméternek is nagymértékben változtathatónak kell lennie, hogy például az ilyen tűz-



védelmi anyagok előállításánál a intumeszcenciás lángvédő anyag kiterjedési viselkedését a termékkel szemben támasztott speciális követelményeknek megfelelően lehessen beállítani. A puffadó grafittal szemben, amelyet mindeddig standard intumeszcenciás anyagként alkalmaztak, amely azonban magas hőmérsékleteken oxidatív égést mutat, a puffadóképes réteges szilikátok, mint például a vermikulit, magas termikus ellenállóképességükkel tűnnek ki. Natív formában ezek a puffadóképes réteges szilikátok azonban csak mérsékelten mutatnak nyomásképző expansziós viselkedést, ami ezen anyagok passzív tűzvédelemben való alkalmazását erősen korlátozza.

A kereskedelemben kapható réteges szilikátok azonban - a beépített interkalátvegyületek (vendégvegyületek) korlátozott választéka következtében - expansziós tulajdonságaik, nevezetesen expansziós térfogatuk és indulóhőmérsékletük tekintetében szintén csak mérsékelt változatosságot mutatnak. Annak érdekében, hogy a termékekkel szemben támasztott követelményekre - különösen a passzív tűzvédelem terén - rugalmasan lehessen reagálni, szükség van réteges szilikátok olyan interkalációs származékaira, amelyek expanszióra képesek, valamint nagy változatosságot képviselnek, és az intumeszcenciás tulajdonságok célzott beállítását teszik lehetővé, különösen az expansziós térfogatra és az expanszió indulóhőmérsékletére, azaz arra a hőmérsékletre nézve, amelynél az expanszió megindul.

A puffadóképes réteges szilikátok vendégmolekulák interkalációs bevitelével történő módosítása ismert, és szokásos módon úgy történik, hogy a szilikátrészecskéket a megfelelő vendégmolekula oldatában diszpergálják. Vendégmolekulaként mind szervetlen sók, mind



szerves vegyületek bevihetők. A kereskedelemben rendelkezésre álló réteges szilikátok indulóhőmérséklete körülbelül 300°C.

Így például az US-4 305 992 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan intumeszcenciás alátétanyagot ismeretnek, amely erősen csökkentett negatív expanziós viselkedést mutat, és amely körülbelül 0,1-6 mm részecskeméretű puffadóképes vermikulitot tartalmaz, amelynek indulóhőmérsékletét ammónium-foszfát, ammónium-karbonát, ammónium-acetát, ammónium-hidroxid és karbamid alkalmazásával végzett kationcserével az eredeti vermikuliténál szignifikánsan alacsonyabb hőmérsékletre állítják be.

Az US-5 079 280 amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban és az ennek megfelelő EP-0 429 246 számú európai szabadalmi leírásban alacsony hőmérsékleten expandáló vermikulitot és ezt tartalmazó intumeszcenciás alátétanyagot ismertetnek. Az expanziós hőmérsékletet ebben az esetben kálium-nitrát-oldat interkalálásával csökkentik, interkalátvegyületként az ammónium-nitrátot, kálium-kloridot, ammónium-kloridot is megadják, azonban ezeket kevésbé hatékonyként említik.

Az US-5 116 537 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban a vermikulit indulóhőmérsékletének csökkentésére és expanziós tulajdonságainak javítására szolgáló eljárást ismertetik, szintén kálium-nitrát-oldat felhasználásával.

Végül az US-5 326 500 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban javított expanziós tulajdonságokkal rendelkező vermikulitot ismertetnek, amelyet lítium-kationok, 2-6 szénatomos alkil-ammónium-kationok, allil-ammónium-kationok vagy ammónium-

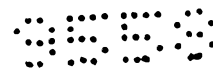


(3-6 szénatomos alkil)-karbonsavak interkalálásával módosítanak.

A fenti iratok szerinti módon kapott puffadóképes réteges szilikátok azonban nem teljes mértékben megfelelőek, mivel nem teszik lehetővé az intumeszcenciás tűzvédelmi adalék tulajdonságainak célzott beállítását a tűzvédelmi anyag mindenkori kötőanyag-mátrixának megfelelően. Amint a fentiekben már említettük, passzív tűzvédelem esetén a megolvadó fém- és műanyagcsöveket az intumeszcenciás anyag felpuffadásával kell összenyomni, hogy így a csőátvezetések zsugorodása következtében képződő nyílás egy mechanikusan stabil és hőszigetelő védőréteg kialakulása közben gyorsan le legyen zárva. Ehhez olyan intumeszcenciás anyagok szükségesek, amelyek nyomásképző expanzióra képesek, ahol az expanziós folyamat az ellenállás, illetve ellennyomás ellenére nem szakad meg, mint ahogyan ez például a kémiai intumeszcencia esetén bekövetkezik, amely szénforrások (például keményítő és pentaeritrit), savforrások (például ammónium-polifoszfát) és hajtóanyagok (például melamin) reakcióján alapszik.

Ezenkívül az expanziós folyamatnak csak akkor szabad beindulnia, ha a tűzvédelmi készítmény kötőanyagmátrixa meglágyul, mivel csak akkor érhető el a puffadóképes réteges szilikát nyomásképző expanziójának szinergetikus hatása és legjobb hatékonysága. Szükséges tehát, hogy olyan puffadóképes réteges szilikátok álljanak rendelkezésre, amelyeknek tulajdonságprofilja az expanziós viselkedés szempontjából célzottan és pontosan állítható be, ami különösen azon múlik, hogy nagy expanziós sebességnél az indulóhőmérsékletet a kívánt módon tudjuk módosítani.

A találmány célja tehát olyan eljárás biztosítása, amellyel natív,



puffadóképes réteges szilikátokat interkalátvegyületek bevitelével oly módon tudunk módosítani, hogy megnövelt expanziós térfogattal rendelkezzenek, és ugyanakkor lehetővé váljék az indulóhőmérséklet módosítása.

Meglepő módon úgy találtuk, hogy a natív és puffadóképes réteges szilikátok legalább egy kationos tenziddel történő ioncseréjével és egy szerves interkalátvegyület interkalálásával, vagy pedig bizonyos szerves vegyületeknek a nem-ioncserélt réteges szilikátba történő interkalálásával elérhető, hogy az anyagnak megnövelt expanziós térfogatot biztosítsunk, és ugyanakkor az indulóhőmérsékletet módosítsuk.

A találmány tárgya tehát egy, az 1. igénypont szerinti eljárás. Az aligénypontok a találmány tárgyának előnyös megvalósítási módjaira, azaz az ilyen módon kapható, réteges szilikát interkalációs származékokra és ezeknek intumeszcenciás tűzvédelmi adalékokként lángvédő készítmények előállításánál történő alkalmazására vonatkoznak.

A találmány tehát megnövelt expanziós térfogattal és/vagy módosított indulóhőmérséklettel rendelkező, réteges szilikát interkalációs származékok előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik, interkalátvegyületeknek natív, puffadóképes réteges szilikátokba, különösen natív vermikulitba történő bevitelével, amelynek során a natív réteges szilikátot legalább egy kationos tenziddel ioncserének vetjük alá, és ugyanakkor, vagy egy további lépésben legalább egy szerves interkalátvegyületet viszünk be a réteges szilikátba, azzal a feltétellel, hogy a dimetilformamid, kloroform, dimetilacetamid, toluol és dimetilszulfid interkalálása előzetes ioncserélés nélkül is történhet.

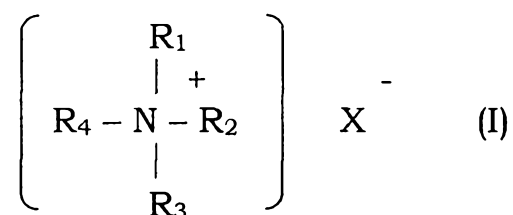
Az említett indulóhőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$] kifejezésen azt a hőmérséklet-

tet, amelynél az intumeszcenciás rendszer, tehát itt a találmány szerinti réteges szilikát interkalációs származékok termikus expanziós folyamata megindul, azaz az expanziós folyamat megindulásához tartozó hőmérsékletet értjük. Az eredeti és a kereskedelemben kapható puffadóképes natív réteges szilikátok közül például az 1. példában említett, Kínából származó natív vermikulit indulóhőmérséklete 320°C , az alábbiakban ismertetett berendezéssel és az adott mérési körülmények között meghatározva.

Az expanziós térfogat $[\%/\text{mg}]$ a réteges szilikát interkalációs származék tömegére vonatkozik, és a kezdeti, valamint a teljesen expandált réteges szilikát interkalációs származék végső térfogata különbségének felel meg. Ezen paraméter meghatározására vonatkozó közelebbi adatokat leírásunk további részében ismertetünk.

A találmány szerinti módszer lehetővé teszi, hogy a natív, puffadóképes vermikulit expanziós térfogatát 4-66%-kal megnöveljük, és ugyanakkor az indulóhőmérsékletet a natív, puffadóképes vermikulit 320°C értékével szemben a 179°C és 376°C közötti tartományban variálhatóvá tegyük, miáltal lehetővé válik, hogy a natív vermikulit expanziós viselkedését lényegesen jobban tudjuk a kívánt alkalmazási célnak megfelelő követelményekhez igazítani.

A találmány szerinti megoldás egy előnyös megvalósítási módja értelmében a natív, puffadóképes réteges szilikát ioncseréjéhez kationos tenzidként egy felületaktív, kvaterner alkilammónium-származékot alkalmazunk. Különösen előnyösen az (I) általános képletű felületaktív, kvaterner alkilammónium-származékot alkalmazzuk,



a képletben R_1 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, egyenes vagy elágazó szénláncú, telített vagy telítetlen, 1-30 szénatomos, előnyösen 1-18 szénatomos alkilcsoport, cikloalkilcsoport, cikloalkilalkilcsoport, alkenilcsoport, arilcsoport, arilalkilcsoport vagy alkilarilcsoport; és X^- jelentés anion; azzal a feltétellel, hogy R_1 , R_2 , R_3 és R_4 közül legalább az egyik 12-30 szénatomos, előnyösen 12-18 szénatomos csoportot képvisel. Az X^- anion előnyösen halogenidion, nevezetesen kloridion és/vagy bromidion, azonban lehet szulfát- és szulfonátion is.

Különösen előnyös felületaktív, kvaterner ammóniumszármazékok az adott esetben szubsztituált (10-18 szénatomos alkil)-tri(1-6 szénatomos alkil)-ammóniumsók, di(10-18 szénatomos alkil)-di(1-6 szénatomos alkil)-ammóniumsók, tri(10-18 szénatomos alkil)-(1-6 szénatomos alkil)-ammóniumsók és/vagy tetra(10-18 szénatomos alkil)-ammóniumsók. Különösen előnyös ilyen vegyületek a decil-trimetilammónium-halogenidek, dodecil-trimetilammónium-halogenidek, tetradecil-trimetilammónium-halogenidek, oktadecil-trimetilammónium-halogenidek és/vagy a tridecilammónium-halogenidek, és ezek közül előnyösen a kloridokat vagy bromidokat alkalmazzuk.

A találmány szerinti eljárásban – az egyik megvalósítási mód értelmében – a kationos ioncserével kapott réteges szilikátot egyidejűleg vagy egy következő lépésben egy szerves interkalátvegyülettel kezeljük, előnyösen a következők közül legalább eggyel: egyértékű és többértékű

alifás és aromás alkoholok, monokarbonsavak és dikarbonsavak és ezek alkáli- vagy ammóniumsói, valamint amidok, szerves kelátképzők és szerves oldószerek.

A találmány értelmében alkoholként előnyösen valamely ROH vagy $R(OH)_2$ általános képletű vegyületet, mono- vagy dikarbonsavként pedig valamely RCOOH vagy $R(COOH)_2$ általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol R jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú, telített vagy telítetlen, 1-30 szénatomos, előnyösen 1-14 szénatomos alkilcsoport, cikloalkilcsoport, cikloalkilalkilcsoport, alkenilcsoport, arilcsoport, arilalkilcsoport vagy alkilarilcsoport.

Különösen előnyös szerves interkalátvegyületek a metanol, etanol, 2-propanol, 2-butanol, terc-butanol, benzil-alkohol, 1-dekanol, etilén-glikol, 1,3-propándiol, 1,4-butándiol, glicerin, hangyasav, ecetsav, hexánsav, adipinsav, malonsav, glükonsav, glikolsav, tejsav, glioxilsav, trifluorecetsav, dimetil-malonát, dietil-malonát, szalicilsav-metil-észter, malonsav-diamid, dimetilformamid, dimetilszulfoxid, nitrometán, aceton, tetrahidrofurán, kloroform, dietil-éter, difenil-éter, toluol, etiléndiamintetraecetsav (EDTA) és/vagy ennek fémkomplexei, különösen az Mg-EDTA-komplex és/vagy a Cu-EDTA-komplex.

Egy különösen előnyös megvalósítási mód értelmében szerves interkalátvegyületként etanolt, ecetsavat, citromsavat, malonsavat, glükonsavat, etiléndiamintetraecetsavat, nitrilotriecetsavat vagy ezen karbonsavak alkálifémsóit vagy amidjait, karbamidot és/vagy dimetilformamidot alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárást előnyösen úgy hajtjuk végre, hogy egy első lépésben a natív, puffadóképes réteges szilikátot legalább egy

kationos tenziddel kezelve ioncserének vetjük alá, majd egy második lépésben legalább egy szerves interkalátvegyülettel történő kezelést végzünk.

Előnyösen úgy járunk el, hogy a natív réteges szilikátot a kationos tenzid alkalmas oldószerrel készült oldatában szuszpendáljuk, - adott esetben hevítés közben - végrehajtjuk az interkalációt, az ioncserélt réteges szilikátot a szuszpenzióból kinyerjük, mossuk és adott esetben szárítjuk, majd a szerves interkalátvegyületet adott esetben egy alkalmas oldószerrel készült oldatból interkaláljuk az ioncserélt réteges szilikátba, és végül a réteges szilikát interkalációs származékot kinyerjük a szuszpenzióból, mossuk és adott esetben szárítjuk.

A találmány szerinti eljárás egy másik megvalósítási módja értelmében a kationos tenziddel végzett ioncserét és a szerves interkalátvegyület bevitelét a natív réteges szilikátba egy lépésben hajtjuk végre. Ehhez a kationos tenzidet és a szerves interkalátvegyületet olyan keverék formájában alkalmazzuk, amelyben az említett komponensek aránya megfelel a kívánt réteges szilikát interkalációs származék összetételi arányának.

Ilyen esetben előnyös, ha a natív réteges szilikátot a kationos tenzid és a szerves interkalátvegyület alkalmas oldószerrel készült oldatában szuszpendáljuk, az egyidejűleg végzett ioncserét és interkalációt adott esetben hevítés közben végrehajtjuk, majd a kapott réteges szilikát interkalációs származékot a szuszpenzióból kinyerjük, mossuk és adott esetben szárítjuk.

Mindkét eljárásmodnál előnyös, ha a szerves interkalátvegyületet a réteges szilikát rétegvizének kicserélésével visszük be.

Natív, puffadóképes réteges szilikátként a találmány értelmében 0,1-10 mm, előnyösen 0,3-1,0 mm átlagos részecskeátmérővel rendelkező vermikulitot, hidrobiotitot és/vagy klorit-vermikulitot alkalmazunk.

Oldószerként a találmány értelmében előnyösen vizet, alifás vagy aromás alkoholt, étert, észtert, alkánt, cikloalkánt, aromás oldószert és/vagy amint alkalmazunk.

Előnyös továbbá, ha a kationos tenzid, illetve a szerves interkalátvegyület 0,01-5,0 mol/l, előnyösen 0,1-1,0 mol/l koncentrációjú oldatával dolgozunk.

Az ioncserélési, illetve az interkalációs reakciót előnyösen 10 °C és 150°C közötti, még előnyösebben 25°C és 60°C közötti hőmérsékleten, különösen szobahőmérsékleten, 0,5-144 óra alatt, előnyösen 10-36 óra alatt végezzük.

A találmány szerinti eljárással kapott réteges szilikát interkalációs származékot előnyösen a szuszpenzió szűrésével vagy dekantálásával nyerjük ki, az alkalmazott oldószer néhány milliliterével mosuk, majd adott esetben szárítjuk. A szárítás történhet szobahőmérsékleten vákuumban, vagy pedig szárítószekrényben emelt hőmérsékleten. Előnyösen szárítószekrényben 1-12 óra hosszat 60-80°C-on történő szárítást végzünk.

A találmány továbbá a fenti eljárással kapott réteges szilikát interkalációs származékokra, valamint ezek intumeszcenciás anyagként történő alkalmazására vonatkozik, amely anyag önmagában intumeszcenciás tűzvédelmi adalékanyagként és/vagy puffasztott formában lángvédő anyagok előállításánál, valamint magas hőmérsékle-

teknek ellenálló szigetelő- és védőlemezek és tömítések - különösen épületek esetén falakban, padlóban és/vagy mennyezetben levő áthidalásoknál, átvezetéseknel és másfajta nyílásoknál használt tűzvédelmi tömítések - előállításánál adalékként alkalmazható. Ehhez a találmány szerinti réteges szilikát interkalációs származékokat az ilyen célra szokásosan alkalmazott mátrixanyagokba visszük, és pedig a kívánt expansziós hatáshoz szükséges mennyiségben.

A találmány szerinti eljárással kapott réteges szilikát interkalációs származékok fentiekben ismertetett és az alábbi példákban megadott expansziós térfogat és indulóhőmérséklet paraméterei termomechanikus elemzéssel (TMA) mérhetők. A termomechanikus elemzés (TMA) során a réteges szilikát interkalációs származékok hőmérséklet és idő függvényében bekövetkező dimenzióváltozását mérjük. Ehhez a mintát egy mintahordozóra helyezzük, és a minta dimenzióváltozását egy mérőszonda segítségével a felmelegítési hőmérséklet függvényében mérjük és feljegyezzük. Ehhez a réteges szilikát interkalációs származékból kialakított, lemezke formájú mintát egy korundtégelybe helyezzük, és egy acéltégellyel lefedjük. Ez az acéltégely biztosítja a minta kitágulásakor a minta dimenzióváltozásának akadálytalan átvitelét a mérőszondára, amely az acéltégely felső oldalával mechanikusan érintkezik, és egy beállítható többletteleherrel terhelhető.

Az expansziós viselkedés meghatározásának ilyen mérőberendezés alkalmazásával történő végrehajtásakor a következő körülményeket tartjuk be:

Berendezés:	TMA/SDTA840 (Mettler-Toledo, Gießen, DE)
Hőmérsékletprogram:	dinamikus mód (előre bekapcsolt izotermikus fázis 5 percig 25 °C-on)
Felmelegítés sebessége:	20 °C/perc
Hőmérséklettartomány:	25 °C – 1100 °C
Elemzőgáz:	szintetikus levegő
Átáramlási sebesség:	60 ml/perc
Terhelés:	0,06 N
Mintaedény:	150 µl-es korundtégely + 150 µl-es acéltégely (tetőként)

Az ilyen módon végrehajtott termomechanikus elemzés eredményeképpen egy réteges szilikát interkalációs származék esetén a mellékelt 1. ábrán bemutatott TMA-görbét kapjuk.

Amint az 1. ábrán látható, az indulóhőmérsékletet [°C] matematikailag a minta hosszirányú változása előtt kapott alapvonal és az expanziós görbe inflexiós érintőjének metszéspontja képviseli.

Az expanziós térfogat az alapvonal és a görbe maximuma közötti vízszintes lépcsőnek felel meg. Ez az anyag kiterjedésének százalékos értékét mutatja. Mivel ennél a mérésnél a térfogat a bemért anyag mennyiségétől függ, az expanziós térfogatot a bemérésre vonatkoztatjuk. Az expanziós térfogat (kiterjedés) egységeként tehát [%/mg] adódik.

A paraméterek következő példákban megadott méréseit összehasonlítható, a 0,3-1,0 mm tartományba eső részecskeméretű réteges szilikát mintákkal hajtottuk végre. Ezt az egyes réteges szilikát típusok szitálásával biztosítottuk.

A találmány szerinti eljárással előállított réteges szilikát interkalációs származékok intumeszcenciás tűzvédelmi adalékként történő felhasználásakor az alkalmazástól függően alacsonyabb vagy magasabb indulóhőmérsékletre van szükség, előnyösen a minden esetben megnövelt expanziós térfogat mellett, amely tulajdonságokat a kábel- és csőátvezetések olvadási viselkedéséhez hozzá kell igazítani. A találmány értelmében minden további nélkül lehetséges, hogy a réteges szilikát interkalációs származék expanziójának a kezdetét az alkalmazási területhez pontosan hozzáigazítsuk, és így a passzív tűzvédelemhez az intumeszcenciás anyagok nagyobb változatosságát érjük el.

A találmány szerinti eljárással előállított réteges szilikát interkalációs származékok indulóhőmérsékletükre történő hevítésükkor expandálnak, ahol a hevítés célzottan, egy kemencében végezhető a megfelelő expandált termékek előállítására, vagy pedig más hőforrások, így tűz, fénysugárzás vagy elektromos impulzus hatására megy végbe, ez utóbbi az eset, ha a réteges szilikát interkalációs származékok tűzvédelmi tömítőanyag képzése során egy kötőanyagmátrixba vannak beágyazva. Ilyenkor figyelembe kell venni, hogy a találmány szerinti eljárással előállított réteges szilikát interkalációs származékok terhelés alatt is expandálnak, és így nagyon nagy expanziós erők léphetnek fel, aminek különösen intumeszcenciás anyagként való alkalmazásukkor van jelentősége.

A találmány szerinti megoldást a következő példákkal szemléltetjük, a korlátozás szándéka nélkül.

1. példa (összehasonlító)

E példával csupán az indulóhőmérséklet és expanziós térfogat meghatározásának végrehajtását mutatjuk be, Kínából származó, kereskedelemben kapható natív vermikulit alkalmazásával

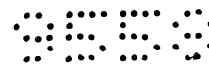
Egy 150 μ l-es korundtégelybe bemérünk 20 mg kereskedelemben kapható natív vermikulitot, és egy 150 μ l-es, fedőként alkalmazott acéltégellyel lefedjük, hogy a 0,06 N terhelés egyenletes erőeloszlását érjük el. Ehhez az acéltégelynek elég mélyen kell a korundtégelybe süllyednie, hogy a teljes berendezés kellő stabilitását elérjük. Végül a mintaelrendezést úgy helyezzük a TMA-berendezés mintasztalára, hogy a mérőszonda (kvarcüveg kengyel) centrikusan érintkezzék az acéltégely aljával. Ilyen módon biztosítjuk, hogy a mérőszonda a minta minden hosszváltozását zavartalanul felvegye. A mintát konstans 0,06 N teherrel terheljük, és 20°C/perc sebességgel 1100°C-ra hevítjük. A hőmérséklet függvényében bekövetkező hosszváltozást mérjük.

A kapott görbe alapján látható, hogy a natív vermikulit termikus expanziója 320°C-on kezdődik meg, amely az indulóhőmérsékletnek felel meg, és az expanziós térfogat 14,8 [%/mg] értéknek adódik.

2. példa

Etilénglikol interkalációja vermikulitba decil-trimetilammónium-bromid-dal végzett ioncsere után

Egy 100 ml-es főzőpohárban 10 ml 0,1 mol/l-es vizes decil-trimetilammónium-bromid-oldathoz hozzákeverünk 3 g (0,05 mol) natív vermikulitot, és a kationos tenzidet hagyjuk 48 óra hosszat hatni.



Feldolgozáskor a felülúszó oldatot dekantáljuk, és néhány milliliter vízzel mosást végzünk. Végül az ilyen módon ioncserélt vermikulit-hoz egy 50 ml-es főzőpohárban 10 ml etilén-glikolt adunk. 48 óra reakcióidő után a felülúszó oldatot dekantáljuk, és a maradékot 60°C-on 6 óra hosszat szárítjuk.

A TMA-elemzés 296°C indulóhőmérsékletet és 18,5 [%/mg] expanziós térfogatot mutat.

3. példa

Etiléndiamintetraecetsav (EDTA) interkalációja decil-trimetilammó-nium-bromiddal ioncserélt vermikulitba

3 g (0,05 mol) vermikulitot bemérünk 20 ml vizes, 0,01 mol/l decil-trimetilammónium-bromidot és 0,05 mol/l EDTA-t tartalmazó oldatba, és a reakcióelegyet 72 óra hosszat hagyjuk reagálni. Feldolgozáskor a felülúszó oldatot dekantáljuk, 100 ml vízzel részletekben mosást, majd 60°C-on 6 óra hosszat szárítást végzünk.

A TMA-elemzés 248°C indulóhőmérsékletet és 20,8 [%/mg] expanziós térfogatot mutat.

4. példa

Etiléndiamintetraecetsav interkalációja ioncserélt vermikulitba

Egy 100 ml-es főzőpohárban 3 g (0,05 mol) vermikulitot 10 ml 0,1 mol/l-es decil-trimetilammónium-bromid-oldattal kezelünk. Az anyagot elválasztjuk, vízzel mossuk, és végül a kapott termékhez 10 ml 0,1 mol/l-es vizes etiléndiamintetraecetsav-oldatot adunk. 48 óra reakcióidő után a felülúszó oldatot dekantáljuk, néhány milliliter vízzel

mosást végzünk, majd a maradékot 6 óra hosszat 60°C-on szárítjuk.

A TMA-elemzés 179°C indulóhőmérsékletet és 22,8 [%/mg] expanziós térfogatot mutat.

Hasonlóképpen végezzük további szerves vegyületek interkalációját kationos tenziddel ioncserélt vermikulitba. Az alkalmazott anyagokat, valamint a kapott réteges szilikát interkalációs származékok indulóhőmérséklet és expanziós térfogat értékeiket az alábbi 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Gazda típusa	Interkalát	Induló- hőmérséklet [°C]	Expanziós térfogat [%/mg]
Vermikulit	---(összehasonlító)	320	14,8
C10NBr*	EDTA	179	22,8
C14NBr**	Glükonsav-nátriumsó	191	18,4
C10NBr	Glükonsav-nátriumsó	198	18,3
C14NBr	EDTA	218	20,3
C10NBr	Ecetsav	273	15,5
C10NBr	DMF	273	24,6
C14NBr	DMF	280	22,9
C12NBr	DMF	281	25,1
C14NB	Etanol	291	18,1
C10NBr	Etilénglikol	296	18,5
C10NBr	Karbamid	300	16,6
C10NBr	Etanol	311	16,6
C14NBr	Etilénglikol	333	19,0
C14NBr	Karbamid	348	22,3
C14NBr	Ecetsav	354	18,2
C10NBr	Malonsavdiamid	358	16,6
C14NBr	Malonsavdiamid	376	15,5
Natív vermikulit	C10NBr/EDTA (1:10)	245	21,6
Natív vermikulit	C10NBr/EDTA (1:05)	248	20,8
Natív vermikulit	C10NBr/EDTA (1:1)	265	21,2
Natív vermikulit	C10NBr/EDTA (1:06)	268	21,4
Natív vermikulit	C10NBr/EDTA (1:03)	281	22,6

*C10NBr = decil-trimetilammónium-bromid

**C14NBr = tetradecil-trimetilammónium-bromid

Az 1. táblázatból látható, hogy a reakciópartnerek fajtájától függően a natív vermikulit indulóhőmérséklete és expanziós térfogata minden további nélkül célzottan beállítható.

5. példa

E példával a találmány szerinti eljárás további változatát mutatjuk be, amelynek során szerves vegyületként dimetilformamidot (DMF), kloroformot, toluolt, dimetilacetamidot, illetve dimetilszulfoxidot (DMSO) viszünk be a natív, puffadóképes réteges szilikátba, előzetes ioncsere nélkül.

Dimetilformamid interkalációja vermikulitba

3 g (0,05 mol) natív vermikulitot 10 ml dimetilformamiddal teljesen benedvesítünk, és a szerves vegyületet legfeljebb 5 percig hagyjuk hatni. Feldolgozáskor ezután rögtön szűrést vagy dekantálást, majd szárítást végzünk. Az oldószerrel végzett mosási lépést elhagyhatjuk.

A TMA-elemzés 281°C indulóhőmérsékletet és 26,5 [%/mg] expanziós térfogatot mutat.

A hasonlóképpen, dimetilszulfoxiddal, dimetilacetamiddal, illetve toluollal végzett kezeléssel kapott réteges szilikát interkalációs származékok indulóhőmérséklet és expanziós térfogat értékeiket az alábbi 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

Gazda típusa	Interkalát	Induló- hőmérséklet [°C]	Expanziós tér- fogat [%/mg]
Natív vermikulit	DMSO	267	16,6
Natív vermikulit	DMF	274	26,5
Natív vermikulit	Dimetilacetamid	284	20,7
Natív vermikulit	Toluol	296	17,4

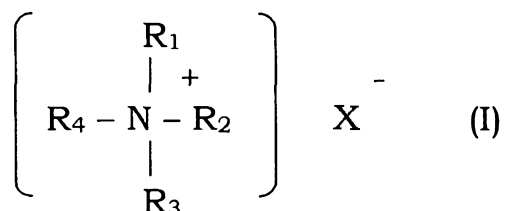
A 2. táblázatból szintén látható, hogy a találmány szerinti eljárással a natív vermikulit indulóhőmérsékletét és expanziós térfogatát a kívánt módon lehet beállítani.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás megnövelt expanziós térfogattal és/vagy módosított indulóhőmérséklettel rendelkező, réteges szilikát interkalációs származékok előállítására interkalátvegyületeknek natív, puffadóképes réteges szilikátokba, különösen natív vermikulitba történő bevitelével, azzal jellemezve, hogy a natív réteges szilikátot legalább egy kationos tenziddel ioncserének vetjük alá, és ugyanakkor, vagy egy további lépésben legalább egy szerves interkalátvegyületet viszünk be a réteges szilikátba, azzal a feltétellel, hogy dimetilformamid, kloroform, dimetilacetamid, toluol és dimetilszulfoxid interkalálását előzetes ioncserélés nélkül is végezhetjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy kationos tenzidként felületaktív, kvaterner alkilammónium-származékot alkalmazunk.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy kationos tenzidként egy (I) általános képletű felületaktív, kvaterner alkilammónium-származékot alkalmazunk,



a képletben R_1 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, egyenes vagy elágazó szénláncú, telített vagy telítetlen, 1-30 szénatomos, előnyösen 1-18 szénatomos alkilcsoport, cikloalkilcsoport,

cikloalkilalkilcsoport, alkenilcsoport, arilcsoport, arilalkilcsoport vagy alkilarilcsoport; és X^- jelentése anion; azzal a feltétellel, hogy az R_1 , R_2 , R_3 és R_4 csoportok közül legalább az egyik 12-30 szénatomos, előnyösen 12-18 szénatomos csoportot képvisel.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy felület-aktív kvaterner ammónium-származékként adott esetben szubsztituált (10-18 szénatomos alkil)-tri(1-6 szénatomos alkil)-ammóniumsót, di(10-18 szénatomos alkil)-di(1-6 szénatomos alkil)-ammóniumsót, tri(10-18 szénatomos alkil)-(1-6 szénatomos alkil)-ammóniumsót és/vagy tetra(10-18 szénatomos alkil)- ammóniumsót alkalmazunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy felület-aktív kvaterner alkilammónium-származékként decil-trimetilammónium-halogenidet, dodecil-trimetilammónium-halogenidet, tetradecil-trimetilammónium-halogenidet, oktadecil-trimetilammónium-halogenidet és/vagy tridecilammónium-halogenidet, előnyösen ezek kloridját vagy bromidját alkalmazzuk.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szerves interkalátvegyületként a következők közül legalább egyet alkalmazunk: egyértékű és többértékű alifás és aromás alkoholok, monokarbonsavak és dikarbonsavak és ezek alkáli- vagy ammóniumsói, valamint amidok, szerves kelátképzők és szerves oldószerek.

7. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alkoholként valamely ROH vagy $R(OH)_2$ általános képletű vegyületet, mono- vagy dikarbonsavként pedig valamely $RCOOH$ vagy $R(COOH)_2$ általános képletű vegyületet alkalmazunk, ahol R jelentése egyenes vagy elágazó

szénláncú, telített vagy telítetlen, 1-30 szénatomos, előnyösen 1-14 szénatomos alkilcsoport, cikloalkilcsoport, cikloalkilalkilcsoport, alkenilcsoport, arilcsoport, arilalkilcsoport vagy alkilarilcsoport.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szerves interkalátvegyületként metanolt, etanolt, 2-propanolt, 2-butanolt, terc-butanolt, benzil-alkoholt, 1-dekanolt, etilén-glikolt, 1,3-propándiolt, 1,4-butándiolt, glicerint, hangyasavat, ecetsavat, hexánsavat, adipinsavat, malonsavat, glükonsavat, glikolsavat, tejsavat, glioxilsavat, trifluorecetsavat, dimetil-malonátot, dietil-malonátot, szalicilsav-metil-észtert, malonsavdiamidot, dimetilformamidot, dimetilszulfoxidot, nitrometánt, acetont, tetrahidrofuránt, kloroformot, dietil-étert, difenil-étert, toluolt, etiléndiamintetraecetsavat (EDTA) és/vagy ennek fémkomplexeit, különösen az Mg-EDTA-komplexet és/vagy a Cu-EDTA-komplexet alkalmazzuk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy interkalátvegyületként etanolt, ecetsavat, citromsavat, malonsavat, glükonsavat, etiléndiamintetraecetsavat, nitrilotriecetsavat vagy ezen karbonsavak alkálifémsóit vagy amidjait, karbamidot és/vagy dimetilformamidot alkalmazunk.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy egy első lépésben a natív, réteges szilikátot legalább egy kationos tenziddel kezelve ioncserének vetjük alá, majd egy második lépésben legalább egy szerves interkalátvegyülettel történő kezelést végzünk.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a natív réteges szilikátot a kationos tenzid alkalmas oldószerrel készült ol-

datában szuszpendáljuk, az interkalációt - adott esetben hevítés közben - végrehajtjuk, az ioncserélt réteges szilikátot a szuszpenzióból kinyerjük, adott esetben mossuk és szárítjuk, majd a szerves interkalátvegyületet adott esetben egy alkalmas oldószerrel készült oldatból az ioncserélt réteges szilikátba interkaláljuk, és végül a réteges szilikát interkalációs származékot a szuszpenzióból kinyerjük, mossuk és adott esetben szárítjuk.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kationos tenziddel végzett ioncserét és a szerves interkalátvegyület bevitelét a natív réteges szilikátba egy lépésben hajtjuk végre.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kationos tenzidet és a szerves interkalátvegyületet olyan keverék formájában alkalmazzuk, amelyben a komponensek aránya megfelel a kívánt réteges szilikát interkalációs származék összetételi arányának.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a natív réteges szilikátot a kationos tenzid és a szerves interkalátvegyület alkalmas oldószerrel készült oldatában szuszpendáljuk, egyidejűleg - adott esetben hevítés közben - ioncserét és interkalációt hajtunk végre, majd a kapott réteges szilikát interkalációs származékot a szuszpenzióból kinyerjük, mossuk és adott esetben szárítjuk.

15. A 10-14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szerves interkalátvegyületet a réteges szilikát rétegvi-zének kicserélésével visszük be.

16. Az 1-15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy natív, puffadóképes réteges szilikátként 0,1-10 mm, elő-

nyösen 0,3-1,0 mm átlagos részecskeátmérővel rendelkező vermikulitot, hidrobiotitot és/vagy klorit-vermikulitot alkalmazunk.

17. A 10-16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy oldószerként vizet, alifás vagy aromás alkoholt, étert, észtert, alkánt, cikloalkánt, aromás oldószert és/vagy amint alkalmazunk.

18. A 10-17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kationos tenzid, illetve a szerves interkalátvegyület 0,01-5,0 mol/l, előnyösen 0,1-1,0 mol/l koncentrációjú oldatával dolgozunk.

19. A 10-18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az ioncserélési, illetve az interkalációs reakciót 10°C és 150°C közötti, előnyösen 25°C és 60°C közötti hőmérsékleten végezzük.

20. A 10-19. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az ioncserélési, illetve az interkalációs reakciót 0,5-144 óra alatt, előnyösen 10-36 óra alatt végezzük.

21. A 10-20. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a réteges szilikát interkalációs származékot a szuszpenzióból szűréssel vagy dekantálással nyerjük ki, az alkalmazott oldószer néhány milliliterével mossuk, majd adott esetben szárítjuk.

22. A 21. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szárítást szobahőmérsékleten vákuumban, vagy szárítószekrényben emelt hőmérsékleten végezzük.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szárítást szárítószekrényben 1-12 óra hosszat 60-80°C-on végezzük.

24. Réteges szilikát interkalációs származék, amely az 1-23. igénypontok bármelyike szerinti eljárással állítható elő.

25. Az 1-23. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállítható réteges szilikát interkalációs származékok alkalmazása intumeszcenciás anyagként, amely önmagában intumeszcenciás tűzvédő adalékanyagként és/vagy puffasztott formában lángvédő anyagok előállításához, valamint magas hőmérsékleteknek ellenálló szigetelő- és védőlemezek és tömítések - különösen épületek esetén falakban, padlóban és/vagy mennyezetben levő áthidalásoknál, átvezetéseknel és másfajta nyílásoknál használt tűzvédelmi tömítések - előállításához adalékanyagként alkalmazható.

2004. 10. 04.

J

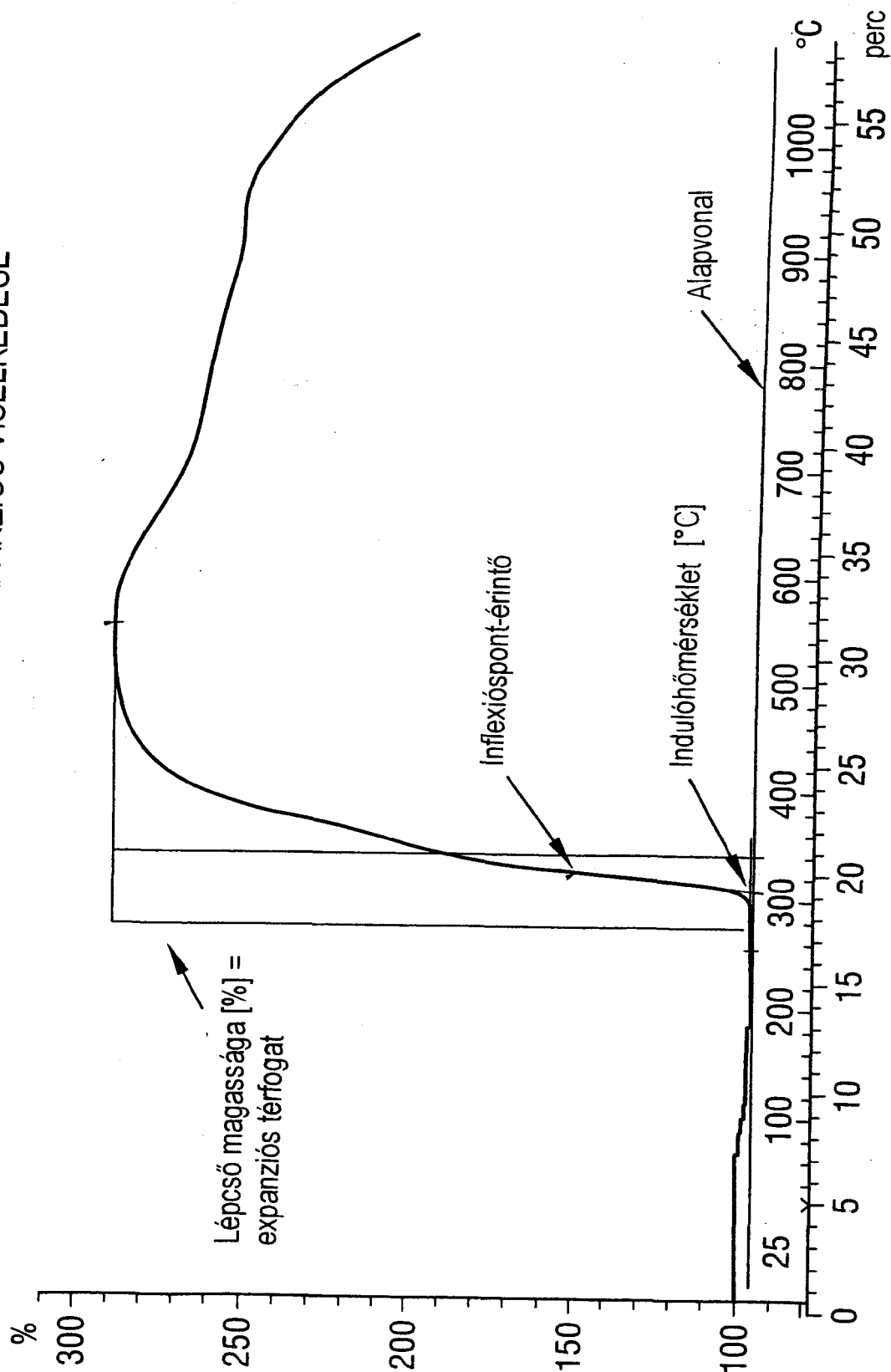
A meghatalmazott: /

Petrágh Gábor

szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Szabadalmi Ügyvivői Iroda
tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1099

A2

1. ábra: EGY TALÁLMÁNY SZERINTI RÉTEGES SZILIKÁT
INTERKALÁCIÓS SZÁRMAZÉK EXPANZIÓS VISELKEDÉSE



2004. 10. 04.

J.