



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111010873 A

(43)申请公布日 2020.04.14

(21)申请号 201880038470.3

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

(22)申请日 2018.06.12

公司 11021

(30)优先权数据

62/520,163 2017.06.15 US

代理人 李新红 王旭

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2019.12.10

C01F 7/02(2006.01)

C09C 1/40(2006.01)

C09C 3/08(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/037007 2018.06.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/231761 EN 2018.12.20

(71)申请人 萨索尔(美国)公司

权利要求书1页 说明书9页 附图6页

地址 美国德克萨斯州

按照条约第19条修改的权利要求书1页

(72)发明人 玛丽亚·罗伯特·拉巴伊奥里

安东尼·梅 瑞安·洛斯克托瓦

(54)发明名称

疏水表面改性的氧化铝及其制备方法

(57)摘要

本申请公开了一种通过以下方式制备疏水性多孔氧化铝的方法:i)提供包含氧化铝化合物的浆料,所述浆料的pH等于或大于7;ii)将包含具有碳长度小于14的烷基烃链的羧酸的有机组合物加入到所述浆料中以形成酸性改性浆料;所述酸性改性浆料的pH在3至小于7之间;iii)将所述酸性改性浆料水热老化以形成经水热老化的浆料;以及iv)将所述经水热老化的浆料干燥。

1. 一种制备疏水性多孔氧化铝的方法,所述方法包括以下步骤:
 - i) 提供包含氧化铝化合物的浆料,所述浆料的pH等于或大于7;
 - ii) 将包含具有碳长度小于14的烷基烃链的羧酸的有机组合物加入到所述浆料中,以形成酸性改性浆料;所述酸性改性浆料的pH在3至小于7之间;
 - iii) 将所述酸性改性浆料水热老化以形成经水热老化的浆料;以及
 - iv) 将所述经水热老化的浆料干燥。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述氧化铝化合物包括氢氧化铝氧化铝(A1OOH)、勃姆石或拟薄水铝石。
3. 权利要求1所述的方法,其中所述有机组合物包含具有碳长度小于12的烷基烃链的羧酸。
4. 权利要求1所述的方法,其中所述有机组合物包含具有碳长度小于10的烷基烃链的羧酸。
5. 权利要求1所述的方法,其中所述有机组合物包含具有碳长度为9的烷基烃链的羧酸。
6. 权利要求1所述的方法,其中所述有机组合物包含具有碳长度为8或小于8的烷基烃链的羧酸。
7. 权利要求1所述的方法,其中所述酸改性浆料的pH为3.5至5.5。
8. 权利要求1所述的方法,其中所述酸性改性浆料中,相对于氧化铝化合物含量的有机组合物含量为0.5重量%至10重量%。
9. 一种根据权利要求1至8所述的方法制备的多孔疏水性氧化铝。
10. 一种多孔疏水性氧化铝,所述多孔疏水性氧化铝包括以下特征中的至少一个、优选多于一个并且最优选全部:
 - i) 1.80至5.0、优选1.8至3.5并且最优选2至3.5的长宽比;
 - ii) 0.55cc/g至2.0cc/g、优选0.55cc/g至1.1cc/g的平均孔隙值;
 - iii) 30m²/g至300m²/g、优选30m²/g至150m²/g并且最优选30m²/g至100m²/g的比表面积;以及
 - iv) 相对于氧化铝含量为0.5重量%至10重量%的有机组合物含量,优选相对于氧化铝含量为0.5重量%至5重量%的有机组合物含量。
11. 一种组合物,所述组合物包含根据权利要求1所述的方法制备的多孔疏水性氧化铝和基底。
12. 权利要求9所述的组合物,其中所述基底包括聚合物,交联聚合物,尼龙树脂,和丙烯酸类树脂,例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),聚苯乙烯,苯乙烯丙烯酸酯树脂,聚酯树脂,蜡,聚乙烯,聚丙烯,聚碳酸酯,聚氨酯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,橡胶,环氧树脂,有机硅,纤维素,织物,聚四氟乙烯,二氧化硅玻璃粒子,金属氧化物,陶瓷以及碳基底。

疏水表面改性的氧化铝及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年6月15日提交的美国申请62/520,163的优先权，其公开内容通过引用并入本文用于所有目的。

[0003] 本发明涉及一种新型的用于制备新的疏水性多孔氧化铝的方法，一种新的疏水性多孔氧化铝，以及一种包含新的疏水性多孔氧化铝和基底的组合物。

[0004] 背景：

[0005] 氧化铝和二氧化硅在被处理时形成疏水表面改性的金属氧化物的基础。这些疏水表面改性的金属氧化物包括间隔物(spacer)或防粘连剂，其改善基底的性能，所述基底包括聚合物、调色剂、涂料体系、表面添加剂和用于需要高度分散性的应用的其他高附加值产品。在这些应用中，疏水表面改性的金属氧化物解团聚减小至亚微米尺寸的能力以及它们附着至特定基底表面的能力对于实现和提高高附加值产品(一个实例是调色剂产品)的性能是必需的。

[0006] 影响疏水表面改性的金属氧化物的性质的因素包括所选择的基础金属氧化物的类型、表面添加剂的粒子形貌、表面添加剂粒子的表面积和表面添加剂粒子的表面化学性质。

[0007] 在确定疏水表面改性的金属氧化物需要何种性质时，基础金属氧化物的选择是重要的。例如，本发明领域中的技术人员知道，不是所有化学处理都可以同样地施加至所有金属氧化物，例如，不是所有用于二氧化硅粒子的处理都可以施加至氧化铝。

[0008] 在处理疏水表面改性的金属氧化物时的主要问题是由于相互作用力而形成的细或纳米金属氧化物粒子的团聚。亚微米粒子可以高度团聚，并且这些团聚继而减少形成团聚的一部分的粒子的暴露表面积。因此，这类团聚减少疏水表面改性的金属氧化物赋予它们所掺入的产品的优点。

[0009] 这些疏水表面改性的金属氧化物的合成对于顺利产生它们所掺入的后续产品的所需特性是重要的。这些疏水表面改性的金属氧化物的另一问题是它们较低的稳定性，并且为了改善该稳定性和防止疏水表面改性的金属氧化物降解，在它们的合成期间使用在低温和真空下的专用处理。

[0010] 消费者需要更大表面添加剂性能和更高品质的产品。为了解决这些需求，已经研究和改进了用于基于混合/润湿和球磨的改善疏水表面改性的金属氧化物的后处理方法。这些后处理方法是本领域中已知的。即使使用这些方法来改善疏水表面改性的金属氧化物，使用这些过程制备的疏水表面改性的金属氧化物也可能包含例如使它们与优选的聚合物或溶剂不相容的形式的粒子。此外，纳米粒子由于它们的化学结构、高表面积和低粒子内孔隙率而难以再加工。

[0011] 因此，需要一种替代的疏水表面改性的金属氧化物和方法，其可以提供所需性质，包括改善的疏水性和分散性，且添加剂影响降低。

[0012] 发明：

[0013] 根据本发明的第一方面，提供了一种制备疏水性多孔氧化铝的方法，所述方法包

括以下步骤：

- [0014] i) 提供包含氧化铝化合物的浆料，所述浆料的pH等于或大于7；
 - [0015] ii) 将包含具有碳长度小于14的烷基烃链的羧酸的有机组合物加入到所述浆料中，以形成酸性改性浆料；所述酸性改性浆料的pH为3至小于7；
 - [0016] iii) 将所述酸性改性浆料水热老化以形成经水热老化的浆料；以及
 - [0017] iv) 将所述经水热老化的浆料干燥。
- [0018] 所述氧化铝化合物包括氢氧化铝氧化铝(A100H)、勃姆石或拟薄水铝石(即 α -氧化铝一水合物，如在A.S.T.M. (美国试验与材料协会) 中所述可通过X射线衍射鉴定)。优选地，所述氧化铝化合物包括勃姆石或拟薄水铝石，并且最优选为勃姆石。所述氧化铝化合物可以来源于烷醇铝的水解，或者来源于其他氧化铝源，比如铝酸钠源、明矾源或多种其他变体。
- [0019] 更具体地，适用于本发明的方法的氧化铝化合物可以由烷醇铝的水解得到。
- [0020] 所述氧化铝化合物由微晶组成，所述微晶在(020)轴上的尺寸在1至60nm、优选地2至50nm并且最优选地3至40nm的范围内。
- [0021] 所述铝化合物的长宽比为1至5；优选地，所述氧化铝化合物的长宽比为1至3。
- [0022] 所述氧化铝化合物由不同形状的晶体组成，包括六面体结构、片状结构、块状结构、板状结构或它们的组合。其优选地具有板状结构或块状结构或它们的组合。最优选地，所述氧化铝化合物具有块状结构，即长宽比为1。
- [0023] 所述浆料优选为含水浆料。可以在加入有机组合物之前加入流体例如水以保持流体浆料。在本发明的一个更优选的实施方案中，包含所述氧化铝化合物的所述含水浆料是来自烷醇铝水解的A100H的齐格勒(Ziegler)工业生产的中间物流。在这种情况下，所述含水浆料优选地具有大于7.0至10.0的pH，优选8.0至10.0的pH。
- [0024] 所述有机组合物包含具有与所述氧化铝化合物的表面结合的烷基烃链的羧酸官能团。
- [0025] 所述有机组合物包含短链脂肪酸、短链羟基脂肪酸、上述脂肪酸和酯的互相连接的链的基本。所述有机组合物具有带有与所述氧化铝化合物的表面结合的特定长度的烷基烃链的羧酸官能团。
- [0026] 所述有机组合物包含具有碳长度等于或小于14、优选地碳长度小于12、更优选地碳长度小于10、更优选9并且甚至更优选地碳长度为8或小于8的烷基烃链的羧酸。
- [0027] 所述有机组合物可以具有包含羟基和/或氨基且带有烷基烃链的羧酸官能团，所述烷基烃链的碳长度小于14、优选小于12、更优选小于10、甚至更优选小于9且此外更优选碳长度为8或小于8。
- [0028] 一旦将所述有机组合物加入所述浆料，就形成酸性改性浆料。所述酸性改性浆料具有3至小于7的pH，优选地3.5至5.5的pH。
- [0029] 酸改性浆料中，相对于氧化铝化合物含量，有机组合物含量为0.5重量%至10重量%，优选0.5重量%至5重量%。其小于所述有机组合物的化学计量值。
- [0030] 然后在温和条件下将所述酸性改性浆料水热老化。
- [0031] 在90°C至200°C、更优选100至180°C、甚至更优选100至140°C并且最优选100至120°C的温度进行水热老化处理。可以通过外部来源，例如电热或经由在外套中的循环油，或者

通过直接注入高压水蒸气来供应热量。

[0032] 将所得经水热老化的浆料在水热老化的温度保持一段时间,所述时间主要取决于温度和搅拌。一般来说,这种老化的持续时间可以是1小时至6小时,优选1至5小时,并且最优选2小时。在水热老化期间,发生氧化铝晶体粒子的伴随生长(*concomitant growth*),从而提供专门的形貌。

[0033] 随着在有机组合物中的羧酸的引入,在氧化铝化合物的表面发生与氧化铝化合物例如勃姆石的OH表面基团的反应。

[0034] 氧化铝化合物的这些OH基团与键合至羧酸的羧基上的OH基团反应,从而在氧化铝表面形成稳定层,就像分子强有力地与氧化铝的表面键合一样。这是有利的,因为由于这种键的疏水性覆盖,任何游离水容易脱附,而不是反过来与氧化铝表面OH反应,并且这也提高了键的强度。

[0035] 如果已知氧化铝表面上可用于吸附的表面积,则可以使用下式确定每单位质量微晶的表面OH基团的数量(*Nanotechnology Technical Basis and applications*(纳米技术
技术基础和应用),Stefan Sepeur,2008,第100页):

[0036] $Sc (\text{m}^2/\text{g}) / \text{一个OH基团的空间需求} (\text{m}^2)$

[0037] 其中

[0038] $Sc =$ 微晶的平均表面积(基于微晶形状的平均微晶表面,其可以通过测量BET表面积实验确定),并且假设空间OH需求为

[0039] 约 $18 \text{ \AA}^2 (= 18 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2)$ 。

[0040] 如果将计算结果除以阿伏伽德罗数($N_{\text{A}} = 6.022 \cdot 10^{23}$),则可以计算OH基团:有机组合物改性剂(modification)在1:1反应时以mol/g计的有机组合物的化学计量量值。

[0041] 如果将对于在处理后的氧化铝化合物的表面上的有机组合物得到的值除以上述值,则可以比较有机组合物对氧化铝表面的实际覆盖率。这是有利的,因为通过加入称重的量的有机组合物可以得到所需性质,所述称重的量可以低于基于OH基团的化学计量量,即0.42mmol/g的在氧化铝表面上的有机组合物。

[0042] 本发明的疏水性多孔氧化铝具有100份氧化铝化合物中0.5至10份的剩余量的有机组合物,该剩余量通过催化燃烧分析(所使用的仪器-Laboratory Equipment Corporation,在下文中称为“LECO”)测量。这低于估算的化学计量量。

[0043] 这使得能够通过改变有机组合物的表面覆盖、所使用的有机组合物的类型和干燥条件来完善氧化铝化合物的不同性质,例如氧化铝化合物的形状、孔隙率和疏水性。

[0044] 氧化铝化合物微晶(例如勃姆石微晶)由于奥斯特瓦尔德(Ostwald)熟化机制而生长。氧化铝微晶的主晶面是在其上暴露OH基团的(020)晶面。其他两个晶面(200)和(002)没有暴露的OH基团;因此,有机组合物强有力地键合在微晶的特定表面上,也就是说,通过在(020)面上的特定表面加帽(capping)抑制了沿着较短轴的晶体生长。

[0045] 已经发现这增强了沿其他晶面的溶解和晶体生长。具体地,发现晶体倾向于优先沿(200)方向生长,导致沿(200)晶面的板状长方形形状。

[0046] 还已经发现,微晶的厚度随着加入到氧化铝浆料中的有机组合物的烷基碳链长度减小而减小(增大200/020长宽比的值)。

[0047] 此外,已经发现,例如,使用碳链长度小于10的羧酸使得能够在例如pH 4.0或5.0的酸性pH下用在该方法的步骤ii)中的酸性改性浆料工作。

[0048] 根据本发明的方法,通过在氧化铝表面上使用少量有机化合物,在氧化铝表面上的2%至4%的有机化合物(估算化学计量量的约40%),可以得到疏松的团聚物。

[0049] 由于非常有效的疏水性覆盖,任何游离水容易脱附,而不是反应回到氧化铝OH表面上,这从而提高了键的强度。

[0050] 本发明的方法的有效性在于能够在宽范围的条件下得到多种产品特性。

[0051] 在水热老化处理结束时,所得体系进入干燥室,在那里将经水热老化的浆料干燥并且得到粉末。干燥温度可以是在95°C至280°C、优选120至260°C、最优选230至260°C的范围内的气体温度。任何游离水通过干燥移除;并且仅有的反应性表面是通过有机组合物改性的氧化铝。

[0052] 可以将经水热老化的浆料在喷雾干燥器或接触式干燥器中干燥,但是可以使用能够在适当温度调节下运行的其他干燥器。可以使干燥气体顺流或逆流通过,其中热气流与雾化器的流相反。在顺流的情况下,粒子在系统中和在粒子分离器(通常为旋风分离器装置)中花费较少时间。

[0053] 本发明的方法的优点在于疏水性多孔氧化铝的粒子可以通过共混,例如利用粉末的软机械作用与固体基底干混,而解团聚至初级纳米微晶的尺寸。本发明的方法还可以包括干混具有不同性质的疏水性多孔氧化铝例如具有不同晶体尺寸的疏水性氧化铝的步骤。

[0054] 微晶粒子以独特的形貌生长,其特征在于大网状多孔网络,得到粉末材料中较软的团聚。出人意料地发现,这种改性氧化铝可以利用基底解团聚至亚微米尺寸,并且附着至这些基底,所述基底包括聚合物粒子,聚合物树脂包括尼龙,聚苯乙烯,丙烯酸类树脂等,或金属氧化物比如二氧化硅玻璃、氧化锌、氧化铁等。这使疏水性多孔氧化铝成为在调色剂应用中使用的候选物例如作为分散到表面上的纳米晶体粒子,而不论表面和分散的纳米粒子之间的化学亲和力如何。粒子可以在没有另外的润湿化学品或相容剂的情况下通过干混分散。

[0055] 另一优点是通过本发明的方法制备的疏水性多孔氧化铝可以作为单纳米晶体粒子通过在高解团聚水平下的直接熔体混配均匀地分散到基底例如聚合物中。

[0056] 另外,纳米结构的疏水性多孔氧化铝产物不需要已知现有技术方法的强烈混合。

[0057] 根据本发明的第二方面,提供了一种根据本发明的方法制备的多孔疏水性氧化铝。

[0058] 多孔疏水性氧化铝包含氧化铝化合物和有机组合物,所述有机组合物包含具有碳长度小于14、优选小于12、并且更优选小于10、并且甚至更优选为8或小于8的烷基烃链的羧酸,所述有机组合物强有力地键合到氧化铝化合物的表面以在氧化铝表面上形成层,所述疏水性多孔氧化铝具有的剩余量的有机组合物为氧化铝化合物的2至100份,该剩余量通过催化燃烧分析(LECO)测量。

[0059] 在干燥后,最终产物是多孔疏水性氧化铝。该氧化铝的粒子的特征在于分布在多孔网络中的板状长方形纳米微晶的独特宏观网状形貌,这如通过扫描电子显微术(SEM)所示。多孔结构通过微晶形貌产生。由于该形貌,大幅提高了粉末通过简单方法解团聚的趋势;因此,粉末可以通过共混分散至低于100nm,并且在基底例如聚合物的表面上形成稳定

的涂层。

[0060] 多孔疏水性氧化铝产物的残余水分值低于5000ppm。

[0061] 多孔疏水性氧化铝产物的长宽比为1.80至5.0, 优选1.80至3.5, 最优选2至3.5。长宽比可以通过谢勒公式由在沿着与X射线衍射图的平面垂直的线的方向上得到的尺寸计算。长宽比通过(200)面和(020)面之间的比率来计算。这在图1中示出。

[0062] 沿(020)面的多孔疏水性氧化铝产物的微晶尺寸为1至60nm。

[0063] 平均孔体积为0.55cc/g至2.0cc/g, 更优选0.55cc/g至1.1cc/g。多孔疏水性氧化铝的孔结构通过形成宏观孔网络的微晶的开放填充排列而形成。

[0064] 多孔疏水性氧化铝产物的比表面积(BET法N2吸附)为30m²/g至300m²/g, 优选30m²/g至150m²/g, 并且最优选30m²/g至100m²/g。

[0065] 由于多孔网络形貌, 在有机体系中没有强烈混合的情况下, 材料可以通过软团聚物的分解而分散至胶体尺寸。因此, 相对于本领域技术人员已知的其他开发的方法, 多孔疏水性氧化铝产物的固有性质使其有利于聚合物树脂和用于通过直接混合制造纳米复合物的方法。

[0066] 根据本发明的第三方面, 提供了一种包含根据本发明的方法制备的多孔疏水性氧化铝和基底的组合物。

[0067] 基底可以包括聚合物, 交联聚合物, 尼龙树脂, 和丙烯酸类树脂例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 聚苯乙烯, 苯乙烯丙烯酸酯树脂, 聚酯树脂, 蜡, 聚烯烃例如聚乙烯、聚丙烯, 聚碳酸酯, 聚氨酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 橡胶, 环氧树脂, 有机硅, 纤维素, 织物, 聚四氟乙烯, 二氧化硅玻璃粒子, 金属氧化物, 陶瓷以及碳基底。基底优选包括聚苯乙烯、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚烯烃、聚碳酸酯和交联聚合物。

[0068] 通过该方法得到的组合物的代表性但非限制性的应用包括:涂料;间隔物或防粘连剂;塑料和弹性体;防刮划涂料;抛光剂、增稠剂和流变改性剂;用于改善粉末的流动行为的添加剂;用于增强流体和固体的传热行为的添加剂;织物处理;纸处理;防污涂料;阻燃剂;喷墨记录介质(调色剂);和阻隔涂料。

[0069] 实验

[0070] 现在将参照以下附图和非限制性实施例来描述本发明, 其中:

[0071] 图1是可以用本发明的方法得到的初级微晶形状的简化三维图示;

[0072] 图2是示出实施例1的产物的粒子形貌的SEM照片;

[0073] 图3示出了涂覆到不同基底(二氧化硅玻璃粒子(玻璃珠)、尼龙树脂(尼龙12)和PMMA)上的实施例1的产物;

[0074] 图4示出了实施例2的粒子的来自SEM的形貌;

[0075] 图5示出了涂覆到不同基底(二氧化硅玻璃粒子(玻璃珠)、聚苯乙烯、磺化聚苯乙烯树脂、PMMA和尼龙(尼龙12))上的实施例2的产物;

[0076] 图6是根据实施例1形成的氧化铝的FTIR光谱图;

[0077] 图7是根据实施例2形成的氧化铝的FTIR光谱图;

[0078] 图8是根据比较例1形成的氧化铝的FTIR光谱图;

[0079] 图9是根据比较例2形成的氧化铝的FTIR光谱图;

[0080] 图10是根据实施例3形成的氧化铝的FTIR光谱图;

- [0081] 图11是示出实施例3的产物的粒子形貌的SEM照片;以及
- [0082] 图12示出了在聚苯乙烯基底上的实施例3的产物。
- [0083] 在实验部分中使用以下术语:
- [0084] FTIR意指傅里叶变换红外。
- [0085] DRIFT意指漫反射红外傅里叶变换。
- [0086] LECO是用于测量粉末的碳的量的装置/方法。
- [0087] BET方程是通过在77K的温度的N₂气吸附确定比表面积的布鲁诺尔-埃米特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller)方法。
- [0088] N₂吸附法是用于孔隙分析(平均孔径)的方法。
- [0089] SEM意指扫描电子显微术。
- [0090] 产物的固有性质通过以下方法测量:
- [0091] 用FTIR Variant装置对自支撑粉末记录DRIFT光谱,每个样品32次光谱采集。关于有机化合物的官能团的信息容易地通过在1700-1800cm⁻¹范围内的光谱带的存在得到。通过归属于连接至氧化铝表面的有机物的在1580-1590cm⁻¹范围内的光谱行为,在反应后的差别变得明显。
- [0092] 晶体尺寸信息由三个衍射峰,即(020)、(200)、(002)峰得到。这三个峰(晶面)是氧化铝的x射线衍射图中最易得的。200/020晶体尺寸的比率为长宽比。如果(200)晶体尺寸相对于(020)尺寸短,则该比率仅会趋近于一(unity)。(020)、(200)和(002)的图示在图1中示出。过程由以下各项组成:数据收集,散射因子的计算;和最终x射线衍射图形。数据处理和曲线拟合以高精度进行并且需要数小时,因为需要长的收集时间以利用每个步骤多次扫描提高信噪比。这对于本领域技术人员来说是已知的。晶体尺寸的计算背后的理论概念是已知的。通过测量衍射峰宽度来进行测定。尺寸通过谢勒(Scherrer)方程计算。
- [0093] C尺寸 = (0.94) λ (57.3) / (B cos (θ))
- [0094] 0.94是形状因子,λ是所使用的x射线波长(1.5418A)。57.3是弧度/度换算因子。B是减去仪器增宽的峰的半峰全宽。θ是峰的衍射角(2θ)的一半。所使用的x射线波长是铜Kα1和Kα2分量的加权平均数。
- [0095] BET表面积和孔体积数据根据ASTM方法通过N₂吸附确定。在1托的真空下在110°C热处理2小时后收集数据。表面积(m²/g)使用BET方程评价。总孔体积由在等于0.992的相对压力p/p₀下吸附的氮的体积确定。
- [0096] 在SEM样品托(stub)上准备用于SEM的样品,用金旋涂样品,并且由此在JEOL SEM显微镜上进行评价。
- [0097] 通过使用LECO装置的碳分析仪来确定所采用的有机组合物的量。将含有有机组合物的粉末的样品在坩埚中称重,并且在采用纯氧运行以确保样品中的所有有机组合物完全燃烧的炉系统内部燃烧,确定以重量%计的样品的碳含量。之后,通过使用分子式由碳量计算粉末上的有机组合物的量(重量%)。
- [0098] 通过在密闭容器中称取0.5份粉末/100份基底并且利用涡流摇晃5分钟来进行解团聚测试。
- [0099] 通过称取3份粉末/100份液体溶剂并且手动摇晃10分钟来进行分散性测试。对于在TEG和PEG中的分散,由于液体的高粘度,随后施加30秒的在水批料(batch)中的超声处

理,以使分散体匀化。通过在30分钟后观察沉降行为来判断分散体品质。分散的粒子的重量%也在离心后由在120℃干燥后的固体剩余物来评价,并且考虑最初加入的粉末的总量来确定。

[0100] 实施例1

[0101] 准备pH为约9.0的来自齐格勒醇工艺的勃姆石(AlOOH)浆料。起始勃姆石氧化铝微晶具有块状形状,来自X射线反射的尺寸为31nm(020)、33nm(200)和36nm(002),长宽比200/020等于1.06。

[0102] 将等于100份粉末中7.8份(0.54mmol/g粉末)的量的有机组合物(在该情况下为辛酸(碳链长度为8的羧酸))在搅拌容器中与勃姆石浆料在105℃反应2小时以形成酸性改性浆料。酸与氧化铝浆料一起进行快速匀化,以得到pH为4.0的乳状酸性改性浆料。

[0103] 通过调节酸性改性浆料流量将乳状酸性改性浆料在氮气流下利用喷嘴喷雾雾化器在230℃的进气温度和90+/-5℃的出气温度干燥。

[0104] 所得微晶沿(020)轴更薄并且沿(200)轴更宽,长宽比为2.16,表明其为板状长方形。

[0105] 可用于吸附的BET表面积为46m²/g。估算的OH基团数为约2.51020/g,其相当于约0.42mmol/g的所加入的有机改性剂。

[0106] 疏水性多孔氧化铝具有100份粉末中4.2份(0.29mmol/g粉末)的剩余量的有机组合物(通过催化燃烧分析测量),所述剩余量小于0.42mmol/g的估算化学计量量。

[0107] 有机组合物强有力地与氧化铝化合物键合,如通过图6的FTIR光谱图通过在1590cm⁻¹的谱带的出现以及在1700cm⁻¹的有机官能团谱带的完全消失所确认的。在比较例1和2(图8和9)中未显示出该现象。粒子形貌在图2中示出。

[0108] 为了测量疏水性多孔氧化铝的孔结构,对疏水性多孔氧化铝应用N₂吸附法。对在1托的真空下在110℃热处理2小时的样品收集数据。使用B.E.T.方程评价疏水性多孔氧化铝的比表面积(m²/g)。孔体积由在饱和时(在等于0.992的相对压力p/p₀下评价)吸附的氮的体积确定。用该方法确定的孔体积被包含在高达约269nm的填充的孔中。

[0109] 疏水性多孔氧化铝粉末通过轻度共混而解团聚至单纳米晶体的纳米尺寸,并且与包括聚合物和非聚合物基底在内的不同基底结合。如由图3可见的,粉末涂覆不同的基底。

[0110] 粒子不被水润湿,但是可以被例如己烷润湿,并且分散,得到没有沉降的乳白色体系。

[0111] 实施例2

[0112] 该实施例表明,可以在不改变纳米微晶待解团聚的能力的情况下利用小的有机组合物调整来微调多孔疏水性氧化铝的性质。除了有机组合物即C8碳链的量减少以外,根据实施例1制备多孔疏水性氧化铝。最终粉末具有的有机组合物剩余量为在100份粉末中2.6份(通过催化燃烧分析测量),其相当于在表面上的有机组合物仅0.18mmol/g。

[0113] 如通过图7的FTIR光谱图确认的,有机组合物强有力地与氧化铝化合物键合。光谱图与实施例1类似,得到相同的结论,并且其与比较例1和2(图8和9)不同。

[0114] 图4示出了粒子的形貌。图5示出了在多种基底上的解团聚的疏水性多孔氧化铝,所述基底包括二氧化硅玻璃、聚苯乙烯、磺化聚苯乙烯树脂、PMMA和尼龙(尼龙12)。

[0115] 粒子被分散,得到没有沉降的乳白色体系。

[0116] 比较例1

[0117] 该实施例例示了包含长度为18的烷基烃链的有机组合物的使用。将一定量的有机改性剂组合物(其是具有大于16的碳链的聚合链脂肪酸)在搅拌容器中在105°C与实施例1的勃姆石反应2小时。所得混合物的pH为7.0。

[0118] 将乳状混合物在氮气流下用喷嘴喷雾雾化器在260°C的进气温度干燥。所得微晶比起始氧化铝化合物薄,长宽比为1.75。根据图8,该比较组合物具有与实施例1和实施例2的光谱图不同的光谱图。

[0119] 最终粉末具有100份粉末中14份(0.49mmol/g粉末)的量的有机组合物,其高于实施例1中的量并且与化学计量估算值相当。

[0120] 比较例2

[0121] 该实施例例示了一种用于采用具有C18链的有机组合物制备改性的勃姆石的改性干燥操作,其通过使用筛在干燥前使粒子解团聚进行。将一定量的在比较例1中所使用的有机改性剂组合物在搅拌容器中在105°C与比较例1的勃姆石反应2小时。所得乳状混合物的pH为7.0。

[0122] 将筛组安装在通向喷嘴干燥器的管线上以移除团聚物的凝块。将乳状混合物在空气流下用喷嘴喷雾雾化器在260°C的进气温度干燥。所得微晶比起始氧化铝化合物薄,长宽比为1.69。

[0123] 最终粉末具有100份粉末中14份(0.49mmol/g粉末)的量的有机组合物。FTIR光谱图(图9)具有与比较例1类似的特征。

[0124] 实施例1和2以及比较例1和2的改性氧化铝(AlOOH-M)的性质概述在表1中。

[0125] 表1-实施例和比较例的氧化铝的性质

	单位	AlOOH-M 实施例1的 改性勃姆石	AlOOH-M 实施例2的改 性勃姆石	AlOOH-M 比较例1的 改性勃姆石	AlOOH-M 比较例2的 改性勃姆石
碳链		C8	C8	C18	C18
C尺寸 020	Nm	25	27	32	32
C尺寸 200	Nm	54	56	56	54
C尺寸 002	Nm	27	32	35	33
长宽比 200/020		2.16	2.07	1.75	1.68
有机组合物含量	重量%	4.2	2.6	14	14
比表面积	m ² /g	51	52	28	27
孔体积	cc/g	0.94	0.85	0.51	0.51
分散性		己烷	碳酸亚丙酯 丙二醇 PEG TEG	己烷	己烷

[0127] 根据表1清楚的是,本发明的方法产生其中晶体的形貌具有长方形形状的改性氧化铝。这是清楚的,因为改性氧化铝的长宽比大于1.80。通过使用具有碳数为8的碳链的羧酸,晶体变得更长(实施例1和实施例2相对于比较例1和2),并且需要少于化学计量值的有

机组合物。当与比较例1和2相比时,实施例1和2的产物具有更高的表面积和孔体积。

[0128] 实施例3.

[0129] 以下实施例描述了具有氨基和6的烷基碳链的机组合物的使用。将称重量的亮氨酸(具有碳数为6的烷基链的氨基酸)加入水中并且在室温搅拌,直到得到不完全澄清的溶液。将不完全澄清的溶液与实施例1的来自齐格勒醇工艺的勃姆石(A100H)浆料在以低RPM的合适转速运行的容器中在105°C混合2小时。pH在5.5至6.0的范围内。使用喷雾雾化器将浆料干燥以得到机组合物的量为100份粉末中8.9份(0.68mmol/g)的最终粉末。

[0130] 粉末具有37m²/g的BET表面积和0.73cc/g的孔体积。

[0131] FTIR光谱图(图10)在约1580cm⁻¹的区域中具有实施例1的类似特征。

[0132] 将3g的粉末与100g的PEG搅拌10分钟。在30分钟后,没有发生沉降。

[0133] 将混合物离心,并且在120°C干燥后评价固体剩余物。在离心后保留在上清液中的粒子相对于初始添加的总量的重量%为99重量%,这表明粒子是高度可分散的。

[0134] 图11示出了氧化铝粒子形貌,并且图12示出了在聚苯乙烯上的解团聚氧化铝粒子。

[0135] 在另一程序中,以相同的起始试剂溶液并且在较高RPM的转速下的相同混合容器中进行使用亮氨酸的制备。在反应后,基本上具有与以上相同的表面积(37.3m²/g)的粉末具有0.53cc/g的孔体积。因此,如果在容器中应用适当的混合速率,随着混合速率降低,可以将孔体积调整得更高。

[0136] 尽管本文中已经相当详细地描述了本发明的具体实施方案,但是这仅是为了解释本发明的各个方面,而不是意图限制本发明的范围,本发明的范围由所附权利要求限定。本领域技术人员将理解,所显示和描述的实施方案是示例性的,并且在不脱离本发明的范围的情况下,在实施本发明时可以进行多种其他替换、改变和调整,包括但不限于本文中具体讨论的那些设计替代方案。

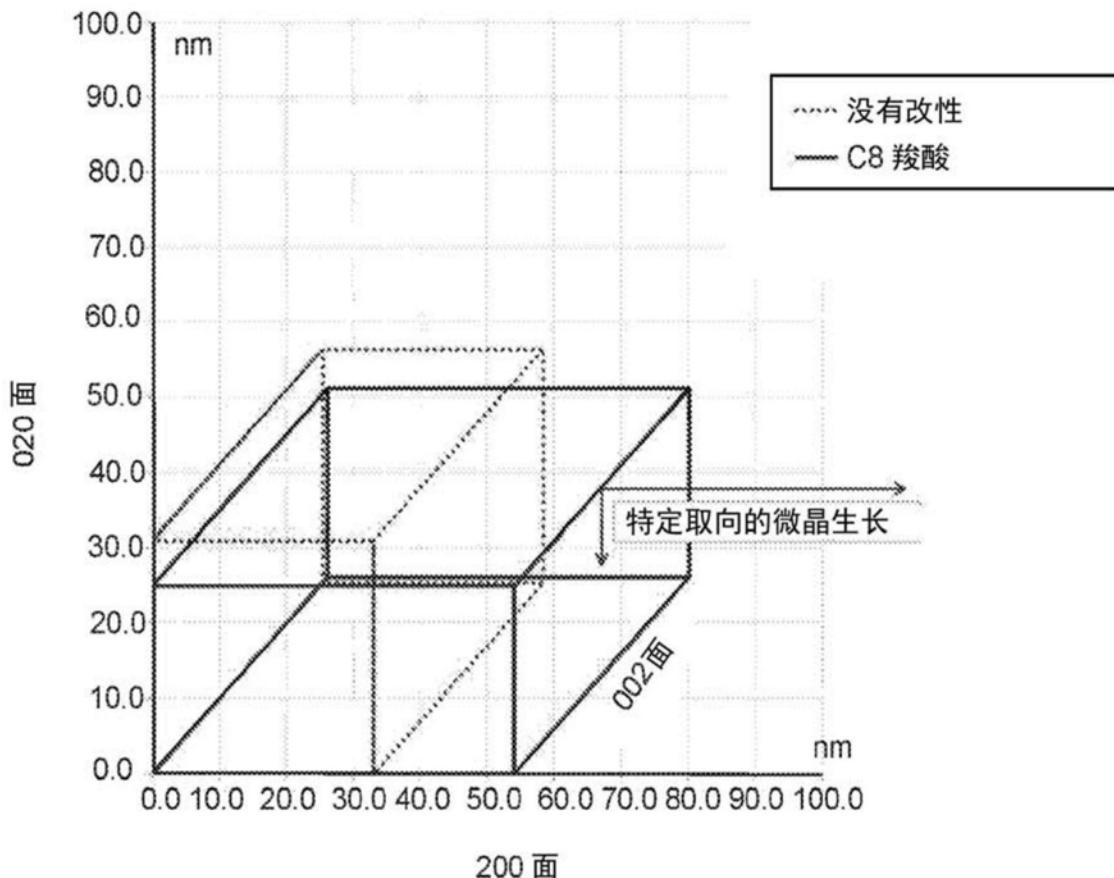


图1

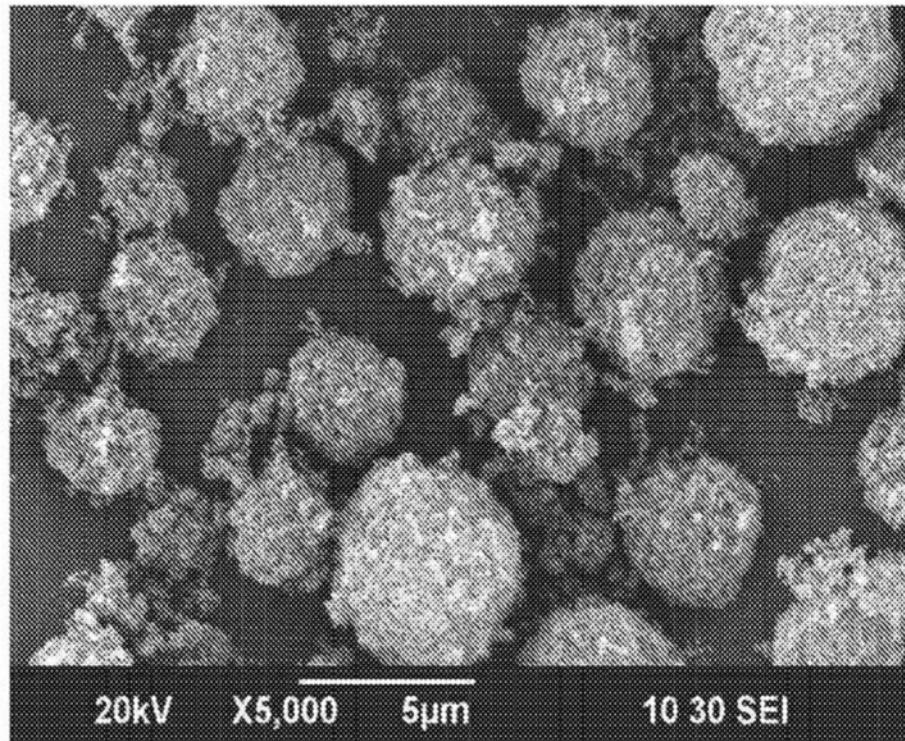


图2

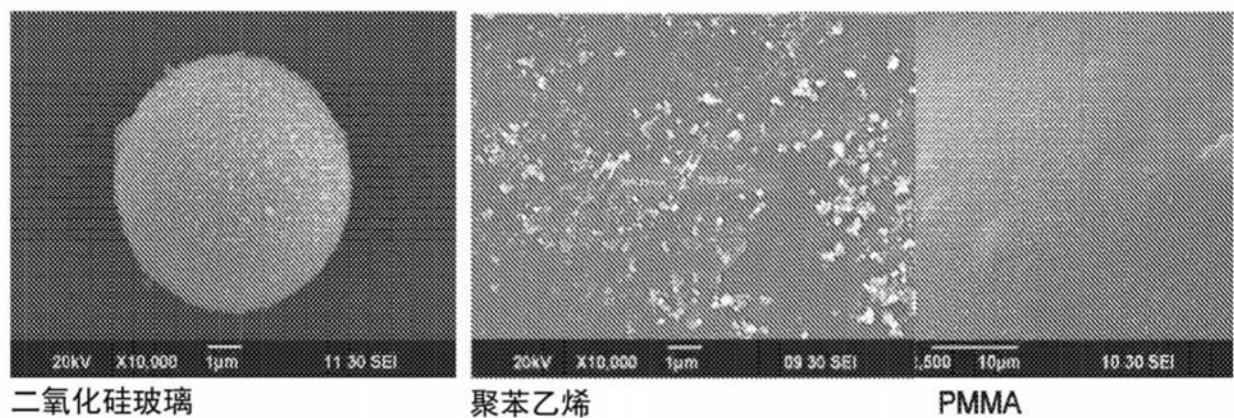


图3

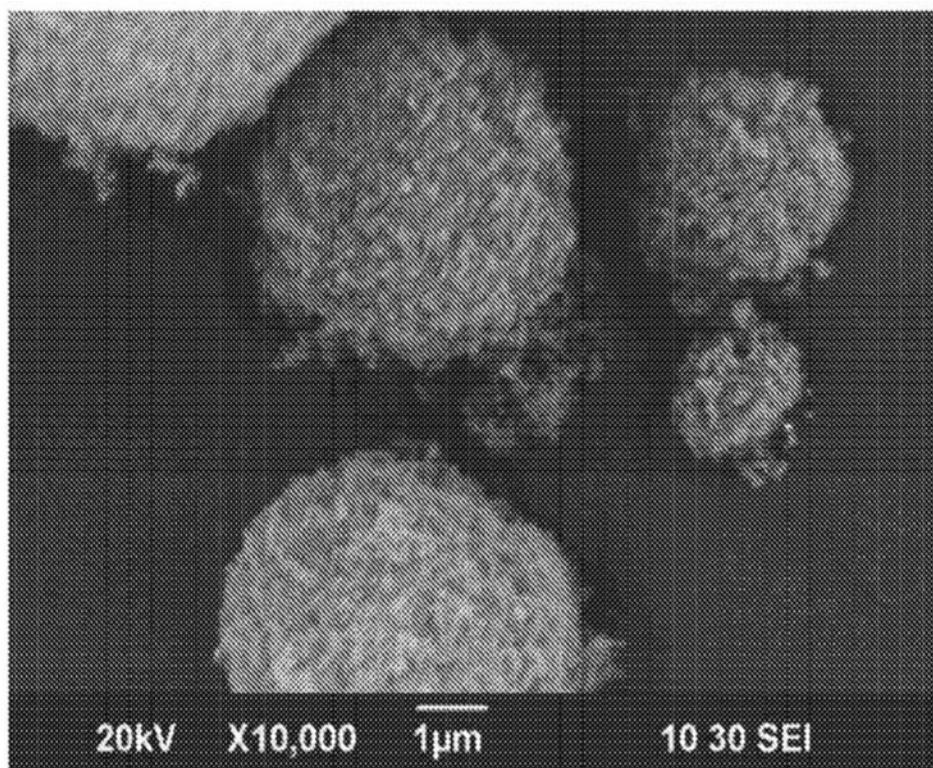


图4

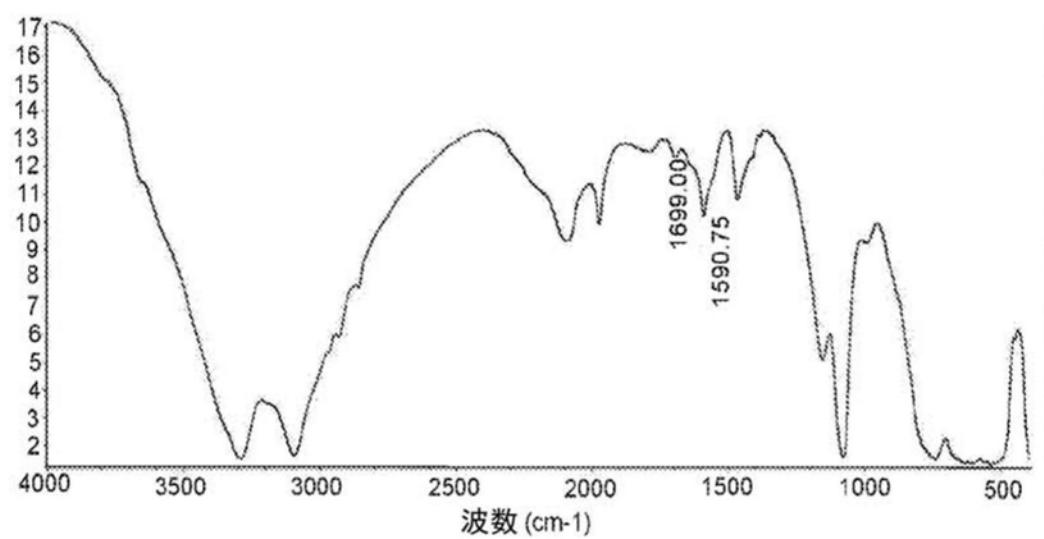


图6

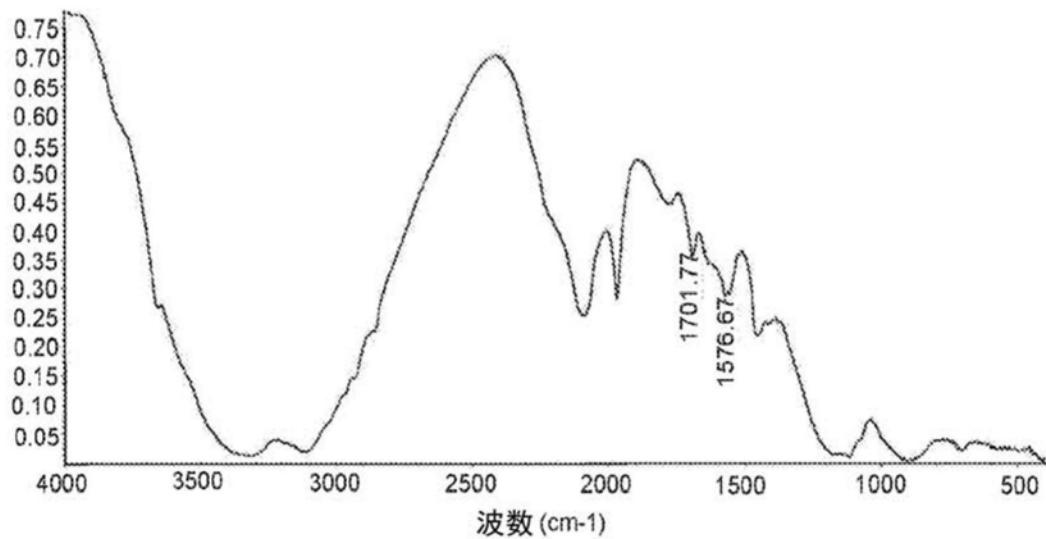


图7

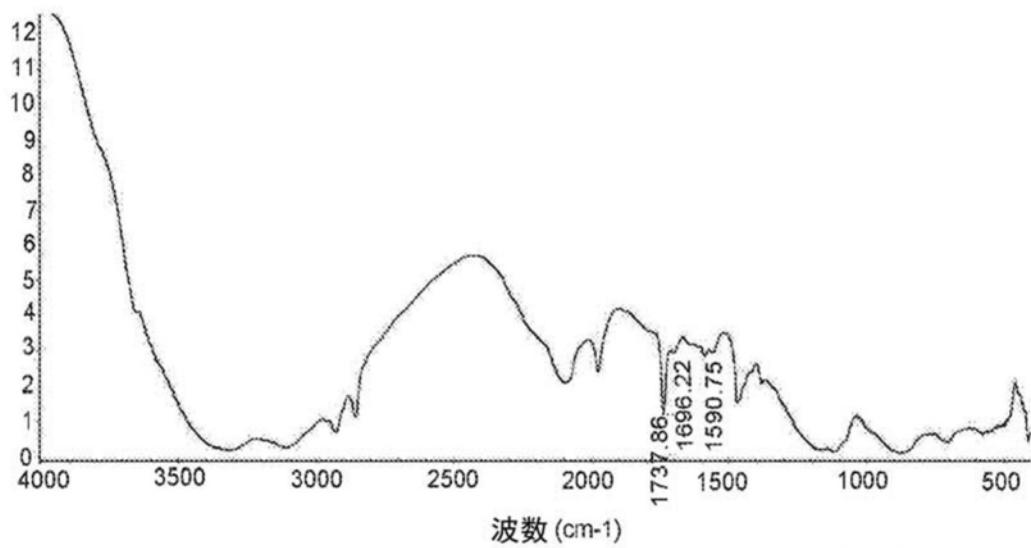


图8

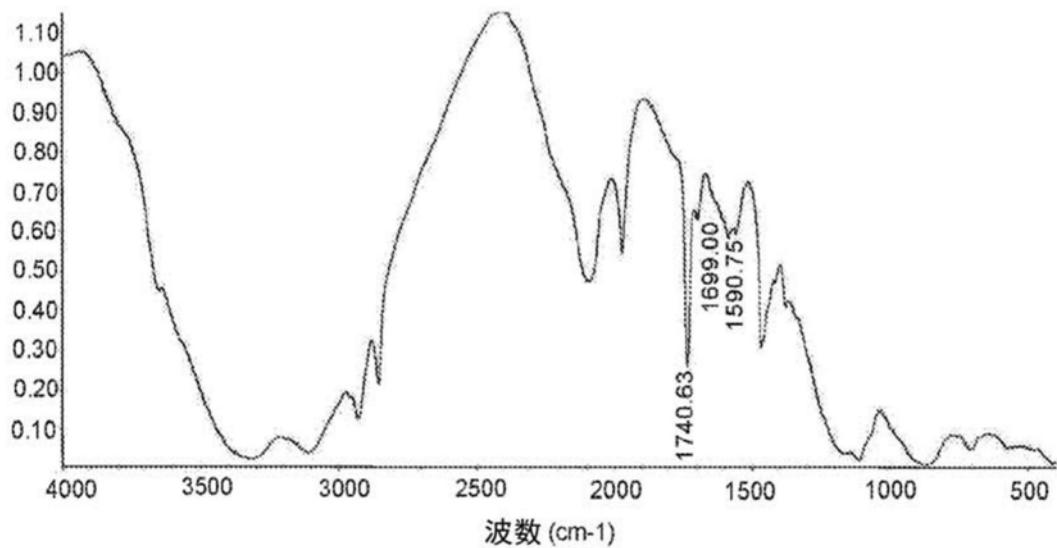


图9

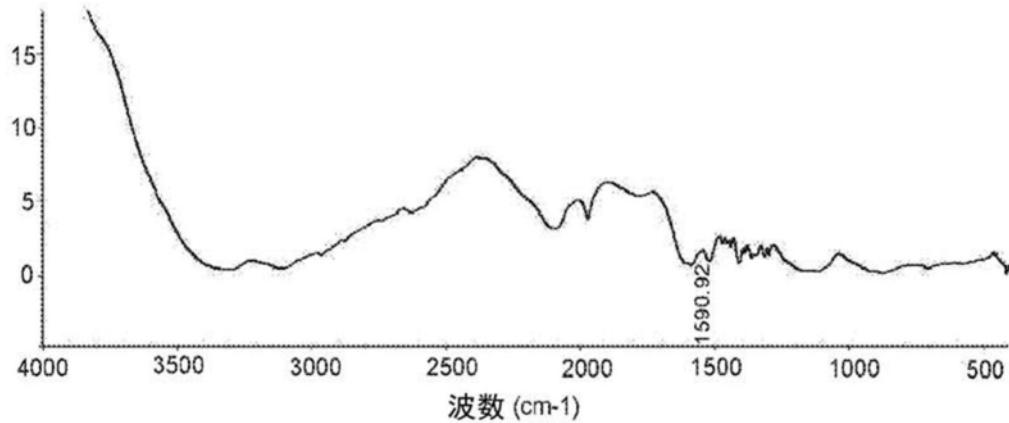


图10

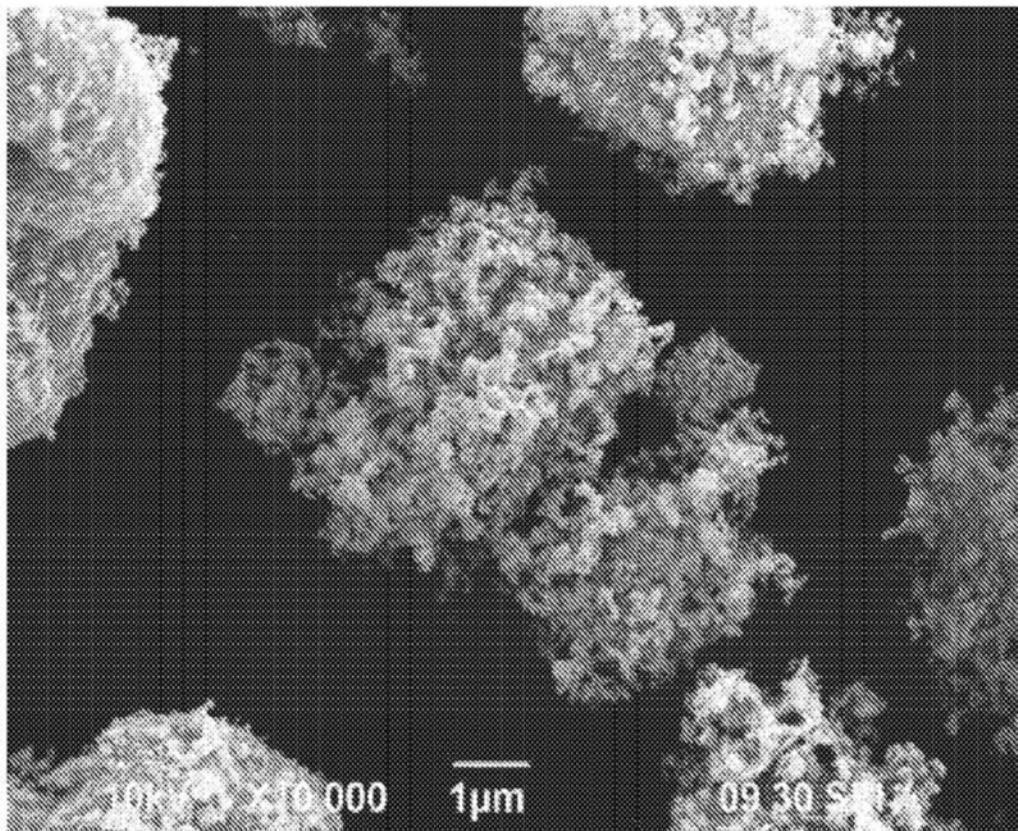


图11

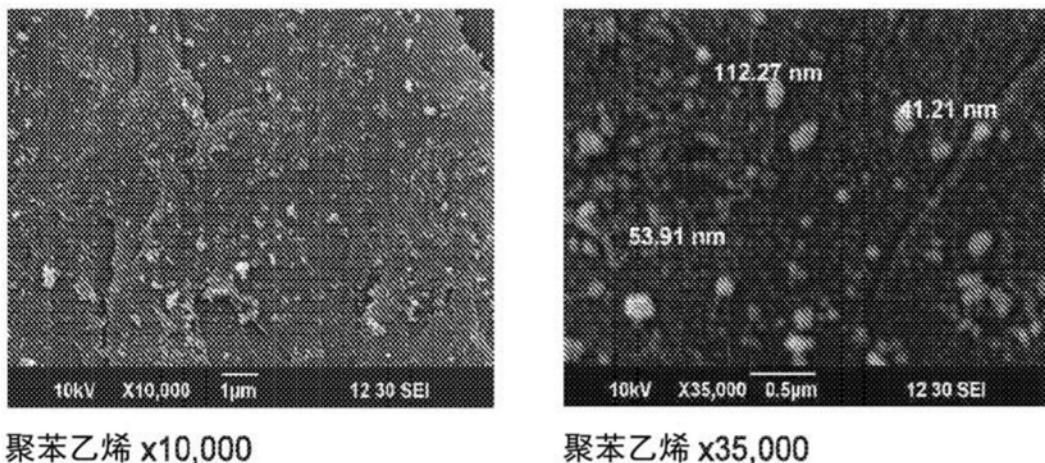


图12

1. 一种制备疏水性多孔氧化铝的方法,所述方法包括以下步骤:
 - i) 提供包含氧化铝化合物的浆料,所述浆料的pH等于或大于7;
 - ii) 将包含具有碳长度小于10的烷基烃链的羧酸的有机组合物加入到所述浆料中,以形成酸性改性浆料;所述酸性改性浆料的pH在3至小于7之间;
 - iii) 将所述酸性改性浆料水热老化以形成经水热老化的浆料;以及
 - iv) 将所述经水热老化的浆料干燥。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述氧化铝化合物包括氢氧化铝氧化铝(A100H)、勃姆石或拟薄水铝石。
3. 权利要求1所述的方法,其中所述有机组合物包含具有碳长度小于12的烷基烃链的羧酸。
4. (删除)
5. 权利要求1所述的方法,其中所述有机组合物包含具有碳长度为9的烷基烃链的羧酸。
6. 权利要求1所述的方法,其中所述有机组合物包含具有碳长度为8或小于8的烷基烃链的羧酸。
7. 权利要求1所述的方法,其中所述酸改性浆料的pH为3.5至5.5。
8. 权利要求1所述的方法,其中所述酸性改性浆料中,相对于氧化铝化合物含量,有机组合物含量为0.5重量%至10重量%。
9. 一种根据权利要求1至8所述的方法制备的多孔疏水性氧化铝。
10. 一种多孔疏水性氧化铝,所述多孔疏水性氧化铝包括以下特征:
 - i) 1.80至5.0、优选1.8至3.5并且最优选2至3.5的长宽比;
 - ii) 0.55cc/g至2.0cc/g、优选0.55cc/g至1.1cc/g的平均孔隙值;
 - iii) 30m²/g至300m²/g、优选30m²/g至150m²/g并且最优选30m²/g至100m²/g的比表面积;以及
 - iv) 相对于氧化铝含量为0.5重量%至10重量%的有机组合物含量,优选相对于氧化铝含量为0.5重量%至5重量%的有机组合物含量。
11. 一种组合物,所述组合物包含根据权利要求1所述的方法制备的多孔疏水性氧化铝和基底。
12. 权利要求9所述的组合物,其中所述基底包括聚合物,交联聚合物,尼龙树脂,和丙烯酸类树脂,例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),聚苯乙烯,苯乙烯丙烯酸酯树脂,聚酯树脂,蜡,聚乙烯,聚丙烯,聚碳酸酯,聚氨酯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,橡胶,环氧树脂,有机硅,纤维素,织物,聚四氟乙烯,二氧化硅玻璃粒子,金属氧化物,陶瓷以及碳基底。