

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 25/41

A23C 19/082



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98806585.1

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1161273C

[22] 申请日 1998.6.23 [21] 申请号 98806585.1

[30] 优先权

[32] 1997.6.26 [33] DE [31] 19727144.8

[86] 国际申请 PCT/EP1998/003823 1998.6.23

[87] 国际公布 WO1999/000324 德 1999.1.7

[85] 进入国家阶段日期 1999.12.24

[71] 专利权人 BK 吉乌里尼化学两合公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 T·克莱恩 T·斯塔费尔

A·莫瑞尔 F·瓦尔

审查员 王 静

[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 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 可溶的酸性多磷酸盐及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种制备可溶的酸性多磷酸盐的方法，该多磷酸盐的 Na/P 比是 0.3 至 0.6， P_2O_5 含量超过 77 重量%， Na_2O 含量低于 20%，剩余含水量为 3 至 10%，其特征在于，为了形成平均链长是 10 至 30 的链状多磷酸盐，干燥磷酸盐的水溶液，并在 400 至 600℃ 的温度下熔化 30 至 180 分钟，并且冷却该熔体，形成玻璃状产物，其中在熔化期间与熔体保持接触的气氛的水蒸气压维持在 0.1×10^5 至 0.5×10^5 帕斯卡。本发明还涉及由该方法制得的多磷酸盐及其应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、 一种制备可溶的酸性多磷酸盐的方法,该多磷酸盐的Na/P比是0.3至0.6, P_2O_5 含量超过77重量%, Na_2O 含量低于20%, 剩余含水量为3至10%, 其特征在于, 为了形成平均链长是10至30的链状多磷酸盐, 干燥磷酸盐的水溶液直至含水量为20%, 其中所述磷酸盐水溶液通过含水磷酸与磷酸二氢钠或氢氧化钠溶液混合获得, 在400至600℃的温度下熔化30至180分钟, 并且冷却该熔体形成玻璃状产物, 其中在熔化期间与熔体保持接触的气氛的水蒸气压维持在 0.1×10^5 至 0.5×10^5 帕斯卡。
- 2、 权利要求1的方法, 其特征在于, Na/P比 >0.5 且 <0.6 。
- 3、 权利要求1或2的方法, 其特征在于, 该方法连续地在管状炉中进行, 其中使熔化槽中的磷酸盐溶液通过该管状炉, 并且通过通入包含相应量水蒸气的惰性气体来调节水蒸气压。
- 4、 权利要求1或2的方法, 其特征在于, 熔化温度是450至550℃, 磷酸盐链的长度是20至30个 PO_3 单元。
- 5、 可由权利要求1的方法制备的可溶的酸性多磷酸盐。
- 6、 权利要求5的多磷酸盐, 其特征在于, Na/P比 >0.5 且 <0.6 。
- 7、 权利要求5的多磷酸盐, 其特征在于, 该方法连续地在管状炉中进行, 其中使熔化槽中的磷酸盐溶液通过该管状炉, 并且通过通入包含相应量水蒸气的惰性气体来调节水蒸气压。
- 8、 权利要求5的多磷酸盐, 其特征在于, 熔化温度是450至550℃, 磷酸盐链的长度是20至30个 PO_3 单元。
- 9、 权利要求5的多磷酸盐的应用, 其用作为熔化乳酪中的熔盐和稳定剂。
- 10、 权利要求9的应用, 其特征在于使用权利要求6定义的多磷酸盐。
- 11、 权利要求9的应用, 其特征在于使用权利要求7定义的多磷酸盐。
- 12、 权利要求9的应用, 其特征在于使用权利要求8定义的多磷酸盐。

可溶的酸性多磷酸盐及其制备方法

技术领域

本发明涉及易可溶的、具有高 P_2O_5 含量的酸性多磷酸盐和其制备方法，此外本发明还描述一种可以连续操作的合适设备，

背景技术

对于酸性多磷酸盐，专业人员理解为是那些钠/磷摩尔比 <1 ，特别是 <0.9 （相当于 Na_2O 含量 <30 重量%）和在固体状态下通常还包括 2 至 10 重量% 水的那些。水含量基本上是取决于游离磷酸-羟基基团的存在。此外，聚合度可用于表征以链状和环状结构为特征的磷酸盐。由于高的游离羟基基团含量，磷酸盐溶液具有非常强的酸性。该酸性基团原则上在失去水的情况下具有进一步的聚合能力，在此还经 PO_4 四面体进行交联，并且形成立体交联的、基本上无水的结构。该具有低 Na_2O 和水含量的结构被称为超磷酸盐。基本特征是水中的溶解速度显著降低，因为溶解仅通过水解成较小单元来进行。

在 Na/P 比 <0.9 的多磷酸钠的情况下出现交联和因此形成超磷酸盐的条件是 a) 高的熔化温度和 b) 低的水蒸气压（参见 A. Winkler 和 E. Thilo 无机普通化学杂志 (Z. anorg. allg. Chemie) 298 第 302 至 315 页 (1959)）。

此外，Westman 等在《加拿大化学杂志》第 27 期，第 1764 至 1775 页，1959 年，描述了根据化学分析测定的酸性磷酸钠玻璃的成分和制备条件之间的关系。

此外，已发现，在酸性多磷酸盐熔体缓慢退火时，酸性多磷酸盐的特定组成被转化为结晶产物。所以在 400°C 的温度下干燥和熔化以及在约 300°C 下缓慢退火之后， $NaH(PO_3)_2$ 的水溶液变为结晶固体，由此认为该固体是环状三偏磷酸盐。该产物非常缓慢地溶解在水中。在 300°C 下其组成相当于 $Na_2H(PO_3)_3$ 的混合物转化为难溶于水的纤维状晶体，根据 X 射线谱其包含长链多磷酸盐（参见 Griffith, ACS 1956, 第 5892 页）。

另一结晶形式是结构 $Na_3H(PO_3)_4$ ，其是通过在 600°C 下加热和在 350

℃下退火 12 小时获得的。同样该产物不溶于水中 (Griffith, ACS1956, 第 3867-3870 页和 US-P2, 774, 672)。

在 DE 4128124 C2 中描述了作为添加剂和作为熔盐用于制备乳酪的酸性多磷酸盐。该多磷酸盐可在 400 至 500℃下, 在 20 分钟至 2 小时的停留时间下, 直接通过熔化由具有合适混合比的磷酸一钠和磷酸或氢氧化钠溶液和磷酸来制备, 其中最终产物的组成由熔化温度、停留时间和 Na/P 比确定。对于常规的制备条件请参阅上述 US-P2, 774, 672。该多磷酸盐应该具有稳定和储存性能。 P_2O_5 的含量是 73 至 77 重量%, Na_2O 的含量是 20 至 25 重量%, 以及剩余水含量是 2 至 3 重量%。因此 Na/P 比为 0.6 至 0.8。该产物的溶解度计约 90 分钟, 这对于作为熔盐和稳定剂的预期应用, 尤其是对乳酪工业来说太长。由于必要的加工时间, 希望溶解时间低于 30 分钟, 优选低于 20 分钟。

对于作为食物磷酸盐的应用, 尤其对于熔化乳酪的制备, 这样的多磷酸盐必须具有一系列如下性能:

- a) 它必须是固体、易加工的粉末,
- b) 该粉末具有高的溶解度, 特别是完全溶解在水中的时间低于 30 分钟, 优选低于 20 分钟,
- c) 具有与碱土金属特别是钙和镁好的配位能力,
- d) 特别是在例如色拉酱和蛋黄酱的酸性范围中使用时具有好的缓冲能力,
- e) 在做好的乳酪储存期间具有防腐能力(以细菌数目减少/体积和数量表示),
- f) 对其它添加剂, 特别是维生素 C 表现出稳定作用。

根据 DE4128124 C2, 迄今为止为了该目的使用 Na/P 比是 0.8 至 0.6 的弱酸性多磷酸盐, 然而其未表现出令人满意的溶解性。基于迄今为止的陈述推断出对于快速溶解来说超磷酸盐的含量太高。

发明内容

因此, 本发明的任务是发现固态、可溶和酸性的具有低含量交联结构(超磷酸盐)的多磷酸盐以及其制备方法。

现在, 令人惊奇地发现, 在适当的条件下, 可将 Na/P 比是 0.3-0.6 的强酸性多磷酸盐(1%浓度的溶液, 其 $pH < 2$!) 转化成具有约 10 至 30,

最好 20 至 30 个 PO_3 单元的中等长链形式，其仅小规模地具有文献所公开的交联作用，并且不具有文献描述的 $(\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_3)_4$ 的环或偏磷酸盐结构。

该中等长度的链令人惊奇地具有非常高的溶解速度，其中在有利的情况下，对于 10 重量%的溶解时间达约 10 分钟。大部分酸性基团被链状结构封锁，所以这些聚合物的酸性大大低于分析的磷酸含量所对应的。然而，该化合物能够缓慢地水解，并且就这点而言能够产生强的缓冲作用。另一方面，聚合物结构能够与二价离子，特别是镁离子和钙离子配位，并因此阻止其作为难溶磷酸盐沉淀出。此外，证明该多磷酸盐是非常好的稳定剂。同样在抗细菌，特别是真菌方面表现出轻微的杀微生物作用。

与先前的其中必须通过端部基团滴定法艰难地测定多磷酸盐链长度的方法相反，借助于先进的 ^{31}P -NMR 方法可非常简单地测定多磷酸盐的链长度和交联度，在该方法中，将多磷酸盐溶解在重水中，并且在溶解过程期间或者刚好在溶解过程之后，即在开始明显水解并使结果不可信之前，使记录不同磷酸根的共振信号。端部磷酸根在 -6 至 -12ppm 下具有共振现象，链中部的磷酸根的共振频率是 -18 至 -24ppm，环状磷酸盐在 -23（三偏磷酸盐）或 -21ppm（四偏磷酸盐）具有共振现象。根据酸度，在 $0 \pm 2\text{ppm}$ 的情况下发现游离正磷酸盐的信号。

产物的含水量（在这种情况下确定大多数是结合水）通常通过在 600 至 800℃ 下的灼烧损失测定法测定，其中在测定时，为了避免酸性多磷酸盐的 P_2O_5 损失，在每种情况下均加入氧化锌。

采用 Dr. Lange 公司的 LTP5 型浊度光度计以及 Heidolph 公司的配有用于 Glaswerke Wertheim Nr.3, 855 号 50ml 烧瓶的 KPG 浆式搅拌器的 RZR-2000（配有转速计）型搅拌器来测定溶解速度。

为了进行该试验，在每种情况下，在光度计的测量样品池中给 5 克多磷酸盐加入 45 毫升水，在 500 转/分钟的转速下搅拌。在预定的测量时间（5、10、15、20、30、40、50 和 60 分钟）之后，撤掉搅拌器，测量浊度，其中该过程应该尽可能快地，以便尽可能地避免磷酸盐沉淀。

根据下面标准，以 TE/F 目测评价测量的浊度：

1-2 TE/F=透明

2-10 TE/F=不透明

10-15 TE/F=略微浑浊

15-20 TE/F=浑浊

>20 TE/F=非常浑浊

如下制备本发明的产物：干燥由磷酸和磷酸钠或氢氧化钠溶液制成的水溶液（钠/磷比=0.3至0.6）直至含水量约为20%，通过在合适的加热炉中，在60至120分钟内，缓慢加热该混合物至400至600℃进行熔化。通过在连续方法中通入相应润湿的空气，或者例如在马弗炉中通过使欲蒸发的水含量与炉子体积相适应来调节作为另一参数的熔体上方的水蒸气压至 $0.1 \times 10^5 - 0.5 \times 10^5$ 帕斯卡。

在无水气氛中，在短暂的冷却阶段之后，熔体被冷却至室温，并研磨至粉末细度。Na/P比低于0.3的产物不能再被研磨或者在室温下不再硬化。

由随后的试验推断出，在400至550℃熔化温度和60至120分钟的停留时间下获得平均链长为10至30、溶解速度最高达20分钟的所需链状产物。温度超过550℃和反应时间超过180分钟时，链长升高至超过30，因此溶解速度和环状磷酸盐含量明显提高，这样的产物不太适合本发明的目的。通过调节熔体上方的水蒸气压至 0.2×10^5 至 0.3×10^5 帕斯卡来最佳地调节链长至约20-25的范围中。

具体实施方式

实施例1

测定反应温度

在可以加热至400至800℃的马弗炉（Heraeus Typ MR 70E）中放入于铂皿中的由131.6克 NaH_2PO_4 （1.1摩尔）、114.4克 H_3PO_4 （工业用82.2%浓度 ≈ 0.96 摩尔）和39.5克水（2.2摩尔）组成的溶液并缓慢加热，以避免溶液喷溅。试验结果列于下表中。

表1

批号	参数		分析							
	时间	温度	P ₂ O ₅	灼烧损失	pH	NMR	吸水性		熔点	溶解速度 20分钟
	[分钟]	[°C]	[%]	[%]		n	在5小时 之后 [%]	在24小时 之后 [%]	[°C]	[TE/F]
试验1	60	400	74,89	9,7	1,9	3,2	3,38	9,22		
试验2	120	400	73,82	9,8	1,9	5,0	3,76		105-115	0,7
试验3	120	500	78,00	4,7	1,9	29,0	1,90	7,81	175-185	1,0
试验4	120	600	79,80	4,0	1,8	42,0	1,51	5,77	190-200	4,8

表2

批号	参数		IC-分析							
	时间	温度	P1	P2	P3	P4	P5-P10	P11-P50	>P50	cycl. P
	[分钟]	[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
试验2	120	400	4,6	9,9	6,7	9,0	28,0	14,8		0,9
试验3	120	500	1,0	0,6	0,2	0,8	8,2	42,1	21,4	3,7
试验4	120	600	1,4	0,3	0,2	1,3	12,4	47,2	10,4	5,6

表3

序号	反应参数		P2O5		灼烧损失		NMR		标注
	温度	时间	理论	实际	理论	实测	链长	P1	
	℃	分钟	%	%	%	%	n		
熔化温度500℃									
试验5	500	30	74,86	75,29	8,03		5,2	5,0	
试验6	500	60	77,84	78,28	4,37		16,6	2,1	
试验7	500	120	79,05	79,54	2,87	4,70	24,5	1,3	
试验8	500	180	79,48	79,69	2,35		30,0	0,7	
熔化温度600℃									
试验9	600	60	79,02	80,12	2,6		30,6	0,7	
试验10	600	120	79,93	79,80	1,8	4,0	42,0	0,6	
熔化温度700℃									
试验11	700	30	78,85	79,09	2,8		21,0	1,3	
试验12	700	60	79,51	80,12	2,0		31,6	1,3	
熔化温度800℃									
试验13	800	15	78,93	79,11	3,4		27,2	1,1	
试验14	800	30	78,93	80,35	1,9		30,9	0,5	
试验15	800	60	80,84	80,99	1,0		23,1	1,3	

表4

名称	干燥 g			熔 化				灼烧 损失	P2O5		平均 链长
	之前的 量 g	之后的 量 g	损失 %	温度 C	时间 分钟	H ₂ O C	WDD ¹ mbar	%	理论 %	实测 %	NMR-数据
试验16	278,31	221,36	20,46	500	120	无	0	2,85	80,60	80,7	31,7
试验17	278,31	221,36	20,46	500	120	50	120	3,47		80,6	25,7
试验18	278,31	221,36	20,46	500	120	80	470	3,63		80,1	23,3

¹ = 水蒸气压

表 1 表明, 在 400 至 500℃ 的熔化温度下, 在 20 分钟之后, 溶解度非常令人满意。吸水性也同所期望的一样增加。在相同的水蒸汽压下, 随着温度升高, 灼烧损失降低, 这样, 如表 2 所示, 平均缩合度和环状磷酸盐含量升高, 后果是溶解度相应降低。表 2 中标记 P1 至 P50 表示相应链长的分析测量含量。

表 3 表明, 在 500℃ 和非常长的停留时间下或者在更高的温度和较短的停留时间下, 平均链长明显增加, 这同样是通过灼烧损失降低来表明的。相应地强烈交联的产物不再能充分溶解, 以致于在本发明中不能使用。

实施例 2

在另一试验中, 改变称量使 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 的摩尔比为 0.5, 相当于总分子式为 $\text{NaHP}_2\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ 。表 4 表明, 在组成方面, 该产物与实施例 1 相比没有明显差别。只不过由于酸度提高, 吸水性增强, 并且显然由于交联增多, 溶解度有些降低。

实施例 3

在管状炉中连续制备

在配有搅拌器和冷却装置的石英反应器中加入 13.8 千克 85% 的工业 H_3PO_4 溶液, 并在搅拌下如此缓慢加入 5.9 千克 49.2% 的氢氧化钠溶液, 以使温度保持在沸点以下。获得 19 千克 $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比是 0.533 和密度是 1.61 的磷酸盐溶液。

经膜式配料泵 (其活塞工作容积和脉冲重复频率可调节) 将上述磷酸盐溶液连续装入附图 1 的熔化炉中。正如所看到的一样, 在管状炉 1 (在实际情况下使用 Gero 公司的总长度是 750 厘米和加热区域是 500 厘米的 F 500 型管状炉) 中, 长度是 880 厘米和直径是 55 厘米的石英管 3 作为反应器。在石英管中插入有略微倾斜的由石墨圆棒铣出的熔化槽, 该槽的面积是 256 平方厘米, 体积是 1024 立方厘米, 如果需要, 通过嵌入楔形键可以使体积降至 256 立方厘米 (除石墨外, 还可以使用碳化硅作为原材料, 磷酸盐熔体有时会腐蚀其它的陶瓷材料)。在 300 克/小时的給料速度下, 经管线 4 加入磷酸盐溶液, 由于熔化槽 2 倾斜, 制成的熔体

在熔化槽末端经管线 5 连续流出, 并且经冷却的轧辊 6 凝结为玻璃状。获得的磷酸盐玻璃在排除湿气的情况下使用刮刀打碎, 并且在容器 8 中中间储存之后, 研磨成粉末。石英管的入口区域 1a 被预热至 100℃, 而真正的反应区域 1b 被调节至 650 至 675℃, 由此得到熔体温度 515 至 560℃。为了调节水蒸汽压, 流速为 10 升/分钟的氮气流经管线 9 连续流过该装置, 该氮气流通过洗涤器 10 中穿流过 60℃ 热水来调节水蒸汽压为 0.15×10^5 帕斯卡。该试验的结果列于下表 5 中。其结果表明, 在达 530℃ 的熔化温度下, 达到了最佳溶解度, 相应的链长约为 20 至 30。

表5

名称	反应参数				分析结果					
	温度			计入量	P ₂ O ₅	溶解性	灼烧损失	链长	pH	水蒸气压
	炉子		熔化							
	调节	内部								
	℃	℃								
试验1	650	660	515	3000	77,89	10 ¹⁾	5,17	24	1,89	0.15 ×10 ⁵
试验2	650	665	515	3100	78,50	15 ¹⁾	4,94	27	1,79	
试验3	655	663	520	3100	78,71	15 ¹⁾	4,80	31	1,86	
试验4	660	677	533	3100	78,93	15 ¹⁾	4,49	33	1,88	
试验5	675	702	556	3100	78,6	30 ¹⁾	4,45	38	1,85	

¹⁾ 所有均是不透明至轻微浑浊

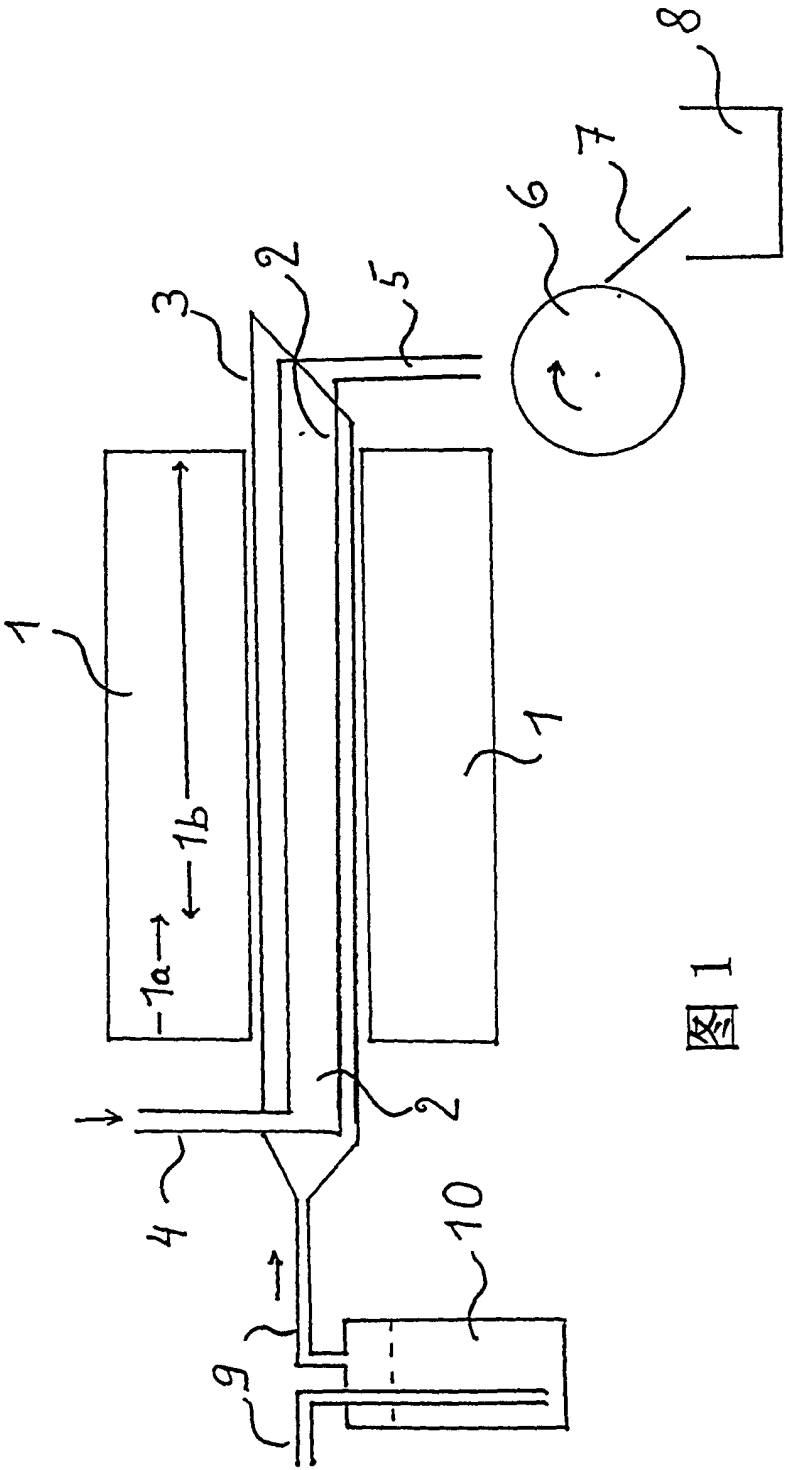


图 1