



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104603211 B

(45)授权公告日 2017.11.14

(21)申请号 201380031671.8

(22)申请日 2013.04.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104603211 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(30)优先权数据

13/448,271 2012.04.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/035770 2013.04.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/158409 EN 2013.10.24

(73)专利权人 柏格阿莫菲克索录森斯有限公司

地址 美国纽约

(72)发明人 雷蒙德·E·福斯肯特

尼尔-梅纳德·约翰逊

郁索尔-布尔杜卢·塔沃拉纳

道格拉斯-马尔克姆·哈莱斯

米拉妮-阿斯特丽德·米莎-沙马

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 刘培培 黎艳

(51)Int.Cl.

C09C 1/40(2006.01)

C01B 25/36(2006.01)

C01B 25/40(2006.01)

(56)对比文件

US 2010180801 A1,2010.07.22,

US 2010180801 A1,2010.07.22,

CN 101578236 A,2009.11.11,

US 5158610 A,1992.10.27,

US 4833576 A,1989.05.23,

US 2007272117 A1,2007.11.29,

US 2007272117 A1,2007.11.29,

US 5496529 A,1996.03.05,

CN 103649238 A,2014.03.19,

US 5707442 A,1998.01.13,

JP H07291609 A,1995.11.07,

US 5158610 A,1992.10.27,

US 6258742 B1,2001.07.10,

审查员 秦圆圆

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

磷酸铝、含磷酸铝组合物及其制备方法

(57)摘要

通过碱到酸或酸到碱途径的二元缩合反应来制备APs。在碱到酸途径中,将氢氧化铝浆料加入磷酸中,反应生成磷酸铝缩合物。在酸到碱途径中,将磷酸加入到氢氧化铝浆料中,反应生成磷酸铝缩合物。在一种可选的碱到酸途径中,首先通过将磷酸加入到第一数量的氢氧化铝浆料中,制作酸性磷酸铝,然后将所述酸性磷酸铝加入到剩余量的氢氧化铝浆料中,反应生成磷酸铝缩合物。可以控制所述反应以形成原位粉层磷酸铝。由此形成的APs可以是非结晶的、结晶的或其组合,且具有低吸油度和表面积,使其尤其适用

于例如涂层组合物中的填充颜料,以替换高达70 wt%的TiO₂。

1. 一种用于制备磷酸铝缩合物的方法,包括以下步骤:

将氢氧化铝和水混合,以形成浆料,其中所述浆料中包括占重量百分比10-35%的氢氧化铝;

将由所述氢氧化铝浆料组成的起始物料和磷酸相加,以形成混合物;以及

令所述混合物反应一段时间,以形成由磷酸铝缩合物组成的反应产物,所述磷酸铝缩合物包含非结晶磷酸铝。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述反应步骤中,所述混合物的体积保持在恒定水平。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述反应步骤中,允许水分逸出。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述相加步骤中,将所述磷酸添加到所述氢氧化铝浆料中。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述浆料包括重量百分比为10-25%的氢氧化铝。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述相加步骤中,将所述氢氧化铝浆料添加到所述磷酸中。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述相加步骤之前,所述浆料被加热到30-95℃。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述浆料被加热至65℃的温度。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应步骤的温度在60-120℃之间。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述温度为95℃。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述反应步骤后进一步包括:

从所述反应产物中分离所述磷酸铝缩合物;以及

干燥所述缩合物以形成磷酸铝颗粒。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,在所述分离步骤之后,所述方法进一步包括:加热所述磷酸铝缩合物至大于200℃的温度,以分解所述磷酸铝颗粒中的任何反应副产物。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述磷酸铝缩合物由非结晶磷酸铝组成。

14. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,所述磷酸铝所形成的颗粒的吸油度小于50。

15. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,所述磷酸铝所形成的颗粒的表面积小于20m²/g。

16. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述反应步骤中,形成了磷酸铝颗粒,且更多的磷酸铝沉淀到已形成的磷酸铝颗粒上。

17. 一种用于制备磷酸铝缩合物的方法,包括以下步骤:

将氢氧化铝和水混合,以形成浆料,其中所述浆料中包括占重量百分比10-35%的氢氧化铝;将由所述氢氧化铝浆料组成的起始物料和磷酸相加,以形成酸性磷酸铝溶液;

将所述酸性磷酸铝溶液和另外的所述氢氧化铝浆料混合,以形成混合物;以及

令所述混合物反应一段时间,以在溶液中形成由磷酸铝缩合物组成的反应产物,所述磷酸铝缩合物包含非结晶磷酸铝。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 在所述混合步骤中, 所述混合物中的铝含量足以使得所述反应步骤中制得的缩合物具有0.1至1.5的期望P:Al比率。

19. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 在所述相加步骤之前, 用水稀释所述磷酸。

20. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 在所述反应步骤中, 所述混合物的体积维持在恒定水平。

21. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 所述浆料含有重量百分比为10至25%的氢氧化铝。

22. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 所述反应步骤在95℃下进行。

23. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 在所述相加步骤中, 将所述氢氧化铝浆料添加到所述磷酸中。

24. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 在所述反应步骤后, 进一步包括:

从所述反应产物中分离所述磷酸铝缩合物; 以及

干燥所述缩合物以形成磷酸铝颗粒。

25. 根据权利要求24所述的方法, 其特征在于, 在所述分离步骤之后, 进一步包括: 加热所述磷酸铝缩合物到高于200℃的温度, 以分解所述磷酸铝颗粒中的任何反应副产物。

26. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 所述酸性磷酸铝溶液是非结晶磷酸铝。

27. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 所述磷酸铝缩合物由非结晶磷酸铝组成。

28. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 在所述相加步骤中, 将所述磷酸添加到所述氢氧化铝浆料中。

29. 根据权利要求24所述的方法, 其特征在于, 所述磷酸铝形成的颗粒的吸油度小于50, 且表面积小于20m²/g。

30. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 在所述相加步骤中, 所述酸性磷酸铝溶液的P:Al摩尔比率为大于2:1。

31. 根据权利要求17所述的方法, 其特征在于, 在所述反应步骤中, 所述混合物的体积是可变的。

磷酸铝、含磷酸铝组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及磷酸铝、含磷酸铝的组合物以及制备磷酸铝及所述组合物的方法；更具体而言，涉及用于制备用于各种终端应用用途的非结晶和/或结晶形式的磷酸铝的方法，其中所述方法降低或消除了不需要的副产物的水平，生成了具有期望效能性质的磷酸铝，且所述方法与用于形成磷酸铝的常规方法相比，更加经济。

背景技术

[0002] 本领域公知，磷酸铝可用于各种终端应用用途。本领域中已知的常规磷酸铝制备方法一般涉及将铝源（例如铝盐）和磷源（例如磷酸）混合并令两者反应以生成磷酸铝（AP）沉淀或缩合物。将AP过滤、洗涤并干燥，以生成粉末。所得AP粉末可用于各种应用中，例如用在涂层或组合结构中以提供所需的效能性质。

[0003] 虽然本领域中的已知所述常规方法可有效地制备AP，但已知方法已知会产生不需要的副产物，损害AP单独或在组合物或复合材料中的期望效能性质，和/或可能从健康、安全或环境角度考虑不希望其存在。此外，用于制备AP的已知常规方法中，未能允许生产具有某些所需特性和/或效能性质的AP颗粒和组合物，由此显著限制了由此制得的APs在某些需要特定AP性质和/或特性的终端应用用途中的适用能力。

[0004] 因此，需要开发一种制备APs的方法，该方法制备APs的方式，允许最小化或消除可能损害APs或含APs的组合物效能或可能产生健康、安全或环境有害问题的不需要的副产物的生成。此外，需要所述用于制作APs的方法允许特定设计制作具有某些期望特性和/或效能性质的AP颗粒和组合物，而这些无法使用常规制备方法来获得，从而允许将所得的APs用于更多样的终端应用用途中。此外，需要所述方法允许以与APs形成常规方法相比，相对更高性价比和/或更高效率的方式来形成APs。

发明内容

[0005] 本文公开的APs是根据多种不同的二元缩合反应技术来制备的。在一个示例实施例中，可以通过碱到酸的途径来制备APs，将氢氧化铝浆料有控制地添加到磷酸中，以形成混合物，并在升高的温度下反应以生成含有磷酸铝缩合物的反应产物。

[0006] 在另一个示例实施例中，可以通过酸到碱途径来制备APs，其中将磷酸有控制地添加到氢氧化铝浆料中，以形成混合物，并在升高的温度下反应以生成含有磷酸铝缩合物的反应产物。

[0007] 在可选的酸到碱途径中，将第一部分的氢氧化铝浆料（例如，包括氢氧化铝总量的约1/3）与磷酸混合，以形成酸性磷酸铝溶液，然后将所得的酸性磷酸铝溶液加入第二部分的氢氧化铝浆料（例如，包括氢氧化铝总量的约2/3）以形成混合物。该混合物在升高的温度下反应，以形成包括在溶液中的磷酸铝缩合反应产物。

[0008] 根据上述公开的方法制备的APs可以在恒定体积或变化体积的条件下进行反应。当在变化体积的条件下反应时，允许水分在反应中逸出，且以某个间隔时间加水，以生成原

位AP颗粒分层,例如,形成最初反应的AP颗粒后,形成的AP颗粒在较早形成的AP颗粒上成层或沉淀。

[0009] 按照常规方法,例如以过滤等,将根据所公开的方法形成的磷酸铝缩合物从反应产物中分离,然后淋洗、干燥以形成AP颗粒。由此形成的AP颗粒可以存在于非结晶AP、结晶AP或非结晶和结晶AP组合物的形式中,取决于特定方法条件和特定终端应用用途中所需的终端应用特征和性质。

[0010] 根据上述公开的方法制得的APs的特征更在于,吸油度和表面积均相对较低。在一个示例实施例中,由此形成的APs的吸油度低于约50,且表面积低于约 $20\text{m}^2/\text{g}$,使其作为涂层材料应用中的填充颜料尤为有用,且AP和常规颜料分散在粘结聚合物中,由此形成涂层组合物。在所述涂层组合物中,AP用于替代一定量(例如高达约70wt%)的常规颜料,例如氧化钛等,且AP和常规颜料分散在粘结聚合物中,由此形成涂层组合物。

[0011] 根据上述公开的方法制备的APs允许由此得到的AP颗粒和组合物被专门改造,以具有某些以常规制备方法无法得到的期望特性和/或性能性质,从而允许在更多终端应用用途中使用APs。此外,在此公开的方法允许以比常规APs制备方法性价比更高和/或效率更高的方式来制备APs。

具体实施方式

[0012] 根据本文公开的方法来制作的磷酸铝(APs)及其组合物,可用于多种不同终端应用用途中,例如作为颜料、填料及其他可以具有或不具有特定特性或功能的添加剂。颜料的例子包括用于涂层组合物和/或复合材料组合物的颜料,例如可单独与其他颜料使用的不透明颜料,代替氧化钛的填充颜料等。此外,如上述制备的APs可在进一步处理和/或处理后用作抑制性颜料,以向配方或组合物提供所需的防腐水平。此外,所述APs可在开发和形成化学组合物、化学复合材料等中用作原材料、中间体或配料。

[0013] 虽然在此公开的APs制备方法引用和公开了非结晶磷酸铝(AAP)的制备,应当理解,所述方法还可以用于或使其适用于制备其他AP形式,例如各种结晶磷酸铝形式和/或非结晶和结晶磷酸铝形式,取决于特定的终端应用用途和/或所需的终端应用用途。如此公开所制得的结晶形式的APs的例子包括但不限于正交晶和三斜晶正磷酸铝。相应地,在此公开的方法应当理解为,可用于根据特定的终端应用用途和效能性质,制备不同形式的AP。

[0014] 在此公开的方法的例子包括通过缩合过程形成AP,其中所述AP是通过含铝成分与含磷成分的缩合反应生成浆料形式的AP颗粒来制备的。在一个示例实施例中,含铝成分的优选来源是氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$),含磷成分的优选来源是磷酸(H_3PO_4)。

[0015] 作为在此公开的用于制备AP的不同改进方法的参考,提供下列实施例:

[0016] 实施例1:AP的二元缩合反应(碱到酸途径)

[0017] 在一个示例实施例中,AP是通过向磷酸(H_3PO_4)中加入氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)来制备的。在与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 混合前,将 H_3PO_4 用水稀释,而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在添加前未用水润湿;但是,也可以采用润湿的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。这些试剂在室温下无需加热即迅速结合,生成白色浆料。但是,根据需要,也可以在加热下反应。 H_3PO_4 是Sigma-Aldrich所供应的85wt% H_3PO_4 水溶液,且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是Sigma-Aldrich生产的试剂等级 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。具体而言,以50g水稀释57.3g (0.5mol) H_3PO_4 ,然后与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 混合。迅速向该溶液中加入约39g (0.5mol) $\text{Al}(\text{OH})_3$,并在室温下缓慢搅拌混合物

以润湿粉末,得到以分散在水中的固体AP粒子形式存在的AP缩合固体。在此特定实施例中,AP粒子主要是以非结晶磷酸铝(AAP)的形式存在。在添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之前将 H_3PO_4 稀释,相信可以有助于仅形成AAP,例如,不产生或仅产生少量结晶形式。过滤悬浊液以分离AAP颗粒,洗涤,并在适当温度下干燥(可以是低于约 300°C ,且优选地在约 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ 之间)。如此形成的AP的特征之一在于,可以无需进一步加热处理、回火或煅烧,即与粘结聚合物相结合,例如终端应用为化学组合物或涂层组合物。虽然在上述极端温度下加热AAP可能对去除水分有益,但也可能触发AP从非结晶形式向结晶形式的转变。可能需要令AP与高于 200°C 的升高的温度接触,例如 300°C 至 800°C ,以从其中去除不需要的成分,和/或影响AP的物理性质,从而影响其在终端使用中的性能特性或在化学组合物中的特征。若想要AP的结晶形式,则上述所得的AP可以进一步加热处理或煅烧,以产生所需的结晶AP。

[0018] 可选地,AP可以通过向 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中加入 H_3PO_4 来制备。但是,与上述示例实施例不同, H_3PO_4 在加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之前并不进行稀释。但是,在混合前,加热 H_3PO_4 。此外,在与 H_3PO_4 混合前,将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用水润湿。该制备方法的特征之一在于,并不包括在试剂接触后加入自由水的步骤,但应当理解,根据该方法制备的AP时,也可以包括加入自由水的步骤。在示例实施例中, H_3PO_4 是Sigma-Aldrich所供应的85wt% H_3PO_4 水溶液,且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是Sigma-Aldrich生产的试剂等级 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。具体而言,将约57.6g H_3PO_4 加热至约 80°C 。用约2g水润湿约39g $\text{Al}(\text{OH})_3$,然后在快速机械搅拌下,迅速将润湿的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 向加入 H_3PO_4 中,得到形式为面团球状的AAP固体,取出在室温下贮藏。由此形成的AP的特征之一在于,无需通过进一步的过滤和洗涤处理来分离和获取所制得的AP。如上所述的示例实施例中,干燥所述AP,令其形成可用于形成抗菌化学组合物的所需颗粒大小。

[0019] 实施例2:AP的二元缩合反应(碱到酸途径)

[0020] 在一个示例实施例中,通过向磷酸(H_3PO_4)中加入氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)来制备AP,其中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是浆料且保持在升高的温度(例如约 60°C),且随后与磷酸溶液反应生成所需的AP。在混合前,用水稀释 H_3PO_4 。此外,在与 H_3PO_4 混合前,向 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 加水形成浆料,根据 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 品级,其中包含约10–25%重量百分比 $\text{Al}(\text{OH})_3$,在某些情况下甚至是约40%。

[0021] 在制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浆料时,可以将水加热来促进氢氧化铝粉末的分散,例如,以克服特定品级的氢氧化铝的某些性质。加热的浆料可以保持在升高的温度下加入酸中。对于品级极高的氢氧化铝,由于纯度高,颗粒粒径和分布小,可以通过室温下加水来制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浆料。

[0022] 将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浆料缓慢地加入稀释的 H_3PO_4 中,以控制缩合反应的动力学。在一个示例实施例中,在约10分钟至1小时的时间内有控制地添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浆料至 H_3PO_4 中,例如以逐滴等方式。试剂混合加热至约 95°C ,并共同搅拌足够长的时间,一般是约3小时。在一个示例实施例中,该反应发生在体积恒定的实质封闭系统中,例如可以连接回流冷凝器,以在反应体系中保持恒定的溶剂体积(水)。在示例实施例中, H_3PO_4 是Sigma-Aldrich所供应的85wt% H_3PO_4 水溶液,且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是Sigma-Aldrich生产的试剂等级 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。具体而言,使用了约864g的85wt% H_3PO_4 水溶液,并通过将585g的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与1650g去离子水混合形成浆料。混合试剂装在搅拌器中,并以1300–1500rpms混合。再次向试剂中加水,并将混合物搅拌混合约30分钟至约3小时,例如一般是3小时。

[0023] 根据需要,可以向试剂中加入适当的化学试剂,以降低母液成分的可溶性,由此进

一步增强对整个反应结果的控制。在一个示例实施例中,所述化学试剂可以是氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、水溶性胺(例如二亚乙基三胺,即DETA)等。

[0024] 形成的AAP缩合固体以分散在水中的固体酸性AAP颗粒存在。过滤所述悬浊液以分离酸性AP颗粒。用水洗涤这些颗粒一次或多次,然后再次过滤。在一个示例实施例中,初始过滤后,在再次过滤前以约6倍于沉淀物体积的水洗涤所述颗粒。连续洗涤操作,以从产物中移除未反应的初始原料和任何可溶性副产物。再次过滤后,加水以重新悬浮酸性AP颗粒,并根据下列3种不同技术之一来进一步处理。

[0025] 在第一种技术中,过滤该浆料以分离酸性AP颗粒,并加热所述颗粒。在一个示例实施例中,将AP颗粒加热至约110℃约24小时以去除水分,生成酸性AP颗粒。可选地,将AP颗粒加热至约250℃约12至48小时,生成不含水分和任何在250℃以下可分解的副产物的酸性AP颗粒。此外,在上述任一温度下加热处理,但尤其是在升高的温度下,能够提供令络合物中可能残留的任何中间体完成转化的驱动力量。

[0026] 在第二种技术中,加入合适的中和剂,以中和含有酸性AP的浆料。在一个示例实施例中,所述中和剂为氢氧化铵(NH_4OH),将足量的 NH_4OH 加入浆料中,以提高pH并中和AP至所需的pH,一般为5.5-7.0。所得浆料过滤,并加热分离得到的AP颗粒。在一个示例实施例中,将AP颗粒加热至约110℃约24小时以去除水分,生成AP颗粒。可选地,将AP颗粒加热至约250℃约24小时,去除水分和任何不需要的化学成分,得到AP颗粒,并影响表面吸附或整体吸附的任何反应种类(例如磷酸阴离子或磷酸氢盐离子)的最终转化或中和。可以用于该转化或中和步骤的任意反应胺,包括但不限于,EDTA、三亚乙基四胺、2-胺-2-甲基-1-丙醇。

[0027] 在第三种技术中,通过添加合适的中和剂,来中和含酸性AP的浆料。在一个示例实施例中,该中和剂为氢氧化铵(NH_4OH),将足量的 NH_4OH 加入浆料中,以提高pH并中和酸性AP至所需的pH,一般为5.5-7.0。所得浆料过滤,并对分离得到的AAP颗粒进行加热。在一个示例实施例中,将AP颗粒加热至约110℃约24小时以去除水分,生成AP颗粒。可选地,将AP颗粒加热至约250℃的温度约24小时,去除水分和任何不需要的化学成分,得到AP颗粒。也可以使用所述二价阳离子(例如钡、镁)的氢氧化合物来代替钙,进行中和或pH调节。

[0028] 如实施例1所述,按照实施例2中公开的方法所制备的所有AP可经处理来提供结晶AP或AAP和结晶AP的组合,例如,根据特定终端应用用途,通过在90℃以上的温度下,进行低于3小时的缩合反应,来制备结晶AP和/或AAP和结晶AP的组合物。将反应温度保持在约45-90℃,优选为60-70℃,将生成结晶形式和非结晶形式AP的组合物。在约45℃下进行该反应,将主要生成非结晶形式的AP。

[0029] 实施例3:AP的二元缩合反应(酸到碱途径)

[0030] 据发现,改变添加顺序会改变缩合反应的催化性质,亦即:向碱性浆料添加酸,会得到较慢的局部化pH变化,且主要是碱催化。溶液的局部化区域中,AP颗粒形成较慢,颗粒也较小。所形成的颗粒的表面积常常高于酸催化所得的颗粒,且较少聚集和团聚。在一个示例实施例中,颠倒实施例2中的添加顺序,也就是说,缓慢地向氢氧化铝浆料中加入磷酸要求量。所述浆料的制备如实施例2所述。缓慢地在约30分钟至1小时的时间内添加磷酸,且机械性地搅拌所得混合物,并加热至约95℃,至少3小时。分离、纯化、干燥AP颗粒,如实施例2所述。

[0031] 除上述公开的酸到碱途径外,还发现,所述酸到碱途径可以进一步改进,通过在将

酸溶液加入浆料前首先将一定量的氢氧化铝溶解在磷酸中。在一个示例实施例中，一定量氢氧化铝，例如达到氢氧化铝溶解度上限的量，单独溶解在磷酸中。在一个示例实施例中，根据两步法制备AP。第一步，首先将部分氢氧化铝（一般是化学计量的三分之一）溶解在磷酸中，以形成酸性AP溶液。该酸性AP溶液包括满足反应产物P:Al比例为期待值1:1的反应化学计量的所有磷酸和磷酸盐。第二步，将该酸性AP溶液加入含有化学计量要求的剩余氢氧化铝量的浆料中。混合物在环境温度下进行反应，形成含有分散于水中的固体酸性AAP颗粒的AP缩合固体。可选地，该反应可以发生在升高的温度条件下，例如约95℃，即反应效率和产物形式的动力学控制的优选温度。该两步法的优点之一，在于反应所需的部分氢氧化铝在将酸溶液加入浆料前就已溶解并预反应，由此所得的后续多相反应粘度较低，搅拌需求低，从而保证更完全的缩合。

[0032] 如上所述的实施例2中，所述酸到碱反应途径优选为在恒定体积条件下进行。过滤悬浊液以分离酸性AP颗粒。用水洗涤这些颗粒一次或多次，然后再次过滤。在一个示例实施例中，初始过滤后，在再次过滤前以约6倍于沉淀物体积的水洗涤所述颗粒。在一个优选实施例中，顺序是过滤、洗涤，可以重复任意次数，来达到期望的纯化度。然后，可以过滤所得再洗后的AP颗粒，并在约110℃温度下干燥约24小时，以提供酸性AP颗粒。

[0033] 可选地，在再次洗涤后，可以再悬浮AP颗粒，然后通过加入合适的中和剂来进行中和，例如如上所述。在一个示例实施例中，向再悬浮的AP中加入足量的氢氧化铵(NH₄OH)，并过滤所得混合物，以分离AP颗粒，并加热。在一个示例实施例中，AP颗粒加热至约110℃约24小时，以除去水分，并生成固体AAP颗粒。此外，如实施例1所述地，根据特定终端应用用途，根据实施例3中所公开的方法制备的AP还可以进行处理，用于生成代替AAP或与AAP组合的结晶AP，例如，通过在超过约90℃的温度下进行反应。

[0034] 实施例4: AP的二元缩合反应(碱到酸原位聚集)

[0035] 在一个示例实施例中，通过向磷酸(H₃PO₄)中添加氢氧化铝(Al(OH)₃)来形成所需AP，例如以实施例2中所公开的方式，来制备AP。但是，与实施例2不同，该反应能够在开放体系中进行，其中所述反应体系敞开，由此允许溶剂水持续蒸发，由此使得反应体系的浓度随时间增加，而pH随时间降低。缩合反应过程中的定周期时段中，重新补充水以使水位回到初始体积。该反应浆料随后以约50g水稀释，并搅拌30分钟，以进一步促进AP颗粒在反应浆料中的分散。该浆料随后过滤、以约沉淀物体积六倍的水洗涤，并再次过滤。该过滤-洗涤-过滤的循环可以重复直至达到期望的纯度水平。通常，一次到三次循环就足以去除未反应初始材料及不需要的反应副产物了。

[0036] 据发现，通过允许上述的体积变化，体系浓度和pH中的所得变化使得溶液中的AP“寡聚物”向已经形成和聚团的AP颗粒连续沉淀。AP“寡聚物”向已经形成和聚团的AP颗粒连续沉淀的操作，封闭了现有AP聚团和颗粒的表面孔隙，例如，形成原位颗粒层，由此降低所述AP聚集物的表面孔隙度，并降低其相关性质例如吸油度。在一个示例实施例中，所述AP寡聚物为AAP，且已经形成的AP颗粒为AAP。

[0037] 如上所述，允许水位在缩合反应中循环，使得pH与Al(OH)₃浓度成比例地变化。当体积下降时，pH因为Al(OH)₃高浓度而上升，溶解度下降，允许AP寡聚物团聚。向缩合物介质添加Ca(OH)₂，还可以对pH变化有相似影响，引起AP沉淀及后续的现有AP颗粒涂覆。该过程还可以加入碱土金属阳离子，以作为吸附在AP颗粒表面或作为垂吊部分连接的残余酸性磷

酸盐基团的反离子。

[0038] 形成的缩合固体的存在形式为水中的固体酸包覆的AAP颗粒分散系。过滤该悬浊液以分离酸包覆AP颗粒,用水洗涤一次或多次,然后再次过滤。在一个示例实施例中,在最初过滤后,用约沉淀物六倍体积的水洗涤颗粒,然后再次过滤。连续洗涤移除未反应初始材料和任何反应副产物。再次过滤后,加水重悬浮酸包覆AP颗粒,并进一步加热处理。在一个示例实施例中,该浆料过滤以分离酸包覆AP颗粒,且加热该颗粒至约110℃度约24小时,以除去水分并生成酸包覆AP颗粒。可选地,将包覆AP颗粒加热至约250℃约12-48小时来生成不含水分和任何能在250℃以下分解的副产物的干燥酸包覆AP颗粒。

[0039] 实施例5:AP的二元缩合反应(酸到碱原位聚集)

[0040] 在一个示例实施例中,通过向磷酸(H_3PO_4)中添加氢氧化铝($Al(OH)_3$)形成所需AP,例如以实施例3中所公开的方式,来制备AP。但是,与实施例3不同,该反应能够在开放体系中进行,其中所述反应体系敞开,由此允许溶剂水持续蒸发,由此使得反应体系的浓度随时间增加,而pH随时间降低。缩合反应过程中的定周期时段中,重新补充水以使水位回到初始体积。该反应浆料随后以约50g水稀释,并搅拌30分钟,以进一步促进AP颗粒在反应浆料中的分散。该浆料随后过滤,以约沉淀物体积六倍的水洗涤,并再次过滤。该过滤-洗涤-过滤的循环可以重复直至达到期望的纯度水平。通常,一次到三次循环就足以去除未反应初始材料及不需要的反应副产物了。

[0041] 如实施例4所述,据发现,通过允许上述的反应过程中的体积变化,体系浓度和pH中的所得变化使得溶液中的AP“寡聚物”向已经形成和聚团的AP颗粒连续沉淀。AP“寡聚物”向已经形成和聚团的AP颗粒连续沉淀的操作,封闭了现有AP聚团和颗粒的表面孔隙,例如,形成原位颗粒层,由此降低所述AP聚集物的表面孔隙度,并降低其相关性质例如吸油度。在一个示例实施例中,所述AP寡聚物为AAP,且已经形成的AP颗粒为AAP。

[0042] 在此公开的每个用于制备AP的改进方法,与制备AP的常规方法相比,都提供了一项优势,即所述改进方法不产生不需要的副产物,例如 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 NH_4NO_3 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 CaH_2PO_4 、 Ca_2HPO_4 。这些副产物可能损害制得的AP的一种或多种特性和/或效能特征,从而损害或妨碍所得AP在涂层或复合材料组合物中的期望功能,和/或会带来有害的健康、安全或环境问题。此外,与常规AP制作方法相比,在此公开的每个用于制备AP的改进方法都从原材料角度和从加工成本方面,提供了更为经济有效的AP制备方式。此外,所述改进方法提供了一种工具,允许在配制AP时,对制得的AP的特性进行一定程度的控制,例如表面积、吸油度、孔隙度等,而这是其他方法所不能达到的。此外,借由进一步的处理和/或加工,在此公开的APs可以提供例如磷酸盐阴离子和/或金属阳离子释放等效能性质,使其在某些防腐或其他终端应用用途中更为有用。

[0043] 根据在此公开的方法制备的APs可配制为具有一项或多项性质或特性,使其特别适合特定的终端应用用途,其中所述终端应用用途可以包括含有AP作为提供所需效能性质的成分(例如作为不透明颜料组合物或不透明颜料填充剂的成分)的组合物。采用进一步处理和/或加工,所述APs可适用于提供防腐保护/控制、抗菌保护/控制、填料等等。在此公开的APs可以与其他材料组合(其中所述组合可以在反应形成AP之前、期间或之后进行),以提供可以有助于现有AP性质或特性的其他效能特征,或针对特定终端应用用途而提供的在其他方法制备所得AP中不存在的附加性质。例如,根据在此公开的内容制备且接受进一步处

理和/或加工的APs可能含有金属氢氧化物,例如锌、镁、锶和钙的氢氧化物,以提供能够针对第二种阳离子提供额外钝化/抑制程度的络合物,该络合物可用于某些需要防腐的终端用途中。

[0044] 在一个示范实施例中,如上所述制备的APs作为涂层组合物和涂料中的填充颜料油漆有用。在当代涂料化学中,二氧化钛实质上是用于不透明遮盖的唯一主要白色颜料。二氧化钛作为不透明剂的有效性来自于其高反射指数,且在干燥膜中,其光散射效率取决于涂料的颜料体积浓度(PVC)和膜内二氧化钛颗粒的填充(间隔)。若颗粒填充太紧密,则无法达成最优光散射。填充颜料用于建立和控制颜料体积,并在二氧化钛颗粒间形成间隔,以最优化光散射。根据PVC,当膜内二氧化钛PVC在10-30%之间时,存在二氧化钛的最优光散射。因此,可以通过在配方中包含填充颜料,来降低配方成本(二氧化钛一般是建筑涂料配方中最昂贵的成分),并提高效能。

[0045] 如上所述方法制备的APs在典型涂层和涂料配方中,表现为二氧化钛的有效填充颜料。例如,在低于CPVC(临界颜料体积浓度)的颜料中,APs可用于取代(延展)对照组合物中高达约40%重量百分比的二氧化钛颜料。在此程度上,测试显示,与未取代的二氧化钛对照相比,不透明度的降低小于1%。

[0046] 下面提供了一个水性丙烯酸胶乳配方的例子。在此配方中,对照样品中含有约240lb的二氧化钛(即22.6wt%)。该配方中的约96lb(即40wt%)二氧化钛成分可以用分量相当的AP取代,而不透明度不会受到显著损害。虽然以水性胶乳配方来举例,但应当理解,在此公开的AP填充颜料还可以用于溶剂型的配方。

[0047] 水性丙烯酸胶乳配方

	#	%	
水	281.0	26.6	溶剂
纤维素羟乙基醚	2.0	0.2	缔结型增稠剂
Drewplus L-475	3.8	0.4	泡沫控配方
氢氧化铵	6.0	0.6	pH 控制
Tamol 731	8.0	0.8	颜料分散剂
Igepal CTA 639W	4.0	0.4	颜料分散剂
Tipure R706	240.0	22.6	白色颜料
Acrysol RM-825	10.0	1.0	非离子表面活性剂
Acrysol RM-2020 NPR	6.0	0.6	非离子表面活性剂
Texanol 醇酯	20.0	2.0	成膜助剂
Drewplus L-475	4.0	0.4	泡沫控配方
UCAR 379G	470.0	44.4	乙烯丙烯胶乳树脂
	1054.8	100.0	
配方总体积	100	加仑	
% 重量 固体	49.1		
% 体积 固体	35.9		
PVC	21.20%		

[0049] 此外,据发现,AP作为填充颜料还具有其他优点,包括:无需使用一般组合工艺来并入漆料配制;极佳的贮藏稳定性;在一般漆料组合物(包括丙乙烯胶乳型体系)中的良好

分散性;良好的流变性质(与其他可选填充料相比,需要较少的增稠剂);极好的光泽控制;极好的显色(优于典型的填充料焙烧粘土);不干扰配方颜色接受性;以及,提高膜完整性(相比于其他填充料的高耐擦洗性)。

[0050] 如上所述,根据本文公开所制备的APs可以专门改造以定制其性质和/或特性,例如表面积和/或孔隙度,以符合某些终端应用用途的需要。例如,根据本文公开所制备的APs可以是非结晶形式,基本没有闭合孔隙或空洞,和具有相对较少的开放孔隙或相对较低的表面积和/或孔隙度(例如稀有度相对低),使其理想地适合在各种常规涂料或符合材料组合体系中,用作不透明颜料成分或填充颜料(例如,与二氧化钛一起)。

[0051] 例如,本文所公开的APs可改造为具有小于约50的低吸油度,低于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的低表面积(以BET方法测量)。在一个示例实施例中,本文所公开的APs的吸油度小于约50,优选为在约10-40的范围之间,更优选为在约20-30的范围之间(根据ASTM D281测量,其中测量单位为克/100克)。与此相比,其他方法制得的APs的吸油度大于约50,且一般在约50-110的范围内。本文所公开的APs还具有小于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,优选为小于约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。在一个示例实施例中,该表面积在约 $2-8\text{m}^2/\text{g}$ 范围内,更优选为在约 $3-5\text{m}^2/\text{g}$ 范围内。与之相比,常规方法制备的APs的表面积大于约 $20\text{m}^2/\text{g}$,例如,在约 $30-135\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0052] 本文所公开的APs可根据特定终端应用用途,按照需要来定制大小。当用作填充颜料时,该AP可以经研磨令粒径分布达到小于8微米的D99范围和4微米的D50,优选为D99小于6微米且D50为4微米,最优选为D99为约4微米,且D50为约2微米。

[0053] 本文所用开的APs适用于至少部分取代涂料组合物(例如漆料)中的二氧化钛,且可以用作底漆,中间漆或面漆。此外,所述APs还可以进一步处理或加工以提供期望的防腐作用,由此能够用作用于保护金属底物的涂料组合物中的防腐剂。所述APs可适用的涂料组合物包括水性体系和/或溶剂型体系和/或无溶剂体系。

[0054] 所述涂料组合物体系的配方是本领域已知的,且一般包括:作为流体的水或有机溶剂;粘结聚合物形式的粘结剂(例如非挥发性合成树脂);用于控制流动行为和熟化的外加剂;光稳定剂;防腐剂;消泡剂等;以及用于调节所需着色的颜料。确切配方可能且将会根据例如需涂漆的底物类型、涂料类型、采用的应用方法等而变化。基于环境保护,且由于有机溶剂相关的健康、安全和/或环境问题,优选地,使用水性合成树脂分散体以及无溶剂或高固体树脂组合物作为涂料组合物的粘结聚合物。

[0055] 一般来说,水性涂料组合物包括4种基本成分:粘结聚合物、水性载体、颜料和添加剂。粘结聚合物是非挥发性树脂质材料,分散于水性载体中形成胶乳。当水性载体挥发后,粘结剂就形成将颜料颗粒和水性涂料组合物中的其他非挥发性成分粘合在一起的膜。可以根据美国专利号6646058中所公开的方法和成分,采用或不采用改进形式,来配制水性漆料组合物,该专利在此以引用方式全文并入。本文所公开的APs可用作单独使用或与二氧化钛组合使用的填充颜料来配制水性涂料组合物。用于制作乳胶漆料的其他成分公开于美国专利6881782和4782109中,这些专利以引用的方式全文并入本文。

[0056] 参考以下实施例,可以更好地理解将APs用于涂层组合物中的填充成分的功能,以及包含APs的涂层组合物;所述实施例是出于参考的目的,并非限制可配制为包含所述APs的不同涂层组合物配方。

[0057] 实施例:含AP填充颜料的涂层组合物

[0058] 根据上述公开方法的任一种所制得的AP颗粒,被制作为上述尺寸,并用作用于制备涂层组合物(例如,作为涂料)的颜料。可将所述颗粒提供为粉末形式用于制剂,或根据特定配制技术,将其提供为液体形式(例如浆料形式)。涂层组合物的基本配方如上表所述,其中AP用于取代高达约40wt%的二氧化钛。但是,在示例实施例中,涂层组合物的颜料成分的总重量中,可包括高达约70wt%AP,约5-60wt%AP以及约30-50wt%AP,例如,取代二氧化钛。

[0059] 如上所述,本发明的实施例提供了制备AP的新方法、由此制得的新型AP以及含有该AP的新型涂层和复合材料结构。虽然仅在有限数量的实施例中描述了每个所述AP制备新方法、由此制得的AP及含有该AP的组合物,但是,本发明中一个实施例的具体特征不应当被归属于其他实施例。没有一个单一实施例能够代表本发明的所有方面。例如,在一些实施例中,所述方法可以包括在此未提及的多种化合物和/或步骤。因此,可以理解,可以存在所述实施例的变形和改进形式。

[0060] 例如,用于制备APs的方法可以制得仅AAP,仅结晶AP,或AAP和结晶AP的组合物/混合物。所制得和/或最终使用的AP特定形式,可以反映出所得AP的最终应用用途及其适于该应用的特性和/或效能性质。热力学优选的AP形式为结晶型(正交晶)。反应通过一系列主要是非结晶形式(若此时分离的话)的中间结构和组合物(在环境条件下稳定)进行。仅当动力条件适合某些稳定形式(温度、时间、浓度及其组合)时,才从中间体得到结晶碎片。

[0061] 此外,虽然实施例中公开了关于氢氧化铝浆料形成的具体实施例,但应当理解,所述浆料可以通过混合氢氧化铝粉末和水(可以加热至某温度)来形成。若使用加热/热水来制备浆料,则浆料温度可以保持在该加热/热的温度上直至使用,例如知道与磷酸混合。可选地,若使用室温的水来制备浆料,则可以加热该浆料,例如加热至期望的反应温度,然后再与磷酸混合。可选地,可以用室温氢氧化铝浆料与磷酸在室温下混合,然后按照需要提高混合浆料和磷酸的温度。

[0062] 此述的制备AP的方法包括若干动作或步骤,所述动作或步骤可以按照任何顺序或序列实施,除非另有说明。最后,不管描述数字的词语是“约”还是“近似”,在此公开的任何数字都应当被看做是近似值。附属的权利要求书意在涵盖本发明范围内的所有改进形式和变形形式。