



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104497687 B

(45)授权公告日 2017.12.19

(21)申请号 201410725787.8

(22)申请日 2007.02.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104497687 A

(43)申请公布日 2015.04.08

(30)优先权数据

11/364,798 2006.02.27 US

(62)分案原申请数据

200710003172.4 2007.02.25

(73)专利权人 鲍吉肥料公司

地址 巴西圣保罗州

专利权人 金边大学

(72)发明人 乔·德·布里托

费尔南多·伽伦贝克

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 王思琪 郑霞

(51)Int.Cl.

C09D 7/12(2006.01)

(56)对比文件

Marisa Masumi Beppu et. al.aluminum phosphate particals containing closed pores: preparation, characterization, and use as a white pigment.《journal of colloid and interface science》.1996,第178卷(第1期),第93-103页.

Marisa Masumi Beppu et. al.aluminum phosphate particals containing closed pores: preparation, characterization, and use as a white pigment.《journal of colloid and interface science》.1996,第178卷(第1期),第93-103页.

审查员 贾燕

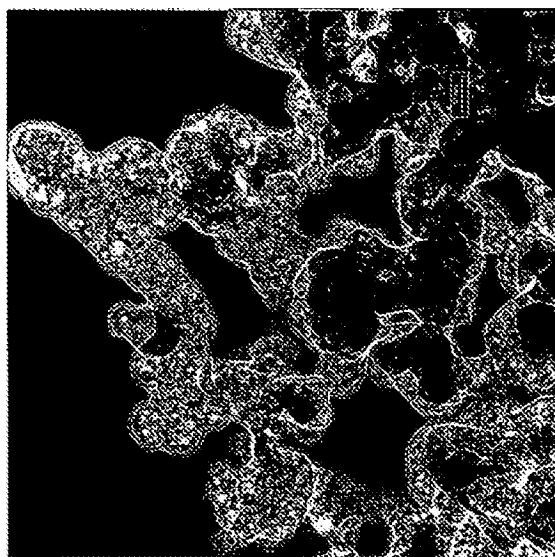
权利要求书2页 说明书19页 附图7页

(54)发明名称

磷酸铝,多磷酸铝和偏磷酸铝颗粒和它们在漆中用作颜料的用途及其制备方法

(57)摘要

一种磷酸铝组合物,其包括磷酸铝、多磷酸铝、偏磷酸铝或其混合物。该组合物的特征可以是:当为粉末形式时,组合物具有颗粒,其中至少一些颗粒所具有的空隙数平均值为1个或多个空隙/颗粒。另外,该组合物的特征还在于:在差示扫描量热法测试中出现处于约90摄氏度至约250摄氏度之间的两个吸热峰。该组合物的特征还在于:当为粉末形式时,在水中的分散性为至少0.025克/1.0克水。该组合物可通过包括以下步骤的方法制备:使磷酸和硫酸铝以及碱性溶液相接触以产生基于磷酸铝的产品,以及任选地在一升高的温度下煅烧基于磷酸铝、多磷酸铝或偏磷酸铝的产品。该组合物可在漆中用作二氧化钛的替代物。



1. 一种制备包含粘合聚合物和乳浊颜料的涂料组合物的方法,该方法包括如下步骤:

通过同时合并磷酸、硫酸铝和氢氧化钠,并允许该合并的材料相互反应30分钟以形成沉淀物,从而形成乳浊颜料,其中磷:铝摩尔比在1.1至1.5范围内,氢氧化钠的量足以使合并材料的pH被控制在1.4-4.5的范围,且反应温度被控制在35℃至40℃之间;

在室温至130℃的温度下干燥该沉淀物以形成无定形正磷酸铝颗粒,其具有1个或多个封闭空隙/颗粒,其中该颗粒不含开放微孔;以及

将无定形正磷酸铝与粘合聚合物合并以形成该涂料组合物。

2. 权利要求1所述的方法,其中在该形成步骤中,在形成沉淀物后通过添加额外的氢氧化钠将pH控制在3-5。

3. 形成水基乳胶涂料组合物的方法,其包括如下步骤:

形成正磷酸铝的步骤,通过将磷酸、硫酸铝和氢氧化钠合并在一起30分钟以形成沉淀物,其中磷:铝摩尔比在1.1至1.5范围内,氢氧化钠的量足以使合并材料的pH被控制在1.4-4.5的范围,且反应温度被控制在35℃至40℃之间,和

在室温至130℃的温度下干燥该沉淀物以形成无定形磷酸铝颗粒粉末,其具有1个或多个封闭空隙/颗粒,其中该粉末的微孔体积远小于0.1cc/g,其中该粉末的差示扫描量热法测试中出现处于90摄氏度至250摄氏度之间的两个吸热峰,其中该粉末在水中的分散性为至少0.025克/1.0克水,且其中粉末的平均颗粒半径介于5至80纳米;以及

将该无定形磷酸铝与用于形成水基乳胶涂料组合物的粘合聚合物相合并。

4. 根据权利要求3所述的方法制备的涂料组合物,其中该磷酸、硫酸铝和氢氧化钠被同时合并。

5. 一种制备乳浊涂料组合物的方法,其包括如下步骤:

将磷酸与硫酸铝和氢氧化钠合并,并使合并的材料一起反应30分钟,以形成无定形磷酸铝,其中磷:铝摩尔比在1.1至1.5范围内,氢氧化钠的量足以使合并材料的pH被控制在1.4-4.5的范围,且反应温度被控制在35℃至40℃之间;

在室温至130℃的温度下干燥该无定形磷酸铝,其中干燥的无定形磷酸铝在呈粉末形式时具有1个或多个封闭空隙/颗粒,且无定形磷酸铝颗粒不含开放微孔;以及

向该无定形磷酸铝添加粘合聚合物。

6. 权利要求5所述的方法,其中该涂料组合物包含乳胶材料,且该无定形磷酸铝是该涂料组合物的乳浊颜料。

7. 权利要求1所述的方法,其中在该合并步骤之前用过氧化氢在升高的温度下处理磷酸。

8. 权利要求3所述的方法,其中在该合并步骤之前,用过氧化氢在升高的温度下处理磷酸。

9. 权利要求3所述的方法,在该形成步骤中,该合并材料的pH通过添加额外的氢氧化钠被控制在3-5。

10. 权利要求5所述的方法,其中在该合并步骤之前,用过氧化氢在升高的温度下处理磷酸。

11. 权利要求5所述的方法,其中在该合并步骤中,该磷酸、硫酸铝和氢氧化钠被同时合并。

12. 权利要求5所述的方法, 其中在该合并步骤中, 在形成无定形磷酸铝后添加额外的氢氧化钠以将pH控制在3-5之间。

磷酸铝,多磷酸铝和偏磷酸铝颗粒和它们在漆中用作颜料的用途及其制备方法

[0001] 本申请是申请日为2007年02月25日、申请号为200710003172.4、名称为“磷酸铝,多磷酸铝和偏磷酸铝颗粒和它们在漆中用作颜料的用途及其制备方法”的发明申请的分案。

[0002] 现有相关申请

[0003] 本申请是2005年8月30日于美国提交的第11/215,312号申请的部分继续申请,第11/215,312号美国申请要求2004年8月30日于巴西提交的第PI0403713-8号申请的优先权。在此将第11/215,312号美国申请和第PI0403713-8号巴西申请的公开内容全部并入本文作为参考。

[0004] 联邦政府资助研究的声明

[0005] 不适用。

[0006] 缩微胶片附录参考

[0007] 不适用。

技术领域

[0008] 本发明涉及制备磷酸铝、偏磷酸铝、正磷酸铝和多磷酸铝的颗粒的方法。本发明进一步涉及将这样的颗粒用作漆中以及其他应用中的颜料。

背景技术

[0009] 二氧化钛之所以成为最普通的白色颜料,是因为它对可见光具有很强的反向散射能力,而反向散射能力又取决于它的折射率。人们已在寻找二氧化钛的替代品,但由于结构上的原因,这种氧化物的锐钛矿和金红石形式的折射率都远远高于任何其他白色粉末的折射率。

[0010] 二氧化钛颜料并不能溶解于涂料载色剂中,而是分散在涂料载色剂中。这类二氧化钛颜料的性能性质(包括其物理和化学特性)是由颜料的粒度以及其表面的化学组成决定的。市面上可购买到的二氧化钛有两种晶体结构:锐钛矿和金红石。优选金红石二氧化钛颜料是因为它们与锐钛矿颜料相比能够更有效地对光进行散射,而且更加稳定和持久。二氧化钛由于折射率大,使其对光的散射非常高效。二氧化钛的装饰和功能属性因其散射能力而成为非常理想的颜料。然而,人们都知道二氧化钛对于制造商却是一种昂贵的颜料。因此,需要一种支付得起的二氧化钛替代品作为颜料。

[0011] 如前所述,二氧化钛的一个期望特征在于其对可见光具有巨大的散播(或散射)能力。二氧化钛之所以具有这种性质是因为其折射率高,而且在光谱的可见光部分中不存在电子跃迁。在其作为颜料的应用中,已进行了部分地或全部地替代二氧化钛的很多尝试。然而,其他白色固体物质很难达到二氧化钛的两种形式(即锐钛矿和金红石)的折射率(*Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 57th ed., 1983)。因此,人们在寻找新的白色颜料时开始寻找利用其他光散播机制的系统。多相介质(其折射率表现出很大的变

化)可用作光散播器。

[0012] 对于使获得的膜在颗粒内部或者颗粒与树脂之间含有“微孔”的颜料或漆,它们的制造方法的当前可选方案还十分有限。文献中也描述了制备空心颗粒的某些技术,然而,多数技术专注于利用乳液中的聚合作用制造空心的球状聚合颗粒。一个实例就是N.Kawahashi和E.Matijevic (Preparation of Hollow Spherical Particle of Itrium Compounds, J Colloid and Interface Science 143 (1), 103, 1991) 对具有碱性碳酸itrium的聚苯乙烯乳液的涂敷以及后续在高气温中的煅烧,从而制备itrium化合物空心颗粒的研究。

[0013] Galembeck等人在巴西专利BR 9104581中描述了利用偏磷酸钠和硫酸铝之间的化学反应并继而进行热处理来制备偏磷酸铝的空心颗粒。该研究涉及从磷酸钠和硝酸铝合成的磷酸铝的空心颗粒的形成。如前所述,能用磷酸铝和偏磷酸铝这两种颜料来代替基于PVA乳液或丙烯酸系乳液的漆中的大部分TiO₂。

[0014] Galembeck等人的巴西专利BR 9500522-6描述了一种由偏磷酸铝钙这种复盐制造白色颜料的方法,偏磷酸铝钙这种复盐可直接由偏磷酸铝和碳酸钙颗粒在聚合胶乳的乳液型水介质中进行的化学反应获得。该专利将先前的结果扩展到了钙盐,而钙盐从保护环境的角度考虑是有利的,因为它们完全无毒。

[0015] 若干出版物中讨论了主要用作催化剂载体(包括晶体和无定形形式)的磷酸铝材料的合成。这些方法中有许多产出了高度的多孔结晶形式而几乎没有热稳定的无定形组分。这类材料的实例被描述于具有如下专利号的美国专利中:3,943,231;4,289,863;5,030,431;5,292,701;5,496,529;5,552,361;5,698,758;5,707,442;6,022,513;以及6,461,415。然而,存在对磷酸铝的空心颗粒,特别是制造起来相对容易的粉末的需要。

发明内容

[0016] 本发明的对象是一种磷酸铝组合物,其包括磷酸铝、多磷酸铝、偏磷酸铝或其混合物。该组合物的特征可以是:当为粉末形式时,组合物具有颗粒,其中一些颗粒所具有的空隙数平均值为至少1个或多个空隙/颗粒。另外,该组合物的特征还在于:在差示扫描量热法测试中出现处于约90摄氏度至约250摄氏度之间的两个吸热峰。该组合物的特征还在于:当为粉末形式时,在水中的分散性为至少0.025克/1.0克水。

附图说明

[0017] 图1a是由透射电子显微镜得到的本发明材料的能量过滤图像。

[0018] 图1b是由透射电子显微镜得到的本发明材料的明场图像。

[0019] 图2a是由透射电子显微镜得到的本发明材料的能量过滤图像。

[0020] 图2b是由透射电子显微镜得到的本发明材料的明场图像。

[0021] 图3a是由透射电子显微镜得到的明场图像,展示了一种没有空隙的基于磷酸铝的产品。

[0022] 图3b是由透射电子显微镜得到的明场图像,展示了一种没有空隙的基于磷酸铝的产品。

[0023] 图4是从差示扫描量热计中获得的本发明材料的温度记录图。

[0024] 图5是从差示扫描量热计中获得的本发明材料的温度记录图。

[0025] 图6是从差示扫描量热计中获得的本发明材料的温度记录图。

[0026] 图7是从差示扫描量热计中获得的本发明材料的温度记录图。

具体实施方式

[0027] 在下面的描述中,本文公开的所有数值皆为近似值,无论它们是否与措词“约”或“大致”连用。这些数值可变化1%、2%、5%,或者有时可变化10-20%。只要公开了具有下限 R^L 和上限 R^U 的一个数值范围,那么落入该范围内的任意数值也被具体公开。特别地,该范围内的以下数值被具体公开: $R = R^L + k \times (R^U - R^L)$,其中变量 k 可从1%变动到100%,且增量为1%,也就是说, k 等于1%、2%、3%、4%、5%,...、50%、51%、52%、...、95%、96%、97%、98%、99%或100%。而且,由两个上面定义的 R 数值限定的任一数值范围也被具体公开。

[0028] 本专利中所描述的发明涉及的磷酸铝组合物包括磷酸铝、多磷酸铝、偏磷酸铝或其混合物。文中所用的术语“磷酸铝”和“磷酸铝组合物”包括磷酸铝以及多磷酸铝、偏磷酸铝和它们的混合物。磷酸铝组合物的特征是,当其为粉末形式时,分散性为至少0.025克/1.0克水。优选地,组合物的特征在于,当其为粉末形式时,分散性为至少0.035克/1.0克水。更优选地,组合物的特征在于,当其为粉末形式时,分散性为至少0.05克/1.0克水。

[0029] 新型磷酸铝空心颗粒一般可由几种不同的特性表征。例如,当磷酸铝制备成粉末形式时,磷酸铝包括颗粒,其中一些颗粒所具有的空隙数平均值为至少1个空隙/颗粒。此外,当磷酸铝、多磷酸铝和/或偏磷酸铝为粉末形式时,通过差示扫描量热法测试的样品表现出两个独特的吸热峰,所述峰通常出现在90°C-250°C之间。优选地,第一个峰大致出现在温度约96°C-116°C之间,而第二个峰则出现在约149°C-189°C之间。更优选地,两个峰均出现在约106°C-约164°C之间。此外,磷酸铝通常表现出如文中所述的优异分散性特性。

[0030] 与大多数无机工业化学品(包括那些通常作为晶体磷酸铝或多磷酸铝销售的产品)相反,本发明的组合物由非晶态固体构成。磷酸铝产品最为常见的CAS号为7784-30-7,但这指的是化学计量的晶体固体。本专利中所述的发明还涉及一种新的磷酸铝、偏磷酸铝和其混合物。

[0031] 无定形(即,非晶态)固体与它们的具有类似组成的晶体对应物有所区别,而这些区别可带来有益性质。例如,这些区别可包括:(i)非晶态固体不会以锐角衍射x射线,但却可产生宽散射光晕;(ii)非晶态固体不具有意义明确的化学计量关系,因而它们能覆盖宽范围的化学组成;(iii)化学组成的可变性包括加入除了铝和磷酸根离子之外的离子成分的可能性;(iv)由于无定形固体在热力学上是亚稳定的,它们呈现出发生自发形态变化、化学变化或结构变化的趋势;以及(v)晶体颗粒表面和体部的化学组成高度均匀,而无定形颗粒的表面和体部的化学组成可能表现出或大或小的区别,这些区别或者是突变的或者是渐进的。此外,虽然晶体固体的颗粒往往会通过公知的奥斯特瓦尔德熟化机制生长,但非晶态颗粒可通过吸水作用和解吸作用而膨胀或溶胀以及收缩(解溶胀(de-swell)),从而形成凝胶状材料或塑性材料,其在受到剪切力,压缩力或毛细力作用时容易变形。

[0032] 如前所述,本文所述发明的一方面是一种生产具有独特性质的非晶态纳米级磷酸铝的合成方法。当这类颗粒的分散系在室温或高达120°C的空气下变干时,形成具有核-壳结构的干燥颗粒。可通过分析电子显微镜观测这样的颗粒。而且,这些颗粒含有许多作为封

闭微孔分散在其内部的空隙。这些颗粒的核心的塑性高于这些颗粒相应壳体的塑性。加热时空隙生长,而壳体的周长基本上不变证明了这一现象。

[0033] 本发明的另一方面包括开发一种新产品和制造方法,以形成用作颜料的磷酸铝、多磷酸铝和偏磷酸铝(和其混合物)的空心颗粒。更具体地,本发明的这一方面涉及一种通过磷酸(特别是工业级磷酸)与硫酸铝在受控pH和温度条件下反应获得的新颜料。反应物可被过滤、分散、干燥、煅烧和微粉化,以使用作漆中的(包括家用丙烯酸系漆中的)颜料。这样的颜料可被用于其他产品 and 应用中,例如漆、塑料、清漆、印刷油墨,等等。

[0034] 如本文所描述的,很多人都在寻找在颗粒形成空隙的方法,但这很难实现,因为多数固体一旦干燥就会形成开放微孔,而这样的开放微孔对漆的不透明度或遮盖力没有作用。在磷酸铝、多磷酸铝或偏磷酸铝中形成的空心颗粒使其具有有益的物理特性和化学特性,这些空心颗粒能在许多不同应用中使用。本文所述发明的一个方面是要产生带有这样的空心颗粒的磷酸铝、多磷酸铝或偏磷酸铝(或其组合),以利用这类有益特性。

[0035] 本文中所述的术语“空隙”一般是术语“空心颗粒”的同义词,文中也称为“封闭空隙”。空隙(或封闭空隙或空心颗粒)是磷酸铝混合物核-壳结构的一部分。图1a和2a中示出了透射电子显微镜观察到的本发明组合物样品的能量过滤(energy-filtered)图像。图1b和2b中示出了在明场透射电子照相显微镜下观察到的本发明组合物样品。样品表明了本发明组合物中含有空隙。与之形成对照的是,图3a和3b是不含空隙的磷酸铝样品的明场透射电子显微照片。图1a,1b,2a和2b中示出的样品的光散射能力优于图3a和3b中所示的样品。

[0036] 可采用透射或扫描电子显微镜(“TEMs”或“SEM”)来观察和/或表征空隙。TEMs或SEM的应用是本领域技术人员所公知的。一般地,光学显微镜受到了光的波长的限制,分辨率范围仅为上百,通常为数百纳米。TEMs和SEMs则无此限制,能达到几个纳米范围内的相当高的分辨率。光学显微镜采用光学透镜,通过使光波转向而聚焦光波,而电子显微镜则是采用电磁透镜使电子束转向而聚焦电子束。电子束在控制放大倍率和可获得的图像的清晰度方面均优于光束。扫描电子显微镜是透射电子显微镜的补充,原因是扫描电子显微镜提供了获得样品表面的三维图像的工具。

[0037] 一般地,通过加热灯丝而在电子显微镜中产生电子束。灯丝可由包括但不限于钨或钨的六硼化物的各种类金属性材料制成。这些金属性灯丝充当阴极,当施加电压时,灯丝的温度上升。相对于灯丝而言为带正电的阳极对电子形成了强大的吸引力。电子从阴极被吸引到阳极,一部分电子从阳极旁经过而形成了用于使样品成像的电子束。

[0038] 然后,采用电磁透镜使电子束聚集并聚焦到样品上。在SEM中,扫描线圈产生的磁场能被改变而以受控制的方式引导电子束来回穿过样品。将在样品上产生图案的相同变化电压施加到阴极射线管上。这在阴极射线管的表面上产生了与样品上的图案相类似的光图案。

[0039] 如前所述,本发明材料所具有的新特性在采用差示扫描量热计进行的测试中有所反映。简单来说,差示扫描量热法(“DSC”)是一种分析技术,其中所测定的与材料中的化学、物理或晶体学变化相关的热流量是温度和时间(并有可能是压力)的函数。差示扫描量热计(“DSCs”)在样品温度以受控制的方式改变时测定流向样品的热流量。有两种基本型的DSCs,即热通量型和功率补偿型。热通量DSCs包括用于测定流向被分析样品的热流量的传感器。该传感器具有一样品位置和一参照物位置。传感器被安装在烤箱中,该烤箱的温度可

根据希望的温度程序动态地改变。当烤箱被加热或冷却时,测定传感器中样品位置和参照物位置的温差。假定该温差与样品热流量成比例。

[0040] 功率补偿DSCs包括安装在温度恒定的罩中的样品支座和参照物支座。每一个支座都具有加热器和温度传感器。采用样品支座温度和参照物支座温度的平均值按照希望的温度程序来控制温度。此外,为了将样品支座和参照物支座之间的温差降为零,在对样品支座的平均功率上加上与支座间的温差成比例的差动功率,而从对参照支座的平均功率中减去该差动功率。假设该差动功率和样品热流量成比例,且该差动功率可通过测定样品支座和参照物支座之间的温差而得到。在商业化功率补偿DSCs中,由于采用比例控制器来控制差动功率,因此样品和参照物之间的温差一般不为零。

[0041] 将被分析的样品装载到盘中并放置到DSC的样品位置处。可将惰性材料装入盘中并放置到DSC的参照物位置处,但参照物盘通常是空的。常规DSCs的温度程序通常包括线性温度斜坡和恒定温度段的组合。实验结果以样品热流量与温度或时间的关系表示。热流量信号是流入或流出样品的热流量的结果,这归因于样品的比热,也是样品中发生转变(transition)的结果。

[0042] 在DSC实验的动态部分时,DSC的样品位置和参照物位置之间产生了温差。在热通量DSCs中,温差是由下列三种差动热流量的组合造成的:样品和参照物热流量之间的差异,样品传感器和参照物传感器热流量之间的差异以及样品盘和参照物盘热流量之间的差异。在功率补偿DSCs中,温差是由以下三种差动热流量的组合以及供给到样品支座上的差动功率造成的:样品和参照物热流量之间的差异,样品支座和参照物支座热流量之间的差异以及样品盘和参照物盘热流量之间的差异。样品和参照物之间的热流量差异由因样品和参照物之间的热容差别造成的热流量或转变(transition)的热流量构成。DSC中样品区和参照物区的热流量差异是由传感器中或支座之间的热阻和热容不平衡以及转变期间DSC的样品区和参照物区之间的加热速率存在差异所造成的。类似地,样品盘和参照物盘之间的热流量差异是由盘之间的质量差异和样品转变期间加热速率存在差异而造成的。

[0043] 在常规的热通量DSCs中,假设传感器不平衡和盘不平衡无关紧要,且加热速率的差异可以忽略。在常规的功率补偿DSCs中,假设支座不平衡和盘不平衡无关紧要,且加热速率的差异可以忽略。当满足这些平衡假设且样品的加热速率和编程设计的加热速率相同时,温差与样品热流量成比例,差动温度对样品热流量进行了精确的测定。当样品和参照物的加热速率相同,传感器完全对称且盘质量相等时,样品热流量仅与所测定的样品和参照物之间的温差成比例。当仪器在恒定的加热速率下操作,样品的温度变化速率和仪器的温度变化速率相同以及样品未发生转变时,对于平衡的传感器和盘,样品热流量和温差的成比例关系仅存在于实验动态部分时。

[0044] 在转变期间,流向样品的热流量从转变前的值增加或减少,这取决于转变是吸热的还是放热的,以及DSC是被加热还是被冷却。改变样品热流量导致样品的加热速率不同于DSC的加热速率,结果是样品盘和传感器加热速率与编程设定的加热速率有所不同。

[0045] 在DSC上测试磷酸铝、多磷酸铝和/或偏磷酸铝产品的各种样品。采用装配有RCS冷却附件和自动采样器的TA Instruments Q型600系列DSC测定文中获得的DSC结果。采用的氮气吹扫气的流速为50ml/min。将磷酸铝饼或浆体样品在110℃下干燥至恒重。或者,按照ASTM D-280列出的标准来获得类似结果。在开放的铝盘(型号 DSC Q10)中称量得到的干燥

粉末(约4mg)。然后将盘装配到DSC仪中,并以10℃/min的加热速率从室温加热至420℃。检查DSC曲线,并记录相对于在室温到420℃下绘制的S形基线的热量流率最大值(W/g)的温度。所测定的被样品吸收的热量是所采用的温度范围内曲线下方的面积。

[0046] 为了简化对DSC的计算,采用S形基线。尽管在固体相和液体相的热容变化不剧烈时采用直线就足够了,但更典型的是采用S形基线来限定DSC曲线下方的面积的下限。由于代表热容的基线斜率随着相转变而改变,采用线性基线可能会导致严重的错误,因此采用S形基线是必要的。S形基线是一条S形的曲线,其在峰前或峰后的水平高度和/或斜率发生变化。这用于对相转变期间基线中可能发生的任何变化进行补偿。对基线上对时间作出响应的部分进行调整。开始时S形基线被设定为从峰的起点到峰的终点的直线。然后将峰界限之间的每个数据点重新设定为峰的起点或峰的终点处伸出的水平或相切基线之间的加权平均值。

[0047] 表1给出了对磷酸铝样品进行的各种测试的结果,包括从在DSC上测试的样品获得的数据。表1的第一列表示样品号。表1的第二列反映了得到的混合物中磷与铝的摩尔比。表1的第三列反映了混合物中磷与钠的摩尔比。表1的第四列反映了混合物中铝与钠的摩尔比。磷、铝和钠之间的比例由电感耦合等离子体光学发射光谱仪(“ICP-OES”)测定,该ICP-OES是Perkin Elmer生产的,型号为Optima3000DV。将大约100mg的本发明浆体溶解在1.5g HCl (3M)中,并加入100g水。过滤最终的溶液,然后进行ICP测定。ICP是由射频(RF)场和电离的氩气的交互作用保持的氩等离子体。在ICP-OES中,等离子体用作能量源,使某些区域中的温度为5500°K-8000°K,甚至高达10000°K,这足以电离和激发多数被分析物的原子。一旦电子衰变到其基态,就发射光并进行检测。由于被激发的离子仅发射某些波长的光,产生了依赖于元素的光谱线。然后可将这些线用于定性确定样品中的组分。可采用光谱强度和浓度的标定曲线来定量地测定样品中被分析物的浓度。

[0048] 表1的第五列和第六列反映了如文中所述的在DSC上进行的测试中峰出现的温度。第七列反映了由DSC热流量测定获得的曲线的积分。其余的三列反映了采用磷酸铝替代50%二氧化钛而制得的漆与标准漆之间的不透明度、白度和黄度指数比。

[0049] 不透明度指数是根据ASTM标准D 2805-96a测定的,而白度和黄度指数则是根据ASTM标准E 313-00测定的。采用BYK-Gardner比色计型号color-guide sphere d/8°spin进行光学测量(不透明度,白度和黄度)。采用文中所述的本发明组合物和TiO₂配制的漆根据ASTM D2805制得带有drawdowns的Leneta测试卡。Color-guide是一种便携式分光光度计,可用于在现场工艺控制的输入和输出质量控制中确保质量的一致性。可用电池对其进行操作以满足野外测定的需要。测定原则基于在400-700nm的可见光谱范围内测定光谱反射率。设置两种测定几何模型:45/0和d/8(有镜面光泽或无镜面光泽)。采用45/0时,在45°的角度处产生圆形图样的光,但在0°处进行观测。采用d/8时,光以漫射的方式落到样品上,而观测角度则为偏离垂直方向8°。仪器color guide gloss 同时测量(d/8)和60°。采用具有高寿命期望值的发光二极管(LEDs)照射样品。LEDs并不加热样品,因此照射不会带来热致变色效应的风险。

[0050] 表1.对磷酸铝样品进行的各种测试的结果

[0051]

样品	P/Al	P/Na	Al/Na	T1 峰	T2 峰	积分热流量	不透明度 指数比	白度比	黄度比
1	1.30	2.15	1.65	114.0	183.0	279.30	1.01	1.03	0.91
2	1.29	1.84	1.42	114.0	185.0	280.85	0.99	1.04	0.92
3	1.31	2.19	1.67	114.0	179.1	422.25			
4	1.30	1.96	1.51	103.0	174.0	435.40	1.01	1.05	0.89
5	1.32	1.93	1.46	101.0	172.0	498.40	0.97	1.06	0.85
6							0.97	1.05	0.86
7	1.31	2.30	1.76	111.0	175.0	483.50	0.97	1.07	0.74
8	1.23	2.67	2.17	113.0	172.0	492.80	1.02	1.08	0.73
9	1.23	2.61	2.13	110.0	177.0	474.25	1.00	1.06	0.78
10	1.22	2.52	2.07	110.0	178.0	485.25	0.96	1.07	0.76
11	1.26	2.16	1.71	99.0	165.0	601.10	0.96	1.06	0.78
12	1.26	2.13	1.70	108.6	168.8	515.10			
13	1.31	3.41	2.60	123.0	157.0	571.35	0.99	1.04	0.83
14	1.25	4.53	3.62		148.0	557.05	0.92	1.07	0.79
15	1.42	1.64	1.15	105.0	165.0	454.95	0.93	1.05	0.81
16	1.43	1.65	1.15	111.0	151.0	547.20	0.91	1.04	0.83
17	1.36	2.00	1.47	97.0	155.0	567.60	0.94	1.05	0.82
18	1.20	1.17	0.98	96.8	163.5	483.40	0.98	1.06	0.81
19	1.25	1.09	0.87	96.8	155.8	443.05	0.97	1.06	0.80
20	1.26	1.00	0.80	102.6	160.9	449.50	0.93	1.03	0.85
21	1.24	0.93	0.75	103.7	162.3	390.70	0.96	1.04	0.82

[0052]

22	1.49	1.50	1.01	94.9	144.4	462.80	0.96	1.05	0.78
23	1.46	1.76	1.21	102.5	147.0	516.65	0.98	1.06	0.77
24	1.30	2.55	1.96	92.8	137.4	681.05	0.98	1.07	0.77
25	1.39			102.1	144.5	535.65	0.97	1.05	0.80
26	1.39			99.6	153.1	482.61	0.98	1.04	0.85

[0053] 样品1到12大致根据文中所述的实施例1中的步骤制备。样品1-4来自从过滤器中收集的磷酸铝“滤饼”。样品3是第一和第二样品滤饼的混合物。样品5-12来自磷酸铝混合物的浆体。样品13-26是根据文中所述的实施例1制备的浆体,但采用的按比例减少的磷酸的用量是实施例1中采用的磷酸用量的1/20。所采用的工艺参数为:进料中的P/Al重量比;添加期间的pH值;所采用的碱(氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵);在制备结束时用于调节pH值的碱的加入量。样品25没有Al/Na或P/Na比,因为组合物中采用钾作为阳离子。本领域的技术人员将会理解某些阳离子可在组合物中互换地使用,这取决于可利用的环境和材料。类似地,样品26利用氢氧化铵为碱原料,因而也不存在Al/Na或P/Na比。

[0054] DSC测试的样品结果如图4-7所示。从图4-7中可以看到,整个曲线表明了样品是吸热的(如热流量向样品)。此外,在约106摄氏度和约164摄氏度处可观察到两个反峰。当然,这两个峰的出现温度可向上或向下移动,这取决于粉末的组成和结构。计算得到的吸热积分或脱水焓值约为490焦耳/克。这一脱水焓值也可发生变化,这取决于多个因素。本文中所涉及的峰有时可能会交叠,因而只有一个峰的顶点在视觉上是显著的,它被称为是DSC结果中的“突出”峰。在某些实施方式中,较高温度处的峰(“第二个峰”)比较低温度处的峰(“第一个峰”)更强。在其他实施方式中,第一个峰可能并不是一个界限分明的峰,而是叠加在可能是又宽界限又分明的第二个峰上。在这些情况下,第二个峰的曲线上有一个小的肩部或

有一变化,这表明了第一个峰的存在。而且,DSC结果可能会包括处于此处所述的温度范围之外的其他峰。然而,优选在约300-400摄氏度的区间上没有峰。更优选地,在约310摄氏度-380摄氏度之间没有峰。更优选地,在约320摄氏度-360摄氏度之间没有峰。更进一步优选地,在约335摄氏度-345摄氏度之间没有峰。

[0055] 图4示出了DSC温度记录图上的两个独特的峰,一个峰位于约101摄氏度处,另一个峰位于约172摄氏度处。其结果由图4示出的样品组合物大致根据如文中所述的实施例1的步骤制得。图5示出的两个峰相互交叠,因而第二个峰比第一个峰更明显。其结果由图5示出的样品组合物大致根据如文中所述的实施例1的步骤制得,但按比例减少的磷酸的用量仅为实施例1中的1/20。图6也示出了轻度相互交叠的两个峰。图6中的样品利用钾作为碱原料。图7也示出了两个轻度交叠的峰。与图7对应的样品采用氢氧化铵为原料制得。

[0056] 除了DSC特性之外,磷酸铝组合物还可在水中分散,这是由它的水分散性表征的。也对磷酸铝组合物的不同样品进行分散性测试。在水中的“分散性”是指分散或溶解在水中的磷酸铝的量。应包括磷酸铝溶解形成真溶液或磷酸铝分散在水介质中获得稳定产品的情况。通常,当磷酸铝组合物和水混合时,可能具有可溶解部分和可分散部分。而且,也可以通过向水中加入添加剂或改变溶液的pH值而增大或减小分散性。因此,权利要求书中所述的分散性是指在不添加任何其他添加剂或试剂的情况下分散在水中的磷酸铝组合物的量。

[0057] 为确定本发明组合物的分散特性而进行的测试如下:首先,将被测数量的磷酸铝、多磷酸铝或偏磷酸铝(或其混合物),通常为1克加入到被测数量的分散剂中。磷酸铝为“饼”状。采用水(任选地含有一些添加剂)作为分散剂。在涡流搅拌器中对混合物进行为期2分钟的剧烈搅拌。采用400目的不锈钢过滤器在重力作用下过滤悬浮液。用2毫升去离子水洗涤残留物。然后在110℃的烤箱中干燥过滤器和湿滤饼,干燥时间为20分钟。然后对混合物进行称重。分散性测试样品的结果列于表2中。

[0058] 表2. 磷酸铝颗粒的分散性数据

[0059]

样品	滤饼 (g)	不挥发物(%)	分散剂	分散剂(g)	收集的干残留物/mg (在110℃下干燥20 min)	%残留物 (以干重为基础)	平均比例(%)	%可分散性
A	1.0400	23.12	H ₂ O	3.12	20.5	8.53	6.4	93.6
A	1.0303			3.03	10.2	4.28		
A	1.0000		NaOH 2%w	3.00	29.7	12.85	10.2	89.8
A	1.0113			3.03	17.6	7.53		
A	1.0100		Na ₄ P ₂ O ₇ 2%w	3.01	12.2	5.22	4.4	95.6
A	1.0060			3.01	8.4	3.61		
A	1.0500		Na ₄ P ₂ O ₇ 5%w	3.02	11.6	4.78	4.8	95.2
B	1.0200	23.65	H ₂ O	3.01	20.2	8.37	5.1	94.9
B	1.0325			3.01	4.7	1.92		
B	1.0000		NaOH 2%w	3.02	32.4	13.70	12.8	87.2
B	1.0358			3.06	29.2	11.92		

[0060]

B	1.0100		Na ₄ P ₂ O ₇ 2%w	3.00	13.7	5.74	3.7	96.3
B	1.0349			3.10	4.3	1.76		
C	1.0605	22.40	H ₂ O	1.06	16.0	6.73	6.9	93.1
C	1.0232			1.02	16.1	7.01		
C	1.0324		NaOH 2%w	3.06	65.5	28.32	34.3	65.7
C	1.0106			3.00	91.1	40.24		
C	1.0771		Na ₄ P ₂ O ₇ 2%w	1.08	16.0	6.61	6.7	93.3
C	1.0350			1.04	15.8	6.80		
D	1.0190	27.12	H ₂ O	3.02	11.8	4.27	5.0	95.0
D	1.0390			3.01	16.4	5.82		
D	1.0186		NaOH 2%w	3.04	15.9	5.76	4.8	95.2
D	1.0113			3.02	10.4	3.79		
D	1.0600		Na ₄ P ₂ O ₇ 2%w	3.00	17.0	5.91	4.9	95.1
D	1.0097			3.03	10.9	3.98		
E	1.0000	26.98	H ₂ O	3.02	36.1	13.38	18.8	81.2
E	1.0230			3.02	66.8	24.20		
E	1.0100		NaOH 2%w	3.01	41.3	15.16	17.3	82.7
E	1.0028			3.03	52.4	19.37		
E	1.0000		Na ₄ P ₂ O ₇ 2%w	3.00	23.6	8.75	14.8	85.2
E	1.0198			3.02	57.5	20.90		
F	1.0200	31.34	H ₂ O	3.06	47.6	14.89	15.7	84.3
F	1.0334			3.02	53.5	16.52		
F	1.0000		NaOH 2%w	3.00	48.4	15.44	18.6	81.4
F	1.0131			3.03	69.0	21.73		
F	1.0300		Na ₄ P ₂ O ₇ 2%w	3.10	22.1	6.85	5.4	94.6
F	1.0018			3.02	12.6	4.01		

[0061] 如表2所示,在对磷酸铝混合物进行前述的分散性测试时,其所显示出的分散性高达96.3%(该分散性很高),低至65.7%(该分散性低一些)。如本领域技术人员将会理解的一样,可根据磷酸铝的最终用途对任何给定的组合物的分散性进行调节。例如,具有较高分散性的磷酸铝可理想地用于漆的制备中。根据用于制漆的方法,可能希望具有较高的分散性或具有较低的分散性。分散剂的类型也会对分散性有一定影响。如表2所示,当采用H₂O作为分散剂时,分散性最低的样品的分散性约为81.2%,而分散性最高的样品的分散性则为95.0%。

[0062] 在表2中,样品A对应于表1中的样品12。样品C对应于表1中的样品13。样品D对应于表1中的样品18。样品E对应于表1中的样品21,而样品F则对应于表1中的样品25。

[0063] 已证实了本文所述的磷酸铝颗粒具有意想不到的独特性质。例如,即使是在室温或高达130摄氏度的温度下对所述颗粒进行干燥,所述磷酸铝颗粒中也存在空隙。优选地,所述颗粒是在40摄氏度至130摄氏度之间被干燥。更优选地,所述颗粒是在60摄氏度至130

摄氏度之间被干燥。甚至更优选地,所述颗粒是在80摄氏度至120摄氏度之间被干燥。此外,所述磷酸铝颗粒具有核-壳结构。换言之,这些颗粒具有在化学上不同于其核心的壳体。若干不同的观测证明了这一性质。首先,利用透射电子显微镜测量的颗粒在等离子体振子域(10-40eV)中的能量过滤非弹性电子图像显示,在大多数颗粒的周围存在亮线。在等离子体振子显微照片看到的这一对比差异取决于局部化学组成,因此在这点上,通过仔细检查图1中的显微照片可观察到核-壳颗粒结构。

[0064] 其次,在相当低的温度下进行干燥的颗粒中存在空隙(如图1所示)是由于颗粒因溶解胀作用而减重,但其表皮并不收缩这一事实造成的。如果颗粒核心的塑性高于壳体的塑性,那么就有可能形成这样的空隙(或空心颗粒)。通过将电子束集中在颗粒上来加热颗粒,观察形成空心颗粒的其它迹象。然后在颗粒中会形成大空隙,而颗粒的周长仅有少许变化。表明存在封闭空隙(或空心颗粒)的更进一步迹象是由本文所述方法制备的磷酸铝的骨架密度,在110℃下干燥至保持恒重后且含水量为约15-20%的情况下测量时,骨架密度的范围为1.73-2.40g/cm³,相比较而言,磷酸铝致密颗粒记录的骨架密度值则为2.5-2.8g/cm³。优选地,所述骨架度小于2.40g/cm³。更优选地,所述骨架密度小于2.30g/cm³。更优选地,所述骨架密度小于2.10g/cm³。更加优选地,所述骨架密度小于1.99g/cm³。

[0065] 根据本文所述方法制备的磷酸铝颗粒在存在晶状粉碎固体粒子的情况下可被分散在乳液中。如果利用这种分散系浇出一个膜,则会制成高度不透明的膜。即使是在薄的单层颗粒的情况下也会形成高度不透明的膜。证明膜不透明度的实验证据是通过将无定形磷酸铝、多磷酸铝或偏磷酸铝(或其混合物)用作二氧化钛(即,TiO₂)的替代品获得的。二氧化钛是涉足于乳胶漆配方的几乎所有制造商都使用的当前的标准白色颜料。利用惯用加载量的二氧化钛制备出一种标准的丙烯酸系和苯乙烯乳胶漆,将其与一种其中用无定形磷酸铝替代50%二氧化钛加载量的漆进行比较。在两个不同的漆测试实验室中进行这一比较。对利用这两种漆涂绘成的膜进行光学测量,证实了磷酸铝可代替二氧化钛来形成膜,同时保持膜的光学性质。

[0066] 本文所讨论的新型磷酸铝的结果和显著效果部分地与其具有相对较小的粒度有关。这样的较小粒度允许颗粒广泛地分布在膜中,并与树脂和无机漆填料紧密关联,由此在漆变干时形成簇团,这些簇团是形成大面积空隙的部位。该磷酸铝表明了形成封闭空隙(或空心颗粒)的趋势的程度以前未在磷酸铝、多磷酸铝或任何其他颗粒中观察到。在某些实施方式中,磷酸铝或多磷酸铝的颗粒基本上没有开放微孔,而是含有大量封闭微孔。因此,在这样的实施例中,微孔的体积明显小于0.1cc/g。

[0067] 在本发明的某些实施例中利用磷酸铝的水基漆膜的不透明化与独特的特征有关。湿涂膜是聚合物、磷酸铝、二氧化钛和填料颗粒的粘性分散系。当这一分散系被浇成膜并干燥时,其表现出的性能不同于标准漆(在临界颜料体积浓度CPVC之下)。在一种标准漆中,玻璃化温度(Tg)低的树脂在室温下呈塑性并发生聚结,以致树脂膜填充有微孔和空隙。然而,用磷酸铝配制的漆能够表现出不同的性能。如本文所描述的,封闭微孔形成且对膜遮盖力是有利的。

[0068] 颜料中的磷酸铝或多磷酸铝能够被制备成并以下列形式中的至少一种使用:作为含有18%或更多固体的浆体(高固体含量的分散系,其在重力或低压泵的作用下流动);作为具有15-20%湿度的干燥和微粉化的磷酸铝;以及作为煅烧和微粉化的多磷酸铝的形式。

用作白色颜料的磷酸铝、多磷酸铝或偏磷酸铝(或其混合物)能够代替水介质内分散系中的二氧化钛,例如替代聚合胶乳乳液中的二氧化钛。该磷酸铝中磷:铝摩尔比优选在0.6至2.5之间。更优选地,该磷酸铝中磷:铝摩尔比在范围0.8至2.3之间。更加优选地,该磷酸铝的磷:铝摩尔比在范围1.1至1.5之间。

[0069] 如所讨论的,本发明的一个方面是一种制造磷酸铝、多磷酸铝或偏磷酸铝(或其组合)的空心颗粒的新方法,其中所述空心颗粒可用于不同应用中,包括基于水性聚合乳液的漆配方中的白色颜料。现以下面的一般性步骤来描述该方法。本领域技术人员应认识到,某些步骤可以被更改或完全省略。所述步骤包括:制备该方法中使用的主要试剂,例如稀释的磷酸溶液、稀释的硫酸铝溶液以及稀释的氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾或氢氧化铵溶液;同时且受控地将这些试剂加入反应器中,该反应器装备有搅拌系统,以使该混合物在工艺过程中保持均匀性;在将试剂加入反应器的过程中,控制该混合物的温度和pH值(酸度)并且主要是控制反应时间;在适当的设备中过滤固体为约8.0%的悬浮液,并分离液相和固相;利用弱碱性水溶液洗掉滤饼中存在的杂质;在适当的分散剂中分散洗过的滤饼(其含有约20-30%的固体);在涡流干燥器对已分散的浆体进行干燥;微粉化已干燥的产品,使其平均测定粒度为5.0至10微米;以及通过在煅烧炉中对磷酸铝进行热处理,来聚合已干燥的产品。

[0070] 有若干种制备这一方法中的主要试剂的方法。如前面提到的,用于制造磷酸铝和多磷酸铝的一个磷源是肥料级磷酸(来自任何来源),因为它是澄清的和脱色的。例如,可用处理水对含有约54% P_2O_5 的商业化磷酸进行化学处理和/或稀释,从而获得浓度为20%的 P_2O_5 。此外,作为这种方法的一种替代方案(不用肥料级磷酸或提纯的磷酸),可使用正磷酸盐、多磷酸盐或偏磷酸盐形式的磷盐。

[0071] 用于该方法的另一试剂是商业化硫酸铝。该硫酸铝可从矾土(氧化铝的水合物)与浓硫酸(98% H_2SO_4)的反应中获得,然后澄清并在 Al_2O_3 浓度为28%的条件下储存。为使反应具有有利的动力学,采用处理水将硫酸铝稀释至 Al_2O_3 浓度为5.0%。作为这种方法的一种替代方案,铝源可以是任何其他铝盐,以及氢氧化铝或金属形式的铝。

[0072] 可采用能在市面上买到的不同浓度的氢氧化钠溶液进行中和反应。可购买浓度为50%的NaOH并将其稀释。例如,在该反应的第一阶段中,在初始试剂正被混合时,可采用的氢氧化钠中NaOH的浓度为20%。在该反应的第二阶段,由于需要精密地调整产品酸度,可使用NaOH浓度为5.0%的氢氧化钠溶液。作为一种替代性中和剂,可使用氢氧化铵或碳酸钠(苏打灰)。

[0073] 在本发明的一种实施方式中,化学反应导致正磷酸羟基铝的形成,该正磷酸羟基铝可为纯净物也可为混合物(如 $Al(OH)_2(H_2PO_4)$ 或 $Al(OH)(HPO_4)$)。如前所述,通过混合如下三种试剂来进行该反应,即:磷酸溶液、硫酸铝溶液和氢氧化钠溶液。这些试剂在30分钟的时间段内被按量投放到一个反应器(通常包含搅拌系统)中。在将这些试剂加入反应器中时,该混合物的pH被控制在1.4-4.5的范围内,而且反应温度被控制在35℃至40℃之间。该反应在试剂混合15分钟后完成。在这段时间中,通过添加更多的稀释氢氧化钠,该混合物的pH可被调整为3.0-5.0。在这一实施方式中,温度优选低于约40℃。在反应结束时,形成的悬浮液所包含的磷:铝元素之间的摩尔比应在1.1-1.5的范围内。

[0074] 在形成正磷酸铝之后,将含有约6.0%至10.0%固体、最大近似温度为45℃、密度

在1.15至1.25g/cm³范围内的悬浮液泵送到一个常规压滤器中。在该压滤器中,液相(有时亦称为“液体”)与固相(有时亦称为“滤饼”)分离。含有约18%至45%固体且仍可能被硫酸钠溶液污染的湿滤饼保持在过滤器中,以便进行洗涤循环。从过滤器中提取出过滤后的浓缩物(其基本上是硫酸钠的一种浓溶液),并存放起来以便将来使用。

[0075] 在本发明的一种实施方式中,洗涤湿滤饼是在过滤器本身中分三个工艺步骤进行的。在第一洗涤(“置换洗涤”)中,去除了过滤物质中污染滤饼的最大部分。洗涤步骤是采用处理水过滤饼而进行的,其中流速为6.0立方米水/吨干滤饼。同样采用处理水,以8.0立方米水/吨干滤饼的流速进行第二洗涤步骤,以进一步减少(即使不是消除)污染物。最后,可采用弱碱性溶液进行第三洗涤步骤。这一第三洗涤步骤可用于中和滤饼并将其pH保持在7.0范围内。最后,在某一时间段内采用压缩空气风干滤饼。优选地,湿产品应中固体为35%到45%。

[0076] 然后,在本发明的这一具体实施方式中,可以按如下方式来分散滤饼,即通过传送带将湿润的、经过洗涤的、且含有约35%固体的滤饼从压滤机中引出,并将其传递到反应器/分散器中。添加焦磷酸四钠(sodium tetrapyrophosphate)的稀释溶液有助于分散滤饼。

[0077] 在分散步骤之后,在将固体百分比在18%至50%范围内的磷酸铝的“泥”泵送到干燥单元时,对该产品进行干燥。在一种实施方式中,能够利用例如“涡流干燥机”类型的干燥设备,注入温度为135°C-140°C的热空气流使其穿过该样品而从该材料中除去水。该产品最后的湿度应优选含水量保持在10%至20%的范围内。

[0078] 在本发明的某些实施方式中,该方法的下一步骤将包括产品煅烧。在这个步骤中,通过热处理对干燥铝的正磷酸盐(如 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$)进行浓缩,以形成空心多磷酸铝,即 $(\text{Al}_{(n+2)/3}(\text{P}_n\text{O}_{(3n+1)}))$,其中“n”可为大于1的任意整数,优选地,n大于或等于4。更优选地,n大于或等于10。甚至更优选地,n大于或等于20。优选地,n小于100。甚至更优选地,n小于50。这一工艺步骤的执行是通过在喷雾干燥器型煅烧炉中以500°C至600°C的温度范围来加热磷酸铝实现的。在聚合作用后,该产品可被快速冷却并被送到微粉化单元。此时可执行产品微粉化步骤。最后,所得到的离开干燥器(或煅烧炉)的产品被转移到研磨和精加工单元,在微粉化机/分拣器中研磨,并使其99.5%范围内的测定粒度保持低于400目。

[0079] 在所述热处理后,磷酸铝或多磷酸铝因其在乳液、PVA和丙烯酸系膜中的自乳浊化性质,可用作水基家用漆配方中的白色颜料,而所述自乳浊化性质又是由于在漆的干燥过程中形成的具有空心结构的颗粒具有高的光散播能力。

[0080] 将根据本发明的各种实施方式制成的磷酸铝或多磷酸铝单独用作颜料或结合另一种颜料(例如二氧化钛)使用,可配制出各种漆。一种漆包括一种或多种颜料以及作为粘合剂的一种或多种聚合物(有时将其称作“粘合聚合物”),还有任选的各种添加剂。存在水性漆和非水性漆。一般地,水性漆组合物由四种基本组分构成:粘合剂、水性载体、颜料(一种或多种)以及添加剂(一种或多种)。粘合剂是一种非挥发性树脂状材料,其被分散在水性载体中形成乳液。当蒸发掉水性载体时,该粘合剂形成一漆膜,该漆膜与颜料颗粒和水性漆组合物的其他非挥发性组分粘合在一起。根据美国专利第6,646,058号中公开的方法和组分,在进行修改或未进行修改的情况下可配制出水性漆组合物。在此将这一专利的所有公开内容并入本文作为参考。根据本发明的各种实施方式制成的磷酸铝或多磷酸铝能被单独

用作颜料或与二氧化钛相结合而用作颜料来配制水性漆。

[0081] 一种普通的漆是乳胶漆,其包括粘合聚合物、盖底颜料以及任选的增稠剂和其他添加剂。此外,根据本发明的各种实施方式制成的磷酸铝或多磷酸铝能被用来单独或与二氧化钛结合而作为颜料来配制乳胶漆。美国专利第6,881,782号和第4,782,109号中公开了制备乳胶漆的其他组分,在此将这些专利的所有公开内容并入本文作为参考。为了举例说明,下面将简要介绍制备乳胶漆的合适的组分和方法。

[0082] 在某些实施方式中,合适的粘合聚合物包括乳液共聚的烯属(ethylenically)不饱和单体,其包括0.8%至6%的脂肪酸丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸月桂酯和/或甲基丙烯酸硬脂基酯。基于共聚烯属单体的重量,该聚合粘合剂包括0.8%至6%的脂肪酸甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯,其中优选的组合物包含1%至5%的共聚脂肪酸丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其具有的脂族脂肪酸链包含10至22个碳原子。优选的共聚物组合物基于共聚脂肪酸甲基丙烯酸酯。甲基丙烯酸月桂酯和/或甲基丙烯酸硬脂基酯是优选的,而甲基丙烯酸月桂酯是最优选的单体。其他有用的脂肪酸甲基丙烯酸酯包括甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸癸基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯,甲基丙烯酸十八烷基酯,甲基丙烯酸十六烷基酯,甲基丙烯酸鲸蜡基酯和甲基丙烯酸二十烷基酯,以及类似的直链脂族甲基丙烯酸酯。脂肪酸甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯通常包括与甲基丙烯酸或丙烯酸共同反应的商用脂肪油,以主要提供占主导的脂肪酸部分的甲基丙烯酸酯,以及少量的其他脂肪酸丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0083] 可聚合的烯属不饱和单体含有碳与碳之间的不饱和键,且包括乙烯基单体,丙烯酸系单体,烯丙基单体,丙烯酰胺单体,以及单羧基和双羧基的不饱和酸。乙烯基酯包括乙酸乙烯基酯,丙酸乙烯基酯,丁酸乙烯基酯,苯甲酸乙烯基酯,乙酸乙烯基异丙基酯以及类似的乙烯基酯;卤代乙烯包括氯乙烯,氟乙烯,以及偏二氯乙烯;乙烯基芳香烃包括苯乙烯,甲基苯乙烯和类似的低级烷基苯乙烯,氯苯乙烯,乙烯基甲苯,乙烯基萘和二乙烯基苯;乙烯基脂族烃单体包括 α -烯炔如乙烯,丙烯,异丁烯和环己烯以及共轭的二烯炔如1,3-丁二烯,甲基-2-丁二烯,1,3-间戊二烯,2,3-二甲基丁二烯,异戊二烯,环己烷,环戊二烯以及二聚环戊二烯。乙烯基烷基醚包括甲基乙烯基醚,异丙基乙烯基醚,正丁基乙烯基醚,以及异丁基乙烯基醚。丙烯酸系单体包括的单体例如为丙烯酸或甲基丙烯酸的低级烷基酯,其中的烷基酯部分含有1-12个碳原子;以及丙烯酸和甲基丙烯酸的芳香族衍生物。有用的丙烯酸系单体例如包括丙烯酸和甲基丙烯酸,丙烯酸和甲基丙烯酸的甲基酯,丙烯酸和甲基丙烯酸的乙基酯,丙烯酸和甲基丙烯酸的丁基酯,丙烯酸和甲基丙烯酸的丙基酯,丙烯酸和甲基丙烯酸的2-乙基己基酯,丙烯酸和甲基丙烯酸的环己基酯,丙烯酸和甲基丙烯酸的癸基酯,丙烯酸和甲基丙烯酸的异癸基酯,丙烯酸和甲基丙烯酸的苯甲基酯,以及各种反应产物如与丙烯酸和甲基丙烯酸反应的丁基苯基和甲苯基缩水甘油基醚,丙烯酸和甲基丙烯酸的羟烷基酯例如丙烯酸和甲基丙烯酸的羟乙基和羟丙基酯,以及氨基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。丙烯酸系单体可包括极少量的丙烯酸类(包括丙烯酸和甲基丙烯酸,乙基丙烯酸(ethacrylic acid), α -氯代丙烯酸, α -氰基丙烯酸,巴豆酸, β -丙烯酰氧基丙酸(beta-acryloxy propionic acid),以及 β -苯乙基丙烯酸。

[0084] 在其他实施方式中,用作组分(a)的聚合物,即乳胶漆的“粘合聚合物”是包括有选自苯乙烯,甲基苯乙烯,乙烯基,或其组合的单体的共聚单体混合物的共聚产物。优选的共

聚单体包括下列物质(更优选基本由以下物质组成):选自苯乙烯,甲基苯乙烯,或其组合的至少40摩尔百分比的单体,以及选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,以及丙烯腈的至少10摩尔百分比的一个或多个单体。优选地,该丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯含有4-16个碳原子,例如丙烯酸2-乙基己基酯和甲基丙烯酸甲酯。也优选所采用的单体比例能使最终聚合物的玻璃化转换温度(T_g)高于210℃但低于950℃。这些聚合物优选具有至少100,000的重量平均分子量。

[0085] 优选地,粘合聚合物包括从丙烯酸2-乙基己基酯得到的互聚单元。更优选地,粘合聚合物的聚合单元包括50-70摩尔百分比的得自于苯乙烯,甲基苯乙烯,或其组合的单元;10-30摩尔百分比的得自于丙烯酸2-乙基己基酯的单元;以及10-30摩尔百分比的得自于丙烯酸甲基酯,丙烯腈,或其组合的单元。

[0086] 合适的粘合聚合物的示例包括其互聚单元来自约49摩尔百分比的苯乙烯,11摩尔百分比的 α -甲基苯乙烯,22摩尔百分比的丙烯酸2-乙基己基酯,以及18摩尔百分比的甲基丙烯酸甲酯,且T_g约为45℃的共聚物(为可购自ICI Americas, Inc., Bridgewater, N.J.的NeocrylXA-6037聚合物乳液);其互聚单元来自于约51摩尔百分比的苯乙烯,12摩尔百分比的 α -甲基苯乙烯,17摩尔百分比的丙烯酸2-乙基己基酯,以及19摩尔百分比的甲基丙烯酸甲酯,且T_g约为44℃的共聚物(为可购自S.C. Johnson&Sons, Racine, Wis.的Joncryl 537聚合物乳液);以及其互聚单元来自约54摩尔百分比的苯乙烯,23摩尔百分比的丙烯酸2-乙基己基酯,以及23摩尔百分比的丙烯腈,且T_g约为44℃的三元共聚物(为可购自B.F. Goodrich Co.的Carboset.TM.XPD-1468聚合物乳液)。优选地,该粘合聚合物为Joncryl.TM.537。

[0087] 如上所述,根据本发明的各种实施方式制成的磷酸铝、多磷酸铝或偏磷酸铝可被用来单独或结合其他颜料作为颜料来配制乳胶漆。

[0088] 合适的附加盖底颜料包括白色乳浊盖底颜料和有色的有机和无机颜料。合适的白色乳浊盖底颜料的代表性实例包括金红石型和锐钛矿型二氧化钛、锌钡白、硫化锌、钛酸铅、氧化锑、氧化锆、硫化钡、铅白,氧化锌、含铅锌白等等,以及它们的混合物。优选的白色有机盖底颜料为金红石型二氧化钛。更优选的是平均粒度在约0.2-0.4微米之间的金红石型二氧化钛。有色有机颜料的实例为酞菁蓝和汉萨黄。有色无机颜料的实例为氧化铁红、棕色氧化物、赭石和棕土。

[0089] 大多数已知的乳胶漆含有增稠剂,以改变漆的流变性质,保证从而良好的铺展、处理和施涂特性。合适的增稠剂包括非纤维素增稠剂(优选地为联合增稠剂;更优选地为尿烷联合增稠剂)。

[0090] 与常规的增稠剂例如纤维素增稠剂相比,联合增稠剂,例如疏水的改性碱溶胀丙烯酸共聚物和疏水的改性尿烷共聚物通常赋予乳液漆更大的牛顿流变能力。合适的联合增稠剂的代表性例子包括有聚丙烯酸(例如为可从Rohm&Haas Co., Philadelphia, Pa.购得的Acrysol RM-825和QR-708流变性能改良剂)和活性硅镁土(可从Engelhard, Iselin, N.J.购得的Attagel 40)。

[0091] 在涂漆温度下通过使粘合聚合物进行聚结形成粘合基体进而形成硬的无粘性膜,从而获得了乳胶漆膜。聚结溶剂通过降低成膜温度而帮助成膜粘合剂进行聚结。乳胶漆优选含有聚结溶剂(coalescing solvent)。合适的聚结溶剂的代表性例子有2-苯氧乙醇、二乙二醇丁基醚、邻苯二甲酸二丁酯、二乙二醇、2,2,4-三甲基-1,1,3-戊二醇单异丁酸酯及

其组合。优选地,聚结溶剂为二乙二醇丁基醚(丁基卡必醇)(可购自Sigma-Aldrich, Milwaukee, Wis.)或2,2,4-三甲基-1,1,3-戊二醇单异丁酸酯(为可购自Eastman Chemical Co., Kingsport, Term.的Texanol)或其组合。

[0092] 聚结溶剂的优选使用量为约12-60克(优选约40克)聚结溶剂/升乳胶漆或约占漆中的聚合物固体重量的20-30重量百分比。

[0093] 根据本发明的各种实施方式配制的漆可进一步包括漆中采用的常规材料,例如增塑剂、消泡剂、颜料增量剂、pH值调节剂、调色剂以及杀菌剂。这些典型成份列在例如由Martens, R.E. Kreiger Publishing Co.出版的, C.R. Martens编著的TECHNOLOGY OF PAINTS, VARNISHES AND LACQUERS一书(1974)的第515页中。

[0094] 漆通常与“功能性增量剂”一起配制以增加覆盖率,降低成本,获得耐久性,改变外观,控制流变性能以及影响其他需要的性质。功能性增量剂的例子包括硫酸钡、碳酸钙、粘土、石膏、硅土和滑石粉。

[0095] 用于内用无光漆的最普通的功能性增量剂是粘土。粘土具有许多理想的性质。例如,便宜的煅烧粘土可用于控制低剪切粘度并具有一定的内表面积,这对“干遮盖力”是有利的。然而,这一表面积也会捕获污点。

[0096] 由于倾向于捕获污点,优选仅在要求进行流变性能控制时在本发明的漆中采用少量的煅烧粘土,例如,煅烧粘土的用量通常少于约一半的全部增量剂颜料,或者根本就不采用。本发明的漆中所采用的优选增量剂是碳酸钙,最优选是超细的研磨碳酸钙如Opacimite(可购自ECC International, Sylacauga, Ala.), Supermite(可购自Imerys, Roswell, Ga.), 或者其它粒度约为1.0-1.2微米的碳酸钙。超细碳酸钙有利于使二氧化钛最佳地铺开而进行遮盖(例如参见K.A. Haagenson, "The effect of extender particle size on the hiding properties of an interior latex flat paint," American Paint & Coatings Journal, 1988年4月4日, pp. 89-94)。

[0097] 根据本发明的各种实施方式配制的乳胶漆可利用常规技术制备。例如,在高剪切力下通常将一些漆成份混合在一起以形成通常被配方设计师称为“研磨料”的混合物。该混合物的稠度可与泥浆相媲美,这一性质对采用高剪切搅拌器有效地分散各成分来说是理想的。在制备研磨料的期间,采用高剪切能量来分离聚集的颜料颗粒。

[0098] 未包含在研磨料中的成份通常称为“稀释料(letdown)”。稀释料通常比研磨料的粘性小,并且通常用于稀释研磨料以获得具有合适稠度的成品漆。研磨料和稀释料的最终混合通常在低剪切混合的条件下进行。

[0099] 大多数聚合物乳液并不是剪切稳定的,因此不用作研磨料的组分。将对剪切不稳定的乳液加入到研磨料中会导致乳液聚结,产生成团的漆,该漆不具有成膜能力或成膜能力差。因此,通常通过将乳液聚合物加入到稀释料中而制备漆。然而,根据本发明的各种实施方式配制的相同漆中含有剪切稳定的乳液聚合物。因此,可通过将部分或全部乳液聚合物加入到研磨料中而制备乳胶漆。优选地,至少将部分乳液聚合物加入到研磨料中。

[0100] 以下将描述该方法的可能形式的两个实施例。再一次地,本领域技术人员将认识到可用于实施本文所述的新方法的变型形式。以下的实施例是作为本发明实施方式的范例而提出的。所有的数值都是近似值。当给出数值范围时,应该理解超出所述范围外的实施方式可能仍然会落入本发明的范围内。每个实施例中所述的特定细节不应被曲解为本发明的

必要技术特征。

[0101] 实施例1

[0102] 在这个实施例中,制备535.0kg磷酸铝。湿产品在“涡流干燥器”中干燥,空心颗粒的特性表现为湿度是15%,P:Al(磷:铝)比是1:1.50。

[0103] 制备940.0kg含有55.0% P_2O_5 的肥料磷酸。在开始的制备阶段,在85℃温度条件下进行持续时间为约30分钟的酸脱色。对于这一阶段,向酸中加入具有8.70kg过氧化氢的溶液(含有约50% H_2O_2)。然后,酸被975.0kg工艺用水稀释,冷却到40℃,然后以27.0% P_2O_5 的浓度储存。

[0104] 这一应用中采用的铝源是含有28% Al_2O_3 的商业化硫酸铝溶液。对溶液进行过滤,并以工艺用水稀释。特别地,合并884.30kg硫酸铝溶液和1,776.31kg工艺用水以产生 Al_2O_3 含量约为9.30%的溶液。

[0105] 这一特定的实验中用作中和剂的是含20.0%NaOH的商业化氢氧化钠稀释溶液。特别地,将含有50%NaOH的974.0kg氢氧化钠溶液和1,461.0kg工艺用水相混合。最终的混合物被冷却到40℃。

[0106] 在7,500升的反应器中同时混合三种试剂,混合时间约为30分钟。在将试剂添加到反应器的过程中,混合物的温度保持在40℃到45℃的范围内,pH值控制在4.0到4.5的范围内。在试剂添加结束时,混合物保持晃动约15分钟。通过加入含5.0%NaOH的氢氧化钠溶液,将此时的pH值控制在约5.0。得到的悬浮液约为7,000kg,密度为 $1.15g/cm^3$,固体约占6.5%,其为约455.0kg的沉淀。

[0107] 然后,在压滤器中过滤该悬浮液,得到1,300kg湿滤饼和5,700kg滤液。滤液主要由硫酸钠溶液(Na_2SO_4)组成。滤饼包括约35%的固体。采用3,860升工艺用水于室温下直接在压滤器中洗涤滤饼,洗涤比保持为约 $8.5cm^3$ 洗涤溶液/吨干滤饼。将滤饼洗涤中产生的滤液储存起来,用于任选的将来应用或用于污水处理。从过滤器中引出的滤饼约为1,300kg,通过蠕动泵将该滤饼转移到分散器中(约为1,000升)。分散溶液含有约35%的固体,其密度为 $1.33g/cm^3$,粘度为17,400cP,可用作制造漆的浆体。

[0108] 然后,将含有约35%固体的分散磷酸铝悬浮液用泵抽吸到涡轮式干燥机中。通过1350℃的热空气流加热产品。获得了湿度为15%的约535.0kg正磷酸铝。对最终的产品进行微粉化处理,使其测定粒度保持在400目以下。对于干产品进行最终分析的结果是:产品中的磷含量约为20.2%;铝含量约为13.9%;钠含量约为6.9%,pH约为7.0;含水量约为15%;骨架密度约为 $2.20g/cm^3$,粉末颗粒的平均直径为5-10 μm 。

[0109] 实施例2

[0110] 根据实施例1的结果,采用约200kg的干燥微粉化磷酸铝。该样品用于制造家用漆样品。开始时制备900升不透明的白色丙烯酸系漆。施涂该漆并与一种可从市场上购买的漆相比较而评价该漆的性能。基于含有18%二氧化钛的原始配方的漆的基本组成为:磷酸铝约为14.20%;二氧化钛约为8.34%;高岭土约为7.10%;algamatolite约为10.36%;硅藻土约为0.84%;丙烯酸系树脂约为12.25%,以及PVC约为47.45%。采用磷酸铝制得的漆在上漆之后的特性为:a)湿覆盖率和参照漆的覆盖率相似;b)干覆盖率优于参照漆的覆盖率;以及c)家庭涂漆6个月后的耐抗性测试结果优秀。最后,可以看出实施例2中采用磷酸铝制备的水溶性不透明丙烯酸系漆保持了可从市场上购买的采用填料制备的漆的所有特性,采

用从市场上购买的3.6L漆可涂覆50m²表面。

[0111] X-射线衍射图和TEM图像表明了本文中所述的发明是用松散聚集的纳米级颗粒制造的含水非晶态中性磷酸铝。另外,由动态光散射测定的平均聚集体溶胀粒度(浆体中)的范围为200-1500nm。更优选地,平均聚集体溶胀粒度(浆体中)的范围为400-700nm。然而,采用电子显微镜测得的个体的粒度半径可小至5-80nm。更优选地,个体粒度半径可小至10-40nm。

[0112] 如前所述,基本的二氧化钛水基漆由合适的乳液分散系和颜料颗粒制造。乳胶颗粒用于形成填充有颜料颗粒的聚结膜,并为膜遮盖力负责。也可采用诸多添加剂,例如降低树脂和颜料要求的无机填料;改善树脂成膜性的聚结剂;防止颜料和填料结块并因此改善漆的保存期和流变漆性质的分散剂和流变性能改良剂。

[0113] 在典型的干漆膜中,颜料和填料颗粒分散于树脂膜中。遮盖力很大程度上取决于颗粒的折射率和尺寸。如上所述,二氧化钛目前是标准白色颜料,理由是其折射率大并且在可见光区域不进行光吸收。一些实施例中采用新磷酸铝配制的干燥漆膜与通常的干燥漆膜具有几个不同之处。首先,具有磷酸铝的膜不仅仅是树脂膜,而是由纠缠在一起的树脂和磷酸铝形成的。因此,该膜是纳米复合(nanocomposite)膜,其结合了性质不同的两个相互穿插的相,从而在膜的机械性能,耐水性和对其他侵蚀剂的耐侵蚀性方面获得了协同效应。第二,在低二氧化钛含量的情况下获得了良好的膜遮盖力,这是因为膜中含有大量散射光的封闭微孔。而且,如果二氧化钛颗粒与这些空隙之一相邻,与二氧化钛完全被树脂包围的情况相比,由于折射率梯度更大,二氧化钛颗粒的散射程度更大。只要涉及遮盖力,这都会在新磷酸铝和二氧化钛之间产生协同效应。

[0114] 在比较标准的干漆膜和采用磷酸铝的膜的测试中,选择半无光(semi-matt)丙烯酸系漆的标准市场配方,并逐渐地用本文所述的新型磷酸铝产品替代二氧化钛。按照要求调节含水量和其它的漆组份。本实施方式中对配方的几种调节与减少增稠剂/流变性能改良剂、分散剂、丙烯酸系树脂和聚结剂的使用有关。表3示出了本实验中采用的配方之一的示例以及采用新磷酸铝的相应配方。

[0115] 表3目前市场上采用的标准漆配方和采用磷酸铝的相应配方(量以克数给出)

[0116]

	标准配方	采用新浆体制成的配方
水	839.79	361.86
丙二醇	30.00	30.00
增稠剂/流变性能改良剂	84.00	4.50
消泡剂	0.60	1.17
焦磷酸四钠 (Sodium tetrapyrophosphate)	0.87	9.00
抗氧化剂	0.87	0.90
分散剂	20.94	11.00
氨络物		5.00
阴离子型 AFE	7.86	7.86
杀菌剂	4.50	4.50
杀真菌剂	4.50	4.50
氢氧化铵, 25%	7.11	15.00
二氧化钛	534.00	267.00
高岭土# 325	169.50	169.50
微粉化的天然 CaCO_3	161.28	161.28
白云石 # 325	300.00	300.00
硅酸铝 # 1000	60,18	60,18
磷酸铝浆体, 35%		763.00
丙烯酸系树脂	735.00	591.00
消泡/矿物精油	9.00	6.00
聚结剂	60.00	43.47
合计(克)	3030.00	2816.72

[0117] 在上述配方中,可替代50%的 TiO_2 (基于重量)而保持干膜的不透明度和白色状态不变。此外,测定该新产品作为流变性能改良剂和膜结构剂(structuring agent)的其它性质。对上述两种配方的比较表明,除了由替代二氧化钛颜料带来的优点之外,根据本发明实施方式制造的颜料也导致了成本降低。而且,在使涂覆的漆膜性能更好的同时,也能获得这些优点。本文所述的发明也以磷酸铝、多磷酸铝、偏磷酸铝(或其混合物)替代至多(包括)100%的 TiO_2 。

[0118] 从前文中对本发明不同实施方式的描述可知,该新产品和方法与现有的磷酸铝、多磷酸铝或偏磷酸铝存在几个方面的不同。例如,因为其化学计量不确定,可通过改变制造方法并因此改变最终产品组成而制备本发明的不同配方。由于本发明的产品是在控制的pH值下制造的,该产品接近中性因而避免了环境方面和毒物学方面的问题。

[0119] 此外,本发明也避免了与市场上发现的并用于将氧化铁转换为磷酸铁的一些磷酸铝相关的腐蚀问题。此外,非化学计量和相对的非结晶性(浆体和粉末形式)以及小心控制的干燥粉末的含水量使得能容易地进行溶胀控制,这对本发明产品的性能是有利的。纳米

级颗粒易于分散,对沉降是稳定的,这允许获得均一的漆分散系。另外,通过毛细附着力(在分散系干燥阶段),然后通过由粒子束传递的静电附着力(在干膜中)的机理,纳米颗粒能与乳胶颗粒很好地相容,在许多情况下可以形成双连续的网络。最后,该新产品也能和通常用作漆填料的许多其它颗粒固体很好地相容,这类颗粒固体的例子有从配制的水基分散系中发现的各种硅酸盐、碳酸盐和氧化物,它们可能有助于干漆膜的粘聚力和强度。

[0120] 因而,本文中所述的发明采用了提供可选择优点的不同原材料,使制备方法更经济并获得了意想不到的结果。文中公开了对可从肥料工业中广泛获得的磷酸的提纯、脱色和净化。通常获得磷酸的价格是以前所采用的磷酸盐或偏磷酸盐的价格的几分之一。由于含磷物通常是磷酸铝颜料制造中价格最高的原料,酸度的使用允许磷酸铝制造成本大幅降低。这种方法使这些颜料的广泛使用切实可行。此外,本文所述的发明的某些特征引入了例如在分散系中或在湿润粉末中采用磷酸铝的新方式。这些新方法带来了重要的技术效果。例如,这些新方法和产品防止了颗粒聚集的问题出现,颗粒聚集会损害颜料的性能以及降低其遮盖力。此外,这些新的方法和产品消除了水基漆制造中采用的乳胶颗粒的颗粒分散性问题,使在家用漆中应用磷酸铝的方法变得容易。进一步地,这些新方法和产品不要求对磷酸盐进行彻底干燥的步骤,对磷酸盐进行彻底干燥的步骤会增加复杂性和制造成本。

[0121] 本文所述的新方法的另一个有益之处在于其产品可被看作是“绿色化学”零排放物产品,因为其在制造过程不会带来任何环境问题的适度温度和压力条件下制造得到的。由所述新方法产生的残留物因其化学性质可以作为肥料组分而安全地排放到环境中。制得的产品形式为浆体以及干燥粉末。在两种情况下,产品都易于分散到水中,形成具有稳定流变性能的稳定分散系。

[0122] 如上文所述的,本发明的实施方式提供了一种新的制备无定形磷酸铝的方法。虽然已参考数量有限的实施方式描述了本发明,但一个实施方式的具体特征不应认为是本发明的其他实施方式所具有的。不存在代表本发明所有方面的单个实施方式。在某些实施方式中,组合物或方法可包括许多本文未提到的化合物或步骤。在其他实施方式中,组合物或方法不包括或基本上不含本文未列举的任何化合物或步骤。存在对所述实施方式的变型和改进型式。制备所述树脂的方法被描述为包括许多动作或步骤。除非另有说明,否则这些步骤或动作可以任何顺序或次序实施。最后,本文公开的任何数值应被解释成近似值,无论在描述这些数值时是否使用措词“约”或“大致”。所附权利要求应覆盖所有落入本发明范围的改进型式和变型。

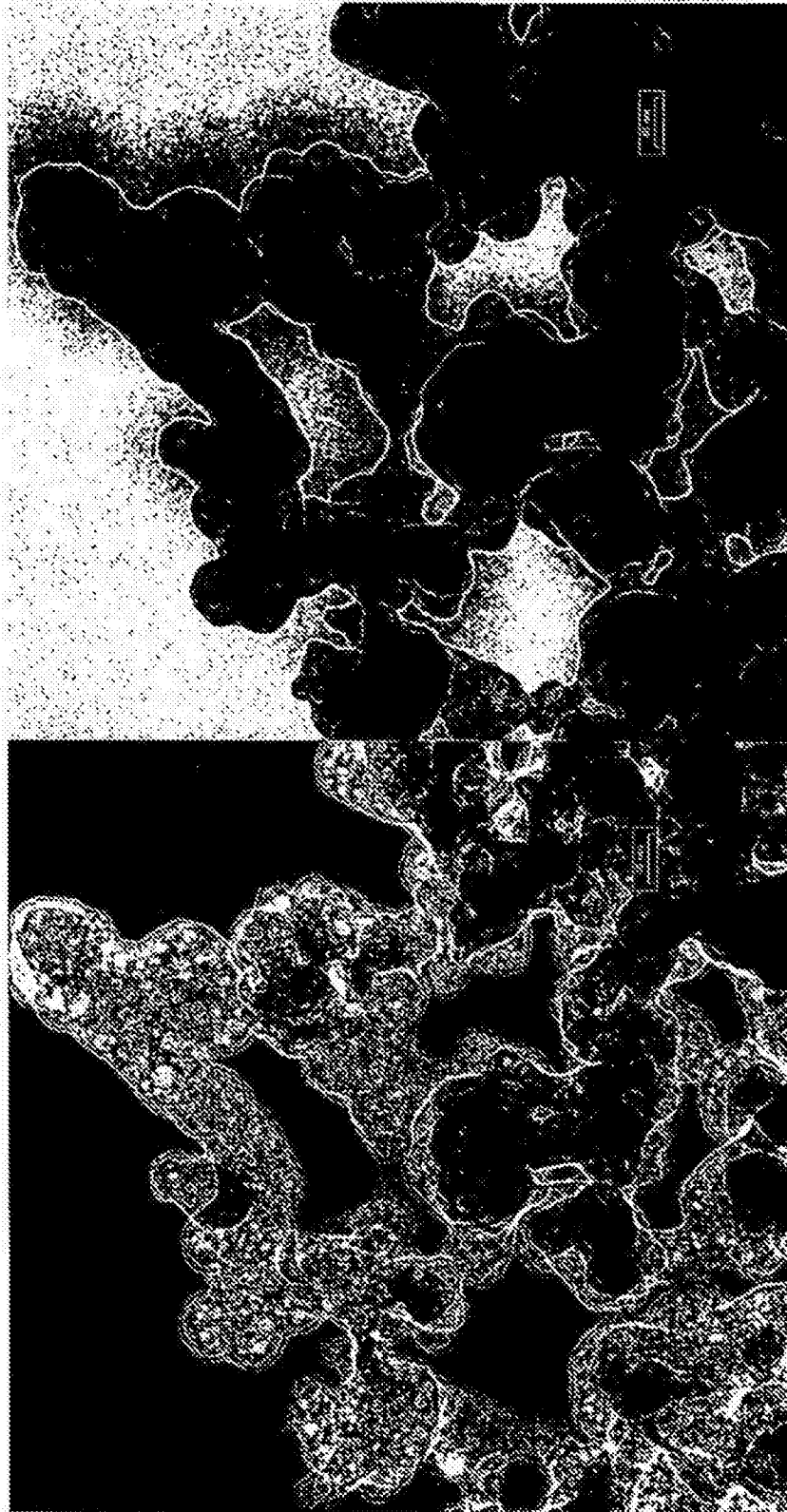


图 1b

图 1a

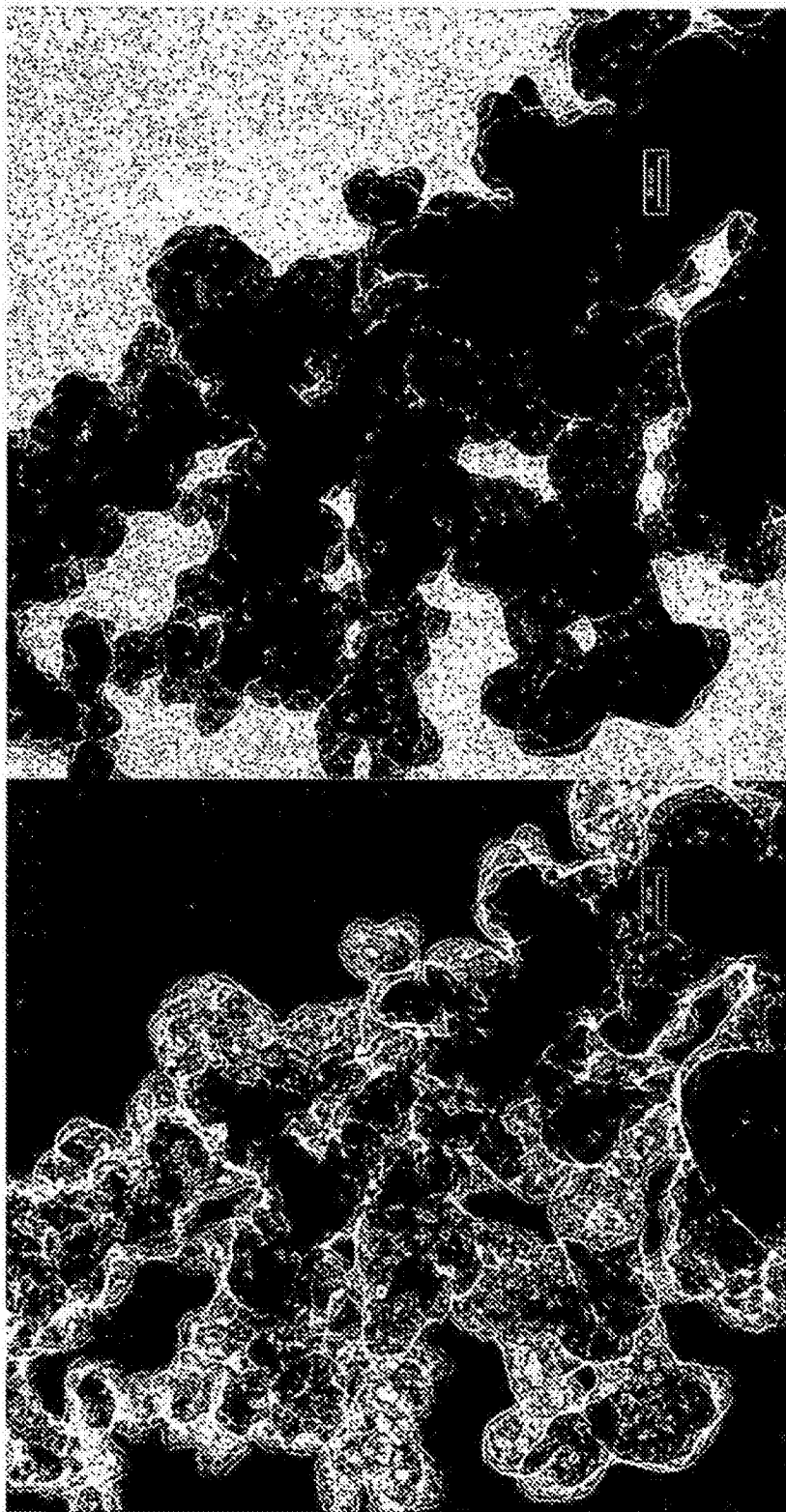


图 2b

图 2a

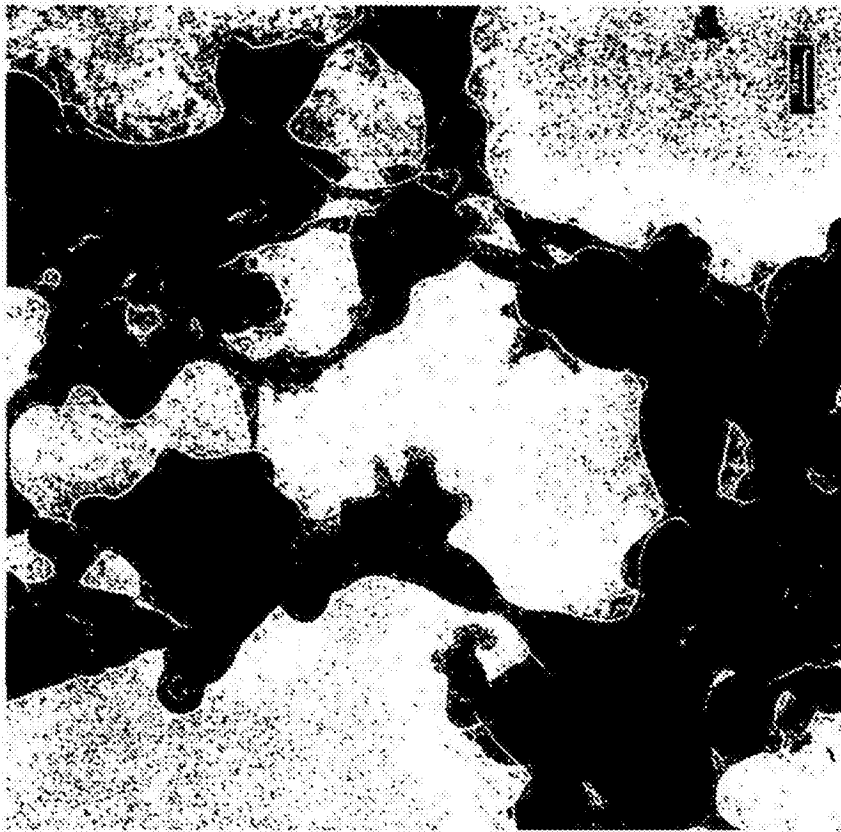


图 3b

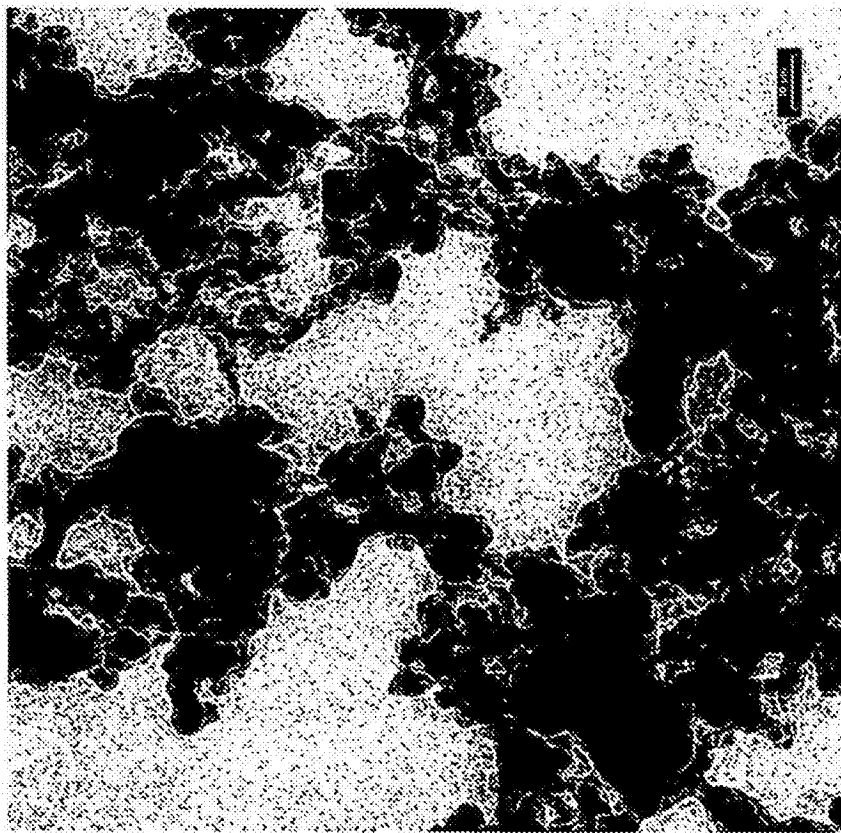


图 3a

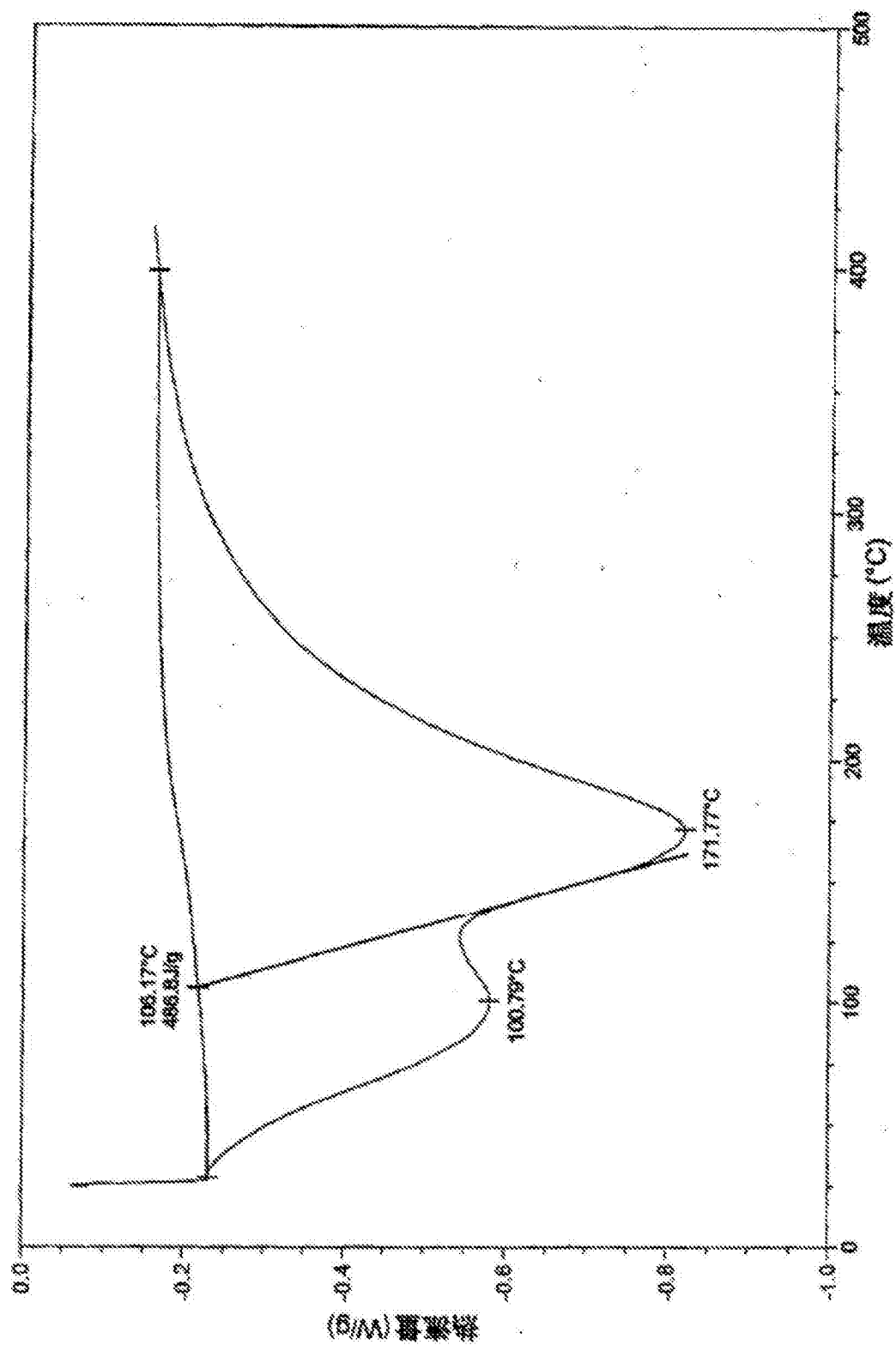


图4

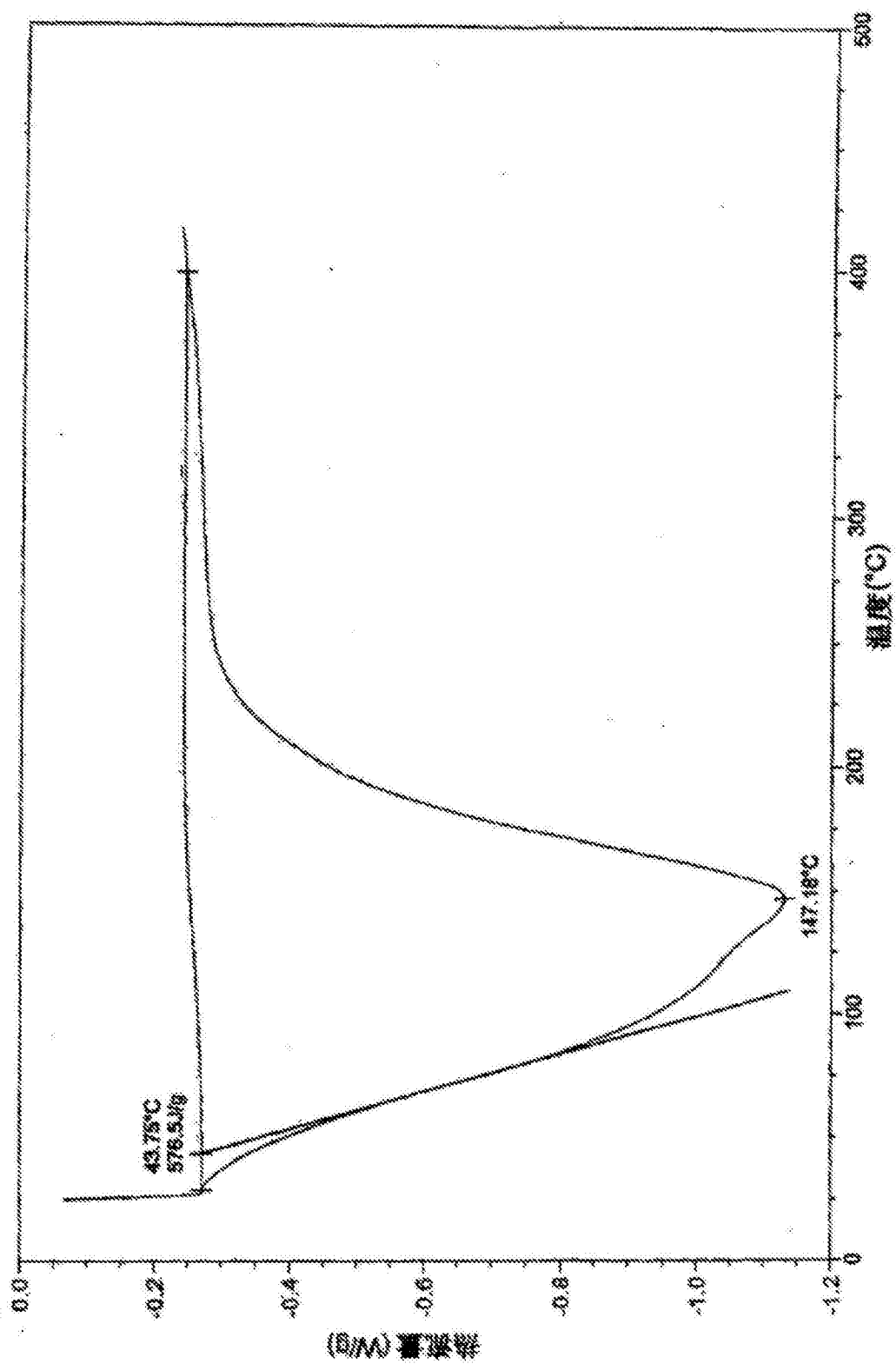


图5

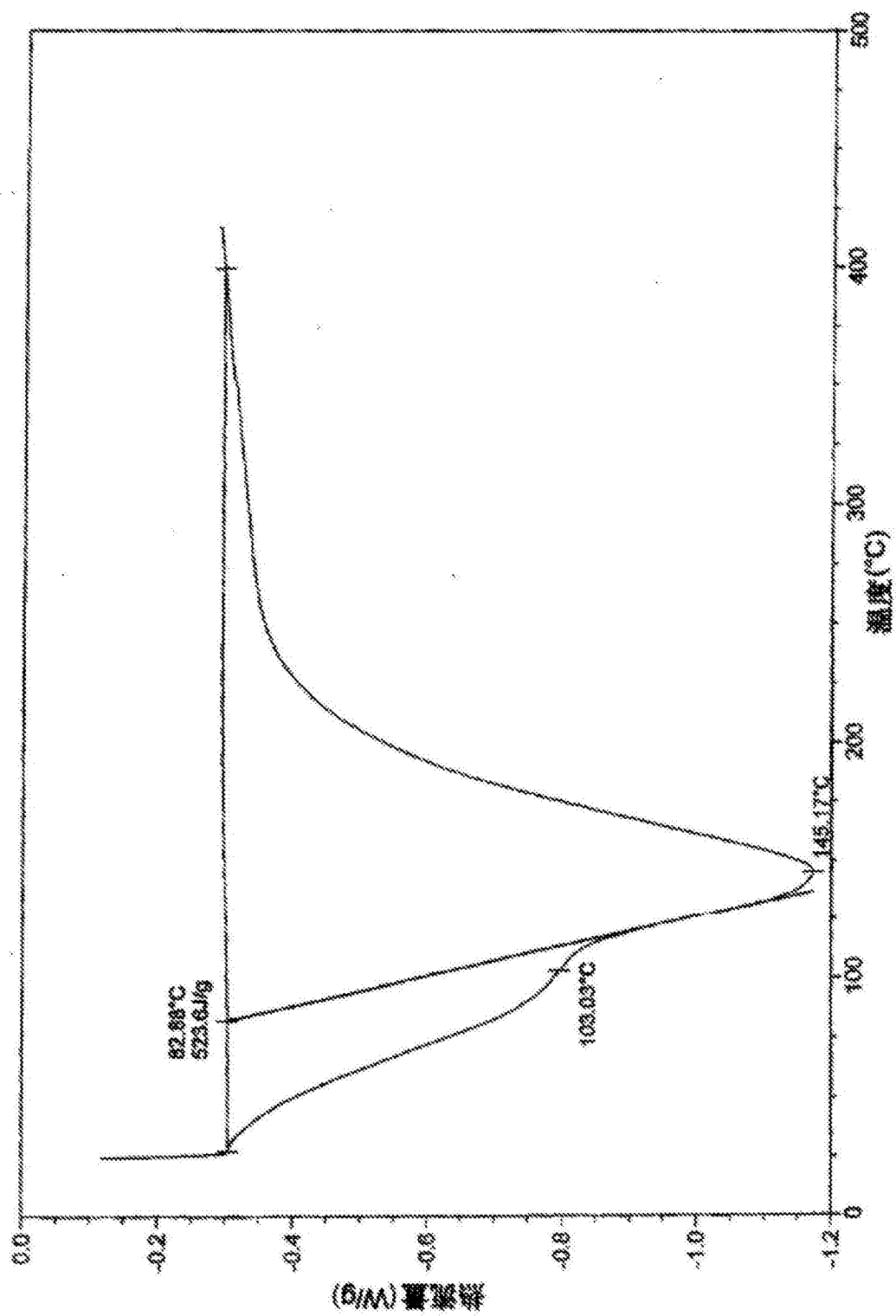


图6

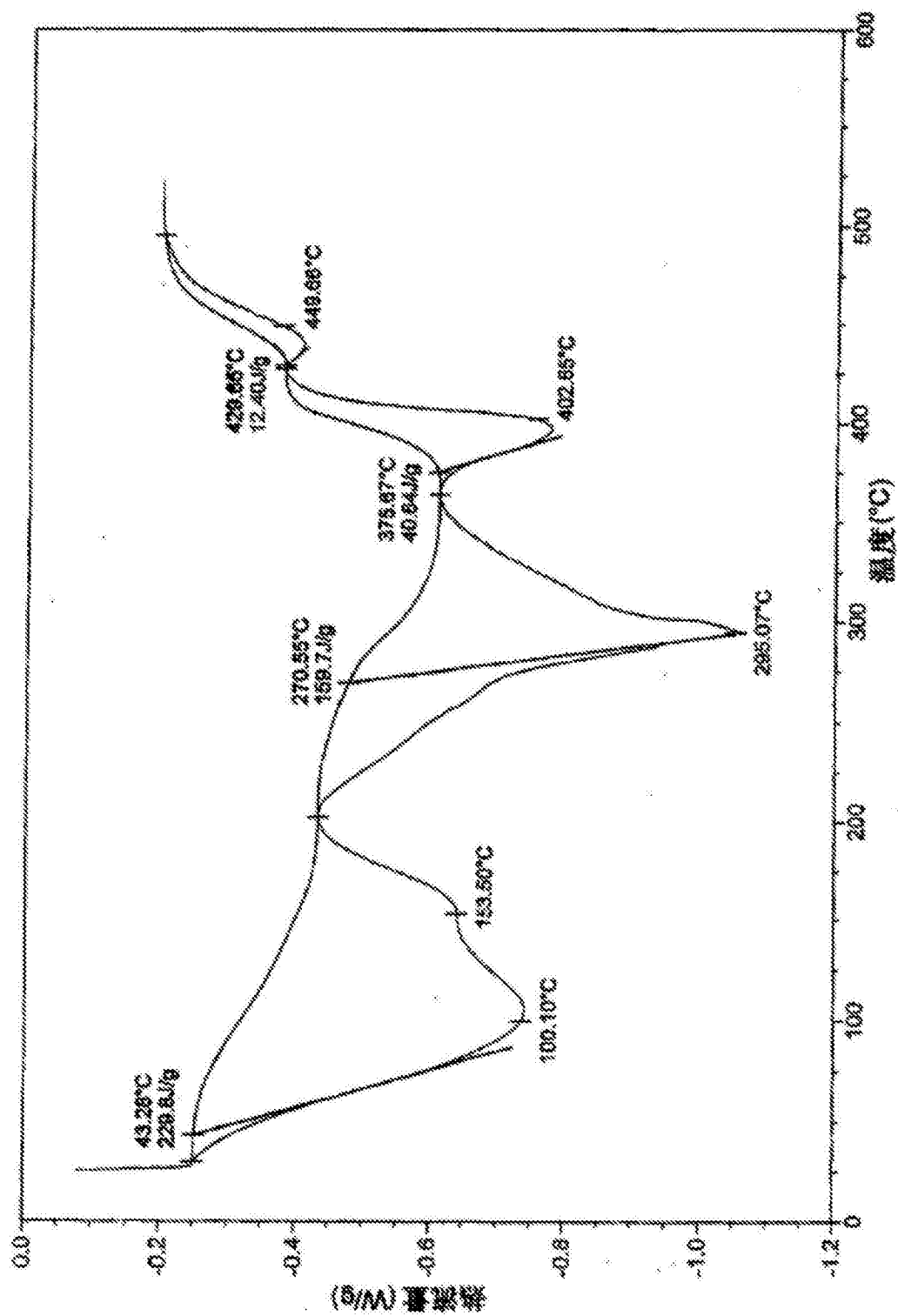


图7