



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1771192 B

(45) 授权公告日 2010.04.28

(21) 申请号 200480009326.5

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22) 申请日 2004.04.01

代理人 于辉

(30) 优先权数据

10317066.9 2003.04.14 DE

(51) Int. Cl.

C01B 13/14 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.10.08

C01B 33/141 (2006.01)

C01B 33/26 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/003445 2004.04.01

C01F 7/02 (2006.01)

G09G 1/02 (2006.01)

(87) PCT申请的公布数据

W02004/089816 EN 2004.10.21

(56) 对比文件

US 2002/134027 A1, 2002.09.26, 第 0026, 0027, 0033, 0057 栏.

(73) 专利权人 德古萨股份公司

地址 德国杜塞尔多夫市

US 2001/042493 A1, 2001.11.22, 第 0010

栏.

(72) 发明人 沃尔夫冈·洛茨

克里斯托夫·巴茨-佐恩

加布里埃莱·佩莱特 维尔纳·威尔

格里特·施奈德

US 2002/0121156 A1, 2002.09.05, 第 0047

栏; 权利要求书.

审查员 任乐

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

金属氧化物和非金属氧化物分散体的制备方法

(57) 摘要

由热解产生的金属氧化物和非金属氧化物粉末的水分散体的制备方法, 所述粉末的 BET 表面积为 5-600m<sup>2</sup>/g, 所述金属氧化物或非金属氧化物在分散体中的含量为 5 重量% -25 重量%, 所述方法包括以下步骤: 经过转子/定子机自接收容器循环水, 任选地通过加酸调节水的 pH 值为 2-4, 和利用进料装置, 将所述金属氧化物或非金属氧化物粉末随着转子/定子机的运转连续或不连续地引入至转子齿中的槽和定子槽之间的剪切区域, 引入量控制在使预分散体的固含量为 20 重量% -40 重量% 之间, 在加入所有所述金属氧化物粉末或非金属氧化物粉末后, 关闭进料装置, 在剪切速率为 10000-40000s<sup>-1</sup> 的范围内继续剪切, 然后, 通过稀释, 在维持分散的条件下, 将所述预分散体调节至所述分散体的理想的固含量。

1. 由热解产生的金属氧化物和非金属氧化物粉末的水分散体的制备方法,所述粉末的 BET 表面积为 5-600m<sup>2</sup>/g,所述金属氧化物或非金属氧化物在分散体中的含量为 5 重量% -25 重量%,所述方法包括以下步骤:

- 经过转子 / 定子机自接收容器循环水,通过加酸调节水的 pH 值为 2-4,和

- 利用进料装置,将所述金属氧化物或非金属氧化物粉末随着转子 / 定子机的运转连续或不连续地引入至转子齿中的槽和定子槽之间的剪切区域,引入量控制在使预分散体的固含量为 20 重量% -40 重量%之间,在加入所有所述金属氧化物粉末或非金属氧化物粉末后,

- 关闭进料装置,在剪切速率为 10000-40000s<sup>-1</sup> 的范围内继续剪切,

- 然后,通过稀释,在维持分散的条件下,将所述预分散体调节至所述分散体的理想的固含量。

2. 如权利要求 1 所述的方法,特征在于,所述金属氧化物或非金属氧化物粉末是二氧化硅粉末、氧化铝粉末、掺杂了氧化铝的二氧化硅粉末或硅 - 铝混合的氧化物粉末。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,特征在于,在所述分散体和 / 或预分散体中加入碱或酸。

4. 如权利要求 1-3 所述的方法,特征在于,在所述分散体和 / 或预分散体中加入阳离子聚合物和 / 或铝盐。

5. 如权利要求 1-4 所述的方法,特征在于,在所述分散体和 / 或预分散体中加入表面活性物质。

6. 如权利要求 1-5 所述的方法,特征在于,在所述分散体和 / 或预分散体中加入防腐剂。

## 金属氧化物和非金属氧化物分散体的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明提供热解金属氧化物和非金属氧化物的低粘度、高填充的分散体的制备方法。

### 背景技术

[0002] 热解金属氧化物或非金属氧化物的低粘度、高填充的分散体的应用广泛。例如，硅石和二氧化铝分散体被用于抛光工艺（化学-机械抛光）或造纸工业以生产纸涂层。在玻璃工业中，高填充的硅石分散体或硅-钛混合氧化物分散体被用来生产有形玻璃制品。

[0003] US 5, 116, 535、US 5, 246, 624 和 US 6, 248, 144 都描述了热解二氧化硅粉末（热解法二氧化硅）的低粘度分散体的制备方法。

[0004] 制备热解法二氧化硅粉末与制备其他热解氧化物粉末（如氧化铝或二氧化钛）类似，优选采用火焰水解。在该方法中，随后形成的氧化物的蒸汽起始原料的均相混合物（如四氯化硅或氯化铝）在冷却的燃烧室内通过燃烧器与氢气、氧气和惰性气体一起燃烧。在该方法的第一步中，氢气和氧气反应生成水，在第二步中，生成的水将起始原料水解，形成所述热解氧化物。

[0005] 在该方法中，最初形成的初级粒子随着反应进行可以结合成聚集体。这里的聚集体是熔融在一起的初级粒子。聚集体能进一步集结形成附聚物，在分散热解氧化物颗粒时，即使在低分散能的作用下，所述附聚物首先被分离。在较高的分散能下，较大的聚集体转化为小块聚集体。

[0006] 文献 US 5, 116, 535、US 5, 246, 624 和 US 6, 248, 144 也是基于相同的原理，即在高剪切能的作用下，尽可能完全地破坏热解法二氧化硅粉末。然而，为了在系统中引入高剪切能，该系统必须具有高粘度。在上述文献的制备方法中，通过高度填充硅石粉末得到高粘度。所述硅石粉末至少为 40 重量%，优选 50 重量%-60 重量%。如果上述方法中硅石粉末的含量降至小于 40 重量%，则分散效果减弱为仅发生硅石粉末的不完全破坏，较大的聚集体仍保留在分散体中，而这会导致分散体的沉淀或凝胶化。然后，需要通过稀释调节分散体至期望的固含量。

[0007] 这些方法的缺点是，为了使热解产生的硅石粉末获得需要的粘度，要消耗大量的时间和能量。

[0008] 另外，有一种在水介质中分散热解产生的金属氧化物的方法，其中，将两股预分散的悬浮液流在高压下通过两个喷嘴降压。调节喷嘴以使一股分散体喷射流正好与另一股相撞，从而使颗粒互相研磨。

[0009] 上述包含热解产生的硅石的分散体的制备方法在 EP-A-77327 中已有描述。

[0010] 在上述方法中，含水预分散体被分为两股物流，高压下将这两股物流汇集在一起。该方法中颗粒互相研磨。在另一实施方式中，预分散体也置于高压下，但是颗粒的碰撞发生在铠装的壁面上。分散可以在整个 pH 值范围内发生，优选碱性范围。如果希望得到酸性范围内高固含量的分散体，则加入合适的添加剂有助于分散体粘度的降低。

[0011] 在上述方法中,精密调节两股预分散的悬浮液流是困难的。只有精密调节,才能发生硅石粉末的均匀研磨。更复杂的因素在于,在喷嘴上的压力高达  $3500\text{kg}/\text{cm}^2$  而产生极大应力下会出现显著的磨损,这给上述调节带来负面影响,并会导致杂质进入分散体中。

[0012] 在颗粒碰撞发生于铠装壁面上的实施方式中,已经表明,壁面遭受了显著的磨损,并且该实施方式不适于热解法二氧化硅的分散。

[0013] 高压方法和可利用设备的尺寸限制了廉价地生产大量的分散体。

## 发明内容

[0014] 本发明的目的是提供细微分散的分散体的制备方法,所述分散体中包含由热解产生的金属氧化物作为固体相,该方法避免了现有技术的缺点。特别的,可以尽可能迅速地在水相中加入由热解产生的金属氧化物或非金属氧化物,最小限度地引入杂质并且可以廉价地实现该方法。

[0015] 本方法实现的目的是制备由热解产生的金属氧化物或非金属氧化物粉末的水分散体,所述粉末的 BET 表面积为  $5\text{--}600\text{m}^2/\text{g}$ ,所述金属氧化物或非金属氧化物在分散体中的含量为 5 重量% -25 重量%,该方法包括以下步骤:

[0016] - 经过转子 / 定子机自接收容器循环水,任选地,通过加酸调节水的 pH 值为 2-4,和

[0017] - 利用进料装置,将所述金属氧化物粉末或非金属氧化物粉末随着转子 / 定子机的运转连续或不连续地引入至转子齿中的槽和定子槽之间的剪切区域,引入量控制在使预分散体的固含量为 20 重量% -40 重量%之间,在加入所有所述金属氧化物粉末或非金属氧化物粉末后,

[0018] - 关闭进料装置,在剪切速率为  $10000\text{--}40000\text{s}^{-1}$  的范围内继续剪切,

[0019] - 然后,通过稀释,在维持分散的条件下,将所述预分散体调节至所述分散体的理想的固含量。

[0020] 在优选的实施方式中,剪切速率可以为  $20000\text{--}30000\text{s}^{-1}$ 。

[0021] 根据本发明,该方法可以优选使用如 DE-A-19847161 或 DE-A-10065028 中描述的硅石粉末、氧化铝粉末、掺杂的硅石粉末,或使用 DE-A-4226711、DE-A-10135452、DE-A-19919635 或 US-A-2003/22081 中描述的硅 - 铝混合的氧化物粉末。

[0022] 此外,在如本发明的方法中,可以在分散体和 / 或预分散体中加入碱和 / 或酸。作为碱,可以使用例如氨,氨水,四甲基氢氧化铵,一元、二元或三元有机胺,氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。作为酸,可以使用例如磷酸、硫酸、盐酸、硝酸或羧酸。

[0023] 此外,在如本发明的方法中,可以在分散体和 / 或预分散体中加入阳离子聚合物和 / 或铝盐。合适的阳离子聚合物可以是具有至少一个季铵基、磷基、酸加成的伯胺、仲胺或叔胺基团的聚合物、聚乙烯亚胺、聚二烯丙胺或聚烯丙胺、聚乙烯胺、双氰胺缩合物、双氰胺 - 多胺共缩合物或聚酰胺 - 甲醛缩合物。合适的铝盐可以是氯化铝、通式为  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}$  ( $x = 2\text{--}8$ ) 的氯化氢氧化铝、氯酸铝,硫酸铝、硝酸铝、通式为  $\text{Al}(\text{OH})_x\text{NO}_3$  ( $x = 2\text{--}8$ ) 的硝酸氢氧化铝、醋酸铝、明矾 (如硫酸铝钾或硫酸铝铵)、甲酸铝、乳酸铝、氧化铝、醋酸氢氧化铝、异丙基铝、氢氧化铝、硅酸铝以及上述化合物的混合物。申请号 DE10238463.0 的德国专利申请中已经描述了在硅石分散体的生产中使用上述铝化合物。

[0024] 在分散体和 / 或预分散体中加入非离子型、阳离子型、阴离子型或两性表面活性物质也是有益的。

[0025] 最后,根据本发明也可以在该方法中加入一种或多种防腐剂。例如,这些防腐剂可以是 Bayer 公司商标为 **Preventol**<sup>®</sup> 或 Thor 公司商标为 **Acticide**<sup>®</sup> 的可商购的化合物。

## 实施例

[0026] 分析测定方法

[0027] 分散体粘度的测定:使用得自 Physica 的 300 型旋转流变仪和 25°C 下 CC 27 测量烧杯测定制备的分散体的粘度。粘度值在  $10\text{s}^{-1}$  和  $100\text{s}^{-1}$  的剪切速率下进行测定。分散体中颗粒尺寸的测定:分散体中颗粒的尺寸通过动态光散射法进行测定。使用的仪器为 Zetasize 300HSa (Malvern Instruments, UK)。给出体积分布的中值  $d_{50(v)}$ 。

[0028] 剪切速率的测定:在本发明的方法中,剪切速率表示为圆周速度除以表面间的距离。

[0029] 圆周速度可以由转子速度和转子直径计算得到。使用的分散装置中转子和定子之间的距离约为 1mm。

[0030] 使用的分散设备:使用 Ystral 的 Conti-TDS 3 和 Conti-TDS4 转子 / 定子机进行分散。

[0031] 使用的硅石粉末:使用 **AEROSIL**<sup>®</sup> 90 (约  $90\text{m}^2/\text{g}$ )、**AEROSIL**<sup>®</sup> 130 (约  $130\text{m}^2/\text{g}$ )、**AEROSIL**<sup>®</sup> 200 (约  $200\text{m}^2/\text{g}$ ) 和 **AEROSIL**<sup>®</sup> 300 (约  $300\text{m}^2/\text{g}$ ), 均得自 DEGUSSAAG。

[0032] 实施例:由于热解产生的硅石的酸性以及基于原料的性质,预分散体的 pH 值可以在 2-4.5。根据需要,为了得到恒定的研磨输出量,可以通过加酸(如盐酸溶液)或碱(如氨水溶液)将不同的硅石批次的 pH 值调节至不变。

[0033] 研磨过程中,由于在不需克服相互静电斥力的情况下,待研磨的颗粒可以被更容易地研磨,因此预分散体的 pH 值接近等电点是有益的。当调节碱性 pH 值时,通过快速加入碱性组分可以有效地通过 pH 值为 7 的区域。

[0034] 在所有的实施例中,用热交换器控制通过高能量输入对分散体的加热,从而限制温度的增加不超过  $40^\circ\text{C}$ 。

[0035] 实施例 1-3:在约  $20000\text{s}^{-1}$  剪切速率下酸性 **AEROSIL**<sup>®</sup> 200 分散体的制备

[0036] 首先将 32.5kg 去离子水装入 60L 不锈钢混合容器中。然后,在剪切条件下,借助于 Ystral Conti-TDS 3 (定子槽:4mm 环和 1mm 环,转子 / 定子间隔约 1mm) 吸入管,吸入用于预分散体所需的 **AEROSIL**<sup>®</sup> 200, 其量分别为 13.0 重量% (实施例 1, 对比例)、24.0 重量% (实施例 2) 和 28.5 重量% (实施例 3) (对应于表 1)。

[0037] 一旦吸入完成,则关闭吸入喷嘴,并且在 3000rpm 下再继续剪切 10min。当研磨完成后,考虑到还要加入一定量的添加剂,因此用去离子水将分散体稀释至略高于最终期望浓度的浓度。

[0038] 用氨水溶液将 pH 值调节至 5.3。达到期望的 pH 值时,量取所需加入的水以使分散体的精确的硅石最终浓度达到 12 重量%。使用 Conti TDS 3, 在几分钟内进行均质化。

[0039] 实施例 4:在约  $25000\text{s}^{-1}$  剪切速率下酸性 **AEROSIL**<sup>®</sup> 200 分散体的制备

[0040] 首先将 475kg 去离子水装入 1600L 不锈钢混合容器中。然后,在剪切条件下,借

助于 Ystral Conti-TDS 4(定子槽:6mm 环和 1mm 环,转子/定子间隔约 1mm)吸入管,吸入 190kg **AEROSIL® 200**。一旦吸入完成,则关闭吸入喷嘴,并且在 3000rpm 下将 28.5 重量%的预分散体再剪切 10min。预分散体的 pH 值约为 3.7。当研磨完成后,考虑到还要加入一定量的添加剂,因此用去离子水将分散体稀释至略高于分散体最终期望浓度 12 重量%的浓度。

[0041] 用氨水溶液将 pH 值调节至 5.0。更多的去离子水被用于调节分散体的浓度至含 12 重量%硅石,并且使用 Conti TDS 4,在几分钟内进行均质化。彻底的混合/均质化通过安装在混合容器中的得自 Ystral 的喷流混合器辅助完成。

[0042] 实施例 5:在约  $25000\text{s}^{-1}$  剪切速率下碱性**AEROSIL® 300** 分散体的制备

[0043] 首先将 475kg 去离子水装入 1600L 不锈钢混合容器中。然后,在剪切条件下,借助于 Ystral Conti-TDS 4(定子槽:6mm 环和 1mm 环,转子/定子间隔约 1mm)吸入管,吸入 190kg **AEROSIL® 300**(或如表所示较少的量)。一旦吸入完成,则关闭吸入喷嘴,并且在 3000rpm 下将 28.5 重量%的预分散体再剪切 10min。预分散体的 pH 值约为 3.6。当研磨完成后,考虑到还要加入一定量的添加剂,因此用去离子水将分散体稀释至略高于分散体最终期望浓度 15 重量%的浓度。

[0044] 通过迅速加入氨水溶液将 pH 值调节至 9.5。另外,通过安装在混合容器中的得自 Ystral 的喷流混合器也有助于彻底的混合/均质化。达到期望的 pH 值 9.5 时,更多的去离子水用于调节分散体的浓度至含 15 重量%硅石,并且使用 Conti TDS 4,在几分钟内进行均质化。

[0045] 实施例 6-15:由 35 重量%预分散体以及在约  $20000\text{s}^{-1}$  的剪切速率下制备 **AEROSIL®**分散体

[0046] 首先将 32.5kg 去离子水装入 60L 不锈钢混合容器中。然后,在剪切条件下,借助于 Ystral Conti-TDS 3(定子槽:4mm 环和 1mm 环,转子/定子间隔约 1mm)吸入管,吸入如表 1 所示的由热解产生的硅石 17.5kg。

[0047] 一旦吸入完成,则关闭吸入喷嘴,并且在 3000rpm 下将 35 重量%的预分散体再剪切 10min(实施例 14:30min)。当研磨完成后,考虑到还要加入一定量的添加剂,因此用去离子水将分散体稀释至略高于最终期望浓度的浓度。

[0048] 使用氢氧化钠或氨水溶液将 pH 值调节到期望的水平。达到期望的 pH 值时,量取所需加入的水以使达到精确的硅石最终浓度。实施例 16:在铝盐存在下,由 21 重量%预分散体制备酸性**AEROSIL® 200** 分散体

[0049] 首先将 43.5kg 去离子水装入 60L 不锈钢混合容器中。然后,在剪切条件下,借助于 Ystral Conti-TDS 3(定子槽:4mm 环和 1mm 环)吸入管,吸入 11.6kg **AEROSIL® 200**。一旦吸入完成,则关闭吸入喷嘴,并且在 3000rpm 下将 21 重量%的预分散体再剪切 10min。

[0050] 研磨后,加入氯化铝水溶液(10 重量%,基于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),从而基于所用的一定量的 **AEROSIL® 200**,得到每平方米硅石表面积  $0.01\text{mgAl}_2\text{O}_3$  的浓度。通过同时加入 25 重量%的氢氧化钠溶液,将分散体的 pH 值保持在 3.8-4.5 之间。加入所需的氯化铝溶液后,用氢氧化钠溶液将 pH 值调节至 5.0,加入所需去离子水将分散体的浓度调节至 20 重量%,并且再继续分散 5min。

[0051] 实施例 17:在铝盐存在下,由 35 重量%预分散体制备酸性**AEROSIL® 200** 分散

体

[0052] 首先将 35.75kg 去离子水装入 60L 不锈钢混合容器中。然后,在剪切条件下,借助于 Ystral Conti-TDS 3(定子槽:4mm 环和 1mm 环)吸入管,吸入 19.25kg AEROSIL® 200。一旦吸入完成,则关闭吸入喷嘴,并且在 3000rpm 下将 35 重量%的预分散体再剪切 10min。

[0053] 研磨后,加入氯化铝水溶液(10 重量%,基于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),从而基于所用的一定量的 AEROSIL® 200,得到每平方米硅石表面积 0.01mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的浓度。通过同时加入 25 重量%的氢氧化钠溶液,将分散体的 pH 值保持在 3.8-4.5 之间。加入所需的氯化铝溶液后,用氢氧化钠溶液将 pH 值调节至 5.0,加入所需去离子水将分散体的浓度调节至 20 重量%,并且再继续分散 5min。

[0054] 实施例 1、2、3 和 6 显示了研磨过程中高填充度的重要性。使用转子/定子装置的研磨过程中,高填充度导致了分散体粘度的降低。

[0055] 实施例 3、4 和 6 显示了剪切速率对成功研磨的重要性。在较高的剪切速率下,即使对于低浓度的预分散体,也可以得到粘度相当或者甚至粘度稍低的产品。

[0056] 实施例 10、11 和 12 显示,硅石的浓度越高,得到的粘度也越高。

[0057] 实施例 13、14 和 15 显示,研磨过程中除了剪切速率和填充度以外,研磨周期和预分散体的 pH 值也有影响。较长的研磨周期使分散体粘度较低。对于相同的研磨周期,pH 值由 4.4 降至 3.5 会使粘度显著降低。

[0058] 实施例 16 和 17 显示,铝盐的加入明显降低了含有硅石的分散体的粘度。当在高剪切速率下应用本发明的方法时,分散体的粘度可以被惊人地显著降低。这可由实施例 17 特别清楚地看到。

[0059]

表 1.分散参数以及硅石分散体的物理化学数据

实施 例	AEROS IL	预分散体 重量%	预分散体的 pH 值	剪切速率(约) s <sup>-1</sup>	分散体 重量%	添加剂	pH 值	d <sub>50(V)</sub> nm	粘度 10 s <sup>-1</sup> mPas	粘度 100 s <sup>-1</sup> mPas
1	200	13.0	4.0	20000	12	NH <sub>4</sub> OH	5.3	130	1615	320
2	200	24.0	3.8	20000	12	NH <sub>4</sub> OH	5.3	130	50	32
3	200	28.5	3.7	20000	12	NH <sub>4</sub> OH	5.3	137	35	24
4	200	28.5	3.7	25000	12	NH <sub>4</sub> OH	5.0	128	9	8
5	300	28.5	3.6	25000	15	NH <sub>4</sub> OH	9.5	131	9	9
6	200	35.0	3.5	20000	12	NH <sub>4</sub> OH	5.3	104	12	11
7	200	35.0	3.5	20000	20	NaOH	10.0	81	40	35
8	200	35.0	3.5	20000	20	NH <sub>4</sub> OH	10.0	86	38	32
9	300	35.0	3.3	20000	22	NH <sub>4</sub> OH	10.3	91	70	53
10	90	35.0	4.0	20000	15	NH <sub>4</sub> OH	5.3	154	6	5
11	90	35.0	4.0	20000	20	NH <sub>4</sub> OH	5.3	155	26	15
12	90	35.0	4.0	20000	25	NH <sub>4</sub> OH	5.3	160	40	23
13	130	35.0	4.4	20000	15	NH <sub>4</sub> OH	5.3	165	39	20
14	130	35.0	4.4	20000	15	NH <sub>4</sub> OH	5.3	158	21	14
15	130	35.0	3.5*	20000	15	NH <sub>4</sub> OH	5.3	155	7	6
16	200	21.0	3.9	20000	20	NaOH, AlCl <sub>3</sub>	5.0	108	385	164
17	200	35.0	3.5	20000	20	NaOH, AlCl <sub>3</sub>	5.0	88	8	8

\* 用稀盐酸将预分散体 pH 值调节至 3.5