



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105050956 B

(45)授权公告日 2017.11.14

(21)申请号 201480014137.0

(22)申请日 2014.02.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105050956 A

(43)申请公布日 2015.11.11

(30)优先权数据

13/829,950 2013.03.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.09.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/016095 2014.02.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/158404 EN 2014.10.02

(73)专利权人 艺康美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 詹姆斯·康特 约翰·T·马利托

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 赵丹

(51)Int.Cl.

C01F 7/02(2006.01)

C07C 43/16(2006.01)

审查员 唐春梅

权利要求书4页 说明书28页

(54)发明名称

拜耳法氢氧化铝的结晶助剂

(57)摘要

本文公开了用于从沉淀液中产生氢氧化铝晶体的化合物、组合物和方法。沉淀液可以位于拜耳工艺中。

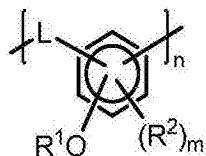
1. 一种增加从拜耳工艺液中沉淀出的氢氧化铝晶体的颗粒尺寸的方法, 所述方法包括:

将包含酚醛缩合物的组合物添加至所述拜耳工艺液; 和

回收从所述拜耳工艺液中沉淀出的氢氧化铝晶体,

其中所述酚醛缩合物以0.01至30mg每平方米的可得氢氧化铝晶种面积的量, 或者以0.01至400mg/升沉淀液量存在。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述酚醛缩合物包含式(I)的重复单元:



(I)

其中,

R¹在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

R²在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和-OR³;

R³在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

L为-C(Rᵃ)(Rᵇ)-或-O-C(Rᶜ)(Rᵈ)-;

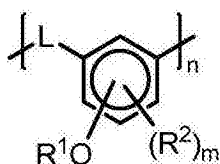
Rᵃ、Rᵇ、Rᶜ和Rᵈ在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

m在各次出现时为独立地选自0、1、2和3的整数; 并且

n ≥ 1;

其中所述烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基在各次出现时各自独立地被一个或多个合适的取代基取代或未被取代。

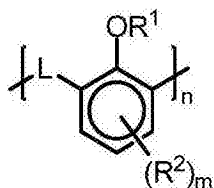
3. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述酚醛重复单元具有式(I-a):



(I-a),

其中R¹、R²、L、m和n如上所限定。

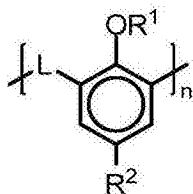
4. 根据权利要求3所述的方法, 其中所述酚醛重复单元具有式(I-b):



(I-b),

其中 R^1 、 R^2 、 L 、 m 和 n 如上所限定。

5. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述酚醛重复单元具有式(I-c):



(I-c),

其中 R^1 、 R^2 、 L 和 n 如上所限定。

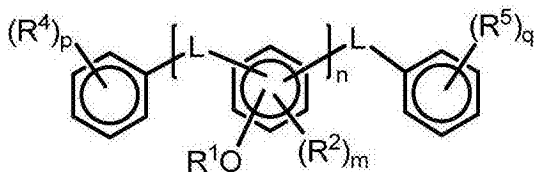
6. 根据权利要求5所述的方法, 其中

R^1 在各次出现时为氢; 并且 R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代的或未被取代的烷基。

7. 根据权利要求6所述的方法, 其中 L 在各次出现时为 $-CH_2-$ 。

8. 根据权利要求6所述的方法, 其中 L 在各次出现时为 $-O-CH_2-$ 。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述酚醛缩合物具有式(II):



(II)

其中,

R^1 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

R^2 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和 $-OR^3$;

R^3 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

R^4 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和 $-OR^6$;

R^5 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和 $-OR^7$;

R^6 和 R^7 在各次出现时各自独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

L 为 $-C(R^a)(R^b)-$ 或 $-O-C(R^c)(R^d)-$;

R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

m 在各次出现时为独立地选自0、1、2和3的整数;

$n \geq 1$;

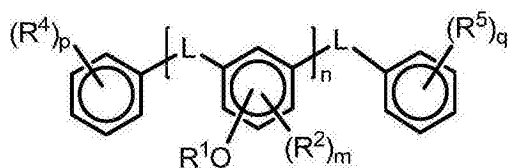
p 为1、2、3、4或5; 并且

q 为1、2、3、4或5;

其中所述烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基在各次出现时各自独立地被

一个或更多个合适的取代基取代或未被取代。

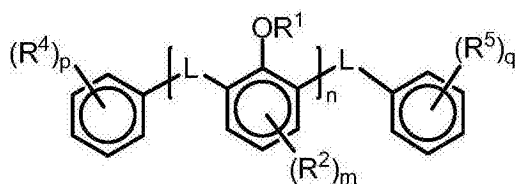
10. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述酚醛缩合物具有式 (II-a):



(II-a)

其中R¹、R²、R⁴、R⁵、L、m、n、p和q如上所限定。

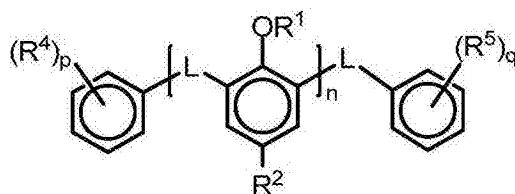
11. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述酚醛缩合物具有式 (II-b):



(II-b)

其中R¹、R²、R⁴、R⁵、L、m、n、p和q如上所限定。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述酚醛缩合物具有式 (II-c):



(II-c)

其中R¹、R²、R⁴、R⁵、L、n、p和q如上所限定。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中

R¹在各次出现时为氢;

R²在各次出现时独立地选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基;

p是1或2, 其中至少一个R⁴是-OH, 并且另一任选的R⁴选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基;

q为1或2, 其中至少一个R⁵是-OH, 并且另一任选的R⁵选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中L在各次出现时为-CH₂-。

15. 根据权利要求13所述的方法, 其中L在各次出现时为-O-CH₂-。

16. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述酚醛缩合物选自:

在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂;

在碱性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂;

在酸性条件下形成的间苯二酚甲醛树脂;

在碱性条件下形成的间苯二酚甲醛树脂;

在酸性条件下形成的苯酚甲醛树脂;

在碱性条件下形成的苯酚甲醛树脂；
在酸性条件下形成的甲酚甲醛树脂；
在碱性条件下形成的甲酚甲醛树脂；
在酸性条件下形成的辛基苯酚甲醛树脂；以及
在碱性条件下形成的辛基苯酚甲醛树脂。

17. 根据权利要求1所述的方法，其中所述组合物还包含溶剂，其选自乙氧基化和丙氧基化烷基醚或醇、脂肪酸酯、低芳烃油、煤油、重芳香族石脑油（“HAN”）、丙二醇单甲基醚、正丁醇、异丁醇及其组合。

18. 根据权利要求1所述的方法，其中所述组合物选自：
乙氧基化和丙氧基化烷基醚与在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂的组合物；
煤油与在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂的组合物；
乙氧基化和丙氧基化烷基醚与在碱性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂的组合物；
煤油与在碱性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂的组合物；
间苯二酚甲醛树脂与氢氧化钠溶液的组合物；
乙氧基化和丙氧基化烷基醚与在酸性条件下形成的苯酚甲醛树脂的组合物；
异丁醇、丙二醇单甲基醚、正丁醇与在碱性条件下形成的甲酚甲醛树脂的组合物；以及
煤油与在酸性条件下形成的辛基苯酚甲醛树脂的组合物。

19. 根据权利要求1所述的方法，其中按重量计至少一半所述回收的氢氧化铝晶体在尺寸上超过45微米。

20. 根据权利要求1所述的方法，其中所述方法提供至少20%的对照分位尺寸平均值的增加%。

拜耳法氢氧化铝的结晶助剂

技术领域

[0001] 本公开一般而言涉及提高来自氢氧化铝的生产过程例如拜耳工艺的铝值回收率的化合物、组合物和方法,更具体而言,涉及提高氢氧化铝晶体或结晶团聚体的颗粒尺寸的化合物和组合物。

背景技术

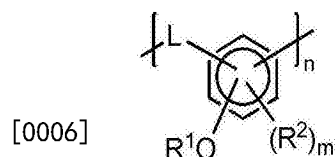
[0002] 氢氧化铝通过公认方法例如拜耳工艺在工业规模上生产。沉淀过程操作者优化其方法以产生来自铝酸盐工艺液的最大可能产率,同时试图实现氢氧化铝产物的特定晶体尺寸分布。在大多数情况下理想的是获得相对大晶体尺寸的产物,并相应地限制非常细的晶体的量,因为这在生产铝金属所需要的后续处理步骤中是有益的。生产通常受限于在其下进行结晶和沉淀的处理条件。这些处理条件从一个工厂至下一个而不同,并且包括但不限于温度曲线、晶种电荷、晶种表面积、二氧化碳或烟道气的吹扫、溶液加载、溶液纯度等。

[0003] 广泛的努力已投入至寻找限制不利影响颗粒尺寸的因素的化学添加剂和方法,以实现氢氧化铝产物的最佳经济回收率。尽管有全球范围的持续和进行中的开发,但对上述过程的更经济的解决方案的工业需求仍然存在。

发明内容

[0004] 本文公开了提高从拜耳工艺液中沉淀出的氢氧化铝晶体的颗粒尺寸的方法,所述方法包括添加包含酚醛缩合物的组合物至拜耳工艺液;并且回收从拜耳工艺液中沉淀出的氢氧化铝晶体。

[0005] 在某些实施方案中,酚醛缩合物包含式(I)的重复单元:



(I)

[0007] 其中,

[0008] R^1 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

[0009] R^2 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和 $-OR^3$;

[0010] R^3 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

[0011] L为 $-C(R^a)(R^b)-$ 或 $-O-C(R^c)(R^d)-$;

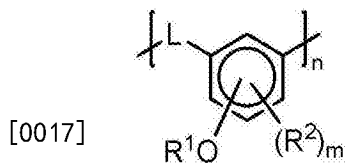
[0012] R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

[0013] m在各次出现时为独立地选自0、1、2和3的整数;并且

[0014] $n \geq 1$;

[0015] 其中所述烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基在各次出现时各自独立地被一个或多个合适的取代基取代或未被取代。

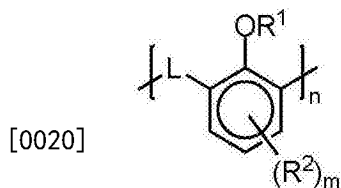
[0016] 在某些实施方案中, 酚醛重复单元具有式 (I-a) :



(I-a) ,

[0018] 其中 R^1 、 R^2 、L、m和n如上所限定。

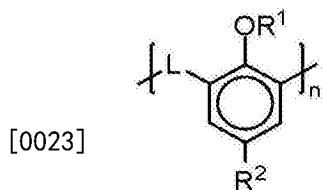
[0019] 在某些实施方案中, 酚醛重复单元具有式 (I-b) :



(I-b) ,

[0021] 其中 R^1 、 R^2 、L、m和n如上所限定。

[0022] 在某些实施方案中, 酚醛重复单元具有式 (I-c) ,

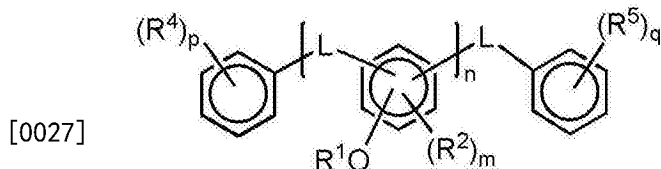


(I-c) ,

[0024] 其中 R^1 、 R^2 、L和n如上所限定。

[0025] 在某些实施方案中, 酚醛缩合物包含式 (I) 的重复单元, 其中 R^1 在各次出现时为氢; 并且 R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。在某些实施方案中, L在各次出现时为-CH₂-。在某些实施方案中, L在各次出现时为-O-CH₂-。

[0026] 在某些实施方案中, 酚醛缩合物具有式 (II) :



(II)

[0028] 其中,

[0029] R^1 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

[0030] R^2 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤

素、氰基、硝基和 $-OR^3$;

[0031] R^3 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

[0032] R^4 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和 $-OR^6$;

[0033] R^5 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和 $-OR^7$;

[0034] R^6 和 R^7 在各次出现时各自独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

[0035] L为 $-C(R^a)(R^b)-$ 或 $-O-C(R^c)(R^d)-$;

[0036] R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基;

[0037] m在各次出现时为独立地选自0、1、2和3的整数;

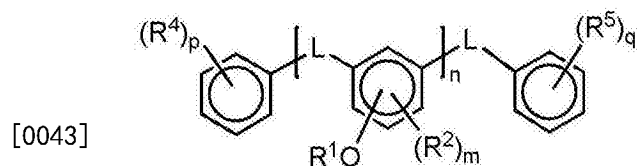
[0038] $n \geq 1$;

[0039] p为1、2、3、4或5;并且

[0040] q为1、2、3、4或5;

[0041] 其中所述烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基在各次出现时各自独立地被一个或更多个合适的取代基取代或未被取代。

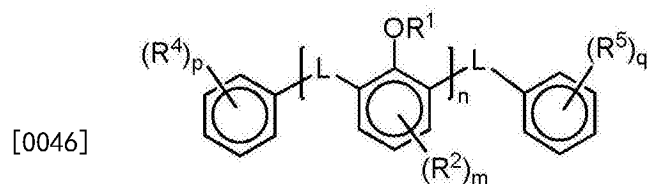
[0042] 在某些实施方案中,酚醛缩合物具有式(II-a):



(II-a),

[0044] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、L、m、n、p和q如上所限定。

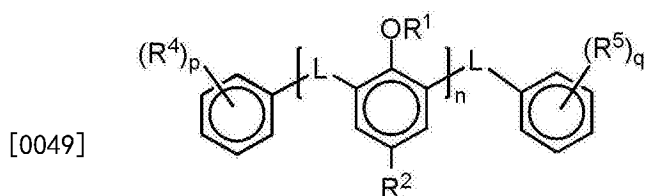
[0045] 在某些实施方案中,酚醛缩合物具有式(II-b):



(II-b),

[0047] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、L、m、n、p和q如上所限定。

[0048] 在某些实施方案中,酚醛缩合物具有式(II-c):



(II-c),

[0050] 其中R¹、R²、R⁴、R⁵、L、n、p和q如上所限定。

[0051] 在某些实施方案中,酚醛缩合物具有式(II),其中R¹在各次出现时为氢;R²在各次出现时独立地选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基;p是1或2,其中至少一个R⁴是-OH,并且另一任选的R⁴选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基;q为1或2,其中至少一个R⁵是-OH,并且另一任选的R⁵选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基。在某些实施方案中,L在各次出现时为-CH₂-。在某些实施方案中,L在各次出现时为-O-CH₂-。

[0052] 在某些实施方案中,酚醛缩合物选自:在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂;在碱性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂;在酸性条件下形成的间苯二酚甲醛树脂;在碱性条件下形成的间苯二酚甲醛树脂;在酸性条件下形成的苯酚甲醛树脂;在碱性条件下形成的苯酚甲醛树脂;在酸性条件下形成的甲酚甲醛树脂;在碱性条件下形成的甲酚甲醛树脂;在酸性条件下形成的辛基苯酚甲醛树脂和在碱性条件下形成的辛基苯酚甲醛树脂。

[0053] 在某些实施方案中,该组合物还包含溶剂,其选自乙氧基化和丙氧基化烷基醚或醇、脂肪酸酯、低芳烃油、煤油、重芳香族石脑油("HAN")、丙二醇单甲基醚、正丁醇、异丁醇及其组合。

[0054] 在某些实施方案中,该组合物选自:在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂与乙氧基化和丙氧基化烷基醚的组合物;在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂与煤油的组合物;在碱性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂与乙氧基化和丙氧基化烷基醚的组合物;在碱性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂与煤油的组合物;间苯二酚甲醛树脂与氢氧化钠溶液的组合物;在酸性条件下形成的苯酚甲醛树脂与乙氧基化和丙氧基化烷基醚的组合物;在碱性条件下形成甲酚甲醛树脂、丙二醇单甲基醚、正丁醇与异丁醇的组合物;以及在酸性条件下形成的辛基苯酚甲醛树脂与煤油的组合物。

[0055] 在某些实施方案中,按重量计至少一半回收的氢氧化铝晶体在尺寸上超过44-45微米。

[0056] 在某些实施方案中,该方法提供了至少20%的对照分位尺寸平均值(mean of control quantile size)的增加%。

[0057] 化合物、组合物、方法和过程在本文中进一步描述。

具体实施方式

[0058] 本文公开了充当结晶助剂,也称作晶体生长改良剂的化合物和组合物。本文还公开了使用该化合物和组合物的结晶方法。该化合物、组合物和方法提供了具有比其他可能颗粒尺寸显著更大的颗粒尺寸并且优于现有结晶助剂的氢氧化铝的生产。因此,氧化铝精炼厂可以在显著提高产率同时仍然满足颗粒尺寸限制的条件下运作。

[0059] 该化合物、组合物和方法还适用于改良拜耳工艺中草酸钠的沉淀;以及碳酸盐垢、

石膏、氢氧化镍(红土镍法)和天然碱(碳酸钠)等的晶体生长改良。

[0060] 1. 术语定义

[0061] 除非另有定义,本文使用的所有技术和科学术语具有与本领域普通技术人员通常理解相同的含义。在冲突的情况下,以本文件包括定义为准。优选的方法和材料在下文描述,但与本文所述的那些相似或等效的方法和材料可以用于本发明的实践或测试。本文提及的所有出版物、专利申请、专利和其他参考文献通过引用整体并入本文。本文所公开的材料、方法和实例仅是说明性的并且不旨在限制。

[0062] 本文使用的术语“包含”、“包括”、“含有”、“具有”、“可以”、“包含”(“comprise(s)”, “include(s)”, “having”, “has”, “can”, “contain(s)”)及其变体是指开放式过渡短语、术语或词语,其不排除另外的行为或结构的可能性。无论是否明确表述,本公开内容都还考虑了“包括”本文所示实施方案或元素、“由其组成”和“基本上由其组成”的其他实施方案。

[0063] 术语“合适的取代基”,如本文所使用,旨在表示化学上可接受的官能团,优选不抵消发明化合物的活性的基团。这种合适的取代基包括但不限于卤素基团、全氟烷基基团、全氟烷氧基基团、烷基基团、烯基基团、炔基基团、羟基基团、氧代基团、巯基基团、烷硫基基团、烷氧基基团、芳基或杂芳基基团、芳氧基或杂芳氧基基团、芳烷基或杂芳烷基基团、芳烷氧基或杂芳烷氧基基团、HO-(C=O)-基团、杂环基基团、环烷基基团、氨基基团、烷基和二烷基氨基基团、氨甲酰基基团、烷基羰基基团、烷氧羰基基团、烷基氨基羰基基团、二烷基氨基羰基基团、芳基羰基基团、芳氧羰基基团、烷基磺酰基基团、芳基磺酰基基团等。本领域技术人员将理解,许多取代基可以被另外的取代基取代。

[0064] 术语“烷基”,如本文所使用,是指直链或分支烃自由基,优选具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31或32个碳。烷基基团包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。如上所限定,烷基基团可以未被取代或被一个或更多个合适的取代基取代。

[0065] 术语“烯基”,如本文所使用,是指直链或分支烃自由基,优选具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31或32个碳,并具有一个或更多个碳-碳双键。烯基基团包括但不限于乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基(烯丙基)、异丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-丁烯基和2-丁烯基。如上所限定,烯基基团可以未被取代或被一个或更多个合适的取代基取代。

[0066] 术语“炔基”,如本文所使用,是指直链或分支烃自由基,优选具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31或32个碳,并具有一个或更多个碳-碳三键。炔基基团包括但不限于乙炔基、丙炔基和丁炔基。如上所限定,炔基基团可以未被取代或被一个或更多个合适的取代基取代。

[0067] 术语“烷氧基”,如本文所使用,是指通过氧原子附于母分子基团的如本文所定义的烷基基团。

[0068] 术语“芳基”,如本文所使用,是指单环、双环或三环芳香族自由基,例如苯基、萘基、四氢萘基、茚满基等;如上所限定,其任选地被一个或更多个合适的取代基,优选1至5个合适的取代基取代。

[0069] 术语“羰基”,“(C=O)”或“-C(O)-”(如在短语例如烷基羰基、烷基-(C=O)-或烷氧

基羰基中所使用)是指 $>C=O$ 基团与第二基团例如烷基或氨基基团(即酰胺基团)的连接。烷氧基羰基氨基(即烷氧基($C=O$)-NH-)是指烷基氨基甲酸酯基团。羰基基团在本文中也按等价地定义为($C=O$)。烷基羰基氨基是指例如乙酰胺的基团。

[0070] 术语“环烷基”,如本文所使用,是指单环、双环或三环碳环自由基(例如环丙基,环丁基,环戊基,环己基,环庚基,环辛基,环壬基,环戊烯,环己烯,双环[2.2.1]庚基,双环[3.2.1]辛基和双环[5.2.0]壬基等);任选地包含1或2个双键。如上所限定,环烷基基团可以未被取代或被一个或更多个合适的取代基,优选1至5个合适的取代基取代。

[0071] 术语“卤代”或“卤素”,如本文所使用,是指氟、氯、溴或碘自由基。

[0072] 术语“杂芳基”,如本文所使用,是指单环、双环或三环芳香族杂环基基团,其在一个或更多个环中包含一个或更多个选自O、S和N的杂原子。杂芳基基团包括但不限于吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、噻吩基、呋喃基、咪唑基、吡咯基、噻唑基(例如1,3-噻唑基、1,2-噻唑基)、噻唑基(例如1,2-噻唑基、1,3-噻唑基)、吡唑基、四唑基、三唑基(例如1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基)、二唑基(例如1,2,3-二唑基)、噻二唑基(例如1,3,4-噻二唑基)、喹啉基、异喹啉基、苯并噻吩基、苯并呋喃基和吲哚基。如上所限定,杂芳基基团可以未被取代或被一个或更多个合适的取代基,优选1至5个合适的取代基取代。

[0073] 术语“杂环”或“杂环基”,如本文所使用,是指单环、双环或三环基团,其包含1至4个选自N、O、S(O)_n、NH或NR^x的杂原子,其中R^x是合适的取代基。杂环基团任选地包含1或2个双键。杂环基团包括但不限于氮杂环丁基、四氢呋喃基、咪唑烷基、吡咯烷基、哌啶基、哌嗪基、噻唑烷基、噻唑烷基、吡唑烷基、硫代吗啉基、四氢噻嗪基、四氢噻二嗪基、吗啉基、氧杂环丁基、四氢二嗪基、噻嗪基、噻噻基、吲哚基、异吲哚基、奎宁环基、色烷基、异色烷基和苯并噻嗪基。单环饱和或部分饱和的环系统的实例为四氢呋喃-2-基、四氢呋喃-3-基、咪唑烷-1-基、咪唑烷-2-基、咪唑烷-4-基、吡咯烷-1-基、吡咯烷-2-基、吡咯烷-3-基、哌啶-1-基、哌啶-2-基、哌啶-3-基、哌嗪-1-基、哌嗪-2-基、哌嗪-3-基、1,3-噻唑烷-3-基、异噻唑烷、1,3-噻唑烷-3-基、1,2-吡唑烷-2-基、1,3-吡唑烷-1-基、硫代吗啉基、1,2-四氢噻嗪-2-基、1,3-四氢噻嗪-3-基、四氢噻二嗪基、吗啉基、1,2-四氢二嗪-2-基、1,3-四氢二嗪-1-基、1,4-噻嗪-2-基和1,2,5-噻噻-4-基。如上所限定,杂环基团可以未被取代或被一个或更多个合适的取代基,优选1至3个合适的取代基取代。

[0074] 术语“羟基”,如本文所使用,是指-OH基团。

[0075] 术语“氧代”,如本文所使用,是指双键氧(=O)自由基,其中键合是碳原子。这样的自由基也可以被认为是羰基基团。

[0076] 术语“A/C”,如本文所使用,是指氧化铝对苛性碱的比值。

[0077] 术语“BET”,如本文所使用,是指实验测定表面积Brunauer-Emmett-Teller法。该方法使用对氮或其他气体在材料上的吸附等温线的分析。

[0078] 术语“CGM”如本文所使用,是指晶体生长改良剂。

[0079] 术语“沉淀液”,如本文所使用,是指在氧化铝生产过程的氢氧化铝沉淀步骤中包含铝酸盐的溶液。铝酸盐溶液可以被称为本领域普通技术人员所知的各种术语,例如母液、绿液(green liquor)和氢氧化铝沉淀进料。术语“沉淀液”还可以包括涉及如由本领域技术

人员已知方法实现的烧结碳酸盐过程或组合拜耳烧结过程中的分解的铝酸盐溶液。

[0080] 术语“沉淀进料液”，如本文所使用，是指流入氢氧化铝沉淀过程的沉淀器的沉淀液。

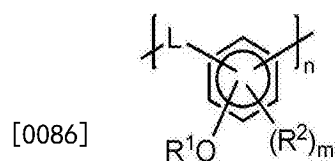
[0081] 术语“加热的沉淀液”，如本文所使用，是指具有高于50g/L Na_2CO_3 的游离碱度水平和高于环境或25℃的温度的在氢氧化铝生产过程内的任何溶液。

[0082] 术语“废液”，如本文所使用，是指由沉淀铝值的移除而产生的溶液，例如在最终分级阶段之后返回拜耳工艺的消化过程的废液。

[0083] 2. 化合物

[0084] 本发明的化合物包括酚醛缩合物。酚醛缩合物可以充当晶体生长改良剂以帮助氢氧化铝从例如出现于拜耳工艺的沉淀液中结晶。

[0085] 在一个方面，本文公开了具有式(I)重复单元的酚醛缩合物：



(I)

[0087] 其中，

[0088] R^1 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基；

[0089] R^2 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和 $-\text{OR}^3$ ；

[0090] R^3 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基；

[0091] L为 $-\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}^c)(\text{R}^d)-$ ；

[0092] R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基；

[0093] m在各次出现时为独立地选自0、1、2和3的整数；并且

[0094] $n \geq 1$ ；

[0095] 其中所述烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基在各次出现时各自独立地被一个或更多个合适的取代基取代或未被取代。

[0096] 在某些实施方案中， R^1 在各次出现时为氢。

[0097] 在某些实施方案中， R^1 在各次出现时选自氢和被取代或未被取代的烷基。在某些实施方案中， R^1 在各次出现时选自氢和被取代或未被取代的直链 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方案中， R^1 在各次出现时选自氢和被取代或未被取代的分支 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方案中， R^1 在各次出现时选自氢、甲基、乙基、丙基（例如正丙基、异丙基）、丁基（例如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基）、戊基（例如正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基）、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。

[0098] 在某些实施方案中, R²在各次出现时选自-OR³和被取代或未被取代的烷基。在某些实施方案中, R²在各次出现时选自-OR³和被取代或未被取代的直链C₁-C₃₀烷基、C₁-C₁₈烷基或C₁-C₈烷基。在某些实施方案中, R²在各次出现时选自-OR³和被取代或未被取代的分支C₁-C₃₀烷基、C₁-C₁₈烷基或C₁-C₈烷基。在某些实施方案中, R²在各次出现时选自-OR³、甲基、乙基、丙基(例如正丙基、异丙基)、丁基(例如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基)、戊基(例如正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基)、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。

[0099] 在某些实施方案中, R^3 在各次出现时为氢。

[10100] 在某些实施方案中, L是 $-\text{C}(\text{R}^a)(\text{R}^b)-$ 。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地为氢, 使得L是 $-\text{CH}_2-$ 。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的直链 C_1 - C_{18} 烷基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的分支 C_1 - C_{18} 烷基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢、甲基、乙基、丙基(例如正丙基、异丙基)、丁基(例如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基)、戊基(例如正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基)、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的苯基、二氢茚基、茚基、萘基、二氢萘基或5,6,7,8-四氢萘基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、环十三烷基、环十四烷基、环十五烷基、环十六烷基、环十七烷基或环十八烷基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的呋喃基、咪唑基、异噁唑基、异噻唑基、噁二唑基、噻唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、吡唑基、吡咯基、四唑基、噻二唑基、噻唑基、噻吩基、三唑基、三嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、1,3-苯并噁唑基、苯并咪唑基、吲唑基、吲哚基、异吲哚基、异喹啉基、萘啶基、吡啶并咪唑基或喹啉基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的氮杂环丁基、氮杂环庚基、氮杂环丙基、二氮杂环庚基、1,3-二氧环己基、1,3-二氧环戊基、1,3-二硫环戊基、1,3-二硫环己基、咪唑啉基、咪唑烷基、异噻唑啉基、异噻唑烷基、异噁唑啉基、异噻唑啉基、吗啉基、噁二唑啉基、噻二唑啉基、噻唑啉基、噻吩基、哌嗪基、哌啶基、吡喃基、吡唑啉基、吡唑烷基、吡咯啉基、吡咯烷基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、噻二唑啉基、噻二唑烷基、噻唑啉基、噻唑烷基、1,3-噻唑烷基、硫代吗啉基、1,1-二氧硫代吗啉基、硫代吡喃基、三噻烷基、1,3-苯并二硫杂环戊二烯基、苯并吡喃基、苯并硫代吡喃基、2,3-二氢苯并呋喃基、2,3-二氢苯并噻吩基、2,3-二氢-1H-吲哚基、2,3-二氢异吲哚-2-基、2,3-二氢异吲哚-3-基、1,3-二氧-1H-异吲哚基、5,6-二氢咪唑并[1,2-a]吡嗪-7(8H)-基、1,2,3,4-四氢异喹啉-2-基或1,2,3,4-四氢喹啉基。

[0101] 在某些实施方案中,L是 $-O-C(R^c)(R^d)-$ 。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 各自为氢,使得

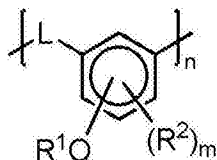
L是 $-O-CH_2-$ 。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的直链 C_1-C_{18} 烷基。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的分支 C_1-C_{18} 烷基。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢、甲基、乙基、丙基(例如正丙基、异丙基)、丁基(例如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基)、戊基(例如正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基)、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的苯基、二氢茛基、茛基、萘基、二氢萘基或5,6,7,8-四氢萘基。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、环十三烷基、环十四烷基、环十五烷基、环十六烷基、环十七烷基或环十八烷基。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的呋喃基、咪唑基、异噁唑基、异噻唑基、噁二唑基、噻二唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、吡唑基、吡咯基、四唑基、噻二唑基、噻唑基、噻吩基、三唑基、三嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、1,3-苯并噻唑基、苯并咪唑基、吲唑基、吲哚基、异吲哚基、异喹啉基、萘啶基、吡啶并咪唑基或喹啉基。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的氮杂环丁基、氮杂环庚基、氮杂环丙基、二氮杂环庚基、1,3-二氧环己基、1,3-二氧环戊基、1,3-二硫环戊基、1,3-二硫环己基、咪唑啉基、咪唑烷基、异噻唑啉基、异噻唑烷基、异噻唑基、异噻唑烷基、吗啉基、噻二唑啉基、噻二唑烷基、噻唑啉基、噻唑烷基、哌嗪基、哌啶基、吡喃基、吡唑啉基、吡唑烷基、吡咯啉基、吡咯烷基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、噻二唑啉基、噻二唑烷基、噻唑啉基、噻唑烷基、1,3-噻唑烷基、硫代吗啉基、1,1-二氧硫代吗啉基、硫代吡喃基、三噻烷基、1,3-苯并二硫杂环戊二烯基、苯并吡喃基、苯并硫代吡喃基、2,3-二氢苯并呋喃基、2,3-二氢苯并噻吩基、2,3-二氢-1H-吲哚基、2,3-二氢异吲哚-2-基、2,3-二氢异吲哚-3-基、1,3-二氧-1H-异吲哚基、5,6-二氢咪唑并[1,2-a]吡嗪-7(8H)-基、1,2,3,4-四氢异喹啉-2-基或1,2,3,4-四氢喹啉基。

[0102] 在某些实施方案中,m在各次出现时为0。在某些实施方案中,m在各次出现时为1。在某些实施方案中,m在各次出现时为2。在某些实施方案中,m在各次出现时为3。

[0103] 在某些实施方案中,n在1至100、1至50、1至30、1至20、1至15或1至10的范围中。在某些实施方案中,n为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49或50。

[0104] 在某些实施方案中,酚醛缩合物具有式(I-a)的重复单元:

[0105]

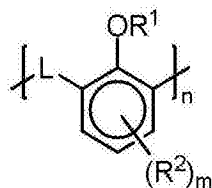


(I-a),

[0106] 其中 R^1 、 R^2 、L、m和n如上所限定。在一个优选实施方案中, R^1 在各次出现时为氢,并且 R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

[0107] 在某些实施方案中,酚醛缩合物具有式(I-b)的重复单元:

[0108]

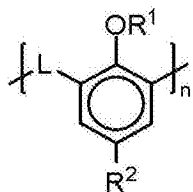


(I-b),

[0109] 其中 R^1 、 R^2 、L、m和n如上所限定。在一个优选实施方案中, R^1 在各次出现时为氢,并且 R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

[0110] 在某些实施方案中,酚醛缩合物具有式(I-c)的重复单元:

[0111]

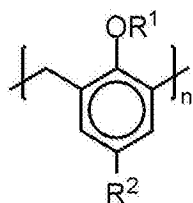


(I-c),

[0112] 其中 R^1 、 R^2 、L和n如上所限定。在一个优选实施方案中, R^1 在各次出现时为氢,并且 R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

[0113] 在某些实施方案中,酚醛缩合物具有式(I-d)的重复单元:

[0114]

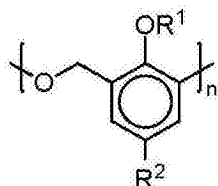


(I-d),

[0115] 其中 R^1 、 R^2 和n如上所限定。在一个优选实施方案中, R^1 在各次出现时为氢,并且 R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

[0116] 在某些实施方案中,酚醛缩合物具有式(I-e)的重复单元:

[0117]

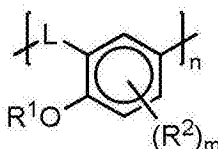


(I-e),

[0118] 其中R¹、R²和n如上所限定。在一个优选实施方案中，R¹在各次出现时为氢，并且R²在各次出现时独立地选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基。

[0119] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(I-f)的重复单元：

[0120]

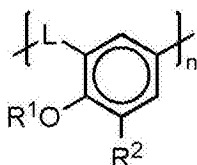


(I-f),

[0121] 其中R¹、R²、L、m和n如上所限定。在一个优选实施方案中，R¹在各次出现时为氢，并且R²在各次出现时独立地选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基。

[0122] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(I-g)的重复单元：

[0123]

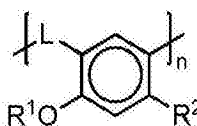


(I-g),

[0124] 其中R¹、R²、L和n如上所限定。在一个优选实施方案中，R¹在各次出现时为氢，并且R²在各次出现时独立地选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基。

[0125] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(I-h)的重复单元：

[0126]

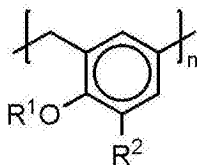


(I-h),

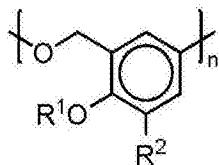
[0127] 其中R¹、R²、L和n如上所限定。在一个优选实施方案中，R¹在各次出现时为氢，并且R²在各次出现时独立地选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基。

[0128] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(I-i)或式(I-j)的重复单元：

[0129]



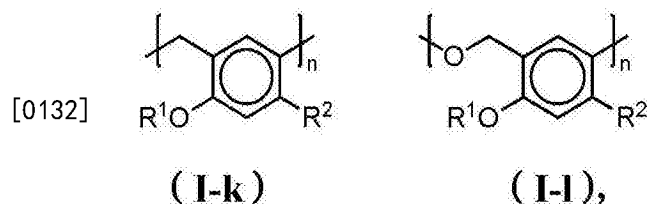
(I-i)



(I-j),

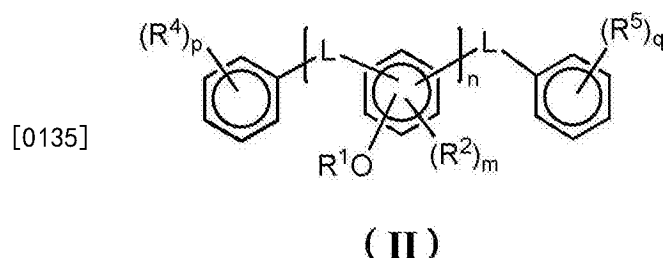
[0130] 其中 R^1 、 R^2 和 n 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为氢，并且 R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

[0131] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(I-k)或式(I-l)的重复单元：



[0133] 其中 R^1 、 R^2 和 n 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为氢，并且 R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

[0134] 在另一方面，本文公开了式(II)的酚醛缩合物：



[0136] 其中，

[0137] R^1 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基；

[0138] R^2 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和-OR³；

[0139] R^3 在各次出现时独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基；

[0140] R^4 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和-OR⁶；

[0141] R^5 在各次出现时独立地选自烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基、环烷基、卤素、氰基、硝基和-OR⁷；

[0142] R^6 和 R^7 在各次出现时各自独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基；

[0143] L为-C(R^a)(R^b)-或-O-C(R^c)(R^d)-；

[0144] R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基；

[0145] m 在各次出现时为独立地选自0、1、2和3的整数；

[0146] $n \geq 1$ ；

[0147] p 为1、2、3、4或5；并且

[0148] q 为1、2、3、4或5；

[0149] 其中所述烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂环基和环烷基在各次出现时各自独立地被一个或更多个合适的取代基取代或未被取代。

[0150] 在某些实施方案中， R^1 在各次出现时为氢。

[0151] 在某些实施方案中， R^1 在各次出现时选自氢和被取代或未被取代的烷基。在某些

实施方案中, R^1 在各次出现时选自氢和被取代或未被取代的直链 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方案中, R^1 在各次出现时选自氢和被取代或未被取代的分支 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方案中, R^1 在各次出现时选自氢、甲基、乙基、丙基 (例如正丙基、异丙基)、丁基 (例如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基)、戊基 (例如正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基)、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。

[0152] 在某些实施方案中, R^2 在各次出现时选自 $-OR^3$ 和被取代或未被取代的烷基。在某些实施方案中, R^2 在各次出现时选自 $-OR^3$ 和被取代或未被取代的直链 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方案中, R^2 在各次出现时选自 $-OR^3$ 和被取代或未被取代的分支 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方案中, R^2 在各次出现时选自 $-OR^3$ 、甲基、乙基、丙基 (例如正丙基、异丙基)、丁基 (例如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基)、戊基 (例如正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基)、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。

[0153] 在某些实施方案中, R^3 在各次出现时为氢。

[0154] 在某些实施方案中, R^4 在各次出现时选自 $-OR^6$ 和被取代或未被取代的烷基。在某些实施方案中, R^4 在各次出现时选自 $-OR^6$ 和被取代或未被取代的直链 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方案中, R^4 在各次出现时选自 $-OR^6$ 和被取代或未被取代的分支 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方案中, R^4 在各次出现时选自 $-OR^6$ 、甲基、乙基、丙基 (例如正丙基、异丙基)、丁基 (例如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基)、戊基 (例如正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基)、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。

[0155] 在某些实施方案中, R^6 在各次出现时为氢。

[0156] 在某些实施方案中, R^5 在各次出现时选自 $-OR^7$ 和被取代或未被取代的烷基。在某些实施方案中, R^5 在各次出现时选自 $-OR^7$ 和被取代或未被取代的直链 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方案中, R^5 在各次出现时选自 $-OR^7$ 和被取代或未被取代的分支 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_8 烷基。在某些实施方案中, R^5 在各次出现时选自 $-OR^7$ 、甲基、乙基、丙基 (例如正丙基、异丙基)、丁基 (例如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基)、戊基 (例如正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基)、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。

[0157] 在某些实施方案中, R^7 在各次出现时为氢。

[0158] 在某些实施方案中, L 是 $-C(R^a)(R^b)-$ 。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各

自独立地为氢,使得L是 $-\text{CH}_2-$ 。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的直链 C_1 - C_{18} 烷基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的分支 C_1 - C_{18} 烷基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢、甲基、乙基、丙基(例如正丙基、异丙基)、丁基(例如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基)、戊基(例如正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基)、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的苯基、二氢茚基、茚基、萘基、二氢萘基或5,6,7,8-四氢萘基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、环十三烷基、环十四烷基、环十五烷基、环十六烷基、环十七烷基或环十八烷基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的呋喃基、咪唑基、异噁唑基、异噻唑基、噁二唑基、噻二唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、吡唑基、吡咯基、四唑基、噻二唑基、噻唑基、噻吩基、三唑基、三嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、1,3-苯并噁唑基、苯并咪唑基、吲唑基、吲哚基、异吲哚基、异喹啉基、萘啶基、吡啶并咪唑基或喹啉基。在某些实施方案中, R^a 和 R^b 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的氮杂环丁基、氮杂环庚基、氮杂环丙基、二氮杂环庚基、1,3-二氧环己基、1,3-二氧环戊基、1,3-二硫环戊基、1,3-二硫环己基、咪唑啉基、咪唑烷基、异噻唑啉基、异噻唑烷基、异噁唑啉基、异噁唑烷基、吗啉基、噻二唑啉基、噻二唑烷基、噻唑啉基、噻唑烷基、哌嗪基、哌啶基、吡喃基、吡唑啉基、吡唑烷基、吡咯啉基、吡咯烷基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、噻二唑啉基、噻二唑烷基、噻唑啉基、噻唑烷基、1,3-噻唑烷基、硫代吗啉基、1,1-二氧硫代吗啉基、硫代吡喃基、三噻烷基、1,3-苯并二硫杂环戊二烯基、苯并吡喃基、苯并硫代吡喃基、2,3-二氢苯并呋喃基、2,3-二氢苯并噻吩基、2,3-二氢-1H-吲哚基、2,3-二氢异吲哚-2-基、2,3-二氢异吲哚-3-基、1,3-二氧-1H-异吲哚基、5,6-二氢咪唑并[1,2-a]吡嗪-7(8H)-基、1,2,3,4-四氢异喹啉-2-基或1,2,3,4-四氢喹啉基。

[0159] 在某些实施方案中,L是 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}^c)(\text{R}^d)-$ 。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 各自为氢,使得L是 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的直链 C_1 - C_{18} 烷基。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的分支 C_1 - C_{18} 烷基。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢、甲基、乙基、丙基(例如正丙基、异丙基)、丁基(例如正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基)、戊基(例如正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、仲戊基、3-戊基)、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的苯基、二氢茚基、茚基、萘基、二氢萘基或5,6,7,8-四氢萘基。在某些实施方案中, R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷

基、环十三烷基、环十四烷基、环十五烷基、环十六烷基、环十七烷基或环十八烷基。在某些实施方案中， R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的呋喃基、咪唑基、异噻唑基、异噻唑基、噻二唑基、噻唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、吡唑基、吡咯基、四唑基、噻二唑基、噻唑基、噻吩基、三唑基、三嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、1,3-苯并噻唑基、苯并咪唑基、吡唑基、吡唑基、异吡唑基、异噻唑基、萘啶基、吡啶并咪唑基或喹啉基。在某些实施方案中， R^c 和 R^d 在各次出现时各自独立地选自氢和被取代或未被取代的氮杂环丁基、氮杂环庚基基、氮杂环丙基、二氮杂环庚基、1,3-二氧环己基、1,3-二氧环戊基、1,3-二硫环戊基、1,3-二硫环己基、咪唑啉基、咪唑啉基、异噻唑啉基、异噻唑啉基、异噻唑啉基、异噻唑啉基、吗啉基、噻二唑啉基、噻二唑啉基、噻唑啉基、噻唑啉基、哌嗪基、哌啶基、吡喃基、吡唑啉基、吡唑啉基、吡咯啉基、吡咯啉基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、噻二唑啉基、噻二唑啉基、噻唑啉基、噻唑啉基、1,3-噻唑啉基、硫代吗啉基、1,1-二氧硫代吗啉基、硫代吡喃基、三噻啉基、1,3-苯并二硫杂环戊二烯基、苯并吡喃基、苯并硫代吡喃基、2,3-二氢苯并呋喃基、2,3-二氢苯并噻吩基、2,3-二氢-1H-吡唑基、2,3-二氢异吡唑-2-基、2,3-二氢异吡唑-3-基、1,3-二氧-1H-异吡唑基、5,6-二氢咪唑并[1,2-a]吡嗪-7(8H)-基、1,2,3,4-四氢异噻啉-2-基或1,2,3,4-四氢噻啉基。

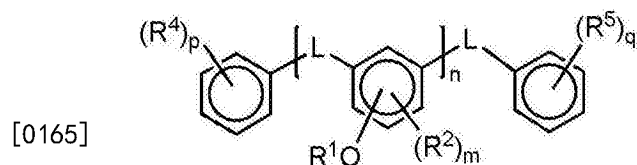
[0160] 在某些实施方案中， m 在各次出现时为0。在某些实施方案中， m 在各次出现时为1。在某些实施方案中， m 在各次出现时为2。在某些实施方案中， m 在各次出现时为3。

[0161] 在某些实施方案中， p 为1。在某些实施方案中， p 为2。在某些实施方案中， p 为3。在某些实施方案中， p 为4。在某些实施方案中， p 为5。

[0162] 在某些实施方案中， q 为1。在某些实施方案中， q 为2。在某些实施方案中， q 为3。在某些实施方案中， q 为4。在某些实施方案中， q 为5。

[0163] 在某些实施方案中， n 在1至100、1至50、1至30、1至20、1至15或1至10的范围内。在某些实施方案中， n 为1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49或50。

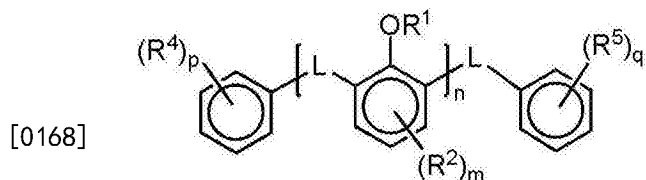
[0164] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(II-a)：



(II-a),

[0166] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 L 、 m 、 n 、 p 和 q 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为H； R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基； p 为1或2，其中至少一个 R^4 是-OH并且另一任选的 R^4 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基；并且 q 是1或2，其中至少一个 R^5 是-OH并且另一任选的 R^5 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

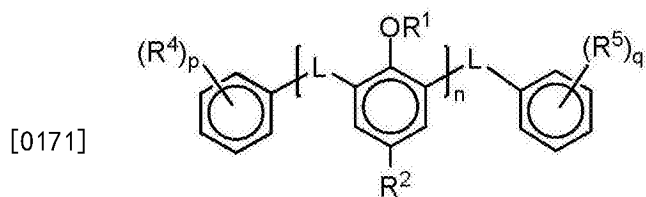
[0167] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(II-b)：



(II-b),

[0169] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 L 、 m 、 n 、 p 和 q 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为H； R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基； p 为1或2，其中至少一个 R^4 是-OH并且另一任选的 R^4 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基；并且 q 是1或2，其中至少一个 R^5 是-OH并且另一任选的 R^5 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

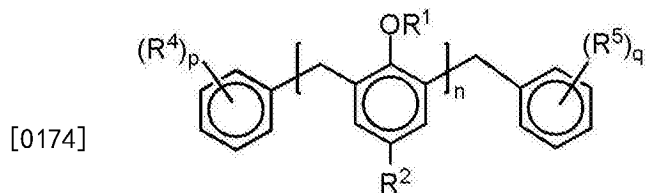
[0170] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(II-c)：



(II-c),

[0172] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 L 、 n 、 p 和 q 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为H； R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基； p 为1或2，其中至少一个 R^4 是-OH并且另一任选的 R^4 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基；并且 q 是1或2，其中至少一个 R^5 是-OH并且另一任选的 R^5 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

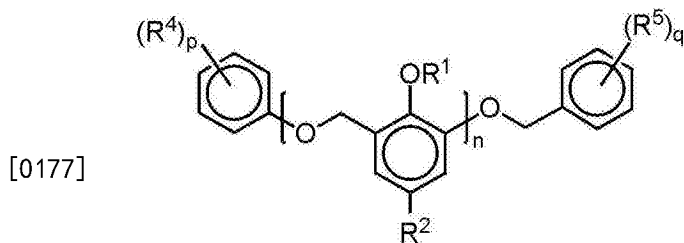
[0173] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(II-d)：



(II-d),

[0175] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 n 、 p 和 q 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为H； R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基； p 为1或2，其中至少一个 R^4 是-OH并且另一任选的 R^4 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基；并且 q 是1或2，其中至少一个 R^5 是-OH并且另一任选的 R^5 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

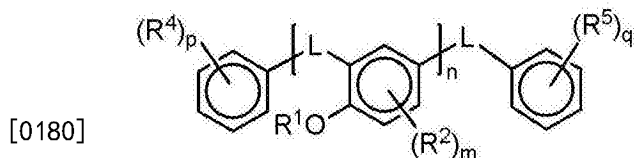
[0176] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(II-e)：



(II-e),

[0178] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 n 、 p 和 q 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为H； R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基； p 为1或2，其中至少一个 R^4 是-OH并且另一任选的 R^4 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基；并且 q 是1或2，其中至少一个 R^5 是-OH并且另一任选的 R^5 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

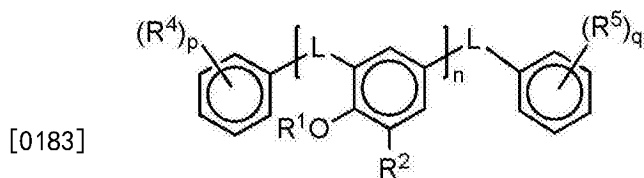
[0179] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(II-f)：



(II-f),

[0181] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 L 、 m 、 n 、 p 和 q 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为H； R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基； p 为1或2，其中至少一个 R^4 是-OH并且另一任选的 R^4 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基；并且 q 是1或2，其中至少一个 R^5 是-OH并且另一任选的 R^5 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

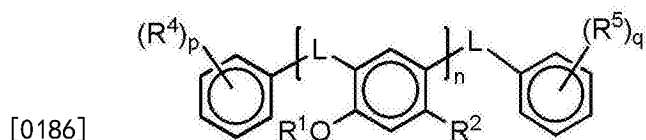
[0182] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(II-g)：



(II-g),

[0184] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 L 、 n 、 p 和 q 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为H； R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基； p 为1或2，其中至少一个 R^4 是-OH并且另一任选的 R^4 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基；并且 q 是1或2，其中至少一个 R^5 是-OH并且另一任选的 R^5 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

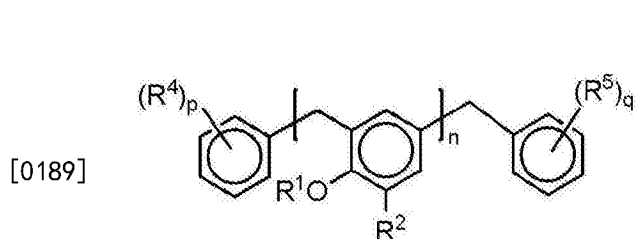
[0185] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(II-h)：



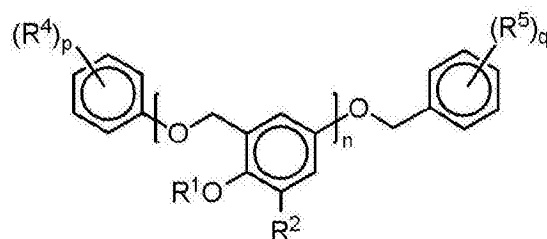
(II-h),

[0187] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 L 、 n 、 p 和 q 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为H； R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基； p 为1或2，其中至少一个 R^4 是-OH并且另一任选的 R^4 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基；并且 q 是1或2，其中至少一个 R^5 是-OH并且另一任选的 R^5 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

[0188] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(II-i)或式(II-j)：



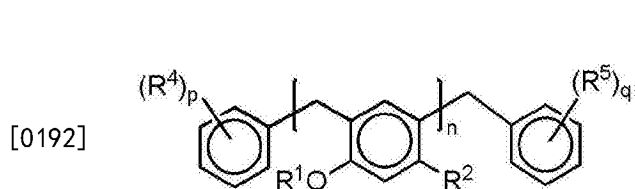
(II-i)



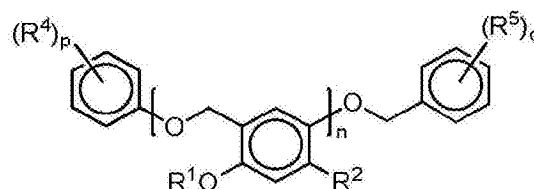
(II-j),

[0190] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 n 、 p 和 q 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为H； R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基； p 为1或2，其中至少一个 R^4 是-OH并且另一任选的 R^4 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基；并且 q 是1或2，其中至少一个 R^5 是-OH并且另一任选的 R^5 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

[0191] 在某些实施方案中，酚醛缩合物具有式(II-k)或式(II-l)：



(II-k)



(II-l),

[0193] 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 n 、 p 和 q 如上所限定。在一个优选实施方案中， R^1 在各次出现时为H； R^2 在各次出现时独立地选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基； p 为1或2，其中至少一个 R^4 是-OH并且另一任选的 R^4 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基；并且 q 是1或2，其中至少一个 R^5 是-OH并且另一任选的 R^5 选自-OH和 C_1 - C_8 被取代或未被取代的烷基。

[0194] 酚醛缩合物可以包含不对称中心，从而可以作为外消旋体和外消旋混合物、单对映体、非对映体混合物和单非对映体而存在。另外的不对称中心可以根据分子上的各种取代基的性质而存在。这种不对称中心各自独立地产生两种光学异构体，旨在将混合物中的所有可能的光学异构体和非对映体以及纯的或部分纯化的化合物均包括在本发明的范围内。本发明旨在包括这些化合物的所有这些异构体形式。

[0195] 在另一方面，本文公开了通过在醛(例如甲醛或多聚甲醛)与一种或更多种酚的混

合物之间的酸催化或碱催化反应而产生的酚醛缩合物。在某些实施方案中,酚醛缩合物为通过在醛(例如甲醛或多聚甲醛)与酚、一种或更多种单烷基酚的混合物、一种或更多种二烷基酚的混合物、一种或更多种被取代或未被取代的双酚的混合物或其组合之间的酸催化或碱催化反应而产生的产物。在某些实施方案中,酚选自苯酚、间苯二酚、丁基苯酚、甲酚和辛基苯酚。

[0196] 本发明的特定实施方案包括但不限于:在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂;在碱性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂;在酸性条件下形成的间苯二酚甲醛树脂;在碱性条件下形成的间苯二酚甲醛树脂;在酸性条件下形成的苯酚甲醛树脂;在碱性条件下形成的苯酚甲醛树脂;在酸性条件下形成的甲酚甲醛树脂;在碱性条件下形成的甲酚甲醛树脂;在酸性条件下形成的辛基苯酚甲醛树脂和在碱性条件下形成的辛基苯酚甲醛树脂。

[0197] 3. 组合物

[0198] 本文公开的组合物包括至少一种如上文所述的化合物。

[0199] 在某些实施方案中,本发明的组合物包含具有式(I)重复单元的酚醛缩合物的纯组合物。在其他实施方案中,本发明的组合物包含两种或更多种具有式(I)重复单元的结构不同的酚醛缩合物的混合物。例如,在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含酚醛缩合物的混合物,其中n是变量,和/或其中R¹是变量,和/或其中R²是变量,和/或其中L是变量,和/或其中m是变量,和/或其中与重复芳基的键合方式不同(例如对于连接L基团为对位、邻位或间位)。

[0200] 在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含具有式(I)重复单元的酚醛缩合物的混合物,其中n为变量。例如,在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含酚醛缩合物的混合物,其中n为变量,而剩余变量R¹、R²、L和m在组合物中所有的式(I)重复单元之间相同。这种组合物可以通过重均分子量和多分散度来表征。

[0201] 在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含具有式(I)重复单元的酚醛缩合物的混合物,其中n为变量;R¹在各次出现时是氢;R²在各次出现时独立地选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基;L在各次出现时是-CH₂-;并且m在各次出现时是1。在某些实施方案中,R²在各次出现时是未被取代的C₁-C₈烷基。

[0202] 在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含具有式(I)重复单元的酚醛缩合物的混合物,其中n为变量;R¹在各次出现时是氢;R²在各次出现时独立地选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基;L在各次出现时是-O-CH₂-;并且m在各次出现时是1。在某些实施方案中,R²在各次出现时是未被取代的C₁-C₈烷基。

[0203] 在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含具有式(I)重复单元的酚醛缩合物的混合物,其中L基团与重复芳基的键合方式不同。在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含具有式(I)重复单元的酚醛缩合物的混合物,其中L基团与重复芳基的键合方式不同,并且其中n变量在组合物中的不同酚醛缩合物之间不同。

[0204] 在某些实施方案中,本发明的组合物包含具有式(I)重复单元的酚醛缩合物的混合物,其中特别是在不同的醛用于制备化合物的条件下,R^a和/或R^b不同。

[0205] 在某些实施方案中,本发明的组合物包含具有式(I)重复单元的酚醛缩合物的混合物,其中特别是在不同的酚用于制备化合物的条件下,R¹和/或R²和/或m不同。

[0206] 在某些实施方案中,本发明的组合物包含式(II)的酚醛缩合物的纯组合物。在其

他实施方案中,本发明的组合物包含两种或更多种式(II)的结构不同的酚醛缩合物的混合物。例如,在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含酚醛缩合物的混合物,其中n是变量,和/或其中R¹是变量,和/或其中R²是变量,和/或其中R⁴是变量,和/或其中R⁵是变量,和/或其中L是变量,和/或其中m是变量,和/或其中p是变量,和/或其中q是变量,和/或其中与重复芳基的键合方式不同(例如对于连接L基团为对位、邻位或间位)。

[0207] 在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含式(II)的酚醛缩合物的混合物,其中n为变量。例如,在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含酚醛缩合物的混合物,其中n为变量,而剩余变量R¹、R²、R⁴、R⁵、L、m、p和q在组合物中的不同式(II)化合物之间相同。这种组合物可以通过重均分子量和多分散度来表征。

[0208] 在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含式(II)的酚醛缩合物的混合物,其中n为变量;R¹在各次出现时是氢;R²、R⁴和R⁵在各次出现时各自独立地选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基;L在各次出现时是-CH₂-;并且m、p和q在各次出现时各自是1。在某些实施方案中,R²、R⁴和R⁵在各次出现时是未被取代的C₁-C₈烷基。

[0209] 在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含式(II)的酚醛缩合物的混合物,其中n为变量;R¹在各次出现时是氢;R²、R⁴和R⁵在各次出现时分别独立地选自-OH和C₁-C₈被取代或未被取代的烷基;L在各次出现时是-O-CH₂-;并且m、p和q在各次出现时是1。在某些实施方案中,R²在各次出现时是未被取代的C₁-C₈烷基。

[0210] 在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含式(II)的酚醛缩合物的混合物,其中L基团与重复芳基的键合方式不同。在某些实施方案中,本发明的组合物可以包含式(II)的酚醛缩合物的混合物,其中L基团与重复芳基的键合方式不同,并且其中n变量在组合物中的不同酚醛缩合物之间不同。

[0211] 在某些实施方案中,本发明的组合物包含式(II)的酚醛缩合物的混合物,其中特别是在不同的醛用于制备化合物的条件下,R^a和/或R^b不同。

[0212] 在某些实施方案中,本发明的组合物包含式(II)的酚醛缩合物的混合物,其中特别是在不同的酚用于制备化合物的条件下,R¹和/或R²和/或R⁴和/或R⁵和/或m和/或p和/或q不同。

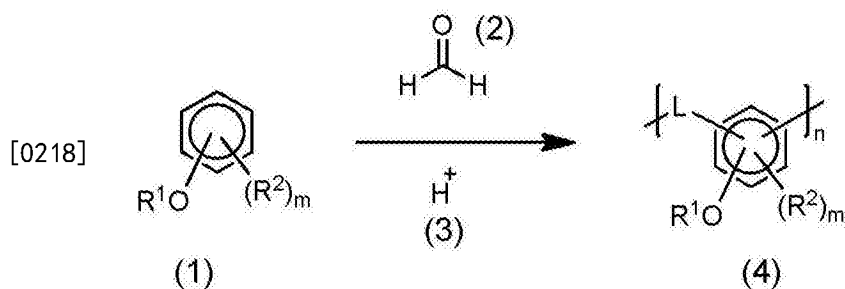
[0213] 本发明的组合物可以任选地包括一种或更多种溶剂。合适的溶剂包括但不限于乙氧基化和丙氧基化的烷基醚或醇、脂肪酸酯、低芳烃油、煤油、重芳香族石脑油(“HAN”)、丙二醇单甲基醚、正丁醇、异丁醇及其组合。

[0214] 本发明的特定实施方案包括但不限于:包含在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂与乙氧基化和丙氧基化烷基醚的制剂;包含在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂和煤油的制剂;包含在碱性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂与乙氧基化和丙氧基化烷基醚的制剂;包含在碱性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂和煤油的制剂;包含间苯二酚甲醛树脂和氢氧化钠溶液的制剂;包含在酸性条件下形成的苯酚甲醛树脂与乙氧基化和丙氧基化烷基醚的制剂;包含在碱性条件下形成甲酚甲醛树脂、丙二醇单甲基醚、正丁醇和异丁醇的制剂;以及包含在酸性条件下形成的辛基苯酚甲醛树脂和煤油的制剂。

[0215] 4. 合成

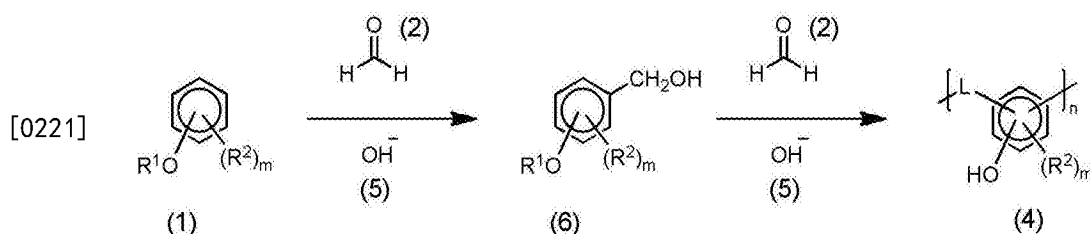
[0216] 本发明的化合物和组合物可以结合以下合成方案和方法(其示出化合物可以通过其制备的方式)而更好地理解。

[0217] 方案1



[0219] 本发明的酚醛缩合物可以如方案1所述而制备,其中 R^1 、 R^2 、 m 和 n 如上所限定,并且其中 L 是 $-CH_2-$ 。用醛(2)(例如甲醛、多聚甲醛)在酸(3)的存在下处理任选过量的式(1)的酚将提供式(4)的酚醛缩合物。因此,方案1绘出在酸性条件下并且特别是在 L 是 $-CH_2-$ 的条件下形成的酚醛缩合物。

[0220] 方案2



[0222] 或者,本发明的酚醛缩合物可以如方案2所述而制备,其中 R^1 、 R^2 、 m 和 n 如上所限定,并且其中 L 是 $-O-CH_2-$ 。用醛(2)(例如甲醛、多聚甲醛)在碱(5)的存在下处理任选过量的式(1)的酚将提供式(6)的化合物,其经历与式(2)的醛和式(5)的碱的进一步反应以提供式(4)的酚醛缩合物。因此,方案2绘出在碱性条件下并且特别是在 L 是 $-O-CH_2-$ 的条件下形成的酚醛缩合物。

[0223] 5. 方法

[0224] 本发明的化合物和组合物(本文也称为“晶体生长改良剂”)可以用于帮助氢氧化铝结晶,特别是帮助氢氧化铝从沉淀液中结晶。酚醛树脂可以以纯态应用,或根据溶解度,以在烃油、乙氧基化或丙氧基化的烷基醚或醇、脂肪酸酯或其组合中的溶液应用。

[0225] 沉淀液可以位于拜耳工艺中。晶体生长改良剂可以通过各种途径引入沉淀液中。酚醛缩合物可以被添加至母液或在结晶回路中的任何地方,包括晶种和在结晶组系中的任何槽。

[0226] 在某些实施方案中,化合物和组合物可以在拜耳工艺的以下步骤被引入至沉淀液:a)至沉淀进料液,b)至晶种浆料,c)直接引入沉淀槽中或d)其任何组合。在某些实施方案中,化合物和组合物可以通过各种添加模式例如在线注入被添加至沉淀液。

[0227] 本发明的方法可以包括添加本发明的化合物或组合物至拜耳工艺液。该方法可以包括减少的产物细粒的形成,同时氢氧化铝的颗粒尺寸分布上移。

[0228] 本发明的方法可以包括拜耳工艺用于氢氧化铝晶体的形成,所述方法包括溶解的氢氧化铝作为水铝石从滤出物中结晶以产生水铝石晶体,其中本发明的晶体生长改良剂帮助结晶,所述晶体生长改良剂在结晶之前、期间或之前和期间均被添加至滤出物,在该过程中产生的水铝石晶体比当从不包含本文公开的晶体生长改良剂而在其他方面相同的滤出

物中发生结晶时的晶体更粗。

[0229] 产生期望效果所需要的晶体生长改良剂的量取决于沉淀过程的参数。通常,该量通过在沉淀液中的可得水合氧化铝固体的表面积决定。固体包含在沉淀液的分解期间作为晶种引入或作为新晶体或聚集体引入的氢氧化铝。晶体生长改良剂的合适的量可以在约0.01至约30mg每平方米的可得氢氧化铝晶种面积的范围中,优选地在约0.1至约15mg每平方米的范围中。通常,可以使用小于约 $8\text{mg}/\text{m}^2$ 的CGM。

[0230] 在可得氢氧化铝的面积可能不能可靠地确定的情况下,沉淀操作者可以通过体积给出晶体生长改良剂的剂量。晶体生长改良剂的量可以在约0.01至约400mg/升沉淀液的范围中,优选地在约0.05至约200mg/升沉淀液的范围中。通常可以使用小于约100mg/升的CGM。

[0231] 将晶体生长改良剂添加至沉淀液减小了在拜耳工艺中形成的三水合氧化铝晶体细粒的百分比,而总产率基本上没有任何降低,从而增加了用于铝金属生产的最佳颗粒尺寸的三水合氧化铝晶体的产率。

[0232] 在某些实施方案中,晶体生长改良剂的添加导致按重量计至少一半回收晶体超过325目(44-45微米)。在某些实施方案中,晶体生长改良剂的添加导致按重量计至少一半回收晶体超过至少40微米、至少45微米、至少50微米、至少55微米、至少60微米、至少65微米、至少70微米、至少75微米、至少80微米、至少85微米、至少90微米或至少95微米。在某些实施方案中,晶体生长改良剂的添加导致按重量计至少一半回收晶体超过40微米、41微米、42微米、43微米、44微米、45微米、46微米、47微米、48微米、49微米、50微米、51微米、52微米、53微米、54微米、55微米、56微米、57微米、58微米、59微米、60微米、61微米、62微米、63微米、64微米、65微米、66微米、67微米、68微米、69微米、70微米、71微米、72微米、73微米、74微米、75微米、76微米、77微米、78微米、79微米、80微米、81微米、82微米、83微米、84微米、85微米、86微米、87微米、88微米、89微米、90微米、91微米、92微米、93微米、94微米或95微米。

[0233] 在某些实施方案中,晶体生长改良剂提供了至少5%、至少10%、至少15%、至少20%、至少25%、或至少30%的对照分位尺寸平均值的增加%。在某些实施方案中,晶体生长改良剂提供了对于d(0.1)、d(0.5)或d(0.9)中任一个的1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%或35%的对照分位尺寸平均值的增加%。

[0234] 在某些实施方案中,还发生了草酸盐球径的上移。在某些实施方案中,草酸盐球沉淀至在约200至约10,000 μm 范围中的尺寸。在某些实施方案中,草酸盐球沉淀至在约300 μm 范围中的尺寸。

[0235] 晶体生长改良剂的添加还提供了更有效的拜耳工艺,其中更粗的三水合氧化铝颗粒的产率增加,并且改进了三水合氧化铝从碱液中的分离和收集。

[0236] 6. 实施例

[0237] 可以参照以下实施例更好地理解前文,其仅用于说明目的而提供,并且无意限制本发明的范围。

[0238] 用于评估晶体生长改良剂的示例性试验过程可如下进行。试验使用由工厂废液的复原而获得的新鲜母液来运行。将期望重量的废液量入不锈钢烧杯,并且体积通过蒸发减

小至约30%。向其添加设定重量的氢氧化铝固体并且搅拌混合物直至其溶解。将该溶液从加热板移开并且置于称重天平上,添加去离子水直至获得期望的重量。过滤母液以除去任何不溶材料。

[0239] 沉淀试验在250mL **Nalgene®**瓶中进行,其在Intronics控温水浴中在10rpm下滚翻式旋转。将具有1.30kg/L (~72°C) 的密度的母液按重量置于瓶中 (200mL = 260.0g) 以提高精度。将晶体生长改良剂针对晶种的总表面积 (mg/m^2) (例如2mg或4mg) 使用微型注射器按剂量加至合适瓶的盖,然后将瓶置于72°C的旋转浴中以平衡(20分钟)。平衡之后,将瓶取出,快速充入所需量的晶种 (50g/L, 基于溶液体积), 并且立即送回水浴。水浴的温度设定在例如72°C。将瓶旋转过夜15小时。

[0240] 在15小时结束后,将瓶取出,并对于各个瓶将20mL浆料样品通过针筒过滤器过滤,并提交用于溶液分析。为了防止任何进一步的沉淀,将10mL葡糖酸钠溶液 (400g/L) 添加至剩余浆料并且充分混合。固体通过真空过滤收集并用热去离子水彻底洗涤,并在110°C下干燥。颗粒尺寸分布和比表面积在Malvern颗粒尺寸分析仪上测定,其是本领域公知的。颗粒尺寸分布通过三个分位d (0.1)、d (0.5) 和d (0.9) 给出。这些代表在其处的总颗粒体积(或质量) 分别小于约10%、50%和90%的颗粒尺寸。

[0241] 实施例1

[0242] 丁基苯酚甲醛树脂制剂的性能

[0243] 评估了由商业来源获得的丁基苯酚甲醛树脂的粗化效果。树脂在酸性条件下在过量的丁基苯酚下形成(其中L = $-\text{CH}_2-$)。制备包含该树脂的两种制剂:

[0244] 制剂A: 在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂,以100g/L的浓度分散在乙氧基化和丙氧基化醚中;以及

[0245] 制剂A*: 在酸性条件下形成的丁基苯酚甲醛树脂,以50g/L的浓度分散在煤油中。

[0246] 表1和2示出丁基苯酚醛制剂分别在72°C和68°C下对拜耳氢氧化铝颗粒尺寸的效果,颗粒尺寸分布通过三个分位给出:d (0.1)、d (0.5) 和d (0.9)。因此,总颗粒体积(或质量) 的10%、50%和90%分别小于在表中给出的尺寸。d (0.5) 恰是中位尺寸。超过对照分位颗粒尺寸的增加百分比(%)是在有晶体生长改良剂的试验中获得的分位颗粒尺寸与对照之间的差异除以对照分位颗粒尺寸。作为参考点,由现有商品晶体生长改良剂提供的颗粒尺寸增加也列在表1和2中。现有商品晶体生长改良剂包含具有多于10个碳的链的脂肪酸,并且在本文中被称为“现任”。

[0247] 结果证实了丁基苯酚甲醛树脂的极大的粗化效果。特别地,丁基苯酚甲醛制剂显示出不仅超过未加料的对照样品,而且超过已有现任(其通常被认为是高度有效的晶体生长改良剂)的显著改善的性能。

[0248] 应当理解制剂各自的粗化水平具有相对于所覆盖的表面面积的最佳剂量。超过该点的剂量的任何增加可能降低添加剂的效果。

[0249] 表1

[0250]

实施例	剂量 (mg/m ²)	分位粒径, μm			对照分位粒径 平均值的增加%		
		d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
对照1	-	47	76	124			
对照2	-	47	78	126			
平均值		47	77	125			
制剂A	2	57	95	155	21	23	24
制剂A	4	56	92	150	19	19	20
对照3	-	35	59	98			
对照4	-	37	61	96			
平均值		36	60	97			
现任	2	40	67	109	11	12	12
现任	4	41	69	112	14	15	15
制剂A	2	44	73	117	22	21	21
制剂A	4	43	72	116	20	19	20
制剂 A*	2	43	72	116	20	18	20
制剂 A*	4	41	69	113	14	15	16

[0251] 表2

[0252]

实施例	剂量 (mg/m ²)	分位粒径, μm			对照分位粒径 平均值的增加%		
		d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
对照1	-	45	73	115			
对照2	-	43	72	119			
对照3	-	45	73	116			
平均值		44	73	117			
现任	1	47	75	118	7	3	1
现任	3	48	78	125	9	7	7
现任	5	50	81	128	14	11	9
制剂A	1	53	85	134	20	16	15
制剂A	3	57	92	144	30	26	23
制剂A	5	56	89	140	27	22	20

[0253] 实施例2

[0254] 酚醛树脂制剂的性能

[0255] 评估了另外的酚醛树脂的粗化效果。树脂在酸性条件下(其中L=-CH₂-)或在碱性条件下(其中L=-O-CH₂-)形成。制备以下制剂:

[0256] 制剂A:在酸性条件下在过量的丁基苯酚下形成的丁基苯酚甲醛树脂,以100g/L的浓度在乙氧基化和丙氧基化醚中溶剂化;

[0257] 制剂A*:在酸性条件下在过量的丁基苯酚下形成的丁基苯酚甲醛树脂,以50g/L的浓度在煤油中溶剂化。

[0258] 制剂B:以100g/L的浓度溶于15g/L的NaOH溶液的间苯二酚甲醛树脂;

[0259] 制剂C:在碱性条件下在大量过量的甲醛下形成的丁基苯酚甲醛树脂,以100g/L的浓度在乙氧基化和丙氧基化烷基醚中溶剂化;

[0260] 制剂C*:在碱性条件下在大量过量的甲醛下形成的丁基苯酚甲醛树脂,以25g/L的浓度在煤油中溶剂化;

[0261] 制剂D:在酸性条件下在过量的苯酚下形成的苯酚甲醛树脂,以25g/L的浓度在乙氧基化和丙氧基化烷基醚中溶剂化;

[0262] 制剂E:在碱性条件下在大量过量的甲醛下形成的甲酚甲醛树脂,以50重量%的浓度作为在丙二醇单甲基醚、正丁醇和异丁醇中的溶液提供;以及

[0263] 制剂F:在酸性条件下在过量的辛基苯酚下形成的辛基苯酚甲醛树脂,以50g/L的浓度在煤油中溶剂化。

[0264] 表3和4示出制剂分别在72℃和68℃下对拜耳氢氧化铝颗粒尺寸的效果,颗粒尺寸

分布通过三个分位给出： $d(0.1)$ 、 $d(0.5)$ 和 $d(0.9)$ 。因此，总颗粒体积(或质量)的10%、50%和90%分别小于在表中给出的尺寸。 $d(0.5)$ 恰是中位尺寸。超过对照分位颗粒尺寸的增加百分比(%)是在有晶体生长改良剂的试验中获得的分位颗粒尺寸与对照之间的差异除以对照分位颗粒尺寸。作为参考点，由现有商品晶体生长改良剂提供的颗粒尺寸增加也列在表3和4中。现有商品晶体生长改良剂包含具有多于10个碳的链的脂肪酸，并且在本文中被称为“现任”。

[0265] 结果证实了酚醛树脂的极大的粗化效果。特别地，树脂制剂显示出不仅超过未加料的对照样品，而且超过已有现任(其通常被认为是高度有效的晶体生长改良剂)的显著改善的性能。

[0266] 应当理解制剂各自的粗化水平具有相对于表面面积覆盖的最佳剂量。超过该点的剂量的任何增加可能降低添加剂的效果。

[0267] 表3

实施例	剂量 (mg/m ²)	分位粒径, μm			对照分位粒径 平均值的增加%		
		d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
对照1	-	47	76	124			
对照2	-	47	78	126			
平均值		47	77	125			
制剂A	2	57	95	155	21	23	24
制剂A	4	56	92	150	19	19	20
制剂B	2	48	79	128	2	3	2
制剂B	4	49	80	129	4	4	3
制剂C	2	56	93	152	19	21	22
制剂C	4	54	90	146	15	17	17
对照3	-	35	59	98			
对照4	-	37	61	96			
平均值		36	60	97			
现任	2	40	67	109	11	12	12
现任	4	41	69	112	14	15	15
制剂A	2	44	73	117	22	21	21
制剂A	4	43	72	116	20	19	20
制剂A *	2	43	72	116	20	18	20
制剂A *	4	41	69	113	14	15	16
制剂C *	2	42	71	116	17	18	20
制剂C *	4	41	70	114	14	17	18
制剂D	2	36	58	96	0	-2	-1
制剂D	4	36	58	95	0	-2	-2
制剂E	2	38	63	103	6	5	6
制剂E	4	37	62	100	3	3	3
制剂F	2	40	66	108	11	10	8
制剂F	4	38	63	105	6	5	5

[0268]

[0269] 表4

[0270]

实施例	剂量 (mg/m ²)	分位粒径, μm			对照分位粒径 平均值的增加%		
		d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
对照1		45	73	115			
对照2		43	72	119			
对照3		45	73	116			
平均值		44	73	117			
现任	1	47	75	118	7	3	1
现任	3	48	78	125	9	7	7
现任	5	50	81	128	14	11	9
制剂A	1	53	85	134	20	16	15
制剂A	3	57	92	144	30	26	23
制剂A	5	56	89	140	27	22	20
制剂C	1	53	84	133	20	15	14
制剂C	3	54	86	135	23	18	15
制剂C	5	55	89	139	25	22	19

[0271] 以绝对术语或近似术语给出的任何范围旨在包括两者,并且本文所使用的任何限定旨在为说明性而非限制性的。虽然说明本发明宽范围的数值范围和参数是近似值,但在特定实例中说明的数值尽可能精确地报告。然而任何数值固有地包含由存在于其各自试验测量中的标准偏差所必然产生的一定误差。此外,本文公开的所有范围应理解为包括其中包含的任何和所有子范围(包括所有分数和整数值)。

[0272] 此外,本发明包括本文所述各种实施方案中的一些或全部的任何和所有可能的组合。任何和所有的专利、专利申请、科学论文以及本申请引用的其他参考文献,以及其中引用的任何参考文献,在此通过引用整体并入。