



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104837772 B

(45)授权公告日 2018.04.20

(21)申请号 201380063695.1

(22)申请日 2013.12.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104837772 A

(43)申请公布日 2015.08.12

(30)优先权数据

61/734,144 2012.12.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/060647 2013.12.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/087355 EN 2014.06.12

(73)专利权人 破坏性材料公司

地址 瑞典乌普萨拉

(72)发明人 玛丽亚·斯特勒默

阿尔伯特·米赫拉尼扬

约翰·戈麦斯德拉托雷

萨拉·弗吕克斯特兰德

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51)Int.Cl.

C01F 5/24(2006.01)

A61K 8/19(2006.01)

B01J 20/04(2006.01)

C01B 32/60(2017.01)

(56)对比文件

JP 特开2004-203700 A,2004.07.22,

EP 2206681 A2,2010.07.14,

审查员 胡静

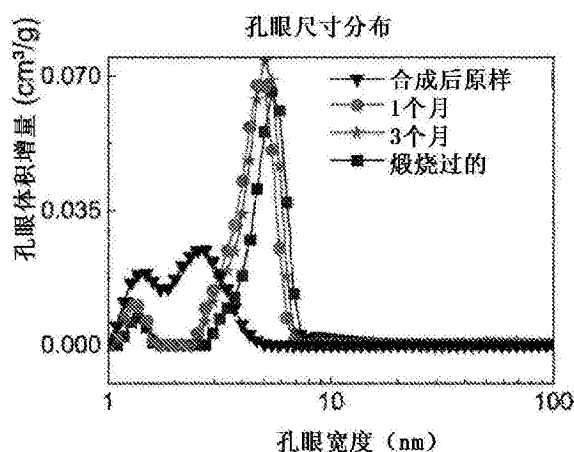
权利要求书3页 说明书33页 附图18页

(54)发明名称

无水、无定形且多孔的碳酸镁及其生产方法

(57)摘要

本发明公开了一种X-射线无定形碳酸镁,其特征在于直径小于10nm的孔眼的累计孔眼体积为至少 $0.018\text{cm}^3/\text{g}$,并且比表面积为至少 $60\text{m}^2/\text{g}$ 。所述X-射线无定形碳酸镁通过将无机镁化合物与醇在 CO_2 气氛中反应来生产。所述X-射线无定形碳酸镁可以是粉末或球粒,并在例如食品、化学品或药品生产中用作干燥剂。



1. 一种碳酸镁,其中所述碳酸镁是X-射线无定形的,并且其中所述碳酸镁的特征在于直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积为至少 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

2. 权利要求1的碳酸镁,其中所述碳酸镁的特征在于直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积为至少 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

3. 权利要求2的碳酸镁,其中所述碳酸镁的特征在于直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积为至少 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

4. 权利要求1-3任一项的碳酸镁,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间。

5. 权利要求4的碳酸镁,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间。

6. 权利要求5的碳酸镁,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在 $240 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间。

7. 权利要求6的碳酸镁,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间。

8. 权利要求1的碳酸镁,其中所述直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积在 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之间。

9. 权利要求8的碳酸镁,其中所述直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积在 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之间。

10. 权利要求1-3任一项的碳酸镁,其中所述碳酸镁的特征在于在室温和3% RH下吸附超过 0.3 mmol 水/g材料。

11. 权利要求10的碳酸镁,其中所述碳酸镁的特征在于在室温和10% RH下吸附超过 0.6 mmol 水/g材料。

12. 权利要求11的碳酸镁,其中所述碳酸镁的特征在于在室温和90% RH下吸附超过 14 mmol 水/g材料。

13. 一种干燥剂,其包含权利要求1-12任一项所述的碳酸镁。

14. 一种粉末或球粒或薄膜,其包含权利要求1-12任一项所述的碳酸镁。

15. 一种用于食品、化学品、化妆品或药品的添加剂,其包含权利要求1-12任一项所述的碳酸镁。

16. 一种化妆品或药品中的赋形剂,其包含权利要求1-12任一项所述的碳酸镁。

17. 一种生产碳酸镁的方法,该方法包括:

将MgO与醇在CO₂气氛中反应,

其中压力高于大气压,以及

其中温度在 40°C 至醇的沸腾温度之间。

18. 权利要求17的方法,其中所述压力比大气压高1至3巴。

19. 权利要求17的方法,其中所生产的碳酸镁是X-射线无定形的,并且

其中所生产的碳酸镁的特征在于直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积在 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之间。

20. 权利要求19的方法,其中所生产的碳酸镁的特征在于直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积在 $0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之间。

21. 权利要求19或20的方法,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在60 m²/g至1500 m²/g之间。

22. 权利要求21的方法,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在100 m²/g至1500 m²/g之间。

23. 权利要求22的方法,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在240 m²/g至1500 m²/g之间。

24. 权利要求23的方法,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在600 m²/g至1500 m²/g之间。

25. 一种生产碳酸镁的方法,所述方法包括下列步骤:

将MgO与含醇液体在反应器中混合,以形成至少一种能够与CO₂相互作用的基于Mg的中间体;

通过将所述至少一种基于Mg的中间体与CO₂反应来形成碳酸化中间体产物,其中所述碳酸化中间体是液体或凝胶;以及

通过干燥将所述液体或凝胶碳酸化中间体产物转化成碳酸镁,

其中所述碳酸镁是X-射线无定形的,并且

其中所述碳酸镁的特征在于直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积为至少0.018 cm³/g,

其中所述CO₂与所述至少一种基于Mg的中间体在1至12巴的压力下反应,

其中混合在40℃至所述含醇液体的沸腾温度之间的温度下进行,以及

其中干燥在低于350℃的温度下进行。

26. 权利要求25的方法,其中所述碳酸镁的特征在于直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积为至少0.4 cm³/g。

27. 权利要求26的方法,其中所述碳酸镁的特征在于直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积为至少0.8 cm³/g。

28. 权利要求25-27任一项的方法,其中形成所述碳酸化中间体产物在低于50℃的温度和高于大气压的压力下进行。

29. 权利要求25-27任一项的方法,其中所述压力比大气压高不到5巴。

30. 权利要求25-27任一项的方法,其中干燥在60℃至300℃之间的温度下进行。

31. 权利要求25的方法,其中所述直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积在0.018 cm³/g至3.0 cm³/g之间,并且

其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在60 m²/g至1500 m²/g之间。

32. 权利要求31的方法,其中所述直径小于10 nm的孔眼的累计孔眼体积在0.018 cm³/g至1.5 cm³/g之间。

33. 权利要求31的方法,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在100 m²/g至1500 m²/g之间。

34. 权利要求33的方法,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面积在240 m²/g至1500 m²/g之间。

35. 权利要求34的方法,其中所述碳酸镁的特征在于从N₂吸附等温线获得的BET比表面

积在600 m²/g至1500 m²/g之间。

36.一种在一定量的材料中控制水分含量的方法,所述方法包括将所述量的材料暴露于权利要求1至12任一项所述的碳酸镁下。

无水、无定形且多孔的碳酸镁及其生产方法

[0001] 相关申请数据

[0002] 本申请是基于2012年12月6日提交的美国临时专利申请号61/734,144并要求其优先权,所述临时申请的整个内容通过参考并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有大的比表面积和非凡的水分吸附特性的无定形、无水、微孔的碳酸镁,并涉及生成它的方法。本发明还涉及但不限于:除湿器,湿度控制,真空隔热板和热化学储能材料,用于治疗剂和化妆品或挥发性试剂的递送或运载系统,气味控制,火灾后卫生或阻燃剂,并且还涉及用于收集有毒废物、化学品或漏油的材料以及用于害虫控制和用于作物和粮食的保护的材料。

背景技术

[0004] 在后面的讨论中,参考了某些结构和/或方法。然而,下面的参考文献不应被解释为承认这些结构和/或方法构成先有技术。申请人明确地保留证明这样的结构和/或方法没有资格作为针对本发明的先有技术的权利。

[0005] 镁是地壳中第八丰富的元素,并且对于大多数活的物种来说是必需的。它可以形成几种形式的水合碳酸盐例如碳氢镁石($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和五水碳镁石($\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),多种碱式碳酸盐例如水碳镁石($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和球碳镁石($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),以及无水且罕见的菱镁矿(MgCO_3)。碳酸镁的各种不同形式都是工业上重要的材料,并例如在制药中使用,在直接压缩片剂中作为解酸剂、吸附剂和稀释剂。得益于它们的温和收敛性质有助于使皮肤光滑和柔软,因此它们也存在于化妆品中,并且在爽身粉、面膜以及牙膏中得到应用。此外,高纯度碳酸镁是有用的干燥剂,例如在食盐中作为添加剂以保持它自由流动,或作为用于手的干燥剂以改善抓握,例如用于攀岩、体操和举重。

[0006] 碳酸镁的商品化(结晶)类似物通常显示出约 $4\text{--}18\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的比表面积(SSA)。对于以前报道的通过水合碳酸镁形式的热分解产生的X-射线无定形碳酸镁来说,在文献中发现的最高SSA为 $\sim 50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0007] 对于许多地质学家来说,无水(天然)菱镁矿是起源不详的显眼的岩石。尽管碳酸镁在自然界中丰富,在大多数地质结构中采取次要痕量的形式,但碳酸镁很少以在经济上可行的矿床的单矿物菱镁矿存在。事实上,在世界上实际仅存在两种类型的菱镁矿矿床:Vietsch类型的晶质菱镁矿,其占世界储量的90%,并在海蚀台地沉积物内形成近似单矿物晶体,以及较为少见但有高价值的品质优越的Kraubath型菱镁矿。Kraubath型由隐晶质“骨”菱镁矿、有时也称为凝胶菱镁矿的岩脉(300–400米深)和网状脉(80米深)构成。它通常与超镁铁岩石结构例如蛇纹石($(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)和橄榄石($(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$)矿物一起出现。Kraubath型菱镁矿的形成据建议通过所谓的后成–热液途径发生,其中中等温度和低盐度的带有 CO_2 的热液流体与超镁铁岩石相互作用。源自于超镁铁岩石的分解的大部分二氧化硅和铁被携带到表面,而菱镁矿的岩脉原位沉淀成凝胶。

[0008] 在自然界中,碳酸镁以两种物理形式出现:作为粗晶或隐晶菱镁矿。隐晶形式有时也被地质学家称为无定形或凝胶菱镁矿,然而,应该强调,这并不暗示它是X-射线无定形的,仅仅意味着微晶的尺寸太小而不能使用光学显微镜观察。在后文中,术语无定形应该被解释为意味着X-射线无定形。

[0009] 在300℃左右或更高温度下发生的结晶水合碳酸镁的热分解后,观察到X-射线无定形的菱镁矿。然而,这样的菱镁矿在湿润气氛中长期储存后不稳定,因为已显示在重新水合后碳酸盐键弱化。这种弱化得到在约350℃或更高温度下差热重量测量(dTGA)曲线中的脱碳酸盐化峰发展出肩和/或分裂成两个或更多峰并且还向较低温度迁移这一事实的证实。

[0010] 有趣的是,菱镁矿不仅为地质学家而且为化学家带来问题。无水 MgCO_3 可以在高温下容易地生产。然而,大量作者描述了从保持在室温和大气压下的碳酸氢镁溶液来沉淀无水碳酸镁的不成功的尝试。相反,水合碳酸镁或更复杂的碱式碳酸镁之一在这样的条件下沉淀,引起了所谓的“菱镁矿问题”。

[0011] 在1999年,给出了在400℃和大气压下制造结晶菱镁矿的成功尝试:使用人造海水与碳酸钙和尿素的悬液,将 CO_2 鼓泡通过所述悬液,然后用稀氨水溶解并滴定,在此期间碳酸盐沉淀。使用X-射线衍射将所述沉淀物定性为结晶菱镁矿,并在衍射图中注意到痕量的文石(CaCO_3)和可能的方解石(CaCO_3)。此后实验已被重复,并且沉淀物由菱镁矿和痕量的文石(CaCO_3)和球碳镁石($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)构成。在这两个实验中,菱镁矿都在14个溶解-沉淀循环后形成。

[0012] 应该提到,在1900年代早期,还尝试在非水性溶剂中合成碳酸镁。然而,结论是通过将 CO_2 气体通过 MgO 的甲醇悬液,由于更可能形成二甲基碳酸镁 $\text{Mg}(\text{OCOO})(\text{OCH}_3)_2$ 而不能获得碳酸镁。

[0013] 后续的研究仅仅是重申了 MgO 当在甲醇中与 CO_2 反应时偏好形成复杂的二甲基碳酸盐这一假设。这个结论是特别奇怪的,因为其他稀土金属例如Ca、Ba和Sr的碳酸盐可以通过将 CO_2 气体通过它们的相应氧化物的醇性悬液容易地生产。

[0014] 有鉴于上面提到的碳酸镁的工业应用及其无毒性质,碳酸镁及其生产方法的进一步改进是合乎需要的,以允许在各种不同应用中扩大碳酸镁的使用。此外,引入具有目前在以前公开的含碳酸镁材料中尚未发现的结构和功能特性的新的含碳酸镁材料类型,预计将为新的工业应用和在已经存在的应用中改进功能打开大门。为了变得在工业上有吸引力,改进的领域包括材料的水吸附特性、孔隙度、比表面积、长期稳定性和生产成本。

[0015] 就我们所知,不论是在描述结晶碳酸镁还是通过热分解产生的X-射线无定形碳酸镁的报道中,现有技术没有公开过含有微孔和/或中孔的碳酸镁材料。在例如作为制药级碳酸镁的水碳镁石($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)上进行的氮气吸附分析揭示,材料不具有微孔范围内的孔隙度,并且在粉末粒子之间而不是内部具有一些中孔,正如在后面的图和实例中得到证实的。

[0016] 在例如上面提到的应用、例如用于保持食盐在潮湿气候中自由流动,或在攀岩中作为抓握剂的应用中,碳酸镁以它们的干燥剂性质而被公知。现有的碳酸镁大多数在室温下,在70%左右或更高的相对湿度(RH)下吸附水分,并且未被了解在低RH下是良好的水分吸收剂。

[0017] 目前已知的无定形和无水碳酸镁,即通过结晶水合碳酸镁的热分解产生的无定形和无水碳酸镁,已知其稳定性在潮湿环境下储存后有限。这样的材料的碳酸盐键通常在100%湿度下储存仅仅两周后减弱,阻止了材料的原始结构和性质的再生。

[0018] 发明概述

[0019] 本发明的目的是提供一组新的基于碳酸镁的材料,其与用于例如水分吸附和药物递送以及本文中示例的其他应用的其他碳酸盐以及其他类型的材料相比,在例如表面积、微孔和中孔体积、水分吸附特性和再生特性以及储存稳定性方面具有改进的性质。另一个目的是提供工业上可行的生产这样的基于碳酸镁的材料的方法。

[0020] 本文中的微孔是指直径小于10nm的孔眼,中孔是指直径在10至100nm之间而不是传统上使用的2-50nm的范围的孔眼。因此,微孔的是指材料包含直径小于10nm的微孔,中孔的是指材料包含直径在10nm至100nm之间的中孔。

[0021] 令人吃惊的是,我们发现,在低RH下具有独特的水分吸附特性的无水、无定形、微孔、高比表面积的碳酸镁,可以在有机溶剂中,在低温下,从含Mg前体如MgO生产。产生的碳酸镁可以采取悬液、凝胶或粉末的形式。产生的碳酸镁具有远大于为任何其他碳酸镁材料所报道的表面积,并包含显著部分的微孔,即直径小于10nm的孔眼的累计体积在0.018-3cm³/g的范围内。所述新材料在高RH下储存长时间后稳定,这与较早描述的无定形碳酸镁材料相反。此外,我们还发现,产生的碳酸镁具有出色的水分吸附特性,特别是在低RH下,这在许多工业应用中是高度有利的。所述材料的这些和其他优点在下面详细描述。引入具有目前在以前公开的含碳酸镁材料中尚未发现的结构和功能特性的新的含碳酸镁材料类型,预计将为新的工业应用和在已经存在的应用中改进功能打开大门。

[0022] 本发明的碳酸镁是X-射线无定形、无水的,显示出直径小于10nm的孔眼的累计体积为至少0.018cm³/g,优选为至少0.4cm³/g,甚至更优选为至少0.8cm³/g,并且直径小于10nm的孔眼的累计体积高达1.5cm³/g,或更优选高达2cm³/g,或最优选高达3cm³/g。正如专业技术人员认识到的,本发明的微孔和中孔的独特分布可以用其他参数来描述,并且可以基于本文中描述的之外的其他类型的测量。

[0023] 这样的孔眼体积应该通过氮气吸附等温线的密度泛函理论(DFT)分析来确定,其中假设裂缝形状的孔眼模型,使用DFT方法从氮气等温线推衍孔眼尺寸分布。本发明的碳酸镁还表现出至少60m²/g、优选地至少100m²/g、更优选地至少240m²/g、甚至更优选地至少350m²/g、最优选地至少600m²/g的比表面积(SSA),并且SSA高达400m²/g,优选高达800m²/g,更优选高达1000m²/g,甚至更优选高达1200m²/g,并且最优选高达1500m²/g。比表面积可以从氮气吸附等温线的BET分析来确定。

[0024] 本发明的生产高SSA、多孔、无定形且无水的碳酸镁的方法,包括将无机镁化合物例如MgO与醇在CO₂气氛中反应。压力应该优选为1-3巴,温度为40℃至液体的沸腾温度。所述方法可以通过下列步骤来实现:

[0025] [步骤1]将含Mg前体与含醇液体在反应器中混合,

[0026] -所述混合优选在连续搅拌下进行,并且混合物的稠度优选具有液体特点。在此步骤期间,混合物中的成分反应形成一种或几种中间体,其晚些时候可以与CO₂相互作用。

[0027] -优选地将所述混合物加热以便促进混合物中的成分之间的反应。40℃至液体的沸腾温度之间的温度对于反应发生是优选的,然而,低至液体的凝固温度的较低温度足以

用于完成度较低的反应。

[0028] -通常,对于100至3000ml的液体体积来说,在50℃混合约3h至24h。

[0029] [步骤2]将所述混合物与CO₂反应。在此步骤中,在步骤1期间形成的中间体产物与CO₂相互作用,形成一种或几种类型的碳酸化中间体产物。

[0030] -这个步骤可以在液体的凝固温度至沸腾温度范围内的温度下,并在比大气压高0.001至200巴范围内的CO₂压力下进行。然而,低于30℃的温度和低于5巴的压力有益于中间体产物的碳酸盐化。

[0031] -在此步骤期间,碳酸化中间体产物可以在反应器中形成凝胶,如果在步骤2中CO₂压力为1巴并且温度为20℃,这通常在4-6天后发生。

[0032] [步骤3]材料的固化和干燥。

[0033] -将在步骤2期间在反应器中形成的液体或凝胶干燥,以便获得固体材料,并将在步骤2期间形成的碳酸化中间体产物转化成无水碳酸镁。

[0034] -温度在60℃至300℃之间。

[0035] -取决于在步骤1和2期间形成的中间体,在所述步骤期间水的存在可以促进经水解向碳酸镁的转化。

[0036] -所述干燥和固化过程可能包括诸如喷雾干燥或烘炉干燥的技术。

[0037] 由于本发明,提供在室温和至少高于60%的相对湿度下储存数月或更长时间后稳定的无定形、无水、微孔且高表面积碳酸镁是可能的。所述新材料表现出非凡的水分吸附特性,特别是在低RH下,并且与亲水性沸石例如沸石Y (600m²g⁻¹,二氧化硅/氧化铝比例5.2:1)的所述特性相当或甚至更优,并且也优于通常使用的干燥剂例如煅制二氧化硅(Aerosil)或结晶水碳酸镁。当使用来自于Micromeritics的装备有水蒸汽源的ASAP 2020测量时,所述新的碳酸镁材料在3%RH和室温下吸附超过0.6mmol水/g材料,优选地超过0.7mmol水/g材料,甚至更优选地超过1mmol或2mmol水/g材料,最优选地超过3mmol水/g材料。它在10%RH和室温下吸附超过1.5mmol水/g材料,优选地超过1.7mmol水/g材料,甚至更优选地超过2mmol水/g材料,最优选地超过4或5mmol水/g材料,并在90%RH和室温下吸附超过10mmol水/g材料,更优选地超过14mmol水/g材料,最优选地超过20mmol水/g材料。保湿性和再生特性也是非凡的;实验证实,在室温下进行的水蒸汽解吸附分析期间,当RH从90%降低到5%时,所述新的碳酸镁材料保留超过80重量%的被吸附的水分。实验进一步证实,在室温下进行的水蒸汽解吸附分析期间,当RH从90%降低到20%时,所述新的碳酸镁材料保留超过90重量%的被吸附的水分。其他实验显示,通过将所述材料在仅仅95℃下干燥少于24小时,在将材料在室温下和高于90%RH下储存至少7天后,所述新的碳酸镁材料的水分吸附特性可以再生。

[0038] 本发明的无定形、无水、微孔且高表面积碳酸镁可以被提供成与其他材料的混合物或复合物,用于例如定制某些性质的目的。正如专业技术人员认识到的,在最终产物中可能存在不可避免的杂质和中间体产物。所述材料的其余部分可以是任何无定形或结晶的、有机或无机元素或化合物。这样的其他材料的非限制性实例包括盐例如碳酸钙、结晶碳酸镁、氯化钠、硝酸镁、硫酸铜、羟基磷灰石、乙酸锶、柠檬酸锌,氢氧化物如氢氧化镁、氢氧化锶和氢氧化硅,氧化物如氧化镁、氧化铁、二氧化硅、氧化铝,铝硅酸盐,金属如金、银、锌、铝,以及有机化合物如纤维素、蜘蛛丝和合成聚合物。

[0039] 根据本发明的一种情况,本发明的碳酸镁被生产并在除湿程序中用作功能材料。这样的除湿程序的非限制性实例包括吸附除湿,以在所谓的鼓式除湿器中对空气除湿。在这样的过程中,潮湿空气可以通过含有在除湿器中用作干燥剂的本发明的碳酸镁或其复合物的转子进入,并以干燥空气离开。可以将本发明的碳酸镁或其复合物固定在转子中的多孔基质上,以便增加通过所述转子的空气流;这种多孔基质可以例如从纸生产。为了再生所述材料,将暖(例如70至300℃之间的温度)空气吹过转子的一部分。

[0040] 根据本发明的另一种情况,将本发明的碳酸镁或其复合物作为除湿剂用于有机溶剂。所述溶剂可以选自但不限于丙酮、乙腈、安息油、氯仿、环己烷、二乙醚、二氯甲烷、二异丙基醚、二甲基甲酰胺、二噁烷、乙酸的乙基酯、乙酸的甲基酯、乙醇、正己烷、甲醇、异丙醇、吡啶、四氢呋喃、甲苯、二甲苯。

[0041] 根据本发明的又一种情况,本发明的碳酸镁或其复合物被用作抗结块剂,以在潮湿条件下保持生产线中和产品中的粉末自由流动。本发明的碳酸镁或其复合物通过对粉末床除湿而提供作用。典型的实例包括但不限于食品、药品和聚合物工业中的生产线,以及诸如食盐和面粉的产品。

[0042] 根据本发明的又一种情况,本发明的碳酸镁或其无毒复合物被用作药品添加剂,以改善制片期间的粉末流动。

[0043] 根据本发明的又一种情况,本发明的碳酸镁或其无毒复合物作为多孔制药载体用于活性药物成分。所述载体对于提高按照BSC分类溶解性不良的II型和IV型药物的表观溶解性来说特别有用。本发明的材料也可以用作保护对水分敏感的药物免于降解的制药添加剂。

[0044] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其在药物配方中作为赋形剂,以便保护对水分敏感的物质免于接触水分。所述碳酸镁在配方中起到降低水分的作用,并吸附配方中存在的水分。

[0045] 本发明的一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其作为可用作干手剂的材料和为运动和娱乐包括举重和攀爬提高抓握的材料。

[0046] 本发明的又一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其作为用于在运输和储存期间干燥包装物、容器、货物等的材料。

[0047] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其作为用于热和/或声音隔绝的真空隔绝板中的多孔填充剂材料。

[0048] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其用于热化学储能装置中,所述装置利用由水蒸汽吸附而释放的能量。这样的热化学能的储存在电器包括但不限于洗碗机、冰箱和气候控制设备中特别有用。

[0049] 在本发明的另一种情况下,本发明的碳酸镁或其复合物被生产并使用在农业应用中。这样的应用的非限制性实例包括将本发明的碳酸镁或其复合物作为精油的载体用于害虫防治。驱除昆虫或害虫的油被稳定化并从所述多孔载体缓慢释放,以实现长期驱除效果。

[0050] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其利用本发明的碳酸镁的除湿作用保护作物和大量储存的其他类型的粮食对抗昆虫、害虫和其他不想要的生物。昆虫、害虫和其他不想要的生物选自但不限于甲虫、蝇、象鼻虫、蠕虫、蛾、霉菌和蟑螂。

[0051] 本发明的又一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其利用本发明的碳酸镁的除湿作用从住宅、建筑物、储存室/容器驱除昆虫、害虫和其他不想要的生物。

[0052] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其用于微生物和益生配方中,防止水分影响所述配方中的活性组分。通过用作水分降低剂,碳酸镁可以使所述配方稳定,使可以影响活性组分的可用水分的量降至最低,并阻碍其降解。

[0053] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其作为化妆品和药妆品中的油、脂肪或汗液吸附剂,所述化妆品和药妆品包括但不限于干洗洗发剂、扑面和爽身粉、治疗或预防痤疮的配方、用于易感湿疹的皮肤的配方。在这里和下文中,术语药妆品是指化妆品与药物的组合。因此,药妆品是旨在具有医疗或药物样益处的具有生物活性成分的化妆产品。

[0054] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其在所述材料被用于润肤产品中时向皮肤递送水分、油或脂肪。

[0055] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其用作清洁剂,所述清洁剂从皮肤吸附杂质并起到收敛剂的作用,还有助于关闭毛孔。

[0056] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其用于香气递送,其中本发明的碳酸镁或其复合物起到香气载体的作用。典型的应用选自但不限于化妆品、香水、皮肤护理产品和在家庭环境、汽车、厂房、工业建筑物、废品处理站、垃圾厂和公共卫生间中用于气味控制的产品。

[0057] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,以提高化妆产品吸收水分的能力。

[0058] 本发明的又一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其通过摄取/吸附引起不受欢迎的气味的分子而用于空气卫生,其中本发明的碳酸镁或其复合物起到空气携带的分子的吸附剂的作用。所述吸附材料可用于空气过滤系统或作为独立的吸附剂。典型的应用选自但不限于家庭气味控制以及在汽车、厂房、工业建筑物、废品处理站、垃圾厂和公共卫生间中的气味控制。所述无定形且无水的碳酸镁通过水蒸气的吸附提供作用。

[0059] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其通过吸附土臭素和除湿空气以防止酵母增殖,用于空气卫生以预防或处理酵母对生活空间和商业设施的损害。

[0060] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其用于火灾损失后的空气卫生。

[0061] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其用作阻燃剂。

[0062] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其在包括但不限于下列的应用中用作生物材料:骨空隙填料,埋置药物递送系统和用于治疗剂的局部释放的递送介质,以及骨和软骨修复材料。

[0063] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其用于有毒废物的收集,其中本发明的碳酸镁或其复合物被用作吸附剂。在这样的应用中,可以将所述材料铺展在有毒液体上,所述有毒液体随后被吸附到所述材料中。在毒素完全吸附后,可以

将材料移除并丢弃。

[0064] 在本发明的另一种情况下,本发明的碳酸镁或其复合物被生产并用于收集漏油。在这样的应用中,可以将所述材料铺展在油上,所述材料吸附油。在油的完全吸附后,可以将所述材料移除,并且可以在别处从所述材料回收油。

[0065] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其用于去皮或磨光应用中。这样的应用的非限制性实例包括用于面部和身体的去皮霜、洗剂、溶液等以及牙膏和具有磨光性质的其他牙科配方。在这样的应用中,本发明的碳酸镁可以被任选地装载有改进去皮或磨光应用的作用的功能性药剂。这样的药剂的非限制性实例包括面粉、增白剂、维生素、视黄酸、三氯乙酸、苯酚、 α -羟基酸如乙醇酸、水果酸如柠檬酸、乙醇酸、乳酸、苹果酸和酒石酸、 β -羟基酸如水杨酸。

[0066] 本发明的另一种情况包括本发明的碳酸镁或其复合物的生产和使用,其是使用所述碳酸镁改变墨水的粘度和稠度。

[0067] 附图简述

[0068] 现在将参考绘出的附图详细地描述本发明,在所述附图中:

[0069] 图1:是示出了本发明的碳酸镁的XRD衍射图案的图,其中 $2\theta \sim 30^\circ$ 处的晕环指示至少一种无定形相的存在,并且尖峰属于结晶 MgO ;

[0070] 图2:是示出了本发明的碳酸镁的拉曼光谱的图,其中 $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 处的峰来自于碳酸盐基团,并且中心在 100cm^{-1} 处的宽的晕环是玻色峰;

[0071] 图3:是示出了本发明的碳酸镁的TGA和dTGA/DTA曲线的图,示出了 390°C 处的分解属于 $MgCO_3$,并且在此之前(即在更低温度下观察到的)分解是由剩余有机基团的丧失造成的;

[0072] 图4:是示出了本发明的碳酸镁的dTGA曲线的图,其中样品已在100%湿度和室温下储存所显示的时间长度,并且对于 440°C 附近处的峰来说,未能观察到峰位置的可视的变化;

[0073] 图5:是示出了本发明的碳酸镁(在图中被命名为Upsalite)、 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 、Aerosil和沸石Y在室温下的水吸附等温线的图;

[0074] 图6:是示出了本发明的碳酸镁的氮气吸附等温线的图;

[0075] 图7:是示出了水碳镁石($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$)的氮气吸附等温线的图;

[0076] 图8:是示出了本发明的碳酸镁的基于DFT的孔径分布的图,其中所述孔径分布具有3nm左右的最大值,并且累计孔径分布给出98%的孔眼体积由直径小于6nm的孔眼构成;

[0077] 图9:是示出了本发明的碳酸镁的XPS O_{1s} 峰的图,其中533.5eV处的峰属于 $MgCO_3$ (曲线拟合中的实心正方形),531.0eV处的峰属于 MgO (曲线拟合中的实心圆圈),并且535.6eV处的峰属于表面吸附的水(曲线拟合中的空心三角形);实线表示记录到的光谱;空心正方形表示被减除的背景;

[0078] 图10:是示出了本发明的碳酸镁的FTIR光谱的图,其中三个可见的带(1440cm^{-1} 、 1100cm^{-1} 和 650cm^{-1})均由碳酸盐基团的振动造成;

[0079] 图11:是示出了本发明的碳酸镁的XPS Mg_{2p} 峰的图,其中52.1eV处的峰属于 $MgCO_3$ (曲线拟合中的实心圆圈),并且实线表示记录到的光谱,空心正方形表示被减除的背景;

[0080] 图12:是本发明的碳酸镁的SEM图像;

[0081] 图13:是示出了本发明的碳酸镁的氮气吸附等温线的图,其中将合成的粉末在70℃下热处理7天(实施例2);

[0082] 图14:是示出了本发明的碳酸镁的基于DFT的孔径分布的图,其中将合成的粉末在70℃下热处理7天(实施例2);

[0083] 图15:是喷雾干燥的本发明的碳酸镁的SEM图像;

[0084] 图16:是示出了喷雾干燥的本发明的碳酸镁在室温下的水吸附等温线的图;

[0085] 图17:是示出了喷雾干燥的本发明的碳酸镁的基于DFT的孔径分布的图;

[0086] 图18:是示出了喷雾干燥的本发明的碳酸镁的氮气吸附等温线的图;

[0087] 图19:是示出了本发明的碳酸镁(实施例4)的基于DFT的孔径分布的图;

[0088] 图20:是示出了实施例3的碳酸镁在室温下在用水蒸气饱和的密封容器中储存不同时间长度时的重量增加的图;

[0089] 图21:是示出了在实施例5中制备的本发明的碳酸镁的基于DFT的孔径分布的图;

[0090] 图22:是示出了在实施例6中制备的本发明的碳酸镁的基于DFT的孔径分布的图;

[0091] 图23:是示出了在实施例7中制备的本发明的碳酸镁的基于DFT的孔径分布的图;

[0092] 图24:是示出了在实施例8中制备的本发明的碳酸镁的基于DFT的孔径分布的图;

[0093] 图25:是示出了在实施例10中制备的本发明的碳酸镁的基于DFT的孔径分布的图;

[0094] 图26:是示出了在实施例15中制备的碳酸镁材料的氮气吸附的图;

[0095] 图27:是示出了在实施例15中制备的碳酸镁材料的基于DFT的孔径分布的图;

[0096] 图28:是示出了在实施例15中制备的碳酸镁材料的水分吸附的图;

[0097] 图29:示出了在实施例24中制备的材料的X-射线衍射图案,其中峰对应于结晶碳氢镁石;

[0098] 图30:是示出了本发明的碳酸镁的代表性样品的EGA数据的图;

[0099] 图31:是示出了与来自于本发明的碳酸镁的有机基团的分解和H₂O、CO₂和H₂的产生相关的孔眼尺寸的生长的图;

[0100] 图32:是示出了在实施例26中制备的材料的IR光谱的图;

[0101] 图33:是示出了与沸石相比,从在实施例27中制备的碳酸镁移除吸附的水所需的再生温度的图;

[0102] 图34:是示出了从在实施例28中制备的煅烧过的碳酸镁材料上(具有空心圆圈的曲线)以及在同一实施例的装载有布洛芬的MGC03-IBU样品上(具有实心三角形的曲线)记录到的等温线的N₂吸附分析获得的孔径分布(以a.u.为单位的孔眼体积增量);

[0103] 图35:是示出了游离布洛芬(下方虚线曲线)和掺入到在实施例28中制备的碳酸镁中的布洛芬(上方实心曲线)在pH 6.8下记录的溶解曲线的图;

[0104] 图36:是示出了在实施例29中制备的本发明的煅烧过的碳酸镁在室温下的水吸附等温线的图。

[0105] 发明详述

[0106] 本发明涉及具有非凡的水分吸附特性的新的无水、无定形、微孔、高比表面积碳酸镁。正如在本文中详细描述,所述材料适合用于广泛种类的应用。

[0107] 本发明的新的无水、无定形、微孔、高比表面积(在60至1500m²/g之间)的碳酸镁可以被提供为与其他材料的混合物或复合物,以例如用于定制某些性质的目的。正如专业技

术人员所认识到的,在最终产物中可能存在不可避免的杂质和中间体产物。所述材料的剩余部分可以是无定形或结晶的有机或无机元素或化合物。这样的其他材料的非限制性实例包括盐如碳酸钙、结晶碳酸镁、氯化钠、硝酸镁、硫酸铜、羟基磷灰石、乙酸锶、柠檬酸锌、氢氧化物如氢氧化镁、氢氧化锶和氢氧化硅、氧化物如氧化镁、氧化铁、二氧化硅、氧化铝、铝硅酸盐、金属如金、银、锌、铝以及有机化合物如纤维素、蜘蛛丝和合成聚合物。

[0108] 可以单独或组合地使用不同的适合方法来证实和定量材料的无定形碳酸镁含量。这些方法可以包括但不限于XPS(x-射线光电光谱术)、拉曼光谱术、XRD(x-射线衍射)、FTIR(傅立叶转换红外光谱术)、NMR波谱术(核磁共振波谱术)、ICP-MS(电感耦合等离子体质谱术)、EDS(能量色散X-射线谱术)、TEM(透射电子显微术)、ED(电子衍射)和TGA(热重量分析)。正如在下面的实施例1中描述的,拉曼光谱术可用于揭示材料中无定形碳酸镁的存在(通过无定形材料特征性的在低波数下所谓的玻色峰的存在,以及 $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 处的独特的碳酸盐峰)。为了证实材料中碳酸镁的存在并确定其量,可以以下述方式使用XPS分析:可以使用XPS通过元素分析来确定材料中的碳酸镁含量,并且可以使用利用相同技术的能量分辨光谱分析来区别结晶和无定形碳酸镁:无定形碳酸镁的Mg 2s轨道中的电子结合能预计为 $\sim 90.7\text{eV}$,而对于结晶碳酸镁来说,所述结合能通常预计为 $\sim 91.5\text{eV}$ 或更高。结构水的存在,即水合碳酸镁,可以如下面的实施方式之一中所描述的通过O1s峰的能量分辨XPS分析来阐明。其他技术可以包括用于材料的组成成分的晶体相确定的XRD分析,其中无定形碳酸镁含量可以相对于结晶含量来定量。

[0109] 具体来说,无定形碳酸镁的存在可以通过XRD来验证。在XRD测量中,当衍射仪使用CuK α 辐射时,无定形碳酸镁在约 10° 至 20° 之间以及约 25° 至 40° 之间的 2θ 窗口中产生宽的晕轮或仅仅噪音性的平坦信号。这样的晕轮的实例可以在图1中看到。当材料的剩余部分由无定形碳酸镁之外的材料(包括杂质或故意引入的其他元素)构成时,这样的材料将在XRD图案中产生峰,正如也在实施例1中示例并且在图1中看到的,条件是它们是结晶的。

[0110] 本发明的无定形碳酸镁是无水的。在这种意义上,无水意味着不存在与材料本体结合的结构水,但是允许水分子紧密或松散地结合于材料的表面。在这种背景中,紧密结合的水不暗示不可再生的水(关于本发明的无定形碳酸镁的再生水分吸附能力的详细情况在下文中描述)。结构水的的存在可以如图9中示例的,在将表面在真空下溅射清洁后使用X-射线光电光谱术(XPS)来核实。本体中结构水的缺乏通过O1s峰的能量分辨分析来核实:适合校准的O1s光谱应该在 $\sim 533.5\text{eV}$ 处含有对应于 MgCO_3 的峰,但是除了预计在 535.6eV 附近的表面吸附的水的峰之外,在光谱中应该不存在对应于 H_2O 或OH基团的峰组分。

[0111] 本发明的碳酸镁的直径小于10nm的孔眼的累计孔眼体积为至少 $0.018\text{cm}^3/\text{g}$,优选高于 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$,优选高于 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$,或甚至更优选高于 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$,并且直径小于10nm的孔眼的累计孔眼体积高达 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$,或更优选高达 $2\text{cm}^3/\text{g}$,或最优选高达 $3\text{cm}^3/\text{g}$,其示出在图8、14、17、19、21、22、23、24和25中。

[0112] 在上述实施方式中指明的孔径分布和累计孔眼体积,可以通过对吸附等温线的密度泛函理论(DFT)计算以及关于孔眼形状的适当假设来确定,正如在图8、14、17、19、21、22、23、24和25中示例的。

[0113] 正如在上面的实施方式中指明的,在本发明的无定形碳酸镁中无定形性和微孔的存在组合,据认为对于材料的水分吸附特性是重要的。正如从图5和16显然看出的,本发

明的无定形碳酸镁与例如制药级碳酸镁(结晶水碳镁石,参见图5)和直径小于10nm的孔眼的体积低于 $0.018\text{cm}^3/\text{g}$ 的无定形碳酸镁(参见图28)相比,在低和中等RH下具有显著更高的水分吸附能力。

[0114] 本发明的无定形碳酸镁的特点是比表面积为至少 $60\text{m}^2/\text{g}$,优选为至少 $100\text{m}^2/\text{g}$,更优选为至少 $240\text{m}^2/\text{g}$,甚至更优选为至少 $350\text{m}^2/\text{g}$,最优选为至少 $600\text{m}^2/\text{g}$,并且SSA高达 $400\text{m}^2/\text{g}$,优选地高达 $800\text{m}^2/\text{g}$,更优选地高达 $1000\text{m}^2/\text{g}$,甚至更优选地高达 $1200\text{m}^2/\text{g}$,最优选地高达 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0115] 比表面积可以通过对例如在图6和13中呈现的氮气吸附等温线使用BET方法来确定。更精确来说,对在氮气沸腾温度处进行的氮气等温线的吸附分支的0.05至0.3之间的相对压力范围,进行多点BET分析。如果在该压力范围中BET方程不给出线性斜率,为了得到准确结果,BET分析应该在更狭窄的压力范围上使用。氮气吸附分析可以在来自于Micromeritics的ASAP 2020上,在将样品在 70°C 干燥2天后进行。在分析之前,将含有样品的样品管抽气至 $10\mu\text{m Hg}$ 的真空设定点,并使用 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 95°C 加热10h。应该指出,在本发明的无定形碳酸镁的比表面积约为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 或更大的情况下,它与专用级的高表面积材料例如沸石、中孔二氧化硅、金属有机框架材料和碳纳米管的比表面积可比。

[0116] 大的表面积,即比宏观固体材料的表面积更大的表面积,有益于表面相互作用在其中重要的所有工业应用,包括但不限于药物递送、催化、各种气体和液体的吸附。本领域技术人员可以认识到,能够产生高表面积的本发明的无定形碳酸镁,将在大量应用例如在发明概述中提到的应用中改善材料的功能。

[0117] 对于本领域技术人员来说,显然通过减小任何材料的粒径,可以增加所述材料的表面积。减小的粒径也可以提高材料的无定形性,正如通过XRD所测量的。仅源自于这种粒径降低的大表面积和无定形性,通常预计不会在碳酸镁的应用例如在上面和实施例中提到的应用以及其他应用中引起性能改善。

[0118] 参考上述,在本发明的一种具体实施方式中,具有上面详细描述的表面积的本发明的无定形碳酸镁,由对于其数量大小分布的超过1%来说等价于球形直径不小于37nm的粒子构成。

[0119] 评估本发明的材料中微孔的存在并且也评估大的表面的另一种方式,是通过氮气吸附等温线的直接研究。因此,根据本发明的一种实施方式,在氮气吸附分析期间,本发明的无定形碳酸镁在STP和0.5的氮气分压下吸附超过 20cm^3 氮气/g材料,优选地在STP下超过 25cm^3 氮气/g材料,甚至更优选地在STP下超过 30cm^3 氮气/g材料,甚至更优选地在STP下超过 50cm^3 氮气/g材料,甚至更优选地在STP下超过 100cm^3 氮气/g材料,甚至更优选地在STP下超过 200cm^3 氮气/g材料,甚至更优选地在STP下超过 250cm^3 氮气/g材料。氮气吸附能力从例如在图6和13中示例的气体吸附实验来证实。

[0120] 本发明的无定形碳酸镁在储存长达13周或更长时间后稳定。实验显示,所述材料在室温和高于20%的相对湿度下,可以长达3-5个月甚至更长时间稳定。在某些实验中,当将材料在30%、50、60%下以及也在具有饱和水蒸气气氛的密封加湿柜中储存时,几个月的稳定性得到证实。碳酸镁组分的稳定性可以通过如图3和图4中示例的差热重量测量(在文献中通常也称为DTA或dTGA测量),通过观察与在高于 350°C 下碳酸盐的分解相关的峰来评估。更准确来说,分析使用来自于Mettler Toledo的TGA/SDTA851e型热重量分析仪来进行。

将约15mg样品置于惰性铝杯中,并在空气流动下从室温加热至700℃,其中在分析期间温度匀变速率为10℃/min。材料的稳定性通过在含有水分的气氛中储存后该峰缺乏变化以及峰位置不显著(即超过10-20℃)向较低温度迁移的事实来证实。然而,峰朝向较高温度的迁移被当作稳定性的证据。当将图3的对本发明的干燥无定形碳酸镁进行的实验与图4的对在饱和和水蒸汽下储存不同时间长度的本发明的无定形碳酸镁进行的实验进行比较时,观察到这样的朝向较高温度的迁移。另一方面,对于不稳定的材料来说,在高于350℃下碳酸盐的分解峰预计产生肩和/或分裂成两个或更多个峰,并且也朝向较低温度移动,与例如在Botha等,2003中描述的碳酸镁材料的情况相同。当例如在潮湿环境中使用时,本发明的材料的稳定性在工业上是有利的,并确保所述材料可以在高相对湿度下在延长的时间段中运输、储存和使用,而不会由于结构变化失去它的在本发明中公开的功能性能力。

[0121] 本发明的无定形碳酸镁在25℃和1%RH下吸附超过0.3mmol水/g材料。在某些实验中,它吸附超过0.8以及甚至超过1.5mmol水/g材料。正如在图5中示例的,某些实验显示,所述材料在这种低相对湿度下吸附甚至超过2.4mmol水/g材料。水蒸汽吸附能力可以通过首先将材料在70℃下干燥至少48小时、然后如图5和图16中示例的那样进行水蒸汽吸附实验来证实。更具体来说,这可以使用装备有水蒸汽源的来自于Micromeritics的ASAP 2020来进行。在分析之前,将含有样品的样品管抽气至10 μ m Hg的真空设定点,并以1℃/min的匀变速率加热至95℃10h。测量在25℃下进行,在低RH下开始,并逐渐增加注入到样品管中的水蒸汽的量。当在样品管中被吸附和游离的水蒸汽之间达到平衡时,测量在给定相对湿度下吸附在材料上的水分的量。在这种情况下,平衡定义如下:当每个平衡区间的压力变化(一阶导数)小于所述区间中平均压力的0.01%时,则达到平衡。在测量期间,时间区间被设定到50秒。在所述实施方式的一种特定情况下,本发明的无定形碳酸镁的水分吸附特性与亲水性沸石例如沸石Y(600m²/g,二氧化硅/氧化铝比例为5.2:1)的水分吸附特性可比或甚至更优,并且也优于常用干燥剂例如煅制二氧化硅(Aerosil)或结晶水碳酸镁石的水分吸附特性。本发明的这种材料的实例给出在图5中。

[0122] 本发明的无定形碳酸镁在25℃和2%RH下吸附超过0.5mmol水/g材料。实验显示,所述材料吸附超过0.8或甚至超过2.0mmol水/g材料,而其他实验显示,它吸附甚至超过3.5mmol水/g材料(参见例如图5)。水蒸汽吸附能力如上所述来证实。

[0123] 本发明的无定形碳酸镁在25℃和5%RH下吸附超过0.6mmol水/g材料,甚至超过5.3mmol水/g材料。水蒸汽吸附能力如上所述来证实。

[0124] 本发明的无定形碳酸镁在25℃和10%RH下吸附超过1.0mmol水/g材料,甚至超过6.3mmol水/g材料。水蒸汽吸附能力如上所述来证实。

[0125] 本发明的无定形碳酸镁在25℃和20%RH下吸附超过1.0mmol水/g材料,甚至超过8.3mmol水/g材料。水蒸汽吸附能力如上所述来证实。

[0126] 本发明的无定形碳酸镁在25℃和50%RH下吸附超过1.5mmol水/g材料,甚至超过10.3mmol水/g材料。水蒸汽吸附能力如上所述来证实。

[0127] 本发明的无定形碳酸镁在25℃和90%RH下吸附超过5.0mmol水/g材料,甚至超过13.5mmol水/g材料。水蒸汽吸附能力如上所述来证实。

[0128] 当如图5和16中所示例在25℃下进行的水蒸汽解吸附分析期间RH从90%降低到5%时,本发明的无定形碳酸镁保留超过30重量%的被吸附的水分。通常,所述材料保留超

过50重量%或60重量%的被吸附的水分,甚至超过80重量%的被吸附的水分。更精确来说,所述分析在如上所述的水蒸汽吸附分析后,通过降低样品管中的水蒸汽压立即进行。在样品管中一旦RH达到并平衡在至少94%RH后,允许解吸附分析开始。在解吸附研究期间,将样品管中的RH逐步降低,并在指定的相对湿度下测量解吸附的蒸汽的量。当样品管中被吸附和游离的水蒸汽之间达到平衡时,测量在给定相对湿度下从材料解吸附的水蒸汽的量。在这种情况下,平衡定义如下:当每个平衡区间的压力变化(一阶导数)小于所述区间中平均压力的0.01%时,则达到平衡。在测量期间,时间区间被设定到50秒。

[0129] 当如图5和16中所示例在25℃下进行的水蒸汽解吸附分析期间RH从90%降低到20%时,本发明的无定形碳酸镁保留超过40重量%的被吸附的水分。水蒸汽保留能力如上所述来证实。

[0130] 在如上面的实施方式中所述在水分吸附后降低相对湿度后结构中保留水分的能力,是本发明的材料的非常有利的性质,并且在如图5中所示例的水分吸附剂中是相当独特的。正如本领域技术人员将会认识到的,当在吸附后进行湿度的降低时本发明的材料不容易让被吸附的水分离开这一事实,防止水分被释放到环境,并从那里通过周围湿度的无意或有意降低而被移除。正如从下文中将变得清楚的,释放吸附在结构中的水分以再生所述材料的水分吸附特性只需要少量的能量输入这一事实,是本发明的材料的另一种有益性质,因为它为例如水分吸附材料的高能效再生打开大门。

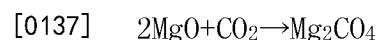
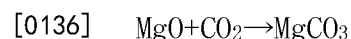
[0131] 在将材料在室温和高于90%RH的RH下储存至少7天后,本发明的无定形碳酸镁的水分吸附特性可以再生。这可以通过将材料在250℃或更优选地150℃、甚至更优选地110℃或甚至更优选地95℃或更低的高温下干燥来进行。本领域技术人员将能够确定将样品充分干燥所需的时间,并且将发现对于低的干燥温度来说,需要更长的干燥时间。在干燥过程中向材料施加真空将明显减少从材料移除被吸附的水物质所需的时间。当例如在真空设定点为10μm Hg的真空下,在95℃下干燥0.2g材料时,干燥时间通常为5天或更短。实验显示,干燥时间可以为2天,甚至仅仅20h或更短时间。

[0132] 本发明的材料的水分吸附特性可以再生这一事实,可以通过上面描述的水分吸附特性中的至少一种(在1%、2%、5%、10、20和50%RH下的吸附特性和/或在90%RH下的吸附特性和/或从90%RH到5%RH的解吸附特性和/或从90%RH到20%RH的解吸附特性)仍然有效,来证实。

[0133] 关于反应机制的理论讨论

[0134] 本发明的无定形和微孔碳酸镁 Mg_xCO_y ,其中 $x=1-2$ 并且 $y=3-4$,在将MgO与CO₂之间(温和加压)在甲醇中的反应产物干燥后获得。这里公开的 Mg_xCO_y 材料是无定形的,并且由于目前不能区分几种 Mg_xCO_y 的无定形组合物,因此它包括MgCO₃、MgCO₃·MgO和Mg₂CO₄以及任何它们的组合及其溶剂化物,尽管优选情况下 $x=1$ 并且 $y=3$ 。

[0135] 出于简化的目的,在醇中从MgO和CO₂形成碳酸镁的基本反应可以缩简为下面的项:



[0138] 然而,固态MgO与气态CO₂之间的反应不容易进行或者太慢,并且本领域技术人员应该理解,事实上反应流程复杂得多,并包含在醇相中形成的几种重要中间体。考虑到将在

下文重点说明的这些中间体的作用,本领域技术人员也将认识到,最终产物即 Mg_xCO_y ,可以以许多方式获得,即不直接使用 MgO ,包括金属 Mg 或几种含 Mg 无机和有机化合物。因此,下文中提出的反应流程不应以限制的意义认知。

[0139] 在旧文献中,通常认为碱金属和碱土金属的氧化物在醇中形成带有结晶醇的氧化物,即 $MeO \cdot nROH$ 。而现代的理解建议,当溶解在醇中时, MgO 形成醇化物(也称为烃氧基金属)。



[0141] 上面的和整个本文中所有其他的双向箭头应该被解释为 $\rightleftharpoons$,即是指可逆反应。

[0142] ROH 表示醇,其可以是任何种类的醇,包括脂族、烯基、芳香族、伯、仲、叔醇以及二醇或多元醇。在反应过程中可能形成 Mg 的醇化物和 Mg 的氢氧化醇化物两者。反应以标出的顺序进行这一事实,通过跟踪 $CaO-C_2H_5OH-H_2O$ 系统中的同位素交换得到证实。在文献中进一步讨论,碱土金属氧化物在醇+水中的三元体系可以显示出可变组成的复杂相图,所述组成不仅包括从上述反应所预计的 $Me(OR)_2$ 或 $Me(OH)(OR) \cdot nROH$,而且包括 $Me(OH)_2 \cdot nROH$ 。因此,本领域技术人员将会认识到,考虑到三元混合物的组分之间的适合比例以及水在系统中的可用性和当时存在的化合物及其溶剂化物的原位水解,本文中公开的 Mg_xCO_y 也可以从任何上述中间体获得。所研究的样品的FTIR分析没有揭示出在系统中存在 $Mg(OH)_2 \cdot nROH$ 。

[0143] 在本文公开的碳酸镁的生成期间,发现在用 CO_2 加压之前或期间将 MgO 在醇中的溶液在例如 $50^\circ C$ 下加热,对于目前被认为是反应中的中间体的 $MgOHCH_3$ 的高得率来说,是有益的。

[0144] 考虑 Mg 的醇化物可能是重要的中间体,本领域技术人员将进一步宣称, Mg 的醇化物也可以使用其他化学途径来获得,所述其他化学途径可以包括但不限于:

[0145] -金属 Mg 与醇的反应;

[0146] - $Mg(OH)_2$ 与醇的反应;

[0147] - Mg 的胺与醇在作为溶剂的液体 NH_3 中的反应;

[0148] - Mg 氢化物、碳化物、氮化物、酰胺、硫化物或含有 Mg 的有机金属化合物的分解;

[0149] - Mg 盐与其他金属的烃氧化物的复分解反应;

[0150] -烃氧化物与醇的复分解反应,导致新的烃氧化物的合成;

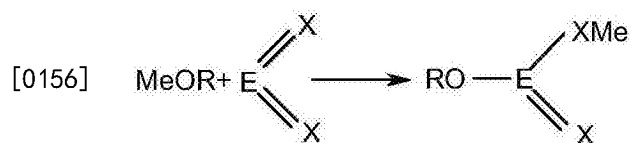
[0151] -烷基衍生物用氧的氧化;

[0152] -含羰基化合物的还原;

[0153] -在醇中例如使用金属 Mg 作为阳极的电化学反应或 Mg 盐的电解。

[0154] 金属的烃氧化物对水分、空气和二氧化碳非常敏感,并且行为类似“强碱”。因此它们可以与酸及其酸酐两者相互作用。

[0155] 烃氧化物与酸的典型反应如下:



[0157] 其中 $E=C$ 或 S , $X=O$ 或 S ;并且 $Me=Li, K, Na, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl$ 。

[0158] 在与 CO_2 相互作用后, Mg 的甲基化物可以形成 Mg 的二甲基碳酸盐。

[0159] $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$

[0160] Mg的二甲基碳酸盐类似于Mg的碳酸氢盐,区别在于羟基被甲氧基代替,因此对于酸和水来说行为类似。还应该指出,Mg的单甲基碱式碳酸盐尚未描述过,

[0161] $\text{HO} \cdot \text{Mg} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$

[0162] 考虑到Mg的二甲基碳酸盐的结构,预期所述单甲基碱式碳酸盐本应该存在。Mg的单甲基碱式碳酸盐被认为是生产本文中公开的微孔和/或单孔 Mg_xCO_y 的重要中间体。

[0163] 另一种潜在重要的中间体是半碳酸 HOCOO R 。考虑到下述反应的可能性,形成半碳酸的重要性得以凸显:

[0164] $\text{MgO} + \text{HOCOO R} \rightarrow \text{HOMgOCOO R}$

[0165] 在我们的材料生成期间,在含有醇中的MgO的反应容器中的加压 CO_2 气体(1-12巴)是重要的,这一点已变得清楚,所述加压 CO_2 气体潜在地能够进行下述反应:

[0166] $\text{ROH} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{HOCOOR}$ (压力)

[0167] 在 CO_2 -醇系统中,已显示,在超临界流体中,在70-100巴和20-40℃下2天,通过它与作为探针的二苯基重氮甲烷相互作用以捕获酸物质,形成了半碳酸。这些结果还显示,在多种均质醇中,半碳酸形成的速率对于甲醇来说最快,对于叔丁醇来说最慢。

[0168] 本领域技术人员还将理解,可以通过单甲基碳酸盐与酸在有机溶剂例如二甲醚中相互作用来生产半碳酸,

[0169] $\text{MeOCOOCH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HOCOOCH}_3 + \text{MeCl}$

[0170] 由此还可以预期,对于二价金属(例如Mg、Ca、Sr、Ba)的二甲基碳酸盐与原位形成或以化学计量添加的水的相互作用来说,可以获得单甲基碱式碳酸盐和半碳酸,尽管到目前为止关于这个反应没有文献报道。

[0171] $\text{Me}(\text{OCOOCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCOOCH}_3 + \text{HOMeOCOOCH}_3$

[0172] 因此,半碳酸的烷基酯被认为是用于形成本文中公开的 Mg_xCO_y 的重要中间体。

[0173] 原碳酸 H_4CO_4 是另一种可能的重要中间体,其从未以游离酸或其盐的形式被分离,而是到目前为止仅仅知道以酯即 $\text{C}(\text{OR})_4$ 或取代的复合酯-盐例如 NaCOF_3 的形式存在。然而,大量计算模型显示,原碳酸的盐可以存在。应该指出,原碳酸的酯 $\text{C}(\text{OR})_4$ 可以从Sn、Tl或Cu的烃氧化物生产。具体来说,对于单价金属Tl、Cu来说,烃氧化物与二硫化碳之间的反应流程如下:

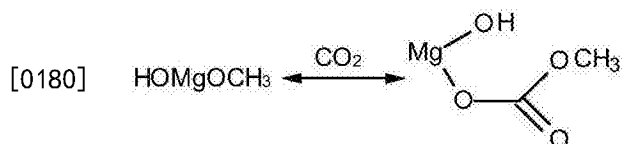
[0174] $4\text{MeOR} + \text{CS}_2 \rightarrow \text{C}(\text{OR})_4 + 2\text{Me}_2\text{S}$

[0175] 考虑到作为具有取代的碳的硫族化物的酸酐的 CS_2 与 CO_2 之间的相似性,因此,涉及原碳酸酯 $\text{C}(\text{OR})_4$ 及其盐即 COMe_4 (对于单价金属来说)和 COMe_2 (对于二价金属来说)的反应机制是似乎合理的,尽管它从未被证明。此外还可以预期,如果使用 CO_2 代替 CS_2 ,则最终产物应该含有一些与上面讨论的形成的金属硫化物类似的金属氧化物。

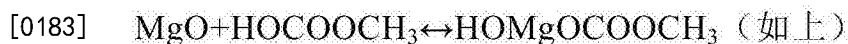
[0176] 总的来说,从上述考虑推断,MgO、 CO_2 和醇的温和加压的混合物代表了处于平衡的不同中间体的相当复杂的混合物,所述平衡可以通过改变系统的浓度、压力和温度来移动。通过使用FTIR光谱术,可以清楚地检测到下面两种中间体,即 MgOHCH_3 和 HOMgOCOOCH_3 。

[0177] 因此,考虑到甲醇的情况,下面的反应链被认为对于本文中公开的 Mg_xCO_y 材料的形成是有益的:

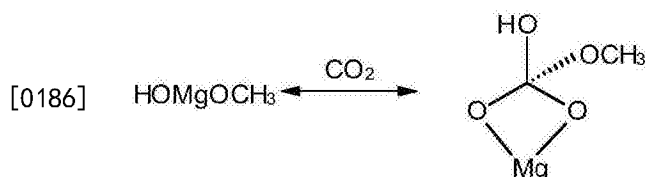
[0178] 路线1(单甲基碱式碳酸盐路线):



[0181] 路线2(半碳酸路线):

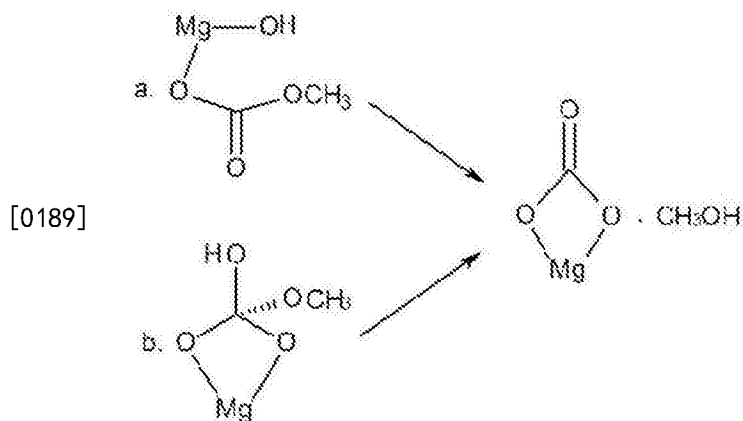


[0184] 路线3(原碳酸盐路线):



[0187] 路线1、2和3是非排他性的,并且可以在温和的 CO_2 压力(1-12巴)和 $T=20-70^\circ\text{C}$ 下良好地并行发生。本领域技术人员还将理解,如果涉及这些中间体的反应在醇之外的另一种溶剂中进行,则适合的温度范围将取决于所述溶剂的沸腾和凝固。值得注意的是,按照路线1、2和3的反应的最终产物,即 HOMgOCOOCH_3 是不稳定的物质,这是由于羟基出现在甲氧基附近,因此可以产生 Mg_xCO_y 与结晶醇的溶剂化物,即 $\text{Mg}_x\text{CO}_y \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 。在温和加热后, $\text{Mg}_x\text{CO}_y \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 容易释放其结晶醇,并产生本文中所公开的 Mg_xCO_y 的微孔和/或中孔粉末。涉及结晶醇的一些可能的反应如下所示:

[0188] 最终:



[0191] 使用FTIR光谱术证实了 $\text{Mg}_x\text{CO}_y \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 在例如 70°C 下干燥的产物是 Mg_xCO_y 。显然,所述材料也可以在更高温度下加热,只要它不分解即可,但是这将涉及工业背景中不必要的能量消耗。

[0192] 在目测观察后,降解都会经历几个步骤,这是因为首先看到凝胶样稠度,然后转变成白色石头,被鉴定为无定形、无水的 Mg_xCO_y 。最终产物中的组成元素即Mg、C和O的摩尔分布表明,所述材料可以含有任何下述物质 MgCO_3 、 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgO}$ 和/或 Mg_2CO_4 ,此时由于产物的无定形本性,这些物质不能被分辨开。

[0193] 令人吃惊的是,观察到在液相的干燥期间形成的蒸汽/气体不能容易地通过粘稠的凝胶相逃逸,因此起到模板的作用,在其周围发生固化。这些气泡在产生的 Mg_xCO_y 材料中形成微孔和/或中孔,并且也支持本文中公开的材料地格外高的孔眼体积和表面积。当使用真空(200mbar)来加速在70℃下的干燥时,进一步示例了气体被捕获在凝胶中:半固体相的行为好似它在沸腾。

[0194] 机制、方法和可能的重要中间体的概要包括下列方面:

[0195] -路线1(单甲基碱式碳酸盐路线)、2(半碳酸路线)和3(原碳酸盐路线)以前尚未被显示导致 $MgOHOCOOCH_3$ 的形成;

[0196] - $MgOHOCOOCH_3$ 可能是不稳定但重要的中间体,其可以容易地产生溶剂化物 $Mg_xCO_y \cdot CH_3OH$;

[0197] - $MgOHOCOOCH_3$ 和 $HOCOOCH_3$ 可能是用于生产 $MgOHOCOOCH_3$ 的其他重要中间体;

[0198] -在从甲醇中的 $MgOHOCOOCH_3$ 产生的 $Mg_xCO_y \cdot CH_3OH$ 的温和加热(50–70℃)后,形成微孔和/或中孔 Mg_xCO_y ;

[0199] -目前相信,来自于 $Mg_xCO_y \cdot CH_3OH$ 的凝胶相的蒸发的气体、结晶醇和捕获在溶剂中的 CO_2 气体起到模板的作用,在其周围发生 Mg_xCO_y 的固化;

[0200] -通过对反应容器进行温和加压,促进了微孔和/或中孔 Mg_xCO_y 形成的反应,而仅仅将 CO_2 气体鼓泡通过反应介质不产生所需产物。在温和的压力条件下形成凝胶相,这据信对最终产物的性质是有益的。

[0201] -此外,据信在加压之前或期间将MgO在 CH_3OH 中的溶液在40–70℃下加热是有益的。

[0202] 本发明的形成无定形碳酸镁的方法包括液体或凝胶的形成及其随后的固化,以形成粉末或任何其他固态物质。通过使用任何下述方法允许液体形成凝胶,可以从液体获得凝胶,所述方法包括但不限于延长反应时间,调整温度和/或压力,或改变对于本领域技术人员来说明显的迫使液体转变成凝胶的任何其他条件。通过在大气压、高于大气压或低于大气压的压力下凝胶或液体的固化和随后的干燥,进一步获得本发明的固体碳酸镁。固化/干燥方法的非限制性实例包括盘式干燥、真空干燥、喷雾干燥、冷冻干燥、喷雾冷冻干燥、超临界干燥或任何其他已知的在低于350℃、即碳酸镁的分解温度的温度下的工业或其他可行的干燥方法。凝胶或液体的固化和干燥产生粗糙固体物质,其可以被研磨或类似地转化成细小粉末。

[0203] 实验

[0204] 液体的合成:

[0205] 本发明的无定形碳酸镁,从在一种或几种含镁化合物(选自MgO、 $Mg(OH)_2$ 和/或它们的任何相应的含Mg烃氧化物,所述烃氧化物选自具有通式 $R-OH$ 的醇,其中R是任何脂族或芳香族基团并服从在下面的实施例中示出的限制)与加压的(高于大气压)二氧化碳(或可以用作其来源的任何其他化合物)之间在有机溶剂中的反应中形成的不透明或半透明液体开始形成,在所述有机溶剂中,一种组分优选但不必需是醇。醇的非限制性实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、乙二醇、甘油、苯酚或苯甲醇。任选地,水可能在反应期间原位形成,或者可以任选地以0至10体积%之间的量添加以促进反应。可以与水混溶和不与水混溶的其他有机溶剂组分的非限制性实例包括丙酮、乙腈、安息油、氯

仿、二氯甲烷、二乙醚、二异丙基醚、二甲基甲酰胺、二噁烷、乙酸的甲基酯、乙酸的乙基酯、正己烷、环己烷、二甲基亚砷、吡啶、四氢呋喃、甲苯或二甲苯。不含Mg的化合物可以任选地以不超过含Mg化合物的重量的量作为反应的一部分。这样的材料的非限制性实例包括 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 ZnCO_3 、 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 SrO 、 BaO 、 CaO 、 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 SiO_2 和/或它们的任何相应的烃氧化物,其中醇具有通式 R-OH ,其中R是任何脂族或芳香族基团。

[0206] 在另一种实施方式中,在其中一种组分是有机溶剂、更优选为醇的反应介质中,在 MgO 与二氧化碳(在高于大气压的压力下)之间的反应中形成一种类型的液体。

[0207] 在一种实施方式中,在Mg烃氧化物与二氧化碳之间在高于大气压的压力下的反应中形成一种类型的液体,其中反应介质是可以与水混溶或不混溶的有机溶剂,更优选为醇。

[0208] 在又一种实施方式中,在含Mg化合物与二氧化碳之间在高于大气压的压力下的反应中形成一种类型的液体,其中反应介质是甲醇。

[0209] 在又一种实施方式中,在含Mg化合物与二氧化碳之间在高于大气压的压力下的反应中形成一种类型的液体,其中反应介质是醇与可能与水混溶或不混溶的另一种有机溶剂之间的混合物。有机溶剂的非限制性实例包括丙酮、乙腈、安息油、氯仿、二氯甲烷、二乙醚、二异丙基醚、二甲基甲酰胺、二噁烷、乙酸的甲基酯、乙酸的乙基酯、正己烷、环己烷、二甲基亚砷、吡啶、四氢呋喃、甲苯或二甲苯。

[0210] 凝胶的合成:

[0211] 在本发明的一种实施方式中,通过允许液体硬化成凝胶,从所述液体形成凝胶。这可以通过例如但不限于延长反应时间、调整温度和/或压力或改变迫使液体转变成凝胶的任何其他条件的方法来获得。

[0212] 合成,固体材料:

[0213] 本发明的一种实施方式导致通过凝胶或液体在大气压、高于大气压或低于大气压的压力下的固化和随后的干燥而形成固体材料。固化/干燥方法的非限制性实例包括盘式干燥、真空干燥、喷雾干燥、冷冻干燥、喷雾冷冻干燥、超临界干燥或任何其他已知的在低于 350°C 、即碳酸镁的分解温度的温度下的工业或其他可行的干燥方法。

[0214] 本发明的一种实施方式包括通过对液体进行喷雾干燥来形成一种类型的粉末,其中将喷雾干燥器的出口温度设定到高于用于生产液体的有机溶剂或其混合物的沸点,同时将入口温度设定到高于喷雾干燥器的出口温度。

[0215] 合成,薄膜和涂层:

[0216] 本发明的一种实施方式包括通过施加到表面的凝胶或液体在大气压、高于大气压或低于大气压的压力下的固化和随后的干燥而形成的连贯薄膜或涂层。固化/干燥方法的非限制性实例包括盘式干燥、真空干燥、冷冻干燥、喷雾冷冻干燥、超临界干燥或任何其他已知的在低于 350°C 、即碳酸镁的分解温度的温度下的工业或其他可行的干燥方法。凝胶或液体的固化和干燥产生连贯和固体薄膜或涂层。

[0217] 合成,干燥粉末:

[0218] 本发明的一种实施方式包括提供干燥粉末,其以上述任何方式形成并随后在低于 350°C 的温度下热处理10分钟或更长时间。

[0219] 混合物:

[0220] 在本发明的一种情况下,无定形碳酸镁作为复合物、组合物、混合物、配方或其他系统(在后文中称为复合物)的一部分导入,无定形碳酸镁可以使用各种不同方法并入到所述复合物中,所述方法包括但不限于混合、喷雾干燥、模制或其他可行的制造复合物的方法。将本发明的无定形碳酸镁导入到这样的复合物中的目的可以是任何目的,包括但不限于在例如水吸附过程中改进复合物的功能或为复合物引入新功能。

[0221] 表面涂层:

[0222] 在本发明的一种实施方式中,将无定形碳酸镁单独或作为如上所述的复合物的一部分用于表面涂层。表面涂层可以通过表面沉积技术例如但不限于旋涂和电泳沉积来沉积在任何基材上。在表面涂层中使用无定形碳酸镁的基本原理可以是但不限于为产品改进和/或增添功能。

[0223] 材料的合成可以被分成如下所述的三个步骤:

[0224] [步骤1]将含Mg前体与含醇液体在反应器中混合,可能的成分的实例如上讨论。混合优选在搅拌下进行,并且混合物的稠度优选具有液体特点。在这个步骤中,混合物中的成分反应以形成一种或几种中间体,其随后可以与CO₂相互作用。优选对混合物进行加热,以便促进混合物中的成分之间的反应。也可以将反应器加压以促进成分之间的反应,或控制含醇液体的沸腾温度。40℃与液体的沸腾温度之间的温度对于反应发生来说是优选的,但对于不太完全的反应来说,低至液体的凝固温度的较低温度也是足够的。对于100至3000ml的液体体积来说,这个步骤通常在50℃进行约3h至24h。一般来说,在这个步骤期间形成微黄色(透明至不透明)液体产物。较高的温度减少反应发生所需的时间。这个步骤期间的CO₂压力可以在比大气压高0.001至200巴的范围内,但低10巴的压力是优选的。

[0225] [步骤2]将所述混合物与CO₂反应。在这个步骤中,在步骤1期间形成的中间体产物与CO₂相互作用,以形成一种或几种类型的碳酸化中间体产物。反应优选在搅拌下进行以促进反应。这个步骤可以在从液体的凝固温度至沸腾温度范围内的温度和比大气压高0.001至200巴范围内的CO₂压力下进行。然而,低于50℃的温度和低5巴的压力对于中间体产物的碳酸盐化是有益的。在这个步骤期间,碳酸化中间体产物可以在反应器中形成凝胶,如果在步骤2期间CO₂压力为1巴并且温度为20℃,这通常在4-6天后发生。增加压力或调整温度可以引起更快的凝胶形成。然而,凝胶形成对于步骤3中最终碳酸镁的形成不是关键的。步骤2一般花费1-5天时间,更长的反应时间引起在步骤3中获得的最终材料中碳酸镁的更高得率。

[0226] [步骤3]材料的固化和干燥。在这个步骤中,将在步骤2期间在反应器中形成的液体或凝胶干燥,以便获得固体材料。在这个步骤期间,在步骤2期间形成的碳酸化中间体产物被转化成无水碳酸镁。材料的固化与这个干燥过程相伴,并且当来自于步骤2的产物在60℃至300℃之间的温度下干燥时,促进了向碳酸镁的转化。然而,向碳酸镁的转化在较低温度下也发生,但可能进行数周时间,如果干燥在室温下进行的话。取决于在步骤1和2期间形成的中间体,在步骤3期间水的存在可以促进经水解向碳酸镁的转化。在步骤2中形成的中间体产物向碳酸镁完全转化后,在最终产物中可能保留痕量的未反应的含Mg前体材料。仔细考虑步骤1和2期间的条件,可以将最终产物中未反应的前体材料的量降至最低。步骤3中的干燥和固化过程可以包括诸如喷雾干燥或烘炉干燥的技术。

[0227] 具体实例:

[0228] 在本发明的优选实施方式中,使用MgO作为Mg前体并使用甲醇(CH₃OH)作为醇,方法的步骤包括:

[0229] [步骤1]将含Mg前体与含醇液体混合:

[0230] 将MgO(例如4g)与甲醇(CH₃OH)(例如60ml)混合,将悬液加热到50℃至70℃之间3-4小时以形成中间体Mg(OH)(OCH₃),最优选加热至50℃。在这个步骤中,将溶液连续搅拌。

[0231] [步骤2]将所述混合物与CO₂反应:

[0232] 将现在含有Mg(OH)(OCH₃)的溶液用高于大气压1-3巴的CO₂加压,以形成中间体Mg(OCO)(OCH₃)₂和/或Mg(OCO)(OCH₃)(OH)。CO₂压力也可以在步骤1期间,即当MgO与甲醇混合时施加。此时,温度在室温(即25℃)至最高约55℃之间。在这个步骤中,将溶液连续搅拌。更高的温度降低CO₂在液体中的溶解度,这对反应不利,这是由于不仅形成上述的中间体需要CO₂,而且额外的CO₂将溶解在液体中并物理粘合到相同的中间体。溶解在液体中的CO₂和物理粘合于Mg(OCO)(OCH₃)₂和/或Mg(OCO)(OCH₃)(OH)的CO₂,当它在反应容器减压后作为气体释放然后引起材料膨胀时,造成微孔的形成。因此,为了较晚时候材料中孔眼的形成,在这个步骤期间需要压力和过量的CO₂,即为了将MgO完全转化成MgCO₃以及微孔的形成,CO₂:MgO摩尔比需要高于1:1。Mg(OCO)(OCH₃)₂和/或Mg(OCO)(OCH₃)(OH)形成的这个反应步骤持续约2-4天。更高的温度和压力引起更快的凝胶形成,但是也引起不太完全的反应。

[0233] A) 减压:

[0234] 在3-4天后,将反应容器减压,并且减压快速、即在几分钟内完成。正是在此时,当溶解的和物理粘合的CO₂如上所述被释放时,在材料中形成微孔。为了允许在CO₂释放后液体/凝胶膨胀,将反应容器中CO₂气体的压力降低至大气压,即从高于大气压1巴降至0巴,同时将温度提高至70-100℃,以便降低CO₂在液体/凝胶中的溶解性并将材料固化。如果在此时材料采取液体的形式,则当温度升高并且溶液被减压时它在几分钟内转变成凝胶。此时,在材料完全固化之前,可以观察到凝胶的可看到的膨胀。在此时,推荐等于或高于70℃的温度以便将材料快速固化,因为这将保留材料中的微孔,在这个阶段中低的温度将产生微孔量较少的材料。

[0235] B) 干燥:

[0236] 为了干燥材料,可以使用熔炉、旋转蒸发器或其他干燥设备。在材料的干燥期间,平均孔眼尺寸增加一点(从约3nm直至约7nm)。当对材料进行干燥时,从合成保留在材料中的有机基团被释放,正是它们引起孔眼尺寸增加。为了完全除去有机基团(即“纯”材料),需要在250℃以上干燥,材料的纯度随着干燥温度而提高。

[0237] 为了分析在具体实例中合成的材料,可以优选使用下述方法和设备:

[0238] 氮气吸附测量可以在77K下,使用来自于Micromeritics的ASAP2020来进行。在分析之前将样品在95℃下真空脱气10h,其中真空设定为10μm Hg。比表面积(SSA)通过对等温图的吸附分支的相对压力范围0.05-0.30应用5点Brunauer-Emmet-Teller(BET)方程(Brunauer S, Emmet PH, Teller E, J Am Chem Soc, 1938, 60:309)来确定。孔径分布使用DFT方法来确定,所述方法利用来自于Micromeritics的DFT Plus软件,使用用于77K下氮气吸附的模型来进行,对于狭缝形状的几何形状来说无负正则化和高平滑化(λ=0.02000)。

[0239] X-射线衍射(XRD)分析可以使用Bruker D8TwinTwin仪器,使用Cu-Kα辐射来进行。在分析之前,将样品研磨并置于零背景硅样品架上。仪器被设定到在45kV和40mA下运行。衍

射图的分析可以使用来自于Bruker的软件EVA V2.0来进行。

[0240] 红外光谱术 (FTIR) 可以使用Bruker Tensor27仪器,使用铂ATR金刚石杯来进行。在测量之前记录背景扫描并将其从样品光谱中减除,对于每个光谱来说,对32次扫描进行信号平均。

[0241] 在高温下干燥的效果示出在图30中,其中示出了来自于本发明的碳酸镁的代表性样品的逸出的气体逸出 (EGA) 数据。EGA检测材料的分解产物,并且在图30中可以看出,在100-250℃之间检测到CO₂和H₂O。这是由材料中残留的-OH和-OCH₃基团造成的,高于250℃下碳酸盐分解,这可以通过在高于该温度下CO₂的大量形成看出。图31示出了在70℃储存并且也在300℃煅烧的材料在不同时间点处与有机基团的分解相关的孔眼尺寸的生长。示出了下述材料的孔径分布:刚合成的材料(三角形),其是在上述步骤3B在70℃下干燥后直接获得的材料,以及在70℃储存1个月(圆圈)和3个月(星号)的同样材料,和已被煅烧、即在300℃下干燥的相同材料(正方形)。表1显示了与由有机基团的分解造成的孔眼尺寸增加相关的孔眼体积和表面积。

[0242] 表1. 使用氮气吸附测量的在不同储存条件后材料的比表面积 (SSA)、孔眼体积和平均孔眼宽度的代表性值

[0243]

样品	刚合成的	70℃空气 1 个月	70℃空气 3 个月	300℃ N ₂ 煅烧过的
SSA [m ² /g] ^a	638 ± 5	397 ± 3	387 ± 2	265 ± 1
总孔眼体积[cm ³ /g] ^b	0.36	0.50	0.51	0.42
DFT 孔眼宽度[nm] ^c	2.5	4.7	5.0	5.5
限制微孔体积[cm ³ /g] ^d	0.21 ± 0.00	0.13 ± 0.00	0.13 ± 0.00	0.10 ± 0.00

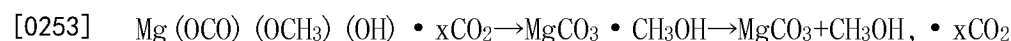
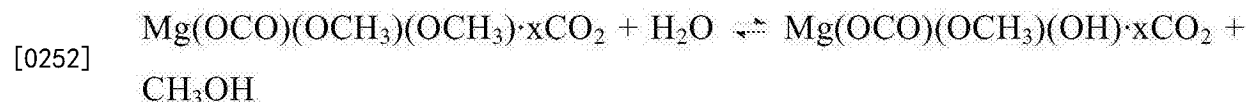
[0244] ^a使用BET方程,使用0.05至0.3的相对压力范围内的5个点建立

[0245] ^b在P/P₀≈1下的单点吸附

[0246] ^c通过氮气吸附等温线的DFT分析来建立

[0247] ^d根据D-A方程,所有值的发散性小于0.001

[0248] 在如上所述的优选实施方式中理解的反应机理是:



[0254] 在另一项实验室实验中,本发明的无定形碳酸镁在120ml甲醇与8g MgO之间在CO₂气氛中的反应中形成,引起凝胶的形成和随后获得的产物的固化和干燥。将含有甲醇和MgO的反应容器中的初始温度设定到50℃,并将CO₂压力设定到3巴(高于大气压)。4h后,将反应

容器中的温度降低至25℃,并将压力降低至1巴(高于大气压)。在反应几个小时后,初始的乳白色悬液转变成不透明或半透明的发黄液体。约4天后,在反应容器中发生凝胶形成,并通过反应容器的温和减压故意终止反应。随后将凝胶转移到托盘上,并在设定到70℃的烘箱中干燥,这导致凝胶的固化和干燥。在这种特定情形中,固化过程花费不到1h,而干燥过程花费几天。在干燥后,使用例如球磨将固化的材料研磨成粉。显然,本领域技术人员可以从几种可用的研磨方法例如研钵、冲击、磨损、喷射研磨或任何其他工业上适合的类型进行选择。或者,在如上所述的固化和干燥之后,在研磨之前对粉末进行热处理。在高于250℃干燥后,粉末获得240m²/g的表面积和0.42cm³/g的总孔眼体积。

[0255] 在其他实验中,本发明的无定形碳酸镁在120ml甲醇与8g MgO之间在CO₂气氛中的反应中形成,引起液体的形成和随后获得的产物的固化和干燥。将含有甲醇和MgO的反应容器中的初始温度设定到50℃,并将CO₂压力设定到3巴(高于大气压)。4h后,将反应容器中的温度降低至25℃,并将压力降低至1巴(高于大气压)。在反应几个小时后,初始的乳白色悬液转变成微黄色液体。2天后,通过反应容器的温和减压故意终止反应。随后将液体转移到托盘,并在设定到70℃的烘箱中干燥,这导致液体的固化和干燥。在这种特定情形中,固化过程花费不到1h,而干燥过程花费几天。在干燥后,使用例如球磨将固化的材料研磨成粉。显然,本领域技术人员可以从几种可用的研磨方法例如研钵、冲击、磨损、喷射研磨或任何其他工业上适合的类型进行选择。或者,在如上所述的固化和干燥之后,在研磨之前对粉末进行热处理。

[0256] 用于启动形成无定形碳酸镁的反应的目前优选的材料包括MgO、CO₂和醇例如甲醇。

[0257] 合成本发明的无定形碳酸镁的方法的两种情况值得进一步讨论。如果仅仅在大气压下将CO₂(鼓泡)通过MgO或另一种含镁材料的甲醇悬液,则没有观察到反应。在特定无定形碳酸镁材料开发期间,我们令人吃惊地发现,在用CO₂饱和的密封容器中适度加压的CO₂气体(优选比大气压高~1-3巴或更高),在甲醇中将MgO转变成无水碳酸镁。在现有技术中没有提出(a)无水碳酸镁可以在醇性悬液中生产,以及(b)适度压力对产生所需效果最为有利。相反,较早的教示提出,与Ca、Ba和Sr的碳酸盐不同,不能从甲醇悬液获得碳酸镁。我们还进一步观察到,反应容器中的CO₂压力对胶凝时间具有剧烈影响,当在整个反应中将压力保持在高于大气压3巴下时,胶凝时间减少三倍。我们还观察到,过度的压力也可能引起最终产物中碳酸镁的得率较低,并产生更多未反应MgO的迹象。

实施例

[0258] 实施例1

[0259] MgO 8g

[0260] 甲醇 120ml

[0261] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0262] 将8g MgO粉末与120ml甲醇和磁力搅拌子一起置于玻璃瓶中。将溶液置于比大气压高3巴的CO₂压力下并加热至50℃。在约3小时后,允许混合物冷却至室温,并将CO₂压力降低至比大气压高1巴。反应容器中初始的乳白色悬液在几小时后逐渐转化成反应容器中的微黄色液体。反应持续约4天,直至在反应容器中已形成凝胶。随后将反应容器中的压力降

低至大气压,收集凝胶并置于托盘上,在烘箱中在70℃下干燥。后者引起凝胶在一小时内固化。将固化的材料留在烘箱中干燥2天。

[0263] 材料性质研究,实施例1

[0264] 干燥的材料形成粗糙粉末,其主要是无定形的,具有痕量的未反应和结晶的MgO,参见图1中的X-射线衍射(XRD)图案。43°和62°2θ处的尖峰源自于未反应的MgO,而25°与40°2θ之间的晕环峰指示了至少一个无定形相。

[0265] 拉曼光谱术揭示,所述粉末事实上由碳酸镁构成,参见图2,其中~1100cm⁻¹处的带对应于碳酸盐基团的振动。此外,最大值在~100cm⁻¹处的宽的晕轮或所谓的玻色峰,为粉末的无定形特点进一步提供证据。

[0266] 当使用傅立叶转换红外光谱术(FTIR)检查时,参见图10,材料在~1440cm⁻¹、~1100cm⁻¹和~850cm⁻¹处显示出吸收带,其都对应于碳酸盐基团。在这个光谱中不能看到结晶水。

[0267] 本体材料的无水特点通过热重量分析(TGA)进一步验证,参见图3,其中在150℃下具有最大值的失重是由残留的有机基团的丧失造成的。X-射线光电光谱术(XPS)证实了碳酸镁的无水本性:为Mg_{2p}和O_{1s}峰记录了能量分辨光谱,参见图9和11。Mg_{2p}峰在52.1eV处和O_{1s}峰在533.5eV处的位置指示了碳酸镁,并且O_{1s}峰不含任何结晶水组分,否则它将出现在533-533.5eV处。在535.6eV处看到的肩位于液态水(539eV)与冰(533eV)的结合能之间,并因此代表了如以前为碳纤维上的表面吸附水所描述的表面吸附水。在531.0eV处看到的肩显示出粉末中MgO的存在。在本体中没有观察到Mg(OH)₂的存在,所述Mg(OH)₂预期将在532.4eV处产生峰。

[0268] 为了分析产生的本发明的无定形碳酸镁的孔眼结构和水吸附能力,进行了N₂和H₂O蒸汽吸附分析。图6示出了本发明的碳酸镁的N₂吸附等温线,并显示出根据IUPAC分类典型的1型等温线形状,其指示了微孔吸附剂。N₂等温线中吸附和解吸分支之间缺乏滞后,是微孔的明显特点。图5示出了吸附在本发明的碳酸镁上的H₂O蒸汽的等温线,其提供了关于材料与水分子的相互作用的信息。

[0269] 基于在低RH下大量H₂O蒸汽吸附,很显然,产生的本发明的无定形碳酸镁强烈地与水分子相互作用,并显示出强亲水行为。当RH从~95%降低至~5%时从材料解吸附的量有限,进一步证明了水分子与本发明的无定形碳酸镁之间的强相互作用。然而,应该指出,在完成等温线后使用XRD没有观察到材料的水合物形成的迹象,并且在将本发明的碳酸镁在中等温度(95℃)下热处理后,可以重复等温线并具有相似的结果。

[0270] 对两种等温线进行进一步分析,以同时根据Brunauer-Emmet-Teller(BET)方程确立材料的比表面积(SSA)并根据Dubinin-Astakhov(D-A)模型确定微孔性质,参见表2。

[0271] 应该指出,表2中给出的总孔眼体积是指在77K下进行的氮气吸附实验中,填充有饱和压力下的氮气的孔眼的总体积。这也是在本文中其他地方当给出孔眼体积而没有提到具体孔眼尺寸区间时所指的孔眼体积。

[0272] 材料的亲水本性进一步反映在与N₂相比H₂O吸附的更高的特征性能量中。其中从N₂等温线获得的值是文献中通常报道的值的有限微孔体积(w₀)与从两种等温线获得的模态等效孔眼尺寸之间的差异,最可能是由不仅在微孔中,而且在材料外部和大于2nm的孔眼中H₂O物质与材料之间的位点特异性相互作用造成的。

[0273] 本发明的无定形碳酸镁粉末的SSA据观察为 $\sim 800\text{m}^2/\text{g}$,这比为任何其他形式的碳酸镁报道的相应值大高达两个数量级,其中商品化(结晶)类似物通常具有约 $4\text{--}18\text{m}^2/\text{g}$ 的SSA。对于以前报道的通过水合碳酸镁形式的热分解生产的无定形碳酸镁来说,在文献中发现的最高SSA为 $\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 。事实上,不仅对于碳酸镁,而且对于碱土金属碳酸盐和矿物质普遍来说,本发明的无定形碳酸镁观察到的SSA格外高。这将本发明的无定形碳酸镁置于包括中孔二氧化硅、沸石、金属有机框架(MOF)和碳纳米管的高表面积纳米材料的独有类型中。

[0274] 表2. 从 N_2 和 H_2O 蒸汽等温线获得的本发明的无定形碳酸镁的结构和化学特征

[0275]

吸附物	N_2	H_2O
SSA ¹ (m^2/g)	800 ± 3.60	-
总孔眼体积 (cm^3/g)	0.47	-
w_0 , 有限微孔体积 ³ (cm^3/g)	0.28 ± 0.000559	0.16 ± 0.0102
微孔中的等效表面积 ³ (m^2/g)	549	478
特征性吸附能 ³ (kJ/mol)	11.4	41.0
模态等效孔眼宽度 ³ (nm)	1.75	1.09
拟合相关系数 ³	0.999	0.977

[0276] ¹根据在0.05至0.3的相对压力范围内应用的5点BET方程

[0277] ²在 $P/P_0 \approx 1$ 时的单点吸附

[0278] ³根据Dubinin-Astakhov方程

[0279] 使用来自于Micromeritics的DFT Plus软件,使用氮气在77K下在具有狭缝形状孔眼的碳上的模型,来评估样品的孔径分布(参见图8)。基于DFT的累计孔径分布给出,约98%的孔眼体积由直径小于6nm的孔眼构成,而其余的孔眼体积由具有以约16nm为中心的8至80nm之间的宽尺寸分布的孔眼构成。正如可以在图8中看到的,直径小于10nm的孔眼的累计孔眼体积高于 $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ 。当使用扫描电子显微术(SEM)检查时,如图12中所示,这些较大的孔眼在材料的某些部分中清楚可见。然而,这些较大的孔眼不能在整个材料中看见,这与这样的孔眼对总孔眼体积的贡献有限相一致。

[0280] 从工业和技术观点来看,材料的水吸附能力是令人感兴趣的,,因此将它与三种可商购的干燥剂即煅制二氧化硅(SSA: $196\text{m}^2/\text{g}$)、水碳镁石(SSA: $38\text{m}^2/\text{g}$)和微孔沸石Y(SSA: $600\text{m}^2/\text{g}$,二氧化硅/氧化铝比例为5.2:1)进行比较,参见图5。在非常低的RH(<1%)下,本发明的无定形碳酸镁的 H_2O 蒸汽吸附等温线与亲水性沸石显示出相似性,并且在1至60%之间的RH下,本发明的无定形碳酸镁与沸石相比显示出甚至更高的吸附能力。这种行为与主要在RH>60%时吸附 H_2O 的其他两种非多孔材料大大相反。还通过动态水蒸汽吸附(DVS)研究了本发明的无定形碳酸镁的 H_2O 蒸汽吸附行为,所述研究证实了材料即使在极低RH下也具有非凡的吸附 H_2O 蒸汽的能力,这种性质对于各种不同应用中的干燥剂来说是极为理想的。将样品加热至95°C显得再生水吸附能力而没有任何晶体相变。

[0281] 上面描述的性质研究被至少部分用于下面描述的实施例。

[0282] 实施例2

[0283] 如实施例1中所述,但是其中将获得的粉末在70℃热处理7天。粒子被证明由与实施例1中的材料相似的材料构成,即无定形且无水的碳酸镁和痕量的MgO。然而,比表面积被证明为454m²/g,在6nm左右具有明显的孔径分布。正如可以在图14中看到的,直径小于10nm的孔眼的累计孔眼体积大于0.7cm³/g。对于该样品来说,氮气吸附等温线和通过氮气等温线的DFT分析获得的孔径分布分别显示在图13和14中。这种定义明确的孔径分布与在有序中孔二氧化硅材料中发现的相似,并且很少在别处发现。这种材料也伴有与实施例1中所述相似的H₂O蒸汽吸附等温线。

[0284] 实施例3

[0285] 如实施例1中所述,但是其中在反应容器中形成凝胶之前将液体喷雾干燥。

[0286] 在MgO与甲醇之间的反应后获得的液体,在喷雾干燥时转化成粒子。所述粒子被证明由与实施例1中相似的材料构成,即无定形碳酸镁和痕量的MgO。当通过SEM分析测定时,平均孔径约为直径1μm,SEM图像在图15中。当通过BET分析测定时,获得的粒子的表面积为68.5m²/g。喷雾干燥材料在0-100%范围内的不同RH下的水蒸汽吸附,显示在图16中。正如可以在图17中看到的,直径小于10nm的孔眼的累计孔眼体积大于0.018cm³/g。本实施例中本发明的碳酸镁的氮气吸附等温线显示在图18中。

[0287] 当将0.8g干燥的在本实施例中产生的本发明的碳酸镁置于室温下的具有100%RH的密封仓室中时,样品的重量在48h内通过水的吸附和摄取而增加到2.2g,如图20中所显示的。材料的重量继续增加几天。

[0288] 实施例4

[0289] 如实施例1中所述,但是其中材料用乙醇代替甲醇来制备

[0290] MgO 8g

[0291] 乙醇 120ml

[0292] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0293] 使用乙醇作为溶剂的尝试没有在反应容器中引起任何可见的凝胶形成。然而,当将液体置于设定在≤70℃的烘箱中时,它形成凝胶,所述凝胶固化并在晚些时候在干燥时转变成粉末。这种粉末含有大量未反应的MgO,但是它也共有以前在实施例1中制备的粉末的某些特征。它也含有碳酸镁,这被建议是所述乙醇液体在置于烘箱中后固化的原因,正如使用XRD所验证的。令人吃惊的是,这种材料的表面积为737m²/g,与使用甲醇生产的碳酸镁一致。

[0294] 在反应容器中(在室温和大气压下)几周后,在容器的顶部处形成澄清的凝胶。正如通过XRD和FT-IR所表征的,所述澄清的凝胶也由无定形碳酸镁构成,没有痕量的MgO。这种材料的表面积为225m²/g,孔眼体积为1.55cm³/g。宽度小于10nm的孔眼的孔眼体积为0.8cm³/g,参见图19。

[0295] 实施例5

[0296] 如实施例1中所述,但是添加甲苯来制备。

[0297] MgO 8 g

甲醇 46 ml

[0298] 甲苯 74 ml

CO₂ (气体) 3 & 1 巴 (高于大气压)

[0299] 在本实施例中, 甲苯加速碳酸镁的形成, 其中与仅使用甲醇时相比胶凝时间减少, 但在这种情况下, 获得的材料的表面积为222m²/g, 孔眼体积为0.78cm³/g, 具有从直径约4nm至30nm范围内的较宽的孔径分布, 最大值在10nm处。宽度直径小于10nm的孔眼的体积为0.36cm³/g, 参见图21。

[0300] 实施例6

[0301] 如实施例1中所述, 但是使用更大量的甲醇, 并且通过提高温度形成凝胶。在反应4天后, 将反应容器内的温度提高到30℃, 这引起液体转变成凝胶。

[0302] MgO 8g

[0303] 甲醇 140ml

[0304] CO₂ (气体) 3&1巴 (高于大气压)

[0305] 获得的本发明的无定形碳酸镁被证明与实施例1中相同, 由无水且无定形的碳酸镁和结晶MgO构成。在本实施例中, 本发明的碳酸镁具有400m²/g的表面积, 0.97cm³/g的孔眼体积和8nm附近的狭窄孔径分布。孔眼直径小于10nm的孔眼的体积为0.91cm³/g, 参见图22。

[0306] 实施例7

[0307] 如实施例1中所述, 但是使用更高的合成压力。

[0308] MgO 8g

[0309] 甲醇 120ml

[0310] CO₂ (气体) 3巴 (高于大气压)

[0311] 在本实验中, 将气体压力保持在3巴, 直至在反应容器中形成凝胶。这导致与实施例1相比更快的反应 (快3倍)。获得的材料再一次被证明与实施例1中相同, 由无定形且无水的碳酸镁和痕量MgO构成。在本实验中获得的材料通过气体吸附测量的表面积为309m²/g, 孔眼体积为0.575cm³/g。基于DFT的孔径分布显示孔眼直径在4-8nm之间, 最大值在6nm左右。直径小于10nm的孔眼的体积为0.53cm³/g, 参见图23。

[0312] 实施例8

[0313] 如实施例1中所述, 但是使用较少量的MgO, 并通过提高温度形成凝胶。在反应4天后, 将反应器中的温度升高至40℃, 这引起液体转变成凝胶。

[0314] MgO 6g

[0315] 甲醇 120ml

[0316] CO₂ (气体) 1巴&3巴 (高于大气压)

[0317] 获得的本发明的碳酸镁被证明与实施例1中相同, 由无水且无定形的碳酸镁和结晶MgO构成。获得的材料的表面积为284m²/g, 总孔眼体积为0.93cm³/g, 并且具有8.5nm附近的狭窄孔径分布。直径小于10nm的孔眼的体积为0.54cm³/g, 参见图24。

[0318] 实施例9

[0319] 如实施例1中所述, 但使用较低的合成温度。

[0320] MgO 8g

[0321] 甲醇 120ml

[0322] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0323] 在本实验中,将反应温度保持在室温,直至在反应容器中形成凝胶。这导致与实施例1相比明显更慢的反应。获得的材料再一次被证明如实施例1中所述由无定形且无水的碳酸镁和痕量MgO构成,并具有相似的特征。

[0324] 实施例10

[0325] 如实施例1中所述,但添加了各种不同量的CaO。

[0326] MgO/Ca(OH)₂比例 1:1-1:0 (8g)

[0327] 甲醇 120ml

[0328] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0329] 在反应之前增加粉末相中Ca(OH)₂的量,导致得到的材料中无定形CaCO₃的量增加。将材料在高的相对湿度下长时间储存,使本发明的无定形碳酸镁中的无定形CaCO₃内含物结晶。在整个实验中,仍获得无定形且无水的碳酸镁。

[0330] 当使用粉末相中5重量%Ca(OH)₂制备时,本发明的材料的表面积为570m²/g,总孔眼体积为0.63cm³/g,并具有4.5nm附近的狭窄孔径分布。直径小于10nm的孔眼的体积为0.58cm³/g,参见图25。

[0331] 实施例11

[0332] 如实施例1中所述,但添加了各种不同量的SrO。

[0333] MgO/SrO比例 1:1-1:0 (8g)

[0334] 甲醇 120ml

[0335] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0336] 在反应之前增加粉末相中SrO的量,导致得到的材料中结晶SrCO₃的量增加。在整个实验中仍获得无定形且无水的碳酸镁。

[0337] 实施例12

[0338] 如实施例1中所述,但添加了各种不同量的BaO。

[0339] MgO/BaO比例 1:1-1:0 (8g)

[0340] 甲醇 120ml

[0341] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0342] 在反应之前增加粉末相中BaO的量,导致得到的材料中结晶BaCO₃的量增加。在整个实验中仍获得无定形且无水的碳酸镁。

[0343] 实施例13

[0344] 与实施例3中相同,但是用旋涂代替喷雾干燥。

[0345] 将液体旋涂在硅晶圆上,并在70℃干燥,这产生本发明的无定形碳酸镁在硅晶圆上的涂层。

[0346] 实施例14

[0347] 与实施例3中相同,但其中将液体通过截留孔径为约200nm的滤膜进行过滤,以获得清澈透明的液体。然后将所述液体与CO₂气体储存在1巴(高于大气压)下,直至凝胶形成。然后将凝胶转移到托盘上并置于70℃烘箱中,以固化和干燥。获得的产物由本发明的高纯度的无水且无定形的碳酸镁构成。

[0348] 实施例15

[0349] 如实施例1中所述,但是其中在凝胶形成之前(在反应3天后)将反应容器减压,并且其中将液体在容器中,在室温和环境条件下留置2周,然后置于70℃烘箱中。

[0350] MgO 8g

[0351] 甲醇 120ml

[0352] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0353] 在反应容器中形成的液体,当在环境条件下留置24h时转化成凝胶。当将凝胶置于烘箱中2周后,它固化并且材料变干。这产生与实施例1中所述具有相同组成的固体材料,即无定形且无水的碳酸镁和痕量MgO。然而,在本实施例中,最终材料的SSA与实施例1中的材料相比明显更小(77m²/g),并具有0.47cm³/g的总孔眼体积和20nm左右的独特孔径分布,参见图26和27。如图27中所示,在本实施例中,对应于直径小于10nm的孔眼的孔眼体积仅为0.0043cm³/g,这按照本文中使用的定义基本上对应于不存在微孔。在本实施例中产生的最终材料中不存在微孔和低的孔眼体积,导致与实施例1和2中的材料相比水蒸汽吸附能力急剧降低。本实施例中的材料的水吸附特征显示在图28中。

[0354] 实施例16

[0355] 如实施例1中所述,但在合成反应的初始阶段中使用各种不同温度和压力。反应的初始阶段是微黄色液体形成所花费的时间(在实施例1中约为3小时)。

MgO 8 g

甲醇 120 ml

[0356] 初始 CO₂ 反应压力 0.001 巴至 79 巴 (高于大气压)

初始反应温度 从 0℃至刚好低于沸腾温度 (最高 100℃)

后期 CO₂ 反应压力 1 巴 (高于大气压)

后期反应温度 25℃

[0357] 甲醇的沸腾温度随着压力而变,因此对本实施例中的合成温度进行调整,以使甲醇永不在当前压力下沸腾。在初始反应阶段提高温度和压力,导致在反应容器中更快形成微黄色液体。在较低温度和压力下,没有目测观察到颜色变化,反应的初始阶段在6小时后结束。对于在低的初始温度和压力下进行的合成来说,在最终材料中获得较低的碳酸镁得率。

[0358] 实施例17

[0359] 如实施例1中所述,但在合成反应的后期阶段中使用各种不同的温度和压力。反应的后期阶段是当微黄色液体优选已形成时随后的反应阶段。

	MgO	8 g
	甲醇	120 ml
[0360]	初始 CO ₂ 反应压力	3 巴 (高于大气压)
	初始反应温度	50℃
	后期 CO ₂ 反应压力	0.001 巴至 79 巴 (高于大气压)
	后期反应温度	从 0℃ 至低于沸点 (最高 100℃)

[0361] 甲醇的沸腾温度随着压力而变,因此对本实施例中的合成温度进行调整,以使甲醇永不在所使用的压力下沸腾。在1巴(高于大气压)左右的压力和低于50℃的温度下获得最终材料中的最高碳酸镁得率。然而,在整个实验中获得各种不同量的碳酸镁。

[0362] 实施例18

[0363] 如实施例1中所述,但在固化步骤期间使用较高温度。

[0364] 甲醇 120ml

[0365] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0366] 固化温度 75℃至300℃

[0367] 这产生具有与实施例1中相似的特征的碳酸镁材料。

[0368] 实施例19

[0369] 如实施例1中所述,但在固化步骤期间使用较低温度。

[0370] 甲醇 120ml

[0371] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0372] 固化温度 25℃及更低温度

[0373] 这产生无定形且低表面积的材料。

[0374] 实施例20

[0375] 如实施例1中所述,但低于甲醇的凝固温度。

[0376] MgO 8g

[0377] 甲醇 120ml

[0378] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0379] 在这种情形中,没有发生反应。

[0380] 实施例21

[0381] 与实施例1中相同,但使用戊烷代替甲醇来制备。

[0382] MgO 8g

[0383] 戊烷 120ml

[0384] CO₂(气体) 3&1巴(高于大气压)

[0385] 在这种情形中,没有发生反应。

[0386] 实施例22

[0387] 如实施例1中所述,但添加各种不同量的水。

[0388]	MgO	8 g
	甲醇	120 ml
	H ₂ O	5 - 100 ml
	CO ₂ (气体)	3 & 1 巴 (高于大气压)

[0389] 在这种情形中,形成结晶相的碳酸镁。在较高水浓度下,得到的材料被水合,而在较低水浓度下形成的材料具有更加无水的性质。

[0390] 实施例23

[0391] 如实施例1中所述,但是其中将CO₂鼓泡通过MgO的甲醇悬液。

[0392] MgO 8g

[0393] 甲醇 120ml

[0394] 在这种情形中,没有发生反应。

[0395] 实施例24

[0396] 如实施例1中所述,但是使用50体积百分数的水。

[0397]	MgO	8 g
	甲醇	60 ml
	H ₂ O	60 ml
	CO ₂ (气体)	3 & 1 巴 (高于大气压)

[0398] 在这种情形中,形成结晶碳氢镁石,参见图29。所述材料具有低的表面积并且是无孔的,因此在60ml甲醇中存在60ml水不产生所需结果。

[0399] 实施例25

[0400] 如实施例1中所述,但使用Mg(OH)₂代替MgO作为起始材料。

[0401] Mg(OH)₂ 8g

[0402] 甲醇 120ml

[0403] CO₂(气体) 1&3巴(高于大气压)

[0404] 在这种情形中没有反应发生,因此当使用与实施例1中相同的反应条件时,使用Mg(OH)₂作为起始材料不产生所需结果。

[0405] 实施例26

[0406] 如实施例1中所述,但使用Mg(OCH)₃代替MgO作为起始材料。

[0407] Mg(OCH)₃ 50ml (10重量%Mg(OCH₃)₂,在甲醇中)

[0408] CO₂(气体) 1&3巴(高于大气压)

[0409] 水 0.87ml

[0410] 在本实施例中,将甲醇镁和水置于二氧化碳压力下的反应容器中,所述二氧化碳压力在前3小时设定到高于大气压3巴,然后在其余反应时间降低至高于大气压1巴。温度在前3小时设定到50℃,然后在其余反应时间设定到室温。反应容器中的溶液在1小时内变成黄色,并且在12小时后在反应容器中形成粉末,所述粉末根据图32中的IR光谱被表征为甲基碳酸镁。因此,在本实施例中没有碳酸镁形成,因此使用这些条件,Mg(OCH₃)₂不是优选的起始材料。

[0411] 实施例27

[0412] 碳酸镁材料如特定实施例中所述来制备,使用250℃的干燥/煅烧温度。在本实施例中,将碳酸镁材料和沸石Y材料在250℃下干燥过夜,随后将两种样品置于用水蒸汽饱和、即100%相对湿度的干燥器中,在室温下18小时。然后使用TGA仪器、更准确来说是来自Mettler Toledo的热重量分析仪TGA/SDTA851e型,使用3℃/min的匀变温度来比较两种样品之间的再生能。测量在空气流下进行。结果示出在图33中,正如可以在图中看到的,在150℃下,本发明的碳酸镁材料与沸石Y相比多失去40重量%的水,并且当与碳酸镁材料相比时,完全除去沸石Y中的水需要高出约65℃的温度。

[0413] 实施例28

[0414] 在本实施例中,本发明的碳酸镁被用作药物赋形剂。作为说明性实例,使用本发明的碳酸镁配制无定形布洛芬。

[0415] 实施例28的简介

[0416] 在最近几十年中,活性药物成分(API)的不良水溶性已成为制药工业最具挑战性的问题之一。约40%的新上市药物具有低的溶解性,并且R&D流水线中80-90%的药物候选物由于溶解性问题而失败。由于不良的水溶性,这些药物具有低的生物利用度和/或起效慢,并且这可能引起疗效受限和不足。因此,大量努力被投入到使用不同的策略来解决这个问题中,所述策略包括盐配方、API离子尺寸减小、增溶剂的使用、固体分散系、共研磨混合物和前体药物。然而,这些技术仍存在实际限制。例如,盐配方可用于酸性和碱性药物,但它对于中性化合物不可行,并且形成非常弱的碱和酸的盐可能是困难的。即使可以形成稳定的盐,但在体外和体内两种情况下均可能发生从盐向溶解不良的游离酸或碱的转变;对于离子尺寸减小来说,这种方法可能引起静电荷的积累并引起操作困难。就此而言,已提出了处于无定形状态下的API的制备和稳定化。通常,在固体分散系中将有机聚合物如聚乙二醇(PEG)和聚乙烯吡咯啉(PVP)用于此目的。然而,这种方法苦于产物的化学稳定性和工业制造过程的难度的问题。纳米技术科学中的最新发展提供了可用于稳定化无定形API的新的无机材料。已发现,材料中的中孔结构(直径在2至50nm之间的孔眼)具有有效抑制无定形物质结晶的能力。

[0417] 实施例28的材料合成

[0418] 氧化镁(MgO)和布洛芬从Sigma-Aldrich, Sweden获得。甲醇和乙醇从VWR International, Sweden购买。CO₂从Air Liquide, Sweden获得。所有化学品以接收时的原样使用。

[0419] 碳酸镁如下合成:将170g MgO和2.5L CH₃OH在来自于Büchi的5L Ecoclave压力反应器中,以500rpm混合。将反应器用3巴CO₂加压,并在55℃进行反应。4天后,将温度降低至室温,并将反应器减压。将产物在真空烤箱中在75℃下干燥3天,然后在250℃下煅烧6小时。进行煅烧是为了确保反应中形成的有机中间体的分解在压力反应器中进行。在这种分解后,形成碳酸镁。

[0420] 实施例28的药物装载程序

[0421] 通过浸泡法将布洛芬并入到碳酸镁中;将203.2mg布洛芬溶解在50ml乙醇中,然后向溶液加入642.7mg碳酸镁。将混合物置于100rpm定轨摇床上,室温24h,以允许布洛芬扩散到碳酸镁中。随后,将悬液在70℃烘箱中干燥以蒸发溶剂,留下含有24重量%布洛芬的干燥

产物。

[0422] 实施例28的性质研究

[0423] X-射线粉末衍射 (XRD) 分析使用D5000衍射仪 (40kV, 40mA, Siemens/Bruker), 使用Cu-K α 辐射 ($\lambda=0.154\text{nm}$) 来进行。在分析前将样品在研钵中研磨, 并置于具有零背景的硅样品架上。

[0424] 傅里叶变换红外光谱术 (FTIR) 研究使用带有衰减全反射比 (ATR) 样品架的Bruker FTS 66v/s光谱仪来进行。所有FTIR光谱以 4cm^{-1} 的光谱分辨率收集, 在 $4,000$ 至 500cm^{-1} 范围内进行50次扫描。在扫描样品之前获取背景扫描。

[0425] N $_2$ 吸附分析: 气体吸附等温线使用在77K下运行的来自于Micromeritics的ASAP 2020来获得。在分析之前, 将样品在测量前在真空和338K下脱气12h。比表面积 (SSA) 使用多点Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法来计算, 而孔径分布使用77K下用于N $_2$ 的模型, 基于密度泛函理论 (DFT) 方法来计算。这些计算都使用ASAP 2020 (Micromeritics) 软件来进行。

[0426] 热重量分析 (TGA) 在Mettler Toledo TGA/SDTA851e型上, 在惰性氧化铝杯中, 在空气流下进行。将样品以 3K min^{-1} 的加热速率从室温加热至 600°C 。

[0427] 差示扫描量热术 (DSC) 在来自于TA instruments的DSC Q2000仪器上, 使用Exstar软件来进行。在5mm Al盘中称量3.5–5.5mg样品并密封。将样品首先冷却到 -35°C , 然后以 3K min^{-1} 的加热速率加热到 150°C 。仪器用铟的熔点和熔化热 ($T_m[^\circ\text{C}]$ 和 $\Delta H_m[\text{mJ mg}^{-1}]$) (156.6°C , 28.4mJ mg^{-1}) 进行校准。。

[0428] 药物释放测量: 布洛芬的释放在装备有1000mL容器 (37°C , 50rpm) 的USP-2溶解浴 (Sotax AT7Smart, Sotax AG, Switzerland) 中进行。将药物总含量为17.5mg布洛芬的样品置于含有500mL磷酸盐缓冲液 ($\text{pH}=6.8$) 的容器中。对纯的布洛芬 (IBU) 结晶和装载有布洛芬的碳酸镁 (MGC03-IBU) 进行三份平行测量。在125min内定期从每个容器抽取3mL等分试样, 并使用UV/vis吸收光谱术 (1650PC, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) 分析液体样品中的药物浓度。

[0429] 长期稳定性实验: 将MGC03-IBU样品在室温和75%RH (使用水和NaCl的饱和水性混合物获得) 下的干燥器中储存3个月。然后将样品用XRD和DSC分析, 以便调查潮湿气氛是否诱导并入的布洛芬结晶。将不含布洛芬的碳酸镁也在相同条件下储存, 以检查湿度是否影响载体材料。

[0430] 实施例28的结果

[0431] 在煅烧后, 碳酸镁采取白色毫米尺寸粒子的形式。获得的XRD图中的峰对应于产物中未反应的MgO, 而其他峰的缺乏揭示出材料中的碳酸镁组分是无定形的。材料的碳酸镁组分从材料的FTIR光谱得到证实, 其中在 $\sim 850\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 处的吸收带源自于碳酸盐基团。从氮气吸附等温线的分析获得的碳酸镁的孔眼体积和平均孔眼尺寸, 给出在下面的表3中。

[0432] 表3. 布洛芬装载之前和之后从N $_2$ 吸附实验获得的材料性质的结果。BET表面积如上述实施例中所述来获得。

[0433]

样品	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D_{BJH} (nm)
碳酸镁	349	0.833	6.9
MGC03-IBU	245	0.394	4.9

[0434] 从 N_2 吸附分析获得的孔径分布在图34中给出。

[0435] 在用布洛芬装载碳酸镁后,进行TGA以调查载体中的药物装载程度。从这些实验证实,游离布洛芬在约200℃下分解,而在药物装载之前煅烧过的材料中的碳酸镁在约370℃分解成 MgO 和 CO_2 。对于MGC03-IBU样品来说,观察到两个明显的重量损失区域,第一个与布洛芬的分解相关,另一个与碳酸镁的分解相关。与游离物质相比,掺入的布洛芬的分解温度迁移140℃到约340℃。与煅烧过且未装载的材料相比,在MGC03-IBU样品中,碳酸镁分解的发生也向更高温度迁移,从约320℃到350℃。从TGA数据可以计算出在MGC03-IBU中布洛芬的药物装载程度为24重量%,这对应于样品制备中的碳酸镁/布洛芬重量比。

[0436] MGC03-IBU的FTIR进一步证实了布洛芬成功掺入到碳酸镁中。在MGC03-IBU的吸收光谱中,与游离布洛芬和空碳酸镁相比,未能观察到新的吸收带。这表明布洛芬吸附在碳酸镁的孔眼中具有物理特性。

[0437] 从 N_2 吸附数据可以看出,MGC03-IBU样品中的平均孔眼直径与空碳酸镁相比减小2nm,并且孔眼体积减少约50%。这种与材料被布洛芬填充时空碳酸镁中的孔眼变窄相关的向较小孔眼的迁移,也在图34中的孔径分布中看到。

[0438] MGC03-IBU的XRD图缺少对应于结晶布洛芬的峰,表明掺入的药物缺少结晶性。在MGC03-IBU XRD图中唯一可见的峰源自于材料中的 MgO 。MGC03-IBU样品中的布洛芬缺乏结晶性,从DSC曲线进一步得到证实。对于游离的结晶布洛芬来说,在78℃下在这些曲线中观察到的吸热事件,对应于结晶结构的熔化。对于MGC03-IBU样品来说,在相同温度下完全缺少吸热事件,证实了掺入的布洛芬不以结晶状态存在于孔眼内部。对于MGC03-IBU样品来说,在-35℃至150℃之间的DSC扫描中未能检测到对应于任何吸热或放热事件的峰。XRD和DSC数据显示,本发明的碳酸镁抑制掺入的布洛芬的结晶。

[0439] 游离布洛芬和使用碳酸镁配制的布洛芬的溶解曲线可以在图35中看到。用本发明的碳酸镁配制的无定形布洛芬的溶解速率比游离物质更快。在前5分钟,无定形布洛芬的溶解速率比游离物质快约3倍,并且约50%的布洛芬在12分钟内从载体溶解并释放,而游离物质溶解到相同水平花费约30分钟。用本发明的碳酸镁配制的无定形布洛芬的表观溶解性比游离物质高。

[0440] 在稳定性试验中,在将样品在室温和75%RH下储存3个月后,使用XRD和DSC未能检测到用碳酸镁配制的布洛芬结晶的迹象。当暴露于潮湿气氛时,也未能检测到配方中无定形碳酸镁组分结晶的任何迹象。

[0441] 正如专业技术人员认识到的,药物布洛芬应该被当作本发明的碳酸镁作为药物或化妆品赋形剂与活性物质组合使用的非限制性实例。在活性物质是无定形的情形中,物质的结晶可以被碳酸镁完全或部分抑制,引起物质更快的溶解速率和/或提高的溶解性。预期本发明的碳酸镁在用作赋形剂时不仅起到溶解性增强剂的作用,而且起到例如pH调节剂、片剂和胶囊稀释剂、吸附剂、抗结块剂和自由流动剂的作用。

[0442] 实施例29

[0443] 碳酸镁材料与上面描述的特定实施例中相同进行制备,改变在于将首次干燥时间从3天减少到2天。在70℃下储存3个月后,使用300℃的温度将材料干燥/煅烧。以与实施例1中参考图5描述的相同的方式,确定煅烧过的本发明的无定形碳酸镁的水吸附能力。煅烧过的材料的结果示出在图36中。测量显示,在煅烧后,本发明的无定形碳酸镁在室温和3%RH下吸附超过0.6mmol水/g材料,甚至超过0.7mmol水/g材料。在室温和10%RH下,煅烧过的无定形碳酸镁吸附超过1.5mmol水/g材料,甚至超过1.7mmol水/g材料。在室温和90%RH下,煅烧过的无定形碳酸镁吸附超过15mmol水/g材料,甚至超过20mmol水/g材料。

[0444] 尽管已结合优选实施方式对本发明进行了描述,但本领域技术人员将会认识到,可以做出未具体描述的添加、删除、修改和替代,而不背离在权利要求书中所定义的本发明的精神和范围。

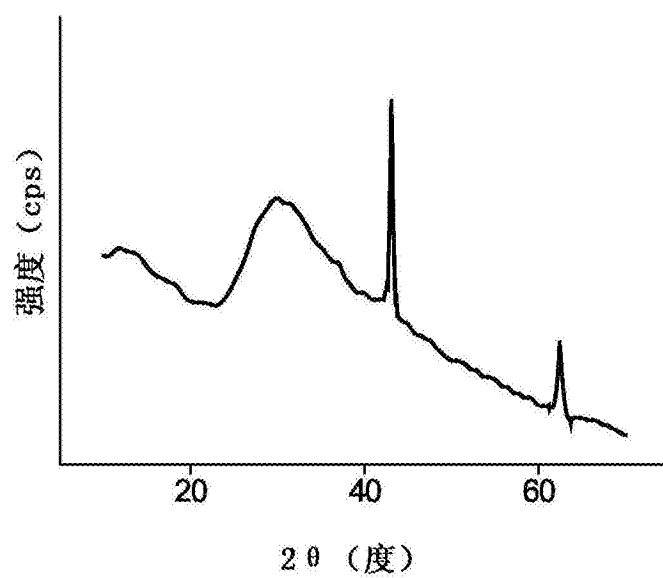


图1

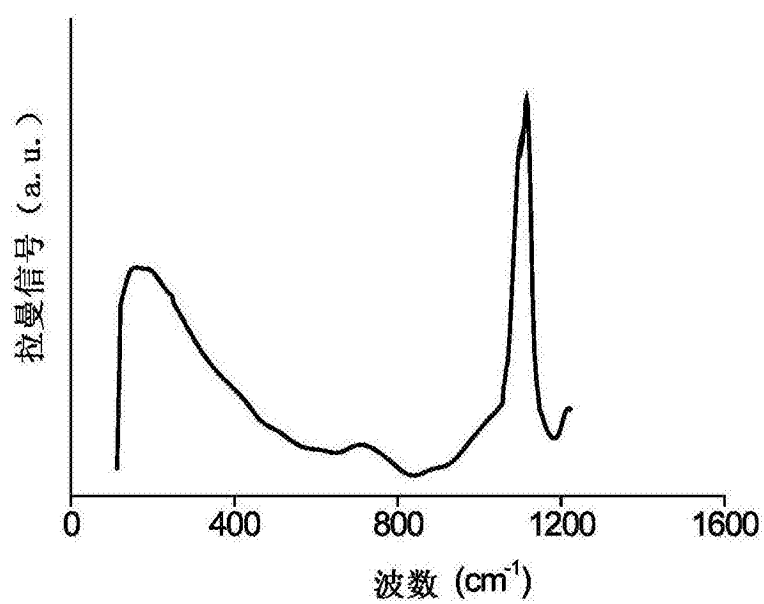


图2

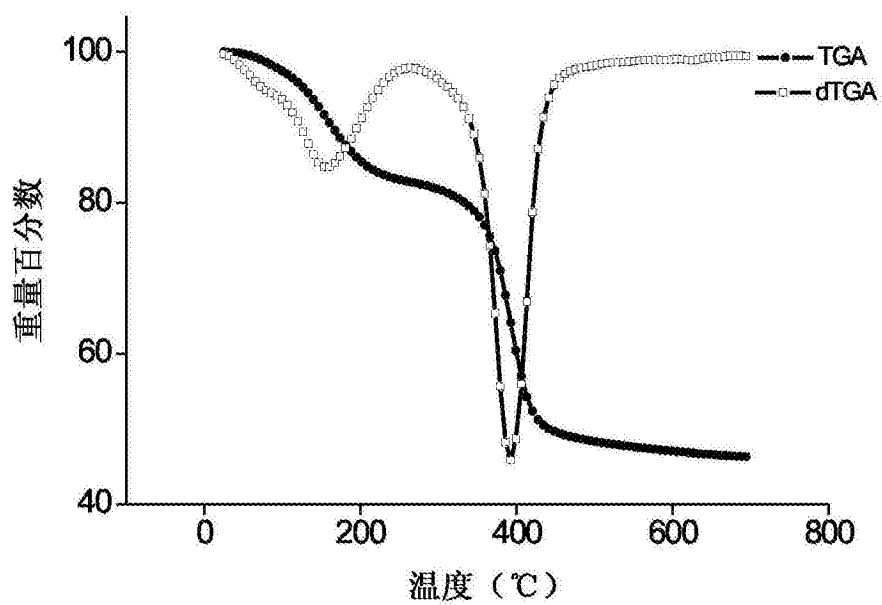


图3

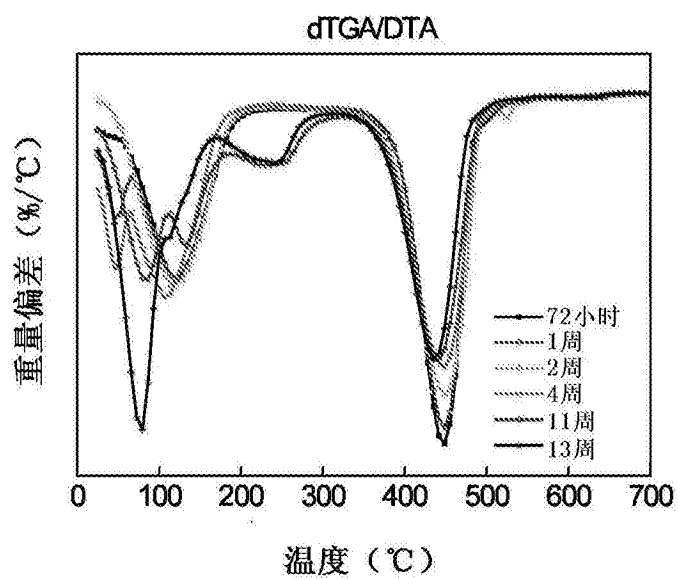


图4

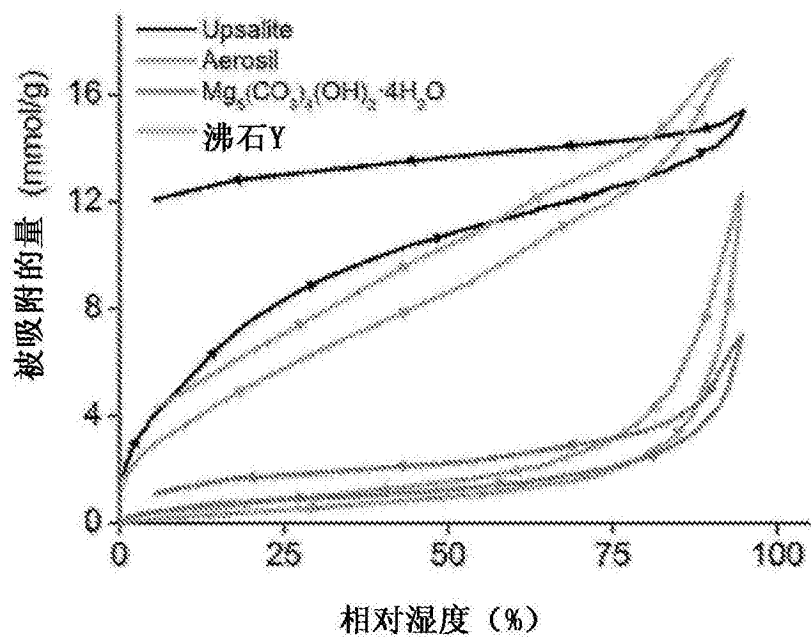


图5

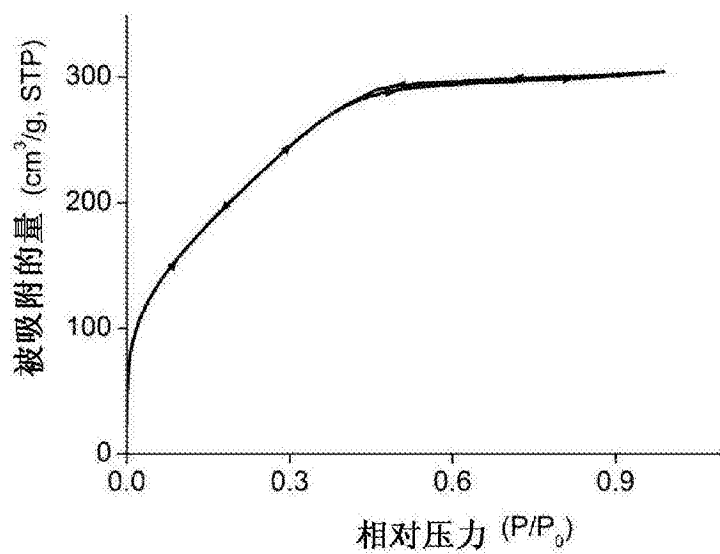


图6

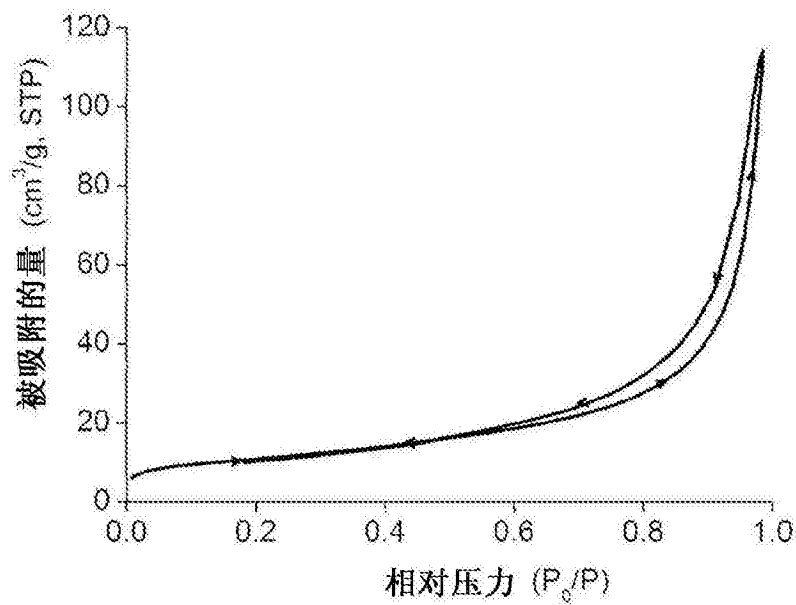


图7

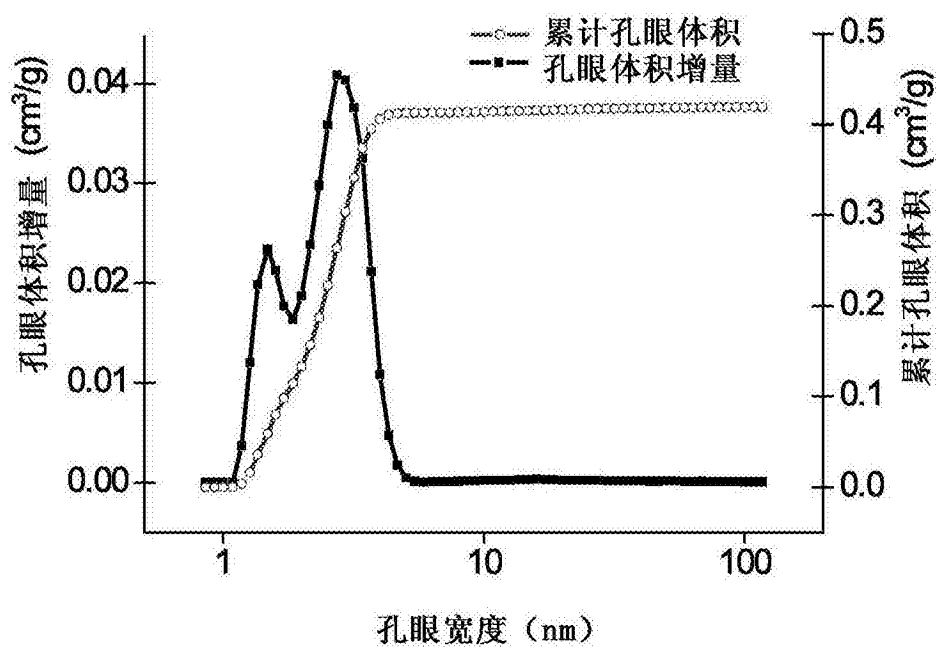


图8

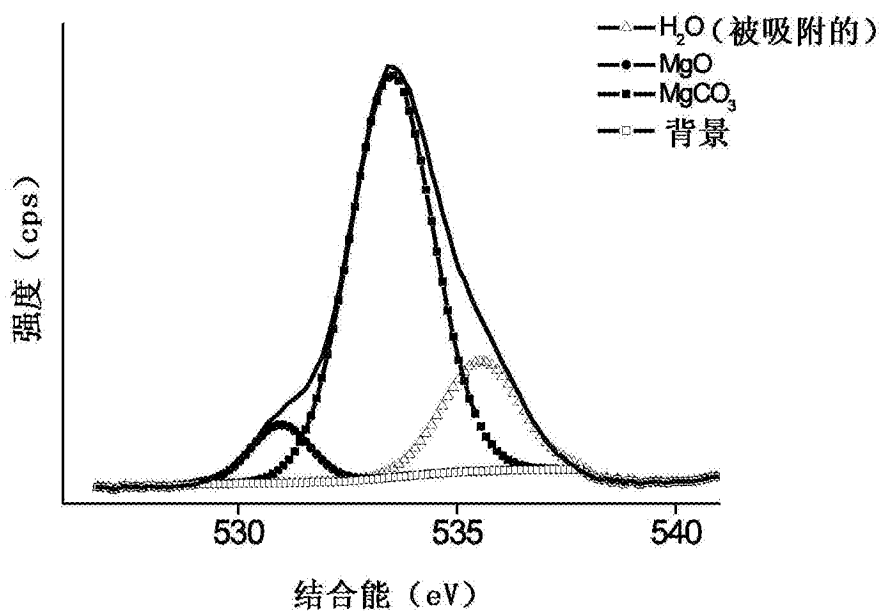


图9

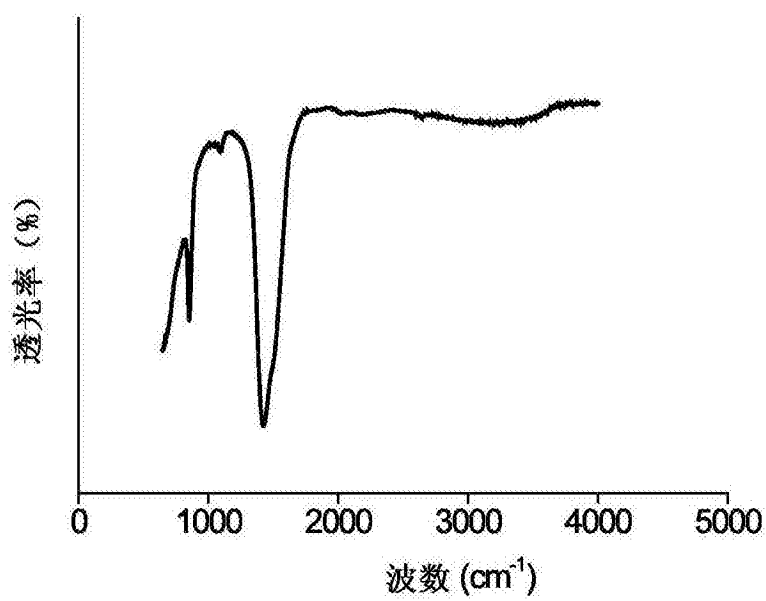


图10

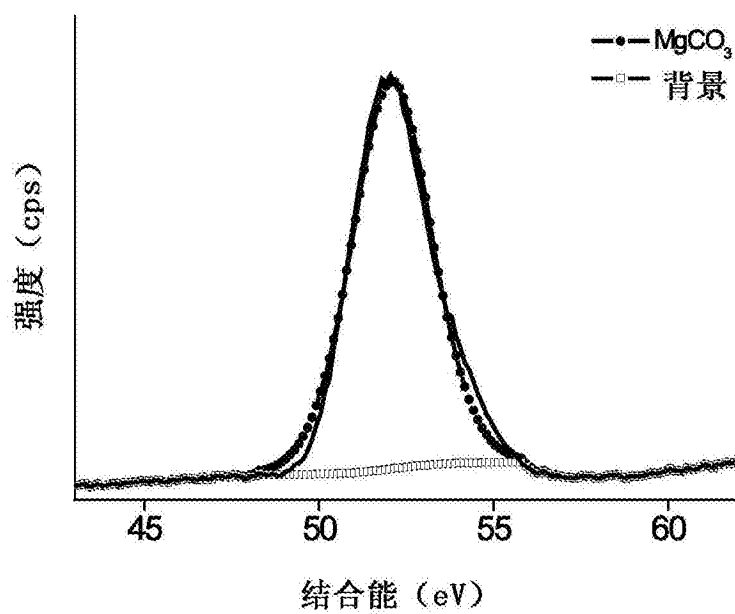


图11

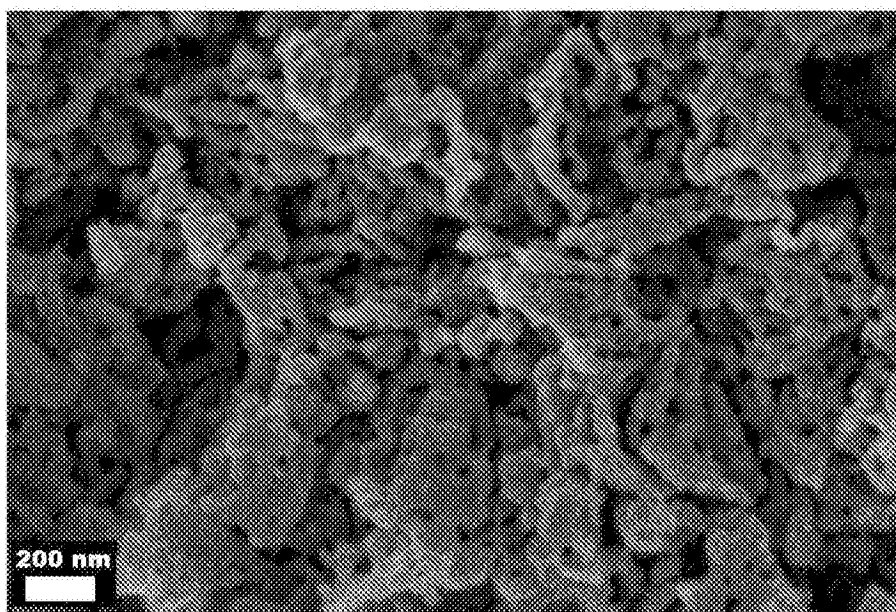


图12

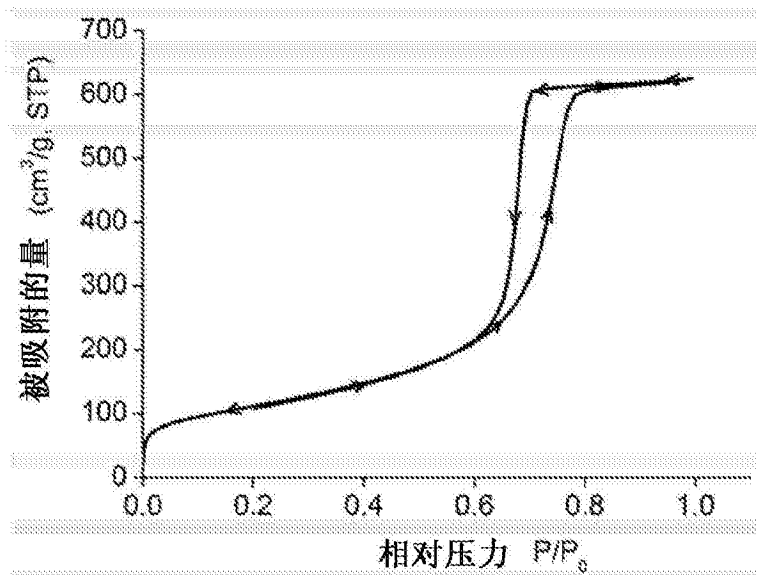


图13

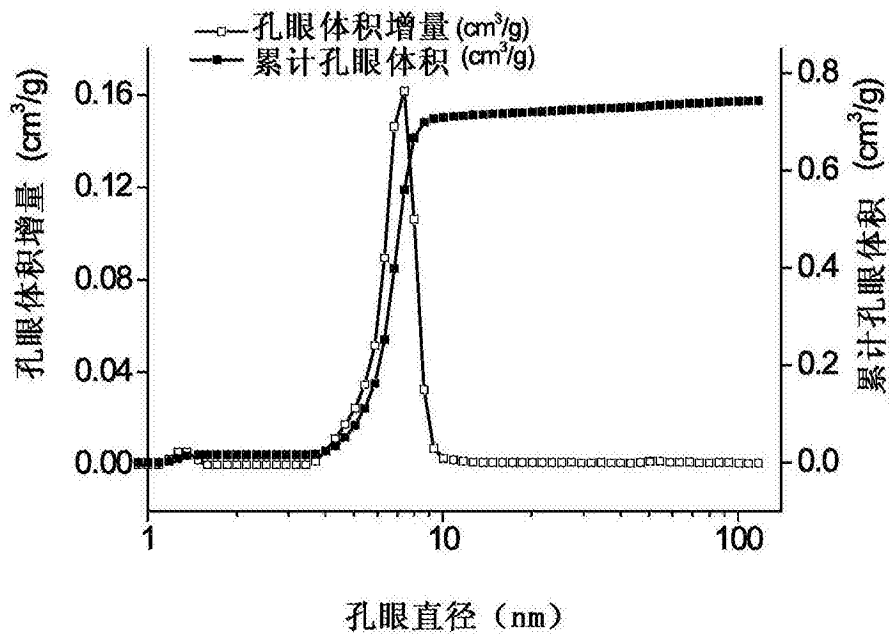


图14

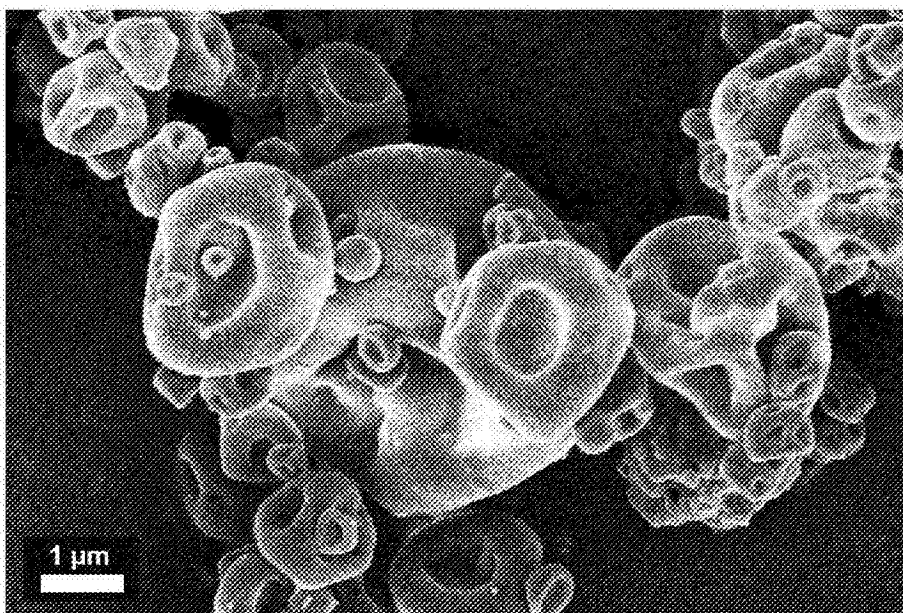


图15

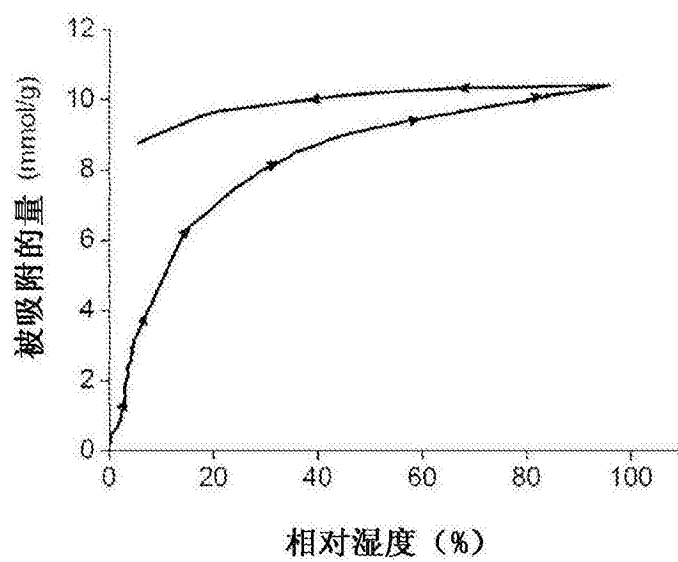


图16

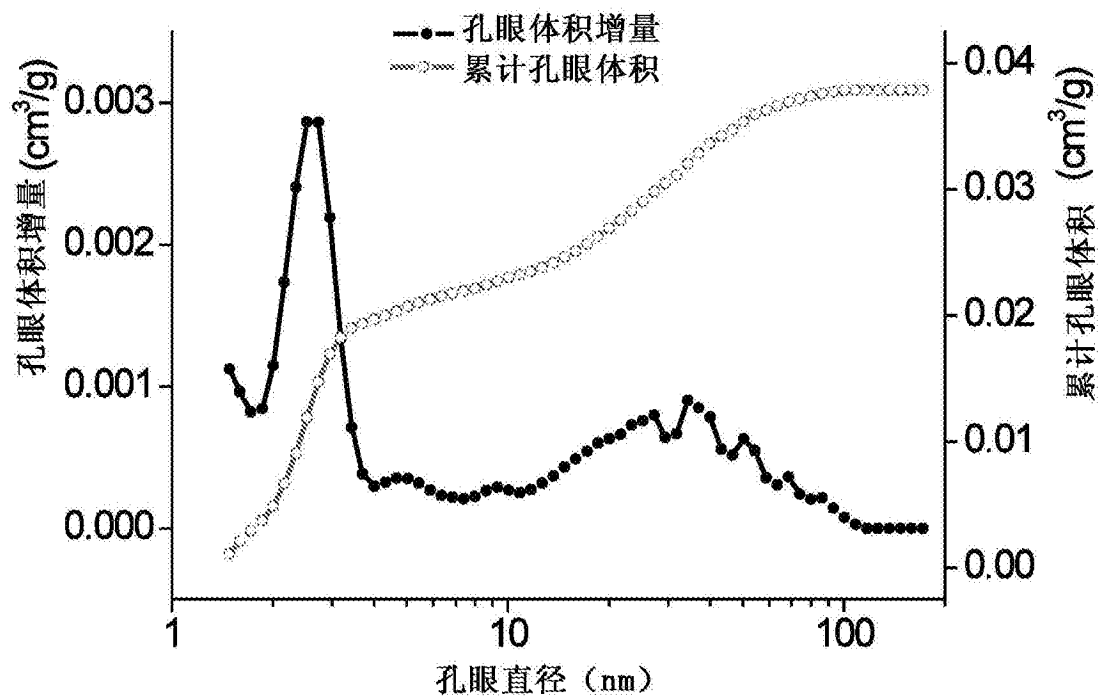


图17

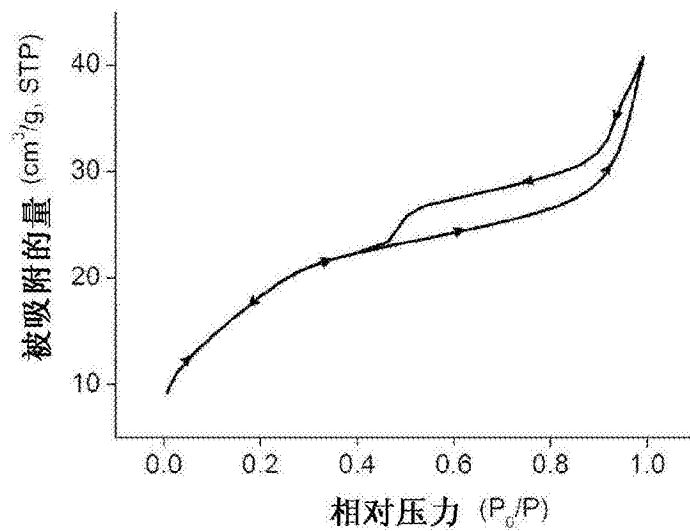


图18

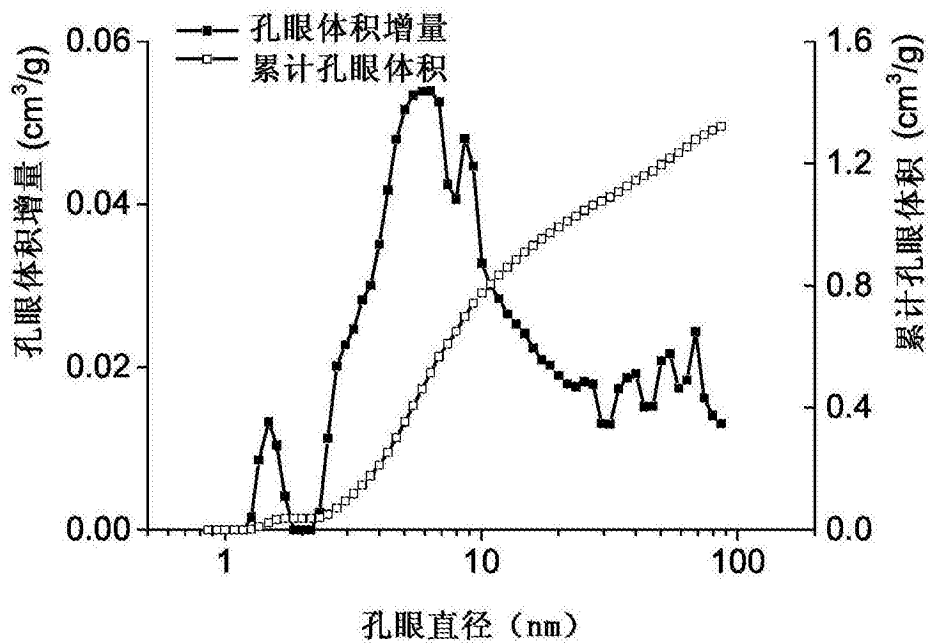


图19

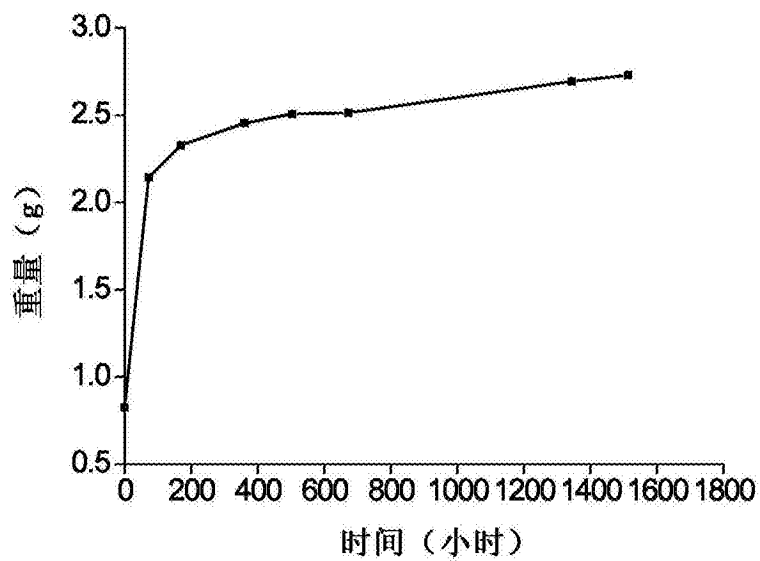


图20

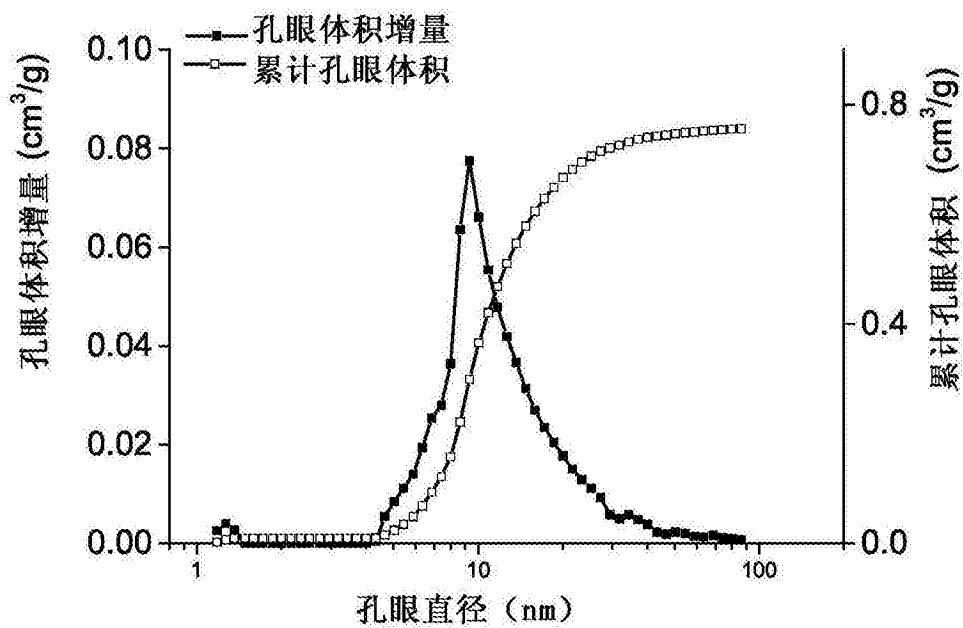


图21

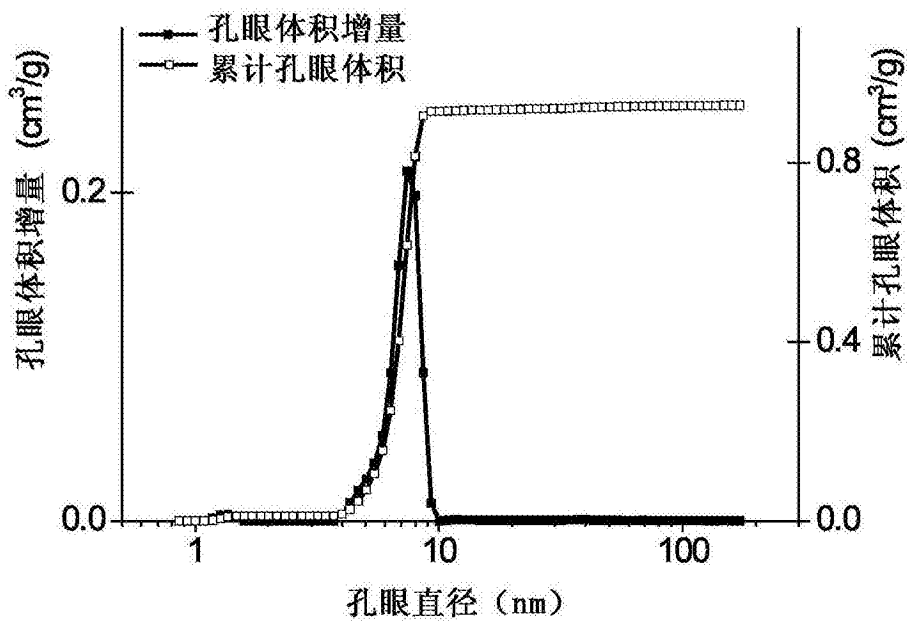


图22

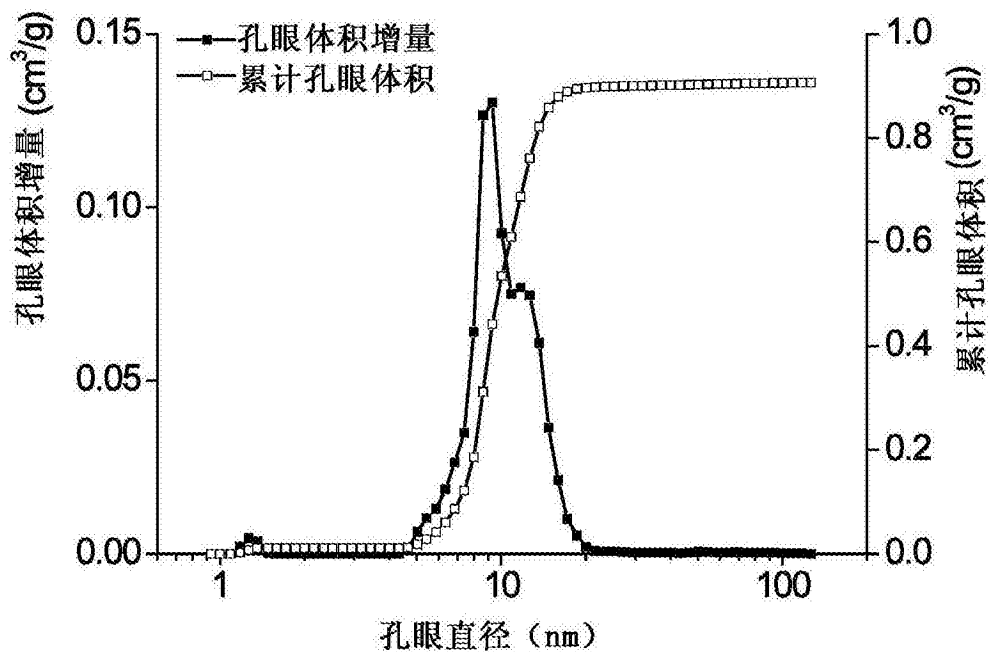


图23

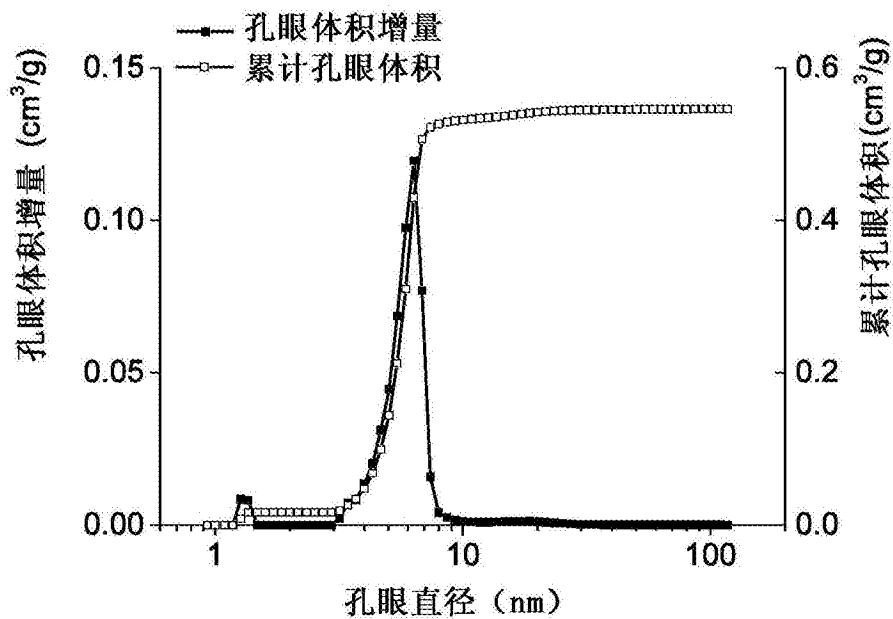


图24

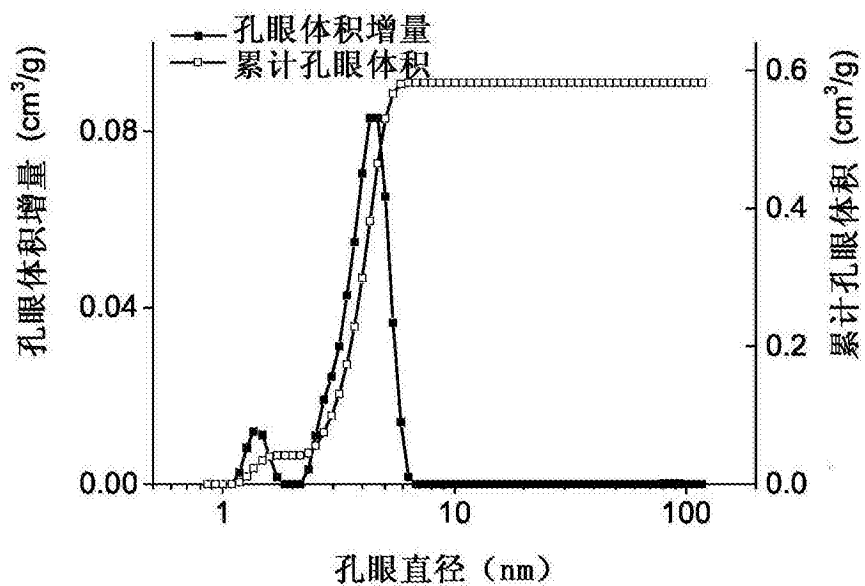


图25

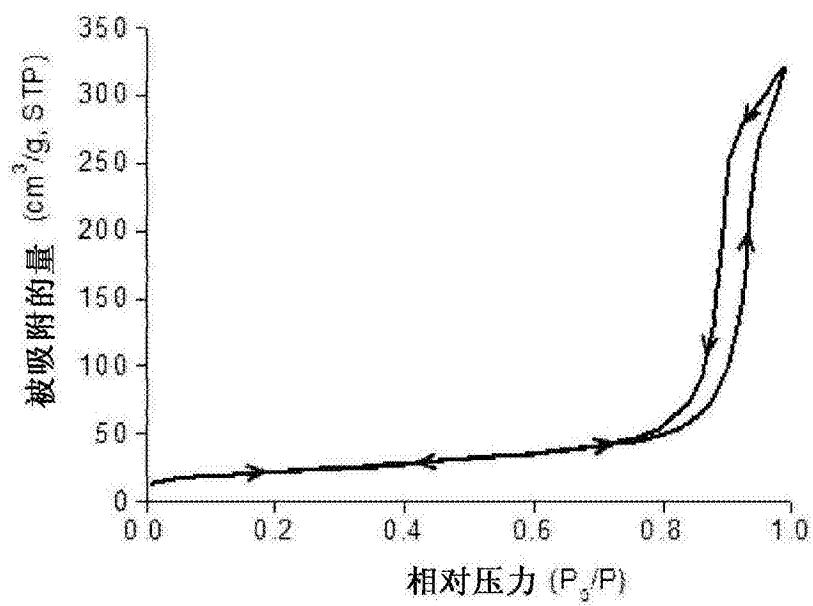


图26

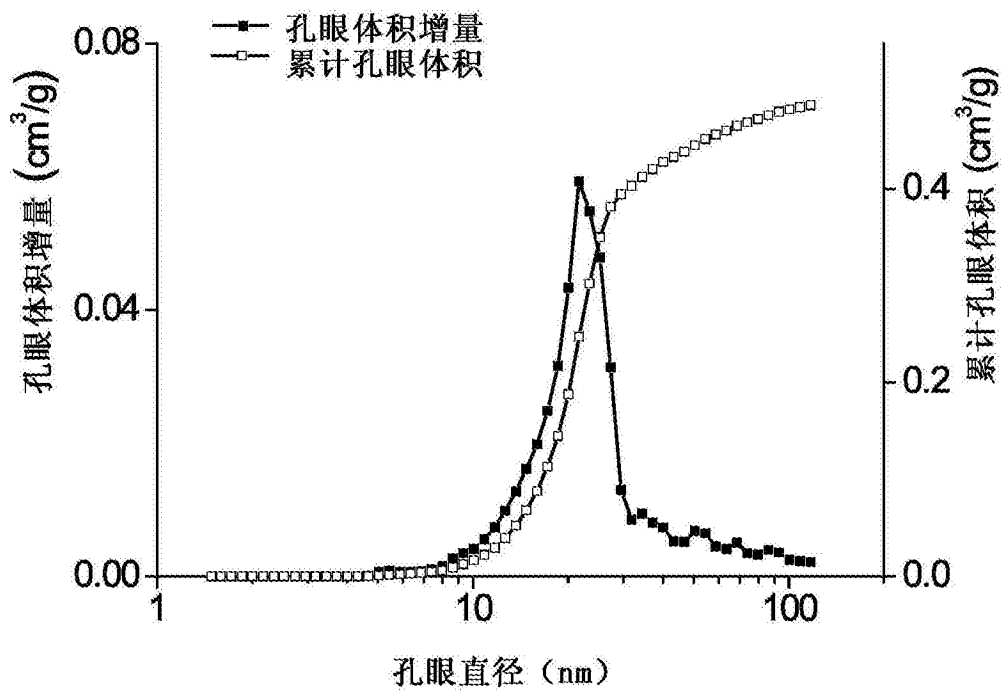


图27

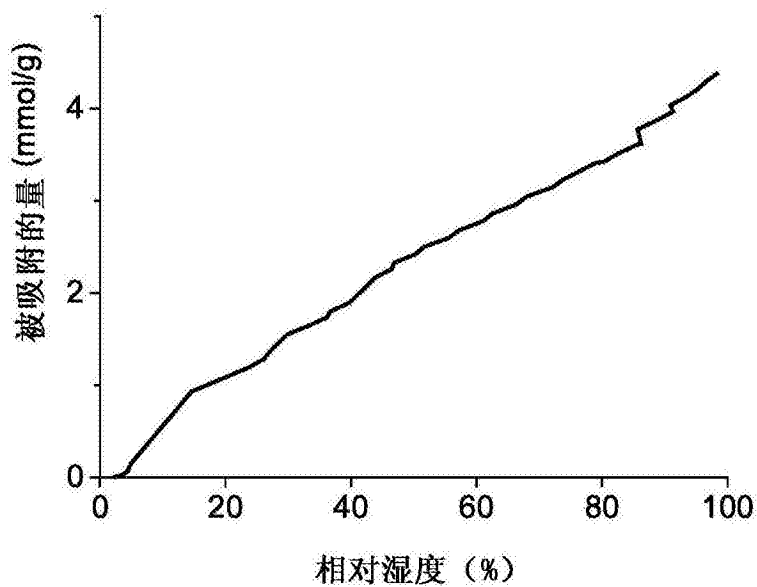


图28

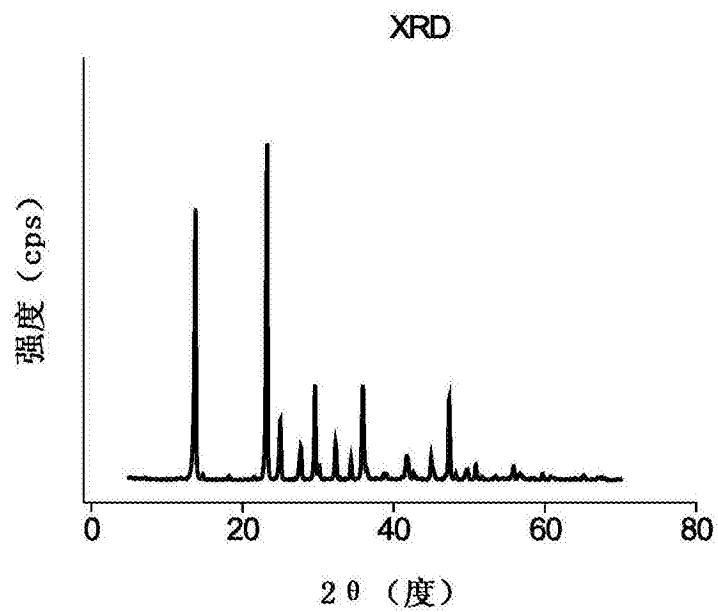


图29

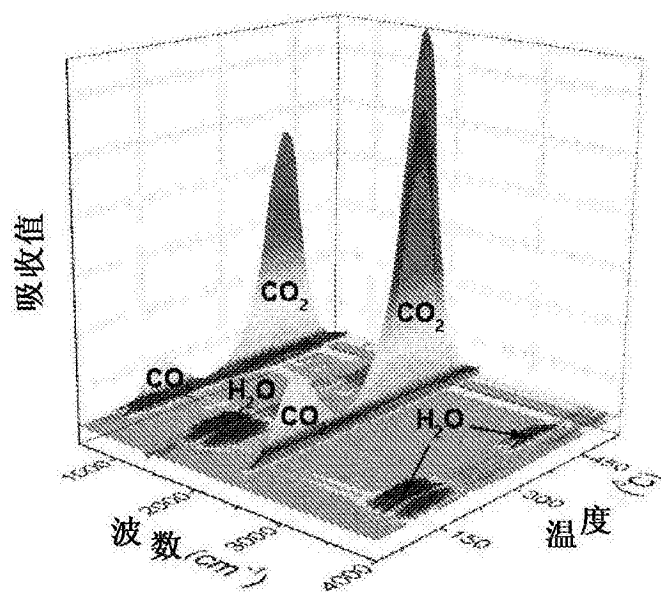


图30

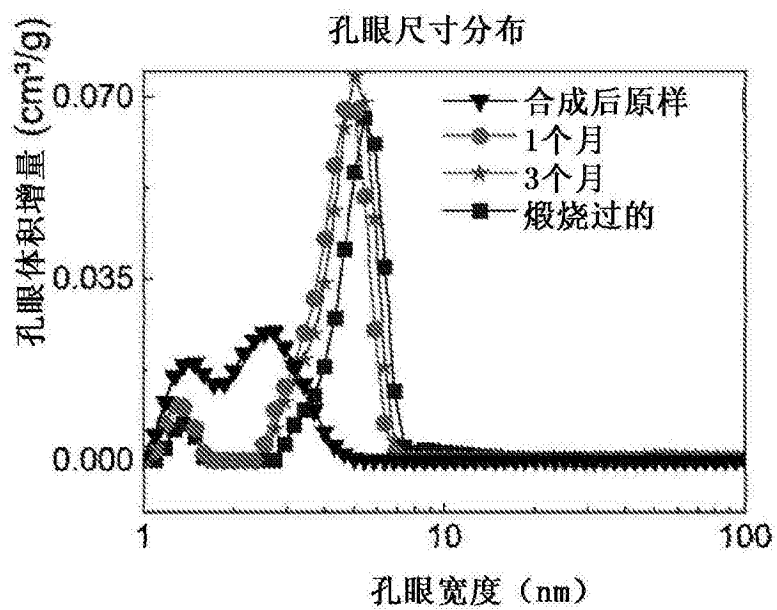


图31

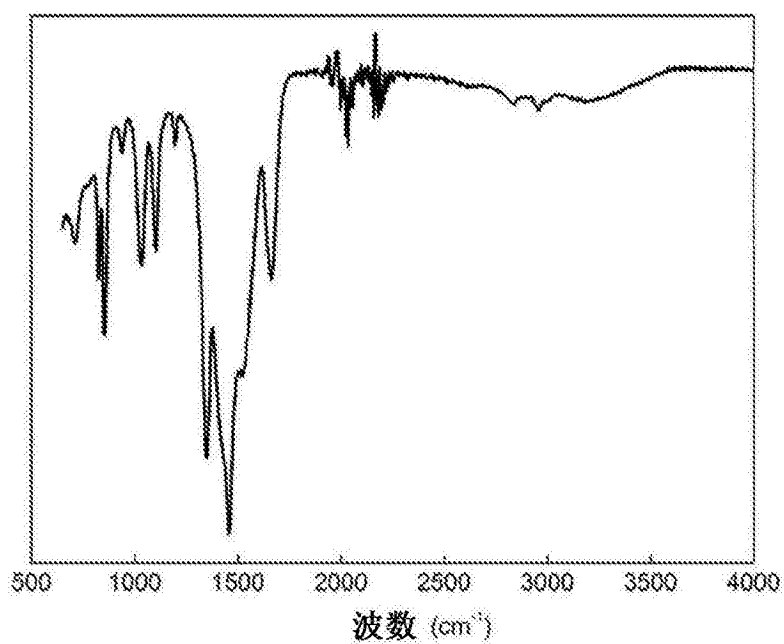


图32

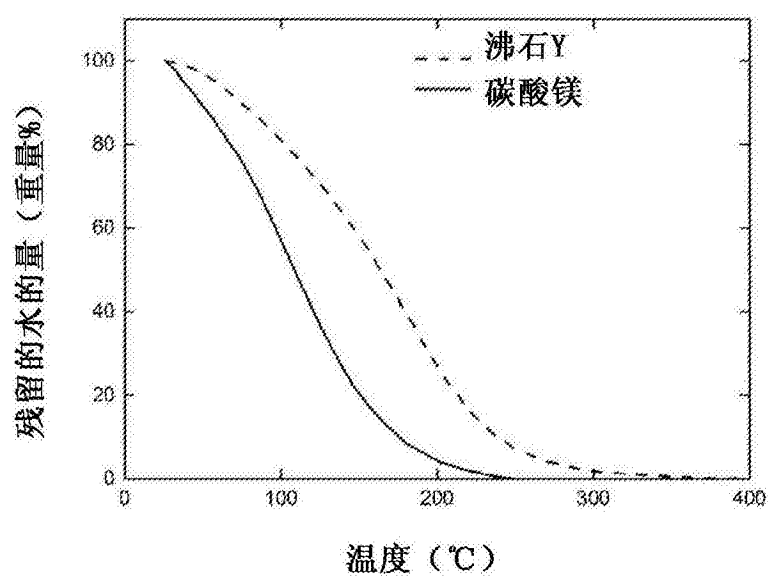


图33

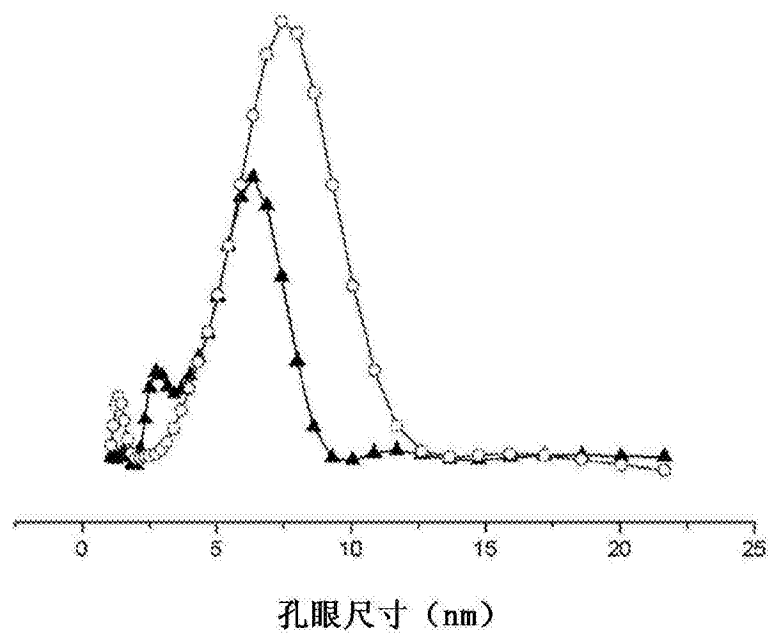


图34

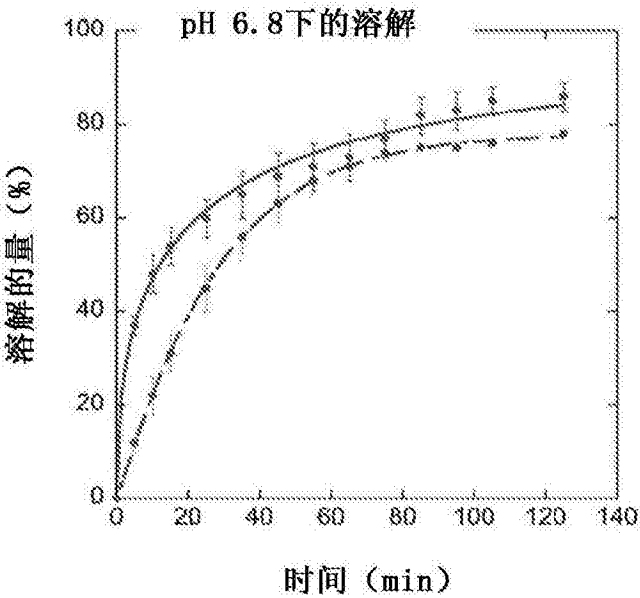


图35

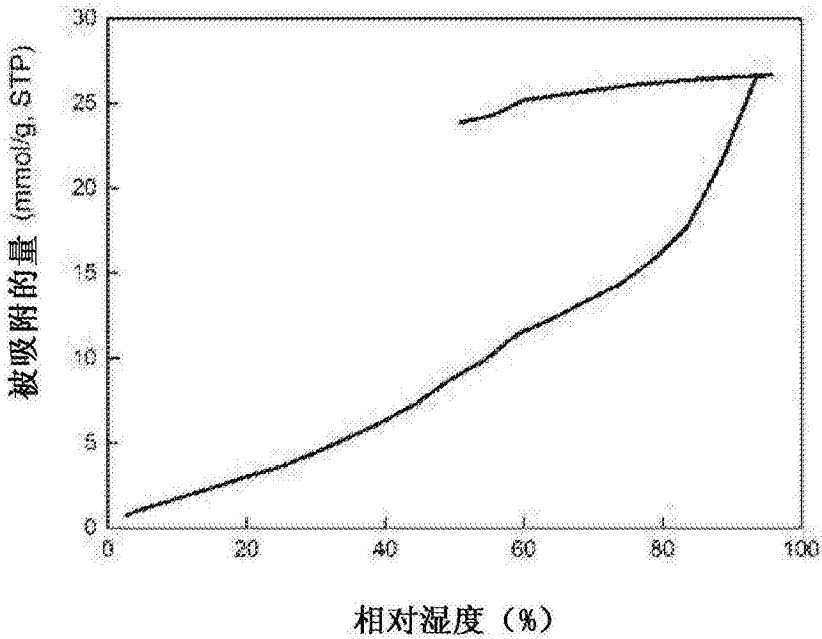


图36