



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108463513 B

(45) 授权公告日 2021.05.28

(21) 申请号 201780005795.7

(22) 申请日 2017.01.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108463513 A

(43) 申请公布日 2018.08.28

(30) 优先权数据
16151383.3 2016.01.14 EP
62/311,043 2016.03.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.05

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/050184 2017.01.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/121675 EN 2017.07.20

(73) 专利权人 OMYA国际股份公司

地址 瑞士,奥夫特林根

(72) 发明人 S·瑞恩特什 M·韦尔克
P·A·C·加纳

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 张力更

(51) Int.Cl.
C09C 1/02 (2006.01)

(56) 对比文件
US 5977212 A, 1999.11.02
US 2008022901 A1, 2008.01.31
US 2002102404 A1, 2002.08.01
EP 1550506 A1, 2005.07.06

审查员 魏燕

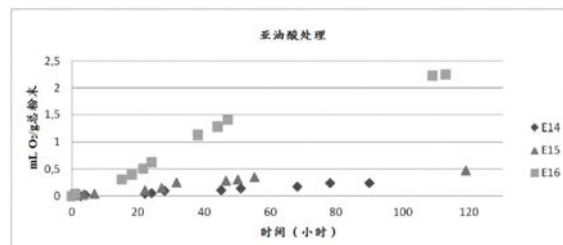
权利要求书4页 说明书40页 附图10页

(54) 发明名称

经表面反应的碳酸钙的处理

(57) 摘要

本发明涉及一种用于处理经表面反应的碳酸钙的方法,其中所述处理剂选自由以下组成的组:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪5酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物;一种经处理的经表面反应的碳酸钙以及所述经处理的经表面反应的碳酸钙作为氧清除剂的用途。



1. 一种用于制备用作氧清除剂的经处理的经表面反应的碳酸钙的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和与一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应;

b) 提供选自以下组成的组的处理剂:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁II盐、包含铁II的氧化物、包含铁II和III的氧化物及其混合物,和

c) 使步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙与步骤b)的所述处理剂在混合下在10至200°C的温度下在一个或多个步骤中组合,以使基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,添加的所述处理剂的总重量是0.01至40mg/m²。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述天然研磨碳酸钙选自含碳酸钙的矿物质,所述含碳酸钙的矿物质选自包括大理石、白垩、白云石、石灰石及其混合物的组;并且所述沉淀碳酸钙选自包括具有文石、球霏石或方解石矿物学晶体形式或其混合物的沉淀碳酸钙的组。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有

i) 根据ISO 9277使用氮气和BET方法所测量的15m²/g至200m²/g的比表面积,和/或

ii) 1至75μm的体积中值粒径d₅₀,和/或

iii) 由汞测孔法测量所测定的在0.004至1.6μm的范围内的粒子内孔尺寸,和/或

iv) 由汞测孔法测量所计算的在0.1至2.3cm³/g的范围内的粒子内侵入比孔隙体积。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有i) 根据ISO 9277使用氮气和BET方法所测量的27m²/g至180m²/g的比表面积。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有i) 根据ISO 9277使用氮气和BET方法所测量的30m²/g至160m²/g的比表面积。

6. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有i) 根据ISO 9277使用氮气和BET方法所测量的30m²/g至150m²/g的比表面积。

7. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有ii) 2至50μm的体积中值粒径d₅₀。

8. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有ii) 3至40μm的体积中值粒径d₅₀。

9. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有ii) 4至30μm的体积中值粒径d₅₀。

10. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有ii) 5至15μm的体积中值粒径d₅₀。

11. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有iii) 由汞测孔法测量所测定的在0.005至1.3μm的范围内的粒子内孔尺寸。

12. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有iii) 由汞测孔法测量所测定的在0.006至1.15μm的范围内的粒子内孔尺寸。

13. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有iii) 由汞测孔法测

量所测定的在0.007至1.0 μm 的范围内的粒子内孔尺寸。

14. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有iv)由汞测孔法测量所计算的在0.2至2.0 cm^3/g 的范围内的粒子内侵入比孔隙体积。

15. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有iv)由汞测孔法测量所计算的在0.4至1.8 cm^3/g 的范围内的粒子内侵入比孔隙体积。

16. 根据权利要求3所述的方法,其中所述经表面反应的碳酸钙具有iv)由汞测孔法测量所计算的在0.6至1.6 cm^3/g 的范围内的粒子内侵入比孔隙体积。

17. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述处理剂是

a) 在25 $^{\circ}\text{C}$ 和环境压力下的液体,或

b) 呈熔融形式,和/或

c) 溶解于溶剂中,或

d) 分散在混悬液中。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述溶剂选自包括水、甲醇、乙醇、正丁醇、异丙醇、正丙醇及其混合物的组。

19. 根据权利要求17所述的方法,其中所述溶剂是水。

20. 根据权利要求1或2所述的方法,其中基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,在步骤c)中添加的步骤b)的所述处理剂的总重量是0.1至40 mg/m^2 。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,在步骤c)中添加的步骤b)的所述处理剂的总重量是0.5至20 mg/m^2 。

22. 根据权利要求20所述的方法,其中基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,在步骤c)中添加的步骤b)的所述处理剂的总重量是0.7至15 mg/m^2 。

23. 根据权利要求1或2所述的方法,其中基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙的总干重,在步骤c)中以0.01至80.0wt.-%的量添加步骤b)的所述处理剂。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙的总干重,在步骤c)中以0.1至70.0wt.-%的量添加步骤b)的所述处理剂。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙的总干重,在步骤c)中以0.5至60.0wt.-%的量添加步骤b)的所述处理剂。

26. 根据权利要求23所述的方法,其中基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙的总干重,在步骤c)中以1.0至40.0wt.-%的量添加步骤b)的所述处理剂。

27. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述不饱和脂肪酸选自由以下组成的组:油酸、亚油酸、亚麻酸、巴豆酸、肉豆蔻油酸、棕榈油酸、顺式-6-十六碳烯酸、反油酸、顺式-11-十八碳烯酸、顺式-9-二十碳烯酸、芥子酸、神经酸、二十碳二烯酸、二十二碳二烯酸、松油酸、桐酸、蜂蜜酸、二高- γ -亚麻酸、二十碳三烯酸、十八碳四烯酸、花生四烯酸、二十碳四烯酸、肾上腺酸、十八碳五烯酸、二十碳五烯酸、ozubondo acid、沙丁酸、二十四醇五烯酸、二十二碳六烯酸、鲑鱼酸、这些酸的盐及其混合物。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述不饱和脂肪酸是油酸或亚油酸。

29. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述元素铁是具有在5nm至10 μm 的范围内的体积中值粒度 d_{50} 的颗粒粉末铁。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中所述元素铁是具有在10nm至2 μm 的范围内的体积

中值粒度 d_{50} 的颗粒粉末铁。

31. 根据权利要求29所述的方法,其中所述元素铁是具有在30nm至500nm的范围内的体积中值粒度 d_{50} 的颗粒粉末铁。

32. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述方法包括用至少一种补充剂处理在步骤c)中获得的所述经表面反应的碳酸钙的进一步步骤d),所述补充剂是疏水剂。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中所述疏水剂选自由以下组成的组:具有 C_4 至 C_{24} 的碳原子总量的脂族羧酸;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少 C_2 至 C_{30} 的碳原子总量的单取代的丁二酸酐;一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷;惰性硅酮油;脂族脂肪醛及其混合物。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中所述惰性硅酮油是聚二甲基硅氧烷。

35. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述方法包括囊封在步骤c)或d)中获得的所述经表面反应的碳酸钙的进一步步骤e)。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中所述方法包括用蜡囊封在步骤c)或d)中获得的所述经表面反应的碳酸钙的进一步步骤e)。

37. 根据权利要求35所述的方法,其中所述方法包括用石蜡囊封在步骤c)或d)中获得的所述经表面反应的碳酸钙的进一步步骤e)。

38. 一种经处理的经表面反应的碳酸钙,其包含

a) 经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和与一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应,或如权利要求2-16中任一项中所定义,以及

b) 处理剂作为处理层位于所述经表面反应的碳酸钙的至少一部分表面上,和/或所述处理剂作为所述经表面反应的碳酸钙的孔填充剂装载至至少一部分孔中,其中

i) 所述处理层或所述孔填充剂由选自由以下组成的组,或如权利要求27-31中任一项中定义的处理剂和/或其反应产物组成:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁II盐、包含铁II的氧化物、包含铁II和III的氧化物及其混合物,并且

ii) 基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,所述处理剂在所述经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是 0.01 至 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 。

39. 根据权利要求38所述的经处理的经表面反应的碳酸钙,其中所述处理剂在所述经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的所述总重量是 0.1 至 $20\text{mg}/\text{m}^2$ 。

40. 根据权利要求39所述的经处理的经表面反应的碳酸钙,其中所述处理剂在所述经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的所述总重量是 0.2 至 $15\text{mg}/\text{m}^2$ 。

41. 根据权利要求38或39所述的经处理的经表面反应的碳酸钙,其中所述经处理的经表面反应的碳酸钙具有在 0.05 至 $100\text{mg}/\text{g}$ 的范围内的水分吸收易感度。

42. 根据权利要求41所述的经处理的经表面反应的碳酸钙,其中所述经处理的经表面反应的碳酸钙具有在 0.1 至 $60\text{mg}/\text{g}$ 的范围内的水分吸收易感度。

43. 根据权利要求41所述的经处理的经表面反应的碳酸钙,其中所述经处理的经表面反应的碳酸钙具有在 0.2 至 $40\text{mg}/\text{g}$ 的范围内的水分吸收易感度。

44. 根据权利要求38或39所述的经处理的经表面反应的碳酸钙,其中所述经处理的经表面反应的碳酸钙包含至少一种补充剂,所述补充剂是至少部分地覆盖所述经处理的经表面反应的碳酸钙或装载至经处理的经表面反应的碳酸钙的至少一部分孔中的疏水剂。

45. 根据权利要求44所述的经处理的经表面反应的碳酸钙,其中所述疏水剂选自由以下组成的组:具有 C_4 至 C_{24} 的碳原子总量的脂族羧酸和/或其盐反应产物;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少 C_2 至 C_{30} 的碳原子总量的单取代的丁二酸酐和/或其盐反应产物;一种或多种磷酸单酯和/或其反应产物以及一种或多种磷酸二酯和/或其盐反应产物的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷及其盐反应产物;惰性硅酮油;脂族脂肪醛和/或其盐反应产物及其混合物。

46. 根据权利要求45所述的经处理的经表面反应的碳酸钙,其中所述惰性硅酮油是聚二甲基硅氧烷。

47. 根据权利要求44所述的经处理的经表面反应的碳酸钙,其中所述至少一种疏水剂在所述经处理的经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是 0.001 至 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 。

48. 如权利要求38至47中任一项中定义的经处理的经表面反应的碳酸钙的用途,其用作氧清除剂。

49. 根据权利要求48所述的用途,其用于聚合物组合物、涂料,食品应用、过滤和/或化妆品应用中。

50. 根据权利要求49所述的用途,其用于纸或聚合物涂料中。

51. 根据权利要求49所述的用途,其用于纸涂料中。

52. 根据权利要求49所述的用途,其用于食品应用中。

53. 根据权利要求49所述的用途,其用于食品包装应用中。

经表面反应的碳酸钙的处理

[0001] 本发明涉及一种用于处理经表面反应的碳酸钙的方法,其中处理剂选自由以下组成的组:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II, III)的氧化物及其混合物;一种经处理的经表面反应的碳酸钙以及一种所述经处理的经表面反应的碳酸钙作为氧清除剂的用途。

[0002] 用于降低或防止倾向于干扰食料保存的卵菌、细菌和更高级生物体诸如昆虫的形成和/或生长的多种方法是已知的,诸如冷冻储存、冷藏、真空包装和在惰性氛围下包装。然而,大多数卵菌、细菌和更高级生物体需要氧气来达成它们的发育和生长。因此,在食品应用中用以防止食料发霉和腐烂的一种充分适合的方法是使用氧清除剂或氧吸收剂来从周围环境例如气体周围环境吸收或“捕集”氧气。举例来说,所述氧清除剂用于食品应用中,尤其是食品包装应用中,以防止食料如蔬菜、水果、肉和鱼、乳酪或加工食物如面包和糕点、薯条、花生或现成餐食变得发霉和腐烂。

[0003] 另一应用在化妆品领域中。乳霜(cremes)、凝胶或精华素(serum)以及化妆品、化妆用粉等在人的身体或皮肤上使用。并入其中的许多活性物质可由于氧化而破坏,因此,合乎需要的是对这些化妆品进行包装和售卖以使相对低量的氧气与活性物质接触。如果氧清除剂或氧吸收剂用在化妆品或化妆品包装中以从周围环境例如气体周围环境吸收或“捕集”氧气,那么这是可能的。

[0004] 另一应用是保护所包装的金属物品。金属物品的一个问题是腐蚀,腐蚀是金属与导致对金属的电化学氧化(也称为生锈)的氧化剂诸如氧气的反应。因此,合乎需要的是将金属物品连同从周围环境吸收或“捕集”氧气的氧清除剂或氧吸收剂一起包装以使对金属物品的氧化得以防止。

[0005] 包含氧清除或吸附性质的各种物质为技术人员所知。举例来说,US 4,524,015涉及颗粒氧吸收剂,其包含至少一种选自抗坏血酸、抗坏血酸盐及其混合物的抗坏血酸化合物、碱金属碳酸盐、铁化合物、炭黑和水。颗粒氧吸收剂通过例如在造粒机中混合化合物以及掺合它们来产生。

[0006] EP 1 916 276涉及一种包装材料,其包含金属保护组分,包括挥发性腐蚀抑制剂、干燥剂和氧清除剂。氧清除剂可包括三唑,例如苯并三唑。

[0007] US 2014/0288224涉及非纤维性强化热塑性模制组合物。所述组合物包含元素金属例如铁作为氧清除剂。

[0008] EP 0 320 085涉及用于沸水的氧清除剂和使用方法。氧清除剂包括用二乙基氨基乙醇中和的抗坏血酸。

[0009] 然而,重要的不仅在于用作氧清除剂的物质是廉价、无毒和可易于获得物质,而且也在于它们提供高效的氧(O₂)清除。

[0010] 因此,仍然有需要提供以下方法:所述方法解决所述先前技术问题,并且尤其允许提供可用作氧清除剂的物质,并且尤其是相较于已用作氧清除剂的现有技术物质,提供改进的性质的物质。

[0011] 因此,本发明的一个目标在于提供一种用于制备氧清除剂的方法。本发明的另一

个目标在于提供一种提供高效氧 (O_2) 清除的物质。尤其来说,本发明的一个目标在于提供相较于已知氧清除剂物质,提供改进的氧 (O_2) 清除的物质。本发明的一个目标也在于提供一种无毒且可易于处理的氧清除物质。本发明的一个目标也在于提供一种氧清除物质,其提供长久持续的氧 (O_2) 清除作用和/或能够就清除剂的每单位添加量来说从周围环境移除高量氧气。本发明的另一个目标在于氧清除物质可用于多种应用中。

[0012] 通过如本文在独立权利要求中所定义的主题解决了前述和其他目标。

[0013] 根据本申请的一个方面,提供一种用于处理经表面反应的碳酸钙的方法。所述方法包括以下步骤:

[0014] a) 提供经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应;

[0015] b) 提供选自由以下组成的组的处理剂:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物,和

[0016] c) 在10至200°C的温度下在混合下以一个或多个步骤使步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙与步骤b)的所述处理剂组合,以使基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,添加的所述处理剂的总重量是0.01至40mg/m²。

[0017] 本发明者惊人地发现通过先前方法,有可能制备提供高效氧 (O_2) 清除,并且尤其是相较于已知氧清除剂物质得以改进的氧 (O_2) 清除的经处理的经表面反应的碳酸钙。此外,通过本发明的方法,提供一种经处理的经表面反应的碳酸钙,其提供长久持续的氧 (O_2) 清除作用和/或能够从周围环境移除高量氧气。此外,通过本发明的方法,提供一种经处理的经表面反应的碳酸钙,其是无毒的,可易于处理,并且可用于多种应用中。

[0018] 根据本发明的另一方面,提供一种经处理的经表面反应的碳酸钙。所述经处理的经表面反应的碳酸钙包含

[0019] a) 经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应,或如本文所定义,以及

[0020] b) 处理剂作为处理层位于所述经表面反应的碳酸钙的至少一部分表面上,和/或所述处理剂作为所述经表面反应的碳酸钙的孔填充剂装载至至少一部分孔中,其中

[0021] i) 所述处理层或所述孔填充剂由选自由以下组成的组,或如本文定义的处理剂和/或其反应产物组成:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物,并且

[0022] ii) 基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,所述处理剂在所述经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是0.01至40mg/m²。

[0023] 根据经处理的经表面反应的碳酸钙的一个实施方案,处理剂在经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是0.01至40mg/m²,优选是0.1至20mg/m²,并且最优选是0.2至15mg/m²。

[0024] 根据经处理的经表面反应的碳酸钙的另一实施方案,经处理的经表面反应的碳酸钙具有在0.05至100mg/g,优选在0.1至60mg/g,并且更优选在0.2至40mg/g的范围内的水分

吸收易感度。

[0025] 根据经处理的经表面反应的碳酸钙的另一实施方案,经处理的经表面反应的碳酸钙包含至少一种补充剂,其是至少部分地覆盖经处理的经表面反应的碳酸钙或装载至经处理的经表面反应的碳酸钙的至少一部分孔中的疏水剂,优选地,所述疏水剂选自由以下组成的组:具有 C_4 至 C_{24} 的碳原子总量的脂族羧酸和/或其盐反应产物;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少 C_2 至 C_{30} 的碳原子总量的单取代的丁二酸酐和/或其盐反应产物;一种或多种磷酸单酯和/或其反应产物以及一种或多种磷酸二酯和/或其盐反应产物的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷及其盐反应产物;惰性硅酮油,优选是聚二甲基硅氧烷;脂族脂肪醛和/或其盐反应产物及其混合物。

[0026] 根据经处理的经表面反应的碳酸钙的一个实施方案,至少一种疏水剂在经处理的经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是 0.001 至 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0027] 根据本发明的另一方面,提供如本文定义的经处理的经表面反应的碳酸钙作为氧清除剂的用途。经处理的经表面反应的碳酸钙优选用于聚合物组合物、涂料,优选是纸或聚合物涂料,更优选是纸涂料,食品应用、过滤和/或化妆品应用中,优选用于食品应用中,并且更优选用于食品包装应用中。

[0028] 在对应于权利要求(sub-claim)中限定了本发明的有利实施方案。

[0029] 根据一个实施方案,天然研磨碳酸钙选自含碳酸钙的矿物质,所述矿物质选自包括大理石、白垩、白云石、石灰石及其混合物的组;并且沉淀碳酸钙选自包括具有文石(aragonitic)、球霏石(vateritic)或方解石(calcitic)矿物学晶体形式或其混合物的沉淀碳酸钙的组。

[0030] 根据本发明的一个实施方案,经表面反应的碳酸钙具有i) $15\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$,优选是 $27\text{m}^2/\text{g}$ 至 $180\text{m}^2/\text{g}$,更优选是 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $160\text{m}^2/\text{g}$,并且最优选是 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,根据ISO 9277使用氮气和BET方法所测量,和/或ii) 1 至 $75\mu\text{m}$,优选是 2 至 $50\mu\text{m}$,更优选是 3 至 $40\mu\text{m}$,甚至更优选是 4 至 $30\mu\text{m}$,并且最优选是 5 至 $15\mu\text{m}$ 的体积中值粒径 d_{50} ,和/或iii) 在 0.004 至 $1.6\mu\text{m}$ 的范围内,优选在 0.005 至 $1.3\mu\text{m}$,尤其优选在 0.006 至 $1.15\mu\text{m}$,并且最优选在 0.007 至 $1.0\mu\text{m}$ 的范围内的粒子内孔尺寸,由汞测孔法测量所测定,和/或iv) 在 0.1 至 $2.3\text{cm}^3/\text{g}$,优选在 0.2 至 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$,更优选在 0.4 至 $1.8\text{cm}^3/\text{g}$,并且最优选在 0.6 至 $1.6\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内的粒子内侵入比孔隙体积,由汞测孔法测量所计算。

[0031] 根据本发明的另一实施方案,处理剂是a) 在 25°C 和环境压力下的液体,或b) 呈熔融形式,和/或c) 溶解于溶剂中,优选地,所述溶剂选自包括水、甲醇、乙醇、正丁醇、异丙醇、正丙醇及其混合物的组,并且优选是水,或d) 分散在混悬液中。

[0032] 根据本发明的另一实施方案,基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙,在步骤c)中添加的步骤b)的处理剂的总重量是 0.1 至 $40\text{mg}/\text{m}^2$,优选是 0.5 至 $20\text{mg}/\text{m}^2$,并且最优选是 0.7 至 $15\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0033] 根据本发明的一个实施方案,基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙的总干重,以 0.01 至 $80.0\text{wt.}\%$,优选是 0.1 至 $70.0\text{wt.}\%$,更优选是 0.5 至 $60.0\text{wt.}\%$,并且最优选是 1.0 至 $40.0\text{wt.}\%$ 的量在步骤c)中添加步骤b)的处理剂。

[0034] 根据本发明的另一实施方案,不饱和脂肪酸选自由以下组成的组:油酸、亚油酸、亚麻酸、巴豆酸(crotonic acid)、肉豆蔻油酸(myristoleic acid)、棕榈油酸

(palmitoleic acid)、顺式-6-十六碳烯酸(sapienic acid)、反油酸(elaidic acid)、顺式-11-十八碳烯酸(vaccenic acid)、顺式-9-二十碳烯酸(gadoleic acid)、芥子酸(erucic acid)、神经酸(nervonic acid)、二十碳二烯酸(ecosadienoic acid)、二十二碳二烯酸、松油酸(pinoleic acid)、桐酸、蜂蜜酸、二高- γ -亚麻酸、二十碳三烯酸、十八碳四烯酸、花生四烯酸、二十碳四烯酸、肾上腺酸、十八碳五烯酸(bosseopentaenoic acid)、二十碳五烯酸、ozubondo acid、沙丁酸(sardine acid)、二十四醇五烯酸(tetracosanolpentaenoic acid)、二十二碳六烯酸、鲱鱼酸(herring acid)、这些酸的盐及其混合物,优选地,不饱和脂肪酸是油酸或亚油酸。

[0035] 根据本发明的另一实施方案,元素铁是具有在5nm至10 μ m,优选在10nm至2 μ m,并且更优选在30nm至500nm的范围内的体积中值粒度 d_{50} 的颗粒粉末铁。

[0036] 根据本发明的一个实施方案,所述方法包括用至少一种补充剂处理在步骤c)中获得的经表面反应的碳酸钙的进一步步骤d),所述补充剂是疏水剂,优选地,所述疏水剂选自由以下组成的组:具有 C_4 至 C_{24} 的碳原子总量的脂族羧酸;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少 C_2 至 C_{30} 的碳原子总量的单取代的丁二酸酐;一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷;惰性硅酮油,优选是聚二甲基硅氧烷;脂族脂肪醛及其混合物。

[0037] 根据本发明的另一实施方案,方法包括优选用蜡,更优选用石蜡囊封在步骤c)或d)中获得的经表面反应的碳酸钙的进一步步骤e)。

[0038] 应了解,出于本发明的目的,以下术语具有以下含义:

[0039] 根据本发明的“经表面反应的碳酸钙”是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应。在本发明的情形下, H_3O^+ 离子供体是布朗斯台德酸(Brønsted acid)和/或酸式盐。

[0040] 本发明含义中的术语“经处理的”经表面反应的碳酸钙是指已与处理剂接触诸如以获得在经表面反应的碳酸钙的至少一部分表面上的处理层和/或所述处理剂向经表面反应的碳酸钙的至少一部分孔中的装载物的所述经表面反应的碳酸钙。

[0041] 术语“处理剂”是指选自由以下组成的组的化合物:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II, III)的氧化物及其混合物。

[0042] 按照本发明的要旨,“处理层”是指在至少一种经表面反应碳酸盐的表面上的处理剂层,优选是处理剂单层。“处理层”基本上由选自由以下组成的组的处理剂组成:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II, III)的氧化物及其混合物和/或其反应产物。

[0043] 按照本发明的要旨,“孔填充剂”是指处理剂向至少一种经表面反应碳酸盐的至少一部分孔中的装载物。“孔填充剂”基本上由选自由以下组成的组的处理剂组成:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II, III)的氧化物及其混合物和/或其反应产物。

[0044] 本发明含义中的术语“基本上”是指基于处理层和/或孔填充剂的总重量,所述处理层和/或孔填充剂以<5wt.-%,优选<2wt.-%,并且最优选<1wt.-%的量含有不同于选自

由以下组成的组的处理剂的化合物：抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物和/或其反应产物。

[0045] 根据本发明的术语“碱”是指如根据布朗斯台德-劳里(Brønsted-Lowry)理论加以定义的碱。因此,本发明含义中的碱是可接受氢离子(H^+)—另外称为质子的物质。

[0046] 本发明含义中的术语“表面积”是指经表面反应的碳酸钙粒子的BET表面积,如使用氮气,根据ISO 9277:2010,通过BET方法所测量。

[0047] 术语“干”或“干燥”物质应被理解为基于经表面反应的碳酸钙的总重量,具有在0.001至20wt.-%之间的水的物质。以重量分析方式测定水%(等于“水分含量”)。在本发明的意义上,“干燥”意指进行加热直至基于经表面反应的碳酸钙的总重量,经表面反应的碳酸钙的水分含量在0.001至20重量%的范围内。

[0048] 根据本发明的术语“固体”是指在标准环境温度和压力(SATP)下呈固态的物质,所述SATP是指298.15K(25°C)的温度和恰好100000Pa(1巴、14.5psi、0.98692atm)的绝对压力。固体可呈粉末、小片、颗粒、薄片等形式。

[0049] 根据本发明的术语“液体”是指在标准环境温度和压力(SATP)下呈液态的物质,所述SATP是指298.15K(25°C)的温度和恰好100000Pa(1巴、14.5psi、0.98692atm)的绝对压力。应注意液体可为纯液体或还包含优选是水的溶剂的溶液。液体也可包含不溶性固体,因此可形成混悬液或分散液。

[0050] 本发明含义中的术语“熔融”形式定义为物质完全是液体,换句话说完全被熔融的状态。尽管熔融现象在施加能量时在恒温下发生,但物质自在熔融之后当温度开始升高时的时刻可以被熔融,如在通过动态扫描量热法(Dynamic Scanning Calorimetry,DSC)(DIN 51005:1983-11)获得的将温度相对于能量输入进行绘制的曲线上所观察。

[0051] 根据本发明的术语“环境压力”是指标准环境温度压力(SATP),其是指恰好100000Pa(1巴、14.5psi、0.98692atm)的绝对压力。术语“减压”是指低于“环境压力”的压力。

[0052] 本发明含义中的“混悬液”或“分散液”包含不溶性固体和溶剂或液体,优选是水,以及任选包含其他添加剂,并且通常含有大量固体,因此,相比于由其形成所述混悬液或分散液的所述液体,更具粘性,并且可具有更高密度。

[0053] 出于本申请的目的,“水不溶性”物质定义为当在20°C下使100g所述物质与100g去离子水混合,并且在具有0.2 μ m孔尺寸的过滤器上过滤以回收液体滤液时,在环境压力下在95至100°C下蒸发100g所述液体滤液之后,提供小于或等于1.0g回收固体物质的物质。“水溶性”物质定义为当在20°C下使100g所述物质与100g去离子水混合,并且在具有0.2 μ m孔尺寸的过滤器上过滤以回收液体滤液时,在环境压力下在95至100°C下蒸发100g所述液体滤液之后,提供超过1.0g回收固体物质的物质。

[0054] 根据本发明的“氧清除剂”或“氧吸收剂”能够从周围氛围吸收或“捕集”氧气。

[0055] 根据本发明的术语“吸收剂”是指能够以隔离方式“清除”所清除物质以及随时间维持对所清除物质的保留,不依赖于任何物质浓度梯度机理,而仅依赖于吸收饱和度。在本发明的情形下,术语“吸收”包括物理化学吸收和吸附机理。

[0056] 在本说明书和权利要求书中使用术语“包含”的情况下,它不排除具有重大或微小功能重要性的其他非指定要素。出于本发明的目的,术语“由……组成”被视为术语“包含”

的优选实施方案。如果在下文中一个组被定义为至少包含某一数目的实施方案,那么这也应被理解为公开优选仅由这些实施方案组成的组。

[0057] 无论何时使用术语“包括”或“具有”时,这些术语均意在等效于如上文所定义的“包含”。

[0058] 在提到单数名词时使用不定冠词或定冠词,例如“一种”、“一个”或“所述”的情况下,除非特定地陈述为任何其他内容,否则这些冠词包括复数个所述名词。

[0059] 如“可获得”或“可定义”以及“所获得的”或“所定义的”等术语为互换使用。举例来说,这意味着除非上下文另外明确指示,否则术语“所获得的”不意在表明例如一个实施方案必须通过例如在术语“所获得的”之后的步骤顺序来获得,虽然此类限制的理解总是作为优选实施方案而被术语“所获得的”或“所定义的”包括。

[0060] 如上所阐述,用于处理经表面反应的碳酸钙的本发明方法包括至少方法步骤a)、b)和c)。在以下中,涉及本发明的其他细节,并且尤其涉及用于处理经表面反应的碳酸钙的本发明方法的先前步骤。

[0061] 对步骤a)的表征:提供经表面反应的碳酸钙

[0062] 根据本发明方法的步骤a),提供经表面反应的碳酸钙。

[0063] 应了解经表面反应的碳酸钙可为一种或多种经表面反应的碳酸钙。

[0064] 在本发明的一个实施方案中,经表面反应的碳酸钙包括一个种类的经表面反应的碳酸钙,优选由一个种类的经表面反应的碳酸钙组成。或者,经表面反应的碳酸钙包括两个或更多个种类的经表面反应的碳酸钙,优选由两个或更多个种类的经表面反应的碳酸钙组成。举例来说,经表面反应的碳酸钙包括两个或三个种类的经表面反应的碳酸钙,优选由两个或三个种类的经表面反应的碳酸钙组成。

[0065] 优选地,经表面反应的碳酸钙包括一个种类的经表面反应的碳酸钙,更优选由一个种类的经表面反应的碳酸钙组成。

[0066] 经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应。

[0067] 在本发明的情形下, H_3O^+ 离子供体是布朗斯台德酸和/或酸式盐。

[0068] 在本发明的一个优选实施方案中,通过包括以下步骤的方法来获得经表面反应的碳酸钙:(a)提供天然或沉淀碳酸钙的悬浮液,(b)将在 $20^\circ C$ 下 pK_a 值为0或更小或在 $20^\circ C$ 下 pK_a 值为0至2.5的至少一种酸添加至步骤(a)的悬浮液中,以及(c)在步骤(b)之前、期间或之后用二氧化碳处理步骤(a)的悬浮液。根据另一实施方案,通过包括以下步骤的方法来获得经表面反应的碳酸钙:(A)提供天然或沉淀碳酸钙,(B)提供至少一种水溶性酸,(C)提供气态 CO_2 ,(D)使步骤(A)的所述天然或沉淀碳酸钙与步骤(B)的至少一种酸并且与步骤(C)的 CO_2 接触,其特征在于:(i)步骤(B)的至少一种酸在 $20^\circ C$ 下具有与其第一可用氢的电离相关的大于2.5并且小于或等于7的 pK_a ,并且在损失此第一可用氢后形成能够形成水溶性钙盐的对应阴离子,并且(ii)在使至少一种酸与天然或沉淀碳酸钙接触之后,另外提供至少一种水溶性盐,所述至少一种水溶性盐在含氢盐的情况下在 $20^\circ C$ 下具有与第一可用氢的电离相关的大于7的 pK_a ,并且其盐阴离子能够形成水不溶性钙盐。

[0069] “天然研磨碳酸钙”(GCC)优选选自含有碳酸钙的矿物质,所述含有碳酸钙的矿物

质选自包括以下各项的组：大理石、白垩、石灰石以及其混合物。天然研磨碳酸钙可包括其他天然存在的组分，诸如碳酸镁、铝硅酸盐等。

[0070] 一般来说，天然研磨碳酸钙的研磨可为干式或湿式研磨步骤，并且可使用任何常规研磨装置例如在使得粉碎主要由二级主体 (secondary body) 的冲击引起的条件下来进行，即在以下各项中的一种或多种中进行：球磨机、棒磨机、振动磨机、滚碎机、离心冲击式磨机、竖直珠磨机、碾磨机、销钉式磨机、锤磨机、粉磨机、粉碎机、去结块机、刀式切割机或熟练人员已知的其他此类设备。在含有碳酸钙的矿物质材料包括含有湿式研磨碳酸钙的矿物质材料的情况下，可在使得发生自动研磨的条件下和/或通过水平球磨和/或熟练人员已知的其他此类方法来进行研磨步骤。可对由此获得的含有湿法加工的研磨碳酸钙的矿物质材料进行洗涤，并且通过熟知方法，例如通过在干燥之前进行絮凝、过滤或强制蒸发来进行脱水。可以单一步骤 (诸如喷雾干燥) 或以至少两个步骤来进行后续干燥步骤 (必要时)。此类矿物质材料经历选矿步骤 (诸如浮选、漂白或磁力分离步骤) 以移除杂质也是常见的。

[0071] 本发明的含义中的“沉淀碳酸钙” (PCC) 为合成材料，其通常通过在二氧化碳与氢氧化钙在水性环境中反应之后进行沉淀或通过使钙和碳酸离子 (例如 CaCl_2 和 Na_2CO_3) 从溶液中沉淀出来而获得。其他可能的产生 PCC 的方式为石灰苏打法或索耳未法 (Solvay process)，其中 PCC 为氨制备的副产物。沉淀碳酸钙以三种主要结晶形式存在：方解石、文石以及球霰石，并且这些结晶形式中的每一种存在许多不同的多晶型物 (晶体惯态)。方解石具有三方晶系结构，典型晶体惯态为诸如偏三角面体 (S-PCC)、菱面体 (R-PCC)、六角棱柱体、轴面体、胶体 (C-PCC)、立方体以及棱柱体 (P-PCC)。文石为正斜方晶结构，典型晶体惯态为双晶六方棱柱形晶体以及不同类别的细长棱柱形、弯曲叶片状、陡锥状、镊子状晶体、分枝树状以及珊瑚或蠕虫样形式。球霰石属于六方晶系。可将所获得的 PCC 浆料进行机械脱水并且干燥。

[0072] 根据本发明的一个实施方案，沉淀碳酸钙为优选包括文石、球霰石或方解石矿物晶体形式或其混合物的沉淀碳酸钙。

[0073] 可在用二氧化碳和至少一种 H_3O^+ 离子供体处理之前通过与如上文所描述的研磨天然碳酸钙所用的相同的手段研磨沉淀碳酸钙。

[0074] 根据本发明的一个实施方案，天然或沉淀碳酸钙呈重量中值粒度 d_{50} 为 0.05 至 10.0 μm 、优选为 0.2 至 5.0 μm 、更优选为 0.4 至 3.0 μm 、最优选为 0.6 至 1.2 μm 、尤其为 0.7 μm 的粒子的形式。根据本发明的另一实施方案，天然或沉淀碳酸钙呈顶切粒度 d_{98} 为 0.15 至 55 μm 、优选为 1 至 40 μm 、更优选为 2 至 25 μm 、最优选为 3 至 15 μm 、尤其为 4 μm 的粒子的形式。

[0075] 可干燥地使用天然和/或沉淀碳酸钙或将其悬浮于水中。优选地，对应浆料具有在以浆料的重量计 1wt.-% 至 90wt.-%、更优选 3wt.-% 至 60wt.-%、甚至更优选 5wt.-% 至 40wt.-% 并且最优选 10wt.-% 至 25wt.-% 范围内的天然或沉淀碳酸钙含量。

[0076] 用于制备经表面反应的碳酸钙的一种或多种 H_3O^+ 离子供体可为在制备条件下产生 H_3O^+ 离子的任何强酸、中强酸或弱酸或其混合物。根据本发明，至少一种 H_3O^+ 离子供体还可为在制备条件下产生 H_3O^+ 离子的酸性盐。

[0077] 根据一个实施方案，至少一种 H_3O^+ 离子供体为在 20°C 下 pK_a 为 0 或更小的强酸。

[0078] 根据另一实施方案，至少一种 H_3O^+ 离子供体为在 20°C 下 pK_a 值为 0 至 2.5 的中强酸。如果在 20°C 下 pK_a 为 0 或更小，那么所述酸优选选自硫酸、盐酸或其混合物。如果在 20°C 下 pK_a

为0至2.5,那么 H_3O^+ 离子供体优选选自 H_2SO_3 、 H_3PO_4 、草酸或其混合物。至少一种 H_3O^+ 离子供体还可为酸性盐,例如至少部分由诸如 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 等相应阳离子中和的 HSO_4^- 或 $H_2PO_4^-$,或至少部分由诸如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 等相应阳离子中和的 HPO_4^{2-} 。至少一种 H_3O^+ 离子供体还可作为一种或多种酸与一种或多种酸性盐的混合物。

[0079] 根据另一实施方案,至少一种 H_3O^+ 离子供体为弱酸,所述弱酸当在20°C下测量时具有与第一可用氢的电离相关的大于2.5并且小于或等于7的 pK_a 值,并且具有相应的阴离子,所述对应阴离子能够形成水溶性钙盐。随后,另外提供至少一种水溶性盐,所述至少一种水溶性盐在含氢盐的情况下当在20°C下测量时具有与第一可用氢的电离相关的大于7的 pK_a ,并且其盐阴离子能够形成水不溶性钙盐。根据优选的实施方案,弱酸在20°C下具有大于2.5至5的 pK_a 值,并且更优选弱酸选自由以下各项组成的组:乙酸、甲酸、丙酸以及其混合物。所述水溶性盐的示例性阳离子选自由以下各项组成的组:钾、钠、锂以及其混合物。在一个更优选实施方案中,所述阳离子为钠或钾。所述水溶性盐的示例性阴离子选自由以下各项组成的组:磷酸根、二氢磷酸根、一氢磷酸根、草酸根、硅酸根、其混合物以及其水合物。在一个更优选实施方案中,所述阴离子选自由以下各项组成的组:磷酸根、二氢磷酸根、一氢磷酸根、其混合物以及其水合物。在一个最优选实施方案中,所述阴离子选自由以下各项组成的组:二氢磷酸根、一氢磷酸根、其混合物以及其水合物。可逐滴或以一个步骤进行水溶性盐添加。在逐滴添加的情况下,此添加优选在10分钟的时间段内进行。更优选的是以一个步骤添加所述盐。

[0080] 根据本发明的一个实施方案,至少一种 H_3O^+ 离子供体选自由以下各项组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、柠檬酸、草酸、乙酸、甲酸以及其混合物。优选地,至少一种 H_3O^+ 离子供体选自由以下各项组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、 $H_2PO_4^-$ (至少部分由诸如 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 等相应阳离子中和)、 HPO_4^{2-} (至少部分由诸如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 等相应阳离子中和)以及其混合物,更优选地,至少一种酸选自由以下各项组成的组:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸或其混合物,并且最优选地,至少一种 H_3O^+ 离子供体为磷酸。

[0081] 可将一种或多种 H_3O^+ 离子供体以浓溶液或较稀溶液的形式添加至悬浮液中。优选地, H_3O^+ 离子供体与天然或沉淀碳酸钙的摩尔比为0.01至4,更优选为0.02至2,甚至更优选为0.05至1并且最优选为0.1至0.58。

[0082] 作为替代方案,还可在悬浮天然或沉淀碳酸钙之前将 H_3O^+ 离子供体添加至水中。

[0083] 在下一步骤中,用二氧化碳处理天然或沉淀碳酸钙。如果使用诸如硫酸或盐酸等强酸来进行天然或沉淀碳酸钙的 H_3O^+ 离子供体处理,那么自动形成二氧化碳。或者或另外,可由外部来源供应二氧化碳。

[0084] H_3O^+ 离子供体处理和用二氧化碳处理可同时进行,这是当使用强酸或中强酸时的情况。还可首先例如使用在20°C下 pK_a 在0至2.5范围内的中强酸进行 H_3O^+ 离子供体处理,其中二氧化碳为原位形成的,并且因此,二氧化碳处理将自动地与 H_3O^+ 离子供体处理同时进行,随后用由外部来源供应的二氧化碳进行额外的处理。

[0085] 优选地,悬浮液中气态二氧化碳的浓度就体积来说使得比率(悬浮液的体积):(气态 CO_2 的体积)为1:0.05至1:20,甚至更优选为1:0.05至1:5。

[0086] 在一个优选实施方案中,将 H_3O^+ 离子供体处理步骤和/或二氧化碳处理步骤重复至少一次,更优选为若干次。根据一个实施方案,历经至少约5min、优选至少约10min、典型地

约10至约20min、更优选约30min、甚至更优选约45min并且有时为约1h或更久的时间段来添加至少一种 H_3O^+ 离子供体。

[0087] 在 H_3O^+ 离子供体处理和二氧化碳处理之后,在20℃下测量的水性悬浮液的pH值天然地达到大于6.0、优选大于6.5、更优选大于7.0、甚至更优选大于7.5的值,由此制备呈pH值大于6.0、优选大于6.5、更优选大于7.0、甚至更优选大于7.5的水性悬浮液形式的经表面改性的天然或沉淀碳酸钙。

[0088] WO 00/39222 A1、WO 2004/083316 A1、WO 2005/121257 A2、WO 2009/074492 A1、EP 2 264 108 A1、EP 2 264 109 A1以及US 2004/0020410 A1中公开了关于经表面反应的天 然碳酸钙的制备的其他细节,这些参考文献的内容随本文一起包括在本申请中。

[0089] 类似地,获得经表面反应的沉淀碳酸钙。如可由WO 2009/074492 A1详细获得的,通过如下方式来获得经表面反应的沉淀碳酸钙:在水性介质中使沉淀碳酸钙与 H_3O^+ 离子并且与溶解于水性介质中并且能够形成水不溶性钙盐的阴离子接触,以形成经表面反应的沉淀碳酸钙的浆料,其中所述经表面反应的沉淀碳酸钙包括在沉淀碳酸钙的至少一部分的表面上形成的所述阴离子的至少部分结晶的不溶性钙盐。

[0090] 所述溶解的钙离子对应于相对于在由 H_3O^+ 离子溶解沉淀碳酸钙后天然产生的溶解的钙离子的过量的溶解的钙离子,其中所述 H_3O^+ 离子仅仅以阴离子的反离子的形式提供,即经由以酸或非钙酸性盐形式添加阴离子,并且不存在任何其他钙离子或产生钙离子的来源。

[0091] 优选通过添加可溶性中性或酸性钙盐,或通过添加原位产生可溶性中性或酸性钙盐的酸或中性或酸性非钙盐来提供所述过量的溶解的钙离子。

[0092] 可通过添加酸或所述阴离子的酸性盐,或添加同时用以提供所有或部分所述过量的溶解的钙离子的酸或酸性盐来提供所述 H_3O^+ 离子。

[0093] 在经表面反应的天 然或沉淀碳酸钙的制备的另一优选实施方案中,在存在至少一种选自以下各项组成的组的化合物的情况下使天然或沉淀碳酸钙与一种或多种 H_3O^+ 离子供体和/或二氧化碳反应:硅酸盐、二氧化硅、氢氧化铝、碱土铝酸盐(诸如铝酸钠或铝酸钾)、氧化镁或其混合物。优选地,至少一种硅酸盐选自硅酸铝、硅酸钙或碱土金属硅酸盐。可在添加一种或多种 H_3O^+ 离子供体和/或二氧化碳之前将这些组分添加至包含天然或沉淀碳酸钙的水性悬浮液中。

[0094] 或者,可在天然或沉淀碳酸钙与一种或多种 H_3O^+ 离子供体和二氧化碳的反应已经开始的同时,将硅酸盐和/或二氧化硅和/或氢氧化铝和/或碱土铝酸盐和/或氧化镁组分添加至天然或沉淀碳酸钙的水性悬浮液中。WO 2004/083316 A1中公开了关于在存在至少一种硅酸盐和/或二氧化硅和/或氢氧化铝和/或碱土铝酸盐组分的情况下制备经表面改性的天然或沉淀碳酸钙的其他细节,此参考文献的内容在此包括在本申请中。

[0095] 可使经表面反应的碳酸钙保持在悬浮液中,任选由分散剂进一步稳定。可使用熟练人员已知的常规分散剂。优选的分散剂包含聚丙烯酸和/或羧甲基纤维素。

[0096] 或者,上文所描述的水性悬浮液可为干燥的,由此获得呈颗粒或粉末形式的固体的(即干燥的或含有如此少的水以致不呈流体形式的)经表面反应的天 然或沉淀碳酸钙。

[0097] 经表面反应的碳酸钙可具有不同的粒子形状,诸如蔷薇状、高尔夫球状和/或脑状。

[0098] 在一个优选实施方案中,经表面反应的碳酸钙的比表面积使用氮气和BET法测量为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $27\text{m}^2/\text{g}$ 至 $180\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $160\text{m}^2/\text{g}$,甚至更优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$,最优为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $120\text{m}^2/\text{g}$ 。举例来说,经表面反应的碳酸钙的比表面积使用氮气和BET法测量为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。本发明的含义中的BET比表面积定义为粒子的表面积除以粒子的质量。如其中所用,比表面积是使用BET等温线通过吸附来测量(ISO 9277:2010)并且以 m^2/g 表示。

[0099] 此外,优选的是经表面反应的碳酸钙粒子的体积中值粒径 $d_{50}(\text{vol})$ 为1至 $75\mu\text{m}$,优选为2至 $50\mu\text{m}$,更优选为3至 $40\mu\text{m}$,甚至更优选为4至 $30\mu\text{m}$,并且最优为5至 $15\mu\text{m}$ 。

[0100] 此外,可能优选的是经表面反应的碳酸钙粒子的粒径 $d_{98}(\text{vol})$ 为2至 $150\mu\text{m}$,优选为4至 $100\mu\text{m}$,更优选为6至 $80\mu\text{m}$,甚至更优选为8至 $60\mu\text{m}$,并且最优为10至 $30\mu\text{m}$ 。

[0101] 值 d_x 表示如下的直径,相对于所述直径 $x\%$ 的粒子具有小于 d_x 的直径。这意味着 d_{98} 值为使得所有粒子中的98%较小的粒度。 d_{98} 值也被指定为“顶切”。 d_x 值可以体积或重量百分比给出。因此, $d_{50}(\text{wt})$ 值为重量中值粒度,即所有晶粒的50wt.-%小于此粒度,并且 $d_{50}(\text{vol})$ 值为体积中值粒度,即所有晶粒的50vol.-%小于此粒度。

[0102] 使用Malvern Mastersizer 2000激光衍射系统来评估体积中值粒径 d_{50} 。使用Malvern Mastersizer 2000激光衍射系统测量的 d_{50} 或 d_{98} 值指示如下直径值,所述直径值分别使得按体积计50%或98%的粒子具有小于该值的直径。使用米氏理论(Mie theory)分析通过测量获得的原始数据,粒子折射指数为1.57并且吸收指数为0.005。

[0103] 通过沉积法来测定重量中值粒径,沉积法为对重力场中的沉积行为的分析。用Sedigraph™ 5100或5120(Micromeritics Instrument Corporation)进行测量。方法和仪器为熟练人员已知的并且常用于测定填料和颜料的晶粒尺寸。在0.1wt.-% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的水溶液中进行测量。使用高速搅拌器分散样品并且进行超声处理。

[0104] 工艺和仪器为熟练人员已知的并且常用于测定填料和颜料的晶粒尺寸。

[0105] 使用汞侵入测孔法测量来测量比孔隙体积,使用Micromeritics Autopore V 9620汞测孔仪,最大施加电压为汞414MPa(60 000psi),等效于 $0.004\mu\text{m}$ (约为nm)的拉普拉斯喉直径(Laplace throat diameter)。每个压力步骤所用的平衡时间为20秒。将样品材料密封在 5cm^3 腔室粉末透度计中用于分析。使用软件Pore-Comp针对汞压缩、透度计膨胀以及样品材料压缩对数据进行校正(Gane,P.A.C.,Kettle,J.P.,Matthews,G.P.以及Ridgway,C.J.,“Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations”,Industrial and Engineering Chemistry Research,35(5),1996,第1753-1764页)。

[0106] 可在在累积侵入数据中见到的总孔隙体积分离到两个区中,其中从 $214\mu\text{m}$ 向下到约 $1-4\mu\text{m}$ 的侵入数据显示任何聚结物结构之间的样品粗堆积具有重大贡献。低于这些直径展现粒子本身的细粒子间堆积。如果它们还具有粒子内孔隙,那么此区呈现双模态,并且通过取得由汞进入比模态转折点更细(即比双模态拐点更细)的孔隙而侵入的比孔隙体积来确定比粒子内孔隙体积。这三个区的总和给出粉末的总全部孔隙体积,但主要取决于原始样品压实作用/粉末在分布的粗孔隙端的沉降。

[0107] 通过取得累积侵入曲线的一阶导数,揭示了基于等效拉普拉斯直径的孔隙尺寸分布,不可避免地包括孔隙遮挡。微分曲线清楚地显示粗聚结物孔隙结构区、粒子间孔隙区以

及粒子内孔隙区(如果存在)。已知粒子内孔隙直径范围,可从总孔隙体积中扣除其余粒子间和聚结物间孔隙体积以按每单位质量的孔隙体积(比孔隙体积)得出单独内部孔隙的所需孔隙体积。当然,相同的扣除原理适用于分离所关注的其他孔隙尺寸区中的任一种。

[0108] 优选地,经表面反应的碳酸钙的粒子内侵入比孔隙体积由汞测孔法测量计算在 0.1 至 $2.3\text{cm}^3/\text{g}$ 、更优选 0.2 至 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、尤其优选 0.4 至 $1.8\text{cm}^3/\text{g}$ 并且最优选 0.6 至 $1.6\text{cm}^3/\text{g}$ 范围内。

[0109] 经表面反应的碳酸钙的粒子内孔隙尺寸通过汞测孔法测量测定优选在 0.004 至 $1.6\mu\text{m}$ 范围内,更优选在 0.005 至 $1.3\mu\text{m}$ 之间、尤其优选 0.006 至 $1.15\mu\text{m}$ 并且最优选 0.007 至 $1.0\mu\text{m}$ 的范围内,例如 0.01 至 $0.9\mu\text{m}$ 。

[0110] 应了解经表面反应的碳酸钙可以水性混悬液形式或以干燥形式提供。

[0111] 如果经表面反应的碳酸钙以水性混悬液形式提供,那么基于所述水性混悬液的总重量,所述水性混悬液优选具有在 5 至 $80\text{wt.}\%$ 的范围内的固体含量。根据一优选实施方案,基于水性混悬液的总重量,水性混悬液的固体含量在 10 至 $70\text{wt.}\%$ 的范围内,更优选在 15 至 $60\text{wt.}\%$ 的范围内,并且最优选在 15 至 $40\text{wt.}\%$ 的范围内。

[0112] 术语“水性”混悬液是指其中液相包含水,优选由水组成的系统。然而,所述术语不排除水性混悬液的液相包含少量至少一种选自包含甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、四氢呋喃及其混合物的组的水混溶性有机溶剂。如果水性混悬液包含至少一种水混溶性有机溶剂,那么基于水性混悬液的液相的总重量,水性混悬液的液相以 0.1 至 $40.0\text{wt.}\%$,优选是 0.1 至 $30.0\text{wt.}\%$,更优选是 0.1 至 $20.0\text{wt.}\%$,并且最优选是 0.1 至 $10.0\text{wt.}\%$ 的量包含所述至少一种水混溶性有机溶剂。举例来说,水性混悬液的液相由水组成。

[0113] 根据一优选实施方案,水性混悬液由水和经表面反应的碳酸钙组成。

[0114] 或者,水性经表面反应的碳酸钙混悬液包含其他添加剂。

[0115] 另外或替代地,水性经表面反应的碳酸钙混悬液包含分散剂,例如聚丙烯酸盐。

[0116] 优选地,步骤a)中提供的经表面反应的碳酸钙是干燥经表面反应的碳酸钙。这个实施方案是有利的,因为方法可在不实施为移除溶剂所需的成本密集性步骤下进行。

[0117] 举例来说,基于步骤a)中提供的经表面反应的碳酸钙的干重,步骤a)中提供的经表面反应的碳酸钙具有小于 $10.0\text{wt.}\%$ 的水分含量。

[0118] 在一个实施方案中,基于步骤a)中提供的经表面反应的碳酸钙的干重,步骤a)中提供的经表面反应的碳酸钙具有 $0.01\text{wt.}\%$ 至 $10.0\text{wt.}\%$,优选是 $0.01\text{wt.}\%$ 至 $8.0\text{wt.}\%$,并且更优选是 $0.01\text{wt.}\%$ 至 $6.0\text{wt.}\%$ 的水分含量。

[0119] 对步骤b)的表征:提供处理剂

[0120] 根据本发明的步骤b),提供处理剂。本发明的一个要求是处理剂选自由以下组成的组:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物。

[0121] 应了解处理剂可为一种或多种处理剂。

[0122] 在本发明的一个实施方案中,处理剂包括一个种类的处理剂,优选由一个种类的处理剂组成。或者,处理剂包括两个或更多个种类的处理剂,优选由两个或更多个种类的处理剂组成。举例来说,处理剂包括两个或三个种类的处理剂,优选由两个或三个种类的处理剂组成。

[0123] 优选地,处理剂包括一个种类的处理剂,更优选由一个种类的处理剂组成。

[0124] 在一个实施方案中,处理剂是抗坏血酸。举例来说,抗坏血酸优选是L-抗坏血酸和/或D-异抗坏血酸。应了解L-抗坏血酸也称为(5R)-5-[(1S)-1,2-二羟基乙基]-3,4-二羟基-2(5H)-呋喃酮。D-异抗坏血酸也称为(5R)-5-[(1R)-1,2-二羟基乙基]-3,4-二羟基呋喃-2(5H)-酮。在一个实施方案中,处理剂是L-抗坏血酸或D-异抗坏血酸,优选是L-抗坏血酸。在一替代性实施方案中,处理剂是L-抗坏血酸和D-异抗坏血酸。

[0125] 另外或替代地,处理剂是抗坏血酸的盐。

[0126] 抗坏血酸的盐优选是选自由其钠盐、钾盐、钙盐、棕榈酸盐和硬脂酸盐组成的组的化合物。举例来说,处理剂是抗坏血酸的钠盐、钾盐和/或钙盐。

[0127] 另外或替代地,处理剂是没食子酸。应了解没食子酸也称为3,4,5-三羟基苯甲酸,并且具有分子式 $C_7H_6O_5$ 。

[0128] 另外或替代地,处理剂是没食子酸的盐。

[0129] 没食子酸的盐优选是选自由其钠盐、钾盐、钙盐、镁盐和锂盐组成的组的化合物。

[0130] 另外或替代地,处理剂选自不饱和脂肪酸和/或不饱和脂肪酸的盐。

[0131] 本发明含义中的术语“不饱和脂肪酸”是指由碳和氢组成的直链或支链不饱和有机化合物。所述有机化合物进一步含有放置在碳骨架的末端的羧基。

[0132] 不饱和脂肪酸优选选自由以下组成的组:油酸、亚油酸、亚麻酸、巴豆酸、肉豆蔻油酸、棕榈油酸、顺式-6-十六碳烯酸、反油酸、顺式-11-十八碳烯酸、顺式-9-二十碳烯酸、芥子酸、神经酸、二十碳二烯酸、二十二碳二烯酸、松油酸、桐酸、蜂蜜酸、二高- γ -亚麻酸、二十碳三烯酸、十八碳四烯酸、花生四烯酸、二十碳四烯酸、肾上腺酸、十八碳五烯酸、二十碳五烯酸、ozubondo acid、沙丁酸、二十四醇五烯酸、二十二碳六烯酸、鲑鱼酸及其混合物。更优选地,是不饱和脂肪酸的处理剂选自由以下组成的组:肉豆蔻油酸、棕榈油酸、顺式-6-十六碳烯酸、油酸、反油酸、顺式-11-十八碳烯酸、亚油酸、 α -亚麻酸及其混合物。最优选地,是不饱和脂肪酸的处理剂是油酸和/或亚油酸,优选是油酸或亚油酸,最优选是亚油酸。

[0133] 另外或替代地,处理剂是不饱和脂肪酸的盐。

[0134] 术语“不饱和脂肪酸的盐”是指其中活性酸基团被部分或完全中和的不饱和脂肪酸。术语“部分中和的”不饱和脂肪酸是指活性酸基团的中和程度在40和95mol-%,优选在50至95mol-%,更优选在60至95mol-%,并且最优选在70至95mol-%的范围内。术语“完全中和的”不饱和脂肪酸是指活性酸基团的中和程度 $>95\text{mol}\%$,优选 $>99\text{mol}\%$,更优选 $>99.8\text{mol}\%$,并且最优选是100mol-%。优选地,活性酸基团被部分或完全中和。

[0135] 不饱和脂肪酸的盐优选是选自由其钠盐、钾盐、钙盐、镁盐、锂盐、铯盐、伯胺、仲胺、叔胺和铵盐组成的组的化合物,借此胺盐是直链或环状胺盐。举例来说,处理剂是油酸和/或亚油酸的盐,优选是油酸或亚油酸的盐,最优选是亚油酸的盐。

[0136] 不饱和脂肪酸的盐优选通过在添加步骤c)之前用碱处理不饱和脂肪酸以获得其相应盐来获得。

[0137] 碱可选自氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铵和/或氢氧化钠,并且优选是氢氧化钠。

[0138] 向不饱和脂肪酸中添加至少一种碱可通过为技术人员所知的任何常规手段来实现。优选地,添加可在混合条件下进行。技术人员将根据他的工艺设备来调整这些混合条件,诸如混合速度和温度。

[0139] 基于不饱和脂肪酸,可将碱以在0.1至100mol-%的范围内,优选在1至98mol-%的范围内,更优选在10至95wt-%的范围内,并且最优选在40至95wt-%的范围内的量添加至不饱和脂肪酸中。

[0140] 另外或替代地,处理剂是元素铁。

[0141] 根据本发明的术语“元素铁”是指具有符号Fe的化学元素。在标准环境温度和压力(SATP)下,元素铁是固体,所述SATP是指298.15K(25°C)的温度和恰好100 000Pa(1巴、14.5psi、0.98692atm)的绝对压力。

[0142] 举例来说,元素铁是具有在5nm至10 μ m的范围内的体积中值粒度 d_{50} 的颗粒粉末铁。优选地,元素铁是具有在10nm至2 μ m,并且更优选在30nm至500nm的范围内的体积中值粒度 d_{50} 的颗粒粉末铁。

[0143] 在一个实施方案中,元素铁是在nm尺寸范围内的颗粒粉末铁。举例来说,元素铁是具有在10nm至300nm,优选在20至200nm,并且更优选在30nm至100nm的范围内的体积中值粒度 d_{50} 的颗粒粉末铁。

[0144] 另外或替代地,处理剂是铁(II)盐。根据本发明的术语“铁(II)盐”是指铁盐,其中铁具有氧化数II。举例来说,是铁(II)盐的处理剂选自由以下组成的组:溴化铁(II)、氯化铁(II)(FeCl₂)、氟化铁(II)、碘化铁(II)、钼酸铁(II)、草酸铁(II)、四氟硼酸铁(II)、亚铁氰化钾、硫酸铁(II)(无水)、硫酸铁(II)单水合物、硫酸铁(II)七水合物、硫酸铁(II)铵(无水)、硫酸铁(II)铵六水合物及其混合物。优选地,是铁(II)盐的处理剂选自由以下组成的组:硫酸铁(II)单水合物、硫酸铁(II)七水合物、硫酸铁(II)铵六水合物、氯化铁(II)及其混合物。最优选地,是铁(II)盐的处理剂是硫酸铁(II)七水合物和/或氯化铁(II),优选是硫酸铁(II)七水合物或氯化铁(II),最优选是硫酸铁(II)七水合物。

[0145] 另外或替代地,处理剂是包含铁(II)的氧化物和/或包含铁(II,III)的氧化物。根据本发明的术语“包含铁(II)的氧化物”是指氧化亚铁,其中铁具有氧化数II。根据本发明的术语“包含铁(II,III)的氧化物”是指氧化亚铁,其中铁具有氧化数II和III。举例来说,是包含铁(II)的氧化物的处理剂是氧化铁(II)。举例来说,是包含铁(II,III)的氧化物的处理剂是氧化铁(II)铁(III)。

[0146] 处理剂优选呈“液体”或“熔融”形式。

[0147] 在一个实施方案中,在25°C和环境压力下,处理剂是(纯)液体。

[0148] 或者,处理剂呈熔融形式。

[0149] 如果处理剂呈固体形式,那么也可将它溶解/分散/混悬于溶剂中,并且在步骤c)中以溶液或混悬液或分散液形式添加至经表面反应的碳酸钙中,即以液体形式。

[0150] 可用于稀释/溶解/分散/混悬处理剂的溶剂可为水和/或可与水混溶的有机溶剂,例如有机溶剂如甲醇、乙醇、正丁醇、异丙醇、正丙醇及其混合物。根据一优选实施方案,溶剂由水组成。根据另一优选的实施方案,溶剂是水和至少一种可与水混溶的有机溶剂的混合物。优选地,溶剂是由水和乙醇组成的混合物,并且更优选地,基于溶剂的重量,水:乙醇混合物具有2:1至1:2的比率,并且最优选地,基于溶剂的重量,水:乙醇混合物具有1:1的比率。

[0151] 根据本发明的一个实施方案,基于混悬液/分散液的总重量,包含溶剂和处理剂的稀释/分散混悬液/分散液的固体含量在0.1至60wt.-%的范围内,优选在1至40wt.-%的范

围内,更优选在1.5至30wt.-%的范围内,并且最优选在2至25wt.-%的范围内。

[0152] 根据本发明的另一实施方案,基于溶液/混悬液/分散液的总重量,包含溶剂和处理剂的稀释/溶解/分散/混悬溶液/混悬液/分散液中的处理剂的量在0.1至60wt.-%的范围内,优选在1至40wt.-%的范围内,更优选在1.5至30wt.-%的范围内,并且最优选在2至25wt.-%的范围内。

[0153] 根据本发明的另一实施方案,在进行组合步骤c)之前,将处理剂或包含溶剂和至少一种处理剂的稀释/溶解/分散溶液/混悬液/分散液预加热。也就是说,在进行组合步骤c)之前,在30至120°C,优选是45至115°C,更优选是50至105°C,并且最优选是80至100°C的温度下处理处理剂或包含溶剂和处理剂的稀释/溶解/分散溶液/混悬液/分散液。

[0154] 用于对处理剂或包含溶剂和处理剂的稀释/溶解/分散溶液/混悬液/分散液进行预加热的处理时间持续30分钟或更短时间的时期,优选持续20分钟或更短时间的时期,并且更优选持续15分钟或更短时间的时期来执行。

[0155] 根据本发明的另一实施方案,在进行添加步骤c)之前,在30至120°C,优选是45至115°C,更优选是50至105°C,并且最优选是80至100°C的温度下将处理剂或包含溶剂和处理剂的稀释/溶解/分散溶液/混悬液/分散液预加热,持续30分钟或更短时间的时期,优选持续20分钟或更短时间的时期,并且更优选持续15分钟或更短时间的时期进行。

[0156] 在本发明的一个实施方案中,在约等于在组合步骤c)期间实施的温度的温度下,进行对处理剂或包含溶剂和处理剂的稀释/溶解/分散溶液/混悬液/分散液的预加热。

[0157] 本发明含义中的术语“相等”温度是指在组合步骤c)期间实施的温度以下或以上至多20°C,优选至多15°C,更优选10°C,并且最优选至多5°C的预加热温度。

[0158] 对处理剂或包含溶剂和处理剂的稀释/溶解/分散溶液/混悬液/分散液的预加热优选在混合条件下发生。技术人员将根据他的工艺设备来调整这些混合条件(诸如混合棘爪(mixing pallet)的构型和混合速度)。

[0159] 对步骤c)的表征:使经表面反应的碳酸钙与处理剂组合

[0160] 根据本发明的步骤c),使步骤a)的经表面反应的碳酸钙与步骤b)的处理剂在混合下在10至200°C的温度下在一个或多个步骤中组合,以使基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙,添加的处理剂的总重量是0.01至40mg/m²。

[0161] 要求将处理剂添加至步骤a)的经表面反应的碳酸钙中以使基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙,添加的处理剂的总重量是0.01至40mg/m²。

[0162] 举例来说,将处理剂添加至步骤a)的经表面反应的碳酸钙中以使基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙,在步骤c)中添加的处理剂的总重量是0.1至40mg/m²,并且优选是0.5至20mg/m²。最优选地,将处理剂添加至步骤a)的经表面反应的碳酸钙中以使基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙,在步骤c)中添加的处理剂的总重量是0.7至15mg/m²。

[0163] 另外或替代地,基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙的总干重,以0.01至80.0wt.-%的量在步骤c)中添加步骤b)的处理剂。优选地,基于步骤a)的经表面反应的碳酸钙的总干重,以0.1至70.0wt.-%,更优选是0.5至60.0wt.-%,并且最优选是1.0至40.0wt.-%的量在步骤c)中添加步骤b)的处理剂。

[0164] 使步骤a)的经表面反应的碳酸钙与步骤b)的处理剂在一个或多个步骤中组合的步骤优选在混合条件下发生。技术人员将根据他的工艺设备来调整这些混合条件(诸如混

合棘爪的构型和混合速度)。

[0165] 举例来说,可借助于犁铧混合器(ploughshare mixer)进行混合。犁铧混合器根据机械产生的流动层的原理起作用。犁铧刀片靠近水平圆柱形鼓轮的内壁旋转并且将混合物的组分从产物层输送出来并且输送进入开放混合空间。机械产生的流动层确保甚至大批料在极短时间内剧烈混合。使用切碎器和/或分散器以干式操作来分散结块。可用于本发明方法中的设备可例如从**Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Germany**或从**VISCO JET Rührsysteme GmbH, Germany**获得。

[0166] 在本发明的一个实施方案中,方法以连续模式进行。在这种情况下,有可能以恒定流量将处理剂添加至步骤a)的经表面反应的碳酸钙中以在步骤c)期间提供恒定浓度的处理剂。

[0167] 或者,在一个步骤中将处理剂添加至步骤a)的经表面反应的碳酸钙中,其中所述处理剂优选以一个部分添加。

[0168] 在另一实施方案中,以分批模式进行本发明方法,即在超过一个步骤中将处理剂添加至步骤a)的经表面反应的碳酸钙中,其中所述处理剂优选以大约相等的各部分添加。或者,也有可能以不相等的各部分将处理剂添加至步骤a)的水性经表面反应的碳酸钙中,即以较大部分和较小部分。

[0169] 根据本发明的一个实施方案,在分批或连续工艺中持续0.1至1000秒的时期进行步骤c)。举例来说,步骤c)是连续工艺,并且包括一个或若干个接触步骤,并且总接触时间是0.1至20秒,优选是0.5至15秒,并且最优选是1至10秒。

[0170] 为获得步骤a)的经表面反应的碳酸钙与步骤b)的处理剂的充分组合,要求组合步骤c)在10至200°C的温度下进行。举例来说,在20至150°C,更优选是20至120°C,甚至更优选是20至100°C,并且最优选是20至80°C的温度下进行组合步骤c)。应了解进行组合步骤c)所处的温度优选适合于所用的特定处理剂。就此而言,应注意步骤b)的处理剂应呈液体形式,即纯液体或稀释/溶解/分散溶液/混悬液/分散液,或呈熔融形式。

[0171] 如果步骤b)的处理剂在25°C和环境压力下呈纯液体或稀释/溶解溶液形式,那么组合步骤c)因此优选在10至40°C,优选是20至40°C,更优选是25至35°C,并且最优选是约30°C($\pm 2^\circ\text{C}$)的温度下进行。

[0172] 或者,在进行步骤c)之前,如果步骤b)的处理剂呈熔融形式或分散混悬液/分散液形式,那么组合步骤c)优选在40至200°C,优选是50至150°C,更优选是60至120°C,并且最优选是80至120°C的温度下进行。

[0173] 根据一个实施方案,在进行步骤c)之前,将步骤a)提供的经表面反应的碳酸钙和/或步骤b)的处理剂预加热。举例来说,在进行步骤c)之前,将步骤a)提供的经表面反应的碳酸钙或步骤b)的处理剂预加热。优选地,在进行步骤c)之前,将步骤a)提供的经表面反应的碳酸钙预加热。

[0174] 举例来说,在进行步骤c)之前,将步骤a)中提供的经表面反应的碳酸钙预加热。也就是说,在进行步骤c)之前,在30至150°C,优选是40至140°C,更优选是50至130°C,并且最优选是80至120°C的温度下将步骤a)的经表面反应的碳酸钙预加热。举例来说,将步骤a)的经表面反应的碳酸钙预加热至 $120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度。

[0175] 用于对步骤a)的经表面反应的碳酸钙进行预加热的处理时间持续30分钟或更短

时间的时期,优选持续20分钟或更短时间的时期,并且最优选持续15分钟或更短时间,例如是5分钟至15分钟的时期来执行。

[0176] 根据本发明的一个实施方案,在进行步骤c)之前,将步骤a)的经表面反应的碳酸钙预加热至30至150°C,优选是40至140°C,更优选是50至130°C,并且最优选是80至120°C的温度,持续30分钟或更短时间的时期,优选持续20分钟或更短时间的时期,并且更优选持续15分钟或更短时间,例如是5分钟至15分钟的时期。

[0177] 在本发明的一个实施方案中,对步骤a)的经表面反应的碳酸钙的预加热在约等于在组合步骤c)期间实施的温度的温度下进行。

[0178] 本发明含义中的术语“相等”温度是指在组合步骤c)期间实施的温度以下或以上至多20°C,优选至多15°C,更优选10°C,并且最优选至多5°C的预加热温度。

[0179] 对步骤a)的经表面反应的碳酸钙的预加热优选在混合条件下发生。技术人员将根据他的工艺设备来调整这些混合条件(诸如混合棘爪的构型和混合速度)。

[0180] 在一个实施方案中,持续至少1分钟,优选持续至少5分钟,例如持续至少10分钟、15分钟、20分钟、30分钟或45分钟进行组合步骤c)。另外或替代地,持续至多60分钟,优选持续至多45分钟,例如持续至多30分钟进行组合步骤c)。

[0181] 举例来说,持续在1分钟至60分钟的范围内的时期,优选持续在10分钟至45分钟,并且最优选在10分钟至30分钟的范围内的时期进行组合步骤c)。举例来说,持续20分钟±5分钟进行组合步骤c)。

[0182] 应了解组合步骤c)优选在20至200°C的范围内的温度下,以及持续在1分钟至60分钟的范围内的时期来进行。

[0183] 根据一个方面,本发明因此涉及一种用于处理经表面反应的碳酸钙的方法,所述方法包括以下步骤:

[0184] a) 提供经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应;

[0185] b) 提供选自由以下组成的组的处理剂:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物,和

[0186] c) 使步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙与步骤b)的所述处理剂在混合下在10至200°C的温度下在一个或多个步骤中组合,以使基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,添加的所述处理剂的总重量是0.01至40mg/m²。

[0187] 根据一优选实施方案,本发明涉及一种用于处理经表面反应的碳酸钙的方法,所述方法由以下步骤组成:

[0188] a) 提供经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应;

[0189] b) 提供选自由以下组成的组的处理剂:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物,和

[0190] c) 使步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙与步骤b)的所述处理剂在混合下在10至200°C的温度下在一个或多个步骤中组合,以使基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,添加的所述处理剂的总重量是0.01至40mg/m²。

[0191] 本发明者惊人地发现通过先前方法,有可能制备提供高效氧(O₂)清除,并且尤其是相较于已知氧清除剂物质得以改进的氧(O₂)清除的经处理的经表面反应的碳酸钙。此外,通过根据本发明的方法,提供一种经处理的经表面反应的碳酸钙,其提供长久持续的氧(O₂)清除作用和/或能够从周围环境移除高量氧气。此外,通过根据本发明的方法,提供一种经处理的经表面反应的碳酸钙,其是无毒的,可易于处理,并且可用于多种应用中。

[0192] 其他工艺步骤

[0193] 根据本发明的一个实施方案,方法包括用至少一种是疏水剂的补充剂处理在步骤c)中获得的经表面反应的碳酸钙的进一步步骤d)。

[0194] 用于步骤d)中的至少一种疏水剂可为技术人员所知的能够在步骤c)中获得的经表面反应的碳酸钙粒子的至少一部分可及表面区域上形成疏水性处理层的任何试剂。

[0195] 本发明含义中的术语“至少一种”疏水剂意指疏水剂包括一种或多种疏水剂,优选由一种或多种疏水剂组成。

[0196] 在本发明的一个实施方案中,至少一种疏水剂包括一种疏水剂,优选由一种疏水剂组成。或者,至少一种疏水剂包括两种或更多种疏水剂,优选由两种或更多种疏水剂组成。举例来说,至少一种疏水剂包括两种或三种疏水剂,优选由两种或三种疏水剂组成。

[0197] 优选地,至少一种疏水剂包括一种疏水剂,更优选由一种疏水剂组成。

[0198] 至少一种疏水剂优选自由以下组成的组:具有C₄至C₂₄的碳原子总量的脂族羧酸;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少C₂至C₃₀的碳原子总量的单取代的丁二酸酐;一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷;惰性硅酮油,优选是聚二甲基硅氧烷;脂族脂肪醛及其混合物。

[0199] 适于处理在步骤c)中获得的经表面反应的碳酸钙的脂族羧酸是例如具有在4个与24个之间的碳原子的脂族直链或支链羧酸。

[0200] 本发明含义中的脂族直链或支链羧酸可选自一种或多种直链、支链、饱和、不饱和和/或脂环族羧酸。优选地,脂族直链或支链羧酸是单羧酸,即特征在于存在单一羧基的脂族直链或支链羧酸。所述羧基被放置在碳骨架的末端。

[0201] 在本发明的一个实施方案中,脂族直链或支链羧酸选自饱和未分支羧酸,也就是说,脂族直链或支链羧酸优选自由以下组成的羧酸组:丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、二十一烷酸、山嵛酸、二十三烷酸、二十四烷酸及其混合物。

[0202] 在本发明的另一实施方案中,脂族直链或支链羧酸选自自由以下组成的组:辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸及其混合物。优选地,脂族直链或支链羧酸选自自由以下组成的组:肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸及其混合物。

[0203] 举例来说,脂族直链或支链羧酸是硬脂酸。

[0204] 另外或替代地,至少一种疏水剂是由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少C₂至C₃₀的碳原子总量的单取代的丁二酸酐和/

或一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺合物。

[0205] 用单取代的丁二酸酐和/或用磷酸酯掺合物处理在步骤c)中获得的经表面反应的碳酸钙的步骤d)以及适于涂布的化合物描述于EP 2 722 368 A1和EP 2 770 017 A1中,所述专利因此以引用的方式随本文一起并入。

[0206] 另外或替代地,至少一种疏水剂是惰性硅酮油,诸如聚二烷基硅氧烷,如例如于US 2004/0097616 A1中所述。

[0207] 最优选惰性硅酮油选自由以下组成的组:聚二甲基硅氧烷(优选是二甲基硅油)、聚二乙基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷和/或其混合物。

[0208] 惰性硅酮油优选以使得在步骤c)中获得的经表面反应的碳酸钙的至少一部分表面上的所述惰性硅酮油的总量小于1 000ppm,更优选小于800ppm,并且最优选小于600ppm的量存在。举例来说,在步骤c)中获得的经表面反应的碳酸钙的至少一部分表面上的惰性硅酮油的总量是100至1 000ppm,更优选是200至800ppm,并且最优选是300至600ppm,例如是400至600ppm。

[0209] 另外或替代地,至少一种疏水剂是聚氢硅氧烷,优选是聚(甲基氢硅氧烷)。

[0210] 另外或替代地,至少一种疏水剂是脂族脂肪醛。

[0211] 用脂族脂肪醛处理在步骤c)中获得的经表面反应的碳酸钙以进行涂布的步骤d)描述于EP 2 390 285 A1中,所述专利因此以引用的方式随本文一起并入。

[0212] 如果方法包括步骤d),那么应了解步骤d)在组合步骤c)之后进行。

[0213] 根据一个实施方案,本发明因此涉及一种用于处理经表面反应的碳酸钙的方法,所述方法包括以下步骤,优选由以下步骤组成:

[0214] a) 提供经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应;

[0215] b) 提供选自由以下组成的组的处理剂:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物,

[0216] c) 使步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙与步骤b)的所述处理剂在混合下在10至200°C的温度下在一个或多个步骤中组合,以使基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,添加的所述处理剂的总重量是0.01至40mg/m²,和

[0217] d) 用至少一种补充剂处理在步骤c)中获得的所述经表面反应的碳酸钙,所述补充剂是疏水剂,优选地,所述疏水剂选自由以下组成的组:具有C₄至C₂₄的碳原子总量的脂族羧酸;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少C₂至C₃₀的碳原子总量的单取代的丁二酸酐;一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷;惰性硅酮油,优选是聚二甲基硅氧烷;脂族脂肪醛及其混合物。

[0218] 根据本发明的一个实施方案,方法包括将在步骤c)或d)中获得的经表面反应的碳酸钙囊封的进一步步骤e)。

[0219] 因此,应了解将经表面反应的碳酸钙囊封的步骤e)在步骤c)之后,或在步骤d)(如果存在)之后进行。也就是说,如果方法包括步骤d),那么囊封步骤e)在步骤d)之后进行。

[0220] 举例来说,方法包括用蜡,优选用石蜡囊封在步骤c)或d)中获得的经表面反应的碳酸钙的进一步步骤e)。

[0221] 本发明含义中的术语“囊封”是指用适合的化合物基本上完全囊封经表面反应的碳酸钙。

[0222] 将步骤c)或d)的经表面反应的碳酸钙囊封的步骤可通过为技术人员所知的适于囊封的任何工艺来进行。技术人员将根据他的工艺设备来调整囊封条件。

[0223] 举例来说,对步骤c)或d)的经表面反应的碳酸钙的囊封可借助于犁铧混合器来发生。

[0224] 根据一个实施方案,本发明因此涉及一种用于处理经表面反应的碳酸钙的方法,所述方法包括以下步骤,优选由以下步骤组成:

[0225] a) 提供经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应;

[0226] b) 提供选自由以下组成的组的处理剂:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物,

[0227] c) 使步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙与步骤b)的所述处理剂在混合下在10至200°C的温度下在一个或多个步骤中组合,以使基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,添加的所述处理剂的总重量是0.01至40mg/m²,

[0228] d) 任选用至少一种补充剂处理在步骤c)中获得的所述经表面反应的碳酸钙,所述补充剂是疏水剂,优选地,所述疏水剂选自由以下组成的组:具有C₄至C₂₄的碳原子总量的脂族羧酸;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少C₂至C₃₀的碳原子总量的单取代的丁二酸酐;一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷;惰性硅酮油,优选是聚二甲基硅氧烷;脂族脂肪醛及其混合物,和

[0229] e) 优选用蜡,更优选用石蜡囊封在步骤c)中,或在步骤d)(如果存在)中获得的所述经表面反应的碳酸钙。

[0230] 在一个实施方案中,使在步骤c)或步骤d)或步骤e)中获得的经表面反应的碳酸钙干燥。优选进行这个任选步骤以使经表面反应的碳酸钙的水分含量降低。因此,经干燥的经表面反应的碳酸钙具有低于经表面反应的碳酸钙在干燥步骤之前的水分含量的水分含量。

[0231] 根据本发明的一个实施方案,因此,方法包括使在步骤c)或步骤d)或步骤e)中获得的经表面反应的碳酸钙,优选是在步骤c)中获得的经表面反应的碳酸钙干燥的进一步步骤f)。

[0232] 举例来说,在40至200°C,优选在50至150°C,更优选在60至120°C,并且最优选在80至120°C的范围内的温度下,在环境压力或减压下进行任选干燥步骤f)直至基于经表面反应的碳酸钙的总重量,获得的经表面处理碳酸钙的水分含量在0.001至20wt.-%的范围内。

[0233] 应了解任选干燥步骤f)可在环境压力下或在减压下进行。优选地,在环境压力下进行干燥。

[0234] 因此,任选干燥步骤f)优选在40至200°C的范围内的温度下在环境压力下进行。举

例来说,任选干燥步骤f)在50至150℃,优选是60至120℃,并且更优选是80至120℃的范围内的温度下在环境压力下进行。

[0235] 在一个实施方案中,进行任选干燥步骤f)直至基于经表面反应的碳酸钙的总重量,获得的经表面反应的碳酸钙的水分含量在0.005至15wt.-%的范围内,优选在0.01至10wt.-%,并且更优选在0.05至5wt.-%的范围内。

[0236] 根据一个实施方案,本发明因此涉及一种用于处理经表面反应的碳酸钙的方法,所述方法包括以下步骤,优选由以下步骤组成:

[0237] a) 提供经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应;

[0238] b) 提供选自自由以下组成的组的处理剂:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物,

[0239] c) 使步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙与步骤b)的所述处理剂在混合下在10至200℃的温度下在一个或多个步骤中组合,以使基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,添加的所述处理剂的总重量是0.01至40mg/m²,

[0240] d) 任选用至少一种补充剂处理在步骤c)中获得的所述经表面反应的碳酸钙,所述补充剂是疏水剂,优选地,所述疏水剂选自自由以下组成的组:具有C₄至C₂₄的碳原子总量的脂族羧酸;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少C₂至C₃₀的碳原子总量的单取代的丁二酸酐;一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷;惰性硅酮油,优选是聚二甲基硅氧烷;脂族脂肪醛及其混合物,

[0241] e) 任选地,优选用蜡,更优选用石蜡囊封在步骤c)中,或在步骤d)(如果存在)中获得的所述经表面反应的碳酸钙,和

[0242] f) 使在步骤c)或步骤d)或步骤e)中获得的所述经表面反应的碳酸钙干燥。

[0243] 经处理的经表面反应的碳酸钙

[0244] 根据本发明的一个方面,提供一种经处理的经表面反应的碳酸钙。

[0245] 经处理的经表面反应的碳酸钙包含

[0246] a) 经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应,以及

[0247] b) 处理剂作为处理层位于所述经表面反应的碳酸钙的至少一部分表面上,和/或所述处理剂作为所述经表面反应的碳酸钙的孔填充剂装载至至少一部分孔中,其中

[0248] i) 所述处理层或所述孔填充剂由选自自由以下组成的组的处理剂组成:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物和/或其反应产物,并且

[0249] ii) 基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,所述处理剂在所述经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是0.01至40mg/m²。

[0250] 在一个实施方案中,经处理的经表面反应的碳酸钙由以下组成

[0251] a) 经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应,以及

[0252] b) 处理剂作为处理层位于所述经表面反应的碳酸钙的至少一部分表面上,和/或所述处理剂作为所述经表面反应的碳酸钙的孔填充剂装载至至少一部分孔中,其中

[0253] i) 所述处理层或所述孔填充剂由选自以下组成的组的处理剂组成:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物和/或其反应产物,并且

[0254] ii) 基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,所述处理剂在所述经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是 0.01 至 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0255] 应了解经处理的经表面反应的碳酸钙优选通过根据本发明的工艺来获得。

[0256] 因此,本发明的经处理的经表面反应的碳酸钙可通过包括以下步骤,优选由以下步骤组成的工艺获得:

[0257] a) 提供经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应;

[0258] b) 提供选自以下组成的组的处理剂:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物,和

[0259] c) 使步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙与步骤b)的所述处理剂在混合下在 10 至 200°C 的温度下在一个或多个步骤中组合,以使基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,添加的所述处理剂的总重量是 0.01 至 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0260] 在一个实施方案中,本发明的经处理的经表面反应的碳酸钙可通过包括以下步骤,优选由以下步骤组成的工艺获得

[0261] a) 提供经表面反应的碳酸钙,其中所述经表面反应的碳酸钙是天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙与二氧化碳和一种或多种 H_3O^+ 离子供体的反应产物,其中所述二氧化碳通过 H_3O^+ 离子供体处理来原位形成和/或由外部来源供应;

[0262] b) 提供选自以下组成的组的处理剂:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物,

[0263] c) 使步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙与步骤b)的所述处理剂在混合下在 10 至 200°C 的温度下在一个或多个步骤中组合,以使基于步骤a)的所述经表面反应的碳酸钙,添加的所述处理剂的总重量是 0.01 至 $40\text{mg}/\text{m}^2$,

[0264] d) 任选用至少一种补充剂处理在步骤c)中获得的所述经表面反应的碳酸钙,所述补充剂是疏水剂,优选地,所述疏水剂选自以下组成的组:具有 C_4 至 C_{24} 的碳原子总量的脂族羧酸;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少 C_2 至 C_{30} 的碳原子总量的单取代的丁二酸酐;一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷;惰性硅酮油,优选是聚二甲基硅氧烷;脂族脂肪醛及其混合物,

[0265] e) 任选地,优选用蜡,更优选用石蜡囊封在步骤c)中,或在步骤d) (如果存在)中获得的所述经表面反应的碳酸钙,和

[0266] f) 任选地在步骤c)或步骤d)或步骤e)中获得的所述经表面反应的碳酸钙干燥。

[0267] 关于对经表面反应的碳酸钙、处理剂、是疏水剂的任选补充剂、任选囊封化合物及其优选实施方案的定义,参照以上在讨论本发明方法的技术细节时提供的陈述。

[0268] 本发明含义中的术语“反应产物”是指通过使经表面反应的碳酸钙与处理剂即选自自由以下组成的组的处理剂接触来获得的产物:抗坏血酸和/或其盐、没食子酸和/或其盐、不饱和脂肪酸和/或其盐、元素铁、铁(II)盐、包含铁(II)的氧化物、包含铁(II,III)的氧化物及其混合物。所述反应产物在至少一部分施加处理剂与位于经表面反应的碳酸钙粒子的表面处或孔中的反应性分子之间形成。

[0269] 优选地,处理剂在经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是0.01至40mg/m²。更优选地,处理剂在经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是0.1至20mg/m²,并且最优选是0.2至15mg/m²。

[0270] 此外,本发明的经处理的经表面反应的碳酸钙优选具有特定的水分吸收易感度。优选的是经处理的经表面反应的碳酸钙的水分吸收易感度使得它的总表面水分水平是每g干燥的经处理的经表面反应的碳酸钙≤100mg,更优选≤60mg,并且最优选在≤40mg以下。举例来说,经处理的经表面反应的碳酸钙具有在0.05至100mg/g,优选在0.1至60mg/g,并且更优选在0.2至40mg/g的范围内的水分吸收易感度。

[0271] 如果经处理的经表面反应的碳酸钙进一步用至少一种是疏水剂的补充剂处理,那么经处理的经表面反应的碳酸钙进一步包含所述至少一种是疏水剂的补充剂。

[0272] 在一个实施方案中,经处理的经表面反应的碳酸钙因此进一步包含至少一种补充剂,其是至少部分地覆盖经处理的经表面反应的碳酸钙或装载至经处理的经表面反应的碳酸钙的至少一部分孔中的疏水剂。

[0273] 举例来说,至少一种疏水剂选自自由以下组成的组:具有C₄至C₂₄的碳原子总量的脂族羧酸和/或其盐反应产物;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少C₂至C₃₀的碳原子总量的单取代的丁二酸酐和/或其盐反应产物;一种或多种磷酸单酯和/或其反应产物以及一种或多种磷酸二酯和/或其盐反应产物的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷及其盐反应产物;惰性硅酮油,优选是聚二甲基硅氧烷;脂族脂肪醛和/或其盐反应产物及其混合物。

[0274] 关于对至少一种是疏水剂的补充剂及其优选实施方案的定义,参照以上在讨论本发明方法的技术细节时提供的陈述。

[0275] 本发明含义中的关于至少一种是疏水剂的补充剂的术语“反应产物”是指通过使经处理的经表面反应的碳酸钙与至少一种疏水剂即选自自由以下组成的组的疏水剂接触来获得的产物:具有C₄至C₂₄的碳原子总量的脂族羧酸;由被选自直链、支链、脂族和环状基团的基团单取代的丁二酸酐组成,在取代基中具有至少C₂至C₃₀的碳原子总量的单取代的丁二酸酐;一种或多种磷酸单酯和一种或多种磷酸二酯的磷酸酯掺合物;聚氢硅氧烷;惰性硅酮油,优选是聚二甲基硅氧烷;脂族脂肪醛及其混合物。所述反应产物在至少一部分施加疏水剂与位于经处理的经表面反应的碳酸钙粒子的表面处或孔中的反应性分子之间形成。

[0276] 优选的是至少一种是疏水剂的补充剂在经处理的经表面反应的碳酸钙的总表面

区域上或孔中的总重量低于作为处理层位于经表面反应的碳酸钙的至少一部分表面上和/或作为经表面反应的碳酸钙的孔填充剂装载至至少一部分孔中的处理剂的总重量。

[0277] 举例来说,至少一种是疏水剂的补充剂在经处理的经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是0.001至10mg/m²。

[0278] 更优选地,至少一种是疏水剂的补充剂在经处理的经表面反应的碳酸钙的总表面区域上或孔中的总重量是0.005至8mg/m²,并且最优选是0.01至5mg/m²。

[0279] 本发明者惊人地发现本发明的经处理的经表面反应的碳酸钙具有卓越氧清除特征。

[0280] 经处理的经表面反应的碳酸钙的用途

[0281] 根据本发明的另一方面,提供经处理的经表面反应的碳酸钙作为氧清除剂的用途。

[0282] 关于对经处理的经表面反应的碳酸钙及其优选实施方案的定义,参照以上在讨论本发明的经处理的经表面反应的碳酸钙和方法的技术细节时提供的陈述。

[0283] 本发明者惊人地发现经处理的经表面反应的碳酸钙提供高效氧(O₂)清除,并且尤其是相较于已知氧清除剂物质得以改进的氧(O₂)清除。此外,根据本发明的经处理的经表面反应的碳酸钙提供长久持续的氧(O₂)清除作用和/或能够从周围环境移除高量氧气。

[0284] 根据本发明的一个实施方案,每克处理剂反应的氧气的总体积在每天每克表面处理剂0.01至100mL的范围内,并且优选在每天每克表面处理剂0.1至50mL的范围内,并且更优选在每天每克处理剂0.4至25mL的范围内,其中与氧气的反应用500g经干燥的经处理的经表面反应的碳酸钙在具有7L体积,填充有空气的密闭干燥器中在常压下进行。

[0285] 鉴于经处理的经表面反应的碳酸钙的氧清除性质,经处理的经表面反应的碳酸钙可用于多种应用中。

[0286] 举例来说,经处理的经表面反应的碳酸钙可用于聚合物组合物、涂料,优选是纸或聚合物涂料,更优选是纸涂料,食品应用、过滤和/或化妆品应用中,优选用于食品应用中,并且更优选用于食品包装应用中。

[0287] 本发明的范围和关注将基于以下实施例而得以更好了解,所述实施例意图说明本发明的某些实施方案,并且是非限制性的。

实施例

[0288] 1测量方法

[0289] 在以下中,描述在实施例中实施的测量方法。

[0290] 碳酸钙的水分含量

[0291] 在烘箱中在150℃下加热10g粉末样品直至质量持续20分钟保持恒定。以重量分析方式测定质量损失,并且表示为基于初始样品质量的wt.-%损失。这个质量损失已归因于样品湿度。

[0292] 水分吸收易感度

[0293] 在+23℃(±2℃)的温度下持续2.5小时暴露于分别具有10%和85%相对湿度的氛围之后,以mg水分/g测定如本文提及的物质的水分吸收易感度。出于这个目的,首先使样品保持在具有10%相对湿度的氛围下2.5小时,接着使氛围变为85%相对湿度,在所述相对湿

度下,使样品再保持2.5小时。在10%相对湿度与85%相对湿度之间的重量增加接着用于以mg水分/g样品计算水分吸收。

[0294] 以mg/g计的水分吸收易感度除以以m²/g计的比表面积(基于比表面积BET计算)对应于以mg/m²样品表示的“标准化水分吸收易感度”。

[0295] 固体含量

[0296] 使用水分分析器MJ33(Mettler-Toledo,Switzerland),用以下设置测定混悬液固体含量(也称为“干重”):干燥温度150℃,如果历经30秒的时期质量不变化超过1mg,那么自动切断,标准干燥5至20g混悬液。

[0297] 氧清除测试

[0298] 通过将确定量的粉末放置在配备有氧气测量装置(GOX 100,GHM Messtechnik GmbH,Germany)的密闭干燥器中进行氧清除测试。定期记录氧气在空气中的相对量,并且估计由1克样品(或活性物质)清除的氧气的总量,假定气体遵守理想气体定律,以及忽略由粉末占据的体积。结果表示为mL O₂/g粉末,或mL O₂/g活性物质。

[0299] 以下等式用于计算:

$$[0300] \quad n(\text{气体}) = \frac{PV}{R \cdot T}$$

$$[0301] \quad n(\text{O}_2) = n(\text{气体}) \times 20.9/100$$

$$[0302] \quad m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \times M(\text{O}_2)$$

$$[0303] \quad V(\text{O}_2\text{干燥器}) = V(\text{干燥器}) \times 20.9/100$$

$$[0304] \quad \text{假定 } R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[0305] \quad T = 295 \text{ K}$$

$$[0306] \quad P = 101 \quad 300 \text{ Pa}$$

$$[0307] \quad M(\text{O}_2) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[0308] \quad \text{空气中的O}_2\% = 20.9\%$$

[0309] 如下计算实验章节中呈现的值:

$$\text{清除的O}_2 \text{ (mL/g粉末)} = \frac{20.9 - (\text{测量的O}_2\%)}{20.9} \times \frac{V_{\text{O}_2\text{干燥器}}}{m(\text{粉末})}$$

[0310]

$$\begin{aligned} & \text{清除的O}_2 \text{ (mL/g表面处理剂)} \\ & - \text{清除的O}_2 \text{ (mL/g粉末)} \times \frac{m(\text{表面处理剂})}{m(\text{在处理之后的粉末})} \end{aligned}$$

[0311] 颗粒物质的粒度分布(具有<X的直径的粒子的体积%)、d₅₀值(体积中值粒径)和d₉₉值:

[0312] 使用米耶理论(Mie theory),采用1.57的粒子折射率和0.005的吸收指数,利用Malvern Mastersizer 2000激光衍射系统(Malvern Instruments Plc.,Great Britain)评估体积中值粒径d₅₀。或者,可用Sympatec(Germany)的HELOS粒度分析器进行测量。所述测量可被视为等于重量分布(假定在整个粒度分布中密度恒定),并且参照所述测量技术。

[0313] 颗粒物质的重量中值粒径和粒径重量分布通过沉降方法即分析在重力场中的沉

降行为来测定。用Sedigraph TM 5120进行测量。

[0314] 方法和仪器为技术人员所知,并且通常用于测定填料和颜料的粒度。测量在0.1wt%Na₄P₂O₇的水溶液中进行。使用高速混合器和超声来使样品分散。

[0315] 粒子内侵入比孔隙体积

[0316] 使用汞侵入测孔法测量来测量比孔隙体积,使用Micromeritics Autopore IV 9500汞测孔仪,最大施加电压为汞414MPa (60 000psi),等效于0.004μm的拉普拉斯喉直径。每个压力步骤所用的平衡时间为20秒。将样品材料密封在5cm³腔室粉末透度计中用于分析。使用软件Pore-Comp针对汞压缩、透度计膨胀以及样品材料压缩对数据进行校正 (Gane, P.A.C., Kettle, J.P., Matthews, G.P. 以及 Ridgway, C.J., “Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations”, Industrial and Engineering Chemistry Research, 35 (5), 1996, 第 1753-1764页)。

[0317] 可将累积侵入数据中见到的总孔隙体积分离到两个区中,其中从214μm向下到约1-4μm的侵入数据显示任何聚结物结构之间的样品粗堆积具有重大贡献。低于这些直径展现粒子本身的细粒子间堆积。如果它们还具有粒子内孔隙,那么此区呈现双模态。这三个区域的总和给出粉末的总计总体孔隙体积,但强烈取决于原始样品压实/在分布的粗糙孔末端处的粉末沉降。这三个区的总和给出粉末的总全部孔隙体积,但主要取决于原始样品压实作用/粉末在分布的粗孔隙端的沉降。

[0318] 通过取得累积侵入曲线的一阶导数,揭示了基于等效拉普拉斯直径 (Laplace diameter) 的孔隙尺寸分布,不可避免地包括孔隙遮挡。微分曲线清楚地显示粗聚结物孔隙结构区、粒子间孔隙区以及粒子内孔隙区 (如果存在)。已知粒子内孔隙直径范围,可从总孔隙体积中扣除其余粒子间和聚结物间孔隙体积以按每单位质量的孔隙体积 (比孔隙体积) 得出单独内部孔隙的所需孔隙体积。当然,相同的扣除原理适用于分离所关注的其他孔隙尺寸区中的任一种。

[0319] 物质的BET比表面积

[0320] 在整篇本文件中,使用为技术人员所熟知的BET方法 (使用氮气作为吸附气体) (ISO 9277:2010) 测定填充物质的比表面积 (以m²/g计)。接着通过将比表面积和在处理之前填充物质的质量 (以g计) 相乘来获得填充物质的总表面积 (以m²计)。

[0321] 2制备经处理的经表面反应的碳酸钙

[0322] 在对实施例和比较实施例的制备的以下描述中,除非另外指示,否则以“份”形式指示重量始终是指“重量份”。

[0323] 2.1用不饱和脂肪酸处理

[0324] 2.1.1实施例1-粉末1

[0325] 将600g经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积=37m²/g) 放置在高速混合器 (MTI混合器, MTI Mischtechnik International GmbH, Germany) 中,并且通过搅拌10分钟 (3 000rpm, 30°C) 进行调节。接着,相对于100份经表面反应的碳酸钙,添加0.6份亚油酸 (3.6g, Sigma-Aldrich (Germany), 工业级60-74%), 并且在30°C下再继续搅拌20分钟。这个处理水平对应于约0.16mg/m²。随后,使混合物冷却,并且从混合器取出。收集白色粉末 (粉末1)。

[0326] 2.1.2 实施例2-粉末2

[0327] 将800g经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积= $37\text{m}^2/\text{g}$) 放置在高速混合器 (MTI混合器, MTI Mischtechnik International GmbH, Germany) 中, 并且通过搅拌10分钟 (3 000rpm, 30°C) 进行调节。接着, 相对于100份经表面反应的碳酸钙, 添加1.0份亚油酸 (8g, Sigma-Aldrich (Germany), 工业级60-74%), 并且在 30°C 下再继续搅拌20分钟。这个处理水平对应于约 $0.27\text{mg}/\text{m}^2$ 。随后, 使混合物冷却, 并且从混合器取出。收集白色粉末 (粉末2)。

[0328] 2.1.3 实施例3-粉末3

[0329] 将700g经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积= $37\text{m}^2/\text{g}$) 放置在高速混合器 (MTI混合器, MTI Mischtechnik International GmbH, Germany) 中, 并且通过搅拌10分钟 (3 000rpm, 30°C) 进行调节。接着, 相对于100份经表面反应的碳酸钙, 添加3.0份亚油酸 (21g, Sigma-Aldrich (Germany), 工业级60-74%), 并且在 30°C 下再继续搅拌20分钟。这个处理水平对应于约 $0.81\text{mg}/\text{m}^2$ 。随后, 使混合物冷却, 并且从混合器取出。收集白色粉末 (粉末3)。

[0330] 2.1.4 实施例4-粉末4

[0331] 将600g经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积= $37\text{m}^2/\text{g}$) 放置在高速混合器 (MTI混合器, MTI Mischtechnik International GmbH, Germany) 中, 并且通过搅拌10分钟 (3 000rpm, 30°C) 进行调节。接着, 相对于100份经表面反应的碳酸钙, 添加3.0份油酸 (18g, Fluka (Belgium)), 并且在 30°C 下再继续搅拌20分钟。这个处理水平对应于约 $0.81\text{mg}/\text{m}^2$ 。随后, 使混合物冷却, 并且从混合器取出。收集白色粉末 (粉末4)。

[0332] 2.1.5 实施例5-粉末5

[0333] 将700g经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积= $37\text{m}^2/\text{g}$) 放置在高速混合器 (MTI混合器, MTI Mischtechnik International GmbH, Germany) 中, 并且通过搅拌10分钟 (1 000rpm, 30°C) 进行调节。接着, 相对于100份经表面反应的碳酸钙, 添加10份油酸 (70g, Fluka (Belgium)), 并且在 $30^\circ\text{C}/2\ 000\text{rpm}$ 下继续搅拌10分钟, 随后在 $40^\circ\text{C}/3\ 000\text{rpm}$ 下继续搅拌10分钟, 并且最后在 $80^\circ\text{C}/3\ 000\text{rpm}$ 下继续搅拌20分钟。这个处理水平对应于约 $2.70\text{mg}/\text{m}^2$ 。随后, 使混合物冷却, 并且从混合器取出。收集白色粉末 (粉末5)。

[0334] 2.1.6 实施例6-粉末6

[0335] 在室温下将500g经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积= $37\text{m}^2/\text{g}$) 放置在 **Lödige** 混合器 (M5R-MK, **Gebrüder Lödige** Maschinenbau GmbH, Germany) 中。使搅拌启动, 并且相对于100份经表面反应的碳酸钙, 用蠕动泵逐滴添加20份油酸 (100g, Fluka (Belgium)) (添加时间: 约1小时), 并且在添加之后在室温下继续搅拌1小时。这个处理水平对应于约 $5.41\text{mg}/\text{m}^2$ 。随后, 将混合物从混合器取出。收集白色粉末 (粉末6)。

[0336] 2.1.7 实施例7-浆液7

[0337] 向含500g (100份) 粉末4的2L瓶中添加400g去离子水、120g乙醇, 并且在室温下在强烈搅拌 (930rpm) (Pendraulik stirrer) 下逐滴添加1.0份聚丙烯酸盐分散剂 (11.9g 42wt.-%的100%钠中和聚丙烯酸盐水溶液, $M_w=3\ 500\text{g}/\text{mol}$, $\text{pH}=8$)。在添加结束之后, 继续搅拌10分钟。浆液在不进一步改变下加以使用 (浆液7)。

[0338] 2.2 用抗坏血酸处理

[0339] 2.2.1 实施例8-粉末8

[0340] 在室温下将300g经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积= $37\text{m}^2/\text{g}$) 放置在 **Lödige** 混合器 (M5R-MK, **GebrüderLödige** Maschinenbau GmbH, Germany) 中。使搅拌启动, 并且相对于100份经表面反应的碳酸钙, 用蠕动泵逐滴添加10份L-抗坏血酸 (试剂级, Sigma life science, China, 133g 先前制备的22.6wt.-%水溶液) (添加时间: 约20分钟), 并且在添加之后在室温下继续搅拌20分钟。这个处理水平对应于约 $2.70\text{mg}/\text{m}^2$ 。随后, 将混合物从混合器取出。收集米色/棕色粉末 (粉末8)。

[0341] 2.2.2 实施例9-粉末9

[0342] 将300g干燥经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=4.5\mu\text{m}$, BET比表面积= $139\text{m}^2/\text{g}$) 放置在 Somakon 混合器 (Somakon Verfahrenstechnik UG, Germany) 中, 并且通过在 30°C 下搅拌10分钟 (300rpm) 进行调节。接着, 相对于100份经表面反应的碳酸钙, 历经15分钟逐滴添加5份D-异抗坏血酸 (添加来源, 15g 溶解于40mL去离子水中), 并且在添加之后在 30°C 、300rpm下继续搅拌20分钟。这个处理水平对应于约 $0.36\text{mg}/\text{m}^2$ 。随后, 将混合物从混合器取出。收集黄色/米色粉末 (粉末9)。

[0343] 2.3用没食子酸进行表面处理

[0344] 2.3.1 实施例10-粉末10

[0345] 将400g干燥经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积= $37\text{m}^2/\text{g}$) 放置在 **Lödige** 混合器 (M5R-MK, **GebrüderLödige** Maschinenbau GmbH, Germany) 中, 并且加热至 100°C 。使搅拌启动, 并且相对于100份经表面反应的碳酸钙, 用蠕动泵逐滴添加10份没食子酸 (40g 溶解于160g乙醇中) (添加时间: 约1小时), 并且在添加之后在 100°C 下继续搅拌1小时。这个处理水平对应于约 $2.70\text{mg}/\text{m}^2$ 。随后, 将混合物从混合器取出, 并且进一步在烘箱 (60°C , <20毫巴) 中干燥1小时。收集灰色粉末 (粉末10)。

[0346] 2.4用铁进行表面处理

[0347] 2.4.1 实施例11-粉末11

[0348] 在室温下将420g干燥的经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积= $37\text{m}^2/\text{g}$) 放置在 **Lödige** 混合器 (M5R-MK, **GebrüderLödige** Maschinenbau GmbH, Germany) 中。使搅拌启动, 并且相对于100份经表面反应的碳酸钙, 用蠕动泵逐滴添加4.8份硫酸铁七水合物 (Sigma Aldrich, India, 90g 先前制备的22.3wt.-%水溶液) (添加时间: 约1小时), 并且在添加之后在室温下继续搅拌20分钟。这个处理水平对应于约 $1.30\text{mg}/\text{m}^2$ 。随后, 将混合物从混合器取出。收集米色/棕色粉末 (粉末11)。

[0349] 2.4.2 实施例12-粉末12

[0350] 将300g干燥的经表面反应的碳酸钙 ($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积= $37\text{m}^2/\text{g}$) 放置在 Somakon 混合器 (Somakon Verfahrenstechnik UG, Germany) 中, 并且通过加热至 120°C 持续10分钟 (500rpm) 进行调节。接着, 相对于100份经表面反应的碳酸钙, 逐滴添加5份柠檬酸 (Sigma-Aldrich, 15g 溶解于20mL去离子水中), 并且在添加之后在 120°C 、500rpm下继续搅拌20分钟并立刻冷却至 40°C 。

[0351] 在第二步骤中, 相对于100份经表面反应的碳酸钙, 分批添加3份铁纳米粉末 (9g, 60-80nm 粒度, Aldrich (China)), 并且继续搅拌20分钟 (40°C , 500rpm)。这个处理水平对应

于约 $0.81\text{mg}/\text{m}^2$ 。随后,将混合物从混合器取出。收集灰色粉末(粉末12)。

[0352] 2.5比较实施例

[0353] 2.5.1比较实施例1-粉末CE1

[0354] 粉末CE1是未处理的经表面反应的碳酸钙($d_{50}=2.4\mu\text{m}$, BET比表面积= $37\text{m}^2/\text{g}$, 粒子内侵入比孔隙体积= $0.281\text{cm}^3/\text{g}$, 湿度= $1.58\text{wt.}\%$)。

[0355] 2.5.2比较实施例2-CE2

[0356] 粉末CE2是可商购获得的亚油酸(Sigma-Aldrich (Germany), 工业级, 60-74%)

[0357] 2.5.3比较实施例3-CE3

[0358] CE3是可商购获得的油酸(Fluka (Belgium))

[0359] 2.5.4比较实施例4-粉末CE4

[0360] 粉末CE4是可商购获得的(L)-抗坏血酸结晶粉末(Sigma life science, 试剂级, China)

[0361] 2.5.1比较实施例5-粉末CE5

[0362] 粉末CE5是未处理的经表面反应的碳酸钙($d_{50}=4.5\mu\text{m}$, BET比表面积= $139\text{m}^2/\text{g}$, 粒子内侵入比孔隙体积= $0.864\text{cm}^3/\text{g}$, 湿度= $6.77\text{wt.}\%$)。

[0363] 表1概述制备的经表面反应的碳酸钙。

[0364] 表1:制备的经表面反应的碳酸钙的概述

[0365]

实施例	CaCO ₃ (份)	BET 比 表面积 CaCO ₃ (m ² /g)	添加剂 (份)					
			亚 油 酸	油 酸	(L- 抗坏 血酸)	异抗 坏血 酸	铁 (纳 米)	硫 酸 铁 五 水 合 物
1	100	37	0.6	-	-	-	-	-
2	100	37	1	-	-	-	-	-
3	100	37	3	-	-	-	-	-
4	100	37	-	3	-	-	-	-
5	100	37	-	10	-	-	-	-
6	100	37	-	20	-	-	-	-
7	100	具有粉末 4 的浆液						
8	100	37	-	-	10	-	-	-
9	100	139	-	-		5	-	-
10	100	37	10 份没食子酸					
11	100	37	-	-	-	-	-	4.8
12	100	37	-	-	-	-	3 (+5 柠檬酸)	-

[0366]

CE1	100	37	-	-	-	-	-	-
CE2	-	-	100	-	-	-	-	-
CE3	-	-	-	100	-	-	-	-
CE4	-	-	-	-	100	-	-	-
CE5	100	139	-	-	-	-	-	-

[0367] 表2显示若干经处理的经表面反应的碳酸钙关于水分吸收易感度的结果。

[0368] 表2:水吸收易感度

[0369]

实施例	水吸收 (mg/g)
-----	------------

CE1	22.5
CE5	69.7
2	14.5
3	11.5
5	6.2
6	6.2
8	32.7

[0370] 3涂布颜料制备和纸涂布

[0371] 实施例13 (E13)

[0372] 接着用根据实施例7的浆液制备含有100份CaCO₃ (w/w) 和6份(干重/干重) 基于苯乙烯-丁二烯共聚物的合成粘合剂 (Styronal D628 (BASF, Germany)) 的涂布颜料并涂布在来自Fischer Papier AG, Switzerland的superYUPO[®]箔(厚度80μm, 尺寸:18x 26cm², 62g/m², 聚丙烯) 的两侧上, 并且在带式干燥器(150℃) 上干燥。在涂布之后, 将薄片立刻储存在密闭塑料袋中以限制氧气暴露直至使用。涂布颜料的组成和涂料重量概述于下表3中。

[0373] 表3: 涂布颜料制剂和涂料重量

实施 例	涂布颜料组成				涂料重 量[g/m ²]
	浆液	CaCO ₃ [份]	Styronal D628 [份, 干 重/干重]	固体含量 [wt.-%]	
E13	E7	100	6	48.8	68.9

[0375] 4氧清除测试

[0376] 4.1对粉末进行的测试

[0377] 通过将确定量的粉末放置在配备有氧气测量装置 (GOX 100, GHM Messtechnik GmbH, Germany) 的良好密闭干燥器中进行氧清除测试。定期记录氧气在空气中的相对量, 并且估计由1克样品清除的氧气的总量, 假定气体遵守理想气体定律, 以及忽略由粉末占据的体积。将结果表示为mL O₂/g粉末。

[0378] 4.1.1实施例14

[0379] 将500g来自实施例1的粉末放置在具有约7L的体积的密闭干燥器中, 并且定期记录O₂量。这个处理水平对应于约0.16mg/m²。氧清除测试的结果概述于下表4中。

[0380] 表4: 氧清除测试

[0381]	时间[小时]	0	2.6	4	22	24	28	45	51	68	78	90
	干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20.9	20.8	20.6	20.5	20.2	20.1	19.9	19.7	19.2	19.2
	清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0	0	0.014	0.042	0.056	0.098	0.112	0.14	0.168	0.238	0.238
	清除的 O ₂ (mL/g 亚油酸)	0	0	2.35	7.05	9.40	16.4	18.8	23.49	28.2	39.9	39.9

[0382] 实施例14的结果也显示于图1和2中。

[0383] 4.1.2实施例15

[0384] 将500g来自实施例2的粉末放置在具有约7L的体积的密闭干燥器中,并且定期记录O₂量。这个处理水平对应于约0.27mg/m²。氧清除测试的结果概述于下表5中。

[0385] 表5:氧清除测试

[0386]	时间[小时]	0	1.5	3.6	6.75	22	27	31.5	46.5	50	55	119
	干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20.8	20.7	20.6	20.1	19.8	19.1	18.9	18.7	18.4	17.5
	清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0	0.014	0.028	0.042	0.112	0.154	0.252	0.28	0.308	0.35	0.476
	清除的 O ₂ (mL/g 亚油酸)	0	1.41	2.83	4.24	11.3	15.6	25.5	28.28	31.1	35.4	48.1

[0387] 实施例15的结果也显示于图1和2中。

[0388] 4.1.3实施例16

[0389] 将500g来自实施例3的粉末放置在具有约7L的体积的密闭干燥器中,并且定期记录O₂量。这个处理水平对应于约0.81mg/m²。氧清除测试的结果概述于下表6中。

[0390] 表6:氧清除测试

[0391]	时间[小时]	0	1	15	18	21.5	24	38	44	47	109	113	161
	干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20.6	18.7	18.1	17.3	16.4	12.9	11.8	10.9	5	4.8	4.6

[0392]	清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0	0.0 42	0.3 08	0.3 92	0.5 04	0.6 3	1.1 2	1.2 74	1.4	2.2 3	2.2 5	2.2 8
	清除的 O ₂ (mL/g 亚油酸)	0	1.4 4	10. 6	13. 5	17. 3	21. 6	38. 5	43. 8	48. 1	76. 4	77. 4	78. 4

[0393] 实施例16的结果也显示于图1和2中。

[0394] 4.1.4实施例17

[0395] 将500g来自实施例4的粉末放置在具有约7L的体积的密闭干燥器中,并且定期记录O₂量。这个处理水平对应于约0.81mg/m²。氧清除测试的结果概述于下表7中。

[0396] 表7:氧清除测试

[0397]	时间[小时]	0	1.5	3.5	6	20	27	29	46	54	69	73
	干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20.6	20. 4	20.1	19.7	19.2	18. 9	18.2	17.7	17.2	17
	清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0	0.04 2	0.0 7	0.11 2	0.16 8	0.23 8	0.2 8	0.37 8	0.44 8	0.518	0.5 46
	清除的 O ₂ (mL/g 油酸)	0	1.44	2.4 0	3.85	5.77	8.17	9.6 2	13.0	15.4	17.8	18. 8
	时间[小时]	77	100	166	172	190	194	210	216	237	261	32 5
	干燥器中的 O ₂ [%]	16.7	15.4	11. 6	11	9.9	9.5	8.4	7.6	6.1	4.1	2.1
	清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0.58 8	0.77	1.3 0	1.39	1.54	1.60	1.7 5	1.86	2.07	2.35	2.6 3
	清除的 O ₂ (mL/g 油酸)	20.2	26.4	44. 7	47.6	52.9	54.8	60. 1	63.9	71.2	80.8	90. 4

[0398] 实施例17的结果也显示于图3和4中。

[0399] 4.1.5实施例18

[0400] 将110g来自实施例5的粉末放置在具有约7L的体积的密闭干燥器中,并且定期记录O₂量。这个处理水平对应于约2.70mg/m²。氧清除测试的结果概述于下表8中。

[0401] 表8:氧清除测试

时间 [小时]	0	17	21	40	48	64	72	88	96	160	184	192
干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20.7	20.5	19.7	19.2	18.7	18.3	17.8	17.5	15.9	15.5	15.2
清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0	0.127	0.255	0.764	1.08	1.4	1.66	1.97	2.16	3.18	3.44	3.63
清除的 O ₂ (mL/g 油酸)	0	1.4	2.8	8.4	11.9	15.4	18.2	21.7	23.8	35	37.8	39.9
时间 [小时]	208	240	264	328	352	376	392	424	488	496	520	544
干燥器中的 O ₂ [%]	15	14.4	14.1	13.4	13	12.6	12.2	11.7	11.3	11	10.8	10.5
清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	3.76	4.14	4.33	4.77	5.03	5.28	5.54	5.86	6.11	6.3	6.43	6.62
清除的 O ₂ (mL/g 油酸)	41.3	45.5	47.6	52.5	55.3	58.1	60.9	64.4	67.2	69.3	70.7	72.8
时间 [小时]	688	1000	1048	1144	1240	1288	1360	1384	1408	1456	1528	1576
干燥器中的 O ₂ [%]	9.6	7.9	7.5	7.3	6.7	6.4	6.3	6.1	5.9	5.9	5.9	5.9
清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	7.19	8.27	8.53	8.66	9.04	9.23	9.29	9.42	9.55	9.55	9.55	9.55
清除的 O ₂ (mL/g 油酸)	79.1	91	93.8	95.2	99.4	102	102	104	105	105	105	105

[0403] 实施例18的结果也显示于图3和4中。

[0404] 4.1.6 实施例19

[0405] 将35g来自实施例6的粉末放置在具有约7L的体积的密闭干燥器中,并且定期记录 O₂ 量。这个处理水平对应于约 5.41mg/m²。氧清除测试的结果概述于下表9中。

[0406] 表9:氧清除测试

[0407]

时间 [小时]	0	3	24	32	48	56	72	176	234	242	258	266
干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20.6	20.4	20.2	20	19.8	19.6	18.8	18.7	18.4	18.3	18.2
清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0	0.6	1	1.4	1.8	2.2	2.6	4.2	4.4	5	5.2	5.4
清除的 O ₂ (mL/g 油酸)	0	3.60	6.00	8.40	10.8	13.2	15.6	25.2	26.4	30.0	31.2	32.4
时间 [小时]	330	354	378	426	526	550	574	670	694	742	766	840
干燥器中的 O ₂ [%]	17.6	17.4	17.1	17	16.8	16.7	16.6	16	15.9	15.6	15.4	14.9
清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	6.6	7	7.6	7.8	8.2	8.4	8.6	9.8	10	10.6	11	12
清除的 O ₂ (mL/g 油酸)	39.6	42.0	45.6	46.8	49.2	50.4	51.6	58.8	60.0	63.6	66.0	72.0
时间 [小时]	916	984	1028	1076	1148	1192	1336	1408	1480	1600	1624	1888
干燥器中的 O ₂ [%]	14.8	14.1	13.6	13.5	13.2	12.8	12.7	12.3	12.2	12	12	12.1

[0408]

清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	12.2	13.6	14.6	14.8	15.4	16.2	16.4	17.2	17.4	17.8	17.8	17.6
清除的 O ₂ (mL/g 油酸)	73.2	81.7	87.7	88.9	92.5	97.3	98.5	103	105	107	107	106

[0409] 实施例19的结果也显示于图3和4中。

[0410] 4.1.7-实施例20

[0411] 将200g来自实施例10的粉末放置在具有约2.9L的体积的密闭干燥器中,并且定期记录O₂量。这个处理水平对应于约2.70mg/m²。氧清除测试的结果概述于下表10中。

[0412] 表10:氧清除测试

时间[小时]	0	2	4	16	24	32	48	54	126	150	174
干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20.7	20.6	19.5	19.1	18.7	18.4	18	17	16.7	16.6
清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0	0.029	0.043	0.203	0.261	0.319	0.363	0.421	0.566	0.609	0.624
清除的 O ₂ (mL/g 抗坏血酸)	0	0.3	0.5	2.2	2.9	3.5	4.0	4.6	6.2	6.7	6.9
时间[小时]	198	222	630	702	798						
干燥器中的 O ₂ [%]	16.2	15.9	14	13.9	13.9						
清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0.682	0.725	1.00	1.02	1.02						
清除的 O ₂ (mL/g 抗坏血酸)	7.5	8.0	11.0	11.2	11.2						

[0414] 实施例20的结果也显示于图7和8中。

[0415] 4.1.8实施例21

[0416] 将500g来自实施例8的粉末放置在具有约2.9L的体积的密闭干燥器中,并且定期记录O₂量。这个处理水平对应于约2.70mg/m²。氧清除测试的结果概述于下表11中。

[0417] 表11:氧清除测试

时间[小时]	0	1	2	18	23	26	42	50	114	122	146
干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20.5	20.3	17	16	15.5	13.2	12.3	7.9	7.2	6.1
清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0	0.116	0.174	1.13	1.42	1.57	2.23	2.49	3.77	3.97	4.29
清除的 O ₂ (mL/g 抗坏血酸)	0	1.28	1.91	12.4	15.6	17.2	24.6	27.4	41.5	43.7	47.2
时间[小时]	170	194	314	626							
干燥器中的 O ₂ [%]	5	4.6	2.1	0.7							
清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	4.61	4.73	5.45	5.86							
清除的 O ₂ (mL/g 抗坏血酸)	50.7	52.0	60.0	64.4							

[0419] 实施例21的结果也显示于图5和6中。

[0420] 4.1.9实施例22

[0421] 将200g来自实施例9的粉末放置在具有约7L的体积的密闭干燥器中,并且定期记录O₂量。这个处理水平对应于约0.36mg/m²。氧清除测试的结果概述于下表12中。

[0422] 表12:氧清除测试

	时间[小时]	0	2	3	19	23	27	51	75	99	165	172
	干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20	19.6	16.8	16.1	15.5	13.4	12.4	11.6	10.8	10.6
	清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0	0.315	0.455	1.44	1.68	1.89	2.63	2.98	3.26	3.54	3.61
	清除的 O ₂ (mL/g 异抗坏血酸)	0	6.62	9.56	30.1	35.3	39.7	55.1	62.5	68.4	74.3	75.7
[0423]	时间[小时]	196	244	340								
	干燥器中的 O ₂ [%]	10.5	10.4	10.4								
	清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	3.64	3.68	3.68								
	清除的 O ₂ (mL/g 异抗坏血酸)	76.5	77.2	77.2								

[0424] 实施例22的结果也显示于图5和6中。

[0425] 4.1.10实施例23

[0426] 将100g来自实施例11的粉末放置在密封7L干燥器中,并且定期记录O₂量。这个处理水平对应于约1.30mg/m²。氧清除测试的结果概述于下表13中。

[0427] 表13:氧清除测试

	时间[小时]	0	1	3	24	28	72	96	168
[0428]	干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20.7	20.6	20.4	20.4	20.2	20.2	20.1
	清除的 O ₂ (mL/g 粉末)	0	0.14	0.21	0.35	0.35	0.49	0.49	0.56

	清除的 O ₂ (mL/g 硫酸铁五水合物)	0	3.06	4.59	7.64	7.64	10.7	10.7	12.2
[0429]									

[0430] 实施例23的结果也显示于图9中。

[0431] 4.1.11 实施例24

[0432] 将250g来自实施例12的粉末放置在密封7L干燥器中,并且定期记录 O_2 量。这个处理水平对应于约 $0.81\text{mg}/\text{m}^2$ 。氧清除测试的结果概述于下表14中。

[0433] 表14:氧清除测试

	时间[小时]	0	17	23	48	72	96	168
	干燥器中的 O_2 [%]	20.9	20.6	20.4	19.8	19.6	19.6	19.4
[0434]	清除的 O_2 (mL/g 粉末)	0	0.084	0.14	0.308	0.364	0.364	0.42
	清除的 O_2 (mL/g 铁纳米粉末)	0	2.88	4.81	10.58	12.5	12.5	14.42

[0435] 实施例24的结果也显示于图9中。

[0436] 4.1.10 比较实施例7

[0437] 将500g来自比较实施例1的粉末放置在密封7L干燥器中,并且定期记录 O_2 量。在2周之后,无可觉察 O_2 水平变化可被注意到。氧清除测试的结果概述于下表15中。

[0438] 表15:氧清除测试

	时间[小时]	0	1	3	48	72	144	188	260
[0439]	干燥器中的 O_2 [%]	20.9	20.9	20.9	20.8	20.8	20.9	20.9	20.9
	清除的 O_2 (mL/g 粉末)	0	0	0	0.01	0.01	0	0	0

[0440] 比较实施例7的结果也显示于图5和9中。

[0441] 4.1.11 比较实施例8

[0442] 将14.5g油酸(比较实施例3)放置在密封7L干燥器中,并且定期记录 O_2 量。氧清除测试的结果概述于下表16中。

[0443] 表16:氧清除测试

	时间[小时]	0	3	20	24	72	144	168	192	216
[0444]	干燥器中的 O_2 [%]	20.9	20.9	20.8	20.8	20.7	20.6	20.5	20.4	20.3
	清除的 O_2 (mL/g 油酸)	0	0	0.48	0.48	0.97	1.45	1.93	2.41	2.90

[0445] 比较实施例8的结果也显示于图4中。

[0446] 4.1.12比较实施例9

[0447] 将14.5g亚油酸(比较实施例2)放进50mL烧杯中并放置在密封7L干燥器中,并且定期记录 O_2 量。氧清除测试的结果概述于下表17中。

[0448] 表17:氧清除测试

[0449]	时间[小时]	0	3	20	24	72	144	168	192	216
	干燥器中的	20.	20.9	20.	20.	19.6	17.6	16.6	15.6	14.9

[0450]	O_2 [%]	9		6	4					
	清除的 O_2 (mL/g 亚油酸)	0	0	1.45	2.41	6.28	15.9	20.8	25.6	29.0

[0451] 比较实施例9的结果也显示于图2中。

[0452] 4.1.13比较实施例10

[0453] 将10g(L)-抗坏血酸结晶粉末(Sigma life science,试剂级,China,来自比较实施例4的粉末)放置在密封7L干燥器中,并且定期记录 O_2 量。氧清除测试的结果概述于下表18中。

[0454] 表18:氧清除测试

[0455]	时间[小时]	0	24	88	120	144	168
	干燥器中的 O_2 [%]	20.9	20.8	20.6	20.5	20.5	20.4
	清除的 O_2 (mL/g 抗坏血酸)	0	0.7	2.1	2.8	2.8	3.5

[0456] 比较实施例10的结果也显示于图5和6中。

[0457] 4.1.14比较实施例11

[0458] 将200g来自比较实施例5的粉末放置在密封7L干燥器中,并且定期记录 O_2 量。在2周之后,无可觉察 O_2 水平变化可被注意到。氧清除测试的结果概述于下表19中。

[0459] 表19:氧清除测试

[0460]	时间[小时]	0	3	23	51	75	99	165	196	244	340	364
	干燥器中的 O_2 [%]	20.9	20.9	20.9	20.8	20.8	20.8	20.9	20.8	20.8	20.9	20.9
	清除的 O_2	0	0	0	0.0	0.0	0.04	0	0.04	0.0	0	0
[0461]	(mL/g 粉末)				4	4				4		

[0462] 比较实施例11的结果也显示于图5中。

[0463] 4.2对经涂布纸进行的测试

[0464] 4.2.1实施例25:来自实施例13的纸(具有油酸)

[0465] 将136条(5x18cm²)来自实施例13的经涂布纸切割成较小块(将各条切割成4块)并放置在密封2.9L干燥器中,并且定期记录O₂量。用于这个测试的涂料的估计量(以重量计)是84g。氧清除测试的结果概述于下表20中。

[0466] 表20:经涂布纸的氧清除测试

	时间 [小时]	0	24	48	72	164	188	212	236	308	356	404
	干燥器中的 O ₂ [%]	20.9	20.8	20.8	20.7	20.5	20.3	20.1	19.9	19.3	19.2	19.1
[0467]	清除的 O ₂ (mL/ g 涂料)	0	0.035	0.035	0.069	0.138	0.207	0.276	0.345	0.552	0.587	0.621
	清除的 O ₂ (mL/ g 活性化合物)	0	1.18	1.18	2.37	4.73	7.10	9.47	11.8	18.9	20.1	21.3

[0468] 实施例25的结果也显示于图10中。

[0469] 所有实施例都显示高O₂清除值可用经处理的经表面反应的碳酸钙实现。因此,与O₂的反应可通过使用处理剂与经表面反应的碳酸钙组合,有可能由于可用表面积增加而增强。此外,清除速度可通过使用经处理的经表面反应的碳酸钙来增加。

附图

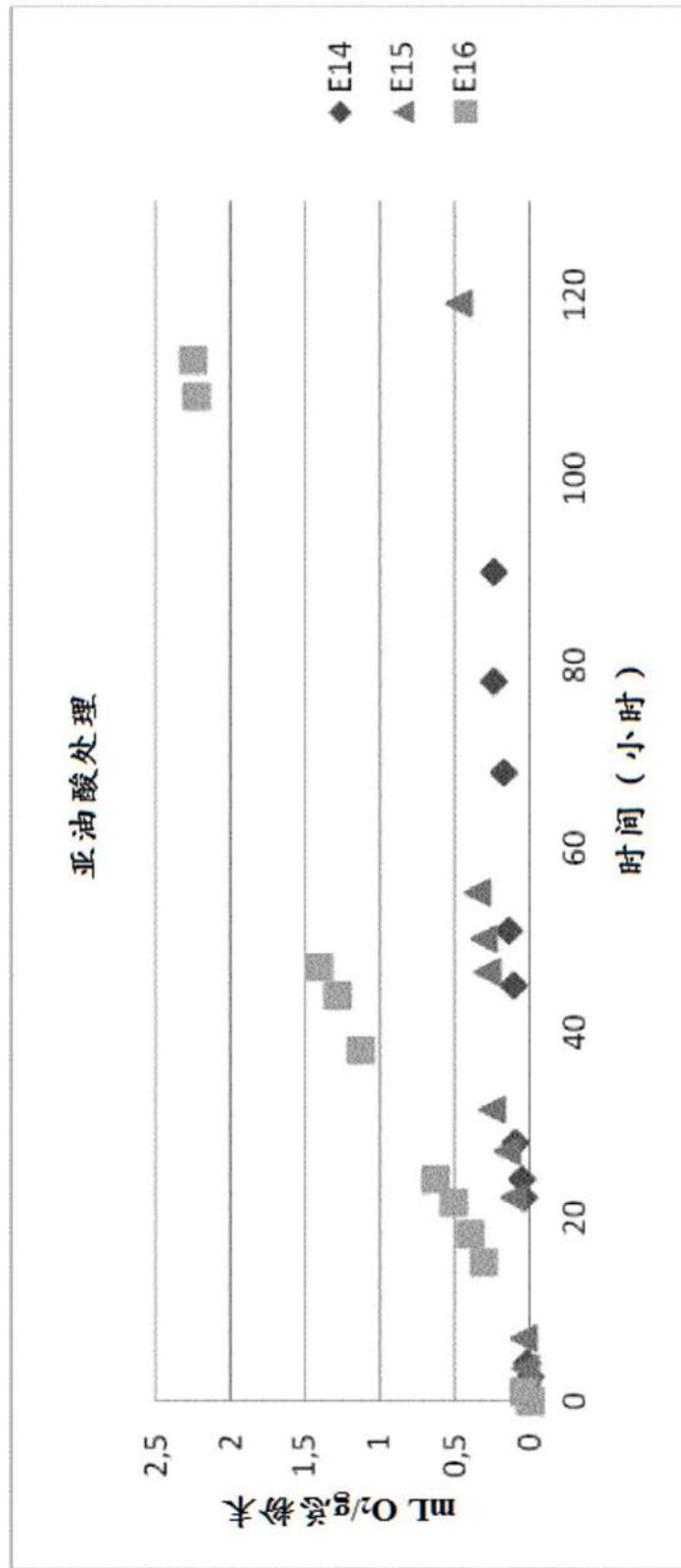


图1

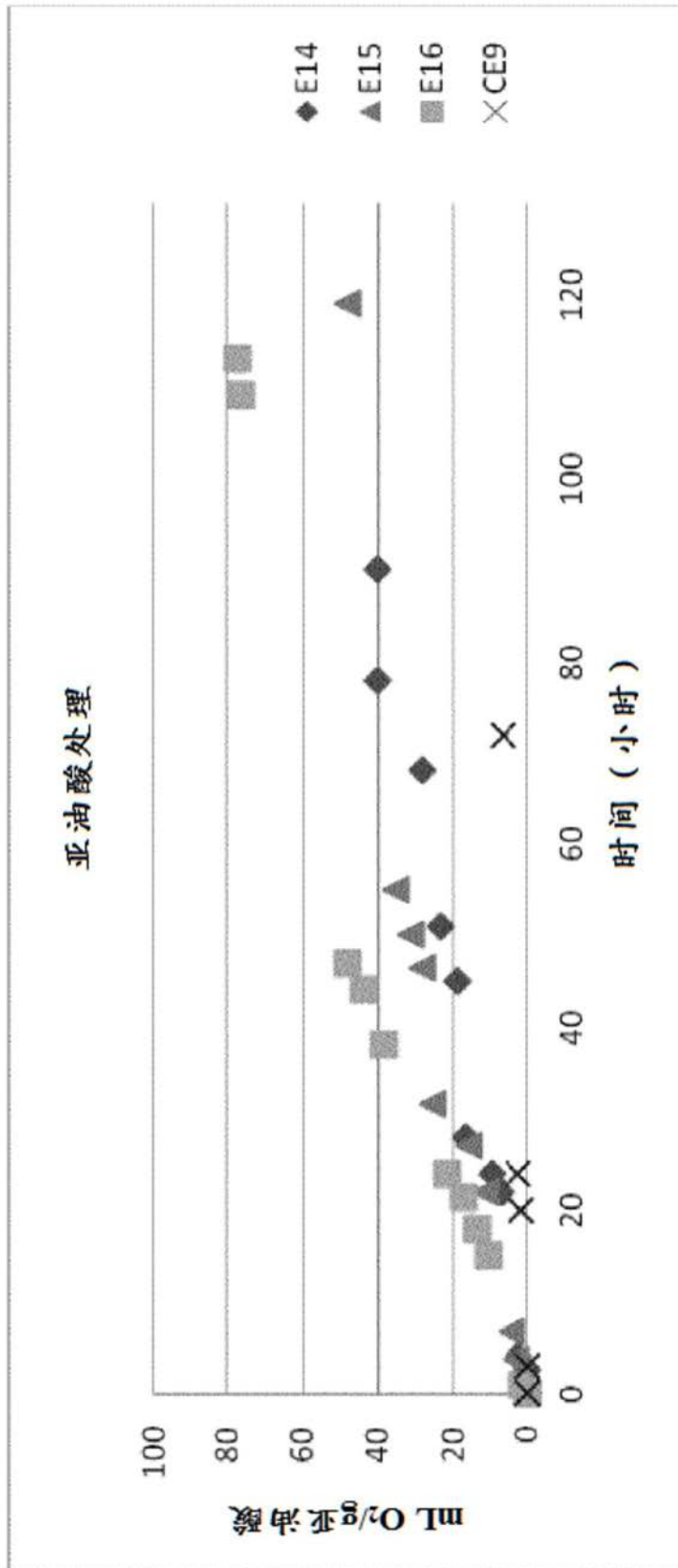


图2

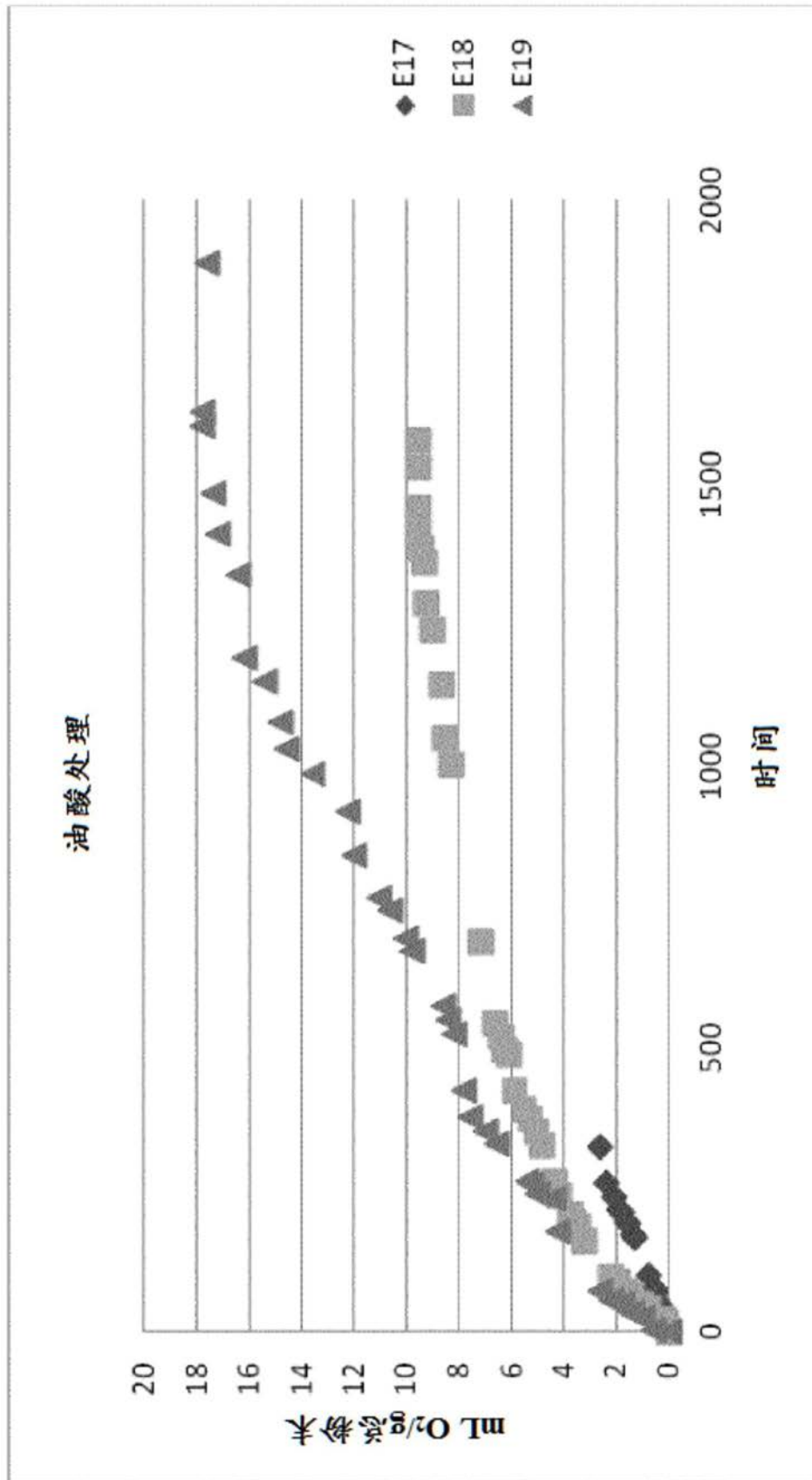


图3

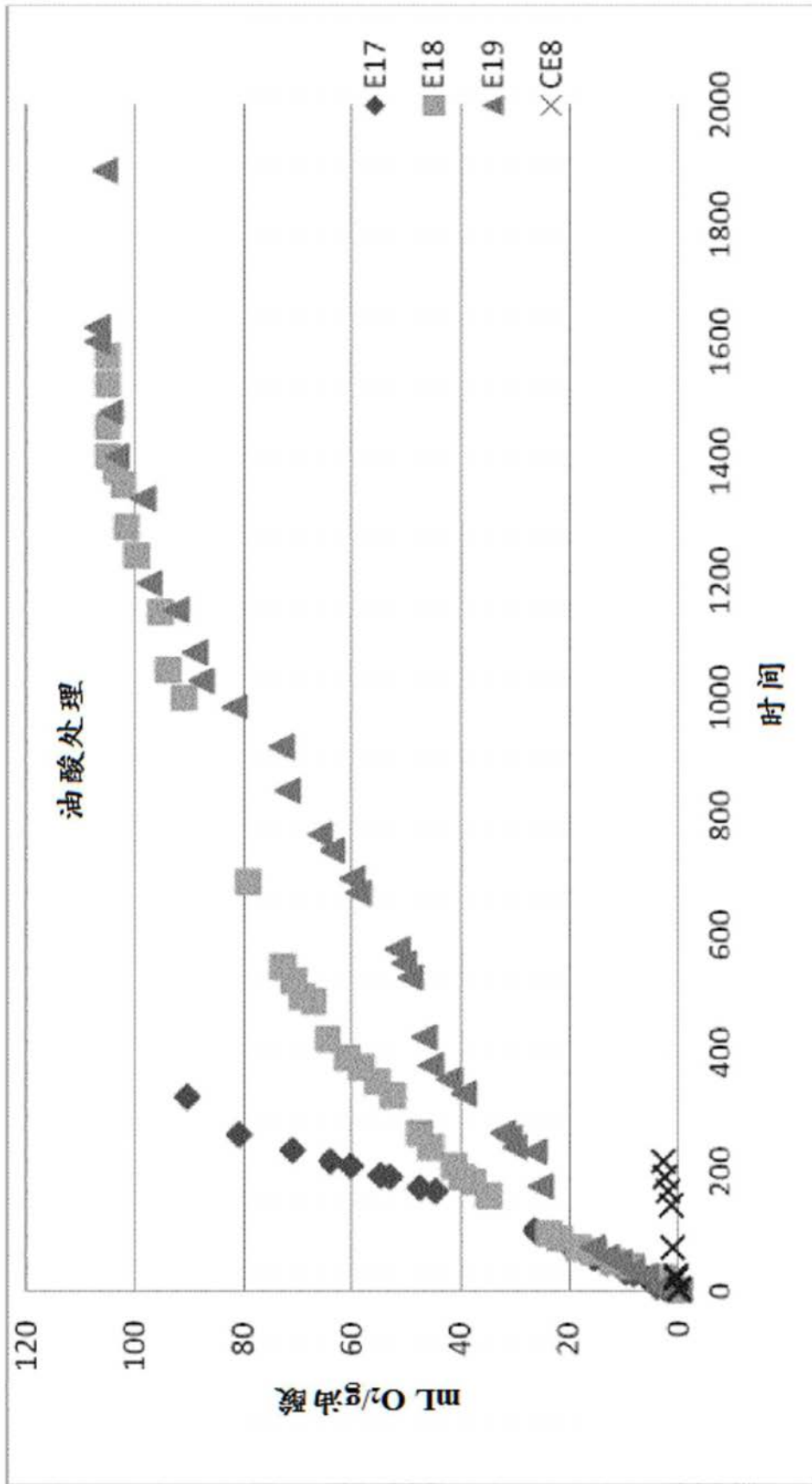


图4

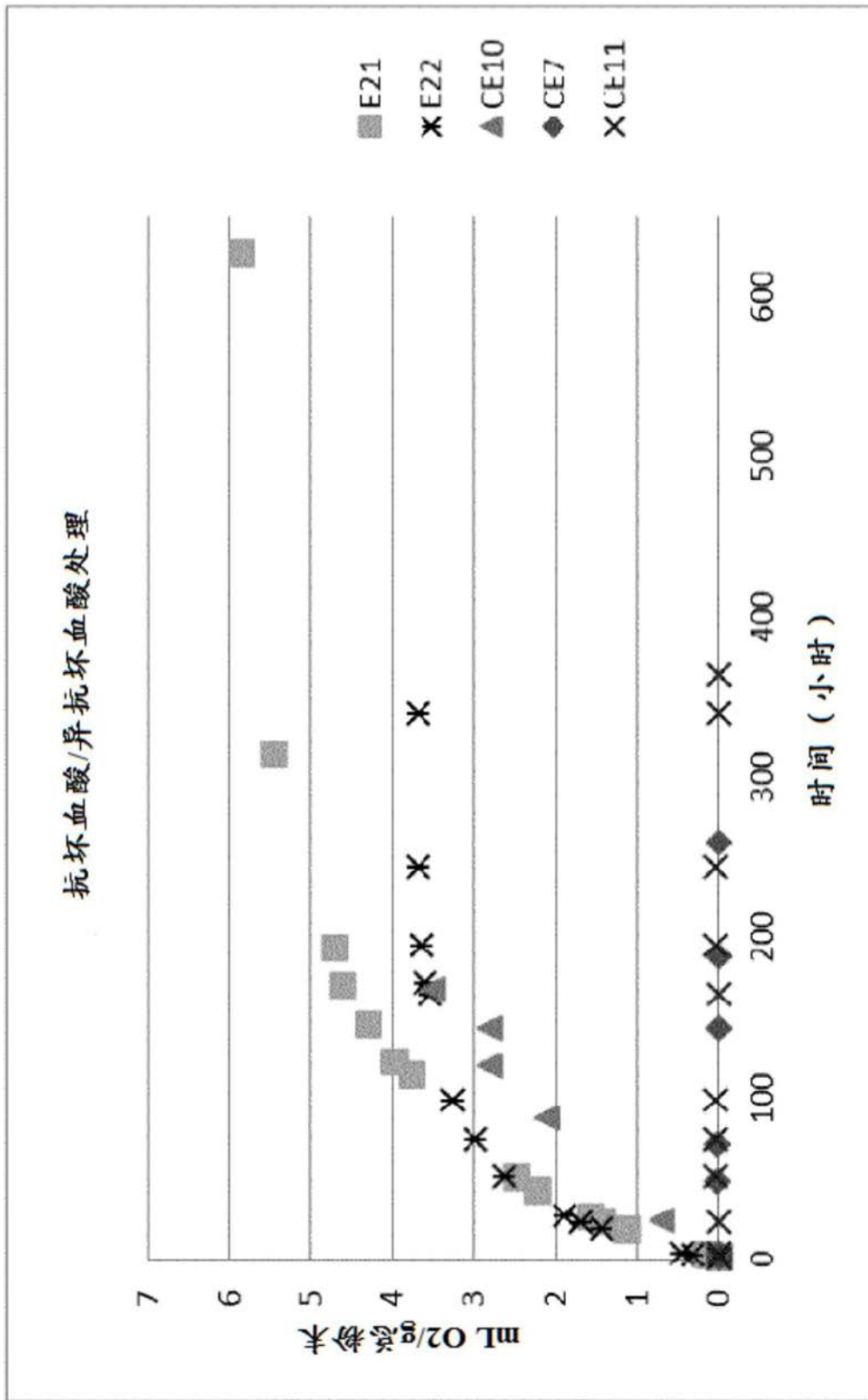


图5

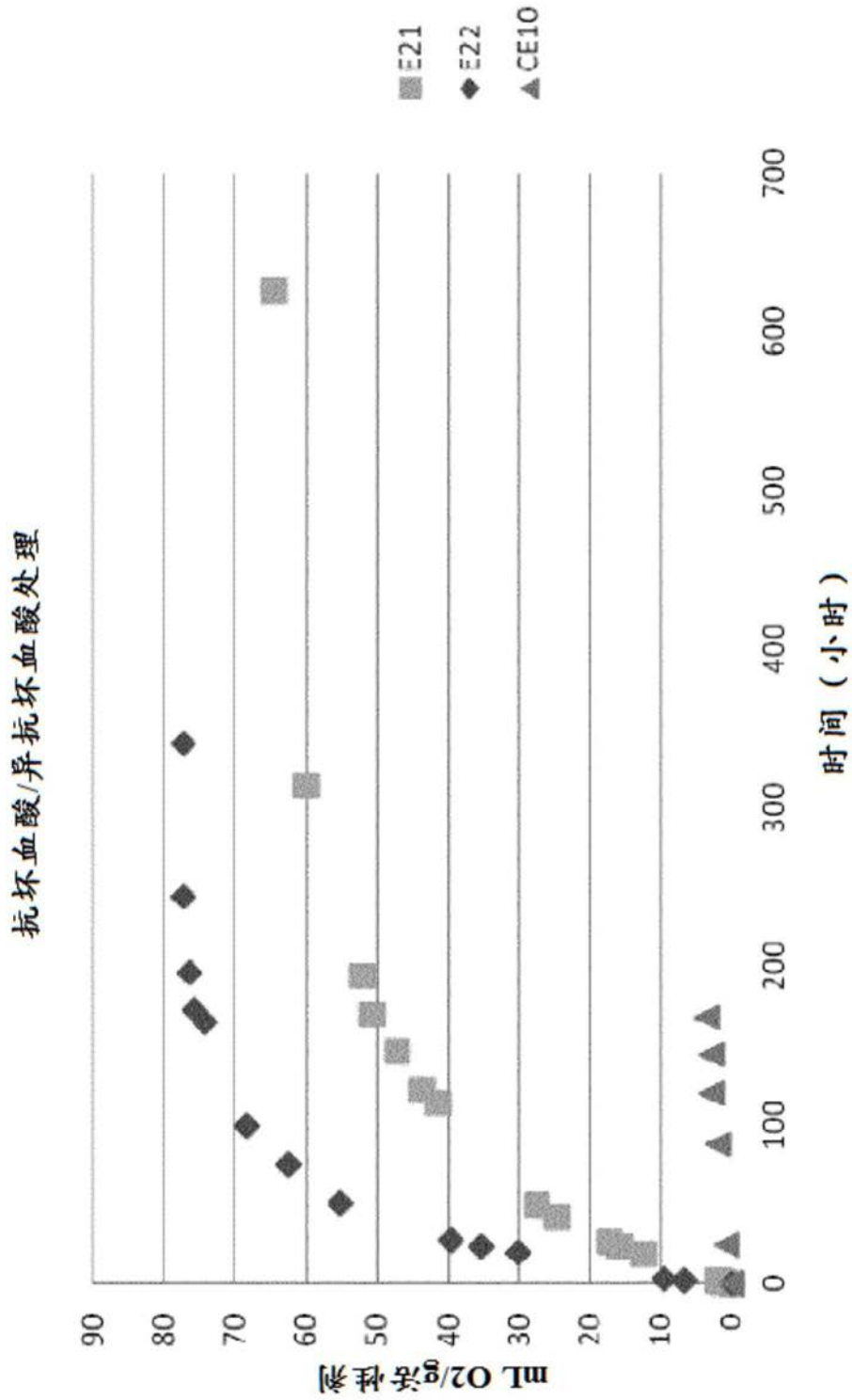


图6

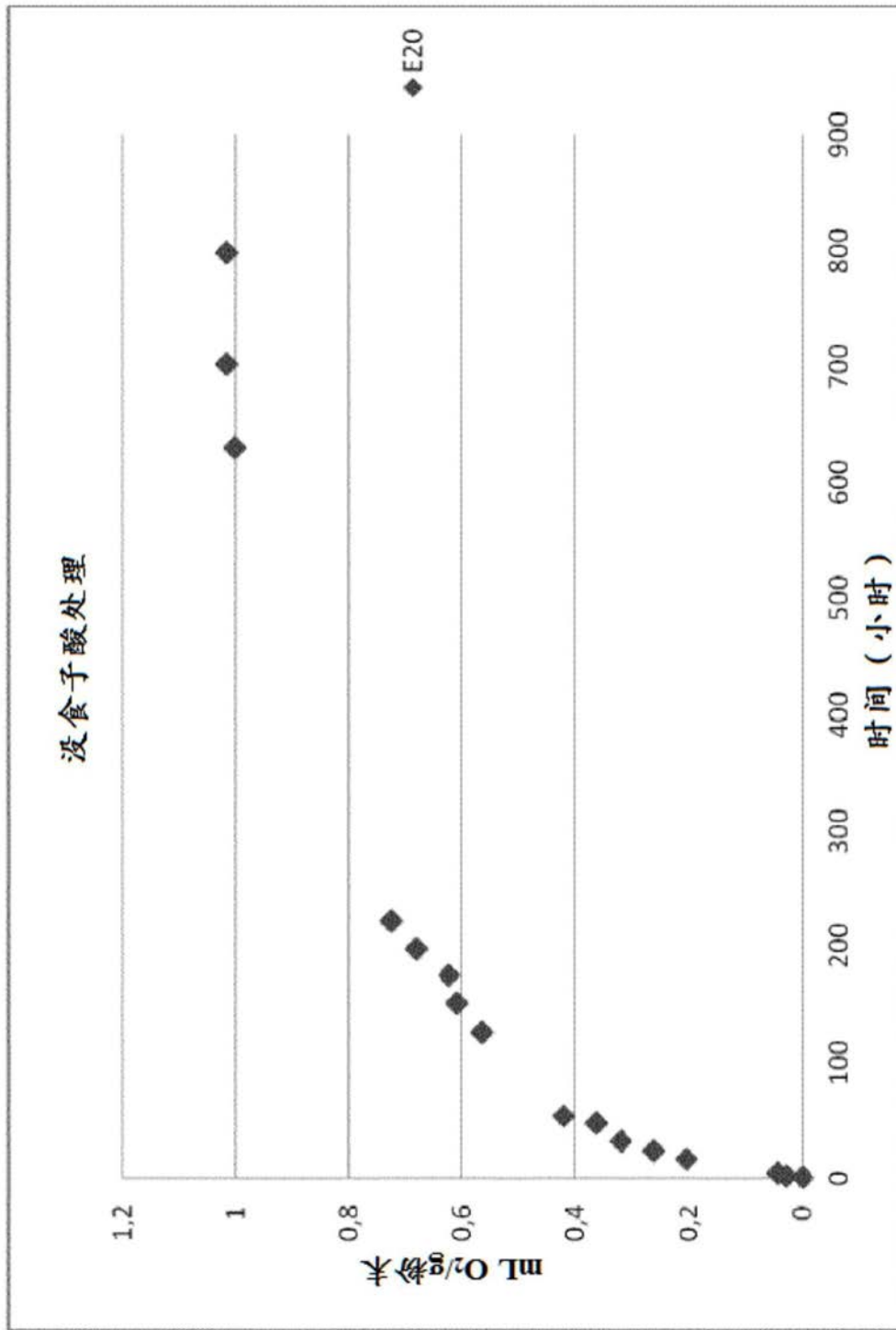


图7

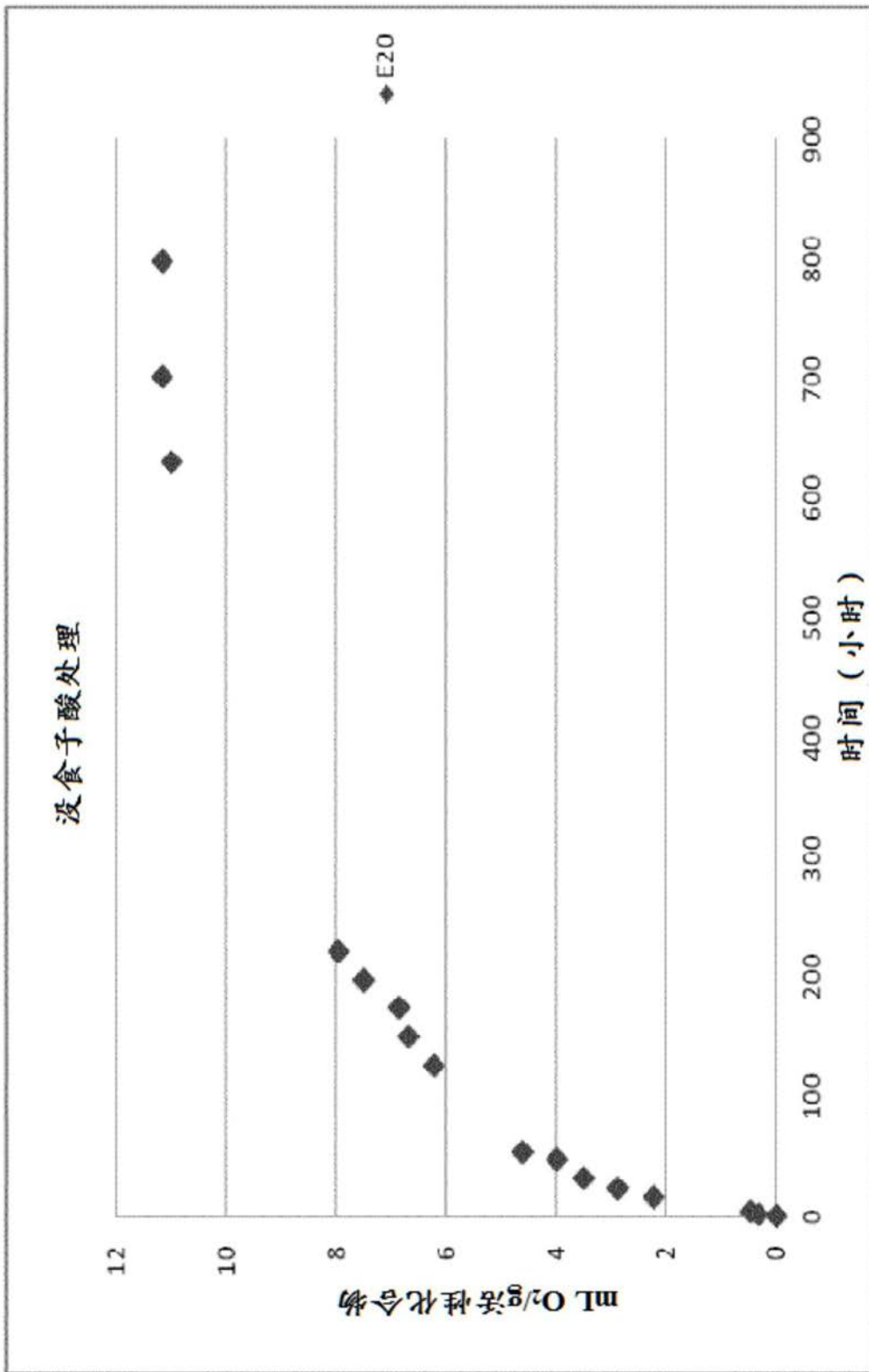


图8

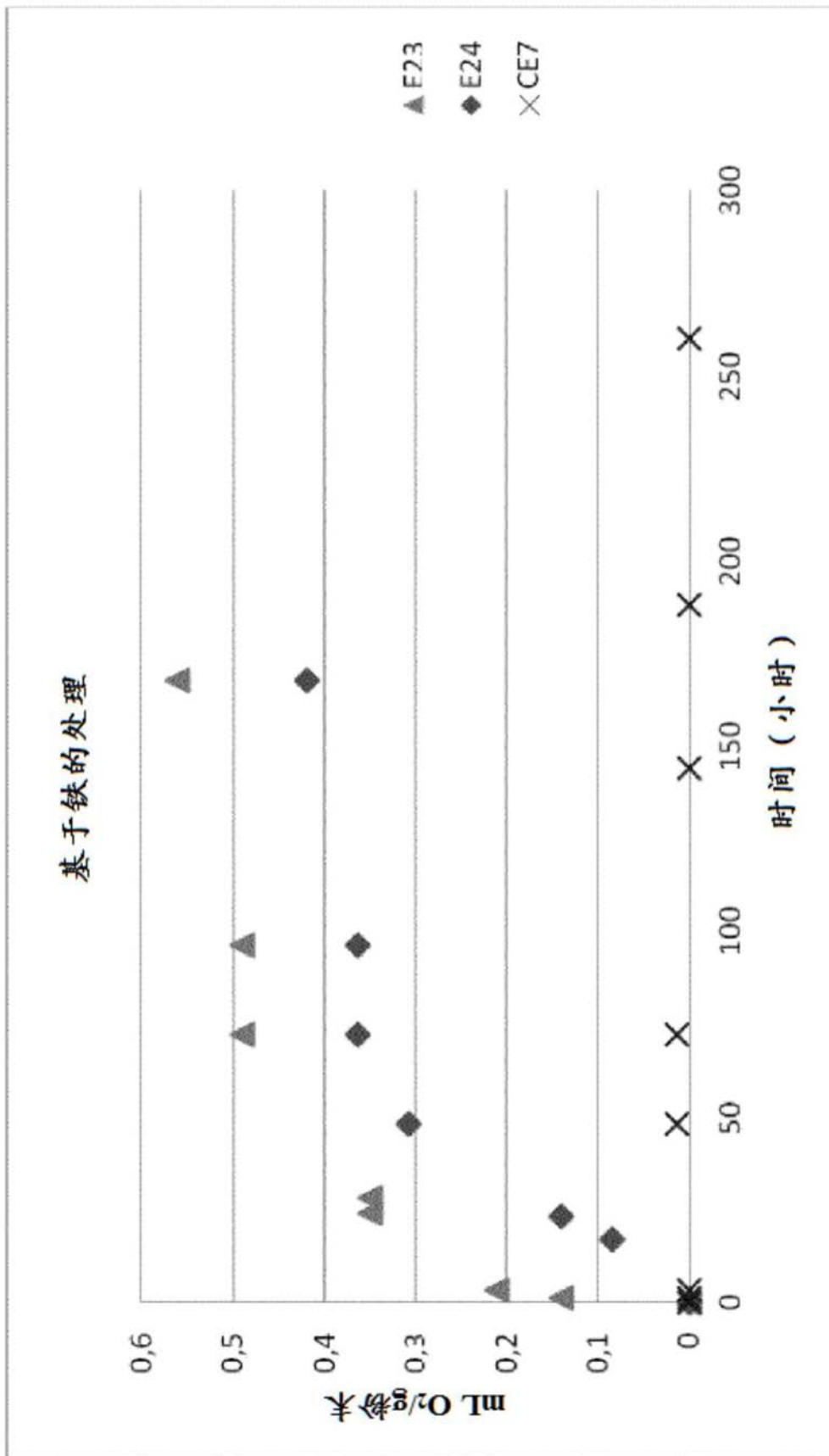


图9

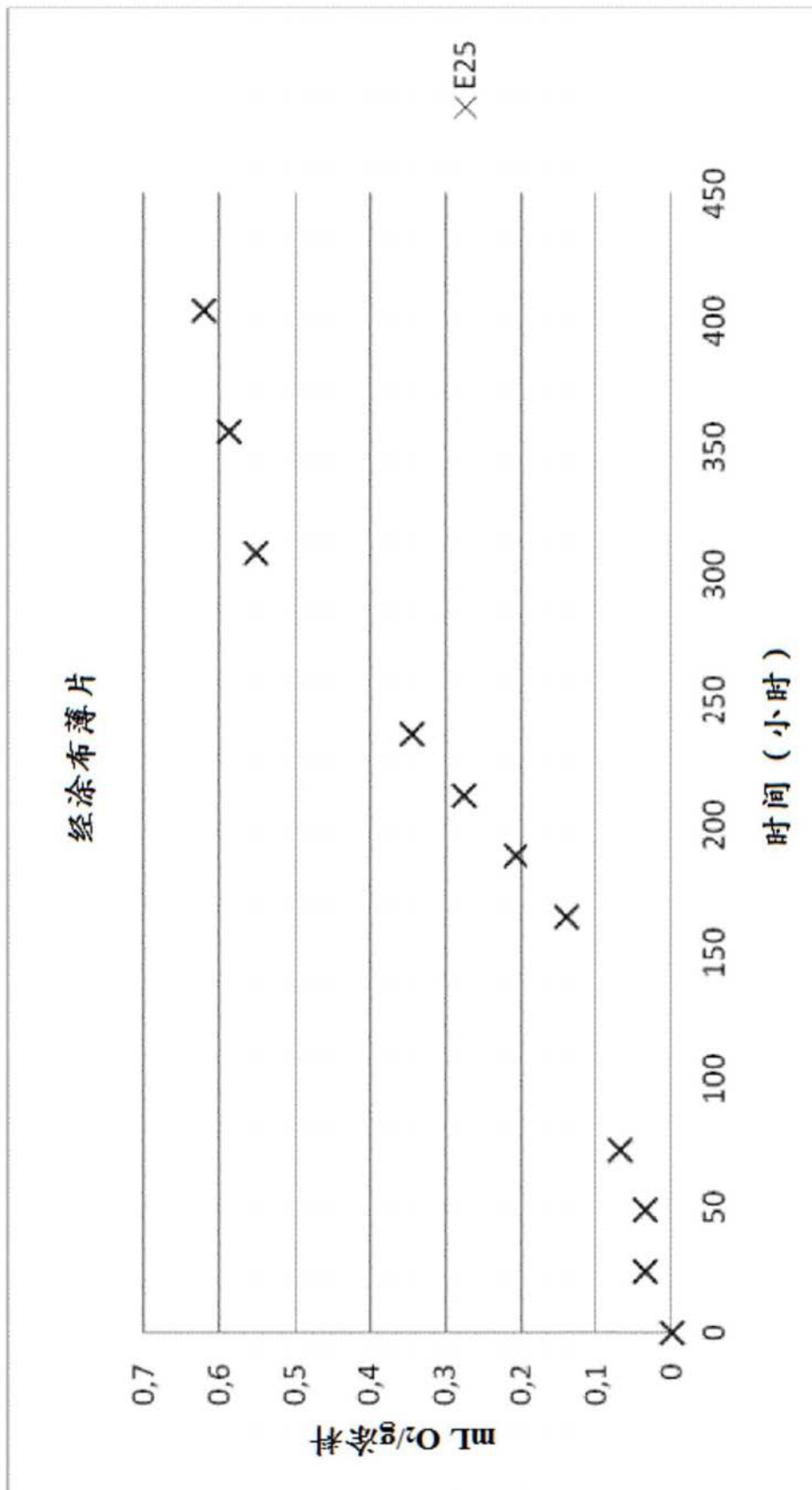


图10