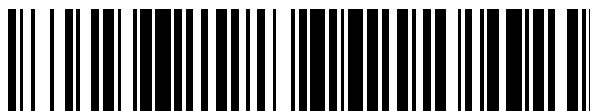


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 906**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.01.2017 PCT/EP2017/050184**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.07.2017 WO17121675**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2017 E 17700074 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3402846**

54 Título: **Tratamiento de carbonato de calcio reaccionado superficialmente**

30 Prioridad:

14.01.2016 EP 16151383

21.03.2016 US 201662311043 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.05.2020

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)

Baslerstrasse 42

4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

RENTSCH, SAMUEL;

WELKER, MATTHIAS y

GANE, PATRICK A.C.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 761 906 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tratamiento de carbonato de calcio reaccionado superficialmente

5 La presente invención se refiere a un método para el tratamiento de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el agente de tratamiento se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos, un carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado así como un uso del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado como secuestrante de oxígeno.

10 Se conoce una gran diversidad de métodos, tales como almacenamiento en congelador, almacenamiento en refrigerador, envasado al vacío y envasado bajo una atmósfera inerte para reducir o prevenir la formación y/o el crecimiento de oomicetos, bacterias y organismos superiores tales como insectos, que tienden a alterar la conservación de los productos alimenticios. No obstante, la mayoría de oomicetos, bacterias y organismos superiores necesitan oxígeno para su desarrollo y crecimiento. Por lo tanto, un método muy adecuado en las aplicaciones alimentarias para prevenir que el producto alimenticio se enmohezca y se descomponga es usar secuestrantes de oxígeno o absorbentes de oxígeno para absorber o "capturar" el oxígeno del entorno, p.ej. un entorno gaseoso. Por ejemplo, tales secuestrantes de oxígeno se usan en aplicaciones alimentarias, especialmente aplicaciones de envasado de alimentos, para prevenir que los productos alimenticios, como hortalizas, frutos, carne y pescado, queso o alimentos procesados como pan y repostería, patatas fritas, cacahuets o comidas precocinadas se enmohezcan y se descompongan.

20 Otra aplicación es en el campo de la cosmética. Se usan cremas, geles o sueros, pero también maquillajes, polvos etc. sobre el cuerpo o la piel de los seres humanos. Muchas sustancias activas que se incorporan en ellos se pueden destruir por la oxidación y, por lo tanto, es deseable que estos productos cosméticos se envasen y se comercialicen de forma que entre en contacto una cantidad relativamente baja de oxígeno con las sustancias activas. Esto es posible si se usan secuestrantes de oxígeno o absorbentes de oxígeno en los productos cosméticos o los envases de productos cosméticos para absorber o "capturar" el oxígeno del entorno, p.ej. un entorno gaseoso.

25 Otra aplicación es la protección de artículos metálicos envasados. Un problema de los artículos metálicos es la corrosión, que es una reacción del metal con un oxidante, tal como oxígeno, que conduce a una oxidación electroquímica del metal, también conocida como herrumbre. Por lo tanto, es deseable envasar los artículos metálicos junto con secuestrantes de oxígeno o absorbentes de oxígeno que absorben o "capturan" el oxígeno del entorno, de forma que se previene la oxidación del artículo metálico.

30 El experto conoce diversos materiales que poseen propiedades de secuestro o adsorción de oxígeno. Por ejemplo, el documento US 4.524.015 se refiere a absorbentes de oxígeno granulares que comprenden al menos un compuesto ascórbico seleccionado de ácido ascórbico, sales de ácido ascórbico y mezclas de los mismos, un carbonato metálico alcalino, un compuesto de hierro, negro de carbón y agua. Los absorbentes de oxígeno granulares se producen mezclando los compuestos y combinándolos, por ejemplo, en una máquina de granulación.

35 El documento EP 1 916 276 se refiere a un material de envasado que comprende componentes protectores para metales que incluyen un inhibidor de la corrosión volátil, una desecante y un secuestrante de oxígeno. El secuestrante de oxígeno puede comprender un triazol, por ejemplo, un benzotriazol.

40 El documento US 2014/0288224 se refiere a composiciones de moldeo termoplásticas reforzadas no fibrosas. Las composiciones comprenden un metal elemental, por ejemplo, hierro, como secuestrante de oxígeno.

El documento EP 0 320 085 se refiere a un secuestrante de oxígeno para agua de calderas y un método de uso. El secuestrante de oxígeno incluye ácido ascórbico neutralizado con dietilaminoetanol.

El documento US 5 977 212 describe un carbonato de calcio y su uso como secuestrante de oxígeno.

45 El documento EP 1 550 506 describe una composición de absorción de oxígeno que comprende un portador (silicato de calcio) y una composición orgánica fácilmente oxidable (p.ej., ácido ascórbico) que se porta en el portador.

El documento US 2002/102404 informa de partículas de carbonato de calcio que se revisten en su superficie con una mezcla de ácido graso que comprende al menos uno de ácidos grasos saturados y las sales de los mismos y al menos uno de ácidos grasos insaturados y las sales de los mismos, y un compuesto orgánico. Las partículas de carbonato de calcio son partículas de carbonato de calcio natural o de carbonato de calcio sintético (precipitado).

50 El documento US 2008/022901 describe un producto de reacción (pigmento mineral seco) de carbonato de calcio molido natural o carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono, uno o más donantes de iones H_3O^+ y, p.ej., ácidos grasos.

Sin embargo, no solamente es importante que los materiales que se usan como secuestrantes de oxígeno sean materiales baratos, atóxicos y fácilmente disponibles, sino también que proporcionen un secuestro de oxígeno (O_2)

sumamente eficaz.

Así, todavía existe la necesidad de proporcionar un método que aborde los anteriores problemas técnicos descritos, y especialmente que permita proporcionar materiales que se puedan usar como secuestrantes de oxígeno, y especialmente materiales que proporcionen propiedades mejoradas en comparación con los materiales de la técnica anterior que ya se usan como secuestrantes de oxígeno.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para preparar un secuestrante de oxígeno. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un material que proporcione un secuestro de oxígeno (O₂) sumamente eficaz. Especialmente, un objetivo de la presente invención es proporcionar materiales que proporcionen un secuestro de oxígeno (O₂) mejorado en comparación con los materiales secuestrantes de oxígeno ya conocidos. También es un objetivo de la presente invención proporcionar un material secuestrante de oxígeno que sea atóxico y que se pueda manipular fácilmente. También es un objetivo de la presente invención proporcionar un material secuestrante de oxígeno que proporcione un efecto de secuestro de oxígeno (O₂) duradero y/o que sea capaz de eliminar una cantidad elevada de oxígeno del entorno por unidad añadida del secuestrante. Un objetivo adicional de la presente invención es que el material de secuestro de oxígeno se pueda usar en una gran diversidad de aplicaciones.

Los anteriores y otros objetivos se resuelven mediante la materia definida en la presente memoria en la reivindicación independiente.

Según un aspecto de la presente solicitud, se proporciona un método para el tratamiento de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente. El método comprende las etapas de:

- a) proporcionar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H₃O⁺, en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H₃O⁺ y/o se suministra desde una fuente externa;
- b) proporcionar un agente de tratamiento que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos, y
- c) combinar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b) en una o más etapas a una temperatura de 10 a 200 °C con mezcla, de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

Los inventores descubrieron sorprendentemente que mediante el método anterior es posible preparar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado que proporciona un secuestro de oxígeno (O₂) sumamente eficaz, y especialmente un secuestro de oxígeno (O₂) mejorado en comparación con los materiales secuestrantes de oxígeno ya conocidos. Además, mediante el método según la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado que proporciona un efecto secuestrante de oxígeno (O₂) y/o que es capaz de eliminar una cantidad elevada de oxígeno del entorno. Además, mediante el método según la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado que es atóxico, que se puede manipular fácilmente y que se puede usar en una gran diversidad de aplicaciones.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado. El carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado comprende

- a) un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H₃O⁺, en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H₃O⁺ y/o se suministra desde una fuente externa, o como se define en la presente memoria, y
- b) un agente de tratamiento se localiza como una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio reaccionado superficialmente, y/o el agente de tratamiento se carga en al menos una parte de los poros como relleno de poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que
 - i) la capa de tratamiento o el relleno de poros consiste en un agente de tratamiento seleccionado del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y mezclas de los mismos, o como se define en la presente memoria, y/o los productos de reacción de los mismos, y

- ii) el peso total del agente de tratamiento en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

5 Según una realización del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado, el peso total del agente de tratamiento en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente es de 0,01 a 40 mg/m², preferiblemente de 0,1 a 20 mg/m², y lo más preferiblemente de 0,2 a 15 mg/m².

Según otra realización del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado tiene una susceptibilidad a la captación de humedad en el intervalo de 0,05 a 100 mg/g, preferiblemente de 0,1 a 60 mg/g, y más preferiblemente de 0,2 a 40 mg/g.

10 Según otra realización del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado comprende al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante que cubre al menos parcialmente el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado o se carga en al menos una parte de los poros de carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado, preferiblemente el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄ y/o los productos de reacción salinos del mismo, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C₂ a C₃₀ en el sustituyente y/o los productos de reacción salinos del mismo, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o los productos de reacción de los mismos y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y/o los productos de reacción salinos de los mismos, polihidrogenosiloxano y los productos de reacción salinos del mismo, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático y/o los productos de reacción salinos del mismo, y las mezclas de los mismos.

25 Según otra realización del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado, el peso total del al menos un agente hidrofobizante en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado es de 0,001 a 10 mg/m².

30 Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un uso del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado como se define en la presente memoria como secuestrante de oxígeno. El carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado se usa preferiblemente en composiciones de polímeros, revestimientos, preferiblemente revestimientos de papel o de polímeros, más preferiblemente revestimientos de papel, aplicaciones alimentarias, filtros y/o aplicaciones cosméticas, preferiblemente en aplicaciones alimentarias y más preferiblemente en aplicaciones de envasado de alimentos.

Se definen realizaciones ventajosas del presente método en las sub-reivindicaciones correspondientes.

35 Según una realización, el carbonato de calcio molido natural se selecciona de minerales que contienen carbonato de calcio seleccionados del grupo que comprende mármol, creta, dolomita, caliza y mezclas de los mismos; y el carbonato de calcio precipitado se selecciona del grupo que comprende carbonatos de calcio precipitados que tienen formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas o calcíficas o mezclas de las mismas.

40 Según una realización de la presente invención, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tiene i) un área de superficie específica de 15 m²/g a 200 m²/g, preferiblemente de 27 m²/g a 180 m²/g, más preferiblemente de 30 m²/g a 160 m²/g, y lo más preferiblemente de 30 m²/g a 150 m²/g, medida usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277, y/o ii) un diámetro de grano mediano en volumen d₅₀ de 1 a 75 μm, preferiblemente de 2 a 50 μm, más preferiblemente de 3 a 40 μm, aún más preferiblemente de 4 a 30 μm, y lo más preferiblemente de 5 a 15 μm, y/o iii) un tamaño de poro intra-partícula en un intervalo de 0,004 a 1,6 μm, preferiblemente en un intervalo de 0,005 a 1,3 μm, especialmente preferiblemente de 0,006 a 1,15 μm, y lo más preferiblemente de 0,007 a 1,0 μm, determinado a partir de una medida de porosimetría de mercurio, y/o iv) un volumen de poro específico de intrusión intra-partícula dentro del intervalo de 0,1 a 2,3 cm³/g, preferiblemente de 0,2 a 2,0 cm³/g, más preferiblemente de 0,4 a 1,8 cm³/g, y lo más preferiblemente de 0,6 a 1,6 cm³/g, calculado a partir de la medida de porosimetría de mercurio.

50 Según otra realización de la presente invención, el agente de tratamiento a) es líquido a 25 °C y presión ambiente, o b) está en forma fundida, y/o c) está disuelto en un disolvente, y preferiblemente el disolvente se selecciona del grupo que comprende agua, metanol, etanol, n-butanol, isopropanol, n-propanol, y mezclas de los mismos, y es preferiblemente agua, o d) está dispersado en una suspensión.

Según otra realización de la presente invención, el peso total del agente de tratamiento de la etapa b) añadido en la etapa c) es de 0,1 a 40 mg/m², preferiblemente de 0,5 a 20 mg/m², y lo más preferiblemente de 0,7 a 15 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

55 Según una realización de la presente invención, el agente de tratamiento de la etapa b) se añade en la etapa c) en una cantidad del 0,01 al 80,0 %p, preferiblemente del 0,1 al 70,0 %p, más preferiblemente del 0,5 al 60,0 %p, y lo más preferiblemente del 1,0 al 40,0 %p, basado en el peso seco total del carbonato de calcio reaccionado

superficialmente de la etapa a).

Según otra realización de la presente invención, el ácido graso insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido crotonico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido eicosadienoico, ácido docosadienoico, ácido pinoleico, ácido eleosteárico, ácido de Mead, ácido dihomo- γ -linolénico, ácido eicosatrienoico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido eicosatetraenoico, ácido adrénico, ácido bosoepentaenoico, ácido eicosapentaenoico, ácido de ozubondo, ácido de sardina, ácido tetracosanolpentaenoico, ácido docosahexaenoico, ácido de arenque, las sales de estos ácidos y las mezclas de los mismos, y preferiblemente el ácido graso insaturado es ácido oleico o ácido linoleico.

- 5
10 Según otra realización de la presente invención, el hierro elemental es un hierro en polvo particulado que tiene un tamaño de partícula mediano en volumen d_{50} que oscila de 5 nm a 10 μ m, preferiblemente de 10 nm a 2 μ m, y más preferiblemente de 30 nm a 500 nm.

- 15 Según una realización de la presente invención, el método comprende una etapa d) adicional de tratar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) con al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante, y preferiblemente el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C_4 a C_{24} , un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C_2 a C_{30} en el sustituyente, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico, polihidrogenosiloxano, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático, y mezclas de los mismos.
- 20

Según otra realización de la presente invención, el método comprende una etapa e) adicional de encapsular el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o d), preferiblemente con una cera, más preferiblemente con una cera de parafina.

- 25 Se debería entender que para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

Un "carbonato de calcio reaccionado superficialmente", según la presente invención, es un producto de reacción de carbonato de calcio molido natural o de carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que el dióxido de carbono se forma in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa. Un donante de iones H_3O^+ , en el contexto de la presente invención, es un ácido de Bronsted y/o una sal ácida.

30

La expresión carbonato de calcio reaccionado superficialmente "tratado", en el significado de la presente invención, se refiere a un carbonato de calcio reaccionado superficialmente que se ha puesto en contacto con un agente de tratamiento para obtener una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie y/o su carga en al menos una parte de los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente.

35

La expresión "agente de tratamiento" se refiere a un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos.

- 40 Una "capa de tratamiento", en la esencia de la presente invención, se refiere a una capa, preferiblemente una monocapa, de un agente de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato reaccionado superficialmente. La "capa de tratamiento" consiste esencialmente en un agente de tratamiento seleccionado del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos, y/o los productos de reacción de los mismos.
- 45

Un "relleno de poros", en la esencia de la presente invención, se refiere a una carga de un agente de tratamiento en al menos una parte de los poros del al menos un carbonato reaccionado superficialmente. El "relleno de poros" consiste esencialmente en un agente de tratamiento seleccionado del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos, y/o los productos de reacción de los mismos.

50

El término "esencialmente", en el significado de la presente invención, se refiere a una capa de tratamiento y/o un relleno de poros que contiene compuestos que difieren del agente de tratamiento seleccionado del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y mezclas de los mismos, y/o productos de reacción de los mismos en una cantidad de < 5 %p, preferiblemente < 2 %p y lo más preferiblemente < 1 %p, basado en el peso total de la capa de tratamiento y/o

55

el relleno de poros.

El término "base", según la presente invención, se refiere a una base como se define mediante la teoría de Bronsted-Lowry. Por lo tanto, una base, en el significado de la presente invención, es una sustancia que puede aceptar iones de hidrógeno (H⁺), conocidos por otra parte como protones.

- 5 La expresión "área de la superficie", en el significado de la presente invención, se refiere al área de la superficie BET de las partículas de carbonato de calcio reaccionado superficialmente tal como se mide por medio del método BET según la norma ISO 9277:2010 con el uso de nitrógeno.

10 La expresión material "seco" o "secado" se entiende que es un material que tiene del 0,001 al 20 %p de agua, basado en el peso total del carbonato de calcio reaccionado superficialmente. El % de agua (igual al "contenido de humedad") se determina de manera gravimétrica. "Secado", en el sentido de la presente invención, significa que el calentamiento se lleva a cabo hasta que el contenido de humedad del carbonato de calcio reaccionado superficialmente está en el intervalo del 0,001 al 20 % en peso, basado en el peso total del carbonato de calcio reaccionado superficialmente.

15 El término "sólido", según la presente invención, se refiere a un material que es sólido a la temperatura y presión ambiente estándar (SATP), que se refiere a una temperatura de 298,15 K (25 °C) y una presión absoluta de exactamente 100.000 Pa (1 bar, 14,5 psi, 0,98692 atm). El sólido puede estar en forma de un polvo, comprimido, gránulos, escamas, etc.

20 El término "líquido", según la presente invención, se refiere a un material que es líquido a la temperatura y presión ambiente estándar (SATP), que se refiere a una temperatura de 298,15 K (25 °C) y una presión absoluta de exactamente 100.000 Pa (1 bar, 14,5 psi, 0,98692 atm). Se debe indicar que el líquido puede ser un líquido puro o una disolución que comprende adicionalmente un disolvente, preferiblemente agua. El líquido también puede comprender sólidos insolubles, y así puede formar una suspensión o dispersión.

25 La expresión forma "fundida", en el significado de la presente invención, se define como el estado en el que un material es completamente líquido, en otras palabras, está completamente fundido. Mientras el fenómeno de la fusión se da a una temperatura constante al aplicar energía, una sustancia se considera fundida en el momento tras la fusión, cuando la temperatura comienza a elevarse, como se observa en una curva que representa la temperatura frente a la aportación de energía obtenida mediante calorimetría de barrido dinámico, DSC, (norma DIN 51005: 1983-11).

30 La expresión "presión ambiente", según la presente invención, se refiere a la temperatura y presión ambiente estándar (SATP), que se refiere a una presión absoluta de exactamente 100.000 Pa (1 bar, 14,5 psi, 0,98692 atm). La expresión "presión reducida" se refiere a una presión por debajo de la "presión ambiente".

35 Una "suspensión" o "dispersión", en el significado de la presente invención, comprende sólidos insolubles y un disolvente o líquido, preferiblemente agua, y opcionalmente aditivos adicionales, y contiene normalmente grandes cantidades de sólidos y, por tanto, es más viscosa y puede ser de densidad mayor que el líquido del que está formada.

40 Para el fin de la presente solicitud, los materiales "insolubles en agua" se definen como materiales que, cuando se mezclan 100 g de dicho material con 100 g de agua desionizada y se filtran en un filtro que tiene un tamaño de poro de 0,2 µm a 20 °C para recuperar el filtrado líquido, proporcionan una cantidad menor o igual a 1,0 g de material sólido recuperado tras la evaporación a una temperatura de 95 a 100 °C de 100 g de dicho filtrado líquido a presión ambiente. Los materiales "solubles en agua" se definen como materiales que, cuando se mezclan 100 g de dicho material con 100 g de agua desionizada y se filtran en un filtro que tiene un tamaño de poro de 0,2 µm a 20 °C para recuperar el filtrado líquido, proporcionan una cantidad mayor de 1,0 g de material sólido recuperado tras la evaporación a una temperatura de 95 a 100 °C de 100 g de dicho filtrado líquido a presión ambiente.

45 Un "secuestrante de oxígeno" o "absorbente de oxígeno", según la presente invención, es capaz de absorber o "capturar" oxígeno de la atmósfera circundante.

El término "absorbente", según la presente invención, se refiere a la capacidad de "secuestrar" y mantener la retención del material secuestrado a lo largo del tiempo en aislamiento, y es independiente de cualquier mecanismo de gradiente de concentración del material, y depende solamente de la saturación de la absorción. El término "absorción", en el contexto de esta invención, incluye los mecanismos fisicoquímicos de absorción y adsorción.

50 Cuando se usa la expresión "que comprende" en la presente descripción y en las reivindicaciones, no excluye otros elementos no especificados de importancia funcional grande o pequeña. Para los fines de la presente invención, la expresión "que consiste en" se considera que es una realización preferida de la expresión "que comprende". Si más adelante en la presente memoria se define que un grupo comprende al menos un cierto número de realizaciones, también se debe entender que esto describe un grupo que preferiblemente consiste solamente en estas realizaciones.

55

Cuando se usan las expresiones "que incluye" o "que tiene", estas expresiones pretenden ser equivalentes a "que comprende" como se definió anteriormente.

Cuando se usa un artículo indefinido o definido al hacer referencia a un nombre singular, p.ej. "un", "uno/una" o "el/la", incluye el plural de ese nombre, a menos que se indique específicamente otra cosa.

5 Los términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido" o "definido" se usan de manera intercambiable. Esto significa, p.ej., que, a menos que el contexto lo dicte claramente de otra manera, el término "obtenido" no pretende indicar que, p.ej., una realización se debe obtener, p.ej., mediante la secuencia de etapas tras el término "obtenido", aunque dicha comprensión limitada siempre está incluida en los términos "obtenido" o "definido" como una realización preferida.

10 Como se indicó anteriormente, el método inventivo para el tratamiento de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente comprende al menos las etapas de proceso de a), b) y c). A continuación, se hace referencia a detalles adicionales de la presente invención, y especialmente a las etapas anteriores del método inventivo para el tratamiento de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente.

Caracterización de la etapa a): provisión de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente

15 Según la etapa a) del proceso de la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio reaccionado superficialmente.

Se aprecia que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente puede ser uno o más carbonato(s) de calcio reaccionado(s) superficialmente.

20 En una realización de la presente invención, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente comprende, preferiblemente consiste en, un tipo de carbonato de calcio reaccionado superficialmente. De manera alternativa, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente comprende, preferiblemente consiste en, dos o más tipos de carbonatos de calcio reaccionados superficialmente. Por ejemplo, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente comprende, preferiblemente consiste en, dos o tres tipos de carbonatos de calcio reaccionados superficialmente.

25 Preferiblemente, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente comprende, más preferiblemente consiste en, un tipo de carbonato de calcio reaccionado superficialmente.

30 El carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de carbonato de calcio molido natural o de carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que el dióxido de carbono se forma in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa.

Un donante de iones H_3O^+ , en el contexto de la presente invención, es un ácido de Bronsted y/o una sal ácida.

35 En una realización preferida de la invención, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente se obtiene mediante un proceso que comprende las etapas de: (a) proporcionar una suspensión de carbonato de calcio natural o precipitado, (b) añadir al menos un ácido que tiene un valor de pK_a de 0 o menos a 20 °C o que tiene un valor de pK_a de 0 a 2,5 a 20 °C a la suspensión de la etapa (a), y (c) tratar la suspensión de la etapa (a) con dióxido de carbono antes, durante o después de la etapa (b). Según otra realización, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente se obtiene mediante un proceso que comprende las etapas de: (A) proporcionar un carbonato de calcio natural o precipitado, (B) proporcionar al menos un ácido hidrosoluble, (C) proporcionar CO_2 gaseoso, (D) poner en contacto dicho carbonato de calcio natural o precipitado de la etapa (A) con el al menos un ácido de la etapa (B) y con el CO_2 de la etapa (C), caracterizado porque: (i) el al menos un ácido de la etapa B) tiene un pK_a mayor de 2,5 y menor o igual a 7 a 20 °C, asociado con la ionización de su primer hidrógeno disponible, y se forma un anión correspondiente tras la pérdida de este primer hidrógeno disponible capaz de formar una sal de calcio hidrosoluble, y (ii) además se proporciona, tras la puesta en contacto del al menos un ácido con el carbonato de calcio natural o precipitado, al menos una sal hidrosoluble, que en el caso de una sal que contiene hidrógeno tiene un pK_a mayor de 7 a 20 °C, asociado con la ionización del primer hidrógeno disponible, y cuyo anión de la sal es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua.

40 El "carbonato de calcio molido natural" (CCM) se selecciona preferiblemente de carbonato de calcio que contiene minerales seleccionados del grupo que comprende mármol, creta, dolomita, caliza y mezclas de las mismas. El carbonato de calcio molido natural puede comprender componentes adicionales que se dan de manera natural, tales como carbonato de magnesio, aluminosilicato, etc.

45 En general, la molienda del carbonato de calcio molido natural puede ser una etapa de molienda seca o húmeda, y se puede llevar a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones tales que la trituración sea el resultado predominantemente de los impactos con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de barras, un molino vibratorio, un triturador de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de desgaste, un molino de púas, un molino de martillos, un

pulverizador, un triturador, un separador de terrones, una cortadora de cuchillas, u otro equipo similar conocido por los expertos. En caso de que el material mineral que contiene carbonato de calcio comprenda un material mineral que contiene carbonato de calcio molido húmedo, la etapa de molienda se puede llevar a cabo en condiciones de forma que tenga lugar la molienda autógena y/o mediante molienda horizontal de bolas, y/u otros procesos similares conocidos para el experto. El material mineral que contiene carbonato de calcio molido procesado en húmedo así obtenido se puede lavar y se puede desaguar mediante procesos muy conocidos, p.ej., mediante floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. La etapa posterior de secado (si es necesaria) se puede llevar a cabo en una sola etapa, tal como secado por pulverización, o en al menos dos etapas. También es habitual que dicho material mineral se someta a una etapa de beneficio (tal como una etapa de flotación, blanqueo o separación magnética) para eliminar impurezas.

"Carbonato de calcio precipitado" (CCP), en el significado de la presente invención, es un material sintetizado, en general obtenido mediante precipitación tras la reacción de dióxido de carbono e hidróxido de calcio en un medio acuoso o mediante precipitación de iones calcio y carbonato, por ejemplo CaCl_2 y Na_2CO_3 , de la disolución. Otras maneras posibles de producir CCP son el proceso de cal-soda, o el proceso de Solvay en el que CCP es un subproducto de la producción de amoniaco. El carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita, y existen muchos polimorfos (hábitos cristalinos) diferentes para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tales como el escalenohédrico (S-CCP), rombohédrico (R-CCP), prismático hexagonal, pinacoidal, coloidal (C-CCP), cúbico, y prismático (P-CCP). La aragonita es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales maclados, así como una colección diversa de cristales prismáticos alargados delgados, de hoja curvada, piramidales apuntados, en forma de cincel, de árbol ramificado, y en forma de coral o de gusano. La vaterita pertenece al sistema cristalino hexagonal. La suspensión espesa de CCP obtenida se puede desaguar y secar mecánicamente.

Según una realización de la presente invención, el carbonato de calcio precipitado es carbonato de calcio precipitado, preferiblemente que comprende formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas o calcíticas, o mezclas de las mismas.

El carbonato de calcio precipitado se puede moler antes del tratamiento con dióxido de carbono y al menos un donante de iones H_3O^+ mediante los mismos medios que se usan para moler el carbonato de calcio natural que se describieron anteriormente.

Según una realización de la presente invención, el carbonato de calcio natural o precipitado está en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula mediano en peso d_{50} de 0,05 a 10,0 μm , preferiblemente 0,2 a 5,0 μm , más preferiblemente 0,4 a 3,0 μm , lo más preferiblemente 0,6 a 1,2 μm , especialmente 0,7 μm . Según una realización adicional de la presente invención, el carbonato de calcio natural o precipitado está en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula de corte superior d_{98} de 0,15 a 55 μm , preferiblemente 1 a 40 μm , más preferiblemente 2 a 25 μm , lo más preferiblemente 3 a 15 μm , especialmente 4 μm .

El carbonato de calcio natural y/o precipitado se puede usar seco o suspendido en agua. Preferiblemente, una suspensión espesa correspondiente tiene un contenido de carbonato de calcio natural o precipitado dentro del intervalo del 1 %p al 90 %p, más preferiblemente 3 %p al 60 %p, aún más preferiblemente 5 %p al 40 %p, y lo más preferiblemente 10 %p al 25 %p basado en el peso de la suspensión espesa.

El o los donantes de iones H_3O^+ usados para la preparación de carbonato de calcio reaccionado superficialmente pueden ser cualquier ácido fuerte, ácido medio-fuerte, o ácido débil, o mezclas de los mismos, que generan iones H_3O^+ en las condiciones de preparación. Según la presente invención, el al menos un donante de iones H_3O^+ también puede ser una sal ácida, que genera iones H_3O^+ en las condiciones de preparación.

Según una realización, el al menos un donante de iones H_3O^+ es un ácido fuerte que tiene un pK_a de 0 o menos a 20 $^\circ\text{C}$.

Según otra realización, el al menos un donante de iones H_3O^+ es un ácido medio-fuerte que tiene un valor de pK_a de 0 a 2,5 a 20 $^\circ\text{C}$. Si el pK_a a 20 $^\circ\text{C}$ es 0 o menos, el ácido se selecciona preferiblemente de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, o mezclas de los mismos. Si el pK_a a 20 $^\circ\text{C}$ es de 0 a 2,5, el donante de iones H_3O^+ se selecciona preferiblemente de H_2SO_3 , H_3PO_4 , ácido oxálico, o mezclas de los mismos. El al menos un donante de iones H_3O^+ también puede ser una sal ácida, por ejemplo, HSO_4^- o H_2PO_4^- , que se neutraliza al menos parcialmente mediante un catión correspondiente tal como Li^+ , Na^+ o K^+ , o HPO_4^{2-} , que se neutraliza al menos parcialmente mediante un catión correspondiente tal como Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} o Ca^{2+} . El al menos un donante de iones H_3O^+ también puede ser una mezcla de uno o más ácidos y una o más sales ácidas.

Según otra realización, el al menos un donante de iones H_3O^+ es un ácido débil que tiene un valor de pK_a mayor de 2,5 y menor o igual a 7, cuando se mide a 20 $^\circ\text{C}$, asociado con la ionización del primer hidrógeno disponible, y que tiene un anión correspondiente, que es capaz de formar sales de calcio hidrosolubles. Posteriormente, se proporciona además al menos una sal hidrosoluble, que en el caso de una sal que contiene hidrógeno tiene un pK_a mayor de 7, cuando se mide a 20 $^\circ\text{C}$, asociado con la ionización del primer hidrógeno disponible, y cuyo anión de la

sal es capaz de formar sales de calcio insolubles en agua. Según la realización preferida, el ácido débil tiene un valor de pK_a mayor de 2,5 a 5 a 20 °C, y más preferiblemente el ácido débil se selecciona del grupo que consiste en ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico, y mezclas de los mismos. Los cationes ejemplares de dicha sal hidrosoluble se seleccionan del grupo que consiste en potasio, sodio, litio y mezclas de los mismos. En una realización más preferida, dicho catión es sodio o potasio. Los aniones ejemplares de dicha sal hidrosoluble se seleccionan del grupo que consiste en fosfato, dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, oxalato, silicato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos. En una realización más preferida, dicho anión se selecciona del grupo que consiste en fosfato, dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos. En una realización más preferida, dicho anión se selecciona del grupo que consiste en dihidrogenofosfato, monohidrogenofosfato, mezclas de los mismos e hidratos de los mismos. La adición de la sal hidrosoluble se puede llevar a cabo gota a gota o en una etapa. En el caso de la adición gota a gota, esta adición tiene lugar preferiblemente dentro de un periodo de tiempo de 10 minutos. Se prefiere añadir dicha sal en una etapa.

Según una realización de la presente invención, el al menos un donante de iones H_3O^+ se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el al menos un donante de iones H_3O^+ se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, $H_2PO_4^-$, que está neutralizado al menos parcialmente mediante un catión correspondiente, tal como Li^+ , Na^+ o K^+ , HPO_4^{2-} , que está neutralizado al menos parcialmente mediante un catión correspondiente, tal como Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , o Ca^{2+} y mezclas de los mismos, más preferiblemente el al menos un ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, o mezclas de los mismos, y lo más preferiblemente, el al menos un donante de iones H_3O^+ es ácido fosfórico.

El o los donantes de iones H_3O^+ se pueden añadir a la suspensión en forma de una disolución concentrada o una disolución más diluida. Preferiblemente, la proporción molar del donante de iones H_3O^+ respecto del carbonato de calcio natural o precipitado es de 0,01 a 4, más preferiblemente de 0,02 a 2, aún más preferiblemente 0,05 a 1, y lo más preferiblemente 0,1 a 0,58.

Como alternativa, también es posible añadir el donante de iones H_3O^+ al agua antes de suspender el carbonato de calcio natural o precipitado.

En una etapa posterior, el carbonato de calcio natural o precipitado se trata con dióxido de carbono. Si se usa un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico para el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ del carbonato de calcio precipitado o natural, se forma automáticamente dióxido de carbono. De manera alternativa o adicional, el dióxido de carbono se puede suministrar desde una fuente externa.

El tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y el tratamiento con dióxido de carbono se pueden llevar a cabo de manera simultánea, lo cual es el caso cuando se usa un ácido fuerte o medio-fuerte. También es posible llevar a cabo el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ primero, p.ej. con un ácido medio-fuerte que tiene un pK_a en el intervalo de 0 a 2,5 a 20 °C, en el que se forma in situ dióxido de carbono, y, así, el tratamiento con dióxido de carbono se llevará a cabo automáticamente de manera simultánea con el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ , seguido del tratamiento adicional con dióxido de carbono suministrado desde una fuente externa.

Preferiblemente, la concentración de dióxido de carbono gaseoso en la suspensión es, desde el punto de vista del volumen, tal que la proporción (volumen de suspensión): (volumen de CO_2 gaseoso) es de 1:0,05 a 1:20, aún más preferiblemente 1:0,05 a 1:5.

En una realización preferida, la etapa de tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o la etapa de tratamiento con dióxido de carbono se repiten al menos una vez, más preferiblemente varias veces. Según una realización, el al menos un donante de iones H_3O^+ se añade a lo largo de un periodo de tiempo de al menos alrededor de 5 min, preferiblemente al menos alrededor de 10 min, en general de alrededor de 10 a alrededor de 20 min, más preferiblemente alrededor de 30 min, aún más preferiblemente alrededor de 45 min, y a veces alrededor de 1 h o más.

Con posterioridad al tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y al tratamiento con dióxido de carbono, el pH de la suspensión acuosa, medido a 20 °C, alcanza de manera natural un valor mayor de 6,0, preferiblemente mayor de 6,5, más preferiblemente mayor de 7,0, aún más preferiblemente mayor de 7,5, y de ese modo se prepara el carbonato de calcio modificado superficialmente natural o precipitado en forma de una suspensión acuosa que tiene un pH mayor de 6,0, preferiblemente mayor de 6,5, más preferiblemente mayor de 7,0, aún más preferiblemente mayor de 7,5.

Se describen detalles adicionales sobre la preparación del carbonato de calcio natural reaccionado superficialmente en los documentos 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 y US 2004/0020410 A1.

De forma similar, se obtiene carbonato de calcio precipitado reaccionado superficialmente. Como se puede observar con detalle a partir del documento WO 2009/074492 A1, se obtiene carbonato de calcio precipitado reaccionado superficialmente poniendo en contacto carbonato de calcio precipitado con iones H_3O^+ y con aniones que se

5 solubilizan en un medio acuoso y que son capaces de formar sales de calcio insolubles en agua, en un medio acuoso para formar una suspensión espesa de carbonato de calcio precipitado reaccionado superficialmente, en el que dicho carbonato de calcio precipitado reaccionado superficialmente comprende una sal de calcio insoluble, al menos parcialmente cristalina, de dicho anión formada sobre la superficie de al menos parte del carbonato de calcio precipitado.

10 Dichos iones de calcio solubilizados corresponden a un exceso de iones de calcio solubilizados respecto de los iones de calcio solubilizados generados de manera natural en la disolución de carbonato de calcio precipitado mediante los iones H_3O^+ , en donde dichos iones H_3O^+ se proporcionan únicamente en forma de un contraión respecto del anión, es decir, por medio de la adición del anión en forma de un ácido o de una sal ácida que no es de calcio, y en ausencia de cualquier ión de calcio adicional o fuente que genera iones de calcio.

Dichos iones de calcio solubilizados en exceso se proporcionan preferiblemente mediante la adición de una sal de calcio neutra o ácida soluble, o mediante la adición de una sal que no es de calcio ácida o neutra que genera una sal de calcio neutra o ácida soluble in situ.

15 Dichos iones H_3O^+ se pueden proporcionar mediante la adición de un ácido o una sal ácida de dicho anión, o la adición de un ácido o una sal ácida que sirve de manera simultánea para proporcionar la totalidad o parte de dichos iones de calcio solubilizados en exceso.

20 En una realización más preferible de la preparación del carbonato de calcio natural o precipitado reaccionado superficialmente, el carbonato de calcio natural o precipitado se hace reaccionar con el o los donantes de iones H_3O^+ y/o el dióxido de carbono en presencia de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en silicato, sílice, hidróxido de aluminio, aluminato alcalino tal como aluminato de sodio o potasio, óxido de magnesio, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el al menos un silicato se selecciona de un silicato de aluminio, un silicato de calcio, o un silicato de metal alcalinotérreo. Estos componentes se pueden añadir a una suspensión acuosa que comprende el carbonato de calcio natural o precipitado antes de añadir el o los donantes de iones H_3O^+ y/o dióxido de carbono.

25 De manera alternativa, el silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o aluminato alcalinotérreo y/o el/los componente(s) de óxido de magnesio se pueden añadir a la suspensión acuosa de carbonato de calcio natural o precipitado cuando ya se ha iniciado la reacción del carbonato de calcio natural o precipitado con el o los donantes de iones H_3O^+ y dióxido de carbono. Se describen detalles adicionales sobre la preparación del carbonato de calcio natural o precipitado modificado superficialmente en presencia de al menos un silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o componente(s) de aluminato alcalinotérreo en el documento WO 2004/083316 A1.

30 El carbonato de calcio reaccionado superficialmente se puede mantener en suspensión, opcionalmente estabilizado adicionalmente mediante un dispersante. Se pueden usar los dispersantes convencionales conocidos para el experto. Un dispersante preferido está compuesto de poli(ácidos acrílicos) y/o carboximetilcelulosas.

35 De manera alternativa, la suspensión acuosa descrita anteriormente se puede secar, y de ese modo se obtiene el carbonato de calcio natural o precipitado reaccionado superficialmente sólido (es decir, seco o que contiene tan poca agua que no está en forma fluida) en forma de gránulos o un polvo.

El carbonato de calcio reaccionado superficialmente puede tener diferentes formas de partícula, tales como, p.ej., la forma de rosas, pelotas de golf y/o cerebros.

40 En una realización preferida, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tiene un área de superficie específica de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de $27 \text{ m}^2/\text{g}$ a $180 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $160 \text{ m}^2/\text{g}$, aún más preferiblemente de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $150 \text{ m}^2/\text{g}$, y lo más preferiblemente de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $120 \text{ m}^2/\text{g}$, medida usando nitrógeno y el método BET. Por ejemplo, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tiene un área de superficie específica de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, medida usando nitrógeno y el método BET. El área de superficie específica BET, en el significado de la presente invención, se define como el área de la superficie de las partículas dividido por la masa de las partículas. Tal como se usa en la presente memoria, el área de superficie específica se mide mediante adsorción con el uso de la isoterma BET (norma ISO 9277:2010), y se especifica en m^2/g .

45 Además, se prefiere que las partículas de carbonato de calcio reaccionado superficialmente tengan un diámetro de grano mediano en volumen $d_{50}(\text{vol})$ de 1 a $75 \mu\text{m}$, preferiblemente de 2 a $50 \mu\text{m}$, más preferiblemente de 3 a $40 \mu\text{m}$, aún más preferiblemente de 4 a $30 \mu\text{m}$, y lo más preferiblemente de 5 a $15 \mu\text{m}$.

50 Además, se puede preferir que las partículas de carbonato de calcio reaccionado superficialmente tengan un diámetro de grano $d_{98}(\text{vol})$ de 2 a $150 \mu\text{m}$, preferiblemente de 4 a $100 \mu\text{m}$, más preferiblemente de 6 a $80 \mu\text{m}$, aún más preferiblemente de 8 a $60 \mu\text{m}$, y lo más preferiblemente de 10 a $30 \mu\text{m}$.

55 El valor d_x representa el diámetro respecto del que un x % de las partículas tienen diámetros menores que d_x . Esto significa que el valor d_{98} es el tamaño de partícula al que un 98 % de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{98} también se denomina "corte superior". Los valores d_x se pueden proporcionar en porcentaje en volumen o peso. El valor $d_{50}(\text{p.})$ es por tanto el tamaño de partícula mediano en peso, es decir, un 50 %p de todos los granos son menores que este tamaño de partícula, y el valor $d_{50}(\text{vol})$ es el tamaño de partícula mediano en volumen, es

decir, un 50 %v de todos los granos son menores que este tamaño de partícula.

El diámetro de grano mediano en volumen d_{50} se determinó mediante el uso de un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000. El valor d_{50} o d_{98} , medido mediante el uso de un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000, indica un valor de diámetro de forma que un 50 % o 98 % en volumen, respectivamente, de las partículas tienen un diámetro menor que este valor. Los datos en bruto obtenidos con la medida se analizan mediante el uso de la teoría de Mie, con un índice de refracción de partícula de 1,57 y un índice de absorción de 0,005.

El diámetro de grano mediano en peso se determina mediante el método de sedimentación, que es un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medida se hace con un instrumento Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El experto conoce el método y el instrumento, y se usan habitualmente para determinar el tamaño de grano de rellenos y pigmentos. La medida se lleva a cabo en una disolución acuosa del 0,1 %p de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron mediante el uso de un agitador de alta velocidad y se sonicaron.

El experto conoce los procesos y los instrumentos, y se usan habitualmente para determinar el tamaño de grano de rellenos y pigmentos.

El volumen de poro específico se mide mediante el uso de una medida de porosimetría de intrusión de mercurio mediante el uso de un porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore V 9620 que tiene una presión aplicada máxima de mercurio de 414 MPa (60.000 psi), equivalente a un diámetro de conducto de Laplace de 0,004 μm ($\sim\text{nm}$). El tiempo de equilibrio usado en cada etapa de presión es 20 segundos. El material de muestra se sella en un penetrómetro de polvo con cámara de 5 cm^3 para el análisis. Los datos se corrigen con respecto a la compresión de mercurio, la expansión del penetrómetro y la compresión del material de la muestra mediante el uso del programa informático Pore-Comp (Gane, P.A.C., Kettle, J.P., Matthews, G.P. y 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, p1753-1764.).

El volumen de poro total observado en los datos de intrusión acumulativa se puede separar en dos regiones, y los datos de intrusión desde 214 μm hasta alrededor de 1 - 4 μm muestran que el empaquetamiento grueso de la muestra contribuye claramente entre cualquier estructura aglomerada. Por debajo de estos diámetros se halla el empaquetamiento fino inter-partícula de las propias partículas. Si también tienen poros intra-partícula, esta región parece bimodal, y tomando el volumen de poro específico en el que se introduce el mercurio en los poros más finos que el punto de inflexión modal, es decir, más finos que el punto de inflexión bimodal, se define el volumen de poro intra-partícula específico. La suma de estas tres regiones proporciona el volumen de poro global total del polvo, pero depende claramente de la compactación/sedimento de la muestra original del polvo en el extremo de poro grueso de la distribución.

Tomando la primera derivada de la curva de intrusión acumulativa, se revelan las distribuciones de tamaños de poros basadas en el diámetro de Laplace equivalente, que inevitablemente incluyen el bloqueo de poros. Las curvas diferenciales muestran claramente la región de estructuras de poros de aglomerados gruesos, la región de poros inter-partícula y la región de poros intra-partícula, si están presentes. Conociendo el intervalo de diámetros de poros intra-partícula, es posible restar el volumen de poro inter-partícula e inter-aglomerado restante del volumen de poro total para producir el volumen de poro deseado de los poros internos solamente desde el punto de vista del volumen de poro por unidad de masa (volumen de poro específico). El mismo principio de resta, por supuesto, es aplicable para aislar cualquiera de las otras regiones de tamaños de poro de interés.

Preferiblemente, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tiene un volumen de poro específico de intrusión intra-partícula en el intervalo de 0,1 a 2,3 cm^3/g , más preferiblemente de 0,2 a 2,0 cm^3/g , especialmente preferiblemente de 0,4 a 1,8 cm^3/g , y lo más preferiblemente de 0,6 a 1,6 cm^3/g , calculado a partir de la medida de porosimetría de mercurio.

El tamaño de poro intra-partícula del carbonato de calcio reaccionado superficialmente está preferiblemente en un intervalo de 0,004 a 1,6 μm , más preferiblemente en un intervalo de 0,005 a 1,3 μm , especialmente preferiblemente de 0,006 a 1,15 μm , y lo más preferiblemente de 0,007 a 1,0 μm , p.ej. 0,01 a 0,9 μm determinado mediante una medida de porosimetría de mercurio.

Se aprecia que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente se puede proporcionar en forma de una suspensión acuosa o en forma seca.

Si el carbonato de calcio reaccionado superficialmente se proporciona en forma de una suspensión acuosa, la suspensión acuosa tiene preferiblemente un contenido de sólidos en el intervalo del 5 al 80 %p, basado en el peso total de la suspensión acuosa. Según una realización preferida, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa está en el intervalo de 10 a 70 %p, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 60 %p, y lo más preferiblemente en el intervalo de 15 a 40 %p, basado en el peso total de la suspensión acuosa.

El término suspensión "acuosa" se refiere a un sistema en el que la fase líquida comprende, preferiblemente

- consiste en, agua. Sin embargo, dicho término no excluye que la fase líquida de la suspensión acuosa comprenda cantidades menores de al menos un disolvente orgánico miscible con agua seleccionado del grupo que comprende metanol, etanol, acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano y mezclas de los mismos. Si la suspensión acuosa comprende al menos un disolvente orgánico miscible con agua, la fase líquida de la suspensión acuosa comprende el al menos un disolvente orgánico miscible con agua en una cantidad del 0,1 al 40,0 %p, preferiblemente del 0,1 al 30,0 %p, más preferiblemente del 0,1 al 20,0 %p, y lo más preferiblemente del 0,1 al 10,0 %p, respecto del peso total de la fase líquida de la suspensión acuosa. Por ejemplo, la fase líquida de la suspensión acuosa consiste en agua.
- 5
- Según una realización preferida, la suspensión acuosa consiste en agua y el carbonato de calcio reaccionado superficialmente.
- 10 De manera alternativa, la suspensión acuosa de carbonato de calcio reaccionado superficialmente comprende aditivos adicionales.
- Además o alternativamente, la suspensión acuosa de carbonato de calcio reaccionado superficialmente comprende un agente dispersante, p.ej. un poliacrilato.
- 15 Preferiblemente, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente proporcionado en la etapa a) es un carbonato de calcio reaccionado superficialmente seco. Esta realización es ventajosa debido a que el método se puede llevar a cabo sin la implementación de etapas muy costosas necesarias para eliminar el disolvente.
- Por ejemplo, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente proporcionado en la etapa a) tiene un contenido de humedad menor del 10,0 %p basado en el peso seco del carbonato de calcio reaccionado superficialmente proporcionado en la etapa a).
- 20 En una realización, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente proporcionado en la etapa a) tiene un contenido de humedad del 0,01 %p al 10,0 %p, preferiblemente del 0,01 %p al 8,0 %p, y más preferiblemente del 0,01 %p al 6,0 %p basado en el peso seco del carbonato de calcio reaccionado superficialmente proporcionado en la etapa a).
- Caracterización de la etapa b): provisión de un agente de tratamiento
- 25 Según la etapa b) de la presente invención, se proporciona un agente de tratamiento. Un requisito de la presente invención es que el agente de tratamiento se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos.
- 30 Se aprecia que el agente de tratamiento puede ser uno o más agente(s) de tratamiento.
- En una realización de la presente invención, el agente de tratamiento comprende, preferiblemente consiste en, un tipo de agente de tratamiento. De manera alternativa, el agente de tratamiento comprende, preferiblemente consiste en, dos o más tipos de agentes de tratamiento. Por ejemplo, el agente de tratamiento comprende, preferiblemente consiste en, dos o tres tipos de agentes de tratamiento.
- 35 Preferiblemente, el agente de tratamiento comprende, más preferiblemente consiste en, un tipo de agente de tratamiento.
- En una realización, el agente de tratamiento es ácido ascórbico. Por ejemplo, el ácido ascórbico es preferiblemente ácido L-ascórbico y/o ácido D-isoascórbico. Se aprecia que el ácido L-ascórbico también se conoce como (5R)-5-[(1S)-1,2-dihidroxietil]-3,4-dihidroxi-2(5H)-furanona. El ácido D-isoascórbico se conoce también como (5R)-5-[(1R)-1,2-dihidroxietil]-3,4-dihidroxi-2(5H)-furanona. En una realización, el agente de tratamiento es ácido L-ascórbico o ácido D-isoascórbico, preferiblemente ácido L-ascórbico. En una realización alternativa, el agente de tratamiento es ácido L-ascórbico y ácido D-isoascórbico.
- 40
- Además o alternativamente, el agente de tratamiento es una sal de ácido ascórbico.
- 45 La sal de ácido ascórbico es preferiblemente un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de sodio, potasio, calcio, palmitato y estearato del mismo. Por ejemplo, el agente de tratamiento es una sal de sodio, potasio y/o calcio de ácido ascórbico.
- Además o alternativamente, el agente de tratamiento es ácido gálico. Se aprecia que el ácido gálico también se conoce como 3,4,5-trihidroxibenzoato, y tiene la fórmula molecular $C_7H_6O_5$.
- Además o alternativamente, el agente de tratamiento es una sal de ácido gálico.
- 50 La sal de ácido gálico es preferiblemente un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de sodio, potasio, calcio, magnesio y litio del mismo.

Además o alternativamente, el agente de tratamiento se selecciona de ácidos grasos insaturados y/o sales de ácidos grasos insaturados.

La expresión "ácido graso insaturado", en el significado de la presente invención, se refiere a compuestos orgánicos insaturados de cadena lineal o de cadena ramificada, compuestos de carbono e hidrógeno. Dicho compuesto orgánico contiene además un grupo carboxilo colocado en el extremo del esqueleto de carbono.

El ácido graso insaturado se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido crotónico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido eicosadienoico, ácido docosadienoico, ácido pinoleico, ácido eleosteárico, ácido de Mead, ácido dihomo- γ -linolénico, ácido eicosatrienoico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido eicosatetraenoico, ácido adrenico, ácido bosoopentaenoico, ácido eicosapentaenoico, ácido de ozubondo, ácido de sardina, ácido tetracosanolpentaenoico, ácido docosahexaenoico, ácido de arenque, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el agente de tratamiento que es un ácido graso insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido α -linolénico y mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el agente de tratamiento que es un ácido graso insaturado es ácido oleico y/o ácido linoleico, preferiblemente ácido oleico o ácido linoleico, lo más preferiblemente ácido linoleico.

Además o alternativamente, el agente de tratamiento es una sal de un ácido graso insaturado.

La expresión "sal de ácido graso insaturado" se refiere a un ácido graso insaturado, en el que el grupo ácido activo está parcialmente o completamente neutralizado. La expresión ácido graso insaturado "parcialmente neutralizado" se refiere a un grado de neutralización de los grupos ácidos activos en el intervalo del 40 al 95 %mol, preferiblemente del 50 al 95 %mol, más preferiblemente del 60 al 95 %mol, y lo más preferiblemente del 70 al 95 %mol. La expresión ácido graso insaturado "completamente neutralizado" se refiere a un grado de neutralización de los grupos ácidos activos de > 95 %mol, preferiblemente de > 99 %mol, más preferiblemente de > 99,8 %mol, y lo más preferiblemente del 100 %mol. Preferiblemente, los grupos ácidos activos están parcialmente o completamente neutralizados.

La sal de ácido graso insaturado es preferiblemente un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de sodio, potasio, calcio, magnesio, litio, estroncio, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria y amonio del mismo, por lo que las sales de amina son lineales o cíclicas. Por ejemplo, el agente de tratamiento es una sal de ácido oleico y/o ácido linoleico, preferiblemente de ácido oleico o ácido linoleico, lo más preferiblemente de ácido linoleico.

La sal del ácido graso insaturado se obtiene preferiblemente tratando el ácido graso insaturado con una base antes de la etapa de adición c) para obtener la sal correspondiente del mismo.

La base se puede seleccionar de hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de amonio y/o hidróxido de sodio, y preferiblemente es hidróxido de sodio.

La adición de la al menos una base al ácido graso insaturado se puede llevar a cabo mediante cualquier medio convencional conocido para el experto. Preferiblemente, la adición se puede llevar a cabo en condiciones de mezcla. El experto adaptará estas condiciones de mezcla, tales como la velocidad de mezcla y la temperatura según su equipo de proceso.

La base se puede añadir al ácido graso insaturado en una cantidad que oscila de 0,1 a 100 %mol, preferiblemente en el intervalo de 1 a 98 %mol, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 95 %p, y lo más preferiblemente en el intervalo de 40 a 95 %p, basado en el ácido graso insaturado.

Además o alternativamente, el agente de tratamiento es hierro elemental.

La expresión "hierro elemental", según la presente invención, se refiere al elemento químico con el símbolo Fe. El hierro elemental es sólido a la temperatura y presión ambiente estándar (SATP), que se refiere a una temperatura de 298,15 K (25 °C) y una presión absoluta de exactamente 100.000 Pa (1 bar, 14,5 psi, 0,98692 atm).

Por ejemplo, el hierro elemental es un hierro en polvo particulado que tiene un tamaño de partícula mediano en volumen d_{50} que oscila de 5 nm a 10 μ m. Preferiblemente, el hierro elemental es un hierro en polvo particulado que tiene un tamaño de partícula mediano en volumen d_{50} que oscila de 10 nm a 2 μ m, y más preferiblemente de 30 nm a 500 nm.

En una realización, el hierro elemental es un hierro en polvo particulado en el intervalo de tamaños nm. Por ejemplo, el hierro elemental es un hierro en polvo particulado que tiene un tamaño de partícula mediano en volumen d_{50} que oscila de 10 nm a 300 nm, preferiblemente de 20 a 200 nm, y más preferiblemente de 30 nm a 100 nm.

Además o alternativamente, el agente de tratamiento es una sal de hierro (II). La expresión "sal de hierro (II)", según la presente invención, se refiere a una sal ferrosa en la que el hierro tiene el número de oxidación II. Por ejemplo, el

agente de tratamiento que es una sal de hierro (II) se selecciona del grupo que consiste en bromuro de hierro (II), cloruro de hierro (II) (FeCl_2), fluoruro de hierro (II), yoduro de hierro (II), molibdato de hierro (II), oxalato de hierro (II), tetrafluoroborato de hierro (II), hexacianoferrato de potasio, sulfato de hierro (II) (anhidro), sulfato de hierro (II) monohidrato, sulfato de hierro (II) heptahidrato, sulfato de hierro (II) y amonio (anhidro), sulfato de hierro (II) y amonio hexahidrato, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el agente de tratamiento que es una sal de hierro (II) se selecciona del grupo que consiste en sulfato de hierro (II) monohidrato, sulfato de hierro (II) heptahidrato, sulfato de hierro (II) y amonio hexahidrato, cloruro de hierro (II), y mezclas de los mismos. Lo más preferiblemente, el agente de tratamiento que es una sal de hierro (II) es sulfato de hierro (II) heptahidrato y/o cloruro de hierro (II), preferiblemente sulfato de hierro (II) heptahidrato o cloruro de hierro (II), lo más preferiblemente sulfato de hierro (II) heptahidrato.

Además o alternativamente, el agente de tratamiento es un óxido que comprende hierro (II) y/o un óxido que comprende hierro (II, III). La expresión "óxido que comprende hierro (II)", según la presente invención, se refiere a un óxido ferroso en el que el hierro tiene el número de oxidación II. La expresión "óxidos que comprenden hierro (II, III)", según la presente invención, se refiere a un óxido ferroso en el que el hierro tiene los números de oxidación II y III. Por ejemplo, el agente de tratamiento que es un óxido que comprende hierro (II) es óxido de hierro (II). Por ejemplo, el agente de tratamiento que es un óxido que comprende hierro (II, III) es óxido de hierro (II) y hierro (III).

El agente de tratamiento está preferiblemente en forma "líquida" o "fundida".

En una realización, el agente de tratamiento es un líquido (puro) a 25 °C y presión ambiente.

De manera alternativa, el agente de tratamiento está en forma fundida.

Si el agente de tratamiento está en forma sólida, también se puede disolver/dispersar/suspender en un disolvente, y añadirlo como una disolución o suspensión o dispersión al carbonato de calcio reaccionado superficialmente en la etapa c), es decir, como un líquido.

El disolvente que se puede usar para diluir/disolver/dispersar/suspender el agente de tratamiento puede ser agua y/o un disolvente orgánico que es miscible con el agua, por ejemplo, un disolvente orgánico como metanol, etanol, n-butanol, isopropanol, n-propanol, y mezclas de los mismos. Según una realización preferida, el disolvente consiste en agua. Según otra realización preferida, el disolvente es una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico que es miscible con el agua. Preferiblemente, el disolvente es una mezcla que consiste en agua y etanol, y más preferiblemente la mezcla agua:etanol tiene una proporción de 2:1 a 1:2, basado en el peso de los disolventes, y lo más preferiblemente la mezcla agua:etanol tiene una proporción de 1:1, basado en el peso de los disolventes.

Según una realización de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión/dispersión diluida/dispersada que comprende el disolvente y el agente de tratamiento está en el intervalo del 0,1 al 60 %p, preferiblemente en el intervalo del 1 al 40 %p, más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 30 %p, y lo más preferiblemente en el intervalo del 2 al 25 %p, basado en el peso total de la suspensión/dispersión.

Según otra realización de la presente invención, la cantidad del agente de tratamiento en la disolución/suspensión/dispersión diluida/disuelta/dispersada/suspendida que comprende el disolvente y el agente de tratamiento está en el intervalo del 0,1 al 60 %p, preferiblemente en el intervalo del 1 al 40 %p, más preferiblemente en el intervalo del 1,5 al 30 %p, y lo más preferiblemente en el intervalo del 2 al 25 %p, basado en el peso total de la disolución/suspensión/dispersión.

Según otra realización de la presente invención, el agente de tratamiento o la disolución/suspensión/dispersión diluida/disuelta/dispersada que comprende el disolvente y el al menos un agente de tratamiento se precalienta antes de llevar a cabo la etapa de combinación c). Es decir, el agente de tratamiento o la disolución/suspensión/dispersión diluida/disuelta/dispersada que comprende el disolvente y el agente de tratamiento se trata a una temperatura de 30 a 120 °C, preferiblemente de 45 a 115 °C, más preferiblemente de 50 a 105 °C, y lo más preferiblemente de 80 a 100 °C antes de llevar a cabo la etapa de combinación c).

El tiempo de tratamiento para llevar a cabo el precalentamiento del agente de tratamiento o de la disolución/suspensión/dispersión diluida/disuelta/dispersada que comprende el disolvente y el agente de tratamiento se lleva a cabo durante un periodo de 30 min o menos, preferiblemente durante un periodo de 20 min o menos, y más preferiblemente durante un periodo de 15 min o menos.

Según otra realización de la presente invención, el agente de tratamiento o la disolución/suspensión/dispersión diluida/disuelta/dispersada que comprende el disolvente y el agente de tratamiento se precalienta a una temperatura de 30 a 120 °C, preferiblemente de 45 a 115 °C, más preferiblemente de 50 a 105 °C, y lo más preferiblemente de 80 a 100 °C antes de llevar a cabo la etapa de adición c) durante un periodo de 30 min o menos, preferiblemente durante un periodo de 20 min o menos, y más preferiblemente durante un periodo de 15 min o menos.

En una realización de la presente invención, el precalentamiento del agente de tratamiento o la disolución/suspensión/dispersión diluida/disuelta/dispersada que comprende el disolvente y el agente de tratamiento se lleva a cabo a una temperatura que es aproximadamente igual a la temperatura implementada durante la etapa

de combinación c).

La expresión temperatura "igual", en el significado de la presente invención, se refiere a una temperatura de precalentamiento que está como máximo 20 °C, preferiblemente como máximo 15 °C, más preferiblemente 10 °C, y lo más preferiblemente como máximo 5 °C, por debajo o por encima de la temperatura implementada durante la etapa de combinación c).

El precalentamiento del agente de tratamiento o la disolución/suspensión/dispersión diluida/disuelta/dispersada que comprende el disolvente y el agente de tratamiento tiene lugar preferiblemente en condiciones de mezcla. El experto adaptará estas condiciones de mezcla (tales como la configuración de las paletas de mezcla y la velocidad de mezcla) según su equipo de proceso.

Caracterización de la etapa c): combinación del carbonato de calcio reaccionado superficialmente con el agente de tratamiento

Según la etapa c) de la presente invención, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) se combina con el agente de tratamiento de la etapa b) en una o más etapas a una temperatura de 10 a 200 °C con mezcla, de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

Es necesario que el agente de tratamiento se añada al carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido sea de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

Por ejemplo, el agente de tratamiento se añade al carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido en la etapa c) es de 0,1 a 40 mg/m², y preferiblemente de 0,5 a 20 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a). Lo más preferiblemente, el agente de tratamiento se añade al carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,7 a 15 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

Además o alternativamente, el agente de tratamiento de la etapa b) se añade en la etapa c) en una cantidad del 0,01 al 80,0 %p, basado en el peso seco total del carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a). Preferiblemente, el agente de tratamiento de la etapa b) se añade en la etapa c) en una cantidad del 0,1 al 70,0 %p, más preferiblemente del 0,5 al 60,0 %p, y lo más preferiblemente del 1,0 al 40,0 %p, basado en el peso seco total de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

La etapa de combinar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b), en una o más etapas, tiene lugar preferiblemente en condiciones de mezcla. El experto adaptará estas condiciones de mezcla (tales como la configuración de las paletas de mezcla y la velocidad de mezcla) según su equipo de proceso.

Por ejemplo, la mezcla puede tener lugar por medio de un mezclador de arado. Los mezcladores de arado funcionan mediante el principio de un lecho fluidizado producido mecánicamente. Las cuchillas de arado giran cerca de la pared interior de un tambor cilíndrico horizontal, y transportan los componentes de la mezcla fuera del lecho del producto hacia el espacio abierto de mezcla. El lecho fluidizado producido mecánicamente asegura una mezcla intensa de incluso grandes lotes en un tiempo muy corto. Se usan cuchillas y/o dispersadores para dispersar los grumos en una operación en seco. El equipo que se puede usar en el proceso inventivo está disponible, por ejemplo, de Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania, o de VISCO JET Rührsysteme GmbH, Alemania.

En una realización de la presente invención, el método se lleva a cabo en un modo continuo. En este caso, es posible añadir el agente de tratamiento al carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) en un flujo constante, de forma que se proporciona una concentración constante del agente de tratamiento durante la etapa c).

De manera alternativa, el agente de tratamiento se añade al carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) en una etapa, en la que dicho agente de tratamiento se añade preferiblemente en una porción.

En otra realización, el método inventivo se lleva a cabo en un modo discontinuo, es decir, el agente de tratamiento se añade al carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) en más de una etapa, en la que dicho agente de tratamiento se añade preferiblemente en porciones aproximadamente iguales. De manera alternativa, también es posible añadir el agente de tratamiento en porciones desiguales al carbonato de calcio reaccionado superficialmente acuoso de la etapa a), es decir, en porciones mayores y menores.

Según una realización de la presente invención, la etapa c) se lleva a cabo en un proceso discontinuo o continuo durante un periodo de tiempo de 0,1 a 1.000 s. Por ejemplo, la etapa c) es un proceso continuo y comprende una o varias etapas de contacto, y el tiempo de contacto total es de 0,1 a 20 s, preferiblemente de 0,5 a 15 s, y lo más preferiblemente de 1 a 10 s.

- Para obtener una combinación suficiente del carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b), es necesario que la etapa de combinación c) se lleve a cabo a una temperatura de 10 a 200 °C. Por ejemplo, la etapa de combinación c) se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 150 °C, más preferiblemente de 20 a 120 °C, aún más preferiblemente de 20 a 100 °C, y lo más preferiblemente de 20 a 80 °C.
- 5 Se aprecia que la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de combinación c) se adapta preferiblemente al agente de tratamiento específico usado. A este respecto, se debe indicar que el agente de tratamiento de la etapa b) debería estar en forma líquida, es decir, un líquido puro o una disolución/suspensión/dispersión diluida/disuelta/dispersada, o en forma fundida.
- Si el agente de tratamiento de la etapa b) está en forma de un líquido puro o una disolución diluida/disuelta a 25 °C y presión ambiente, la etapa de combinación c) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 10 a 40 °C, preferiblemente de 20 a 40 °C, más preferiblemente de 25 a 35 °C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 30 °C (± 2 °C).
- 10 De manera alternativa, si el agente de tratamiento de la etapa b) está en forma fundida o es una suspensión/dispersión dispersada, la etapa de combinación c) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 40 a 200 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C, más preferiblemente de 60 a 120 °C, y lo más preferiblemente de 80 a 120 °C antes de llevar a cabo la etapa c).
- 15 Según una realización, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente proporcionado en la etapa a) y/o el agente de tratamiento de la etapa b) se precalienta(n), antes de llevar a cabo la etapa c). Por ejemplo, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente proporcionado en la etapa a) o el agente de tratamiento de la etapa b) se precalienta, antes de llevar a cabo la etapa c). Preferiblemente, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente proporcionado en la etapa a) se precalienta, antes de llevar a cabo la etapa c).
- 20 Por ejemplo, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente proporcionado en la etapa a) se precalienta, antes de llevar a cabo la etapa c). Es decir, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) se precalienta a una temperatura de 30 a 150 °C, preferiblemente de 40 a 140 °C, más preferiblemente de 50 a 130 °C, y lo más preferiblemente de 80 a 120 °C antes de llevar a cabo la etapa c). Por ejemplo, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) se precalienta a una temperatura de 120 °C ± 5 °C.
- 25 El tiempo de tratamiento para llevar a cabo el precalentamiento del carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) se lleva a cabo durante un periodo de 30 min o menos, preferiblemente durante un periodo de 20 min o menos, y lo más preferiblemente durante un periodo de 15 min o menos, p.ej. 5 min a 15 min.
- 30 Según una realización de la presente invención, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) se precalienta a una temperatura de 30 a 150 °C, preferiblemente de 40 a 140 °C, más preferiblemente de 50 a 130 °C, y lo más preferiblemente de 80 a 120 °C antes de llevar a cabo la etapa c) durante un periodo de 30 min o menos, preferiblemente durante un periodo de 20 min o menos, y más preferiblemente durante un periodo de 15 min o menos, p.ej. 5 min a 15 min.
- 35 En una realización de la presente invención, el precalentamiento del carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura que es aproximadamente igual a la temperatura implementada durante la etapa de combinación c).
- La expresión temperatura "igual", en el significado de la presente invención, se refiere a una temperatura de precalentamiento que está como máximo 20 °C, preferiblemente como máximo 15 °C, más preferiblemente 10 °C, y lo más preferiblemente como máximo 5 °C, por debajo o por encima de la temperatura implementada durante la etapa de combinación c).
- 40 El precalentamiento del carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) tiene lugar preferiblemente en condiciones de mezcla. El experto adaptará estas condiciones de mezcla (tales como la configuración de las paletas de mezcla y la velocidad de mezcla) según su equipo de proceso.
- 45 En una realización, la etapa de combinación c) se lleva a cabo durante al menos 1 min, preferiblemente durante al menos 5 min, p.ej. durante al menos 10 min, 15 min, 20 min, 30 min o 45 min. Además o alternativamente, la etapa de combinación c) se lleva a cabo como máximo durante 60 min, preferiblemente como máximo durante 45 min, p.ej. como máximo durante 30 min.
- 50 Por ejemplo, la etapa de combinación c) se lleva a cabo durante un periodo de tiempo que oscila de 1 min a 60 min, preferiblemente durante un periodo de tiempo que oscila de 10 min a 45 min, y lo más preferiblemente de 10 min a 30 min. Por ejemplo, la etapa de combinación c) se lleva a cabo durante 20 min ± 5 minutos.
- Se aprecia que la etapa de combinación c) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 200 °C y durante un periodo de tiempo que oscila de 1 min a 60 min.
- 55 Según un aspecto, la presente invención se refiere por tanto a un método para el tratamiento de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, y el método comprende las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa;
- b) proporcionar un agente de tratamiento que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos, y
- 10 c) combinar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b) en una o más etapas a una temperatura de 10 a 200 °C con mezcla, de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

15 Según una realización preferida, la presente invención se refiere a un método para el tratamiento de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, y el método consiste en las siguientes etapas:

- 20 a) proporcionar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa;
- b) proporcionar un agente de tratamiento que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos, y
- 25 c) combinar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b) en una o más etapas a una temperatura de 10 a 200 °C con mezcla, de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

30 Los inventores descubrieron sorprendentemente que mediante el método anterior es posible preparar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado que proporciona un secuestro de oxígeno (O₂) sumamente eficaz, y especialmente un secuestro oxígeno (O₂) mejorado en comparación con los materiales secuestrantes de oxígeno ya conocidos. Además, mediante el método según la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado que proporciona un efecto secuestrante de oxígeno (O₂) y/o que es capaz de eliminar una cantidad elevada de oxígeno del entorno. Además, mediante el método según la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado que es atóxico, que se puede manipular fácilmente y que se puede usar en una gran diversidad de aplicaciones.

Etapas de proceso adicionales

40 Según una realización de la presente invención, el método comprende una etapa d) adicional de tratar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) con al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante.

El al menos un agente hidrofobizante usado en la etapa d) puede ser cualquier agente conocido para el experto que es capaz de formar una capa de tratamiento hidrófoba sobre al menos una parte del área de la superficie accesible de las partículas de carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenidas en la etapa c).

45 La expresión "al menos un" agente hidrofobizante, en el significado de la presente invención, significa que el agente hidrofobizante comprende, preferiblemente consiste en, uno o más agentes hidrofobizantes.

En una realización de la presente invención, el al menos un agente hidrofobizante comprende, preferiblemente consiste en, un agente hidrofobizante. De manera alternativa, el al menos un agente hidrofobizante comprende, preferiblemente consiste en, dos o más agentes hidrofobizantes. Por ejemplo, el al menos un agente hidrofobizante comprende, preferiblemente consiste en, dos o tres agentes hidrofobizantes.

50 Preferiblemente, el al menos un agente hidrofobizante comprende, más preferiblemente consiste en, un agente hidrofobizante.

El al menos un agente hidrofobizante se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y

cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C_2 a C_{30} en el sustituyente, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico, polihidrogenosiloxano, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático y mezclas de los mismos.

- 5 Los ácidos carboxílicos alifáticos adecuados para tratar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) son, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos lineales o ramificados que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono.

El ácido carboxílico lineal o ramificado alifático, en el sentido de la presente invención, se puede seleccionar de uno o más ácidos carboxílicos de cadena lineal, de cadena ramificada, saturados, insaturados y/o alicíclicos. Preferiblemente, el ácido carboxílico lineal o ramificado alifático es un ácido monocarboxílico, es decir, el ácido carboxílico lineal o ramificado alifático se caracteriza porque hay presente un único grupo carboxilo. Dicho grupo carboxilo está localizado al final del esqueleto de carbono.

En una realización de la presente invención, el ácido carboxílico lineal o ramificado alifático se selecciona de ácidos carboxílicos sin ramificar saturados, es decir, el ácido carboxílico lineal o ramificado alifático se selecciona preferiblemente del grupo de ácidos carboxílicos que consisten en ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosanoico, ácido behénico, ácidotricosanoico, ácido lignocérico, y mezclas de los mismos.

20 En otra realización de la presente invención, el ácido carboxílico lineal o ramificado alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el ácido carboxílico lineal o ramificado alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, el ácido carboxílico lineal o ramificado alifático es ácido esteárico.

25 Además o alternativamente, el al menos un agente hidrofobizante es un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C_2 a C_{30} en el sustituyente y/o una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico.

30 La etapa d) de tratar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) con un anhídrido succínico mono-sustituido y/o con una mezcla de ésteres de ácido fosfórico y compuestos adecuados para el revestimiento se describen en los documentos EP 2 722 368 A1 y EP 2 770 017 A1.

Además o alternativamente, el al menos un agente hidrofobizante es un aceite de silicona inerte tal como un polidialquilsiloxano, p.ej. como se describe en el documento US 2004/0097616 A1.

35 Los aceites de silicona inertes más preferidos se seleccionan del grupo que consiste en polidimetilsiloxano, preferiblemente dimeticona, polidietilsiloxano y polimetilfenilsiloxano, y/o las mezclas de los mismos.

El aceite de silicona inerte está presente preferiblemente en una cantidad de forma que la cantidad total de dicho aceite de silicona inerte en al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c), es menor de 1.000 ppm, más preferiblemente menor de 800 ppm, y lo más preferiblemente menor de 600 ppm. Por ejemplo, la cantidad total del aceite de silicona inerte en al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) es de 100 a 1.000 ppm, más preferiblemente de 200 a 800 ppm, y lo más preferiblemente de 300 a 600 ppm, p.ej. de 400 a 600 ppm.

Además o alternativamente, el al menos un agente hidrofobizante es un polihidrogenosiloxano, preferiblemente un poli(metilhidrosiloxano).

Además o alternativamente, el al menos un agente hidrofobizante es un aldehído graso alifático.

45 La etapa d) de tratar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) con un aldehído graso alifático para revestimiento se describe en el documento EP 2 390 285 A1.

Si el método comprende la etapa d), se aprecia que la etapa d) se lleva a cabo después de la etapa de combinación c).

50 Según una realización, la presente invención se refiere por tanto a un método para el tratamiento de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, y el método comprende, preferiblemente consiste en, las siguientes etapas:

- a) proporcionar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que

se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa;

b) proporcionar un agente de tratamiento que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos,

c) combinar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b) en una o más etapas a una temperatura de 10 a 200 °C con mezcla, de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a), y

d) tratar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) con al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante, y preferiblemente el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C₂ a C₃₀ en el sustituyente, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico, polihidrogenosiloxano, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático, y mezclas de los mismos.

Según una realización de la presente invención, el método comprende una etapa e) adicional de encapsular el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o d).

Se aprecia por tanto que la etapa e) de encapsular el carbonato de calcio reaccionado superficialmente se lleva a cabo después de la etapa c) o, si está presente, de la etapa d). Es decir, si el método comprende la etapa d), la etapa de encapsulación e) se lleva a cabo después de la etapa d).

Por ejemplo, el método comprende una etapa e) adicional de encapsular el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o d) con una cera, preferiblemente con una cera de parafina.

El término "encapsular", en el significado de la presente invención, se refiere a la encapsulación esencialmente completa del carbonato de calcio reaccionado superficialmente con un compuesto adecuado.

La etapa de encapsular el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa c) o d) se puede llevar a cabo mediante cualquier proceso conocido para el experto que sea adecuado para la encapsulación. El experto adaptará las condiciones de encapsulación según su equipo de proceso.

Por ejemplo, la encapsulación del carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa c) o d) puede tener lugar por medio de un mezclador de arado.

Según una realización, la presente invención se refiere por tanto a un método para el tratamiento de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, y el método comprende, preferiblemente consiste en, las siguientes etapas:

a) proporcionar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa;

b) proporcionar un agente de tratamiento que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos,

c) combinar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b) en una o más etapas a una temperatura de 10 a 200 °C con mezcla, de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a),

d) opcionalmente tratar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) con al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante, y preferiblemente el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C₂ a C₃₀ en el

sustituyente, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico, polihidrogenosiloxano, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático, y mezclas de los mismos, y

- 5 e) encapsular el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o, si está presente, en la etapa d), preferiblemente con una cera, más preferiblemente con una cera de parafina.

10 En una realización, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o la etapa d) o la etapa e) se seca. Esta etapa opcional se lleva a cabo preferiblemente para reducir el contenido de humedad del carbonato de calcio reaccionado superficialmente. Así, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente secado tiene un contenido de humedad que está por debajo del contenido de humedad del carbonato de calcio reaccionado superficialmente antes de la etapa de secado.

Según una realización de la presente invención, el método comprende por tanto una etapa f) adicional de secar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o la etapa d) o la etapa e), preferiblemente el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c).

15 Por ejemplo, la etapa de secado f) opcional se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 40 a 200 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C, más preferiblemente de 60 a 120 °C, y lo más preferiblemente de 80 a 120 °C, a presión ambiente o reducida, hasta que el contenido de humedad del carbonato de calcio tratado superficialmente obtenido está en el intervalo del 0,001 al 20 %p, basado en el peso total del carbonato de calcio reaccionado superficialmente.

20 Se aprecia que la etapa de secado f) opcional se puede llevar a cabo a la presión ambiente o a una presión reducida. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo a la presión ambiente.

Así, la etapa de secado f) opcional se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 40 a 200 °C a presión ambiente. Por ejemplo, la etapa de secado f) opcional se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 150 °C, preferiblemente de 60 a 120 °C, y más preferiblemente de 80 a 120 °C a presión ambiente.

25 En una realización, la etapa de secado f) opcional se lleva a cabo hasta que el contenido de humedad del carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido está en el intervalo del 0,005 al 15 %p, preferiblemente en el intervalo del 0,01 al 10 %p, y más preferiblemente del 0,05 al 5 %p, basado en el peso total del carbonato de calcio reaccionado superficialmente.

Según una realización, la presente invención se refiere por tanto a un método para el tratamiento de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, y el método comprende, preferiblemente consiste en, las siguientes etapas:

30 a) proporcionar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa;

35 b) proporcionar un agente de tratamiento que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos,

40 c) combinar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b) en una o más etapas a una temperatura de 10 a 200 °C con mezcla, de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a),

45 d) opcionalmente tratar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) con al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante, y preferiblemente el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C₂ a C₃₀ en el sustituyente, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico, polihidrogenosiloxano, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático, y mezclas de los mismos,

50 e) opcionalmente encapsular el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o, si está presente, en la etapa d), preferiblemente con una cera, más preferiblemente con una cera de parafina, y

- f) secar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o la etapa d) o la etapa e).

Carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado

5 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado.

El carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado comprende

- 10 a) un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa, y
- 15 b) un agente de tratamiento se localiza como una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio reaccionado superficialmente, y/o el agente de tratamiento se carga en al menos una parte de los poros como relleno de poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que
- 20 i) la capa de tratamiento o el relleno de poros consiste en un agente de tratamiento seleccionado del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y mezclas de los mismos, y/o los productos de reacción de los mismos, y
- ii) el peso total del agente de tratamiento en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

En una realización, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado consiste en

- 25 a) un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa, y
- 30 b) un agente de tratamiento se localiza como una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio reaccionado superficialmente, y/o el agente de tratamiento se carga en al menos una parte de los poros como relleno de poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que
- 35 i) la capa de tratamiento o el relleno de poros consiste en un agente de tratamiento seleccionado del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y mezclas de los mismos, y/o los productos de reacción de los mismos, y
- 40 ii) el peso total del agente de tratamiento en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

Se aprecia que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado se obtiene preferiblemente mediante el proceso según la presente invención.

45 Así, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado de la presente invención es obtenible mediante un proceso que comprende, preferiblemente que consiste en, las siguientes etapas:

- 50 a) proporcionar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa;
- b) proporcionar un agente de tratamiento que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que

comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos, y

- 5 c) combinar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b) en una o más etapas a una temperatura de 10 a 200 °C con mezcla, de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

En una realización, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado de la presente invención es obtenible mediante un proceso que comprende, preferiblemente que consiste en, las siguientes etapas

- 10 a) proporcionar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H₃O⁺, en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H₃O⁺ y/o se suministra desde una fuente externa;

- 15 b) proporcionar un agente de tratamiento que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos,

- 20 c) combinar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b) en una o más etapas a una temperatura de 10 a 200 °C con mezcla, de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a),

- 25 d) opcionalmente tratar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) con al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante, y preferiblemente el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C₂ a C₃₀ en el sustituyente, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico, polihidrogenosiloxano, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático, y mezclas de los mismos,

- 30 e) opcionalmente encapsular el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o, si está presente, en la etapa d), preferiblemente con una cera, más preferiblemente con una cera de parafina, y

- f) opcionalmente secar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o la etapa d) o la etapa e).

35 Con respecto a la definición del carbonato de calcio reaccionado superficialmente, el agente de tratamiento, el agente suplementario opcional que es un agente hidrofobizante, el compuesto de encapsulación opcional y las realizaciones preferidas de los mismos, se hace referencia a la exposición proporcionada anteriormente al discutir los detalles técnicos del método de la presente invención.

40 La expresión "productos de reacción", en el significado de la presente invención, se refiere a los productos obtenidos poniendo en contacto el carbonato de calcio reaccionado superficialmente con el agente de tratamiento, es decir, el agente de tratamiento que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos. Dichos productos de reacción se forman entre al menos una parte del agente de tratamiento aplicado y las moléculas reactivas localizadas en la superficie o en los poros de las partículas de carbonato de calcio reaccionado superficialmente.

45 Preferiblemente, el peso total del agente de tratamiento en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente es de 0,01 a 40 mg/m². Más preferiblemente, el peso total del agente de tratamiento en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente es de 0,1 a 20 mg/m², y lo más preferiblemente de 0,2 a 15 mg/m².

55 Además, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado de la invención tiene preferiblemente una susceptibilidad específica a la captación de humedad. Se prefiere que la susceptibilidad a la captación de humedad del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado sea tal que su nivel de humedad superficial total sea ≤ 100 mg/g, más preferiblemente ≤ 60 mg/g, y lo más preferiblemente ≤ 40 mg/g del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado seco. Por ejemplo, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado tiene una susceptibilidad a la captación de humedad en el intervalo de 0,05 a 100 mg/g, preferiblemente de 0,1 a 60 mg/g, y

más preferiblemente de 0,2 a 40 mg/g.

Si el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado se trata además con al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado comprende adicionalmente dicho al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante.

- 5 En una realización, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado, por tanto, comprende adicionalmente al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante que cubre al menos parcialmente el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado o que se carga en al menos una parte de los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado.

10 Por ejemplo, el al menos un agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄ y/o los productos de reacción salinos del mismo, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C₂ a C₃₀ en el sustituyente, y/o los productos de reacción salinos del mismo, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o los productos de reacción de los mismos y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y/o los productos de reacción salinos de los mismos, polihidrogenosiloxano y los productos de reacción salinos del mismo, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático y/o los productos de reacción salinos del mismo, y las mezclas de los mismos.

15 Con respecto a la definición del al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante y las realizaciones preferidas de los mismos, se hace referencia a la exposición proporcionada anteriormente al discutir los detalles técnicos del método de la presente invención.

20 La expresión "productos de reacción", con respecto al al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante en el significado de la presente invención, se refiere a los productos obtenidos poniendo en contacto el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado con el al menos un agente hidrofobizante, es decir, el agente hidrofobizante que se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C₂ a C₃₀ en el sustituyente, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico, polihidrogenosiloxano, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático y las mezclas de los mismos. Dichos productos de reacción se forman entre al menos una parte del agente hidrofobizante aplicado y las moléculas reactivas localizadas en la superficie o en los poros de las partículas de carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado.

25 Se prefiere que el peso total del al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado sea menor que el peso total del agente de tratamiento que está localizado como una capa de tratamiento en al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio reaccionado superficialmente y/o que está cargado en al menos una parte de los poros como relleno de poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente.

30 Por ejemplo, el peso total del al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado es de 0,001 a 10 mg/m².

35 Más preferiblemente, el peso total del al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado es de 0,005 a 8 mg/m², y lo más preferiblemente de 0,01 a 5 mg/m².

Los inventores descubrieron sorprendentemente que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado de la presente invención tiene características excelentes de secuestro de oxígeno.

40 45 Uso del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado como secuestrante de oxígeno.

50 Con respecto a la definición del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado y las realizaciones preferidas del mismo, se hace referencia a la exposición proporcionada anteriormente al discutir los detalles técnicos del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado y del método de la presente invención.

55 Los inventores descubrieron sorprendentemente que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado proporciona un secuestro de oxígeno (O₂) sumamente eficaz, y especialmente un secuestro de oxígeno (O₂) mejorado en comparación con los materiales secuestrantes de oxígeno ya conocidos. Además, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado según la presente invención proporciona un efecto de secuestro de oxígeno (O₂) de larga duración y/o que es capaz de eliminar una cantidad elevada de oxígeno del entorno.

Según una realización de la presente invención, el volumen total de oxígeno reaccionado por gramo de agente de tratamiento está en el intervalo de 0,01 a 100 mL por gramo de agente de tratamiento superficial por día, y preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 50 mL por gramo de agente de tratamiento superficial por día, y más preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 25 mL por gramo de agente de tratamiento por día, en el que la reacción con el oxígeno se lleva a cabo con 500 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado secado en un desecador cerrado con un volumen de 7 L relleno de aire a presión normal.

En vista de las propiedades de secuestro de oxígeno del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado se puede usar en una gran diversidad de aplicaciones.

Por ejemplo, el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado se puede usar en composiciones de polímeros, revestimientos, preferiblemente revestimientos de papel o de polímeros, más preferiblemente revestimientos de papel, aplicaciones alimentarias, filtros y/o aplicaciones cosméticas, preferiblemente en aplicaciones alimentarias y más preferiblemente en aplicaciones de envasado de alimentos.

El alcance y el interés de la presente invención se entenderán mejor basándose en los siguientes ejemplos, que pretenden ilustrar ciertas realizaciones de la presente invención y no son limitantes.

15 Ejemplos

1 Métodos de medida

A continuación se describen los métodos de medida implementados en los ejemplos.

Contenido de humedad del carbonato de calcio

Se calentó una muestra de polvo de 10 g en un horno a 150 °C hasta que la masa es constante durante 20 minutos. La pérdida de masa se determinó gravimétricamente, y se expresa como el %p de pérdida respecto de la masa inicial de la muestra. Esta pérdida de masa se ha atribuido a la humedad de la muestra.

Susceptibilidad a la captación de humedad

La susceptibilidad a la captación de humedad de un material, como se menciona en la presente memoria, se determinó en mg de humedad/g tras la exposición a una atmósfera de una humedad relativa del 10 y 85 %, respectivamente, durante 2,5 horas a una temperatura de +23 °C (± 2 °C). Para este fin, la muestra se mantuvo primero en una atmósfera del 10 % de humedad relativa durante 2,5 horas, y después la atmósfera se cambia a un 85 % de humedad relativa, en la que la muestra se mantiene durante otras 2,5 horas. El incremento de peso entre la humedad relativa del 10 y del 85 % se usó después para calcular la captación de humedad en mg de humedad/g de muestra.

La susceptibilidad a la captación de humedad en mg/g dividida por el área de superficie específica en m²/g (calculada respecto del área de superficie específica BET) corresponde a la "susceptibilidad a la captación de humedad normalizada" expresada en mg/m² de muestra.

Contenido de sólidos

Se determinó el contenido de sólidos en suspensión (también conocido como "peso seco") mediante el uso de un analizador de humedad MJ33 (Mettler-Toledo, Suiza), con los siguientes ajustes: temperatura de secado de 150 °C, apagado automático si la masa no cambia más de 1 mg a lo largo de un periodo de 30 seg, secado estándar de 5 a 20 g de suspensión.

Ensayos de secuestro de oxígeno

Se llevaron a cabo ensayos de secuestro de oxígeno colocando una cantidad definida de polvo en un desecador cerrado equipado con un dispositivo medidor de oxígeno (GOX 100, GHM Messtechnik GmbH, Alemania). Se registró regularmente la cantidad relativa de oxígeno en el aire, y se estimó la cantidad total de oxígeno secuestrado por gramo de muestra (o sustancia activa), suponiendo que el gas respeta la ley de los gases ideales, y omitiendo el volumen ocupado por los polvos. Los resultados se expresaron como mL de O₂ / g de polvo, o mL de O₂ / g de sustancia activa.

Se usaron las siguientes ecuaciones para el ensayo:

$$n(\text{gas}) = \frac{PV}{R \cdot T}$$

$$n(\text{O}_2) = n(\text{gas}) \times 20,9/100$$

$$m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \times M(\text{O}_2)$$

$$V(O_2 \text{ desecador}) = V(\text{desecador}) \times 20,9/100$$

Suponiendo $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$T = 295 \text{ K}$$

$$P = 101.300 \text{ Pa}$$

5 $M(O_2) = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\%O_2 \text{ en el aire} = 20,9\%$$

Los valores presentados en la sección experimental se calculan como sigue:

$$O_2 \text{ secuestrado (mL/g de polvo)} = \frac{20,9 - (\%O_2 \text{ medido})}{20,9} \times \frac{V_{O_2 \text{ desecador}}}{m(\text{polvo})}$$

$$O_2 \text{ secuestrado (mL/g de agente de tratamiento superficial)} =$$

$$O_2 \text{ secuestrado (mL/g de polvo)} \times \frac{m(\text{agente de tratamiento superficial})}{m(\text{polvo tras el tratamiento})}$$

10

Distribución del tamaño de partículas (% en volumen de partículas con un diámetro < X), valor de d_{50} (diámetro de partícula mediano en volumen) y valor de d_{98} de un material particulado:

15 El diámetro de grano mediano en volumen d_{50} se determinó mediante el uso de un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Plc., Gran Bretaña) mediante el uso de la teoría de Mie, con un índice de refracción de partícula de 1,57 y un índice de absorción de 0,005. De manera alternativa, la medida se puede hacer con un analizador de tamaños de partículas HELOS de Sympatec, Alemania. La medida se puede considerar equivalente a la distribución en peso suponiendo una densidad constante a lo largo de la distribución de tamaños de partículas, y se hace referencia a la técnica de medida.

20 Se determinó el diámetro de grano mediano en peso y la distribución en peso del diámetro de grano de un material particulado por medio del método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medida se hizo con un aparato Sedigraph TM 5120.

El experto conoce el método y el instrumento, y se usan habitualmente para determinar el tamaño de grano de rellenos y pigmentos. La medida se lleva a cabo en una disolución acuosa del 0,1 %p de $Na_4P_2O_7$. Las muestras se dispersaron mediante el uso de un mezclador de alta velocidad y ultrasonidos.

25 *Volumen de poro específico de intrusión intra-partícula*

30 El volumen de poro específico de intrusión intra-partícula se ha calculado a partir de una porosimetría de intrusión de mercurio medida mediante el uso de un porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore IV 9500 que tiene una presión aplicada máxima de mercurio de 414 MPa (60.000 psi), equivalente a un diámetro de conducto de Laplace de 0,004 μm . El tiempo de equilibrio usado en cada etapa de presión es 20 segundos. El material de muestra se sella en un penetrómetro de polvo con cámara de 5 cm^3 para el análisis. Los datos se corrigen con respecto a la compresión de mercurio, la expansión del penetrómetro y la compresión del material de la muestra mediante el uso del programa informático Pore-Comp (Gane, P.A.C., Kettle, J.P., Matthews, G.P. y 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, p1753-1764.).

35 El volumen total de poros observado en los datos de intrusión acumulativa se pueden separar en dos regiones, y los datos de intrusión desde 214 μm hasta alrededor de 1 - 4 μm muestran que el empaquetamiento grueso de la muestra contribuye claramente entre cualquier estructura aglomerada. Por debajo de estos diámetros se halla el empaquetamiento fino inter-partícula de las propias partículas. Si también tienen poros intra-partícula, esta región parece bimodal. La suma de estas tres regiones proporciona el volumen de poro global total del polvo, pero depende claramente de la compactación/sedimento de la muestra original del polvo en el extremo del poro grueso de la distribución. La suma de estas tres regiones proporciona el volumen de poro global total del polvo, pero depende claramente de la compactación/sedimento de la muestra original del polvo en el extremo del poro grueso de la distribución.

45 Tomando la primera derivada de la curva de intrusión acumulativa, se revelan las distribuciones de tamaños de poros basadas en el diámetro de Laplace equivalente, que inevitablemente incluyen el bloqueo de poros. Las curvas diferenciales muestran claramente la región de estructuras de poros de aglomerados gruesos, la región de poros inter-partícula y la región de poros intra-partícula, si están presentes. Conociendo el intervalo de diámetros de poros intra-partícula, es posible restar el volumen de poro inter-partícula e inter-aglomerado restante del volumen de poro

total para producir el volumen de poro deseado de los poros internos solamente desde el punto de vista del volumen de poro por unidad de masa (volumen de poro específico). El mismo principio de resta, por supuesto, es aplicable para aislar cualquiera de las otras regiones de tamaños de poro de interés.

Área de superficie específica BET de un material

5 A lo largo del presente documento, se determina el área de superficie específica (en m^2/g) de un material de relleno mediante el uso del método BET (con el uso de nitrógeno como gas de adsorción), que el experto conoce bien (norma ISO 9277:2010). Después se obtiene el área de superficie total (en m^2) del material de relleno multiplicando el área de superficie específica y la masa (en g) del material de relleno antes del tratamiento.

2 Preparación de carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado

10 En la siguiente descripción de la preparación de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, la indicación del peso en forma de "partes" se refiere siempre a "partes en peso", a menos que se indique de otra manera.

2.1 Tratamientos con ácidos grasos insaturados

2.1.1 Ejemplo 1 - Polvo 1

15 Se colocaron 600 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $37 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador de alta velocidad (Mezclador MTI, MTI Mischtechnik International GmbH, Alemania), y se acondicionó agitando durante 10 minutos (3.000 rpm, $30 \text{ }^\circ\text{C}$). Después, se añadieron 0,6 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de ácido linoleico (3,6 g, Sigma-Aldrich (Alemania), grado técnico del 60-74%), y la agitación continuó durante otros 20 minutos a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. $0,16 \text{ mg}/\text{m}^2$. Posteriormente, la mezcla se enfrió y se extrajo del mezclador. Se
20 recogió un polvo blanco (Polvo 1).

2.1.2 Ejemplo 2 - Polvo 2

25 Se colocaron 800 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $37 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador de alta velocidad (Mezclador MTI, MTI Mischtechnik International GmbH, Alemania), y se acondicionó agitando durante 10 minutos (3.000 rpm, $30 \text{ }^\circ\text{C}$). Después, se añadieron 1,0 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de ácido linoleico (8 g, Sigma-Aldrich (Alemania), grado técnico del 60-74%), y la agitación continuó durante otros 20 minutos a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. $0,27 \text{ mg}/\text{m}^2$. Posteriormente, la mezcla se enfrió y se extrajo del mezclador. Se
recogió un polvo blanco (Polvo 2).

2.1.3 Ejemplo 3 - Polvo 3

30 Se colocaron 700 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $37 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador de alta velocidad (Mezclador MTI, MTI Mischtechnik International GmbH, Alemania), y se acondicionó agitando durante 10 minutos (3.000 rpm, $30 \text{ }^\circ\text{C}$). Después, se añadieron 3,0 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de ácido linoleico (21 g, Sigma-Aldrich (Alemania), grado técnico del 60-74%), y la agitación continuó durante otros 20 minutos a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Este nivel de
35 tratamiento corresponde a aprox. $0,81 \text{ mg}/\text{m}^2$. Posteriormente, la mezcla se enfrió y se extrajo del mezclador. Se recogió un polvo blanco (Polvo 3).

2.1.4 Ejemplo 4 - Polvo 4

40 Se colocaron 600 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $37 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador de alta velocidad (Mezclador MTI, MTI Mischtechnik International GmbH, Alemania), y se acondicionó agitando durante 10 minutos (3.000 rpm, $30 \text{ }^\circ\text{C}$). Después, se añadieron 3,0 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de ácido oleico (18 g, Fluka (Bélgica)), y la agitación continuó durante otros 20 minutos a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. $0,81 \text{ mg}/\text{m}^2$. Posteriormente, la mezcla se enfrió y se extrajo del mezclador. Se recogió un polvo blanco (Polvo 4).

2.1.5 Ejemplo 5 - Polvo 5

45 Se colocaron 700 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $37 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador de alta velocidad (Mezclador MTI, MTI Mischtechnik International GmbH, Alemania), y se acondicionó agitando durante 10 minutos (1.000 rpm, $30 \text{ }^\circ\text{C}$). Después, se añadieron 10 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de ácido oleico (70 g, Fluka (Bélgica)), y la agitación continuó durante 10 minutos a $30 \text{ }^\circ\text{C}/2.000 \text{ rpm}$, seguido de 10 minutos a $40 \text{ }^\circ\text{C}/3.000 \text{ rpm}$, y finalmente
50 20 minutos a $80 \text{ }^\circ\text{C}/3.000 \text{ rpm}$. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. $2,70 \text{ mg}/\text{m}^2$. Posteriormente, la mezcla se enfrió y se extrajo del mezclador. Se recogió un polvo blanco (Polvo 5).

2.1.6 Ejemplo 6 - Polvo 6

5 Se colocaron 500 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $37 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador Lödige (M5 R-MK, Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania) a temperatura ambiente. Se activó la agitación y se añadieron 20 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de ácido oleico (100 g, Fluka (Bélgica)) gota a gota con una bomba peristáltica (tiempo de adición: aprox. 1 h), y la agitación continuó a temperatura ambiente durante 1 hora tras la adición. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. $5,41 \text{ mg}/\text{m}^2$. Posteriormente, la mezcla se extrajo del mezclador. Se recogió un polvo blanco (Polvo 6).

2.1.7 Ejemplo 7 - Suspensión espesa 7

10 A 500 g (100 partes) del polvo 4 en una botella de 2 L se le añadieron 400 g de agua desionizada, 120 g de etanol y 1,0 partes de un dispersante de poliacrilato (11,9 g de una disolución acuosa al 42 %p de un poliacrilato neutralizado con sodio al 100%, $P_M = 3.500 \text{ g}/\text{mol}$, pH = 8) gota a gota con agitación fuerte (930 rpm) a temperatura ambiente (agitador Pendraulik). Tras el final de la adición, la agitación continuó durante 10 minutos. La suspensión espesa se usó sin modificaciones adicionales (Suspensión Espesa 7).

2.2 Tratamientos con ácido ascórbico

15 2.2.1 Ejemplo 8 - Polvo 8

20 Se colocaron 300 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $37 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador Lödige (M5 R-MK, Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania) a temperatura ambiente. Se activó la agitación y se añadieron 10 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de ácido L-ascórbico (grado de reactivo, Sigma life science, China, 133 g de una disolución acuosa preparada previamente al 22,6 %p) gota a gota con una bomba peristáltica (tiempo de adición: aprox. 20 minutos), y la agitación continuó a temperatura ambiente durante 20 minutos tras la adición. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. $2,70 \text{ mg}/\text{m}^2$.

Posteriormente, la mezcla se extrajo del mezclador. Se recogió un polvo beige/marrón (Polvo 8).

25 2.2.2 Ejemplo 9 - Polvo 9

30 Se colocaron 300 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente seco ($d_{50} = 4,5 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $139 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador Somakon (Somakon Verfahrenstechnik UG, Alemania), y se acondicionó agitando a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos (300 rpm). Después, se añadieron 5 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de ácido D-isoascórbico (Sigma-Aldrich, 15 g disueltos en 40 mL de agua desionizada) gota a gota a lo largo de 15 minutos, y la agitación continuó a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 rpm durante 20 minutos tras la adición. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. $0,36 \text{ mg}/\text{m}^2$. Posteriormente, la mezcla se extrajo del mezclador. Se recogió un polvo amarillo/beige (Polvo 9).

2.3 Tratamientos superficiales con ácido gálico

35 2.3.1 Ejemplo 10 - Polvo 10

40 Se colocaron 400 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente seco ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $37 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador Lödige (M5 R-MK, Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania) y se calentó a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Se activó la agitación y se añadieron 10 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de ácido gálico (40 g disueltos en 160 g de etanol) gota a gota con una bomba peristáltica (tiempo de adición: aprox. 1 h), y la agitación continuó a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h tras la adición. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. $2,70 \text{ mg}/\text{m}^2$. Posteriormente, la mezcla se extrajo del mezclador y se secó adicionalmente en el horno ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, $<20 \text{ mbar}$) durante 1 h. Se recogió un polvo gris (Polvo 10).

2.4 Tratamientos superficiales con hierro

45 2.4.1 Ejemplo 11 - Polvo 11

50 Se colocaron 420 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente seco ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $37 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador Lödige (M5 R-MK, Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania) a temperatura ambiente. Se activó la agitación y se añadieron 4,8 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de sulfato de hierro heptahidrato (Sigma Aldrich, India, 90 g de una disolución acuosa al 22,3 %p previamente preparada) gota a gota con una bomba peristáltica (tiempo de adición: aprox. 1 hora), y la agitación continuó a temperatura ambiente durante 20 minutos tras la adición. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. $1,30 \text{ mg}/\text{m}^2$. Posteriormente, la mezcla se extrajo del mezclador. Se recogió un polvo beige/marrón (Polvo 11).

2.4.2 Ejemplo 12 - Polvo 12

Se colocaron 300 g de carbonato de calcio reaccionado superficialmente seco ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$, área de superficie específica BET = $37 \text{ m}^2/\text{g}$) en un mezclador Somakon (Somakon Verfahrenstechnik UG, Alemania), y se acondicionó

calentando a 120 °C durante 10 minutos (500 rpm). Después, se añadieron 5 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de ácido cítrico (Sigma-Aldrich, 15 g disueltos en 20 mL de agua desionizada) gota a gota, y la agitación continuó a 120 °C, 500 rpm durante 20 minutos tras la adición, y se enfrió inmediatamente a 40 °C.

- 5 En una segunda etapa, se añadieron 3 partes respecto de 100 partes de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de nanopulvo de hierro en porciones (9 g, tamaño de partícula de 60-80 nm, Aldrich (China)), y la agitación continuó durante 20 minutos (40 °C, 500 rpm). Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 0,81 mg/m². Posteriormente, la mezcla se extrajo del mezclador. Se recogió un polvo gris (Polvo 12).

2.5 Ejemplos Comparativos

- 10 2.5.1 Ejemplo comparativo 1 - Polvo CE1

El polvo CE1 es carbonato de calcio reaccionado superficialmente sin tratar (d_{50} = 2,4 µm, área de superficie específica BET = 37 m²/g, volumen de poro específico de intrusión intra-partícula = 0,281 cm³/g, humedad = 1,58 %p).

2.5.2 Ejemplo comparativo 2 - CE2

- 15 El polvo CE2 es ácido linoleico disponible comercialmente (Sigma-Aldrich (Alemania), grado técnico del 60-74%)

2.5.3 Ejemplo comparativo 3 - CE3

CE3 es ácido oleico disponible comercialmente (Fluka (Bélgica))

2.5.4 Ejemplo comparativo 4 - Polvo CE4

- 20 El polvo CE4 es polvo cristalino de ácido (L)-ascórbico disponible comercialmente (Sigma life science, grado de reactivo, China)

2.5.1 Ejemplo comparativo 5 - Polvo CE5

El polvo CE5 es carbonato de calcio reaccionado superficialmente sin tratar (d_{50} = 4,5 µm, área de superficie específica BET = 139 m²/g, volumen de poro específico de intrusión intra-partícula = 0,864 cm³/g, humedad = 6,77 %p).

- 25 La Tabla 1 resume los carbonatos de calcio reaccionados superficialmente preparados.

Tabla 1: Resumen de los carbonatos de calcio reaccionados superficialmente preparados

Ejemplo	CaCO ₃ (partes)	Superficie específica BET de CaCO ₃ (m ² /g)	Aditivo (partes)					
			Ácido linoleico	Ácido oleico	(ácido L-ascórbico)	Ácido isoascórbico	Hierro (nano)	Sulfato de hierro pentahidrato
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	Suspensión espesa con polvo 4						
8	100	37	-	-	10	-	-	-
9	100	139	-	-		5	-	-
10	100	37	10 partes de ácido gálico					
11	100	37	-	-	-	-	-	4,8

12	100	37	-	-	-	-	3 (+ 5 de ácido cítrico)	-
CE1	100	37	-	-	-	-	-	-
CE2	-	-	100	-	-	-	-	-
CE3	-	-	-	100	-	-	-	-
CE4	-	-	-	-	100	-	-	-
CE5	100	139	-	-	-	-	-	-

La Tabla 2 muestra los resultados de varios carbonatos de calcio reaccionados superficialmente tratados con respecto a la susceptibilidad a la captación de humedad.

Tabla 2: Susceptibilidad a la captación de agua

Ejemplo	Captación de agua (mg/g)
CE1	22,5
CE5	69,7
2	14,5
3	11,5
5	6,2
6	6,2
8	32,7

5

3 Preparación de colores de revestimiento y revestimiento de papel

Ejemplo 13 (E13)

Después se preparó un color de revestimiento que contenía 100 partes de CaCO₃ (p/p) y 6 partes (seco/seco) de un aglutinante sintético basado en copolímeros de estireno-butadieno (Styronal D628 (BASF, Alemania)) con la suspensión espesa según el Ejemplo 7, y se revistió a ambos lados de hojas superYUPO® de Fischer Papier AG, Suiza (grosor de 80 µm, tamaño: 18 x 26 cm², 62 g/m², polipropileno) y se secaron en un secador de cinta (150 °C). Después del revestimiento, las hojas se almacenaron inmediatamente en una bolsa de plástico cerrada para limitar la exposición al oxígeno hasta su uso. La composición de los colores de revestimiento y los pesos de revestimiento se resumen en la Tabla 3 siguiente.

15 **Tabla 3:** Preparación de color de revestimiento y peso del revestimiento

Ejemplo	Composición de color de revestimiento				
	Suspensión espesa	CaCO ₃ [partes]	Styronal D628 [partes, seco/seco]	Contenido de sólidos [%p]	Peso del revestimiento [g/m ²]
E13	E7	100	6	48,8	68,9

4 Ensayos de secuestro de oxígeno

4.1 Ensayos con polvos

Se llevaron a cabo ensayos de secuestro de oxígeno colocando una cantidad definida de polvo en un desecador bien cerrado equipado con un dispositivo medidor de oxígeno (GOX 100, GHM Messtechnik GmbH, Alemania). Se

20

registra regularmente la cantidad relativa de oxígeno en el aire, y se estima la cantidad total de oxígeno secuestrado por gramo de muestra, suponiendo que el gas respeta la ley de los gases ideales, y omitiendo el volumen ocupado por el polvo. Los resultados se expresan como mL de O₂/g de polvo.

4.1.1 Ejemplo 14

- 5 Se colocaron 500 g del polvo del Ejemplo 1 en un desecador cerrado que tenía un volumen de aprox. 7 L, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 0,16 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 4 siguiente.

Tabla 4: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	2,6	4	22	24	28	45	51	68	78	90
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,9	20,8	20,6	20,5	20,2	20,1	19,9	19,7	19,2	19,2
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0	0,014	0,042	0,056	0,098	0,112	0,14	0,168	0,238	0,238
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido linoleico)	0	0	2,35	7,05	9,40	16,4	18,8	23,49	28,2	39,9	39,9

- 10 Los resultados del Ejemplo 14 también se muestran en las Figs. 1 y 2.

4.1.2 Ejemplo 15

Se colocaron 500 g del polvo del Ejemplo 2 en un desecador cerrado que tenía un volumen de aprox. 7 L, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 0,27 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 5 siguiente.

- 15 Tabla 5: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	1,5	3,6	6,75	22	27	31,5	46,5	50	55	119
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,8	20,7	20,6	20,1	19,8	19,1	18,9	18,7	18,4	17,5
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0,014	0,028	0,042	0,112	0,154	0,252	0,28	0,308	0,35	0,476
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido linoleico)	0	1,41	2,83	4,24	11,3	15,6	25,5	28,28	31,1	35,4	48,1

Los resultados del Ejemplo 15 también se muestran en las Figs. 1 y 2.

4.1.3 Ejemplo 16

- 20 Se colocaron 500 g del polvo del Ejemplo 3 en un desecador cerrado que tenía un volumen de aprox. 7 L, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 0,81 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 6 siguiente.

Tabla 6: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	1	15	18	21,5	24	38	44	47	109	113	161
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,6	18,7	18,1	17,3	16,4	12,9	11,8	10,9	5	4,8	4,6
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0,042	0,308	0,392	0,504	0,63	1,12	1,274	1,4	2,23	2,25	2,28
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido	0	1,44	10,6	13,5	17,3	21,6	38,5	43,8	48,1	76,4	77,4	78,4

linoleico)												
------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Los resultados del Ejemplo 16 también se muestran en las Figs. 1 y 2.

4.1.4 Ejemplo 17

5 Se colocaron 500 g del polvo del Ejemplo 4 en un desecador cerrado que tenía un volumen de aprox. 7 L, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 0,81 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 7 siguiente.

Tabla 7: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	1,5	3,5	6	20	27	29	46	54	69	73
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,6	20,4	20,1	19,7	19,2	18,9	18,2	17,7	17,2	17
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0,042	0,07	0,112	0,168	0,238	0,28	0,378	0,448	0,518	0,54 6
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido oleico)	0	1,44	2,40	3,85	5,77	8,17	9,62	13,0	15,4	17,8	18,8
Tiempo [h]	77	100	166	172	190	194	210	216	237	261	325
O ₂ [%] en el desecador	16,7	15,4	11,6	11	9,9	9,5	8,4	7,6	6,1	4,1	2,1
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0,588	0,77	1,30	1,39	1,54	1,60	1,75	1,86	2,07	2,35	2,63
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido oleico)	20,2	26,4	44,7	47,6	52,9	54,8	60,1	63,9	71,2	80,8	90,4

Los resultados del Ejemplo 17 también se muestran en las Figs. 3 y 4.

10 4.1.5 Ejemplo 18

Se colocaron 110 g del polvo del Ejemplo 5 en un desecador cerrado que tenía un volumen de aprox. 7 L, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 2,70 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 8 siguiente.

Tabla 8: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	17	21	40	48	64	72	88	96	160	184	192
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,7	20,5	19,7	19,2	18,7	18,3	17,8	17,5	15,9	15,5	15,2
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0,12 7	0,25 5	0,76 4	1,08	1,4	1,66	1,97	2,16	3,18	3,44	3,63
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido oleico)	0	1,4	2,8	8,4	11,9	15,4	18,2	21,7	23,8	35	37,8	39,9
Tiempo [h]	208	240	264	328	352	376	392	424	488	496	520	544
O ₂ [%] en el desecador	15	14,4	14,1	13,4	13	12,6	12,2	11,7	11,3	11	10,8	10,5
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	3,76	4,14	4,33	4,77	5,03	5,28	5,54	5,86	6,11	6,3	6,43	6,62

ES 2 761 906 T3

O ₂ secuestrado (mL/g de ácido oleico)	41,3	45,5	47,6	52,5	55,3	58,1	60,9	64,4	67,2	69,3	70,7	72,8
Tiempo [h]	688	1000	1048	1144	1240	1288	1360	1384	1408	1456	1528	1576
O ₂ [%] en el desecador	9,6	7,9	7,5	7,3	6,7	6,4	6,3	6,1	5,9	5,9	5,9	5,9
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	7,19	8,27	8,53	8,66	9,04	9,23	9,29	9,42	9,55	9,55	9,55	9,55
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido oleico)	79,1	91	93,8	95,2	99,4	102	102	104	105	105	105	105

Los resultados del Ejemplo 18 también se muestran en las Figs. 3 y 4.

4.1.6 Ejemplo 19

- 5 Se colocaron 35 g del polvo del Ejemplo 6 en un desecador cerrado que tenía un volumen de aprox. 7 L, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 5,41 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 9 siguiente.

Tabla 9: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	3	24	32	48	56	72	176	234	242	258	266
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,6	20,4	20,2	20	19,8	19,6	18,8	18,7	18,4	18,3	18,2
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0,6	1	1,4	1,8	2,2	2,6	4,2	4,4	5	5,2	5,4
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido oleico)	0	3,60	6,00	8,40	10,8	13,2	15,6	25,2	26,4	30,0	31,2	32,4
Tiempo [h]	330	354	378	426	526	550	574	670	694	742	766	840
O ₂ [%] en el desecador	17,6	17,4	17,1	17	16,8	16,7	16,6	16	15,9	15,6	15,4	14,9
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	6,6	7	7,6	7,8	8,2	8,4	8,6	9,8	10	10,6	11	12
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido oleico)	39,6	42,0	45,6	46,8	49,2	50,4	51,6	58,8	60,0	63,6	66,0	72,0
Tiempo [h]	916	984	1028	1076	1148	1192	1336	1408	1480	1600	1624	1888
O ₂ [%] en el desecador	14,8	14,1	13,6	13,5	13,2	12,8	12,7	12,3	12,2	12	12	12,1
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	12,2	13,6	14,6	14,8	15,4	16,2	16,4	17,2	17,4	17,8	17,8	17,6
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido oleico)	73,2	81,7	87,7	88,9	92,5	97,3	98,5	103	105	107	107	106

Los resultados del Ejemplo 19 también se muestran en las Figs. 3 y 4.

10 4.1.7 Ejemplo 20

ES 2 761 906 T3

Se colocaron 200 g del polvo del Ejemplo 10 en un desecador cerrado que tenía un volumen de aprox. 2,9 L, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 2,70 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 10 siguiente.

Tabla 10: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	2	4	16	24	32	48	54	126	150	174
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,7	20,6	19,5	19,1	18,7	18,4	18	17	16,7	16,6
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0,029	0,043	0,203	0,261	0,319	0,363	0,421	0,566	0,609	0,624
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido ascórbico)	0	0,3	0,5	2,2	2,9	3,5	4,0	4,6	6,2	6,7	6,9
Tiempo [h]	198	222	630	702	798						
O ₂ [%] en el desecador	16,2	15,9	14	13,9	13,9						
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0,682	0,725	1,00	1,02	1,02						
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido ascórbico)	7,5	8,0	11,0	11,2	11,2						

5

Los resultados del Ejemplo 20 también se muestran en las Figs. 7 y 8.

4.1.8 Ejemplo 21

Se colocaron 500 g del polvo del Ejemplo 8 en un desecador cerrado que tenía un volumen de aprox. 2,9 L, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 2,70 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 11 siguiente.

10

Tabla 11: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	1	2	18	23	26	42	50	114	122	146
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,5	20,3	17	16	15,5	13,2	12,3	7,9	7,2	6,1
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0,116	0,174	1,13	1,42	1,57	2,23	2,49	3,77	3,97	4,29
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido ascórbico)	0	1,28	1,91	12,4	15,6	17,2	24,6	27,4	41,5	43,7	47,2
Tiempo [h]	170	194	314	626							

O ₂ [%] en el desecador	5	4,6	2,1	0,7
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	4,61	4,73	5,45	5,86
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido ascórbico)	50,7	52,0	60,0	64,4

Los resultados del Ejemplo 21 también se muestran en las Figs. 5 y 6.

4.1.9 Ejemplo 22

5 Se colocaron 200 g del polvo del Ejemplo 9 en un desecador cerrado que tenía un volumen de aprox. 7 L, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 0,36 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 12 siguiente.

Tabla 12: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	2	3	19	23	27	51	75	99	165	172
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20	19,6	16,8	16,1	15,5	13,4	12,4	11,6	10,8	10,6
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0,315	0,455	1,44	1,68	1,89	2,63	2,98	3,26	3,54	3,61
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido isoascórbico)	0	6,62	9,56	30,1	35,3	39,7	55,1	62,5	68,4	74,3	75,7
Tiempo [h]	196	244	340								
O ₂ [%] en el desecador	10,5	10,4	10,4								
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	3,64	3,68	3,68								
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido isoascórbico)	76,5	77,2	77,2								

Los resultados del Ejemplo 22 también se muestran en las Figs. 5 y 6.

10 4.1.10 Ejemplo 23

Se colocaron 100 g del polvo del Ejemplo 11 en un desecador de 7 L sellado, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 1,30 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 13 siguiente.

Tabla 13: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	1	3	24	28	72	96	168
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,7	20,6	20,4	20,4	20,2	20,2	20,1
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0,14	0,21	0,35	0,35	0,49	0,49	0,56
O ₂ secuestrado (mL/g de sulfato de hierro pentahidrato)	0	3,06	4,59	7,64	7,64	10,7	10,7	12,2

Los resultados del Ejemplo 23 también se muestran en la Fig. 9.

4.1.11 Ejemplo 24

5 Se colocaron 250 g del polvo del Ejemplo 12 en un desecador de 7 L sellado, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Este nivel de tratamiento corresponde a aprox. 0,81 mg/m². Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 14 siguiente.

Tabla 14: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	17	23	48	72	96	168
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,6	20,4	19,8	19,6	19,6	19,4
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0,084	0,14	0,308	0,364	0,364	0,42
O ₂ secuestrado (mL/g de nanopulvo de hierro)	0	2,88	4,81	10,58	12,5	12,5	14,42

Los resultados del Ejemplo 24 también se muestran en la Fig. 9.

10 4.1.10 Ejemplo Comparativo 7

Se colocaron 500 g del polvo del Ejemplo Comparativo 1 en un desecador de 7 L sellado, y se registró regularmente la cantidad de O₂. No se observó un cambio perceptible en los niveles de O₂ después de 2 semanas. Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 15 siguiente.

Tabla 15: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	1	3	48	72	144	188	260
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,9	20,9	20,8	20,8	20,9	20,9	20,9
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0	0	0,01	0,01	0	0	0

15

Los resultados del Ejemplo Comparativo 7 también se muestran en las Figs. 5 y 9.

4.1.11 Ejemplo Comparativo 8

20 Se colocaron 14,5 g de ácido oleico (Ejemplo Comparativo 3) en un desecador de 7 L sellado, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 16 siguiente.

Tabla 16: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	3	20	24	72	144	168	192	216
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,9	20,8	20,8	20,7	20,6	20,5	20,4	20,3
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido oleico)	0	0	0,48	0,48	0,97	1,45	1,93	2,41	2,90

Los resultados del Ejemplo Comparativo 8 también se muestran en la Fig. 4.

4.1.12 Ejemplo Comparativo 9

Se colocaron 14,5 g de ácido linoleico (Ejemplo Comparativo 2) en un vaso de precipitados de 50 mL, y se colocó en un desecador de 7 L sellado, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 17 siguiente.

5 Tabla 17: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	3	20	24	72	144	168	192	216
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,9	20,6	20,4	19,6	17,6	16,6	15,6	14,9
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido linoleico)	0	0	1,45	2,41	6,28	15,9	20,8	25,6	29,0

Los resultados del Ejemplo Comparativo 9 también se muestran en la Fig. 2.

4.1.13 Ejemplo Comparativo 10

10 Se colocaron 10 g de polvo cristalino de ácido (L)-ascórbico (Sigma life science, grado de reactivo, China, polvo del Ejemplo Comparativo 4) en un desecador de 7 L sellado, y se registró regularmente la cantidad de O₂. Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 18 siguiente.

Tabla 18: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	24	88	120	144	168
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,8	20,6	20,5	20,5	20,4
O ₂ secuestrado (mL/g de ácido ascórbico)	0	0,7	2,1	2,8	2,8	3,5

Los resultados del Ejemplo Comparativo 10 también se muestran en las Figs. 5 y 6.

15 4.1.14 Ejemplo Comparativo 11

Se colocaron 200 g del polvo del Ejemplo Comparativo 5 en un desecador de 7 L sellado, y se registró regularmente la cantidad de O₂. No se observó un cambio perceptible en los niveles de O₂ después de 2 semanas. Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 19 siguiente.

Tabla 19: Ensayo de secuestro de oxígeno

Tiempo [h]	0	3	23	51	75	99	165	196	244	340	364
O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,9	20,9	20,8	20,8	20,8	20,9	20,8	20,8	20,9	20,9
O ₂ secuestrado (mL/g de polvo)	0	0	0	0,04	0,04	0,04	0	0,04	0,04	0	0

20

Los resultados del Ejemplo Comparativo 11 también se muestran en la Fig. 5.

4.2 Ensayos con papeles revestidos

4.2.1 Ejemplo 25: Papel del Ejemplo 13 (con ácido oleico)

25 Se cortaron 136 tiras (5x18 cm²) del papel revestido del Ejemplo 13 en piezas más pequeñas (cada tira se cortó en 4) y se colocaron en un desecador de 2,9 L sellado, y se registró regularmente la cantidad de O₂. La cantidad estimada de revestimiento (en peso) usada para este ensayo fue de 84 g. Los resultados del ensayo de secuestro de oxígeno se resumen en la Tabla 20 siguiente.

Tabla 20: Ensayo de secuestro de oxígeno del papel revestido

Tiempo [h]	0	24	48	72	164	188	212	236	308	356	404
------------	---	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

ES 2 761 906 T3

O ₂ [%] en el desecador	20,9	20,8	20,8	20,7	20,5	20,3	20,1	19,9	19,3	19,2	19,1
O ₂ secuestrado (mL/g de revestimiento)	0	0,035	0,035	0,069	0,138	0,207	0,276	0,345	0,552	0,587	0,621
O ₂ secuestrado (mL/g de compuesto activo)	0	1,18	1,18	2,37	4,73	7,10	9,47	11,8	18,9	20,1	21,3

Los resultados del Ejemplo 25 también se muestran en la Fig. 10.

5 Todos los ejemplos muestran que se pueden conseguir valores de secuestro de O₂ elevados con el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado. Así, la reacción con O₂ se puede incrementar usando el agente de tratamiento en combinación con el carbonato de calcio reaccionado superficialmente, posiblemente por medio de un área de superficie disponible incrementada. Además, la velocidad de secuestro se puede incrementar usando el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para el tratamiento de un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, y el método comprende las etapas de:
 - 5 a) proporcionar un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de un carbonato de calcio molido natural o un carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que se forma dióxido de carbono in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra desde una fuente externa;
 - 10 b) proporcionar un agente de tratamiento que se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y las mezclas de los mismos, y
 - 15 c) combinar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a) con el agente de tratamiento de la etapa b) en una o más etapas a una temperatura de 10 a 200 °C con mezcla, de forma que el peso total del agente de tratamiento añadido es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).
2. El método según la reivindicación 1, en el que el carbonato de calcio molido natural se selecciona de minerales que contienen carbonato de calcio seleccionados del grupo que comprende mármol, creta, dolomita, caliza y mezclas de los mismos; y que el carbonato de calcio precipitado se selecciona del grupo que comprende carbonatos de calcio precipitados que tienen formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas o calcíticas o mezclas de las mismas.
3. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tiene
 - 25 i) un área de superficie específica de 15 m²/g a 200 m²/g, preferiblemente de 27 m²/g a 180 m²/g, más preferiblemente de 30 m²/g a 160 m²/g, y lo más preferiblemente de 30 m²/g a 150 m²/g, medida usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277, y/o
 - 30 ii) un diámetro de grano mediano en volumen d_{50} de 1 a 75 µm, preferiblemente de 2 a 50 µm, más preferiblemente de 3 a 40 µm, aún más preferiblemente de 4 a 30 µm, y lo más preferiblemente de 5 a 15 µm, y/o
 - 35 iii) un tamaño de poro intra-partícula en un intervalo de 0,004 a 1,6 µm, preferiblemente en un intervalo de 0,005 a 1,3 µm, especialmente preferiblemente de 0,006 a 1,15 µm y lo más preferiblemente de 0,007 a 1,0 µm, determinado a partir de una medida de porosimetría de mercurio, y/o
 - iv) un volumen de poro específico de intrusión intra-partícula dentro del intervalo de 0,1 a 2,3 cm³/g, preferiblemente de 0,2 a 2,0 cm³/g, más preferiblemente de 0,4 a 1,8 cm³/g, y lo más preferiblemente de 0,6 a 1,6 cm³/g, calculado a partir de la medida de porosimetría de mercurio.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de tratamiento
 - a) es líquido a 25 °C y presión ambiente, o
 - b) está en forma fundida, y/o
 - 40 c) está disuelto en un disolvente, y preferiblemente el disolvente se selecciona del grupo que comprende agua, metanol, etanol, n-butanol, isopropanol, n-propanol, y mezclas de los mismos, y preferiblemente es agua, o
 - d) está dispersado en una suspensión.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el peso total del agente de tratamiento de la etapa b) añadido en la etapa c) es de 0,1 a 40 mg/m², preferiblemente de 0,5 a 20 mg/m² y lo más preferiblemente de 0,7 a 15 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de tratamiento de la etapa b) se añade en la etapa c) en una cantidad del 0,01 al 80,0 %p, preferiblemente del 0,1 al 70,0 %p, más preferiblemente del 0,5 al 60,0 %p, y lo más preferiblemente del 1,0 al 40,0 %p, basado en el peso seco total de carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido graso insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido crotonico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido eicosadienoico, ácido docosadienoico, ácido pinoleico, ácido eleosteárico, ácido de Mead, ácido dihomo- γ -linolénico, ácido eicosatrienoico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido eicosatetraenoico, ácido adrénico, ácido bosoepentaenoico, ácido eicosapentaenoico, ácido de ozubondo, ácido de sardina, ácido tetracosanolpentaenoico, ácido docosahexaenoico, ácido de arenque, las sales de estos ácidos y las mezclas de los mismos, y preferiblemente el ácido graso insaturado es ácido oleico o ácido linoleico.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hierro elemental es un hierro en polvo particulado que tiene un tamaño de partícula mediano en volumen d_{50} que oscila de 5 nm a 10 μ m, preferiblemente de 10 nm a 2 μ m, y más preferiblemente de 30 nm a 500 nm.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el método comprende una etapa d) adicional de tratar el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) con al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante, y preferiblemente el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C_4 a C_{24} , un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C_2 a C_{30} en el sustituyente, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico, polihidrogenosiloxano, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático, y mezclas de los mismos.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el método comprende una etapa e) adicional de encapsular el carbonato de calcio reaccionado superficialmente obtenido en la etapa c) o d), preferiblemente con una cera, más preferiblemente con una cera de parafina.
11. Un carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado que comprende
- a) un carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente es un producto de reacción de carbonato de calcio molido natural o de carbonato de calcio precipitado con dióxido de carbono y uno o más donantes de iones H_3O^+ , en el que el dióxido de carbono se forma in situ mediante el tratamiento con el donante de iones H_3O^+ y/o se suministra de una fuente externa, o como se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, y
- b) un agente de tratamiento se localiza como una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio reaccionado superficialmente, y/o el agente de tratamiento se carga en al menos una parte de los poros como relleno de poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente, en el que
- i) la capa de tratamiento o el relleno de poros consiste en un agente de tratamiento seleccionado del grupo que consiste en ácido ascórbico y/o las sales del mismo, ácido gálico y/o las sales del mismo, ácidos grasos insaturados y/o las sales de los mismos, hierro elemental, sales de hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II), óxidos que comprenden hierro (II, III) y mezclas de los mismos, o como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7 o 8, y/o los productos de reacción de los mismos, y
- ii) el peso total del agente de tratamiento en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente es de 0,01 a 40 mg/m², basado en el carbonato de calcio reaccionado superficialmente de la etapa a).
12. El carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado según la reivindicación 11, en el que el peso total del agente de tratamiento en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente es de 0,1 a 20 mg/m², y lo más preferiblemente de 0,2 a 15 mg/m².
13. El carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado según la reivindicación 11 o 12, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado tiene una susceptibilidad a la captación de humedad en el intervalo de 0,05 a 100 mg/g, preferiblemente de 0,1 a 60 mg/g, y más preferiblemente de 0,2 a 40 mg/g.
14. El carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado comprende al menos un agente suplementario que es un agente hidrofobizante que cubre al menos parcialmente el carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado o se carga en al menos una parte de los poros de carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado, preferiblemente el agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C_4 a C_{24} y/o los productos de reacción salinos del mismo, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C_2 a C_{30} en el sustituyente y/o los productos de reacción salinos del mismo, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o los productos de reacción de los

mismos y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y/o los productos de reacción salinos de los mismos, polihidrogenosiloxano y los productos de reacción salinos del mismo, un aceite de silicona inerte, preferiblemente polidimetilsiloxano, un aldehído graso alifático y/o los productos de reacción salinos del mismo, y las mezclas de los mismos.

- 5 15. El carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado según la reivindicación 14, en el que el peso total del al menos un agente hidrofobizante en el área de superficie total o en los poros del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado es de 0,001 a 10 mg/m².
16. El uso del carbonato de calcio reaccionado superficialmente tratado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15 como secuestrante de oxígeno.
- 10 17. El uso según la reivindicación 16, en composiciones de polímeros, revestimientos, preferiblemente revestimientos de papel o polímeros, más preferiblemente revestimientos de papel, aplicaciones alimentarias, filtros y/o aplicaciones cosméticas, preferiblemente en aplicaciones alimentarias y más preferiblemente en aplicaciones de envasado de alimentos.

Figuras

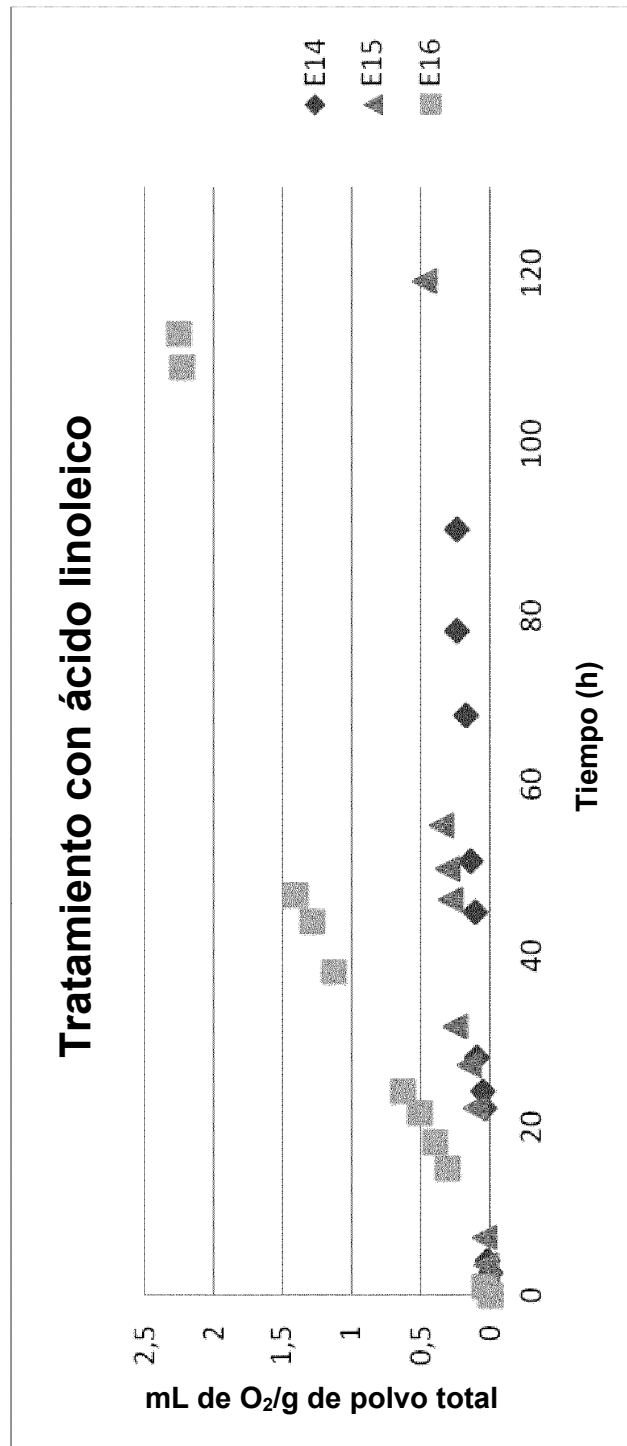


Fig. 1

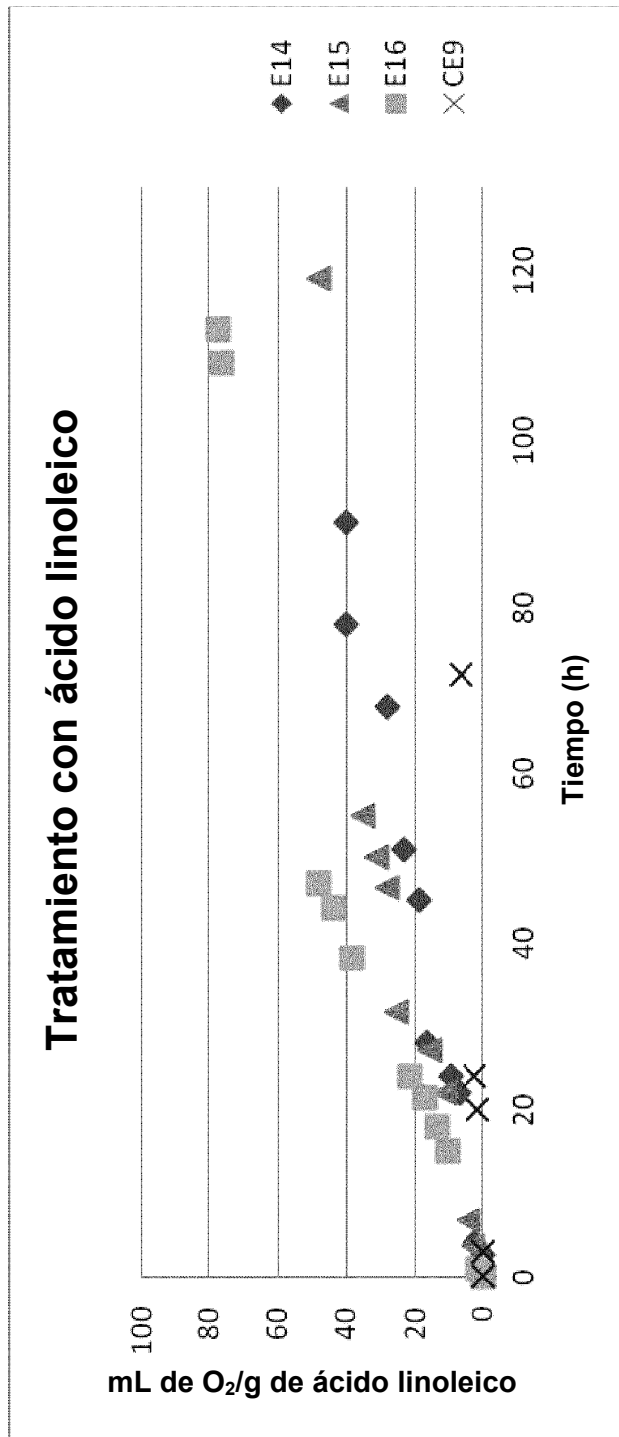


Fig. 2

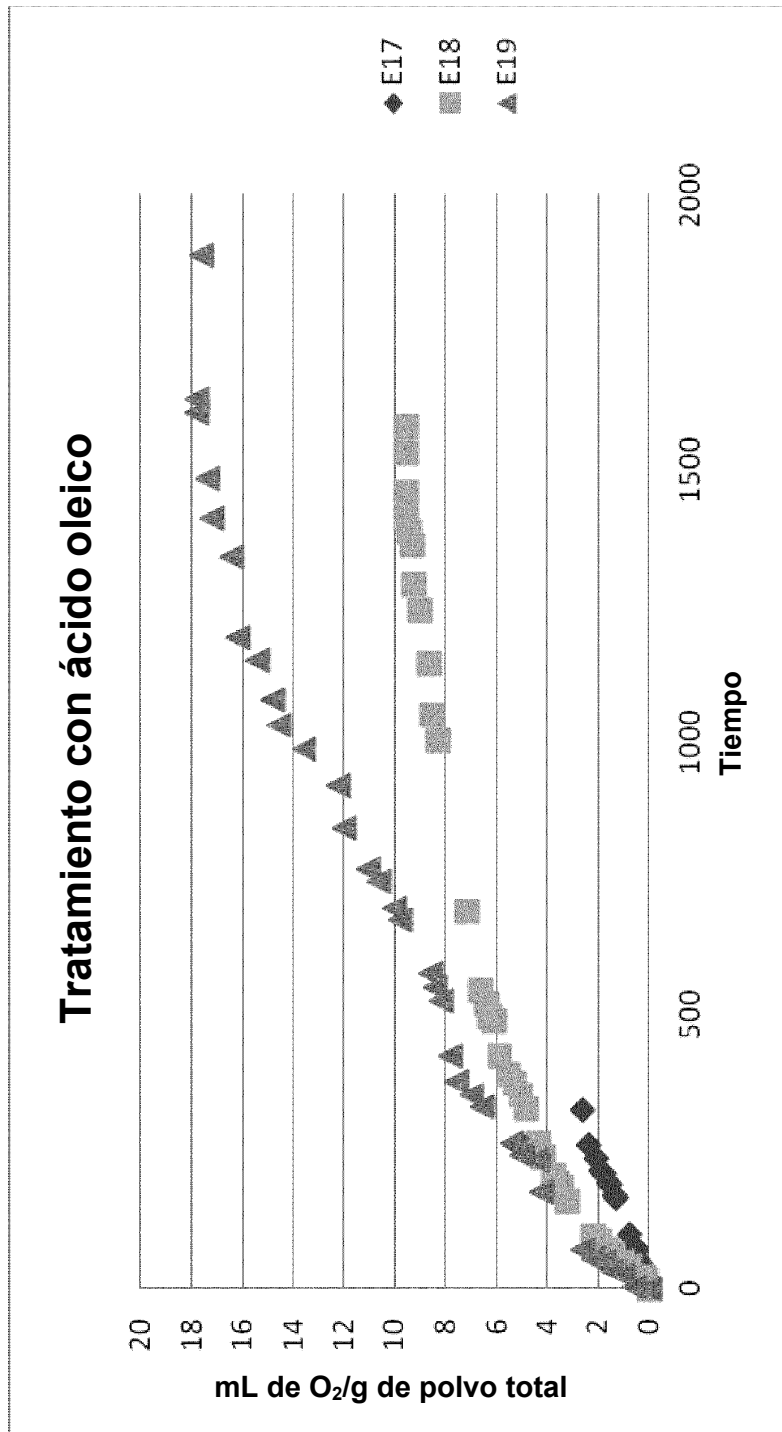


Fig. 3

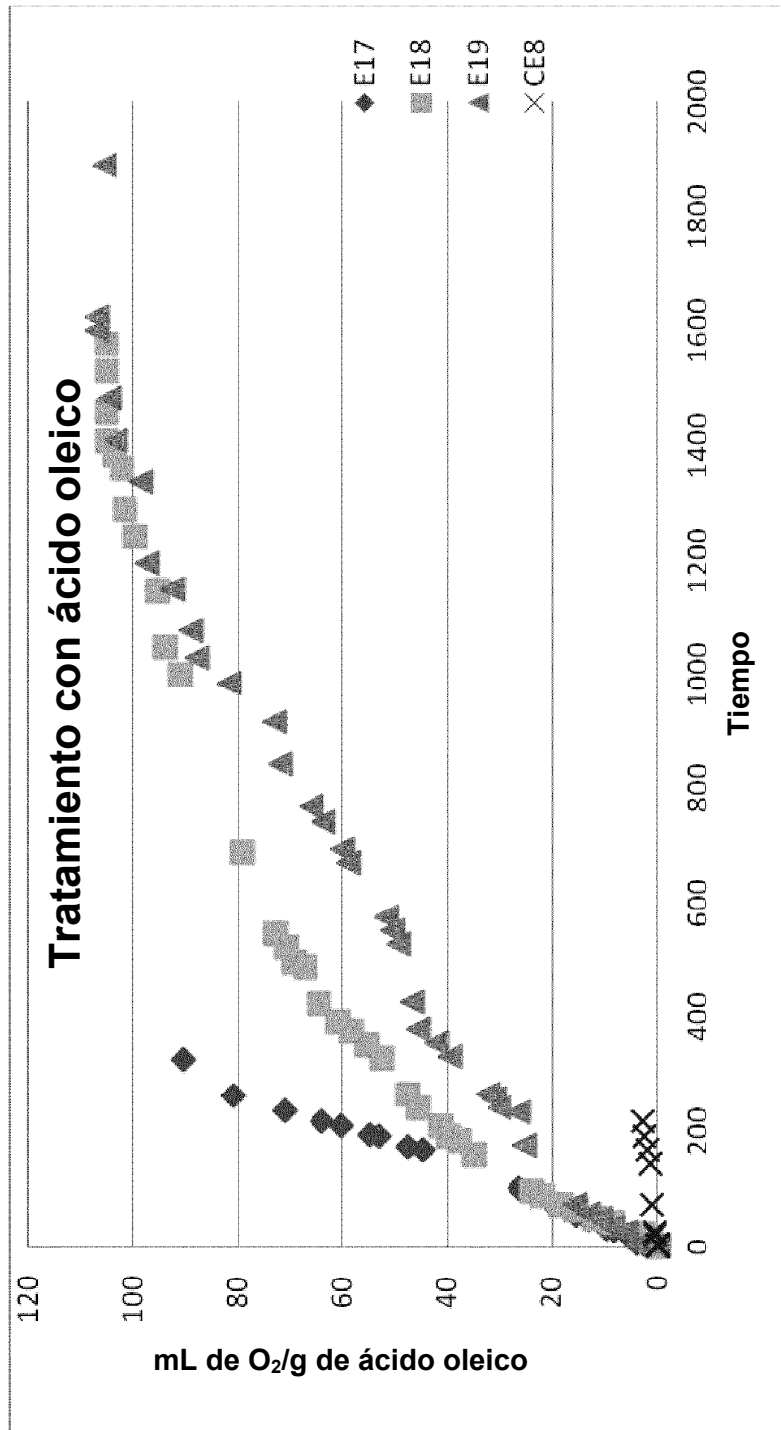


Fig. 4

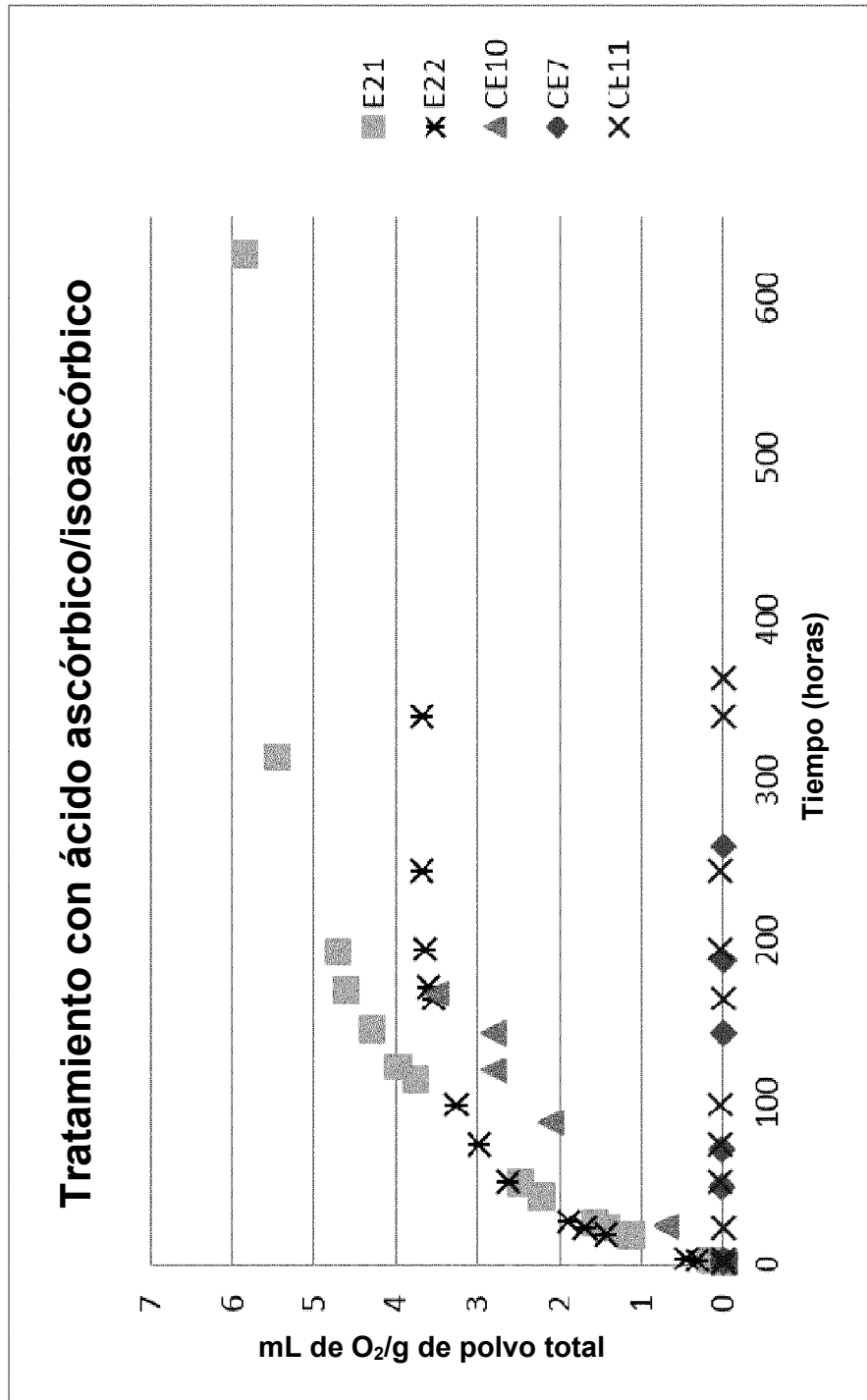


Fig. 5

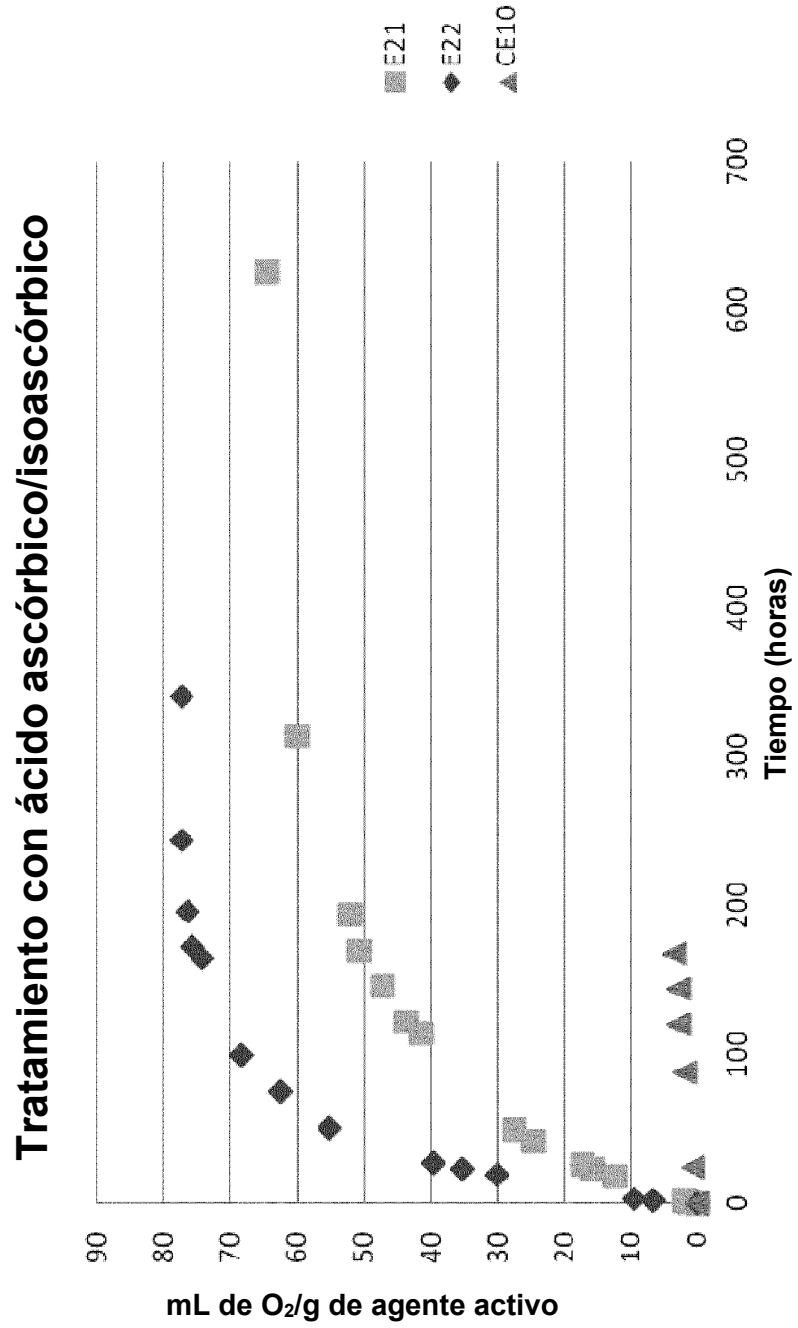


Fig. 6

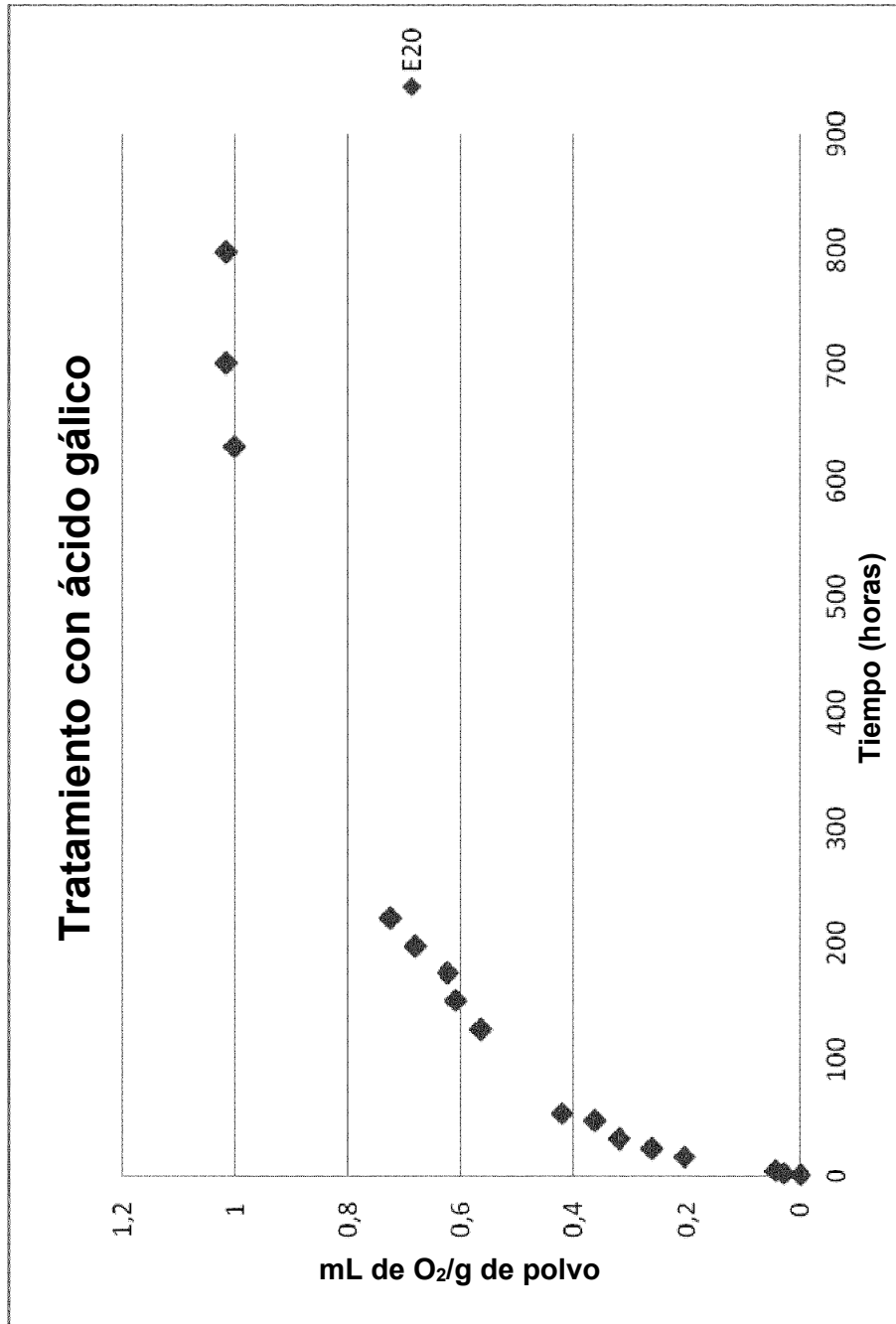


Fig. 7

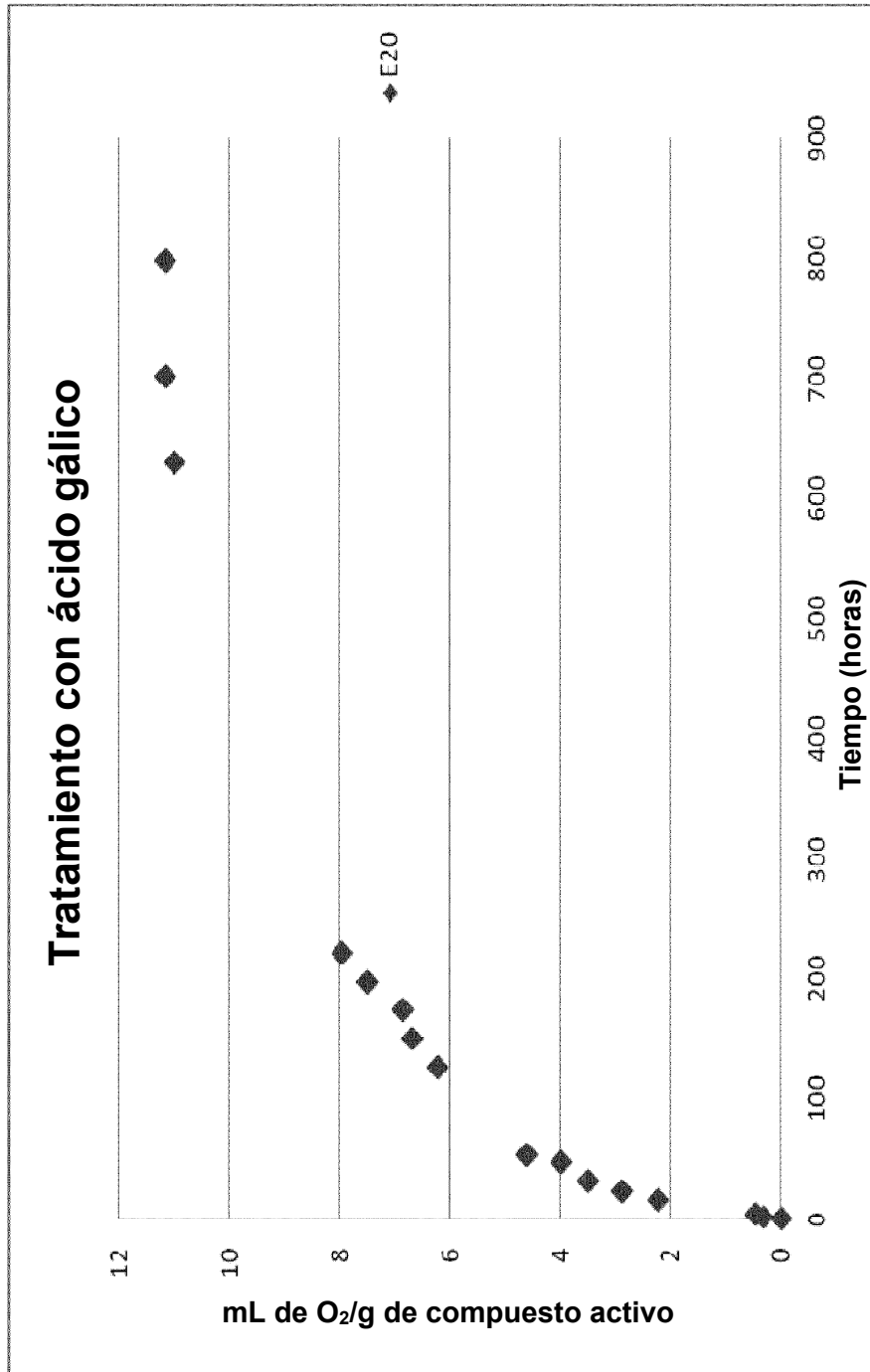


Fig. 8

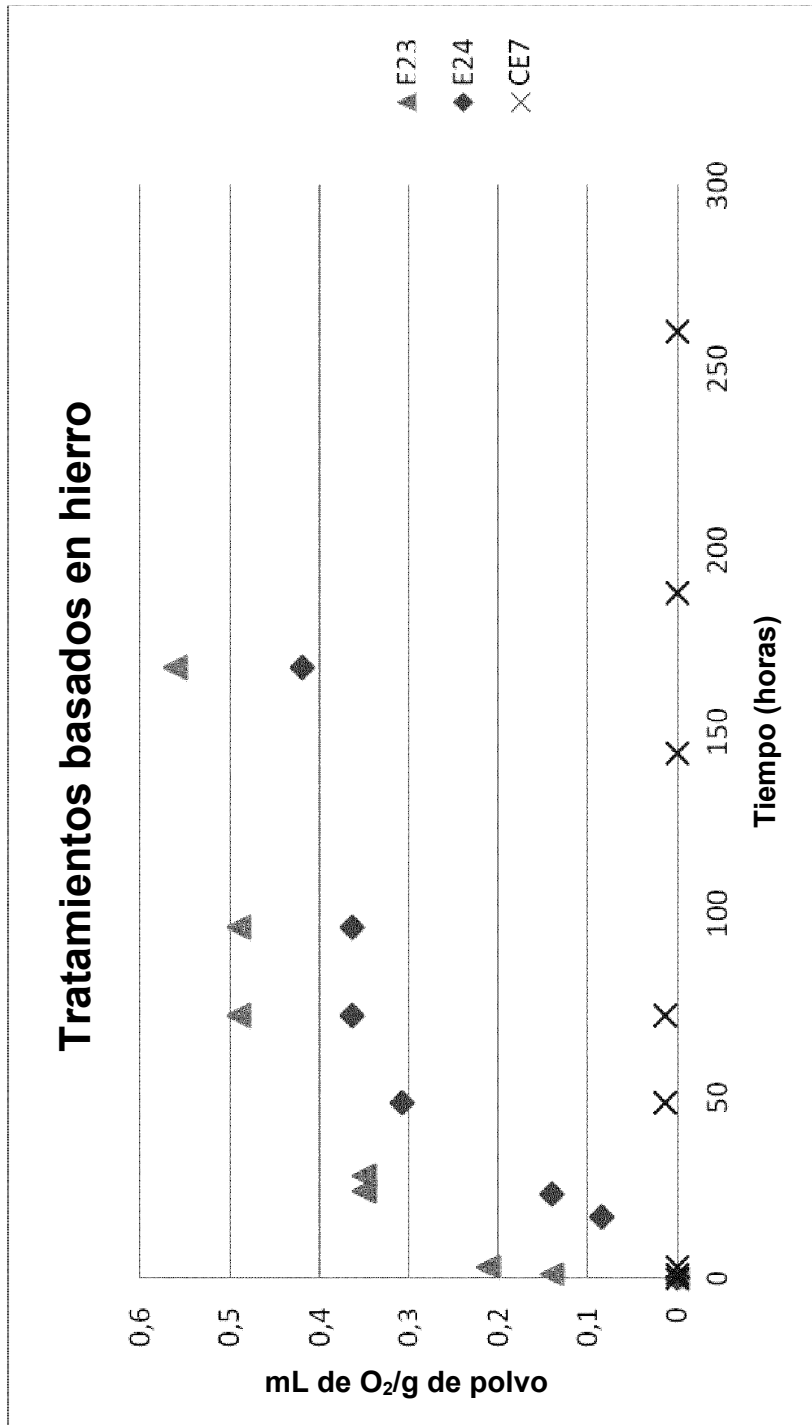


Fig. 9

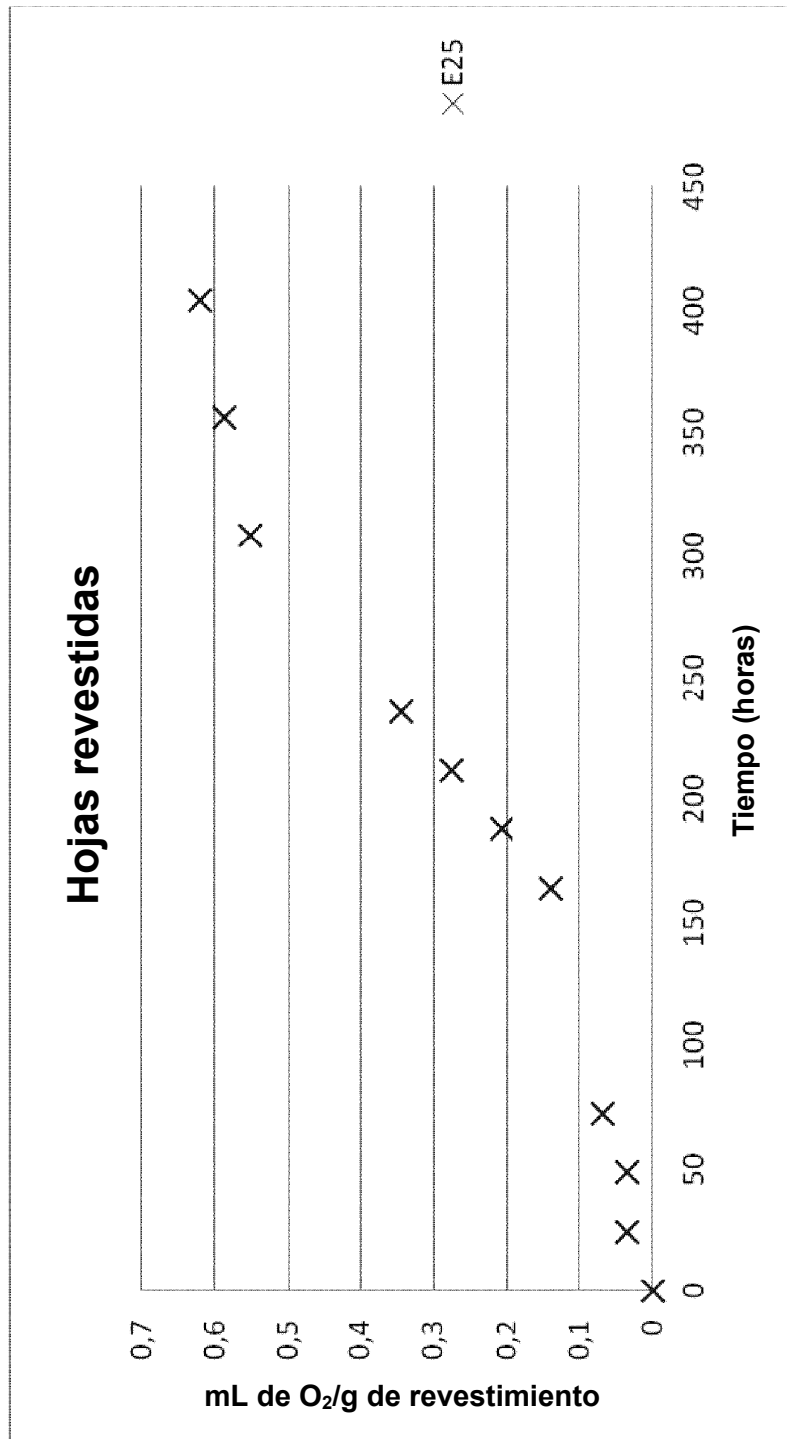


Fig. 10