[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
A61L 9/015
A61K 33/06 A61K 33/20

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99809896.5

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1143690C

[22] 申请日 1999.2.1 [21] 申请号 99809896.5

[30] 优先权

[32] 1998. 2. 9 [33] US [31] 60/074,003

[32] 1998. 8.21 [33] US [31] 09/138,219

[86] 国际申请 PCT/US99/02087 1999.2.1

[87] 国际公布 WO99/39574 英 1999.8.12

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.9

[71] 专利权人 西南研究院

地址 美国得克萨斯

共同专利权人 伯纳德技术公司

[72] 发明人 S·T·威林霍夫 J·J·坎帕
S·A·巴仑伯格 P·N·格雷
M·D·莱拉

审查员 翟 羽

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 49 页 附图 12 页

[54] 发明名称 提供受控持续气体释放的含硅酸盐的粉末

[57] 摘要

本发明公开了一种颗粒，包括贯穿分散于无定形、次晶或结晶固溶体的阴离子，所述阴离子能够与水合氢离子反应产生气体。 该颗粒可加入能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体的粉末中。

ISSN1008-4274

1. 包含溶解在无定形、次晶、或结晶固溶体中的阴离子的颗粒，该阴离子能同水合氢离子反应产生气体。

2. 权利要求 1 的颗粒，其中固溶体基本上是有阴离子分散在其中的无定形硅酸盐。

3. 一种制备含无定形的、次晶或结晶固溶体的颗粒的方法，此法包括将无定形、次晶或结晶的材料、溶剂、以及亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、氢硫化物、亚硝酸盐、次氯酸盐或氰化物盐混合生成溶液并从此溶液形成颗粒。

4. 权利要求 3 的方法，其中颗粒基本上是无定形的硅酸盐。

5. 一种持续释放气体的粉末，包括:

溶解在无定形、次晶、或结晶的固溶体中的阴离子，这种阴离子能同水合氢离子反应生成气体，以及

酸释放试剂，该粉末基本上是无水的，在酸释放剂水解后能产生和释放气体。

6. 一种持续释放气体的粉末，包括:

含硅酸盐、能同水合氢离子反应生成气体的阴离子以及酸释放剂互穿网，

基本上是无水的并能在酸释放剂水解后产生并释放气体的粉末。

7. 一种持续释放气体的粉末，包括:

含硅酸盐和能同水合氢离子反应产生气体的阴离子的芯，

含酸释放剂的第一层，和

在芯和第一层之间的第二层，第二层含硅酸盐，

芯和第一和第二层基本上是无水的，第二层基本上是不溶于水的，芯在酸释放剂水解后能产生和释放气体。

8. 一种持续释放气体的粉末，包括有:

含硅酸盐和能同水合氢离子反应产生气体的阴离子的芯，

在芯的外表面有一层，这一层含酸释放剂和硅酸盐，

芯和这一层基本上是无水的，基本上是不溶于水的，以及芯在酸释放剂水解后能产生和释放气体。

9. 一种制备能续释放气体的粉末的方法，此方法包括将锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价的盐、酸释放剂以及含硅酸盐和能同水合氢离子反应产生气体的阴离子的颗粒同溶剂混合，生成含固体的悬浮液，并从含固体的悬浮液形成粉末，该粉末基本上是无水的，能在酸释放剂水解后产生和释放气体。

10. 权利要求 9 方法，其中颗粒和溶剂混合生成淤浆，以及盐和酸释放剂同淤浆混合生成含该固体的悬浮液。

11. 一种制备能持续释放气体的粉末的方法，此方法包括将硅酸盐、溶剂、酸释放剂、和亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸氢盐、碳酸盐、氢硫化物、亚硝酸盐、次氯酸盐、或氰化物盐混合生成溶液，并由此溶液形成粉末。

12. 一种包括憎水相和含渗滤剂和产生气体材料的亲水相的组合物，此组合物是共连续网的或不连续的网，网中有由渗滤剂形成的通道，该通道能将湿气输送到产生气体的材料以产生和释放气体。

13. 制备权利要求 12 的组合物的方法，该方法包括:

将渗滤剂和产生气体的材料混合形成粉末混合物，

将该粉末混合物同憎水材料混合形成混合物，加热该混合物形成熔体；以及

将熔体冷却，生成该组合物，该组合物是共连续的网或不连续的网，其中含由渗滤剂形成的通道，该通道能将湿气输送到产生气体的材料上，以产生和释放气体。

14. 制备权利要求 12 的组合物的方法，该方法包括:

将渗滤剂和产生气体的材料混合形成粉末混合物，

将该粉末混合物同熔融的憎水材料混合形成熔体，以及

将熔体冷却，生成该组合物，该组合物是共连续的网或不连续的网，其中含由渗滤剂形成的通道，该通道能将湿气输送到产生气体的材料上，以产生和释放气体。

提供受控持续气体释放的含硅酸盐的粉末

本发明的背景

本发明一般涉及一种颗粒、一种加入该颗粒以产生持续气体释放的粉末、以及一种加入了该粉末以持续释放气体的产品如膜或涂层。本发明特别涉及一种包含能够与水合氢离子反应产生气体的阴离子的硅酸盐颗粒、以及一种包含这种硅酸盐颗粒以通过释放气体或气体混合物，如二氧化氯、二氧化硫、二氧化氮、一氧化一氮、一氧化二氮、二氧化碳、硫化氢、氢氰酸、一氧化二氯、或氯来延缓、控制、杀死或抑制微生物污染(如，细菌、真菌、病毒、霉菌、藻类、和原生动物)、除臭、增鲜、和/或延缓、抑制或控制趋化性的粉末。

二氧化氯(ClO_2)是一种广泛用作漂白剂、消毒剂、熏蒸剂或除臭剂的优质氧化剂。它可以在低于 1ppm 的浓度下渗透霉菌、细菌和其它微生物污染物的细胞壁或膜和细胞质并杀死它们。

在食品包装中加入二氧化氯或亚氯酸钠已促成研究，以确定这些防腐剂的残余量是否会对人产生遗传或致癌危害。Meier 等人针对老鼠研究了亚慢性和急性口服氯、二氧化氯、亚氯酸钠和氯酸钠对诱导染色体异常和精子头反常的影响[Environ.Mutagenesis,7,201(1985)]。只有非常活性的次氯酸盐才对诱变潜势有弱阳性作用。其它化合物，包括二氧化氯和亚氯酸钠不会诱导任何染色体异常或在老鼠的骨髓中增加微细胞核的数目。Vilagine 等人将二氧化氯的这种较良性作用归结于它不能象次氯酸盐和氯那样产生卤代甲烷[Proc.AWWA Disinfect.Semin.,24 页(1977)；化学文摘,93,173513f]。最近，Richardson 等人报道，环境保护署对二氧化氯与水生生物的反应的深入研究证实了这种观察结果[Environ.Sci.Technol.,28,592(1994)]。

日本 Kokai №63/296758、63/274434 和 57/168977 描述了包含

二氧化氯的除臭剂，分别被加入包裹在无纺布中的聚合物、陶瓷珠、或硅酸钙。Kenyon 等人在 Am. J. Vet. Res., 45(5), 1101(1986)中公开了能够产生二氧化氯以用作局部消毒施用的凝胶。能够产生二氧化氯的凝胶一般通过将包含悬浮亚氯酸钠的凝胶与包含乳酸的凝胶在使用前立即混合而制成，这样可避免过早释放二氧化氯。二氧化氯释放凝胶还已用于食品防腐。

胶囊化工艺已用于制备二氧化氯源。加拿大专利№959238 描述了这样一种生成二氧化氯的方法，即，单独将亚氯酸钠和乳酸在聚乙烯醇中胶囊化，然后将这些胶囊与水混合产生二氧化氯。

Tice 等人在美国专利 4585482 中描述，交替将聚(乙烯基甲基醚-马来酸酐)或聚(乳酸-乙醇酸)逐渐水解生成能够从亚氯酸钠中释放二氧化氯的酸。聚醇润湿剂和水被聚酐或多元酸包封在尼龙涂层中。在亚氯酸钠通过尼龙壁扩散到胶囊之后，不可渗透聚苯乙烯层就凝聚在尼龙胶囊周围。胶囊在反应和施用时需要溶剂。该胶囊可涂覆到表面上以释放二氧化氯。尽管这些胶囊据说可产生数天至数月的杀菌活性，但二氧化氯在制备出胶囊之后就立即开始释放。用于制备这种胶囊的间歇法还包括许多化学反应和物理过程，其中某些存在环境处理问题。

一旦制备出来就释放二氧化氯的粉末已通过将酸固体与亚氯酸盐固体进行混合而得到。有趣的是，美国专利 3591515 描述了一种能够在与含酸粉末混合时释放二氧化氯的含亚氯酸盐的粉末。Hartshorn 在美国专利 4104190 描述，将亚氯酸钠与柠檬酸、己二酸或苹果酸的混合物压制成片剂。Mason 等人的美国专利 4547381 和 4689169 公开了粉状亚氯酸钠、酸和惰性稀释剂的混合物，它能够释放二氧化氯而无需将该混合物暴露于环境水分。Tice 等人的美国专利 4585482 描述了亚氯酸钠与聚乳酸的固体混合物。

Klatte 等人的美国专利 5567405 和 5573743 描述了浸渍有亚氯酸钠、酸、亚硫酸钠、或亚硫酸氢钠的沸石晶体，即，将该沸石浸渍在水溶液中以将阴离子吸收到其表面上。二氧化氯据说通过将含氧流体经过一个包含亚氯酸盐浸渍沸石与酸浸渍沸石的混合物的床而产生。

Wellinghoff 等人已配制出包括含有酸释放剂的憎水相和含有亚氯酸根阴离子的亲水相的复合体。该复合体基本上没有水和气体(如，二氧化氯)，直到暴露于水分。一旦暴露于水分，酸和水合氢离子就在憎水相中生成。水合氢离子迁移到亲水相并与亚氯酸根阴离子反应，从该复合体中产生二氧化氯。该复合体可以是粉末形式，包括含有酸释放剂的憎水核以及在该核表面上含有亚氯酸根阴离子的颗粒。这些复合体仅包含且产生用于食品的物质以及一般认为安全的物质或惰性物质。该复合体可用于食品包装以及其中这些物质可被人消化或与人接触的其它场合。这些复合体描述于美国专利 5360609、5631300、5650446、5668185、5695814、5705092 和 5707739。这些复合体释放剂如二氧化硫、二氧化氮、一氧化一氮、一氧化二氮、二氧化碳、硫化氢、氢氰酸、一氧化二氯、或氯描述于 Wellinghoff 等人的美国专利申请 08/858860。

Wellinghoff 等人的美国专利申请 08/924684 公开了一种为了最大释放二氧化硫而配制的复合体，其中亲水材料包含通过亚氯酸亚铵与碱的反应而形成的α-氨基醚、酯或醇以及亚氯酸盐。亚氯酸亚铵在受亚氯酸根阴离子亲核进攻时不稳定。但如果亚氯酸亚铵与碱进行反应，就形成更稳定的α-氨基醚、酯或醇和亚氯酸盐。

Wellinghoff 等人的美国专利 5639295 描述了一种从含胺复合体中最大释放二氧化氯的方法，即，省去亚氯酸盐源直到将该复合体施用到表面上。施用之后，将该复合体暴露于能够与胺现场反应成亚氯酸亚铵或与胺反应得到亚氯酸根阴离子的二氧化氯气体。该复合体随后在水分的存在下进行活化，释放出二氧化氯。该复合体可在加工、储存和施用过程中于反应形成亚氯酸亚铵之前暴露于高温，因为所述亲水材料并不包含能够在这些温度下分解的亚氯酸亚铵或任何亚氯酸根阴离子。该方法还防止过早从复合体释放二氧化氯。

Barenberg 等人的美国专利申请 08/724907 和 Wellinghoff 等人的美国专利申请 08/858860 描述了许多方法，其中使用 Wellinghoff 等人所公开的复合体来延缓细菌、真菌、或病毒污染以及霉菌在食品、

生产品、肉、和其它物质上的生长并将纺织品之类材料和储存空间除臭。

Wellinghoff 等人的美国专利申请 08/858859 公开了包含亲水核、在亲水核外表面上的憎水层、以及与憎水层接触的颗粒的粉末。所述憎水层包含一种酸释放剂。所述颗粒包含能够与水结合的无水材料。所述核、颗粒、和憎水层基本上无水，且所述核能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体。

需要一种在使用时容易活化以引发释放二氧化氯或另一种杀菌或除臭气体的惰性粉末。食品包装、改性气氛包装、以及其中物质可被人消化或与人接触的其它场合特别需要一种粉末，除了其中能够产生杀菌气体的阴离子，它仅包含可用于食品的物质、或一般认为安全的物质或惰性物质，或能够反应产生由这些物质组成的残余物。尽管 Wellinghoff 等人的复合体能有效杀菌，但要求杀菌复合体能够更容易制造并更能控制或适应持续释放气体。

本发明的综述

因此可以看出，在本发明的目的中，提供了一种能够释放足以消除细菌、真菌、霉菌、藻类、原生动物和病毒的一定浓度二氧化氯或其它杀菌气体的粉末或渗滤网状结构；提供了一种能够释放一定浓度气体的粉末或渗滤网状结构，该气体能够延缓、防止或控制生化分解，控制呼吸，延缓、防止或控制趋化性，增鲜或除臭；提供了一种能够在活化之后释放出这种气体浓缩物最高数月的粉末或渗滤网状结构；提供了一种能够在水分活化之后，在数分钟、数小时、数天、数周或数月内，在受控或持续条件下，开始释放气体的粉末或渗滤网状结构；提供了一种与已知组合物相比具有更高气体释放效率的粉末或渗滤网状结构；提供了一种自由流动且容易在施用之前与其它成分混合的粉末；提供了一种能够渗透多孔表面的粉末；提供了一种能够根据温度和湿度增加(促进霉菌和细菌生长)水平来提高二氧化氯或其它气体释放速率的粉末或渗滤网状结构，这样在达到临界湿度时才开始释放气体，而该临界湿度值是由该粉末的结构确定的；提供了一种粉末或渗

滤网状结构，它除了其中用于生成杀菌气体的阴离子，仅包含可用于人暴露的物质；提供了一种无臭的粉末或渗滤网状结构；提供了一种制备需要较少反应或物理过程但可持续释放二氧化氯或其它杀菌气体的粉末的方法；提供了一种能够高温加工或施用粉末而不会热分解的方法；提供了一种采用较便宜起始原料以尽量降低成本的方法；并提供了一种与制备二氧化氯释放粉末的最常规方法相比，能降低生产危害和处理要求的方法。

本发明涉及一种包含溶解在无定形、次晶或结晶固溶体中的阴离子的颗粒。该阴离子能够与水合氢离子反应生成气体。

该颗粒通过包括以下步骤的方法而制成：将无定形、次晶或结晶材料、溶剂、和亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、氢硫化物、亚硝酸盐、次氯酸盐、或氰化物盐混合形成一种溶液，然后由该溶液形成包含无定形、次晶或结晶固溶体的颗粒。

本发明还涉及一种包含贯穿分散于基本上无定形硅酸盐的阴离子的硅酸盐颗粒。该阴离子能够与水合氢离子反应生成气体。

该硅酸盐颗粒通过包括以下步骤的方法而制成：将硅酸盐、溶剂、和亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、氢硫化物、亚硝酸盐、次氯酸盐、或氰化物盐混合形成一种溶液，然后由该溶液形成基本上无定形的硅酸盐颗粒。

本发明还涉及一种用于持续释放气体的粉末，其中所述粉末包括溶解在无定形、次晶或结晶固溶体中的阴离子、以及一种酸释放剂。该阴离子能够与水合氢离子反应生成气体。该粉末基本上无水且能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体。

本发明的另一实施方案涉及一种用于持续释放气体的粉末，其中所述粉末包含一种互穿网状结构。该互穿网状结构包含硅酸盐、能够与水合氢离子反应生成气体的阴离子、以及酸释放剂。该粉末基本上无水且能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体。

本发明的另一实施方案涉及一种用于持续释放气体的粉末，其中所述粉末包括含有硅酸盐以及能够与水合氢离子反应生成气体的阴离

子的核、包含酸释放剂的第一层、以及位于核与第一层之间的第二层。所述第二层包含硅酸盐。所述核和所述第一和第二层基本上无水。所述第二层基本上是水不溶性的，且所述核能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体。

本发明还涉及一种用于持续释放气体的粉末，其中所述粉末包括含有硅酸盐以及能够与水合氢离子反应生成气体的阴离子的核、以及在所述核的外表面上的层。该层包含酸释放剂和硅酸盐。所述核和所述层基本上无水，所述层基本上是水不溶性的，且所述核能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体。

本发明另一方面涉及一种包括憎水相、以及含有渗滤剂和气体生成剂的亲水相的组合物，例如任何的前述粉末。该组合物是一种包含由渗滤剂形成的通道的共连续网状结构或不连续网状结构。该通道能够将水分输送到气体生成材料以产生并释放气体。

该粉末这样制成：将包含硅酸盐以及能够与水合氢离子反应生成气体的阴离子的颗粒与溶剂形成一种淤浆，将锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐和酸释放剂与所述淤浆进行混合，形成一种含固体物质的悬浮液，然后由这种含固体物质的悬浮液形成粉末。该粉末基本上无水且能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体。

制备本发明粉末的另一方法包括以下步骤：将锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐、酸释放剂、和包含硅酸盐以及能够与水合氢离子反应生成气体的阴离子的颗粒与溶剂进行混合，形成一种含固体物质的悬浮液，然后由这种含固体物质的悬浮液形成粉末。该粉末基本上无水且能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体。

制备本发明粉末的另一方法包括以下步骤：将硅酸盐、溶剂、酸释放剂、和亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸氢盐、碳酸盐、氢硫化物、亚硝酸盐、次氯酸盐、或氰化物盐混合形成一种溶液，然后由该溶液形成粉末。该粉末基本上无水且能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体。

本发明的另一实施方案是一种制备能够持续释放气体的组合物的

方法，包括：将渗滤剂和气体生成材料混合形成一种粉状混合物，将该粉状混合物与憎水材料混合形成一种共混物，将该共混物加热形成熔体，然后冷却该熔体以形成所述组合物。该组合物是一种包含由渗滤剂形成的通道的共连续网状结构或不连续网状结构。该通道能够将水分输送到气体生成材料以产生并释放气体。

本发明另一实施方案涉及一种制备能够持续释放气体的组合物的方法，即，将渗滤剂和气体生成材料混合形成一种粉状混合物，将该粉状混合物与熔化憎水材料混合形成一种熔体，然后冷却该熔体以形成所述组合物。该组合物是一种包含由渗滤剂形成的通道的共连续网状结构或不连续网状结构。该通道能够将水分输送到气体生成材料以产生并释放气体。

本发明另一实施方案涉及一种在材料的表面上、在材料内或在包围该材料的气氛中延缓、杀死、防止或控制微生物污染的方法，即，将该材料的表面暴露于所述粉末，然后将该表面暴露于水分，以从所述粉末中产生并释放杀菌气体到包围该表面的气氛中。

本发明还涉及一种在材料的表面上、在材料内或在包围该材料的气氛中延缓、杀死、防止或控制微生物污染的方法，即，将该材料邻近所述粉末放置，然后将该粉末暴露于水分，以从所述粉末中释放杀菌气体到包围该材料的气氛中。

本发明还涉及一种在材料的表面上或在材料内延缓、防止或控制生化分解的方法，即，将材料的表面暴露于本发明粉末，然后将该表面暴露于水分，以从所述粉末中产生并释放生化分解抑制气体到包围该表面的气氛中。

本发明另一实施方案涉及一种在材料的表面上或在材料内延缓、防止或控制生化分解的方法，即，将材料邻近本发明粉末放置，然后将该粉末暴露于水分，以从所述粉末中释放生化分解抑制气体到包围该材料的气氛中。

本发明另一实施方案是一种控制材料呼吸的方法，即，将材料的表面暴露于本发明粉末，然后将该表面暴露于水分，以从所述粉末中

产生并释放呼吸控制气体到包围该表面的气氛中。

本发明另一实施方案是一种控制材料呼吸的方法，即，将该材料邻近本发明粉末放置，然后将该粉末暴露于水分，以从所述粉末中释放呼吸控制气体到包围该材料的气氛中。

本发明还涉及一种将材料的表面或包围材料的气氛除臭或将该材料增鲜的方法，即，将材料的表面暴露于所述粉末，然后将该表面暴露于水分，以从所述粉末中产生并释放除臭气体到包围该表面的气氛中。

本发明另一实施方案涉及一种将材料的表面或包围材料的气氛除臭或将该材料增鲜的方法，即，将材料邻近所述粉末放置，然后将该粉末暴露于水分，以从所述粉末中释放除臭气体到包围该材料的气氛中。

本发明另一实施方案涉及一种延缓、防止或控制生物体对材料的趋化性进攻的方法，即，将材料的表面暴露于所述粉末，然后将该表面暴露于水分，以从所述粉末中产生并释放臭味掩盖或臭味中和气体到包围该表面的气氛中。

本发明还涉及一种延缓、防止或控制生物体对材料的趋化性进攻的方法，即，将材料邻近所述粉末放置，然后将该粉末暴露于水分，以从所述粉末中释放臭味掩盖或臭味中和气体到包围该材料的气氛中。

本发明的其它目的和优点在以下详细描述看来是显然的。

附图的简要描述

图 1a-10b 是用于持续释放气体的颗粒的示意图。

图 11-13 是本发明硅酸盐颗粒和粉末的显微照片。

图 14 和 15 是针对一种粉末组合物的二氧化氯浓度和湿度作为时间函数的图。

图 16 是针对一种粉末组合物的二氧化氯浓度、温度和湿度作为时间函数的图。

图 17 是针对一种粉末组合物的 X-射线衍射图。

图 18 是一种由共连续网状结构组成的膜的夸大横截面图；和

图 19 是一种由不连续网状结构组成的膜的夸大横截面图。

优选实施方案的详细描述

按照本发明，已经发现，用于产生气体的阴离子如亚氯酸根可利用喷雾干燥法，通过将该阴离子分散在包含无定形、次晶或结晶固溶体的颗粒中而对热分解稳定。如果将该颗粒干燥至水分含量最高约 10 % 重量，那么这些颗粒就非常缓慢地溶解在水中，这样可将这些颗粒加工制成能够持续释放气体的粉末。

还已发现，通过将这些颗粒与酸释放剂混合制成的各种粉末可在暴露于水分之后持续释放气体。尽管亚氯酸根、亚硫酸氢根和碳酸氢根之类的阴离子能够在典型加工温度下分解，但本发明粉末是热稳定的，因为这些阴离子被稳定在固溶体，如硅酸盐基体内。在一个优选实施方案中，该粉末包括均匀分散并包封在基本上无定形硅酸盐基体内的阴离子，而前者被基本上不溶性硅酸盐层所包封，从而将基体从酸释放层分开。在另一实施方案中，该粉末包括一种基本上无定形互穿网状结构，包含阴离子、基本上不溶性硅酸盐、和酸释放剂。由于阴离子的热分解温度在混入粉末之后得到升高，因此该粉末可在与加工阴离子本身相比较高的温度下加工，并持续释放气体。可视需要控制从粉末释放气体，即，用憎水材料、分散剂、无水颗粒、水溶性材料包围该粉末，这样可控制并延缓在水分活化之后从粉末释放气体达数分钟至数月。该粉末容易制备且可以原样使用或加入各种最终用途的产品，如膜、粘合剂、粒状共混物、粉状组合物和成型物体如片剂中。该粉末还可完全由无机材料组成，这样它就无臭。

本发明的颗粒

在本发明的一个实施方案中，颗粒包含溶解在无定形、次晶或结晶固溶体中的阴离子。该阴离子能够与水合氢离子反应产生气体。该颗粒包含一相或多相，可以是无定形、次晶或结晶的，前者阴离子溶解在这些相之一或多相中。在这些相中，溶解阴离子是无规分布(如，固溶体)、或按照一种其中阴离子基本上不会相邻的有序晶格进行分

布。该阴离子可以是合金或其它结晶固溶体的填隙组分，或可溶解在玻璃或其它无定形或次晶固溶体中。次晶固溶体一般是一种具有一相或多相的材料，具有结晶态的某些特性，例如在 X-射线衍射图中表现为加宽反射。该无定形、次晶或结晶固溶体不是沸石、或必须在能够破坏阴离子的温度下加热以将阴离子溶解在材料中的其它材料。优选的是，该颗粒包含基本上无定形硅酸盐。就本发明而言，术语“基本上无定形”是指，包含不超过 20% 的结晶夹杂物，优选不超过 10%，更优选不超过 2%。

该硅酸盐颗粒优选为基本上无定形硅酸盐基体形式，其中所述阴离子均匀分散并被包封。该硅酸盐颗粒一般粒径为约 0.1-1000 微米，这取决于最终用途，而且可通过任何固体成型方法，但优选通过喷雾干燥而制成任何粒径。该硅酸盐颗粒是实心或中空的，而且一般基本上是球状的。

在本发明的一个实施方案中，该颗粒包括一个惰性核，可例如用于增加颗粒密度和粒径、改变或控制该颗粒的生成和释放特性、或改变或控制该颗粒在活化以开始释放气体时的湿度。将该固溶体施用到该惰性核上，并在其外表面上形成一层。该惰性核可以是不溶于水或水可混溶有机材料的水溶液的任何多孔或非多孔颗粒，如粘土、陶瓷、金属、聚合物或沸石材料。

本领域已认识到的一个问题，即：在暴露温度超过约 90℃时，含亚氯酸盐的结晶颗粒中的亚氯酸盐就歧化成氯酸盐和氯化物。氯酸根和氯根阴离子的形成降低了可由包含该颗粒的粉末产生二氧化氯的量，因为这些阴离子在酸或水合氢离子的存在下不能有效地生成二氧化氯。这种歧化反应在本发明硅酸盐颗粒中得以最小化。该硅酸盐颗粒可在高至 220℃的温度下加工一段时间，而不会显著降低可由包含该颗粒的粉末所产生的气体量。无需受本发明特定理论的局限，据信，能够与水合氢离子反应形成气体的阴离子被分散在包封该阴离子的无定形硅酸盐基体内。由于亚氯酸根阴离子间的分子间相互作用在该无定形硅酸盐基体得以最小化，因此可以避免亚氯酸盐的歧化。这种含

亚氯酸盐的硅酸盐颗粒能在高于亚氯酸钠分解温度的温度下热分解，这样可在高温下加工这些颗粒或包含这些颗粒的粉末。

优选的是，每种硅酸盐颗粒包含约 3-95％重量的硅酸盐、约 1-30％重量的能够反应产生气体的阴离子、以及最高约 95％重量的惰性核。更优选的是，该硅酸盐颗粒包含约 4-95％重量的硅酸盐、约 1-15％重量的能够反应产生气体的阴离子、以及最高约 95％重量的惰性核。

该硅酸盐颗粒基本上无水，这样在进一步加工该颗粒时，例如在将该颗粒加入包含酸释放剂的含水淤浆以形成能够持续释放气体的粉末时，可尽量减少阴离子向溶液中的扩散。就本发明而言，只要水在该硅酸盐颗粒中的量不会产生用于将阴离子由颗粒输送到溶剂中的通道，那么该硅酸盐颗粒就基本上无水。优选的是，每种硅酸盐颗粒包含最高约 10％重量，优选最高约 5％重量的水，而不会产生用于由颗粒扩散至溶剂的通道。

可溶于水或水可混溶有机材料如醇、丙酮或二甲基甲酰胺的水溶液的任何硅酸盐都可用于本发明的硅酸盐颗粒。合适的硅酸盐包括硅酸钠、正硅酸钠、倍半硅酸钠、原硅酸钠、硅硼酸盐、和硅铝酸盐。在该硅酸盐颗粒中，以 SiO_2 为量度的硅与以 M_2O 为量度的碱金属阳离子的比率为约 2.5-3.5，优选约 3.0-3.5，最优选约 3.2，其中 M 选自钠和钾。适合使用的市售硅酸盐可包含其它盐和添加剂，如铜化合物。

该硅酸盐颗粒还可包含能够与水合氢离子反应产生气体的阴离子。该阴离子一般由该阴离子与抗衡离子的盐所提供。合适的盐包括碱金属亚氯酸盐、碱土金属亚氯酸盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚氯酸盐、碱金属亚硫酸氢盐、碱土金属亚硫酸氢盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚硫酸氢盐、碱金属亚硫酸盐、碱土金属亚硫酸盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚硫酸盐、碱金属硫化物、碱土金属硫化物、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的硫化物盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的碳酸氢盐、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、过渡金属离子、质子化

伯、仲或叔胺、或季铵的碳酸盐、碱金属氢硫化物、碱土金属氢硫化物、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的氢硫化物盐、碱金属亚硝酸盐、碱土金属亚硝酸盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚硝酸盐、碱金属次氯酸盐、碱土金属次氯酸盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的次氯酸盐、碱金属氢氰化物、碱土金属氢氰化物、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的氰化物盐。优选的盐包括亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、氢硫化物、碳酸氢盐、碳酸盐、次氯酸盐、亚硝酸盐或氰化物的钠、钾、钙、锂或铵盐。适合使用的亚氯酸盐和其它盐的市售形式，如 Textone(Vulcan Corp.)可包含其它盐和添加剂，如锡化合物以催化转化成气体。

该硅酸盐颗粒视需要包含碱或填料。通过与由酸释放层扩散到颗粒中或相互扩散到该颗粒的富阴离子区的水合氢离子反应形成盐，该碱能够控制从颗粒释放气体。如果耗尽该碱，那么过量水合氢离子就与颗粒内的阴离子反应形成气体。填料通过产生水合氢离子扩散的阻断层来控制释放气体。碱或填料在该核中的量可通过调节来改变气体由颗粒释放之前的时间长短。例如，如果需要更加延迟释放气体，那么可以增加碱或填料的浓度。如果亚氯酸根阴离子存在于颗粒中，该硅酸盐颗粒优选包括碱或填料，这样可在制备该颗粒或包含该颗粒的粉末时稳定亚氯酸根。

可与水合氢离子反应的任何碱或任何填料都可加入该硅酸盐颗粒中。合适的碱或填料包括(但不限于)碱金属碳酸氢盐如碳酸氢锂、碳酸氢钠、或碳酸氢钾；碱金属碳酸盐如碳酸锂、碳酸钠、或碳酸钾；碱土金属碳酸氢盐；碱土金属碳酸盐如碳酸镁或碳酸钙；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的碳酸氢盐如碳酸氢铵；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的碳酸盐；碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、或氢氧化钾；碱土金属氢氧化物如氢氧化钙或氢氧化镁；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的氢氧化物盐如氢氧化铵；碱金属磷酸盐如二价或三价磷酸盐；碱土金属磷酸盐如

二钙或三钙磷酸盐；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的磷酸盐；碱金属硫酸盐如硫酸钠或硫酸钾；碱土金属硫酸盐如硫酸钙或硫酸镁；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的硫酸盐如硫酸铵；碱金属磺酸盐如磺酸钠；碱土金属磺酸盐；或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的磺酸盐；碱金属硼酸盐如硼砂；碱土金属硼酸盐如原硅酸镁；或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的硼酸盐。

本发明的粉末

按照本发明，可以制备出加入该颗粒的各种粉末。图 1a-8b 给出了包括涂覆颗粒的粉末。这些粉末包括一个被酸释放层包围的颗粒核、以及可有可无的能够延迟或控制产生并释放气体的涂层或无水颗粒。图 9a-10b 给出了一种包括颗粒作为互穿网状结构一部分的粉末。这些粉末包括一种互穿网状结构，其中包含硅酸盐、阴离子和酸释放剂、以及可有可无的能够延迟或控制产生并释放气体的涂层或无水颗粒。也可无需加入这些颗粒来制备由单相固溶体或互穿网状结构组成的粉末。

涂覆硅酸盐颗粒的粉末

在图 1a 所示的本发明一个实施方案中，粉末由许多颗粒 10 组成，该颗粒 10 包括一个核 12，在所述核的外表面 16 上具有酸释放层 14。核 12 包含上述颗粒。层 14 包括硅酸盐和酸释放剂。该核优选包含基本上无定形硅酸盐，且层 14 中的硅酸盐是基本上的。尽管层 14 优选连续且基本上匀质，但具有可变厚度不连续层 14 的颗粒 10 能够产生可接受的气体连续释放。

图 2a 给出了本发明的一个更优选的实施方案，其中包含基本上水不溶性硅酸盐的层 18 位于核 12 和酸释放层 20 之间，构成颗粒 22。层 18 可尽量减少阴离子扩散到用于制备该粉末的溶液中，这样可尽量减少产生气体所需阴离子的损失。层 20 包含酸释放剂。尽管层 18 和 20 优选连续且基本上匀质，但具有可变厚度不连续层 18 和 20 的颗粒 22 能够产生可接受的气体连续释放。

颗粒 10 和 22 还可包括与层 14 或 20 接触的颗粒 24，如图 1b 和 2b 所示分别形成颗粒 26 和 28。颗粒 24 包含一种能够与水结合的无水材料。就本发明而言，无水材料不含水，如吸附水或结晶水。

如果粉末 10、20、26 或 28 暴露于环境水分或另外与水接触，那么水就扩散到酸释放层 14 或 20。如果该粉末包括颗粒 24，那么水就在扩散到层 14 或 20 之前与该粉末外表面上的颗粒 24 结合。层 14 或 20 内的酸释放剂为酸、能够水解成酸的物质(即，一种能够与扩散到层 14 或 20 中的水反应形成酸的物质)、或其混合物。在任何情况下，层 14 或 20 中的酸溶解在扩散到该层的水中，形成水合氢离子和抗衡离子。该水解反应的反应产物在反应完全时是水合氢离子和抗衡离子，或在反应平衡时是水合氢离子、抗衡离子、酸和水。在图 2a 和 2b 中，酸水解得到的水合氢离子由层 20 扩散到层 18。水合氢离子由层 14 或 18 扩散到核 12，在此它们与阴离子反应产生气体。该气体由该粉末扩散到周围气氛最高达约 6 个月以影响该粉末附近的材料。能够释放至少约 1.0×10^{-6} 克气体/厘米^{3}至少 1 天、1 周、1 个月或 6 个月的粉末可通过本发明方法进行配制，用于各种最终用途，包括除臭、增鲜、趋化性控制、延迟或防止作用如减少昆虫骚扰、生化分解控制、减少或防止作用、呼吸控制、以及控制、延迟、破坏或防止微生物如细菌、霉菌、真菌、藻类、原生动物、和病毒在各种材料上的生长。尽管这些粉末一般可持续释放气体，但该粉末可根据需要，针对特定最终用途进行配制，这样气体可在 1 天之内释放。

本发明粉末还可制成进一步延迟产生气体，如图 3a-8b 所示。在图 3a 中，图 1a 所示的颗粒 10 被包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的层 30 包围，形成颗粒 32。在图 4a 中，图 2a 所示的颗粒 2 被包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的层 30 包围，形成颗粒 34。如果涂覆有水溶性或水可降解材料颗粒 32 或 34 暴露于水分，那么水可溶解或降解该材料最高达 6 个月，优选数小时至 1 个月，然后水才能接触到酸释放剂。如果涂覆有水可膨胀材料的颗粒 32 或 34 暴露于水分，那么水可扩散到该材料中并使该材料膨胀最高达 6 个月，

优选数小时至 1 个月，然后水才能接触到酸释放剂。用憎水材料涂覆颗粒 10 或 22 还可延长水扩散到酸释放层中最高达 6 个月，优选数小时至 1 个月。直到憎水层 30 已输送足够水分以产生用于层 14 或 20 和 30 间相互扩散的通道，气体释放才能发生。水进入酸释放层之后，气体释放就按照上述机理发生。尽管层 14、18、20 和 30 优选连续且基本上匀质，但具有可变厚度不连续层 14、18、20 或 30 的颗粒 32 或 34 能够产生可接受的持续气体释放。

图 3b 和 4b 给出了颗粒 32 和 34，它们将颗粒 24 与层 30 接触以分别形成颗粒 36 和 38。颗粒 24 包含一种能够与水结合的无水材料。

图 5a 给出了作为本发明另一实施方案的颗粒 40，其中包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的层 30 与所述核 12 的外表面 16 接触。酸释放层 14 与层 30 的外表面 42 接触，这样层 30 就将核 12 从酸释放层 14 分开并延迟水合氢离子扩散到核中。核 12 包含本文所述的颗粒，且酸释放层 14 包含一种酸释放剂。在图 5b 中，图 5a 的颗粒 40 与颗粒 24 接触形成颗粒 44。如果酸释放层 14 暴露于水分，那么酸释放剂就水解，释放酸和水合氢离子，然后由该酸释放层扩散到层 30。直到足够的水合氢离子或水分存在于层 30 中以提供用于层 30 与核间相互扩散的通道，水合氢离子才扩散到核 12。层 30 通过延迟水合氢离子扩散到核中以延迟与核内阴离子的上述反应来控制气体释放。尽管层 14 和 30 优选连续且基本上匀质，但具有可变厚度不连续层 14 和 30 的颗粒 40 或 44 能够产生可接受的持续气体释放。

图 6a 给出了颗粒 46，其中包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的层 30 与包含基本上水不溶性硅酸盐的层 18 的外表面 48 接触。酸释放层 30 与层 30 的外表面 42 接触，这样层 30 就将涂覆核从酸释放层 20 分开并延迟水合氢离子扩散到核中。在图 6b 中，图 6a 的颗粒 46 与颗粒 24 接触形成颗粒 50。酸释放层 20 包含一种酸释放剂，且颗粒 24 包含一种能够与水结合的无水材料。如果酸释放层 20 暴露于水分，那么酸释放剂就水解，释放酸和水合氢离子，然后由该酸释放层 20 扩散到层 30。直到足够的水合氢离子或水分存在于层 30 中以

提供用于层 30 与层 18 间相互扩散的通道，水合氢离子才扩散到层 18。层 30 通过延迟水合氢离子扩散到层 18 中以延迟与核内阴离子的上述反应来控制气体释放。尽管层 18、20 和 30 优选连续且基本上匀质，但具有可变厚度不连续层 18、20 和 30 的颗粒 46 或 50 能够产生可接受的持续气体释放。

在图 7a 所示的另一实施方案中，图 5a 所示颗粒 40 被包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的外层 30 包围，形成颗粒 52。外层 30 通过延迟水扩散到层 14 来控制气体释放，直到层 30 吸收足够水分以产生用于层 14 与 30 间相互扩散的通道。内层 30 也通过延迟水合氢离子进入核 12 来控制气体释放，直到足够的水合氢离子或水分存在于层 30 中以产生用于层 30 与核 12 间相互扩散的通道。在图 7b 中，图 7a 的颗粒 52 与颗粒 24 接触形成颗粒 54。尽管层 14 和 30 优选连续且基本上匀质，但具有可变厚度不连续层 14 和 30 的颗粒 52 或 54 能够产生可接受的持续气体释放。

在图 8a 所示的另一实施方案中，图 6a 所示颗粒 46 被包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的外层 30 包围，形成颗粒 56。外层 30 通过延迟水扩散到层 20 来控制气体释放，直到层 30 吸收足够水分以产生用于层 20 与 30 间相互扩散的通道。内层 30 也通过延迟水合氢离子进入层 18 来控制气体释放，直到足够的水合氢离子或水分存在于层 30 中以产生用于层 30 与层 18 间相互扩散的通道。在图 8b 中，图 8a 的颗粒 56 与颗粒 24 接触形成颗粒 58。尽管层 18、20 和 30 优选连续且基本上匀质，但具有可变厚度不连续层 18、20 和 30 的颗粒 56 或 58 能够产生可接受的持续气体释放。

核 12 如以上硅酸盐颗粒时所述，为基本上无水。层 14、18、20 和 30 以及颗粒 24 基本上无水，这样可避免在使用该粉末之前释放气体。就本发明而言，如果粉末中水的量不能提供用于水合氢离子由层 14 或 20 输送到核 12 的通道，那么层 14、18、20 和 30 以及颗粒 24 就基本上无水。优选的是，层 14、18、20 和 30、以及包埋在颗粒 10、22、32、34、36、38、40、44、46、50、52、54、56 或 58 外层中的

所有颗粒 24 可分别包含最高约 10% 重量的水，更优选最高约 5% 重量的水，前提是不能提供用于核 12 与酸释放层 14 或 20 间相互扩散的通道。少量的水可水解一部分酸释放剂，在酸释放层内产生酸和水合氢离子。但水合氢离子直到存在足够水用于输送水合氢离子才扩散到核中。

本发明粉末在核 12 与层 14 或 20 之间或在层 14 或 20 与粉末外表面之间包括涂层(即，附加层)，只要该涂层不完全防止水合氢离子由酸释放层 14 或 20 扩散到核 12、以及气体由粉末扩散。尽管不连续层是可接受的，但附加层优选连续且基本上匀质。该粉末优选粒径为约 0.1 微米至约 1 毫米。

包括互穿网状结构的粉末

在图 9a 所示的本发明另一实施方案中，粉末由包含互穿网状结构 62 的许多颗粒 60 组成。该互穿网状结构包含无定形、次晶或结晶固溶体、能够与水合氢离子反应产生气体的阴离子、以及酸释放剂。该互穿网状结构的固溶体优选基本上无定形材料。基本上水不溶性硅酸盐优选包围该互穿网状结构以尽量减少阴离子扩散到用于制备该粉末的溶液中，这样可尽量减少产生气体所需阴离子的损失。另外，互穿网状结构的固溶体可包含水溶性硅酸盐。就本发明而言，“互穿网状结构”是指一种由两相或多相组成的材料，其中至少一相由一个自由表面至另一自由表面是拓扑连续的。颗粒 6 为实心(未示)或中空(图 9a)，且一般为基本上球状的。该粉末优选粒径为约 0.1 微米至约 1 毫米。

该粉末还可包括颗粒 24，该颗粒与颗粒 60 的外表面接触与被包埋在图 9b 所示颗粒中以形成颗粒 64。颗粒 24 包含能够与水结合的无水材料。

如果将颗粒 60 或 64 暴露于环境水分或另外与水接触，那么水可扩散到该互穿网状结构 62 中。在颗粒 64 中，水在扩散到互穿网状结构 62 之前结合到颗粒 64 外表面上的颗粒 24。该互穿网状结构内的酸释放剂是酸、能够水解成酸的物质(即，能够与扩散到该互穿网状结构

的水反应形成酸的物质)、或其混合物。在任何情况下，互穿网状结构中的酸溶解在扩散到该网状结构的水中，形成水合氢离子和抗衡离子。该水解反应的反应产物在反应完全时是水合氢离子和抗衡离子，或在反应平衡时是水合氢离子、抗衡离子、酸和水。水合氢离子扩散通过该互穿网状结构，直到它们与阴离子接触并反应产生气体。该气体由颗粒 60 或 64 扩散到周围气氛最高达约 6 个月以影响该粉末附近的材料。能够释放至少约 1.0×10^{-6} 克气体/厘米 ^{3} 至少 1 天、1 周、1 个月或 6 个月的粉末可通过本发明方法进行配制，用于本文所述的各种最终用途。尽管这些粉末一般可持续释放气体，但该粉末可根据需要，针对特定最终用途进行配制，这样气体在不到 1 天之内释放。

该粉末还可制造成进一步延迟产生气体。颗粒 60 可被包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的层 30 包围，形成颗粒 66，如图 10a 所示。如果涂覆有水溶性或水可降解材料颗粒 60 暴露于水分，那么水可溶解或降解该材料最高达 6 个月，优选数小时至 1 个月，然后水才能接触到酸释放剂。如果涂覆有水可膨胀材料的颗粒 60 暴露于水分，那么水可扩散到该材料中并使该材料膨胀最高达 6 个月，优选数小时至 1 个月，然后水才能接触到酸释放剂。用憎水材料涂覆颗粒 60 还可延长水扩散到互穿网状结构中最高达 6 个月，优选数小时至 1 个月。直到憎水层 30 已输送足够水分以产生用于网状结构和 30 间相互扩散的通道，气体释放才能发生。水接触酸释放剂之后，气体释放就按照上述机理发生。尽管层 30 优选连续且基本上匀质，但具有可变厚度不连续层 30 的颗粒 60 能够产生可接受的持续气体释放。颗粒 66 还可与包含能够与水结合的无水材料的颗粒 24 接触，形成如图 10b 所示的颗粒 68。

颗粒 24、60 和 64 以及层 30 基本上无水，这样可避免在使用该粉末之前释放气体。就本发明而言，如果粉末中水的量不能提供用于将水合氢离子由酸释放剂输送到互穿网状结构内的阴离子的通道，那么颗粒 24、60 和 64 以及层 30 就基本上无水。优选的是，颗粒 60 或 64、层 30、以及包埋在颗粒外层中的所有颗粒 24 可分别包含最高约 10%

重量的水，更优选最高约 5% 重量的水，前提是不能提供用于阴离子与酸释放剂之间在互穿网状结构内相互扩散的通道。少量的水可水解一部分酸释放剂，在互穿网状结构内产生酸和水合氢离子。但水合氢离子直到存在足够水用于输送水合氢离子才扩散通过该网状结构。

包括单相的粉末

在本发明另一实施方案中，粉末由包含单相无定形、次晶或结晶固溶体的颗粒(未示)制成。优选的是，该固溶体包含水溶性硅酸盐、能够与水合氢离子反应产生气体的阴离子、以及酸释放剂。

该粉末还可包括含有与颗粒外表面接触或被包埋在该颗粒中的无水材料的颗粒。该无水材料能够与水结合。

如果将该粉末暴露于环境水分或另外与水接触，那么水可扩散到该单相中。如果该粉末包括无水颗粒，水就在扩散到单相之前结合到该粉末外表面上的无水颗粒上。该单相内的酸释放剂是酸、能够水解成酸的物质(即，能够与扩散到该单相中的水反应形成酸的物质)、或其混合物。在任何情况下，单相中的酸溶解在扩散到该粉末的水中，形成水合氢离子和抗衡离子。该水解反应的反应产物在反应完全时是水合氢离子和抗衡离子，或在反应平衡时是水合氢离子、抗衡离子、酸和水。水合氢离子扩散通过该单相，直到它们与阴离子接触并反应产生气体。该气体由粉末扩散到周围气氛最高达约 6 个月以影响该粉末附近的材料。能够释放至少约 1.0×10^{-6} 克气体/厘米^{3}至少 1 天、1 周、1 个月或 6 个月的粉末可通过本发明方法进行配制，用于本文所述的各种最终用途。尽管这些粉末一般可持续释放气体，但该粉末可根据需要，针对特定最终用途进行配制，这样气体在 1 天之内释放。

该粉末还可制造以进一步延迟产生气体。所述颗粒可如上所述被包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的层所包围。

该粉末基本上无水，这样可避免在使用该粉末之前释放气体。就本发明而言，如果粉末中水的量不能提供用于将水合氢离子由酸释放剂输送到单相内的阴离子的通道，那么该粉末就基本上无水。优选的是，粉末颗粒、憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀层、以及包埋在

颗粒外层中的所有颗粒可分别包含最高约 10％重量的水，更优选最高约 5％重量的水，前提是不能提供用于阴离子与酸释放剂之间在单相内相互扩散的通道。少量的水可水解一部分酸释放剂，在单相内产生酸和水合氢离子。但水合氢离子直到存在足够水用于输送水合氢离子才扩散通过该单相。

由本发明任何粉末释放气体的速率、用于引发释放气体的粉末活化、以及释放速率分布可通过各种方式加以改变，例如改变粉末的温度，改变环境湿度，改变酸释放剂、硅酸盐、憎水材料、或水溶性、水可降解、或水可膨胀材料在粉末中的浓度，将干燥剂或润湿剂加入该粉末中以控制该粉末在暴露于水分时的气体释放，通过改变其中的产酸部分来改变憎水酸释放剂的憎水性，改变粉末微观结构，替换可供选择的憎水材料、无水颗粒或锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐，改变该粉末的加工方法，或改变在制备该粉末时各成分的加料顺序。

相对比例

优选的是，图 1a 或 1b 的粉末包含约 10-30％重量的核、约 30-90％重量的酸释放层 14、以及最高约 60％重量的颗粒 24。更优选的是，该粉末包含约 15-25％重量的核、约 50-85％重量的酸释放层、以及最高约 35％重量的颗粒。除了酸释放剂，酸释放层 14 还可包含约 2-20％重量的基本上不溶性硅酸盐，优选约 2-15％重量，更优选约 2-10％重量。

优选的是，图 2a 或 2b 的粉末包含约 10-30％重量的核、约 2-70％重量的含硅酸盐层 18、约 20-88％重量的酸释放层 20、以及最高约 60％重量的颗粒 24。更优选的是，该粉末包含约 15-25％重量的核、约 2-65％重量的含硅酸盐层 18、约 25-80％重量的酸释放层、以及最高约 50％重量的颗粒。

图 3a-8b 的粉末优选包含约 10-30％重量的核、约 2-70％重量的含硅酸盐层 18、约 20-88％重量的酸释放层 14 或 20、最高约 60％重量的颗粒 24、以及最高约 50％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可

膨胀材料。

图 3a 和 5a 的粉末更优选包含约 15-25％重量的核、约 25-50％重量的酸释放层 14、以及在层 30 中的约 30-50％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料。图 3b 和 5b 的粉末更优选包含约 15-25％重量的核、约 25-35％重量的酸释放层 14、约 20-50％重量的颗粒 24、以及在层 30 中的约 10-35％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料。图 4a 和 6a 的粉末优选包含约 15-25％重量的核、约 2-15％重量的含硅酸盐层 18、约 30-40％重量的酸释放层 20、以及在层 30 中的约 30-50％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料。图 4b 和 6b 的粉末优选包含约 15-25％重量的核、约 2-10％重量的含硅酸盐层 18、约 25-35％重量的酸释放层 20、约 20-45％重量的颗粒 24、以及在层 30 中的约 15-25％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料。图 7a 的粉末优选包含约 15-25％重量的核、约 25-35％重量的酸释放层 14、以及在层 30 中的约 10-50％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料。图 7b 的粉末优选包含约 15-25％重量的核、约 25-35％重量的酸释放层 14、约 15-40％重量的颗粒 24、以及在层 30 中的约 10-35％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料。图 8a 的粉末优选包含约 15-25％重量的核、约 2-10％重量的含硅酸盐层、约 25-35％重量的酸释放层 20、以及在每层 30 中的约 10-45％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料。图 8b 的粉末优选包含约 15-25％重量的核、约 2-10％重量的含硅酸盐层、约 25-35％重量的酸释放层 20、约 15-40％重量的颗粒 24、以及在层 30 中的约 10-30％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料。

如果该酸释放层包含无机酸释放剂，那么该酸释放层优选包含约 30-100％重量的酸释放剂和最高约 70％重量的惰性盐如硫酸盐。

如果该酸释放层包含有机酸释放剂，那么该酸释放层优选包含约 50-100％重量的酸释放剂、最高约 50％重量的稀释剂和最高约 20％重量的分散剂，更优选约 35-65％重量的酸释放剂、约 35-45％重量的稀释剂和约 2-12％重量的分散剂。

如果该粉末包括一憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀层 30，那么该层 30 优选包含约 10-100％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、最高约 80％重量的稀释剂和最高约 20％重量的分散剂，更优选约 40-90％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、约 2-50％重量的稀释剂和约 2-15％重量的分散剂。

如果该粉末包括两层 30，那么将所述核从酸释放层分开的层 30 优选包含约 10-100％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、最高约 80％重量的稀释剂和最高约 20％重量的分散剂，更优选约 40-90％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、约 2-50％重量的稀释剂和约 2-15％重量的分散剂。外层 30 优选包含约 10-100％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、最高约 80％重量的稀释剂和最高约 20％重量的分散剂，更优选约 40-90％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、约 2-50％重量的稀释剂和约 2-15％重量的分散剂。

优选的是，粉末 60 或 64 包含约 30-100％重量的互穿网状结构、最高约 50％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、和最高约 60％重量的颗粒 24。该互穿网状结构优选组成如下：约 10-30％重量的包含硅酸盐和能够反应产生气体的阴离子的第一相、约 20-88％重量的包含酸释放剂的第二相、和约 2-70％重量的在互穿网状结构上的由水不溶性硅酸盐组成的涂层。更优选的是，粉末 60 或 64 包含约 40-100％重量的互穿网状结构、最高约 50％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、和最高约 50％重量的颗粒 24。

优选的是，由单相颗粒制成的粉末包含约 30-100％重量的单相、最高约 50％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、和最高约 60％重量的无水颗粒，其中所述单相由硅酸盐、酸释放剂、和能够反应产生气体的阴离子组成。更优选的是，该粉末包含约 40-100％重量的单相、最高约 50％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、和最高约 50％重量的无水颗粒。

如果由单相颗粒制成的粉末 60 或 64 包括憎水、水溶性、水可降

解或水可膨胀层 30，那么层 30 优选包含约 10-100％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、最高约 80％重量的稀释剂和和最高约 20％重量的分散剂，更优选约 40-90％重量的憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料、约 2-50％重量的稀释剂和和约 2-15％重量的分散剂。

产生并释放的气体

由该粉末释放的气体取决于所述核内的阴离子。该粉末可产生并释放由水合氢离子与阴离子反应形成的任何气体。该气体优选二氧化氯、二氧化硫、硫化氢、氢氰酸、二氧化氮、一氧化一氮、一氧化二氮、二氧化碳、一氧化二氯、或氯。

如果所述核包含亚氯酸根阴离子，那么就释放二氧化氯气体。可加入所述核中的合适亚氯酸盐源包括碱金属亚氯酸盐如亚氯酸钠或亚氯酸钾；碱土金属亚氯酸盐如亚氯酸钙；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚氯酸盐如亚氯酸铵；三烷基亚氯酸铵；和季铵亚氯酸盐。如果加入本发明的颗粒和粉末中，合适的亚氯酸盐源如亚氯酸钠在超过约 90℃的加工温度下是稳定的，这样可在较高温度下加工。能释放二氧化氯的粉末可用于除臭、增鲜、延缓、防止或控制趋化性、延缓、防止或控制生化分解、或杀死、延缓、控制或防止细菌、霉菌、真菌、藻类、原生动物、和病毒的生长。

如果所述核包含亚硫酸氢根或亚硫酸根阴离子，可释放二氧化硫。可加入所述核的亚硫酸氢盐源包括碱金属亚硫酸氢盐如亚硫酸氢钠或亚硫酸氢钾、碱土金属亚硫酸氢盐如亚硫酸钙、或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚硫酸氢盐。这些亚硫酸氢盐在所述核内游离形成亚硫酸氢根阴离子和可能的亚硫酸根阴离子。能释放二氧化硫的粉末可用于食品防腐(如，抑制生化分解如生产品变褐色)、消毒、和抑制酶催化反应。该粉末还可用于催化周期中的降低氯气浓度，其中使用铝或铁粉末从氯与二氧化氯的混合物中选择性地洗去氯。该粉末还可通过将粉末放置在包装内，然后密封该包装，在该包装内产生二氧化硫气氛而用于改性气氛包装。

硫化氢从包含氢硫化物或硫化物阴离子的核中释放。可接受的氢硫化物阴离子源包括碱金属氢硫化物如氢硫化钠或氢硫化钾、碱土金属氢硫化物如氢硫化钙、或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的氢硫化物盐。可接受的硫化物阴离子源包括碱金属硫化物如硫化钠或硫化钾、碱土金属硫化物如硫化钙、或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的硫化物盐。能释放硫化氢的粉末可用作制造化学品时的还原剂或硫源、也可用作聚合反应抑制剂。

氯气和一氧化二氯从包含次氯酸根阴离子的核中释放。可接受的次氯酸根阴离子源包括碱金属次氯酸盐如次氯酸钠、碱土金属次氯酸盐如次氯酸钙、或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的次氯酸盐。能释放氯气的粉末可用于加工肉、鱼和生产品，也可用作杀虫剂。能释放一氧化二氯的粉末可用作杀虫剂。

氢氰酸从包含氰化物阴离子的核中释放。合适的氰化物阴离子源包括碱金属氰化物如氰化钠或氰化钾、碱土金属氰化物如氰化钙、或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的氰化物盐。能释放氢氰酸的粉末可用作生成剂或灭鼠剂。

二氧化碳气体从包含碳酸氢盐或碳酸盐阴离子的核中释放。可加入所述核中的合适碳酸氢盐源包括碱金属碳酸氢盐如碳酸氢钠、碳酸氢钾或碳酸氢锂、碱土金属碳酸氢盐、或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的碳酸氢盐如碳酸氢铵。这种碳酸氢盐可在所述核内游离成碳酸氢根阴离子和可能的碳酸根阴离子。能释放二氧化碳的粉末可用于温室，即，将它施用到土壤表面以浓缩植物周围的空气。能释放二氧化碳的粉末还可通过将粉末放置在包装内，然后密封该包装，在该包装内产生二氧化碳气氛而用于改性气氛包装。该包装随后可用于控制生产品的呼吸，或延缓、防止或控制食品的生化分解。

二氧化氮和一氧化一氮从包含亚硝酸根阴离子的核中释放。合适的亚硝酸根阴离子源包括碱金属亚硝酸盐如亚硝酸钠或亚硝酸钾、碱土金属亚硝酸盐如亚硝酸钙、或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚硝酸盐。能释放二氧化氮或一氧化一氮的粉末可用于提高

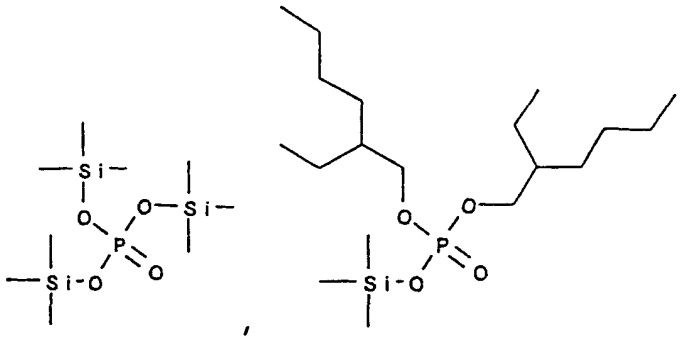
生物材料的生物相容性和用于改性气氛包装。

在某些情况下，包含两种或多种不同阴离子的粉末能有效控制气体释放。该粉末例如可由硅酸盐颗粒制成，后者通过将亚氯酸盐和亚硫酸氢盐与溶剂和硅酸盐混合成溶液，然后将该溶液喷雾干燥形成颗粒而制成。如果二氧化氯和二氧化硫在制备硅酸盐颗粒或粉末时释放，那么该二氧化硫可将二氧化氯还原成亚氯酸盐，同时控制二氧化氯的释放。存在于硅酸盐颗粒中的亚氯酸氢盐阴离子还可延迟在储存时从硅酸盐颗粒或粉末中释放二氧化氯，这样可避免二氧化氯与粉末添加剂如香料的反应。包含两种或多种不同阴离子的粉末还可根据不同的目的，在不同速率下释放两种或多种不同的气体。例如，包含亚硫酸氢盐和亚氯酸阴离子的粉末可释放用于食品防腐的二氧化硫、和用于除臭、增鲜、控制趋化性、或控制微生物的二氧化氯。

组分

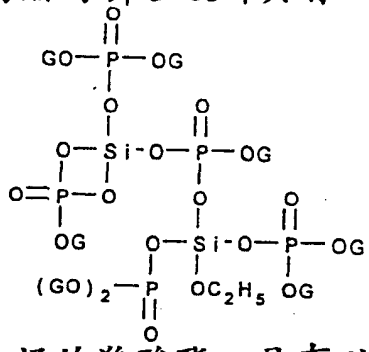
酸释放剂

就本发明而言，可接受任何酸释放剂，只要它们能够被环境水分水解并粘附到颗粒上，加入涂料中以施用到颗粒上，加入包含阴离子和无定形、次晶或结晶固溶体的互穿网状结构中，或加入包含阴离子的单相无定形、次晶或结晶固溶体中。优选的是，酸释放剂在没有水分的存在下不与所述核或固溶体反应，也不会渗出或浸出到环境中。合适的酸释放剂包括羧酸、酯、酸酐、酰卤、磷酸、磷酸酯、三烷基甲硅烷基磷酸酯、二烷基磷酸酯、磺酸、磺酸酯、磺酸氯、磷硅酸酯、磷硅酸酐、多α-羟基醇的羧酸酯如脱水山梨醇单硬脂酸酯或山梨醇单硬脂酸酯、和磷硅氧烷。这些酸释放剂的例子包括可降解聚酯如聚乳酸、聚乙醇酸、聚丙烯酸及其共混物或共混物、聚β-羟基丁酸酯、聚内酯、以及混有或接枝到聚丙烯、聚乙烯或聚苯乙烯上的酸酐或磷酸酯、或具有以下结构式:

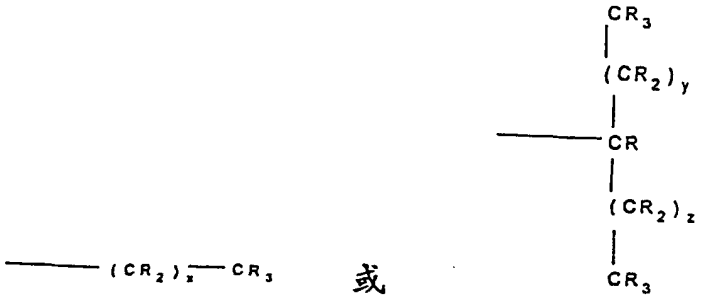


$(R_2)_{4-n}Si(OR_1)_n$ 或 $CH_3SiOP(O)(OR)_2$ 的三甲基甲硅烷基磷酸酯，其中 R 为非氢键接基团、烷基、或芳基，R_1 和 R_2 为烷基、烷氧基或芳基，且 n 为 1-4。可水解的酸释放聚合物或低聚物是优选的。

线型或星状低聚物(如，具有类脂壁和 P-O-Si 核的胶束状分子)，如磷硅酸酐是优选的酸释放剂，它是 C_2-C_{27} 有机化合物的磷酸酯与硅酸酯的反应产物。优选的酯的磷硅酸酐具有以下结构式:

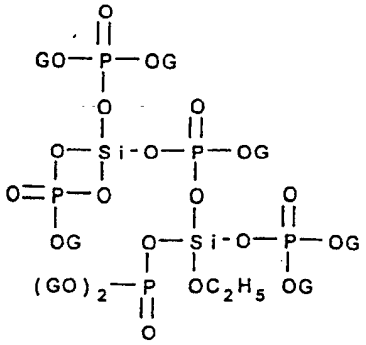


其中 G 为多元醇和 C_4-C_{27} 烃的羧酸酯，具有以下结构式:

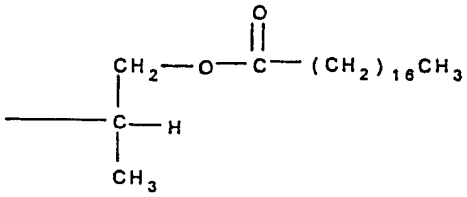


或

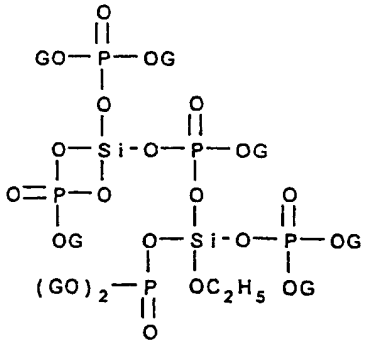
其中 R 分别独立地选自氢原子、羟基、烷基、链烯基、或-OC(O)R'; R' 为 C_4-C_{27} 烷基或 C_4-C_{27} 链烯基; x 为 1-30 的整数; y 为 0-30 的整数; 且 z 为 0-30 的整数。特别优选的多元醇基酯的磷硅酸酐包括亚烷基二醇脂肪酸酯酸释放蜡如亚丙基二醇单硬脂酸酯磷硅酸释放蜡，具有以下结构式:



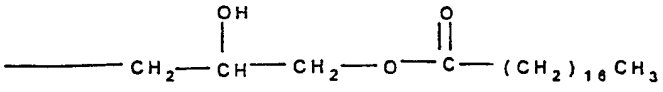
其中 G 为:



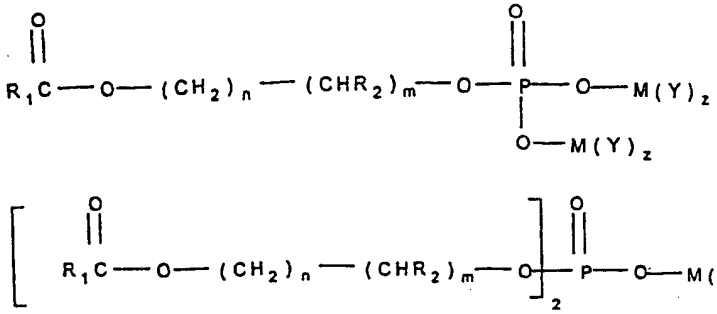
特别优选的甘油基酯的磷硅酸酐(称作 LPOSi 或甘油单硬脂酸酯酸释放蜡)具有以下结构式:



其中 G 具有以下结构式:



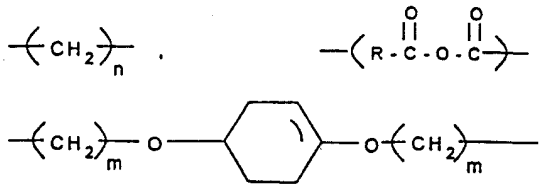
其它优选的酸释放剂具有以下结构式:



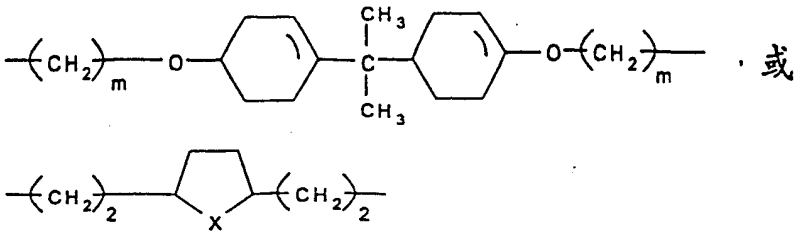
其中 M(Y)z 为低聚物基团，其中 Y 为多官能氧化物结构的一部分且 M 为族 IIIA、IVA 或 IVB 元素如钛、铝、锡、或硅；R_1 为烷基；R_2 为甲基、乙基、丙基、甲基酰氨基、或乙基酰氨基；m 为 0、1、2 或 3；n 为 0、1、2 或 3；且 z 为 2 或 3。

酸酐也是优选的酸释放剂，包括有机酸酐、混合有机酸酐、有机酸酐、有机酸酐或混合无机酸酐的均聚物、以及有机酸酐或混合无机酸酐与包含双键的单体的共聚物。优选的混合无机酸酐包含磷-氧-硅键。优选的酸酐包括马来酸酐、甲基丙烯酸酐、乙酸酐、丙酸酐、或琥珀酸酐、与乙烯基、苯乙烯或烯烃的共聚物，如马来酸酐-苯乙烯共聚物、或与烯烃如聚丙烯、聚乙烯或聚苯乙烯的接枝物。酸酐与乳酸或乙醇酸的酯的共聚物可产生快速起始气体释放速率，随后释放速率较慢。

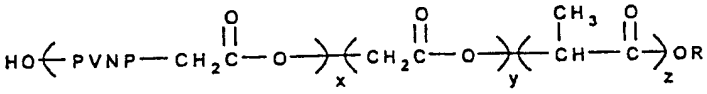
优选的酸释放剂的数均聚合度为约 10-10000，更优选约 50-1000，最优选约 100-300，包括与亲水低聚物共聚的酸释放聚合物，这样可将酸释放聚合物与亚氯酸根阴离子和亲水材料增容。优选的酸释放聚合物是相增容低聚物如聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚酸酐、或聚丙烯酰胺、以及酸如乳酸、乙醇酸、或其它α-羟基酸或这些酸的混合物。优选的聚酸酐具有以下结构式：



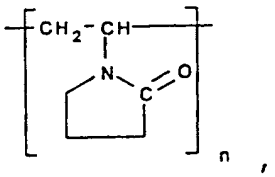
其中 R 为：



m 为 1 或 2，n 为 4-12 的整数，且 X 为 O 或 N-CH_3。特别优选的酸释放聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮、乳酸和乙醇酸的三元聚合物。该三元聚合物的乳酸、乙醇酸和聚乙烯基吡咯烷酮部分的数均聚合度分别为约 1-500，更优选约 5-50，最优选约 10-30。最优选的酸释放聚合物具有以下结构式：



其中 PVNP 具有以下结构式：



且 R 为低级烷基或低级烷基酯，n 为 5-500，x 为 1-5000，y 为 0-5000，且 z 为 0-5000，前提是 y 或 z 之一必须至少为 1。R 优选为甲基，n 优选为 5-100，且 x、y 和 z 优选为 1-1000。乳酸、乙醇酸和聚乙烯基吡咯烷酮在该三元聚合物中的最佳比例要根据在理想施用该组合物时所需的粘附性、硬度、或其它性能进行选择。聚合物领域普通技术人员直到如何优化乳酸、乙醇酸和聚乙烯基吡咯烷酮在该共聚物中的比例以得到具有所需性能的组合物。

无机酸释放剂如聚磷酸酯是最优选的酸释放剂，因为它们相对包含有机酸释放剂的粉末能够形成具有更高气体释放效率的无臭粉末。合适的无机酸释放剂包括聚磷酸四烷基铵、一价磷酸钾(KH_2PO_4)、聚偏磷酸钾($(KPO_3)_x$，其中 x 为 3-50)、偏磷酸钠、硼磷酸盐、铝磷酸盐、硅磷酸盐、聚磷酸钠如三聚磷酸钠、三聚磷酸钾($K_5P_3O_{10}$)、钠-钾磷酸盐($NaKHPO_4 \cdot 7H_2O$)、以及包含可水解金属阳离子如锌的盐。优选的偏磷酸钠具有结构式$(NaPO_3)_n$，其中 n 为 3-10(对于环状分子)，和 n 为

3-50(对于聚磷酸盐链)。

优选的磷硅酸酐酸释放蜡一般这样制备：将多元醇的羧酸酯熔化，将五氧化二磷混入该熔体中，然后向该熔体中加入硅酸盐或硅烷，然后冷却固化所得的酸释放蜡。多元醇的羧酸酯优选为甘油酯或二醇酯，包括例如亚烷基二醇羧酸酯如亚丙基二醇单硬脂酸酯、甘油单硬脂酸酯、或甘油二硬脂酸酯。亚丙基二醇单硬脂酸酯是最优选的，因为在制备酸释放蜡或粉末时，或在将所述粉末加入作为最终产品的聚合物膜或其它材料时，它不会过分起泡或堵塞喷嘴或其它流体输送装置。能够与硅酸盐或硅烷反应形成 P-O-Si 或 C(O)-O-Si 键的物质可替代五氧化二磷，如磷酸单硬脂基二乙基酯。使用磷酸单硬脂基二乙基酯制备磷硅酸酐酸释放蜡的方法可参考 Ralph Iler，“硅石化学：在生化中的溶解度、聚合反应、胶体和表面性能”，J. Wiley & Sons, N. Y., 297 页(1979)来进行。优选的硅酸盐或硅烷包括四烷氧基硅烷如原硅酸四乙基酯、和单烷氧基硅烷。制备酸释放蜡的方法描述于题为“用于持续释放气体的组合物”的待审美国专利申请 08/858860(Wellinghoff 等人，1997 年 4 月 19 日递交)、和题为“能够产生受控的持续气体释放的粉末”的待审美国专利申请 08/921357(1997 年 8 月 29 日递交)，在此将其作为参考并入本发明。

稀释剂

酸释放层 14 或 20 或互穿网状结构 62 可包含一种稀释剂。该稀释剂是能够加入互穿网状结构 62 中或施用到所述核或层 18 并固化形成所述核或层 18 之上的层的憎水材料。优选的稀释剂包括微晶蜡、石蜡、合成蜡如氯化蜡或聚乙烯钠、或聚合物如无规立构聚丙烯、聚烯烃、或聚酯、或聚合物共混物、多组分聚合物如共聚物、三元聚合物或低聚物、或其聚合物合金。这些稀释剂可从各种来源购得。适合使用的优选的微晶蜡包括 Astorwax 微晶蜡，购自 Astor Wax Corp., Doraville, Ga。如果酸释放剂是有机的但不憎水，优选将稀释剂加入酸释放层或互穿网状结构。

分散剂

酸释放层 14 或 20 中的分散剂是能够在制备粉末时尽量减少硅酸盐颗粒聚集、控制由粉末释放气体、降低硅酸盐颗粒的表面反应性、控制水分透过硅酸盐颗粒、且不与硅酸盐颗粒反应的任何物质。具有亲水和憎水部分的物质是优选的。该物质的憎水部分可被硅酸盐颗粒的表面吸收。该物质的憎水部分可在混合这些颗粒时尽量减少硅酸盐颗粒的聚集。可加入层 14 或 20 或互穿网状结构的优选分散剂的熔点不超过 220℃，包括羧酸酯的酰胺如酰胺异硬脂酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮共聚物、氧化烯的聚合物如聚乙二醇、多元醇、聚亚烷基二醇(如，聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇)、烷氧基聚亚烷基二醇如甲氧基聚乙二醇、三官能聚乙二醇、聚(亚乙基-亚丙基)二醇、金属的、低聚的或共聚的烯属羧酸和/或脂肪酸、聚醚、和金属羧酸盐如异硬脂酸锌、及其衍生物(如，脂肪酸之类的羧酸)、共混物和共聚物。某些酸释放剂如聚磷酸钠也可用作分散剂。优选在与酸释放剂混合之前，将熔点超过 50℃的分散剂与硅酸盐颗粒进行混合。合适的聚乙烯基吡咯烷酮共聚物包括聚乙烯基吡咯烷酮与十六碳烯的共聚物如 Ganex V-216、以及聚乙烯基吡咯烷酮与二十碳烯的共聚物如 Ganex V-220，它们可购自 GAF Corp.。

憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料

层 30 的憎水材料是能够施用到核 12、层 14、18 或 20 或颗粒 60 上，并固化形成位于核 12、层 14、18 或 20 或颗粒 60 之上的层的任何憎水材料。合适的憎水材料是上述的稀释剂。

能够施用到核 12、层 14、18 或 20 或颗粒 60 上，并固化形成位于核 12、层 14、18 或 20 或颗粒 60 之上的层的任何水溶性、水可降解或水可膨胀材料都可用于层 30。合适的水溶性材料包括山梨醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚亚烷基二醇如聚乙二醇和聚丙二醇、和碳水化合物如单糖(如，葡萄糖、阿洛糖、阿卓糖、甘露糖、古洛糖、伊杜糖、半乳糖、塔罗糖、核糖、阿拉伯糖、木糖、来苏糖、赤藓糖、苏糖、岩藻糖、鼠李糖、和壳糖胺)、二糖(如，果糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖)、多糖(如，淀粉、改性淀粉、琼脂糖、糖原、纤维素、纤维素

衍生物、和壳多糖)、蛋白质、和改性蛋白质(如，大豆蛋白质)。合适的水可降解材料包括聚乳酸、聚乙醇酸、甘油酯、聚羟基烷酸、糖脂、甘油酯、磷脂、聚酯、聚醚、聚山梨酸酯、凝集素、聚脲、聚氨酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚羟基丙烯酸酯、聚酐、聚内酯、聚癸二酸、脂质体、脂肪酸、巴西棕榈蜡、及其共混物、共聚物、三元聚合物或衍生聚合物。本发明的水可膨胀材料包括聚乙烯醇及其衍生物、琼脂糖、聚乙烯基吡咯烷酮及其衍生物、蛋白质如明胶、琼脂、白蛋白和胶原、羟脯氨酸聚合物或低聚物、亲水聚丙烯酸酯衍生物聚氧化乙烯及其衍生物、羧烷基纤维素及其衍生物、羟基化纤维素及其衍生物、海藻酸及其衍生物、丙烯酸系聚合物和共聚物、树胶、聚丙烯酰胺、淀粉接枝共聚物、丙烯酸酯聚合物多糖、淀粉羟乙酸钠、以及苯乙烯-、乙烯-、丙烯-、丁烯-或异丁烯-马来酸酐共聚物。

无水颗粒

包埋在粉末 26、28、36、38、44、50、54、58 或 64 的外层中的颗粒 24 包含一种能够与水结合的无水材料。该颗粒用作水分捕捉剂，可尽量减少酸释放剂的过早水解。合适的无水材料包括硫酸钠、硫酸钙、碳酸钙、硫酸镁、氯化钙、水分耗尽的硅石凝胶、矾土、沸石、粘土如膨润土和高岭土、高锰酸钾、分子筛和氧捕捉材料。该无水颗粒可从各种来源购得。该无水颗粒优选粒径为约 0.1-300 微米。

该粉末还可包含常规的成分如香料和流动增强剂如糖、滑石和微粉化聚合物。

制造颗粒的工艺

本发明颗粒这样制造：将无定形、次晶或结晶材料、溶剂、亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、氢硫化物、亚硝酸盐、次氯酸盐、或氰化物盐、以及可有可无的惰性核进行混合，形成一种溶液或悬浮液，然后由该溶液或悬浮液形成包含无定形、次晶或结晶固溶体的颗粒。

本发明的硅酸盐颗粒这样制造：将硅酸盐、溶剂、亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸氢盐、碳酸盐、氢硫化物、亚硝

酸盐、次氯酸盐、或氟化物盐、以及可有可无的惰性核进行混合，形成一种溶液或悬浮液，然后由该溶液或悬浮液形成颗粒。

尽管这些颗粒优选通过喷雾干燥所述溶液或悬浮液而制成，但也可通过其它的溶剂蒸发技术，例如通过将该溶液或悬浮液与水不混溶溶剂进行混合，沉淀出颗粒，然后从溶剂中过滤分离出该颗粒而制成颗粒。喷雾干燥过程一般进行迅速(如，最高 30 秒)。在不受其局限的情况下，据信，将该溶液或悬浮液进行喷雾干燥或某些其它种类的迅速蒸发会形成由固溶体组成的实心或中空球，如基本上无定形的硅酸盐基体，其中阴离子均匀分散并被包封。这种均匀分散和包封作用提高了颗粒以及包含该颗粒的粉末的热稳定性。包含硅酸盐颗粒的粉末据信比包含结晶核的粉末明显释放更多气体。本发明粉末的气体释放效率通常为 75-100%。将这些颗粒储存在无水环境中。

在制备溶液或悬浮液时，可以使用超声混合、高剪切混合、或任何常规匀化法。用于形成该溶液或悬浮液的溶剂是能够溶解硅酸盐和盐的任何液体，如水或水混溶有机材料如醇、丙酮或二甲基甲酰胺的水溶液。

一旦形成溶液或悬浮液，可通过本领域已知的任何方法，如常规的喷雾干燥法制成颗粒。如果需要，这些颗粒可随后进行真空干燥或通过常规方法进行干燥。

中空颗粒的壁厚可通过改变工艺条件，如干燥器中的加料速率、停留时间、空气流速、空气温度、流动方向、或用于喷雾干燥过程的喷嘴或雾化器的种类，或通过改变加料组成，如加料溶液的粒径、固体浓度、粘度、表面张力或温度而变化。

硅酸盐颗粒的结晶度可通过改变用于制备该颗粒的硅酸盐而变化。

可溶于水或水混溶溶剂的水溶液的任何硅酸盐都可用于制备本发明的硅酸盐颗粒。合适的硅酸盐包括硅酸钠、偏硅酸钠、倍半硅酸钠、原硅酸钠、硼硅酸盐和铝硅酸盐。适合使用的这些硅酸盐的市售形式一般包括钠和钾阳离子。在该硅酸盐颗粒中，度量为 SiO_2 的硅与度量

为 M_2O 的碱金属阳离子的比率为约 2.5-3.5，优选约 3.0-3.5，最优选约 3.2，其中 M 选自钠和钾。

适用于制备硅酸盐颗粒的盐包括碱金属亚氯酸盐、碱土金属亚氯酸盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚氯酸盐、碱金属亚硫酸氢盐、碱土金属亚硫酸氢盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚硫酸氢盐、碱金属亚硫酸盐、碱土金属亚硫酸盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚硫酸盐、碱金属硫化物、碱土金属硫化物、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的硫化物盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的碳酸氢盐、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的碳酸盐、碱金属氢硫化物、碱土金属氢硫化物、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的氢硫化物盐、碱金属亚硝酸盐、碱土金属亚硝酸盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的亚硝酸盐、碱金属次氯酸盐、碱土金属次氯酸盐、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的次氯酸盐、碱金属氢氰化物、碱土金属氢氰化物、过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的氰化物盐。优选的盐包括亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、氢硫化物、碳酸氢盐、碳酸盐、次氯酸盐、亚硝酸盐或氰化物的钠、钾、钙、锂或铵盐。适合使用的亚氯酸盐和其它盐的市售形式，如 Textone(Vulcan Corp.)可包含其它盐和添加剂，如锡化合物以催化转化成气体。

在制备硅酸盐颗粒时，还可使用碱或填料用于形成溶液或悬浮液。通过与由酸释放层扩散到颗粒中或相互扩散到该颗粒的富阴离子区的水合氢离子反应形成盐，该碱能够控制从颗粒释放气体。如果耗尽该碱，那么过量水合氢离子就与颗粒内的阴离子反应形成气体。填料通过产生水合氢离子扩散的阻断层来控制释放气体。碱或填料在该核内的量可通过调节来改变气体由颗粒释放之前的时间长短。例如，如果需要更加延迟释放气体，那么可以增加碱或填料的浓度。如果亚氯酸根阴离子存在于颗粒中，该硅酸盐颗粒优选包括碱或填料，这样可在

制备该颗粒或包含该颗粒的粉末时稳定亚氯酸根。

可与水合氢离子反应的任何碱、或任何填料都可加入该硅酸盐颗粒中。合适的碱或填料包括(但不限于)碱金属碳酸氢盐如碳酸氢锂、碳酸氢钠、或碳酸氢钾；碱金属碳酸盐如碳酸锂、碳酸钠、或碳酸钾；碱土金属碳酸氢盐；碱土金属碳酸盐如碳酸镁或碳酸钙；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的碳酸氢盐如碳酸氢铵；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的碳酸盐；碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、或氢氧化钾；碱土金属氢氧化物如氢氧化钙或氢氧化镁；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的氢氧化物盐如氢氧化铵；碱金属磷酸盐如二价或三价磷酸盐；碱土金属磷酸盐如二钙或三钙磷酸盐；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的磷酸盐；碱金属硫酸盐如硫酸钠或硫酸钾；碱土金属硫酸盐如硫酸钙或硫酸镁；过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的硫酸盐如硫酸铵；碱金属磺酸盐如磺酸钠；碱土金属磺酸盐；或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的磺酸盐；碱金属硼酸盐如硼砂；碱土金属硼酸盐如原硅酸镁；或过渡金属离子、质子化伯、仲或叔胺、或季铵的硼酸盐。

制备粉末的工艺

如图 1a 所示颗粒 10 或如图 9a 所示颗粒 60 的粉末一般这样制成：将上述硅酸盐颗粒与溶剂混合形成淤浆，将锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐和酸释放剂与该淤浆混合形成一种含固体物质的悬浮液，然后由该含固体物质的悬浮液形成粉末。

由单相颗粒制成的粉末或包含由水溶性硅酸盐组成的互穿网状结构的粉末一般这样制成：将硅酸盐、溶剂、酸释放剂、和亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸氢盐、碳酸盐、氢硫化物、亚硝酸盐、次氯酸盐、或氰化物盐混合形成溶液，然后由该溶液形成粉末。

另一种制备颗粒 10 或颗粒 60 的粉末的方法包括：将硅酸盐、溶剂、酸释放剂、和亚氯酸盐、亚硫酸氢盐、亚硫酸盐、硫化物、碳酸

氢盐、碳酸盐、氢硫化物、亚硝酸盐、次氯酸盐、或氰化物盐、以及可有可无的惰性核混合形成溶液或悬浮液，然后由该溶液或悬浮液形成颗粒。

在制备淤浆时，可以使用超声混合、高剪切混合、或任何常规匀化方法将该硅酸盐颗粒制浆。用于形成淤浆的溶剂是可溶解锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐的任何液体，如水或水混溶有机材料如醇、丙酮或二甲基甲酰胺的水溶液。

锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐和酸释放剂可同时或顺序(即，在酸释放剂之前加入锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐)加入淤浆以形成含固体物质的悬浮液。如果同时加入，就形成如图 1a 所示的包含不溶性硅酸盐和酸释放剂的层 14，或形成如图 9a 所示的包含不溶性硅酸盐的互穿网状结构。如果锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐在酸释放剂之前加入所述淤浆，就在所述核周围形成包含不溶性硅酸盐的层 18，或形成如图 9a 所示的包含不溶性硅酸盐的互穿网状结构。酸释放层 20 粘附到层 18 的外表面上，形成如图 2a 所示的粉末 22。层 14 或 18 或互穿网状结构中的硅酸盐通过锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐与硅酸盐颗粒中的硅酸根进行反应而形成，因此基本上不溶于溶剂但可渗透水和水合氢离子。

能够与硅酸盐颗粒中硅酸根反应形成层 14 或 18 或互穿网状结构中的不溶性硅酸盐的任何可溶性锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐都可用于形成该粉末。合适的锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐包括硫酸锌、氯化锌、氯化锌铵、溴化锌、硫酸镁、氯化镁、溴化镁、氯化镁钙、硫酸钙、氯化钙、溴化钙、硫酸铝、氯化铝铵、氯化铝、硫酸铝钾、或硫酸铝钠，它们可与所述核反应形成硅酸锌、硅酸镁、三硅酸镁、硅酸钙、或硅酸铝。

一旦形成含固体物质的悬浮液，可通过本领域已知的任何方法，例如包括任何已知的雾化法如喷嘴或旋转式圆盘，将该悬浮液喷雾干燥形成粉末。通常，入口温度和出口温度分别保持在约 300-350℃和约 100-150℃。该粉末可随后进行真空干燥或通过任何常规方法进行

干燥。如图 1b 或 2b 所示颗粒 26 或 28 的粉末或包含如图 9b 所示颗粒 64 的延迟释放粉末可通过将无水颗粒与颗粒 10、22 或 60 进行混合然后烧结，或通过用悬浮在乳化剂中的无水颗粒热喷涂该粉末而制成。

如图 3a 或 4a 所示颗粒 32 或 34 的粉末或包含如图 10a 所示颗粒 60 的延迟释放粉末可这样制成：将颗粒 10、22 或 60 与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的液体混合形成分散体，然后由该分散体形成粉末。如图 3b、4b 和 10b 所示颗粒 36、38 或 68 的粉末可这样制成：将无水颗粒与颗粒 32、34 或 60 进行混合然后烧结，或用悬浮在乳化剂中的无水颗粒热喷涂该粉末。

如图 5a 所示颗粒 40 的粉末一般这样制成：将核颗粒与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的液体混合形成淤浆，由该淤浆分离出涂覆核颗粒，将该涂覆核颗粒干燥，将该涂覆核颗粒与包含锌、镁、钙、铝或其它一价、二价或多价盐和酸释放剂的溶液混合形成一种含固体物质的悬浮液，然后由该含固体物质的悬浮液形成粉末。如图 5b 所示颗粒 44 的粉末可这样制成：将无水颗粒与粉末进行混合然后烧结，或用悬浮在乳化剂中的无水颗粒热喷涂该粉末。

如图 6a 所示颗粒 46 的粉末一般这样制成：将核颗粒与硅酸盐液体混合形成分散体，由该分散体分离出包封核颗粒，将该包封核颗粒干燥，将该包封核颗粒与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的液体混合形成一种淤浆，由该淤浆分离出涂覆核颗粒，将该涂覆核颗粒干燥，将该涂覆核颗粒与包含酸释放剂的溶液混合形成一种含固体物质的悬浮液，然后由该含固体物质的悬浮液形成粉末。如图 6b 所示颗粒 50 的粉末可这样制成：将无水颗粒与粉末进行混合然后烧结，或用悬浮在乳化剂中的无水颗粒热喷涂该粉末。

如图 7a 和 8a 所示颗粒 52 或 56 的粉末可这样制成：将颗粒 40 或 46 与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的液体混合形成分散体，然后由该分散体形成粉末。如图 7b 和 8b 所示颗粒 54 或 58 的粉末可这样制成：将无水颗粒与粉末进行混合然后烧结，或用悬浮在乳化剂中的无水颗粒热喷涂该粉末。

任何本发明粉末的形态可通过改变加料溶液的粒径、固体物质浓度或各组分相对比率、粘度、表面张力或温度、干燥器中的加料速率、停留时间、空气流速、空气温度、流动方向、或用于喷雾干燥过程的喷嘴或雾化器的种类而变化，这些是本领域已知的。

颗粒 10 的粉末还可通过将硅酸盐颗粒与包含酸释放剂的液体混合形成涂覆颗粒，冷却该涂覆颗粒，然后将该冷却颗粒破碎成粉末而制成。如果将硅酸盐颗粒与包含硅酸盐的液体进行混合，然后在与包含酸释放剂的液体混合之前进行冷却，那么可形成颗粒 22 的粉末。如图 1b 和 2b 所示颗粒 26 或 28 的粉末可通过将无水颗粒与涂覆颗粒在冷却之前进行混合而制成。该硅酸盐颗粒可浸涂于熔融液体，用液体溶液喷涂，或通过其它已知方法进行涂覆。

颗粒 10 的粉末还可通过将硅酸盐颗粒与包含酸释放剂和硅酸盐的颗粒混合形成颗粒混合物，将该混合物烧结形成产物，冷却该产物，然后将该产物破碎成粉末而制成。颗粒 22 的粉末通过将核颗粒与含硅酸盐的颗粒进行混合，烧结形成包封核颗粒，将该包封核颗粒与酸释放颗粒混合形成一种混合物，将该混合物烧结形成产物，冷却该产物，然后将该产物破碎成粉末而制成。颗粒 26 或 28 的粉末可通过将无水颗粒与该产物进行混合，然后在冷却之前进行烧结而制成。酸释放颗粒或包含该酸释放剂的液体可包括上述分散剂以防核颗粒的聚集。

如图 3a 和 4a 所示颗粒 32 或 34 的粉末可这样制成：制备出上述颗粒 10 或 22，然后将颗粒 10 或 22 与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的液体混合形成涂覆产物，冷却该涂覆产物，然后将该涂覆产物破碎成粉末。如图 3b 和 4b 所示颗粒 36 或 38 的粉末可通过将无水颗粒与该涂覆产物在冷却之前进行混合而制成。

颗粒 32 或 34 的粉末还可这样制成：将颗粒 10 或 22 与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的颗粒混合形成一种混合物，将该混合物烧结成产物，冷却该产物，然后将该产物破碎成粉末。颗粒 36 或 38 的粉末可通过将无水颗粒与该产物混合，然后在冷却之前烧结而制成。

如图 5a 所示颗粒 40 的粉末还可这样制成：将核颗粒与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的颗粒混合形成第一颗粒混合物，将该第一颗粒混合物烧结成中间体颗粒，将该中间体颗粒与包含酸释放剂和硅酸盐的颗粒混合形成第二颗粒混合物，将该第二颗粒混合物烧结成产物，冷却该产物，然后将该产物破碎成粉末。如图 6a 所示颗粒 46 的粉末这样制成：将核颗粒与硅酸盐颗粒进行混合并烧结，然后与憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料混合形成上述的第一颗粒混合物。如图 5b 和 6b 所示颗粒 44 或 48 的粉末可通过将无水颗粒与该产物混合，然后在冷却之前烧结而制成。

颗粒 40 的粉末还可这样制成：将核颗粒与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的颗粒混合形成涂覆核颗粒，将该涂覆核颗粒冷却，将该涂覆核颗粒破碎成核粉末，将该核粉末与包含酸释放剂的液体混合形成涂覆颗粒，冷却该涂覆颗粒，然后将该涂覆颗粒破碎成粉末。颗粒 46 的粉末还可这样制成：将核颗粒与包含硅酸盐的液体进行混合，冷却并破碎，然后将核颗粒与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的液体进行混合，形成上述的涂覆核颗粒。颗粒 44 或 50 的粉末可通过将无水颗粒与涂覆颗粒在冷却之前进行混合而制成。

如图 7a 和 8a 所示颗粒 52 或 56 的粉末可这样制成：制备出上述颗粒 40 或 46，然后将颗粒 40 或 46 与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的液体混合形成涂覆产物，冷却该涂覆产物，然后将该涂覆产物破碎成粉末。如图 7b 和 8b 所示颗粒 54 或 58 的粉末可通过将无水颗粒与该涂覆产物在冷却之前进行混合而制成。

颗粒 52 或 56 的粉末还可这样制成：将颗粒 40 或 46 与包含憎水、水溶性、水可降解或水可膨胀材料的颗粒混合形成一种混合物，将该混合物烧结成产物，冷却该产物，然后将该产物破碎成粉末。颗粒 54 或 58 的粉末可通过将无水颗粒与该产物混合，然后在冷却之前烧结而制成。

本发明粉末可通过上述方法或通过任何常规的涂覆方法，如流化法而制成。在流化法中，涂覆材料这样进行烟雾化：将该材料通过小

直径喷嘴加入流化床的腔中，在此它撞击流化核颗粒。通过与流化核颗粒的接触，该粉末就随着涂覆材料的固化而形成。该颗粒可随后包装在无水密封容器中。该颗粒还可微粉化以降低其粒径，形成更细的粉末进行包装。本发明粉末还可利用机械共混、机械-流化共混和其它已知的粉末制造方法而制成。

无水颗粒、硅酸盐、和其它成分可通过常规方法制成，然后包装在无水密封容器中，或可购自各种来源。该颗粒和其它成分在用于粉末制备工艺之前要储存在无水气氛中。

尽管这些粉末可配制如上，但优选的是，该硅酸盐颗粒由包含硅酸钠和碱金属亚氯酸盐或碱土金属亚氯酸盐的水溶液中形成以释放二氧化氯。用于形成不溶性硅酸盐的盐优选为硫酸镁。酸释放剂优选为聚磷酸盐如六偏磷酸钠(可作为 Calgon® 购自 Calgon)。如果需要有机酸释放剂，酸释放层优选包括一种微晶蜡、低聚物稀释剂或低分子量聚合物稀释剂、以及一种酸释放蜡如丙二醇单硬脂酸酯磷硅酸酐酸释放钠。层 30 优选包含山梨醇。无水颗粒 24 优选为硫酸钠或硫酸钙。

粉末的用途是多样的。这些粉末几乎可用于会出现水分暴露的任何环境。这些粉末可通过模塑或烧结成型为固体。这些粉末还可浸渍、熔体加工、烧结、或另外加入各种材料中，得到用于各种各样最终用途的膜、纤维和涂层。这些粉末特别适用于制备任何注塑产品、压塑产品、热成型产品、或挤塑成型产品如铸膜或吹膜。这些粉末的热稳定性使它们可用于注塑工艺。

加入本发明粉末的模塑、热成型或挤塑成型产品

已经发现，本发明粉末可通过将该粉末与渗滤剂接触而加入注塑、压塑、热成型或挤塑成型产品中，形成在该产品内的渗滤网状结构。与不使用渗滤剂形成的产品相比，该渗滤网状结构可提供在用于将水分由产品周围气氛输送到该网状结构内气体生成材料的通道，增加在使用该产品时可生成的气体量。不使用渗滤剂形成的产品一般更加不透水且释放气体较少，因为输送到所述气体生成材料的水分较少。

就本发明而言，“渗滤网状结构”是由两相或多相组成的材料，

其中至少一憎水相从一个自由表面至另一自由表面是拓扑连续的。该渗滤网状结构可以是共连续网状结构、不连续网状结构、或表面下网状结构。“共连续网状结构”是这样一种渗滤网状结构，其中所有相从一个自由表面至另一自由表面是拓扑连续的。“不连续网状结构”是这样一种渗滤网状结构，其中仅憎水相从一个自由表面至另一自由表面是拓扑连续的。“表面下网状结构”是表面张力低于 72 达因/厘米(即，憎水表面)的渗滤网状结构，因为在加工过程中其表面上形成了皮或涂层。表面下网状结构可通过电晕放电，将羟基加到该网状结构的一个或多个憎水表面上进行处理，从而将憎水表面转化成亲水表面。

如图 18 所示的共连续网状结构 70 包含亲水相 72 和憎水相 74。憎水相包括渗滤剂 76 和气体生成材料 78。该网状结构包括延伸贯穿该网状结构并终止于该网状结构表面 84 和 86 上的开口 82 的通道 80。该通道提供用于将水分从网状结构周围气氛输送到该网状结构内气体生成材料的路径。该通道是提高水分渗透所需的，否则受到该网状结构的憎水相的阻碍。

如图 19 所示的不连续网状结构 88 包含亲水相 72 和憎水相 74。该网状结构包括延伸贯穿该网状结构并终止于该网状结构表面 84 和 86 上的开口 82 的通道 80。该通道提供用于将水分从网状结构周围气氛输送到该网状结构内气体生成材料的路径。

渗滤网状结构的憎水相包含任何憎水蜡、聚合物或多组分聚合物如共聚物、三元聚合物或低聚物、及其聚合物合金或共混物。合适的憎水蜡包括微晶蜡、石蜡、和合成蜡如氯化蜡或聚乙烯蜡。合适的聚合物包括聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、金属茂聚合物、聚酯、聚丙烯酸酯、丙烯酸系聚合物、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯酰胺、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、和聚缩醛。

憎水增塑剂可包含在憎水相中以提高混溶性。例如，如果选择聚氯乙烯作为憎水材料，那么可以包含邻苯二甲酸二辛酯增塑剂。在使

用聚烯烃时，也优选包含憎水增塑剂。如果包含憎水增塑剂，它可以与亲水相进行相分离，形成具有从一个自由表面至另一自由表面拓扑连续的憎水相的不连续网状结构。

亲水相包含渗滤剂和气体生成材料。渗滤剂是在与气体生成材料直接接触时，能够形成具有憎水相的渗滤网状结构，但不会过早活化所述气体生成材料以释放气体的任何亲水材料。例如，乙二醇和甘油就不能用作渗滤剂，因为它们会象水分那样活化所述气体生成材料。在本发明以前，据信所有的亲水渗滤剂都这样过早活化所述气体生成材料。但已发现，许多亲水材料可用作渗滤剂而不会活化气体生成材料。合适的渗滤剂包括有机润湿剂如聚亚烷基二醇(如，聚乙二醇、聚丙二醇)、乙烯-乙烯醇、聚乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、聚乙烯基吡咯烷酮、聚多糖(如，由葡萄糖、果糖及其醇和甘露糖醇组成的聚多糖)及其衍生物、共聚物和混合形式；无机润湿剂如碱金属和碱土金属盐(如，硫酸镁、硫酸钠、氯化钙)、高吸水性丙烯酸酯、高吸水性淀粉、高吸水性树脂、抗静电剂、和加工助剂如增塑剂、润滑剂、和发泡剂(如，表面活性剂)。

亲水相中的气体生成材料是一种本发明粉末或另一种水分活化的、气体释放性粉末，例如描述于待审美国专利申请 08/858860、08/858859 和 08/651876。合适的气体释放粉末包括，由包含上述酸释放剂的憎水材料、以及包含上述能够与水合氢离子反应产生气体的阴离子的亲水材料组成的那些。亲水材料和憎水材料相邻且基本上无水，而且亲水材料能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体。该憎水材料还可包括上述的稀释剂或增塑剂如琥珀酰胺、甲酰胺、N-甲基乙酰胺、异丙基丙烯酰胺-丙烯酰胺或 N-甲基甲酰胺。亲水材料可完全由能够与水合氢离子反应产生气体的阴离子源组成，或可包含阴离子源以及另一种亲水材料如胺、酰胺或醇、或包含氨基、酰氨基或羟基部分且具有高氢键接强度的化合物。在一个实施方案中，该亲水材料是包含能够与水合氢离子反应产生气体的阴离子的颗粒。该憎水材料是一种其表面上具有颗粒的憎水核。

另一种合适的气体释放粉末包括上述酸释放聚合物、亲水材料、和上述能够与水合氢离子反应产生气体的阴离子。该组合物的各组分的粒径不超过约 1000 埃。该组合物基本上无水且能够在酸释放聚合物水解之后产生并释放气体。能够与阴离子和抗衡离子以及酸释放剂形成溶液的任何亲水材料都是可接受的，如酰胺、胺、或多元醇。

另一种合适的气体释放粉末包括亲水核、位于所述亲水核外表面上的憎水层、以及与憎水层接触的颗粒。该憎水层包含上述酸释放剂且可包含微晶蜡、石蜡、合成蜡、或聚合物如无规立构聚丙烯、聚烯烃、或聚酯、或聚合物共混物、多组分聚合物如共聚物或三元聚合物、或其聚合物合金。该颗粒包含能够与水结合的无水材料，如硫酸钠、硫酸钙、硫酸亚铁、硫酸镁、氯化钙、水分耗尽的硅石粒径、矾土、沸石、粘土如膨润土和高岭土、高锰酸钾、分子筛和氧气捕捉盐。所述核、颗粒和憎水层基本上无水，且所述核能够在酸释放剂水解之后产生并释放气体。该粉末的亲水核包含由能够与水合氢离子反应产生气体的阴离子、和抗衡离子组成的盐。

常规的吹膜添加剂可根据需要加入该憎水和亲水材料中。这些添加剂包括交联剂、UV 稳定剂、阻燃剂、乳化剂和增容剂。

本发明的渗滤网状结构优选包含约 0.05-50％重量的渗滤剂、约 0.25-70％重量的气体生成材料、约 20-99.7％重量的憎水材料、和最高约 50％重量的憎水增塑剂。更优选的是，该渗滤网状结构优选包含约 0.05-5％重量的渗滤剂、约 0.5-50％重量的气体生成材料、约 50-99.45％重量的憎水材料、和最高约 50％重量的憎水增塑剂。如果渗滤剂为有机润湿剂如聚乙二醇，那么该渗滤网状结构优选包含约 0.05-50％重量的有机润湿剂、约 0.25-50％重量的气体生成材料、约 50-99.7％重量的憎水材料、和最高约 50％重量的憎水增塑剂，更优选约 0.05-30％重量的有机润湿剂、约 0.5-50％重量的气体生成材料、约 50-75％重量的憎水材料、和最高约 50％重量的憎水增塑剂。如果渗滤剂为无机润湿剂如硫酸钠、氯化钙或硫酸镁，那么该渗滤网状结构优选包含约 15-50％重量的无机润湿剂、约 0.25-50％重量的气体生

成材料、约 50-84.75% 重量的憎水材料、和最高约 50% 重量的憎水增塑剂，更优选约 15-30% 重量的无机润湿剂、约 0.5-50% 重量的气体生成材料、约 50-75% 重量的憎水材料、和最高约 50% 重量的憎水增塑剂。本领域普通技术人员容易根据产品的最终用途来选择用于形成该渗滤网状结构的各组分的量。

该渗滤网状结构可通过任何常规的聚合物加工方法来制造。例如，渗滤剂、气体生成材料、和憎水材料这些成分的粉末可在混合器，如 Henschel 混合器中混合在一起，然后加料到操作温度不超过约 200℃ 的挤出机或模塑装置中，形成一种熔体。该熔体可铸塑挤出成膜，在振动输送机上通过干空气冷却成型为粒料，或通过常规的注塑、热成型、或压塑法成型为所需形状。憎水增塑剂可视需要加入该粉末混合物中以降低熔体的粘度并增加憎水材料与渗滤剂的混合相容性。该渗滤剂与憎水材料在形成熔体时可混溶，但随着该熔体固化而分离成亲水相，得到包含气体生成材料的贯穿该渗滤网状结构的毛细管状通道。

在一个优选实施方案中，将渗滤剂和气体生成材料的粉末混合在一起，然后加入憎水粉末，这样可保证渗滤剂与气体生成材料之间接触紧密。该组合物这样制成：将渗滤剂与气体生成材料混合形成一种粉状混合物，将该粉状混合物与憎水材料混合形成一种共混物，将该共混物加热形成一种熔体，然后将该熔体冷却形成所述组合物，这是一种包含由渗滤剂形成的通道的共连续网状结构或不连续网状结构。该通道能够将水分输送到所述气体生成材料以产生并释放气体。

在另一优选实施方案中，将渗滤剂与气体生成材料的粉末混合在一起，然后加入熔融的憎水材料中。该组合物这样制成：将渗滤剂与气体生成材料混合形成一种粉状混合物，将该粉状混合物与熔化的憎水材料混合形成一种熔体，然后将该熔体冷却形成所述组合物，这是一种包含由渗滤剂形成的通道的共连续网状结构或不连续网状结构。该通道能够将水分输送到所述气体生成材料以产生并释放气体。另外，渗滤剂粉末可混入熔融憎水材料中，然后才加入气体生成粉末中以形成熔体。

该渗滤网状结构可利用熟知的热熔、浸涂、喷涂、帘涂、干蜡、湿蜡、和层压方法而作为膜施用到表面上。

本发明粉末的用途

通过将本发明粉末暴露于材料表面，然后将该表面暴露于水分以由所述粉末产生并释放杀菌气体到该表面周围的气氛中，气体释放粉末可用于延缓、杀死、防止或控制在材料表面上、材料内、或在材料周围气氛中的微生物污染。在一个替代实施方案，在材料表面上、材料内、或在材料周围气氛中的微生物污染是这样延缓、杀死、防止或控制的：将该材料邻近本发明粉末放置，然后将该粉末暴露于水分以从该粉末释放杀菌气体到该材料周围的气氛中。

通过将本发明粉末暴露于材料表面，然后将该表面暴露于水分以由所述粉末产生并释放生化分解抑制气体到该表面周围的气氛中，气体释放粉末可用于延缓、防止或控制在材料表面上或材料内的生化分解。在一个替代实施方案，在材料表面上或材料内的生化分解是这样延缓、防止或控制的：将该材料邻近本发明粉末放置，然后将该粉末暴露于水分以从该粉末释放生化分解抑制气体到该材料周围的气氛中。该材料优选为生产品如水果或蔬菜、或其它食品。该食品优选储存或运输于改性气氛包装，这样可通过延缓、防止或控制生化分解或微生物污染来延长该食品的保存期。

该气体释放粉末还可用于控制材料的呼吸作用，即，将材料的表面暴露于本发明粉末，然后将该表面暴露于水分以由该粉末产生并释放呼吸控制气体到该表面周围的气氛中。在一个替代实施方案中，这样控制材料的呼吸作用：将材料的表面邻近本发明粉末放置，然后将该表面暴露于水分以由该粉末释放呼吸控制气体到该材料周围的气氛中。该材料优选为生产品如水果、蔬菜、花、或其它植物。食品和花的呼吸控制一般通过将食品或花储存或运输于改性气氛包装或选择性气体渗透包装而实现。

气体释放粉末还可用于将材料的表面或包围材料的气氛除臭或将该材料增鲜，即，将材料的表面暴露于本发明粉末，然后将该表面暴

露于水分，以从所述粉末中产生并释放除臭气体到包围该表面的气氛中。在另一实施方案中，材料的表面或包围材料的气氛这样进行除臭或将该材料增鲜，即，将材料邻近所述粉末放置，然后将该粉末暴露于水分，以从所述粉末中释放除臭气体到包围该材料的气氛中。

该气体释放粉末还可用于延缓、防止或控制生物体对材料的趋化性进攻，即，将材料的表面暴露于本发明粉末，然后将该表面暴露于水分，以从所述粉末中产生并释放臭味掩盖或臭味中和气体到包围该表面的气氛中。在另一实施方案中，这样延缓、防止或控制生物体对材料的趋化性进攻，即，将材料邻近所述粉末放置，然后将该粉末暴露于水分，以从所述粉末中释放臭味掩盖或臭味中和气体到包围该材料的气氛中。

在上述方法中，材料的表面或整个材料可浸渍或涂覆有粉末，该粉末可与该材料进行混合，该粉末可封装在气体可渗透的容器中，或该材料与该粉末可封装在容器内。如果该粉末被封装在容器内，该容器可以熔封、或部分密封以使某些气体由该容器泄漏。

例如，能释放二氧化氯的粉末可填充到用于储存食品、皂、洗衣用洗涤剂、文件、衣物、油漆、种子、医疗仪器、设备和用品、个人护理产品、医疗或生物废物、运动鞋、ostomy 袋、鞋类、和废物的容器。该粉末的小包、小袋、“茶叶袋”、或其它的气体可渗透容器可包括在储存容器中，以通过活化产生二氧化氯微气氛。能释放二氧化氯的粉末还可填充到纸或聚合物材料(如，淋浴垫、鞋衬里、插入物或鞋内底、绷带材料、切肉板、食品包装物、食品包装盘、或种子小袋)；加入被施用到纸板容器或其它表面上的蜡或聚合物涂层中；加入膜如包装膜；成型为多孔部件以将水消毒；与材料进行混合，在材料(如，土壤)周围产生二氧化氯微气氛；或与其它粉末混合以杀死微生物、增鲜或除臭(如，足粉、浴粉、用于处理股癣的粉末、用于处理软表面的粉末如地毯粉末、用于去除水分的干燥剂)。

该粉末还可与粘合剂或其它常规的压片材料进行混合，形成能够在使用时溶解在水中的片剂，用于花的保存、表面消毒、医疗设备的

消毒、或用作漱口剂。

除了除臭以中和恶臭，该粉末可用于延缓、防止或控制趋化性(即，将活生物吸引到某种化学物质)。例如，食品气味可将昆虫吸引到食品上。如果食品邻近能够释放臭味掩盖气体的本发明粉末，那么由该食品释放的气味对昆虫就不明显或不可感知。本发明粉末还可用于释放臭味中和气体，这样由食品释放的气味就降低或消除，因此昆虫就不被吸引到该食品上。

这些粉末还尤其适用于动物饲料。在制造和处理过程中，用于单腹动物如鸡、猪、猫、狗、兔、鼠、老鼠等的动物饲料往往被能够传染动物的细菌所污染。如果本发明粉末由可食组分制成，包括可食蛋白质涂层，那么该粉末可在生产的任何阶段，在运输或储存饲料之前，或在使用饲料之前加入动物饲料中，这样二氧化氯可降低或消除该饲料内的细菌。受控、持续释放粉末还可降低这些单腹动物的肠中的细菌量。

以下实施例用于描述本发明的优选实施方案和用途，除非在所附权利要求中所述，它们并不用于限定本发明。

实施例 1: 硅酸盐颗粒的制备

将 50 升硅酸钠水溶液(SiO_2/Na_2O 比率=3.22; 38.3% 固体含量)放入配有机械搅拌器的容器中。将 20 升 10% 亚氯酸钠水溶液在剧烈搅拌下加入。将所得溶液立即在市售喷雾干燥装置中进行喷雾干燥。入口温度设定为 350℃，出口温度设定为 150℃，加料溶液流速为 100 毫升/分钟，且雾化气体按照 60:1 的比率输送到加料溶液中。将干燥空气以 200 千克空气/小时的速率进行输送。将如此所得硅酸盐颗粒在真空炉(100℃/30 英寸 Hg 真空)中干燥至低于约 4% 重量的水，然后储存在无水环境中。

通过这种方法制成的硅酸盐颗粒如图 1 所示，一般为球状的具有可变粒径的硅酸盐颗粒。

实施例 2: 三步粉末制备工艺

将 25 千克实施例 1 的硅酸盐颗粒在 100 升 50% 七水合硫酸镁

($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)水溶液中制浆。将 100 升 30％聚磷酸钠($(NaPO_3)_x$)水溶液在剧烈搅拌下加入。将所得淤浆立即在市售喷雾干燥装置中进行喷雾干燥。入口温度设定为 350℃，出口温度设定为 150℃，加料溶液流速为 100 毫升/分钟，且雾化气体按照 60:1 的比率输送到加料溶液中。将干燥空气以 200 千克空气/小时的速率进行输送。该产物有点潮湿(4-8％水)，然后在真空炉(100℃/30 英寸 Hg 真空)中立即进一步干燥至低于 1％重量的水，然后储存在无水环境中。

实施例 3: 两步粉末制备工艺

在剧烈搅拌下，将 25 千克实施例 1 的硅酸盐颗粒在包含 25％七水合硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)和 15％聚磷酸钠($(NaPO_3)_x$)的 200 升水溶液中制浆。将所得淤浆立即在市售喷雾干燥装置中进行喷雾干燥。入口温度设定为 350℃，出口温度设定为 150℃，加料溶液流速为 100 毫升/分钟，且雾化气体按照 60:1 的比率输送到加料溶液中。将干燥空气以 200 千克空气/小时的速率进行输送。该产物有点潮湿(4-8％水)，然后在真空炉(100℃/30 英寸 Hg 真空)中立即进一步干燥至低于 1％重量的水，然后储存在无水环境中。

通过该防腐制成的粉末如图 12 和 13 所示。这些显微照片表现出一般为球状的具有可变粒径的粉末颗粒。许多粉末颗粒是光滑的或外观层状的，但有些是中空的。

图 14 和 15 给出了粉末的二氧化氯释放速率。在室温和约 10-14％的相对湿度下释放最低量的二氧化氯，如图 14 所示。图 16 表明，一旦相对湿度超过约 60％就开始显著释放。如图 15 所示，在约室温和约 60-80％相对湿度下可受控释放 1 周。二氧化氯释放速率取决于温度和相对湿度两者。

图 17 给出了粉末的 X-射线衍射散射图。该图表明，该粉末是基本上无定形的。

实施例 4: 一步粉末制备工艺

将 21.3 升硅酸钠水溶液(SiO_2/Na_2O 比率=3.22; 38.3％固体含量)放入配有机械搅拌器的容器中。将 20 升 10％亚氯酸钠水溶液在剧烈

搅拌下加入。然后在剧烈搅拌下，加入 50％聚磷酸钠($(NaPO_3)_x$)水溶液。在实施例 2 所述的条件下，将所得溶液立即在市售喷雾干燥装置中进行喷雾干燥。该产物有点潮湿(4-8％水)，然后在真空炉(100℃/30英寸 Hg 真空)中立即进一步干燥至低于 1％重量的水。

实施例 5: 渗滤网状结构制备工艺

将实施例 3 的粉末研磨(10％重量)，然后用 5％重量聚乙二醇和 85％重量 Astorwax 8357 微晶蜡(购自 Astor Wax Corp.,Doraville,Ga.)进行匀化。将该共混蜡在约 195℃下熔化，然后使用 Waxmaster 涂布器上涂覆到 Xerox® 打印纸。然后将该涂布纸暴露于湿度。使用氯测试条，发现在暴露于水分之后释放二氧化氯。几小时之后，没有观察到气体释放。但该纸在约 12 小时之后变绿，表明由涂层缓慢释放二氧化氯。

实施例 6: 渗滤网状结构制备工艺

将实施例 3 的粉末与硫酸钠(1:1 体积比)进行共混，然后干燥。将该共混物与熔化的 Gulf 石蜡或熔化的 Astor 3040L 微晶蜡按照共混物与蜡的体积比 1:3 或 1:4 进行混合。1:3 材料在暴露于水分之后释放二氧化氯，这可使用氯测试条看出。1:4 材料没有释放二氧化氯，这表明包含无机盐作为润湿剂的渗滤网状结构可能在该网状结构中需要超过 10％重量的润湿剂才能混合气体生成材料。

在此将美国专利 5360609、5631300、5639295、5650446、5668185、5695814、5705092 和 5707739、以及美国专利申请 08/016904、08/724907、08/858859、08/858860、和 08/924684 完全作为参考并入本发明。

尽管本发明可进行各种改进和替代变换，但其特定实施方案已通过附图中的例子给出并在本文中得到详细描述。但应该理解，这并不意味着将本发明局限于所公开的特定形式，相反，本发明包括落入由所附权利要求确定的本发明主旨和范围内的所有改进、等同物和替代物。

图 1a

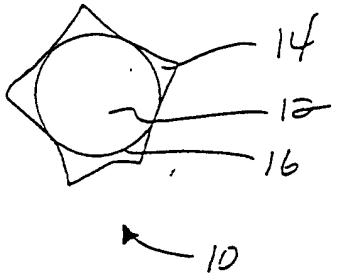


图 1b

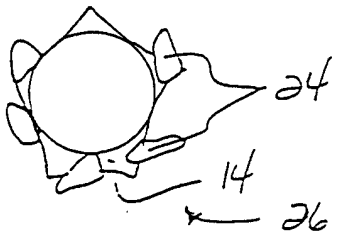


图 2a

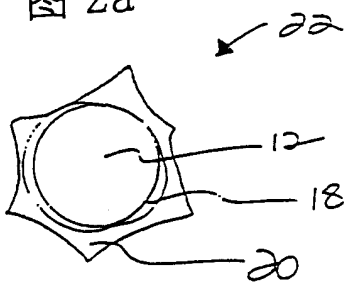


图 2b

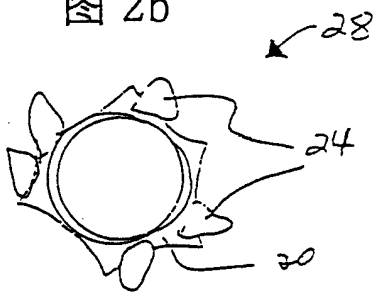


图 3a

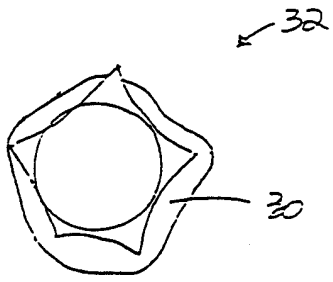


图 3b

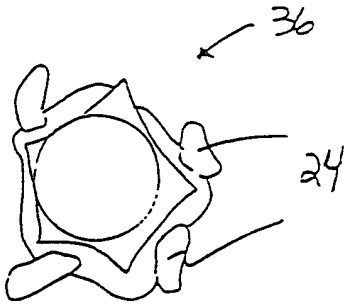


图 4a

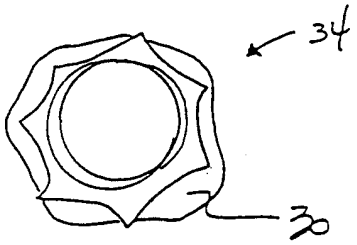


图 4b

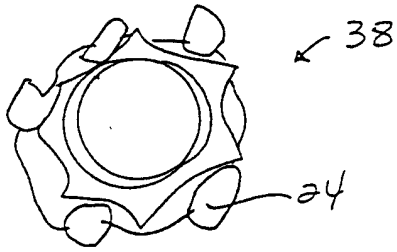


图 5a

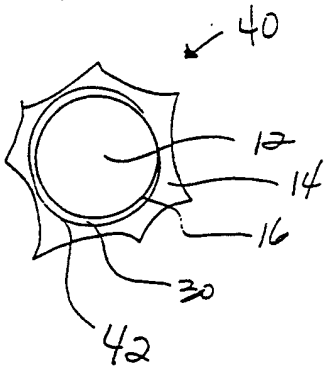


图 5b

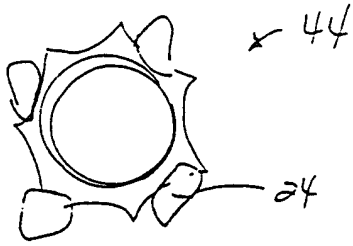


图 6a

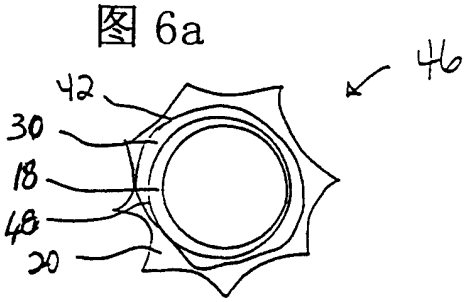


图 6b

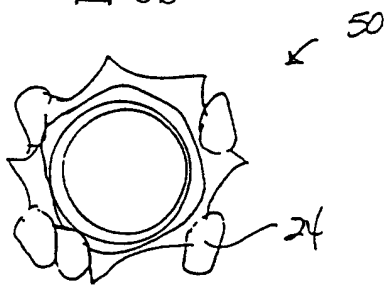


图 7a

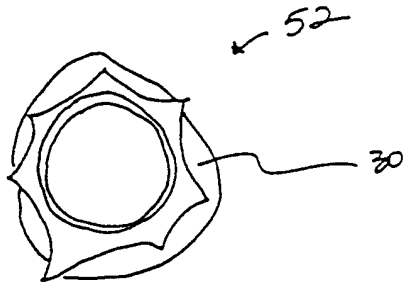


图 7b

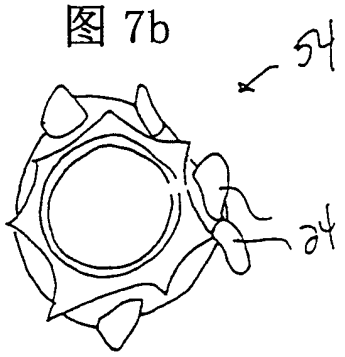


图 8a

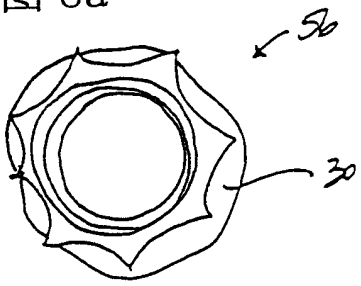


图 8b

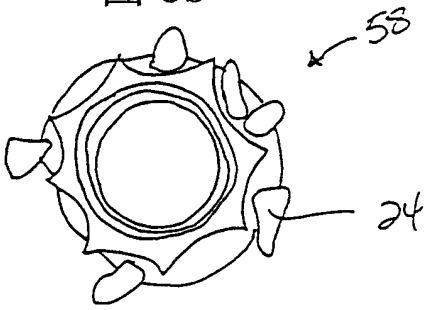


图 9a

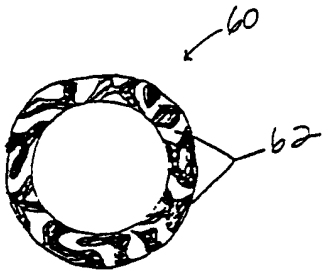


图 9b

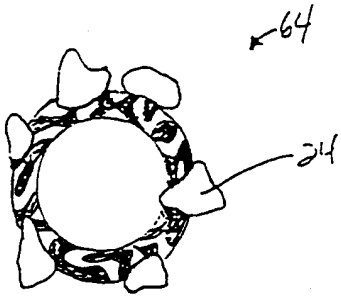


图 10a

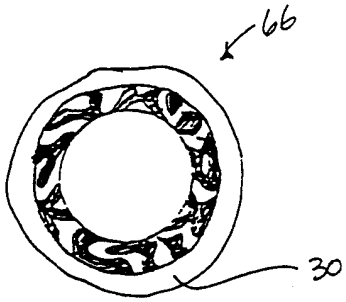
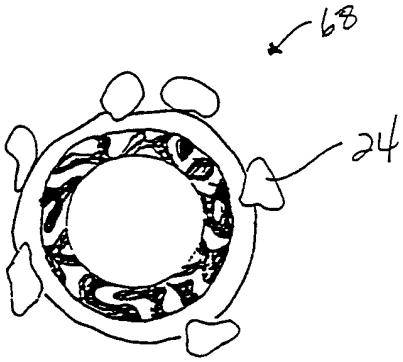


图 10b



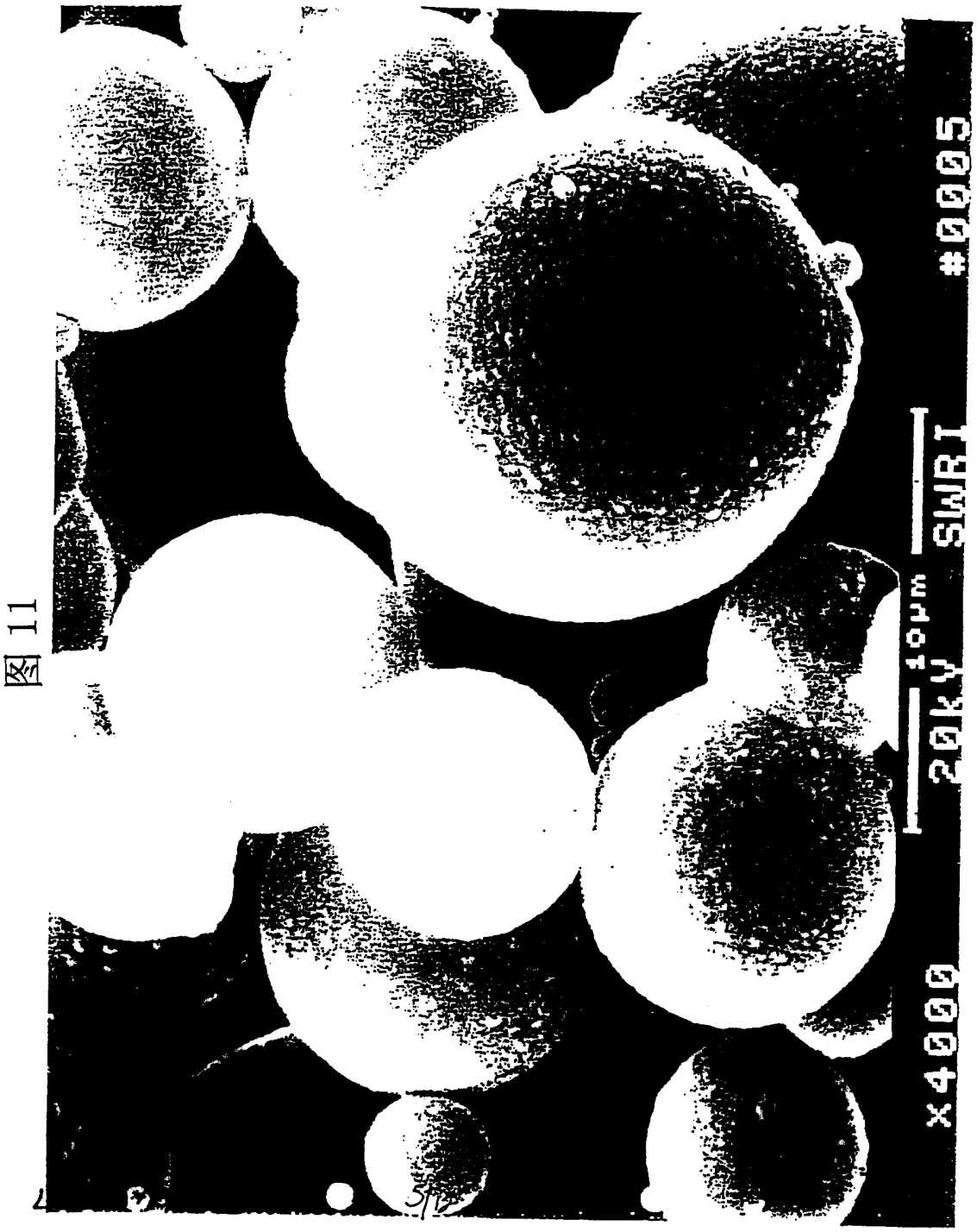


图 11

图 12

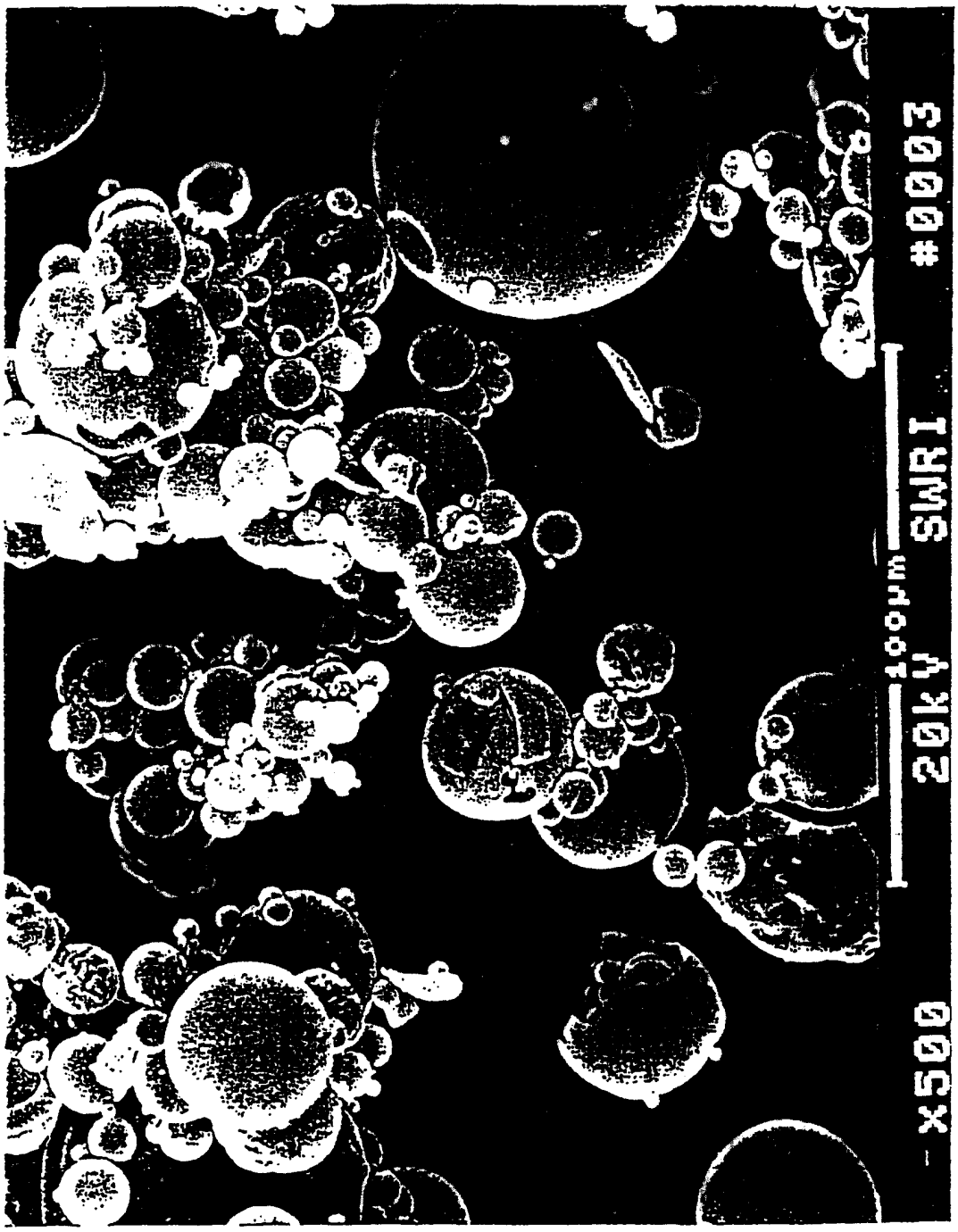


图 13

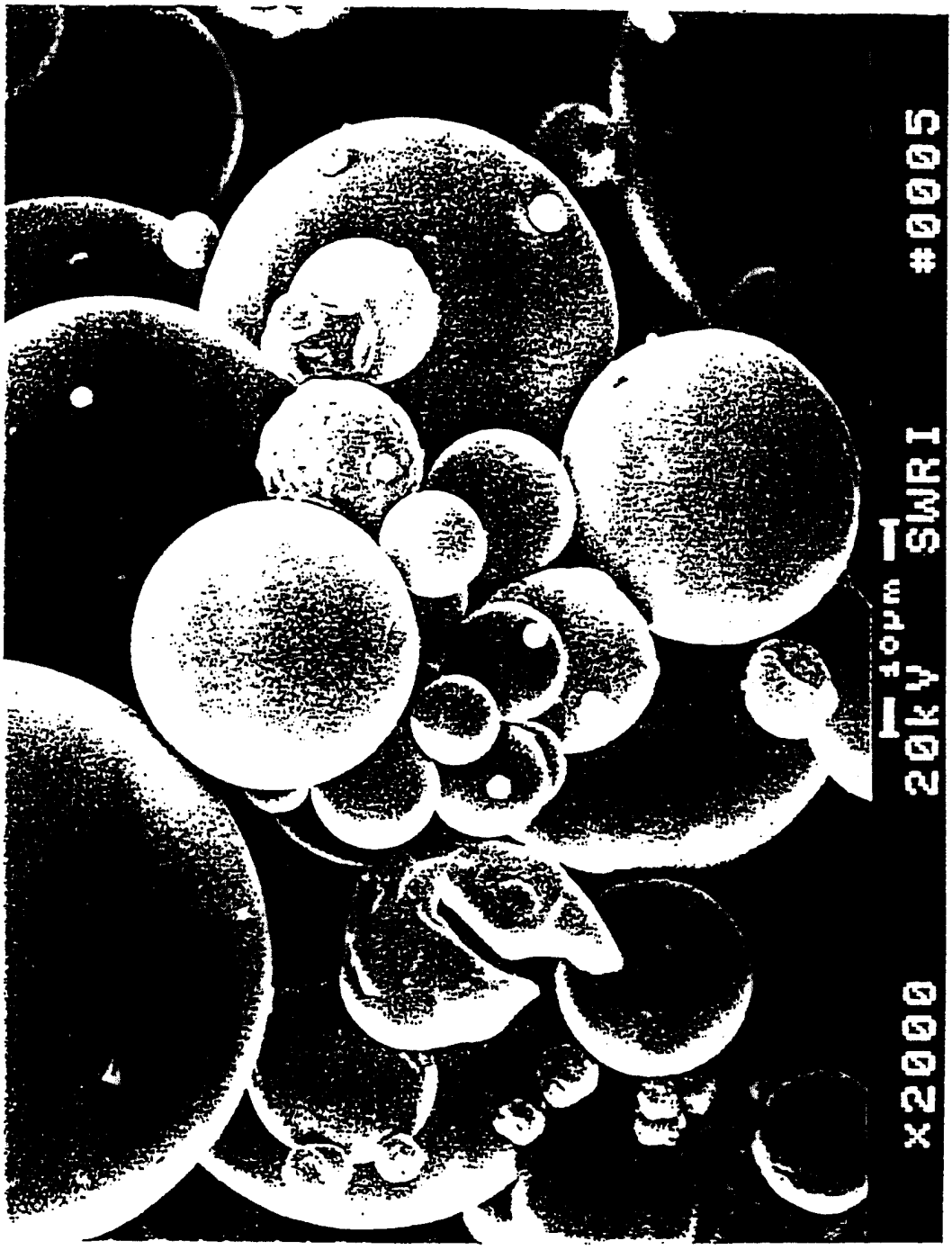


图 14

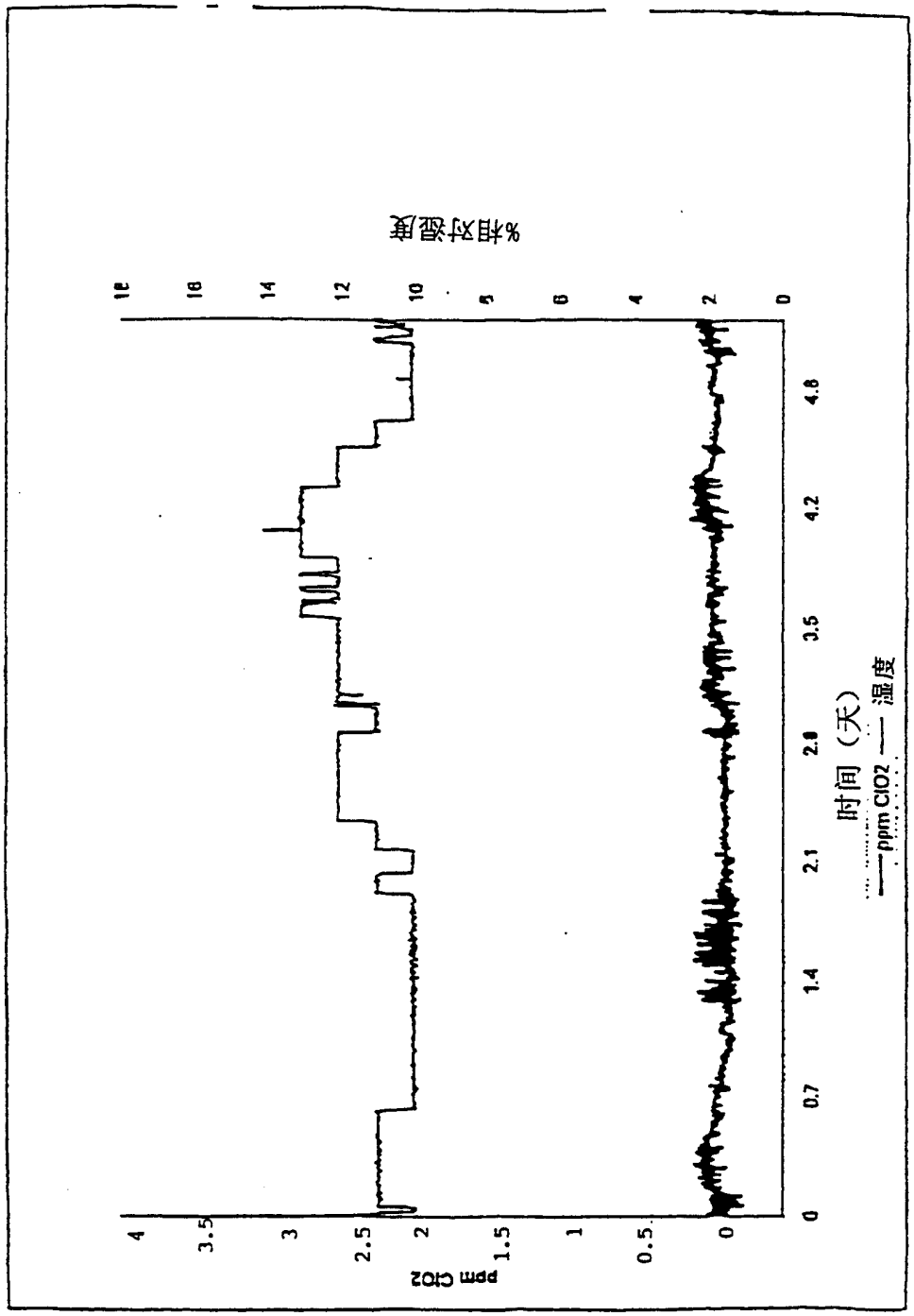


图 15

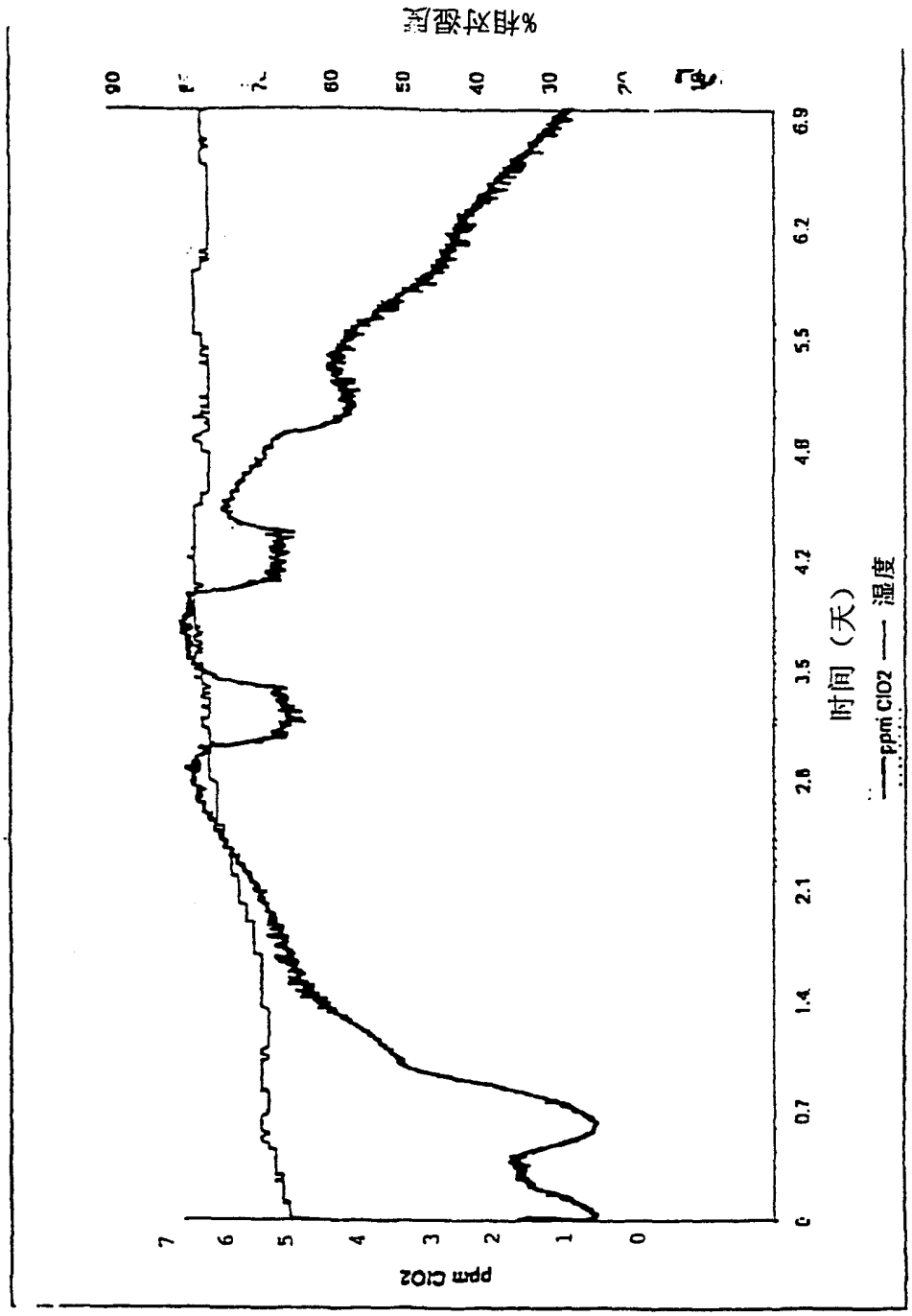


图 16

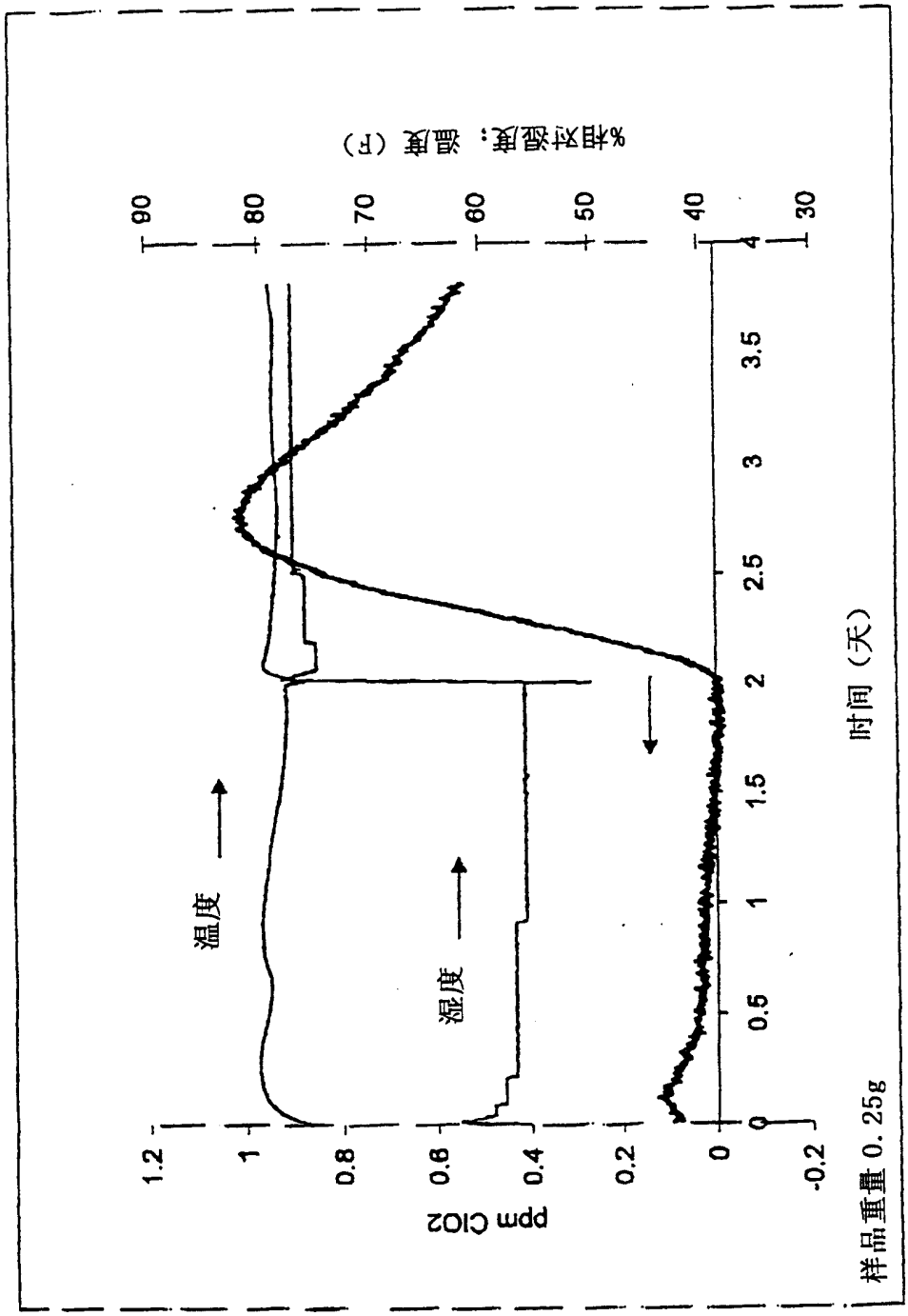

%相对湿度; 温度 (F)
90
80
70
60
50
40
30
温度
湿度
ppm ClO2
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
时间（天）
样品重量 0.25g

图 17

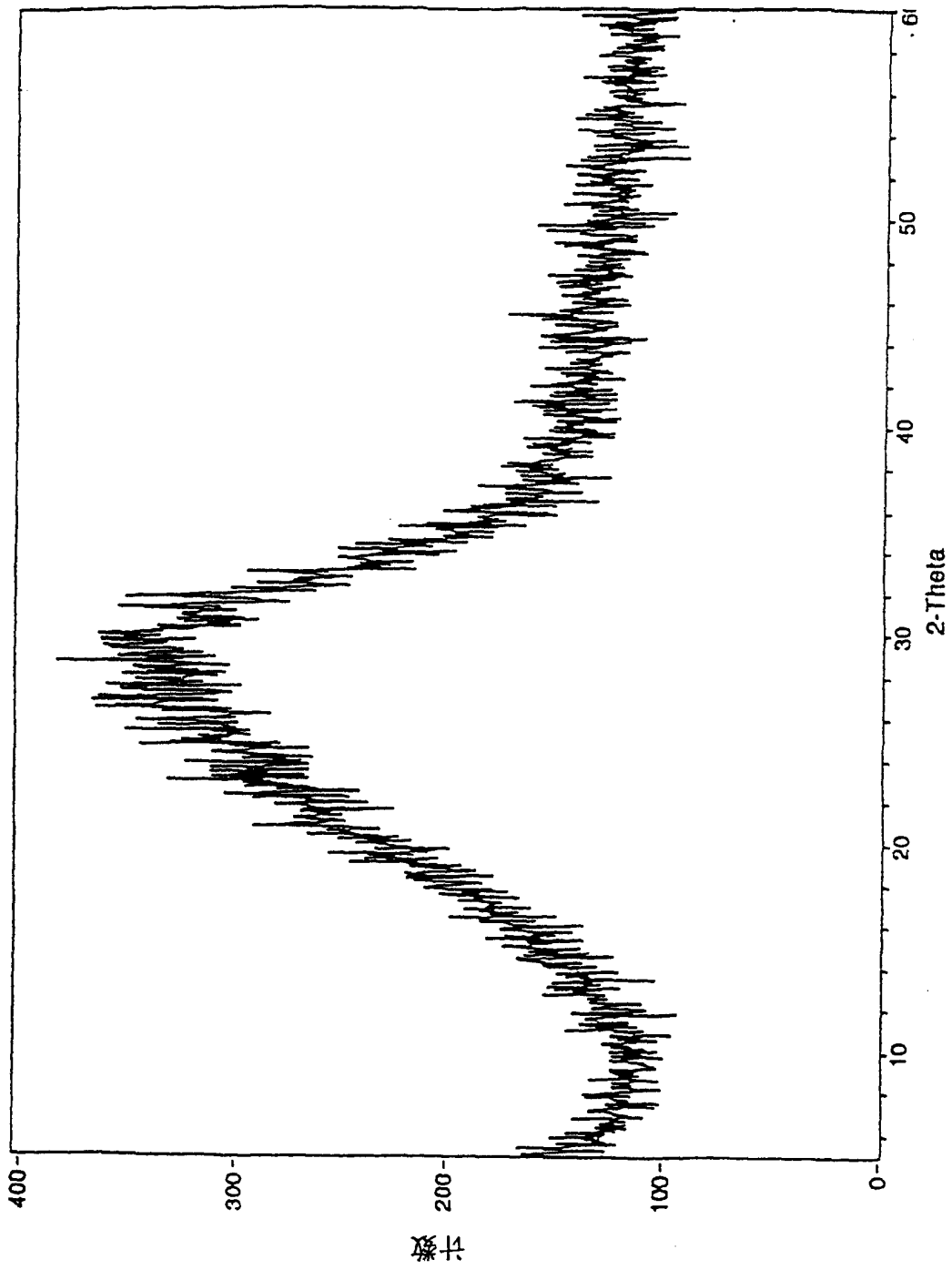


图 18

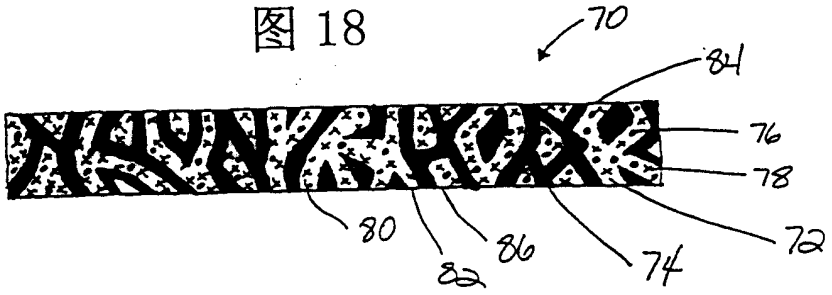


图 19

