(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118401220 A
(43)申请公布日 2024.07.26

(21)申请号 202280083140.2
(22)申请日 2022.11.11
(30)优先权数据
63/292,624 2021.12.22 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/049649 2022.11.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/121786 EN 2023.06.29
(71)申请人 阿科玛股份有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州
(72)发明人 C·G·贝克尔 J·F·米勒
J·M·理查德森
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 乐洪咏
(51)Int.Cl.
A61K 8/22(2006.01)
A61K 8/25(2006.01)
C11D 3/39(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

形成触感干燥的过氧化物组合物的方法

(57)摘要

将液体过氧化物溶液和结晶或无定形固体材料共混从而提供触感干燥的含过氧化物的固体材料的方法。

CN 118401220 A

1.一种制备液体过氧化物和干燥固体支持物的组合的方法,所述方法包含:将液体过氧化物溶液喷洒到干燥二氧化硅固体支持物上,包含在共混单元中混合疏水或亲水二氧化硅粉末,所述共混单元包含混合装置和一个或多个喷嘴以便形成粉末,其中所述喷嘴取向以便使得喷洒对共混单元或混合装置的表面的影响最小化,并且液体过氧化物喷雾液滴尺寸与二氧化硅固体支持物颗粒尺寸的比率在约0.5和10,000之间,并且所述共混单元在1或更小的弗劳德数下运行。

2.如权利要求1所述的方法,其中液体过氧化物溶液的流速包含水性溶液。

3.如权利要求1所述的方法,其中所述液体过氧化物溶液包含过氧化氢、过氧乙酸、有机过氧化物,或其组合。

4.如权利要求1所述的方法,其中所述液体过氧化物溶液的浓度为约0.5%至70%。

5.如权利要求1所述的方法,其中所述液体过氧化物溶液的浓度为35%至70%。

6.如权利要求1所述的方法,其中所述液体过氧化物溶液的浓度为50%至70%。

7.如权利要求1所述的方法,其中所述二氧化硅支持物包含热解法二氧化硅、气相二氧化硅、或沉淀二氧化硅,或其组合。

8.如权利要求1所述的方法,其中所述二氧化硅支持物呈粉末或颗粒形式。

9.如权利要求1所述的方法,其中所述混合装置包含以在约0.5m/s和约10.0m/s之间的叶片尖端速度运行的共混机。

10.如权利要求1所述的方法,其中所述液体过氧化物喷雾液滴尺寸与所述二氧化硅固体支持物颗粒尺寸的比率在约0.5和10,000之间。

10.如权利要求1所述的方法,其中所述液体过氧化物喷雾液滴尺寸与所述二氧化硅固体支持物颗粒尺寸的比率在约0.75和3,000之间。

12.如权利要求1所述的方法,其中在40psig(276kPa)下,通过所述一个或多个喷嘴中的每一个的液体过氧化物组分流速范围为约0.5gpm(1.89升/分钟)至约2gpm(7.57升/分钟)。

13.如权利要求1所述的方法,其中所述一个或多个喷嘴选自:平坦喷嘴、锥形喷嘴、空心锥形喷嘴、薄雾/雾喷嘴,或其组合。

14.如权利要求1所述的方法,其中所述共混机以小于1且大于0.05的弗劳德数运行。

15.如权利要求14所述的方法,其中所述共混机以小于0.7且大于0.075的弗劳德数运行。

16.如权利要求14所述的方法,其中所述共混机以小于0.5且大于0.1的弗劳德数运行。

17.如权利要求1所述的方法,其中所述共混机以在5和45分钟之间的混合时间运行。

18.如权利要求17所述的方法,其中所述共混机以在10至35分钟之间、且更优选地15至30分钟之间的混合时间运行。

19.如权利要求17所述的方法,其中所述共混机以在15至30分钟之间的混合时间运行。

形成触感干燥的过氧化物组合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及如下方法:将过氧化物溶液和结晶或无定形固体材料共混,从而提供触感干燥的含过氧化物的粉末材料。

背景技术

[0002] 液体过氧化物和过氧化物化合物溶液可用于多种应用,从氧化剂和自由基的工业来源到化妆品和家用消毒剂,但由于它们通常是液体、不稳定且反应性的,因此方便储存和传输长久以来便是挑战。

[0003] 可采取干粉(dry powder)、丸粒(pellet)、片剂(tablet)、珠(bead)或砖(brick)的形式,具有长期稳定性的固体形式的过氧化物化合物具有广泛的应用:个人护理的制剂、化妆品、农业和医疗保健应用,仅举几例。美国专利公开号2020/0299621(通过引用并入本文)公开了一种过氧化物化合物的递送系统,该系统使用对过氧化物化合物惰性的无机固体支持物,并且能够吸附相当数量的液体同时保持触感干燥。

发明内容

[0004] 本发明中呈现的新颖构思涉及如下方法:将过氧化物化合物(诸如过氧化氢)掺入固体支持物中,以便提供触感干燥的含有过氧化物的粉末。所述混合物完全触感干燥(dry-to-the-touch),并且即便在长期储存后液体也不渗出或以其他方式导致最终粉末感到潮湿或湿润。本发明的液体过氧化物组分可包含过氧化氢、过氧乙酸、有机过氧化物,或各种过氧化物的组合,或其它水基过氧化物产品。所述液体过氧化物组分还可包括添加剂诸如稳定剂。所述液体过氧化物组分被掺入固体支持物中,从而形成掺入了过氧化物材料的触感干燥的粉末。所述固体支持物可为热解法或气相二氧化硅(fumed or pyrogenic silica)、沉淀二氧化硅(precipitated silica),或两种类型二氧化硅的不同比例的组合,其疏水或亲水,以便实现期望的载体(carrier)性能。还可向二氧化硅基底(silica base)中掺入其它固体,诸如共混剂(blending agent)、着色剂(coloring agent)、粘合剂(binding agent),从而提供最终产品的期望外观(aspect),诸如产品颜色。

[0005] 过氧化物组分可经由多种方法掺入固体支撑物组分中,从而实现适当的共混。这种共混方法包括简单的混合罐,其中如下引入液体:通过一个或多个喷嘴(nozzle)、雾化设备(fogging device)、喷雾球(spray ball)或滴加法(dripping method),使用带或桨式共混机(ribbon or paddle blender)、螺旋共混机(screw blender)、旋转犁式共混机(rotating plough blender)、犁式共混机(plow blender)、双桨共混机(double paddle blender)、滚筒共混机(tumbling blender)、V型锥形共混机(V-cone blender)、双锥共混机(double cone blender)、静态共混机(static blender)、鼓式共混机(drum blender)、行星式共混机(planetary blender)、立式共混机(vertical blender)、均质机(homogenizer)或类似装备,从而允许粉末组分和液体过氧化物组分充分混合。还可将所述液体过氧化物溶液喷洒到流化床中。所述喷嘴(spray nozzle)可为平坦喷嘴、锥形喷嘴、空

心锥形喷嘴、或薄雾/雾喷嘴。还可采用其它混合技术,诸如震动辅助的混合装备(vibration-assisted mixing equipment)、声波或超声混合(sonic or ultrasound mixing),以及各种摇床(shaker)。存在多种类型的固/液混合装备。出于本发明的目的,术语混合器/混合(mixer/mixing)和共混机/共混(bender/blending)可互换地用于描述将过氧化物组分掺入固体支持物中。

[0006] 在制备固体过氧化物材料时,重要的是对粉末固体支持物施加恰当量的剪切,以便形成均一产品。例如,简单地将液体混合到固体中通常无法提供足够的剪切,并且将倾向于导致二氧化硅支持物颗粒倾向于粘在一起并团聚。在提供足够剪切以便提供均一产品的同时,还重要的是共混操作不过度剪切固体支持物材料。

[0007] 用于形成所述固体过氧化物产品的共混操作必须受控,从而维持支持物(典型地二氧化硅)微观结构的完整性。过分剪切将迅速且不可逆地破坏二氧化硅支持物的物理结构。对产物施加过高剪切导致二氧化硅支持物的部分或完解体,并引起不可用的湿润、糊状产品。

[0008] 典型地,当将液体喷洒到固体颗粒上时,操作应在Froude数(Fr,弗劳德数)大于1的区域(regime)中完成。若Fr小于1,则重力将强于离心力,固体颗粒将保持沉积(settled)在共混机中,移动但并非呈云状。若Fr大于1,则离心力将倾向于强于重力,而固体颗粒将拥有被抬起且悬浮在共混机中的倾向。然而,操作具有非常低堆积密度(bulk density)的固体颗粒导致固体颗粒变得空气传播(air borne),其中一些损失到过滤器或空气。

[0009] 为了确保固体过氧化物产品的完整性,共混机必须在低剪切条件下运行。这样做要求共混机在低Froude数条件下运行。然而,当进行将液体注射到固体上的操作时,典型的是采用大于1的Froude数。在本发明中,使用高混合速度可导致二氧化硅损失其微观结构。本发明人已预料之外地发现,当在其中Froude数小于1的条件下运行共混机时,必须降低液体注射的速度,以便允许时间用于使液体妥善分布。

[0010] 定义混合时间(t_m)为固体粉末的体积与液体进料流速的比率,以在5和45分钟之间、优选10至35分钟之间的t_m运行允许以低Froude数运行,从而减少对固体颗粒的剪切,但却仍然允许固体颗粒被液体完全且均一地掺入。

[0011] 当使用过小剪切来向固体颗粒(二氧化硅支持物)中掺入液体过氧化物溶液时,固体颗粒中的一些将团聚而形成球,不仅触感湿润(如湿润的雪球一般),而且还含有高浓度的过氧化物溶液。本发明减少或消除了团聚物的形成,并产生触感干燥且在整个固体支持物中过氧化氢分布均一的均一粉末。

具体实施方式

[0012] 本发明人已发现,当将液体过氧化物溶液共混到二氧化硅粉末支持物中时,必须特别注意确保二氧化硅以恰当方式混合,以便减少最终产品中不期望的团聚物的数量。一些团聚物典型地已经存在于二氧化硅组分中。它们可在包装和运输(packaging and shipping)期间形成。当二氧化硅颗粒藉由添加液态过氧化物溶液而润湿时,可出现其它团聚物,导致颗粒-颗粒粘附不均匀(inhomogeneous)。本发明提供了如下工艺:藉由过氧化物溶液润湿二氧化硅支持物,使得过氧化物在整个二氧化硅中的分布相对均匀。在混合过程完成后,所得的润湿二氧化硅没有团聚物或只有少量团聚物。通过本发明的工艺形成了固

体过氧化物产品,该产品提供硅酸盐中最少的团聚物,二氧化硅的适当润湿从而避免结块,以及润湿过程的均一性。通过本发明的工艺形成的固体二氧化物产品是触感干燥的粉末。

[0013] 将液体过氧化物组分和固体二氧化硅支持物组分共混的优选方法是使用双叶带式共混机(double blade ribbon blender)、桨式共混机(paddle blender)、或犁式共混机(plough blender)。优选的方法是以在约0.5和约10.0m/s之间、优选在约1.0和约5.0m/s之间、更优选在约0.5和约2.5m/s之间的叶片尖端速度操作带式(ribbon)、双带式(double ribbon)或桨式(paddle)共混机,同时藉由喷嘴将过氧化物溶液递送至二氧化硅支持物组分。可以不同的尖端速度运行替代类型的共混机,以实现期望的混合。当向二氧化硅支持物添加了所需量的过氧化物溶液时,叶轮(impellor)优选继续以相同的尖端速度运行,以减少结块量并最终产生固体二氧化硅产品(含有液体过氧化物),其为基本上触感干燥的粉末。本发明的特征是,提供足够的剪切以便使二氧化硅支持物粉末分布良好,但剪切不过多以免负面影响二氧化硅结构。“触感干燥(Dry-to-the-touch)”意指1层佐治亚太平洋(Georgia-Pacific)的AccuWipe®牌号#29712在25℃下浸没在含过氧化物粉末产品中24小时后,吸收低于15%的水分(按重量计)。

[0014] 与叶轮尖端速度一起,Froude数是对本发明而言要考虑的重要参数。Froude数定义为离心力与重力的比率:

[0015] $Fr=R\omega^2/g$

[0016] 其中R为共混机的直径,ω为角速度,g为重力。如果Fr数大于1,则离心力主导,即粉末在共混机中被抛出(throw around),粉末将有在共混机中被抬起并悬浮在空气中的趋势。将液体喷洒到固体中的典型操作在大于1的Fr下进行。然而,当采用非常轻、蓬松(fluffy)的固体二氧化硅载体时,空气变得充满粉末,导致过分损失到过滤器(或大气),以及粉末进入液体喷嘴上或其中。在本发明中,共混机在等于或小于1且大于0.05、优选小于0.7且大于0.075、更优选小于0.5且大于0.1的Fr下运行。

[0017] 本发明人已预料之外地发现,在低Fr下可产生良好的产品。藉由适当的几何形状和自喷嘴的流动,得以产生触感干燥的粉末,其中形成团聚物很少或没有形成团聚物。

[0018] 共混时间t_m定义为共混容器中产品的体积与液体流速的比率

[0019] t_m=共混机中粉末体积/Q,其中

[0020] Q为体积流速(volumetric flow rate)

[0021] 根据本发明,共混机以在5和45分钟之间、优选10至35分钟、更优选15至30分钟的t_m操作。这允许在低Froude数下运行以便减少对粉末的剪切,却仍然允许固体二氧化硅支持物粉末被过氧化物液体完全且均一覆盖。

[0022] 一个或多个喷嘴的位置以及喷嘴几何形状以使得来自喷嘴的喷雾在共混期间不撞击共混单元壁或位于所述共混单元内的其它固定件(fixture)的方式设置。撞击共混单元壁或所述共混单元内的任何固体固定件的喷雾可产生导致形成不期望的团聚物的湿点(wet point)。可以采用多喷嘴配置(Multi-nozzle configuration)和几何形状,其避免撞击共混单元壁或内部装备或者重叠的喷雾模式。喷雾模式重叠产生局部空间湿点,导致不期望的团聚。液体过氧化物组分的喷洒根据用于某类喷嘴的运行压力条件以及喷嘴排列而设计,以便在共混单元内产生液滴的均一分布,同时使湿点最少。喷洒小液滴是优选的,但在一些情况下也可使用产生细小或超细液滴、导致雾或薄雾型(fog or mist type)喷雾的

喷嘴。

[0023] 除了喷雾模式外,本发明的另一特征是喷雾液滴尺寸。喷嘴用于分配液体并产生具有高表面积的液滴,这些液滴在固体表面上撞击。在本发明中,喷雾设备用于以受控的液滴速度分配过氧化物液体组分。在本发明中,不期望非常高的液滴速度(尤其是当与大液滴耦合时),因为这可导致形成较大团聚物。在本发明中,优选的是喷洒具有小直径的液滴,并拥有具有低流速的喷嘴。发现,在形成干燥过氧化物组合物时,不可能线性增加流速以便增加产量。发现,为了扩大规模(scale up),必要的是增加喷嘴数量以便增加过氧化物组分的流速,从而保持均匀分布,在共混期间几乎没有重叠或喷雾撞击壁或混合单元内的其它固件。本发明人发现,液体过氧化物组分喷雾液滴尺寸与二氧化硅支持物颗粒尺寸的比率优选在0.5和10,000之间、更优选在0.75和3,000之间。例如,在0.2至0.3微米二氧化硅的情况下,液体过氧化物组分喷雾液滴尺寸将在0.1和300微米之间。

[0024] 对于小型75升共混单元,液体过氧化物组分的优选喷嘴将具有在40psig(276kPa)下约1gpm(3.78升/分钟)、且优选小于0.5gpm(1.89升/分钟)的流量(flow)。提供参考的优选液滴尺寸分布(对此工艺而言不是限定性因素)为0.1至3,000微米、优选1至1,000微米、更优选5至800微米。可使用各种喷雾模式(spray pattern)(平坦(flat)喷雾,锥形(cone),空心锥形(hollow cone),等等)。喷雾模式的选择取决于共混单元的尺寸和几何形状。液体过氧化物组分的粘度也将影响用于提供本发明特征的流速和喷射模式选择。

[0025] 本发明人发现,为了提供其中团聚物形成受控的固体过氧化物产品,必须控制相关共混单元尺寸(和相关剪切)与添加过氧化物液体组分的流速之间的比率。对于单一喷嘴而言,比率优选范围为每分钟每喷嘴喷洒约0.01至约1.5升、更优选约0.05至约0.5升液体过氧化物组分,以每100升混合单位空间(工作体积)计。因此,例如,1273升的共混单元将需要2个和6个之间、以约1.5升/分钟的速度流动的喷嘴,以便以正确的比例向粉末二氧化硅组分妥当地添加液体过氧化物组分,以限制团聚物的形成。

[0026] 为了提高操作(handle)液体过氧化物组分(诸如过氧化氢和过氧乙酸)的安全性,优选在范围为约4℃至35℃、优选约10℃至30℃、更优选约15℃至25℃的环境温度下在通风条件下操作混合装置。与过氧化物接触的金属部件应被钝化,以便确保产物的稳定性。

[0027] 方面1:制备液体过氧化物和干燥固体支持物的组合的方法,所述方法包含:将液体过氧化物溶液喷洒到干燥二氧化硅固体支持物上,包含在共混单元中混合疏水或亲水二氧化硅粉末,所述共混单元包含混合装置和一个或多个喷嘴以便形成相对不含任何团聚物的粉末,其中所述喷嘴取向以便使得喷洒对共混单元或混合装置的表面的影响最小化,并且液体过氧化物喷雾液滴尺寸与二氧化硅固体支持物颗粒尺寸的比率在约0.5和10,000之间,并且所述共混单元在1或更小的Froude数下运行。

[0028] 方面2:如方面1所述的方法,其中液体过氧化物溶液的流速包含水性溶液。

[0029] 方面3:如方面1或2所述的方法,其中所述液体过氧化物溶液包含水性过氧化氢、过氧乙酸、有机过氧化物,或其组合。

[0030] 方面4:如方面1至3中任一项所述的方面,其中液体过氧化物溶液的浓度为约0.5%至90%,且优选35%至70%、且更优选为50至70%。

[0031] 方面5:如方面1至4中任一项所述的方法,其中所述二氧化硅支持物包含热解法二氧化硅、气相二氧化硅、或沉淀二氧化硅,或其组合。

[0032] 方面6:如方面1至5中任一项所述的方法,其中所述二氧化硅支持物呈粉末或颗粒形式。

[0033] 方面7:如方面1至6中任一项所述的方法,其中所述混合装置包含以在约0.5m/s和约10.0m/s之间的叶片尖端速度运行的共混机。

[0034] 方面8:如方面1至7中任一项所述的方法,其中所述液体过氧化物喷雾液滴尺寸与所述二氧化硅固体支持物颗粒尺寸的比率在月0.5和10000之间、且优选在约0.75和3,000之间。

[0035] 方面9:如权利要求1至8中任一项所述的方法,其中在40psig(276kPa)下,通过所述一个或多个喷嘴中的每一个的液体过氧化物组分流速范围为约0.3gpm(1.13升/分钟)至约2gpm(7.57升/分钟)。

[0036] 方面10:如方面1至9中任一项所述的方法,其中所述一个或多个喷嘴选自:平坦喷嘴、锥形喷嘴、空心锥形喷嘴、薄雾/雾喷嘴,或其组合。

[0037] 方面11:如方面1至10中任一项所述的方面,其中所述共混机以小于1且大于0.05、优选小于0.7且大于0.075、更优选小于0.5且大于0.1的Froude数运行。

[0038] 方面12:如方面1至11中任一项所述的方面,其中喷雾递送系统以在5和45分钟之间、优选10至35分钟、且更优选15至30分钟的混合时间运行。

[0039] 在本说明书中,已经以能够写出清楚和简明的说明的方式对实施方式进行了描述,但本发明的意图是并将被理解为,在不脱离本发明的前提下,可以对实施例进行各种组合或分离。例如,应当理解,本文描述的所有优选特征适用于本文描述的本发明的所有方面。

[0040] 在一些实施方式中,本文中的本发明可被解释为不包括任何不会实质性影响组合物或使用该组合物的方法的基本和新颖特性的要素或工艺步骤。此外,在一些实施方式中,本发明可以被解释为不包括本文未指定的任何元素或方法。

[0041] 实施例

[0042] 实施例1:

[0043] 75L双带式共混机以60RPM的速度运行。在高压(100psig或689kPa)下工作的Bete PJ24 90°喷角喷嘴以0.16gpm(0.60升/分钟)的速度向2.5kg Cab-O-Sil® M5二氧化硅中提供50%液体过氧化氢溶液,制得8.6kg产品。喷雾模式导致喷雾撞击共混单元壁。所得产物含有大量团聚物,触感湿润,且具有“雪球”型质地(texture)

[0044] 实施例2:

[0045] 在相同的75L双带式共混单元中,使用提供平坦喷雾模式的Teejet®喷嘴,其中在40psig(276kPa)下以0.2gpm(0.76升/分钟)的50%液态过氧化氢溶液组分流速加入2.5kg Cab-O-Sil® M5二氧化硅中,制得8.6kg产品。产品品质改善,但是仍然形成了一些湿润的团聚物。

[0046] 实施例3:

[0047] 在相同的75L双带式共混单元中,使用提供平坦喷雾模式的Teejet®喷嘴,其中在40psig(276kPa)下以0.067gpm(0.25升/分钟)的流速加入2.5kg Cab-O-Sil® M5二氧化硅中,制得8.6kg良好品质的产品,触感干燥,形成团聚物少。

[0048] 实施例4:

[0049] 在商用的尺寸1273L桨式共混机中,向该共混机中加载139磅(63kg)的二氧化硅(从卡博特公司(Cabot Corp.)可得的Cab-O-Sil®M5),占共混机体积的约90%。喷嘴直接在二氧化硅外。共混机以20.5RPM的速度运行,使用5个TeeJet®平坦喷嘴的系列,以0.4gpm(1.5升/分钟)的流速在30psig(207kPa)的压力下,以使得喷雾模式不重叠或撞击共混机侧壁的方式放置。得到品质良好的产品,触感干燥的粉末,未形成团聚物。计算得Froude数为0.21,显著小于1,文献表明对于混合粉末和液体而言理想。桨叶的尖端速度为约1m/s。启动共混机,集尘器(dust collector)中没有看到可辨别的灰尘。在19分钟内添加50.1%的过氧化氢,总共添加366磅(166kg)的过氧化氢,尽管计算出357磅(162kg)实际进入了共混机,因为9磅(4kg)填充了进料管。添加过氧化氢后,允许共混机共混额外的5分钟,切碎器每分钟启动5秒。所得产品是自由流动的触感干燥的粉末,分析得二氧化硅中掺入了36%过氧化氢。