



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104364190 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201380024576. 5

(22) 申请日 2013. 05. 13

(30) 优先权数据

12167726. 4 2012. 05. 11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 11. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/059824 2013. 05. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/167752 EN 2013. 11. 14

(71) 申请人 科瑞尔化学股份有限公司

地址 瑞士马蒂尼北大街 9 号

(72) 发明人 F·莱凯 W·德温特

(74) 专利代理机构 珠海智专专利商标代理有限公司 44262

代理人 段淑华 刘曾剑

(51) Int. Cl.

*C01B 15/037* (2006. 01)

*C01F 11/46* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

过氧释放组合物及其制造方法

(57) 摘要

本发明以增稠的黏性形式和以干燥的形式，公开了稳定的含有过氧化物的组合物。组合物包含新合成的硫酸钙晶体用作为增稠剂和针对金属-催化剂分解的稳定剂。本发明公开的一种组合物包括 0.5% 至 50% 重量百分比的过氧化氢、2.0% 至 80.0% 重量百分比的新合成的为单个片状或针状的硫酸钙晶体、还包括水，所述组合物具有 200cP 至 20,000cP 的黏度。本发明进一步提供了用于制造该组合物的方法，包括在混合装置内将反应温度提升至 80°C，在过氧化氢水溶液中水溶性的钙盐与硫酸或其盐的反应，随后通过浓缩步骤以期增稠为稳定的、黏性的包含至少 2% 重量百分比并优选是 10% 至 15% 重量百分比硫酸钙的分散体或膏体。组合物适合使用作为消毒剂、清洁剂，并且在多种个人护理、制药、纺织品漂泊和工业当中应用。

1. 过氧释放组合物,包括硫酸钙在过氧化氢水溶液中的分散体,所述硫酸钙形成在过氧化氢内并呈现为纤维状、针状或片状形式的晶体,当通过激光衍射方法测定时其粒子尺寸在 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $300\ \mu\text{m}$ 的范围内,或者当通过光学显微镜测定时其粒子尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 至 $300\ \mu\text{m}$ 的范围内,过氧化氢存在的含量在 $0.5\%$ 至 $50\%$ 重量百分比之间,硫酸钙存在的含量在 $2.0\%$ 至 $80.0\%$ 重量百分比之间,并且在没有附加的增稠剂存在下,所述组合物具有 $200\ \text{cP}$ 至 $20000\ \text{cP}$ 的黏度。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中当通过光学显微镜测定时,硫酸钙晶体的粒子尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 至 $150\ \mu\text{m}$ 的范围内。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中当通过激光衍射方法测定时,硫酸钙晶体的粒子尺寸在 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $150\ \mu\text{m}$ 的范围内。

4. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中当通过光学显微镜测量时,硫酸钙晶体的粒子尺寸在 $10\ \mu\text{m}$ 至 $150\ \mu\text{m}$ 的范围内。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的组合物,其中所述组合物还包括用于控制晶体生长的添加剂,选自于下列有机化合物:磷酸酯,如 $\text{N,N,N',N'}$ -乙二胺四(亚甲基磷酸), $\text{N,N,N',N'}$ -三乙二胺四(亚甲基磷酸),二亚乙基三胺五(亚甲基磷酸),丙烯酸基聚合物(聚丙烯酸),乙醇,或它们的任意组合。

6. 根据权利要求1至5任一项所述的组合物,其中所述组合物还进一步包括过乙酸、季铵化合物、酶、表面活性剂、过氧化苯甲酰、过硫酸盐、氯化苯甲烃铵、碘递体、乙醇或它们的任意组合。

7. 用于制造过氧释放组合物的方法,包括以下步骤:

(a) 反应温度在 $5^\circ\text{C}$ 至 $80^\circ\text{C}$ 时,使存在于过氧化氢水溶液中的水溶性含钙离子的盐与硫酸或其盐在混合装置内快速并剧烈混合反应成为硫酸钙晶体的白色分散体;

(b) 通过合适的浓缩技术使分散体增稠为湿润的、黏性的膏状组合物,直至获得稳定的、黏性的包含至少 $2\%$ 重量百分比并优选是 $10\%$ 至 $15\%$ 重量百分比硫酸钙的分散体或膏体。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述过氧化氢水溶液为 $1\%$ 至 $70\%$ 重量百分比的溶液。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其中钙离子与硫酸根的摩尔比在 $0.5$ 比 $1$ 至 $1$ 比 $4$ 之间。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中水溶性含钙离子的盐是氯化钙或硝酸钙。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中硫酸盐是硫酸钠或硫酸氢钠或硫酸钾。

12. 根据权利要求7至11任一项所述的方法,其中,在混合装置内的反应过程中加入结晶过程控制剂,所述结晶过程控制剂选自于下列有机化合物:磷酸酯,如 $\text{N,N,N',N'}$ -乙二胺四(亚甲基磷酸), $\text{N,N,N',N'}$ -三乙二胺四(亚甲基磷酸),二亚乙基三胺五(亚甲基磷酸),丙烯酸基聚合物(聚丙烯酸),乙醇,或它们的任意组合。

13. 根据权利要求7至11任一项所述的方法,其中,在增稠步骤之后将结晶过程控制剂加入到黏性分散体或膏体中,所述结晶过程控制剂选自于下列有机化合物:磷酸酯,如 $\text{N,N,N',N'}$ -乙二胺四(亚甲基磷酸), $\text{N,N,N',N'}$ -三乙二胺四(亚甲基磷酸),二亚乙基三胺五(亚甲基磷酸),丙烯酸基聚合物(聚丙烯酸),乙醇,或它们的任意组合。

14. 根据上述的权利要求 7 至 13 任一项所述的方法, 其中, 通过对所述分散体应用合适的干燥技术, 使所述组合物被干燥成为干的产品, 所述干燥技术选自于喷雾干燥、流化床干燥、蒸发、真空干燥、冷冻干燥、通过空气干燥、带式干燥、在旋转滚筒内干燥、或任何其它合适的技术, 在干燥中除去水分的同时不会增加产品的温度超过 60°C 至 80°C 的范围。

15. 根据权利要求 14 所述工艺所得到的干燥的组合物, 包括

至少 50% 重量百分比的硫酸钙,

至少 5% 至 20% 重量百分比的活性氧,

至多 20% 重量百分比的水。

16. 根据权利要求 1 至 6 任一项所述组合物或根据权利要求 7 至 15 任一项所制得的组合物在清洁、衣物洗涤、漂白和医疗保健应用中的用途。

## 过氧释放组合物及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及消毒、清洁、个人护理、制药、纺织品漂白和工业应用领域。

### 背景技术

[0002] 过氧化氢是广泛使用并且环保的氧化剂、洗手液和消毒剂。过氧化氢是液体，这就使其方便地用于大量的漂白应用。过氧化氢为弱酸因而在水溶液中略有离解（反应方程式 1）。

[0003] 反应方程式 1  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$

[0004] 在多个行业如食品加工、工业 / 机构清洁、消费品、医学和保健以及在农业行业，液体过氧化氢是许多清洁、杀菌消毒和卫生洗涤制剂的重要成分。通常，在最终应用时，活性成分过氧化氢与酒精、发泡剂、增稠剂、芳香剂、乳化剂、表面活性剂、和 / 或铵盐相结合。

[0005] 未离解的过氧化氢是相对稳定的，由于这个原因大多数市售产品被调节至酸性 pH 值。在相当短的时间内，离解的过氧化氢分解成氧气和水，并且没有过氧化氢残留。作为卫生洗涤剂时，其典型的使用浓度是 0.015-0.5%。过氧化氢浓度在 2-3% 时被划分为消毒剂。

[0006] 在洗涤剂、衣物洗涤、造纸和纸浆领域，过氧化氢同样是许多漂白应用的活性成分。在纺织品漂白中，对于蛋白纤维如羊毛和丝绸，过氧化氢是最为常见的漂白剂，并且其还广泛地用于纤维素纤维如棉制品的漂白。

[0007] 过氧化氢漂白在碱性溶液中进行，其中部分过氧化氢会转化为过氢氧负离子（反应方程式 1）。过氢氧负离子  $\text{HO}_2^-$  普遍被认为是活性漂白物质，并且其在溶液中的浓度随着过氧化氢浓度、碱度和温度的升高而升高。最为常见的用于产生  $\text{HO}_2^-$  的碱性试剂是烧碱、碳酸盐、硅酸盐、焦磷酸盐和聚磷酸盐。稳定剂经常加入到漂白产品以避免过氧化氢不可控的分解反应（聚氨基羧酸盐、锡酸盐、硅酸盐等）

[0008] 在漂白应用中，出于稳定性和与其它敏感成分兼容性的原因，固体氧漂白剂是优选的。在现有技术中某些方法允许过氧化氢以干燥形式存储和应用，最为突出的是某些过酸盐粉末或颗粒。过酸盐是指在含有溶质的水中释放出过酸或过氧成分的盐。因而，过酸盐及其制剂在相当广范围的应用中作为成分而使用，特别是漂白的应用。最为常用和公知的用于漂白制剂的过酸盐是过碳酸钠和过硼酸钠（一个和四个的水合物）。这些产品在水中可溶解并且在水中通过水解，释放过氧化氢和碳酸根或偏硼酸根（最后为硼酸），以及它们分别对应的反离子。另一种固体氧漂白剂是过氧一硫酸（PMS），PMS 是过氧化氢与硫酸过氧反应的产品。PMS 是强氧化剂，这种市售的盐（过氧单硫酸钾）是白色的固体，具有令人满意的保质期并且其活性氧的含量约为 4.4%。

[0009] 虽然这些来自现有技术的溶液具有很多有用的应用，但是它们同样具有自身的缺点和不想要的副作用。过硼酸盐被认为是非环保可持续的过氧来源物。硼在环境中无处不在，但是大量的硼酸盐富集物是相对罕见的。一些研究认为硼化合物与引起发育缺陷和对生育能力的影响相关。这些硼酸钠可能的影响被认为是由于其分解产品硼酸所造成。

[0010] 另外,过硼酸盐化合物主要作为漂白应用,而在消毒方面的应用程度很低,过硼酸盐化合物被认为在低温范围(需要催化剂)活性降低,因为分解反应主要发生在较高的温度下。

[0011] 另一方面,过碳酸盐在低温环境下活性比过硼酸盐更高。过碳酸钠是一种良好的过酸盐而用于洗涤剂组合物:当溶解在水中后,过碳酸钠最终能够释放出碳酸钠和过氧化氢。过碳酸钠是高效(weight efficient)的,在将可提供的氧释放之后,提供有用的碳酸根离子的来源而用于去污目的。过氧化氢和碳酸钠被认为是对环境安全的,并且在漂白时不损害纺织品。传统的洗涤剂通常含有过碳酸钠和沸石,沸石为洗涤剂助剂,其加速过碳酸钠的分解。因此,当与沸石一起使用时,通常的作法是把硼酸盐、硅酸盐、硫酸盐或碳酸盐涂覆在过碳酸钠颗粒的表面上,以期提高稳定性。仍然普遍认为过碳酸钠在洗涤剂配方中具有较低的稳定性。因此,已开发出许多特定的工艺,以进一步提高其稳定性和保质期。

[0012] 工业级的过碳酸钠已经由EPA(美国环境保护机构,US Environmental Protection Agency)注册登记为一种灭害剂,应用在终端的灭害剂产品(灭藻剂和杀真菌剂)的制剂中。碳酸钠的过氧水合物在水的存在下会转变成为过氧化氢和碳酸钠。过氧化氢氧化目标组织的重要细胞的成分进而杀死它们。

[0013] 稳定、增稠的释放过氧化氢的组合物更适合作为消毒剂、清洁剂和多种个人护理的应用,如使头发和牙齿变白。聚合增稠剂加入到这些组合物中以增加其在非水平表面的停留时间,并且提高组合物的美观性、提高使用的方便性,以及使该组合物中其它组合物悬浮(suspend)。由例如金属离子之类的催化活性物引起的过氧化氢的分解是难以避免的。此外,许多传统的聚合增稠剂会加速过氧化氢的分解,并且在过氧化氢存在下聚合增稠剂本身不稳定。聚合增稠剂的分解会降低清洁组合物的黏度,降低其附着在非水平表面上的能力。

#### [0014] 发明目的

[0015] 现有技术中某些方法允许过氧化氢以干燥或粘稠状液体形式存放和应用,最突出的是某些过酸盐组合物或增稠的过氧化氢组合物。当过氧化氢需要快速生成时,过硼酸盐和过碳酸盐具有缺陷,它们需要一些时间与水发生化学反应、溶解和释放活性过氢氧负离子。这种反应与温度相关,这些盐在温水(过碳酸盐)至热水(过硼酸盐)中溶解更迅速。这就是为什么含有过碳酸盐的市售产品需要在温水至热水中使用才能有效工作的原因。

[0016] 典型的衣物洗涤应用已经随着时间发生了很多变化:其中传统的洗衣服方式是在热水温度下,这种方式已经变化为在温水或者冷水中洗涤,而在一些地区洗涤衣物一直以来就在室温环境下进行。

[0017] 在低温范围内的溶解速率对于过碳酸钠的有效利用至关重要,特别是对于包括纺织品在内的硬质表面的清洁和消毒。传统的用于提高溶解速率的化学品如含磷试剂,从环境保护的角度来看已经不能再被接纳。

[0018] 现有技术要求过氧释放组合物(peroxygen release compositions)在干燥形式和液体形式下必须是稳定的,在保质期内分解反应降低到非常有限的程度内,并且在这样的制剂中能够与其它敏感成分兼容,例如在漂白或衣物洗涤制剂、清洁产品或卫生洗涤剂和消毒组合物中。这些过氧释放组合物必须在低温的水中迅速地产生过氧化氢。以干燥的形式存在时,这些过氧释放组合物必须具有一定的密度和颗粒大小,这样能够在粉末配方

中与其它成分兼容。

[0019] 以液体形式存在时,过氧释放组合物倾向于表现出一定的粘稠态而与市售的液体漂白制剂和卫生洗涤制剂兼容而适合作为泡沫喷涂或其它方式应用。现有技术中需要增稠的过氧化氢释放组合物更加稳定,特别是在具有催化活性的物质如金属离子存在下。出于环境考虑更加需要减少磷酸盐的存在或完全不使用磷酸盐,并且硼酸盐同样正在成为一种越来越不符合需要的成分。

[0020] 总起来说,作为清洁和消毒应用的液体和干燥的过氧组合物,组合物应该是合乎环保要求的,组合物表现出增强的稳定性,并且在低温范围内的水中表现出增强的过氧化氢释放速率。本发明涉及稳定、黏性的过氧释放组合物,包括非聚合增稠剂,不包含造成环保负担的磷、硼酸盐或过硼酸盐,其特征是在金属离子存在下具有增强的稳定性。在本发明的进一步的实施例中,过氧释放组合物还可以进一步被干燥成粉末状、颗粒状组合物或具有任何形状或体积的干燥组合物。

#### [0021] 现有技术

[0022] 许多用于稳定过酸盐的添加剂已描述在专利文献中,例如硅酸钠(英国专利 No. 174, 891),苯甲酸(德国专利 No. 1, 767, 796),乙二胺四乙酸(EDTA)等螯合剂,复合有机磷酸盐(美国专利 Nos. 3, 234, 140 and 4, 477, 390),以及很多其它专利。尽管如此,稳定性仍然是一个问题,特别是当过碳酸盐接触到碱性的洗涤剂成分时,而一些提出的用来提高稳定性的方法仅在 20°C 的干燥空气中存储是有效的。如果稳定性测试在 40°C 和 80% 的空气湿度下进行(德国专利 No. 2, 511, 143),报道称在 15 天内活性氧会损失 40% 或更多。

[0023] 如果过碳酸钠在水中溶解速率相对较差,过碳酸钠在清洗过程中没有完全溶解,从而过碳酸钠释放至污水中或者残留在衣服内而不能有效地漂白或消毒(Hwa Lee S. et al., US6, 465, 408)。对于化合物有效性作用来说,化合物水解成过氧化氢是必要的。

[0024] 溶解速率在过碳酸钠的有效使用中至关重要。虽然过碳酸钠的溶解性能良好,但是其溶解性也经常下降,例如在其它盐类的存在下,这些盐例如碳酸钠是不可避免地由制造过程所导致的(Doetsch W. et al., US 6, 248, 707)。以前的过酸盐制剂中包含某些增溶剂,例如碱金属磷酸盐,特别是磷酸二氢钠或液态磷酸制剂,它们能提高过硼酸盐或过碳酸盐的溶解性。磷酸盐同样能起到其它作用。现如今需要的是无磷洗涤剂,而出于生态的原因磷酸盐不能再被接受或者仅在非常有限的剂量下使用。很久前有报道称大型生产商,例如在比利时,现在已经转变为生产无磷洗涤剂,特别是自从生产片体和液体洗涤剂之后(DETIC, press comm. 2001)。现代社会,不同的化学物质需要在实惠的价格下取得比较好的性能。

[0025] 另外,通过现有技术描述的制造方法,过碳酸钠达到的体积密度或微粒尺寸通常仅能够轻微地改变,并且这种方法类型或所使用的碳酸钠通常一开始就会限制在一个狭窄的应用范围内。为了满足不同洗涤剂制造商的不同需要,体积密度和微粒尺寸同样需要被控制,例如对于应用于具有低体积密度的轻粉洗涤剂、或者具有高体积密度的浓缩洗涤剂、或者漂白和清洁试剂。为了尽量防止离析(segregation),将各单独组分的体积密度之间相互匹配同样是必要的。

[0026] 液体洗衣产品例如液体洗涤剂和液体漂白制剂在过去几年越来越受到欢迎。尽管如此,在粉末洗涤剂中发现的基于过碳酸钠或过硼酸钠的过氧漂白系统在液体水溶液的洗

涤剂制剂中表现出很差的贮存稳定性。一些现有技术的研究集中在通过稳定剂来稳定过酸盐水溶液的方法上（例如 Woods W. G., US 5, 380, 456）。本发明寻求克服这种稳定性的问题。

[0027] 由于增稠的液体过氧化氢组合物适合应用于多种消毒、清洁、个人护理、制药、纺织品和工业应用，稳定剂同样已经被开发出来用于改善增稠的复合物的稳定性。例如在美国专利号 5, 997, 764 和 6, 083, 422 中，对稳定剂进行了探讨。在美国专利号 7, 045, 493 中，Wang 提出改善方案，通过加入与聚合增稠剂相似，同样为一种三成分的稳定剂系统，包括含磷稳定剂。聚合的有机物与过氧化氢接触时性质不稳定，因为后者是一种氧化剂而可以氧化有机分子。金属离子或有机杂质的存在下进一步催化过氧化氢分解。

### 发明内容

[0028] 第一个方面，本发明涉及新的过氧释放组合物，其可以包含的过氧化氢在 0.5% 重量百分比至最多 50% 重量百分比之间。

[0029] 硫酸钙的固体粒子，当在过氧化氢溶液中合成出来时，惊奇地发现产生了黏性分散体，这可以作为稳定的过氧释放系统。而当预制的硫酸钙加入到过氧化氢溶液时，这样稳定的分散体不能够得到：从一开始，硫酸钙粒子就要在过氧化氢溶液内合成。分散体可以随之进一步干燥成为稳定的白色粉末。根据本发明，没有添加任何用于过氧化氢的稳定剂，在室温下数月内该黏性分散体是稳定的。这是令人惊奇的，因为大多数已知的过氧化氢制剂是不稳定的，除非通过添加稳定剂。不被理论所束缚，这种效果可能是与去除金属离子相关，通过把金属离子沉淀在硫酸钙纤维状、针状或片状晶体上，从而有效地使金属离子失活进而防止催化过氧化氢分解。

[0030] 上述的过氧释放组合物可以与重量百分比 2% 至 80%，例如 5% 至 20% 或者重量百分比 60% 至 80% 的硫酸钙沉淀的成分配合。在所述的实施例 10 中，所述的硫酸钙成分的重量百分比可以通过任意定量的方法测定，该测定方法不能引起温度升高太多，例如不能高于 45°C，以期过氧成分不分解。例如一个合适的方法是在烤炉中以 40°C 干燥样品 24 小时。在这个实施例 10 中，过氧化氢可以分散到硫酸钙粒子的表面或内部，或者过氧化氢也可以完全或部分加入（反应中加入）到硫酸钙晶体中，以期形成硫酸钙过氧化氢化合物。根据本发明上述任一实施例，单个晶体优选为针状。粒子是细长或针状的，并且表征为，当通过光学显微镜测定后，平均针体长度（即平均晶体长度，基于大约 100 个晶体的测定）在 1 μm 至 300 μm 的范围内，优选在 1 μm 至 150 μm 范围内，更优选在 10 μm 至 150 μm 范围内。当通过更为精确的激光衍射方法测定后，这种方法在之后的实施例 10 中详述，粒子尺寸从 0.1 μm 至 300 μm，优选的从 0.1 μm 至 150 μm 范围内不等。在干燥过程中，根据不同的干燥方法，这些硫酸钙粒子可能聚集成为更大的聚集体，例如数十或数百微米到数毫米的聚集体。

[0031] 在本说明书中，当粒子是通过光学显微镜测定时，“粒子尺寸”理解为平均针体长度，而当粒子是通过激光衍射方法测定时，“粒子尺寸”理解为平均等效球体直径。

[0032] 硫酸钙晶体在酸性和中性 pH 值至弱碱性时的稳定性可让黏性的过氧释放制剂在很宽的 pH 值范围内稳定，即使 pH 值低至 1.5。在酸性 pH 值范围下，过氧化氢被认为是以未离解的形式存在的，这样就表现出增强的稳定性。

[0033] 第二个方面，本发明涉及生产过氧释放组合物的方法，包括以下步骤：

[0034] (a) 过氧化氢水溶液中,水溶性含钙离子的盐与硫酸或其盐反应,反应温度 5 至 80°C,优选为 15 至 40°C,在混合装置中快速和剧烈混合成为白色的硫酸钙晶体的分散体。

[0035] (b) 通过合适的浓缩技术使分散体增稠为湿润的、黏性的、膏状组合物。

[0036] 与现有的生产方法相比,没有稳定剂需要加入到上述任何一种提及的溶液中,以期在最后产生稳定的过氧释放组合物。

[0037] 这种方法的一个优选实施例,通过碟式离心分离 (disc centrifugation)、倾析式离心机 (decanter centrifuge) 或过滤得到增稠的分散体。

[0038] 在一个进一步的实施例中,通过向所述分散体应用合适的干燥技术,所述过氧释放组合物干燥成为干的产品或粉末。所述干的产品可以进一步处理得到小颗粒,所述小颗粒具有约 5% 重量百分比至约 20% 重量百分比的活性氧含量。而在另外一个实施例中,黏性组合物可以被干燥为期望的体积和形状。

[0039] 在一个优选的实施例中,在干燥过程中,合适的脱水或干燥技术不会升高产品的温度超过 60°C 至 80°C 的范围。在这种方法的另一个实施例中,在干燥之前合适的添加剂如磷酸酯可以加入到分散体。

### 具体实施方式

[0040] 根据第一个方面,本发明涉及过氧释放组合物,包括硫酸钙在过氧化氢水溶液中的分散体,硫酸钙形成在过氧化氢内并呈现为纤维状、针状或片状形式的晶体,当通过光学显微镜测定时其粒子尺寸在 1  $\mu\text{m}$  至 300  $\mu\text{m}$  的范围,或者当通过激光衍射方法测定时其粒子尺寸在 0.1  $\mu\text{m}$  至 300  $\mu\text{m}$  的范围,在组合物中过氧化氢存在的含量在 0.5% 至 50% 重量百分比之间,组合物中硫酸钙存在的含量在 2.0% 至 80.0% 重量百分比之间,并且,在没有附加的增稠剂存在下,该组合物具有 200cP 至 20000cP 的黏度。

[0041] 当寻求分散体时,组合物的硫酸钙含量在 2% 至 20% 重量百分比之间是有益的。

[0042] 当寻求基本上干燥的组合物时,硫酸钙浓度在 50% 至 80% 重量百分比之间是有益的,优选为 60% 至 80% 重量百分比。

[0043] 与已知的产品形成对照,本发明的过氧释放组合物或通过本发明方法制得的组合物,在室温环境的水或冷水中分散或溶解后,能够意想不到地即刻释放所包含的高百分比的过氧化氢。在一个优选的实施例中,能够制造出稳定、增稠的过氧释放组合物的高浓度分散体,无需在结晶化或沉淀过程加入稳定剂。加入典型的稳定剂如富含磷或复合有机分子的过程进而可以被省去,因此避免了释放出可能对环境有害的分子。在本发明中,能够生产出高浓度的所述过氧释放组合物并且能够轻易地从原溶剂中分离,例如通过基于密度差的离心分离,这就使生产方法成本效益好。

[0044] 根据本发明,硫酸钙晶体优选为从一开始就是通过沉淀形成的,通过使溶解在过氧化氢溶液中的钙离子和硫酸根离子相反应。已经发现,当预制的市售硫酸钙加入到过氧化氢溶液时,该分散体立刻变得不稳定并且过氧化氢开始分解。另外,预制的硫酸钙在 2% 至 15% 重量百分比范围内的组合物不能产生提升到足够的在 200cP 至 20,000cP 范围内的黏度。然而,当根据本发明在过氧化氢溶液中制造硫酸钙晶体时,能够获得稳定的并且黏性的过氧释放组合物。

[0045] 根据本发明,包含钙离子或硫酸根的盐,例如氯化钙 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸钠

( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 或硫酸, 优选为基本上没有杂质。所述过氧化氢水溶液可以是重量百分比 1% 至 70% 的溶液。适用于本发明的过氧化氢溶液为工业级 (technical grade) 过氧化氢, 例如 pH 值范围在 1.5-4.0 的市售的 27.5% 的过氧化氢溶液。在本发明另一个实施例中, 过氧化氢溶液可以是食品级产品。

[0046] 根据本发明的一个优选实施例, 硫酸钙可以是以 2% 至 15% 重量百分比的量存在。根据一个更加优选的实施例, 硫酸钙以 3% 至 12% 重量百分比的量存在, 或者更优选的是 4% 至 10% 重量百分比。

[0047] 钙离子与硫酸根的摩尔比在 0.5 比 1 至 1 比 4 之间是有益的。

[0048] 重要的是, 在下面示例的实施例所使用的硫酸钙能够在浓度为每立方米大约 25kg 至大约 100kg 的过氧化氢溶液中有效地制造出来, 得到硫酸钙在过氧化氢内的分散体。所述分散体, 根据本发明, 能够进一步通过合适的浓缩步骤进行增稠, 得到黏性分散体或者膏体, 过氧化氢溶液的最终  $\text{CaSO}_4$  浓度在每立方米大约 100kg 至 200kg ( $\text{CaSO}_4$ ) 范围内。没有稳定剂需要加入到任何一项上述提及的溶液中, 以期最终产生稳定的黏性过氧释放组合物。

[0049] 根据本发明, 在过氧化氢溶液中能够制造出尺寸分布可控的硫酸钙晶体。在一个优选的实施例中, 尺寸能够通过控制钙离子和硫酸根离子之间的反应时间而控制, 例如在具有  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的过氧化氢溶液中。在使分散体增稠之前, 通过提高所述溶液的反应时间, 硫酸钙晶体具有变长的倾向。根据下面示例的实施例, 通过控制反应时间晶体长度能够在微米到数百微米之间变化。经显微镜研究, 根据本发明, 在没有搅拌下, 形成的硫酸钙晶体在 1 分钟反应时间后大约  $10 \mu\text{m}$ , 60 分钟反应时间后增加到  $100 \mu\text{m}$ 。在增长过程中, 晶体形状可以由纤维状或线状改变至针状, 最后为片状。片状可以由纤维状、线状或针状的集合体而组成一个晶体结构。

[0050] 在另一个优选的实施例中, 硫酸钙晶体的尺寸能够通过调节溶液中钙离子和硫酸根离子的反应过程的温度而控制, 例如, 该溶液的温度提高至大约  $35^\circ\text{C}$ 。

[0051] 而根据另一个优选的实施例, 硫酸钙晶体的尺寸能够通过加入合适的溶剂如乙醇到含钙离子和硫酸根的盐的过氧化氢溶液中而控制。

[0052] 根据一个优选的实施例, 组合物还包括用于控制晶体生长的添加剂, 选自于下列有机化合物: 膦酸酯, 如 N, N, N', N' - 乙二胺四 (亚甲基膦酸), N, N, N', N' - 三乙二胺四 (亚甲基膦酸) (N, N, N', N' - triethylenediaminetetra(methylene phosphonic acid)), 二亚乙基三胺五 (亚甲基膦酸), 丙烯酸基聚合物 (聚丙烯酸), 乙醇, 或它们的任意组合。

[0053] 而根据本发明另一个实施例, 硫酸钙晶体的生长可以通过加入有机化合物如磷酸盐化合物或者丙烯酸基聚合物而停止。

[0054] 一般来说, 具有良好分散行为的小的硫酸钙粒子产生的聚集作用小。与在同等  $\text{CaSO}_4$  浓度下的较小的粒子相比, 较大硫酸钙粒子产生更高黏度的过氧释放组合物。出于这些或其它原因, 根据本发明, 硫酸钙晶体的尺寸和形状是过氧释放组合物的重要特征。在一个优选实施方案中, 硫酸钙晶体的特点在于, 当通过激光衍射法测定时其粒子尺寸在  $0.1 \mu\text{m}$  至  $150 \mu\text{m}$  的范围内, 而通过光学显微镜测定时在  $1 \mu\text{m}$  至  $150 \mu\text{m}$  的范围内。

[0055] 根据本发明已发现, 来源于包含  $\text{Ca}^{2+}$  和 / 或  $\text{SO}_4^{2-}$  的盐的离子, 例如氯离子 (如来源于  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸根 (如来源于  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )、钠离子 (如来源于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 或钾离子 (如来源于  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), 这些离子用于过氧释放组合物的制造, 能够加强硫酸钙成分在所述组合物的制

造过程中的结晶速率。这可能与所述离子相关,所述离子对硫酸钙沉淀过程的过度饱和有影响作用。

[0056] 根据本发明,发现过氧释放组合物 pH 值在约 1.5 至约 8.5 的范围内随着时间变化相对稳定。尤其是在较低 pH 值范围内,其中过氧化氢主要以未离解的形式存在,过氧化氢组合物被认为更加稳定。现有技术中过酸盐组合物或包含过氧化氢的组合物,在金属离子或其它用于过氧化氢分解的催化剂存在下,显然是不稳定的。本发明的过氧释放组合物或由本明的方法制造的过氧释放组合物,在金属离子存在下意想不到地表现出增强的稳定性。本发明的过氧释放组合物,认为金属失活机理的工作原理如下:重金属吸附在硫酸钙胶体上或者金属被封装到硫酸钙沉淀内。金属化合物因而不能与过氧化氢反应。本发明的硫酸钙成分的高表面积和表面特性,可有助于金属的吸附和进一步的失活。

[0057] 浓缩、增稠的过氧释放组合物分散体,例如黏度范围在 5,000 - 20,000cP,根据本发明能够用水稀释,例如稀释 1 到 10 倍,优选是 2 至 5 倍,得到稳定的黏度降低的分散体,例如黏度在 200cP - 1,000cP 的范围内。稀释后的分散体包含较少重量百分比的活性氧,然而依然具有充足的黏度附着在非水平的表面或者以稳定的泡沫形式保持小的气泡而不会容易破裂。这些特征可以使得产品在清洁或消毒的应用方面特别引人关注。

[0058] 在进一步的实施例中,为了拓宽组合物在消毒剂的使用范围或漂白作用,可以进一步把合适的添加剂加入到组合物中,优先选择的是乙酸或过乙酸、碘递体 (iodophores)、酶、表面活性剂、季铵盐、苯扎氯铵、过氧化苯甲酰、过硫酸盐、乙醇、以及它们的任意组合。

[0059] 根据一个进一步的实施例,根据本发明的过氧释放组合物进一步干燥得到粉末状、颗粒状或例如片状的任意体积形状的干燥组合物。在一个优选的实施例中,所述组合物以合适的干燥技术脱水成为组合物包括:

[0060] - 至少 50% 重量百分比的硫酸钙,

[0061] - 至少 5% 至 20% 重量百分比的活性氧,

[0062] - 至多 20% 重量百分比的水。

[0063] 根据上面的任一项实施例,所述组合物分散在水中后 30 秒内,在所述组合物内,过氧释放组合物可以释放至少 40% 至 80% 的活性氧,例如 50% 至 70% 的活性氧。过氧释放组合物可以部分或者完全溶解在水中。根据本发明,过氧释放组合物在水中溶解度为至少 2g/1 至大约 100g/1。所述组合物内硫酸钙成分在水中的溶解度是限制性因素,在 20°C 的纯净自来水中,溶解度在 2-2.5g/1 的范围内。当过氧释放组合物包含 2% 重量百分比的硫酸钙时,方能达到 100g/L 的最大水中溶解度。重要的是,硫酸钙在水中的溶解度随温度降低而增加,因而所述过氧释放组合物适合于在冷水中快速释放过氧化氢。

[0064] 根据第二个方面,本发明涉及制造过氧释放组合物方法,包括步骤:

[0065] (a) 在一个快速和剧烈混合的混合装置内,混合速度优选在 100rpm 至 1000rpm 之间,反应温度 5°C 至 80°C,使水溶性的含钙离子的盐与硫酸或其盐在过氧化氢水溶液中反应,形成硫酸钙晶体的白色分散体。

[0066] (b) 通过合适的浓缩技术使分散体增稠为湿润的、黏性的膏状组合物,直至得到稳定的、黏性的分散体或膏体,其中包含至少 2% 重量百分比的硫酸钙,优选是包含 10% 至 15% 重量百分比的硫酸钙。

[0067] 在这种方法的一个优选的实施例中,混合步骤持续进行,直到通过光学显微镜测

定的形成的硫酸钙粒子获得的合适尺寸在  $1\ \mu\text{m} - 300\ \mu\text{m}$  范围内,或者当通过激光衍射方法测定时在  $0.1\ \mu\text{m} - 300\ \mu\text{m}$  范围内。

[0068] 反应温度在  $15^\circ\text{C}$  至  $40^\circ\text{C}$  之间是有益的。

[0069] 在工业生产过程中,反应可以设计为一种批次化结晶过程,或者是一种连续性的结晶过程,或者是一种单程 (once-through) 流动系统,或者其它合适的过程设计。

[0070] 水溶性  $\text{Ca}^{2+}$  盐能够以固体、浓缩的水溶液或浓缩的过氧化氢水溶液加入到反应中。合适的钙盐例如是氯化钙或硝酸钙。 $\text{SO}_4^{2-}$  盐能够以固体或浓缩的过氧化氢水溶液加入到反应中,以期得到的最终溶液尽可能是浓缩的。适合的硫酸盐可以是例如硫酸钠、硫酸氢钠或硫酸钾。

[0071] 根据一个优选的实施例,晶体化过程控制剂在反应中可以加入到混合装置内,控制剂选自下列有机化合物:磷酸盐,例如 N,N,N',N'-乙二胺四(亚甲基膦酸),N,N,N',N'-三乙二胺四(亚甲基膦酸)(N,N,N',N'-triethylenediaminetetra(methylene phosphonic acid)),二乙三胺五(亚甲基膦酸),丙烯酸基聚合物(聚丙烯酸),乙醇,或它们的任意组合。

[0072] 在增稠步骤后,可以进一步地加入晶体化过程控制剂到黏性分散体或膏体中,控制剂选自下列有机化合物:膦酸酯,如 N,N,N',N'-乙二胺四(亚甲基膦酸),N,N,N',N'-三乙二胺四(亚甲基膦酸)(N,N,N',N'-triethylenediaminetetra(methylene phosphonic acid)),二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸),丙烯酸基聚合物(聚丙烯酸),乙醇,或它们的任意组合。

[0073] 在本方法的一个优选的实施例中,分散体的增稠通过碟式离心分离、倾析式离心机或过滤得到。

[0074] 根据一个进一步的实施例,所述过氧释放组合物干燥成为干的产品或粉末,通过向所述分散体使用一种适合的干燥技术,例如喷雾干燥、流化床干燥、蒸发、真空干燥、通过空气干燥、带式干燥、在旋转滚筒内干燥、或任何其它合适的除去水分的技术。

[0075] 根据另一个实施例,所述干燥的产品可以进一步处理,通过压实为壳体、碎片并且筛分这些壳体,这些破碎的、筛选的材料经过干法制粒得到一种颗粒,所述颗粒具有约 5% 至约 20% 重量百分比的活性氧含量。而在另一个实施例中,黏性组合物可以被干燥成为任何其它固体的体积或形状,如通过切割、破碎、压缩或在干燥前将黏性组合物塑性为所需的形状。

[0076] 根据另外一个优选实施例,合适的脱水或干燥技术在干燥过程中不会增加产品的温度超过  $60^\circ\text{C}$  至  $80^\circ\text{C}$  的范围。根据本方法的另一个实施例,为了限制在干燥过程过氧的损耗,合适的添加剂如膦酸酯可以在干燥前加入到该分散体内,举例来说,加入到通过分散体离心得到的浓缩的沉淀物中,膦酸酯为 1% 至 5% 重量百分比的浓度,优选为 1% 至 3% 重量百分比。

[0077] 本发明的过氧释放组合物可以以液体或固体的氧漂白剂应用在洗涤剂、衣物洗涤、造纸和纸浆领域。根据本发明的组合物还适合用于消毒剂、清洁剂、制药、纺织品和工业应用以及多种个人护理应用如使头发和牙齿变白。增稠的分散体的黏度和亮白色,使这种组合物与市售液体漂白制剂和洗涤液或消毒制剂非常兼容,适宜用作泡沫喷洒或者其它在非水平表面上的应用。该组合物还可以适用于伤口护理或伤口敷料绷带。

[0078] 本发明并不限于所示例的实施例,并且保护范围延伸至落入权利要求范围内的变化和修改。

[0079] 实施例 1

[0080] 通过磁力搅拌并轻微加热至 30°C, 200g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶解在 500ml 27.5% 的过氧化氢 (工业级, pH = 2.5) 中。同时, 200g 二水氯化钙 (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) 溶解在另一个体积 500ml 27.5% 的过氧化氢中。当两种盐完全溶解后, 将两种清澈的溶液倾倒在一起, 白色沉淀物立即开始形成, 表明硫酸钙的结晶化。该分散体在室温下搅拌 3 小时。然后将分散体分成两部分, 每个 500 毫升。为除去过量的液体, 分散体的一部分被放置在最大孔尺寸 5 μm 的滤纸上, 并使其浓缩过夜。该分散体的第二部分在 2500xg 下离心十分钟。两种浓缩的方法都产生了增稠的膏体状的分散体。共获得 650 克 pH 值为 2 的增稠的分散体。活性氧在增稠分散体中的浓度可通过从由 Schumb 等人 (1955) 记载的方法经过修改后测定, 这是一种基于滴定测量的方法, 这种滴定测量是基于在酸性环境中高锰酸盐滴定的, 或者通过在水中稀释进而以过氧化比色试纸试剂条 (默克公司, Merck) 测量。该分散体中含有 25% 重量百分比至 30% 重量百分比的活性氧。

[0081] 表 1: 组合物的主要特性总结

[0082]

总混合体积	得到的增稠的分散体	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 容量	pH 值
1L	650g	25-30% 重量百分比	2

[0083] 白色组合物的干重是通过在烤炉内的干燥过程中在 24 小时内 40°C 下测定的。DM (干物质, Dry Matter) 的百分比测定结果大约是 20-22%。干重的大部分属于硫酸钙。

[0084] 随着时间变化, 发现该组合物是稳定的。室温下存储两个月后, 发现活性氧含量在 22% - 25% 重量百分比。该组合物的黏度在 10000cP 范围内。

[0085] 该组合物的一个 50g 的等份进一步用自来水稀释 5 倍, 并得到稳定的约 5% 重量百分比的活性氧分散体。1 个月后, 样品仍含有大约相同浓度的活性氧。黏度约为 500cP。

[0086] 实施例 2

[0087] 从实施例 1 获得的组合物被分成 50g 的多个等份。对每一等份, 通过加入 HCl 和 NaOH 来改变 pH 值, 并且在很宽的 pH 值范围内对组合物的稳定性进行了研究。

[0088] 表 2: 组合物在不同 pH 值下的稳定性

[0089]

pH 值	0.5	2	4	6	8	10
是 / 否稳定	否	是	是	是	是	否

[0090] 在 pH 值 0.5 和 pH 值 10 时, 气泡开始从出分散体中逸出, 这就表明了活性氧的分解。发现该组合物至少在 pH 值 2 - 8 的范围内是稳定的。

[0091] 实施例 3

[0092] 通过磁力搅拌和轻微加热至 30°C, 100g 硫酸钠溶解于 500 毫升 7% 的过氧化氢 (pH = 3)。同时, 100 克二水氯化钙 (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) 溶解在另一个 500 毫升体积 7% 的过氧化氢中。当两种盐完全溶解后, 将两种清澈的溶液倾倒在一起, 有白色沉淀立即开始形成, 表

明了硫酸钙的结晶化。将白色分散体在环境温度中搅拌 2 小时。以固定的时间间隔取样并且用显微镜研究晶体尺寸。在第一分钟内,晶体在 10 微米的范围内。与有刻度的刻度标记作对比,用显微镜估算,2 小时后,晶体的平均长度已经达到约 150 微米。在这个阶段可能已经出现聚集。晶体是针状,并且观察到一些片状结构。为除去过量的液体,将分散体放置在最大孔尺寸 5 微米的滤纸上,并使其浓缩过夜。共获得 350g 的 pH 值为 3 的增稠分散体。样品中活性氧的浓度在 5% -7% 的范围内。组合物的黏度在 5000cP 的范围以内。随着时间变化,该组合物是稳定的。

#### [0093] 实施例 4

[0094] 大约 250  $\mu$ L 的 3% 的 EDTA (乙二胺四乙酸) 铁溶液, pH 值为 7, 加入到 3.5 克从实施例 1 得到的组合物中。

[0095] 同等剂量的 EDTA 铁加入到 3.5 克 27.5% 重量百分比的  $H_2O_2$  溶液中。

[0096] 3.5 克的根据实施例 1 的组合物与 3.5g 的  $H_2O_2$  溶液都包含 EDTA 铁, 用一定量的自来水稀释直到水中包含 50ppm 的  $H_2O_2$ , 用比色试剂条 (默克, Merck) 测定。在稀释的  $H_2O_2$  溶液中, 气泡表明铁 - 催化的过氧化氢分解几乎是立即出现, 然而在稀释的根据实施例 1 的组合物中, 没有能在实验过程中观察到气泡。

[0097] 下面的表格表明了两个样品中过氧化氢浓度 (ppm) 的变化。

[0098] 表 3: 在稀释的  $H_2O_2$  (对照) 和根据本发明的组合物中过氧化氢浓度 (ppm) 的变化

[0099]

时间 (小时)	0 小时	4 小时	18 小时
稀释的 $H_2O_2$	50ppm	20ppm	15ppm
根据实施例 1 的组合物	50ppm	50ppm	45ppm

[0100] 在这个实施例中, 根据实施例 1 得到的组合物在铁 - 催化剂存在下的稳定性作用, 与普通的过氧化氢溶液作了对比。

#### [0101] 实施例 5

[0102] 从实施例 1 获得的组合物在离心分离后与 3% 重量百分比的二亚乙基三胺五 (亚甲基膦酸) 混合, 并且在约 25°C 的流动空气中干燥。所得的干燥产物可以被研磨成细粉末, 并且发现大约由 15% 至 20% 重量百分比的过氧化氢组成。当 1 克粉末溶解于 500 毫升的冷自来水时, 在 30 秒内, 所含有的过氧化氢的至少 80% 被释放出来。

#### [0103] 实施例 6

[0104] 82g 的  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  溶解在 0.5L 的  $H_2O_2$  (27%) 后加入到溶解有 85g 的  $Na_2SO_4$  的 0.5L  $H_2O_2$  (27%) 中。将所得混合物搅拌, 随后二乙烯三胺五 (亚甲基膦酸) 被加入。该液体进行过滤并得到 400 克含有约 19% 过氧化氢的稠的白色膏体。该产品的 pH 值为 2.5。

[0105] 膏体被加热至 80°C 后持续 16 小时, 发现产物是热稳定的, 因为过氧化氢的含量保持恒定。过滤后的干重测定为 29.6%。此干重百分比是通过将样品放置在 105°C 下持续 24 小时并测量重量差来确定的。

[0106] 当所获得的膏状物或凝胶的 pH 值通过加入硫酸或氢氧化钠改变时, 在该产品中的过氧化氢含量在 pH 值 2 - 6 的范围内被证实是稳定的。

[0107] 实施例 7:保质期稳定性测试

[0108] 在 20°C 的黑暗环境中历时 50 天对实施例 6 中获得的产品的稳定性进行了研究。该结果示于表 4。

[0109] 表 4:保质期稳定性测试

[0110]

时间	% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1 天	18.9
2 天	17.9
3 天	18.0
8 天	17.3
30 天	18.8
40 天	17.6
50 天	18.2
平均	18.1

[0111] 虽然注意到初始阶段过氧化氢会降低,但是后来发现浓度稳定在 18.1% 附近(重量/重量),只出现微小波动(±0.8%),这可能是由于分析方法的变化(如实施例 1 中描述的以高锰酸盐滴定)。

[0112] 实施例 8:黏度数据

[0113] 从实施例 6 得到的产物的动态黏度用博勒飞 (Brookfield) DVII+Pro 黏度计以不同的主轴旋转速度进行测定。在动态黏度测量中,每分钟转速 (rpm) 逐渐增加,开始是 10rpm 增加至 50rpm 直至最后的主轴速度是 100rpm。RV7 主轴被用于这些测量。测量在 20°C 进行。这些数据汇总于表 5。

[0114] 表 5:动态黏度测量

[0115]

主轴转速 (rpm)	黏度 (厘泊)
10	61000
50	22000
100	9800

[0116] 实施例 9:粒子尺寸分布

[0117] 通过激光衍射(装置型号 Malvern Mastersizer 2000),从实施例 6 制得的产物的单个颗粒尺寸测定结果在 1-10 微米的范围内。当样品经搅拌或超声处理后,粒子尺寸减小

并且出现了具有亚微米尺寸（在 100nm-1000nm 范围内）粒子的亚群，这可能是由于摩擦效应导致的粒子分离或偏析。

[0118] 当对市售的达到实验室质量的水合硫酸钙的样品进行研究后，观察到颗粒尺寸在 50-100  $\mu\text{m}$  或更高的范围内。例如在实施例 6-9 描述的粉末，这样的粉末不能与过氧化氢的溶液结合而形成稳定、黏性的膏体或凝胶。我们因而要求本发明从一开始在含有过氧化氢的溶液中制造硫酸钙颗粒，以期获得在很宽的 pH 值范围（1-8）内具有增加黏度的（加热）稳定的凝胶。

[0119] 实施例 10：粒子尺寸的测定

[0120] 从上述实施例中得到的样品，通过型号 Malvern Mastersizer 2000 的激光粒度仪，在潮湿的相下进行分析。在磁力搅拌下，3 克样品加入到 50 毫升的水中。搅拌 10 分钟后，取出一小部分的样品并加入到该装置的测量元件中，以期获得 10% 的遮挡百分比（obscuration percentage）。之后，在测量元件内样品搅拌（2800rpm）5 分钟后测量并重复进行。5 分钟的时间延迟能够观察到搅拌时间对粒子尺寸的影响。

[0121] 为了研究超声处理对悬浮的粒子尺寸的影响，该分析被重复进行，而该悬浮液首先进行超声处理。

[0122] 所有的粒子尺寸测量重复 3 次。结果记录在表 6 中，平均粒子尺寸（微米）与标准差由 3 个重复的样本计算。

[0123] 表 6：粒子尺寸的测定

[0124]

		D(0.1)	D(0.5)	D(0.9)	跨度	众数
直接测定	平均值	0.76	2.14	4.54	1.77	2.54
	标准差	0.00	0.04	0.09	0.01	0.05
5 分钟	平均值	0.22	1.48	4.50	2.89	2.12
	标准差	0.00	0.02	0.05	0.02	0.02
超声	平均值	0.18	0.98	3.34	3.24	1.51
	标准差	0.00	0.03	0.07	0.03	0.02

[0125] 百分位数 D(0.1)、D(0.5) 和 D(0.9) 的数值经观察发现分别低于 10%，50% 和 90%。跨度 (SPAN) 为分布宽度参数，并且通过使用下式计算： $[d(0.9) - d(0.1)]/d(0.5)$ 。众数 (MODE) 是频率分布的峰值。