



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103037963 A

(43) 申请公布日 2013.04.10

(21) 申请号 201180038478.8 *B01J 20/00* (2006.01)

(22) 申请日 2011.06.10 *B01J 20/30* (2006.01)

(30) 优先权数据 *B65D 81/24* (2006.01)

12/813,433 2010.06.10 US *A61J 1/14* (2006.01)

61/415,169 2010.11.18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.02.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/039967 2011.06.10

(87) PCT申请的公布数据

W02011/156704 EN 2011.12.15

(71) 申请人 多种吸附技术公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 T.H. 鲍威尔斯 D.S. 佩恩

J.W. 克伦普 G.E. 麦克迪

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐晶 杨思捷

(51) Int. Cl.

*B01J 20/18* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

氧吸收剂中的菱沸石和斜发沸石

(57) 摘要

概括地讲,本发明涉及氧吸收剂,且更具体地讲,涉及包含铁和一种或多种吸收氧和水的长石例如菱沸石和斜发沸石的氧吸收剂。

1. 氧吸收剂,包含:
  - (a) 铁 ;和
  - (b) 高氯化物沸石。
2. 权利要求 1 的氧吸收剂,其中所述沸石选自斜发沸石和菱沸石。
3. 权利要求 1 的氧吸收剂,其中所述沸石为两种或更多种沸石的混合物。
4. 权利要求 1 的氧吸收剂,进一步包含甘油。
5. 权利要求 4 的氧吸收剂,进一步包含活性炭。
6. 权利要求 2 的氧吸收剂,进一步包含水。
7. 权利要求 6 的氧吸收剂,其中所述铁选自海绵铁、电解还原铁和退火铁。
8. 权利要求 1 的氧吸收剂,进一步包含碳。
9. 权利要求 7 的氧吸收剂,其中所述碳包括衍生自椰子的碳。
10. 吸收氧的方法,所述方法包括将材料放入容器中与氧吸收剂气态接触,所述氧吸收剂包含:
  - (a) 铁 ;和
  - (b) 高氯化物沸石。
11. 权利要求 10 的方法,其中所述沸石选自斜发沸石和菱沸石。
12. 权利要求 10 的方法,其中所述沸石为两种或更多种沸石的混合物。
13. 权利要求 10 的方法,进一步包含甘油。
14. 权利要求 13 的方法,进一步包含活性炭。
15. 权利要求 11 的方法,进一步包含水。
16. 权利要求 15 的方法,其中所述铁选自海绵铁、电解还原铁和退火铁。
17. 权利要求 10 的方法,进一步包括碳。
18. 权利要求 17 的方法,其中所述材料为食品且所述容器为食品包装。
19. 权利要求 17 的方法,其中所述容器为管且所述材料为人类血液。
20. 权利要求 17 的方法,其中所述材料为药品且所述容器为药品包装。

## 氧吸收剂中的菱沸石和斜发沸石

### [0001] 相关申请的交叉引用

本申请为 2010 年 6 月 10 日提交的美国非临时专利申请 12/813,433 和 2010 年 11 月 18 日提交的美国临时专利申请 No. 61/415,169 的部分继续申请,其全部公开通过引用清楚地结合到本文中。

### 发明领域

[0002] 概括地讲,本发明涉及氧吸收剂,且更具体地讲,涉及包含铁和一种或多种吸收氧和水的长石(例如菱沸石和斜发沸石)的氧吸收剂。

### [0003] 发明背景

氧吸收剂在包装的食品以及非处方药和药用药物(pharmaceutical medicines)领域中已有广泛的应用。氧吸收剂的使用导致食品和医药产品具有更长的贮存期。这些产品具有变质或化学反应的倾向。这些化学反应可能降低药品的功效。食品产品的氧化导致其丧失风味且在有些情况下变得不可食用。

[0004] 已知的市售的氧吸收剂通常包含铁、盐和一些用以活化铁的水。也可使用其它成分,所述成分已知用于氧吸收,例如活性炭和通过紫外辐射活化的特定聚合物。

[0005] 多种现有的现有氧吸收剂或清除剂,特别是用于食品产品(例如肉类和快餐)中的铁基吸收剂具有产生作为氧吸收的副产物的氢的不期望的效果。虽然这通常并非火灾或健康危害,但也是不期望的,因为包装将会膨胀,从而消费者会认为食品已开始腐坏。

[0006] 进一步地,所述包含活性铁或可通过紫外辐射活化的聚合物材料的氧吸收剂较为昂贵,需要低成本的氧吸收剂。低成本的氧吸收剂可让更多材料在氧清除剂的保护下被经济地包装而降低食品总体成本。因此,需要低成本且食品安全的氧吸收剂。

### [0007] 发明简述

本发明总体上涉及包含铁和高氯化物沸石的氧吸收剂。

### [0008] 发明详述

本发明相较于现有产品具有多种优点。本发明提供低成本的氧吸收剂。本发明的理想之处在于其在氧吸收期间不产生显著的氢。进一步地,在氧吸收期间不产生显著的热。本发明的氧吸收剂成本低且安全用于食品和药物产品。本发明的材料进一步吸收水,且若需要则在活化铁的同时提供一定的产品干燥作用。这些和其它优点从以下描述中显而易见。

[0009] 在氧吸收组合物中本发明的沸石和铁的组合出乎意料地导致非常有效的氧吸收而不产生显著的氢气。所述沸石和活性铁颗粒通常与活性炭组合,所述活性炭显而易见地充当催化剂以帮助利用沸石产生电解质材料同时增加组合物的氧吸收剂容量。所述组合物通常包含润滑剂和混合助剂(例如甘油)以帮助混合铁颗粒、沸石和碳。已发现吸收氧的反应在没有碳的存在时进行较慢。优选椰子壳活性炭,原因是其催化氧吸收的活性。所述活性炭也能吸收一些氧。

[0010] 提供需要的氧吸收的任何天然的或人造的沸石或沸石的混合物均适合本发明。优选具有吸收多于其重量的 50% 水量的能力的沸石。进一步优选具有钠和 / 或钾的显著卤素

含量(significant halogen content of sodium and/or potassium)的沸石。合适的沸石通常为毛沸石、丝光沸石和钙十字沸石。优选用于本发明的为菱沸石和斜发沸石或这些材料的混合物,原因是这些材料吸收多于 50% 重量的水且包含可溶卤素,特别是氯化物。理论上认为使用本发明的组合物不产生氢气的原因是沸石中的材料例如钠、钾与二氧化硅反应产生氢氧化物而不是释放氢。还发现两种或更多种沸石的混合物将仍产生需要的结果。

[0011] 主要的氧清除剂可为通过水活化的任何合适的金属材料。通常所述氧清除剂可为过渡金属粉末,所述过渡金属例如铁、锌、锰、铜和现有技术中已知的其它过渡金属。优选的氧清除剂为还原铁粉。所述铁基氧清除材料可为在现有技术中使用的任何种类,包括见述于美国专利第 6,899,822 号、美国专利申请第 2005/0205841 和 2007/020456 号的那些,均属于 Multisorb Technologies 公司,其通过全文引用结合。本发明特别关注具有 1-100  $\mu\text{m}$  平均粒度的优选的铁基粉末。在一个实施方案中,所述铁颗粒与活化和氧化反应促进剂颗粒混合和 / 或用活化和氧化反应促进剂颗粒预涂布以形成由非均质颗粒组成的均质粉末。采用这种方法,各颗粒包含除水、碳和沸石外的所有用于高效氧清除的必需组分。

[0012] 可使用的铁的种类为氢还原铁,特别是海绵级(sponge grade)氢还原铁、退火电解还原铁和羰基铁。优选氢还原海绵级铁,原因是发现其相较于其它铁显著更好地起作用。认为这种更好的作用是因为海绵级氢还原铁每单位重量具有大得多的表面积,原因是其表面大于球形的退火电解还原铁的表面。然而,除以上指出的多种铁之外,也可使用包括但不限于非退火电解还原铁的其它类型的铁。

[0013] 大多数所述铁具有介于约 150 微米和 1 微米的尺寸,且更优选介于约 100 微米和 5 微米,且最优选介于约 50 微米和 5 微米。

[0014] 硫酸氢钠可以介于铁的重量的 1% 至 30%,更优选介于 4% 和 20%,最优选介于 5% 和 18% 的重量的量存在。

[0015] 大多数所述硫酸氢钠可具有介于约 150 微米和 1 微米的尺寸,且更优选介于约 100 微米和 5 微米,且最优选介于约 50 微米和 5 微米。然而,若需要,所述硫酸氢钠或任何其它酸化剂可作为溶液施用至铁且可随后除去溶剂,在铁上留下酸化剂沉积物。

[0016] 如果使用硫酸氢钠,则发现组合物中的优选的酸化剂硫酸氢钾令人满意地起作用。并且,其它酸和酸盐将作为酸化剂令人满意地起作用。这些酸和酸盐包括但不限于富马酸、双醋酸钠、柠檬酸和乙酸的钠盐。这些其它的酸化剂可具有相同的尺寸范围且以相对于硫酸氢钠的相关比例使用,所述比例取决于所述酸化剂的相对分子量和酸性。

[0017] 可在本发明中使用任何合适的活性炭。通常,所述活性炭具有介于 0.15mm 和 1.0mm 的平均粒度。优选的尺寸介于 0.15mm 和 0.5mm。为了良好地吸收水和气体,更优选的尺寸介于 0.15mm 和 0.25mm。活性炭是非常多孔的,因此具有非常大的表面积。活性炭在发明中既适合保水又适合从已包装的食品产品中吸收气味。

[0018] 在一个形成本发明的氧吸收剂的优选的方法中,所述材料在两个单独的批料中形成并随后组合。这些材料在一个可被称为固体混合物的批料中混合且在可被称为液体混合物的另一个批料中混合。使用进一步混合使这两种混合物组合以产生本发明的氧吸收剂。

[0019] 所述固体混合物通常包含介于 5 和 50% 重量的碳,介于 10 和 75% 重量的铁和介于 5 至 60% 重量的沸石。通常所述固体混合物还可包含少量润滑剂或混合助剂,例如介于 3 和 15% 重量的量的甘油。这些材料的优选量为介于 10 和 30% 的碳、介于 45 和 55% 的铁和介于

20 和 30% 的沸石以提供足够的铁用于氧吸收、足够的沸石用于吸收湿气并反应以形成氢氧化物、和足够的碳用于催化反应并且同时吸收水。

[0020] 在形成优选的液体混合物时,氯化钠以介于 10 和 20% 的量使用以形成足够的电解质,任选地使用介于 1 和 4% 的量的碳酸钾、0.5% 至 2% 的量的硫代硫酸钠或硫代硫酸钾。由水形成液体混合物的剩余部分。认为硫代硫酸盐提供一定的酸性并增加氧吸收的速度。

[0021] 将固体混合物和液体混合物以约 80% 重量的固体混合物和约 20% 重量的液体混合物组合。

[0022] 本发明的氧吸收组合物可以多种方式使用。通常,制得具有液体和固体组分的混合物,随后干燥材料以形成颗粒。可将这些颗粒置于可透过水蒸气和氧的小袋或容器中。使氧吸收颗粒与包装中的氧气态接触。随后将所述小袋或容器放入食品或药品的包装中。本发明的氧吸收组合物可进一步在血液处理中使用以除去氧和延长贮存时间。血液可通过可透氧的管,所述管具有邻近该管的吸收材料。特定的本发明的氧清除剂(氧吸收剂)还可与聚合物组合并流延为薄片以用作氧吸收剂,或可置于标签中以固定于用于氧吸收的包装。这类标签的使用见述于美国专利第 6,139,935 号(Cullen)和美国专利第 5,641,425 号(McKedy)。如果使氧吸收剂形成薄片,其可用于形成用于食品或药品的袋子或包装材料。所述薄片可进一步切割为块并置于包装、瓶、泡罩型包装中或可作为标签胶合至包装内表面上。

#### [0023] 实施例 1

根据本发明,使用以下成分:

- a) 电解铁:250 磅 100 目;
- b) 菱沸石:267 磅 50 目;
- c) 椰子壳活性炭:133.6 磅 50 x 200 目;以及
- d) 甘油:30 磅。

[0024] 所述成分如下组合:

a) 在混合器中组合铁、菱沸石、甘油和碳,所述混合器可为例如 Forberg 18 cubic foot (立方英尺)(具有整体式切碎机的 1,080 磅混合器);将甘油溶液加至液体进料槽并在加入液体的同时搅拌八分钟。

[0025] b) 随后混合和切碎两分钟。

[0026] 将所得混合物卸料至四个具有双衬里的桶中。用扭结丝紧固衬里,关上桶,制成产品。

#### [0027] 实施例 2

根据本发明的另一个实施例,如下所述组合以下成分:

- a) Sorbox 101 248.4 磅还原铁 100 目;
- b) Sorbox 103 248.4 磅还原活性铁 100 目;
- c) 菱沸石 248.4 磅 50 目;以及
- d) 椰子壳活性炭 248 磅 50 目;以及
- e) 将 Klucel EF12 羟丙基纤维素(hydroxypropylcellulose)混合物 84.6 磅与 160 磅水、32 磅 NaCl、2 磅 KCO<sub>3</sub> 以及 2 磅硫酸氢钠混合。

[0028] 该工艺如下进行:

a) 将铁、菱沸石和碳加入 Forberg 混合器混合两分钟。

[0029] b) 将该 Klucel EF12 电解质溶液加入混合器液体进料槽并同时混合和加入该液体十二分钟。

[0030] c) 随后向下刮混合器的侧面并同时混合和切碎两分钟。完成的混合物应卸料至四个具有双衬里的桶中。用扭结丝紧固衬里, 关上桶并对桶作标记。

[0031] 让已混合的产品静置 24 小时后使用。

[0032] 实施例 3

根据本发明的另一个实施例, 如下所述组合以下成分:

a) Sorbox 101 248.4 磅还原铁 100 目;

b) Sorbox 103 248.4 磅还原活性铁 100 目;

c) 菱沸石 124.2 磅 50 目;

d) 斜发沸石 124.2 磅 50 目; 以及

e) 椰子壳活性炭 248 磅 50 目; 以及

f) 将 Klucel EF12 羟丙基纤维素 (hydroxypropylcellulose) 混合物 84.6 磅与 160 磅水、32 磅 NaCl、2 磅  $KCO_3$  以及 2 磅硫酸氢钠混合。

[0033] 该工艺如下进行:

a) 将铁、菱沸石、斜发沸石以及碳加入 Forberg 混合器混合两分钟。

[0034] b) 将该 Klucel EF12 电解质溶液加入混合器液体进料槽并同时混合和加入该液体十二分钟。

[0035] c) 随后向下刮混合器的侧面并同时混合和切碎两分钟。完成的混合物应卸料至四个具有双衬里的桶中。用扭结丝紧固衬里, 关上桶并对桶作标记。

[0036] 让已混合的产品静置 24 小时后使用。

[0037] 实施例 4

使用如实施例 1 所述的相同方法制备氧吸收剂, 不同之处在于使用的配方如下:

a) 564 磅活性铁 100 目;

b) 11.6 磅电解铁 100 目;

c) 247.2 磅斜发沸石 50 目;

d) 247.2 磅椰子壳活性炭 50 目; 以及

e) 108 磅甘油。

[0038] 所述斜发沸石由新墨西哥州温斯顿 (87943) 的 St. Cloud Mining Co. 获得。

[0039] 从两次斜发沸石试验中取出十二个代表性小袋用于测试。这些小袋中的六个使用来自 St. Cloud 的 St. Cloud 矿的斜发沸石, 六个使用来自 St. Cloud 的 Ash Meadows 矿的斜发沸石。将每个小袋称重, 并连同有 4g 湿气的吸墨纸一起放入具有高氧阻挡性质的 10000cc 聚合物袋。随后将每个袋充入含有 1% 氧的气体混合物。在初始时测试每个袋以测定初始氧水平并随后在介于 0-6 摄氏度温度下冷冻。使用具有探测器的标准氧分析仪进行氧水平测试, 所述测试在插入小袋的 6 小时、12 小时以及 24 小时后完成。测试结果在下示出。这些测试显示斜发沸石的氧吸收能力。

样品 #	重量/克	斜发沸石类型	初始 %O <sub>2</sub> 水平	6 小时 %O <sub>2</sub> 水平	12 小时 %O <sub>2</sub> 水平	24 小时 %O <sub>2</sub> 水平	容器体积 /CC	6 小时吸收的氧气 /CC	12 小时吸收的氧气 /CC	24 小时吸收的氧气 /CC
1A	22.03	Ash Meadows	1.11	0.0116	0	0	10000	109.840	111.000	111.000
2A	21.91	Ash Meadows	0.963	0.0056	0	0	10000	95.940	96.500	96.500
3A	22.25	Ash Meadows	0.979	0.0094	0	0	10000	96.960	97.900	97.900
4A	21.29	Ash Meadows	1.02	0.0363	0.0093	0	10000	98.370	101.070	102.000
5A	21.42	Ash Meadows	1.12	0.0117	0	0	10000	110.830	112.000	112.000
6A	22.15	Ash Meadows	1.15	0.0078	0	0	10000	114.220	115.000	115.000
1B	21.85	St. Cloud	1.09	0.0345	0.0078	0	10000	105.550	108.220	109.000
2B	22.26	St. Cloud	1.05	0.06	0.0088	0	10000	99.000	104.120	105.000
3B	21.45	St. Cloud	1.12	0.0669	0.0086	0	10000	105.310	111.140	112.000
4B	21.85	St. Cloud	1.06	0.0369	0.0105	0	10000	102.310	104.950	106.000
5B	21.85	St. Cloud	1.12	0.0521	0.0087	0	10000	106.790	111.130	112.000
6B	21.93	St. Cloud	1.09	0.103	0.0129	0	10000	98.700	107.710	109.000

[0040] 根据本发明的另一个方面,所述氧吸收剂提供在可透过蒸气不可透过水的纺粘聚丙烯小袋中。所述小袋通常如下制备:制备干燥混合物,混合水和电解质,并将所述干燥的氧吸收剂混合物和水/电解质混合物分装入小袋并密封小袋。所述小袋优选在使用前放入不可透过氧的容器中贮存。

[0041] 申请人比较了菱沸石基清除剂与基于基本等量的氯化物的盐的清除剂,而菱沸石样品明显表现更好。申请人认为菱沸石充当了铁还原反应的催化剂。斜发沸石也起类似的作用。

[0042] 碳的催化效果取决于活性炭的结构以及表面积。一克活性炭具有约 1200 平方米每帧(square meters per frame)的内部表面积。内部表面积越大,催化效果越强烈。具有高内部表面积的活性炭提供较多的表面催化反应位点。认为孔表面的官能团在表面催化反应中起重要作用。

[0043] 申请人认为铁与斜发沸石或菱沸石的组合,或与活性炭和沸石的组合提供增强的结果,原因可能是菱沸石或斜发沸石以及碳的电导率高于其它的水载体。菱沸石和斜发沸石含有许多氧化物例如钾、钠、钙和铁,认为所述氧化物在菱沸石中产生许多自由离子,所述离子释放入溶液中并产生高电导率。下表比较了菱沸石与多种其它材料的电导率。

	电导率 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	pH
菱沸石	1491.	9.231
蒸馏水	6.98	6.677
4A 分子筛	125.7	8.882
二氧化硅凝胶 类型 B	72.6	7.44
粘土, Oklahoma wet	19.2	7.984
活性炭		
02-00503AH07 Calgon	1235.	10.217
02-02749AH01 Jacobi	1546.	10.037

[0044] 申请人发现根据本发明制备的氧吸收剂具有以下好处:

- 与更少水分结合,降低预活化机会,以及产品总体较低的水活性;
- 引入菱沸石或斜发沸石,理论上认为天然沸石在氯离子以浓度为 2(at a

concentration of 2) 存在时充当氧吸收反应的催化剂；

c) 任选加入的多元醇对混合条件有帮助并促进电解反应；以及

d) 所述多元醇还提供低温下的功能性—充当防冻剂、减少产品开始吸收时的热量产生。

[0045] 根据本发明制备的氧吸收剂提供对于多种食品应用的增加的吸收速率，以及吸收开始前较短的滞后时间(lifetimes)。已知的氧吸收剂的缺点是其高成本和因为无氧吸收导致的产氢增加，以及在放热的氧形成反应期间的高 pH。

[0046] 申请人相信本发明为改进的氧吸收提供增强的电解质反应和吸收开始前较短的滞后时间。当暴露在氧中持续一段时间，本发明的氧吸收剂不会变得像先前已知的吸收剂一样热。

[0047] 本发明已特定参考目前优选的实施方案加以详细描述，但应理解在本发明的精神和范围内可进行变化和改变。目前公开的实施方案在所有方面都是说明性的而非限制性的。本发明的范围通过随附的权利要求指明，且意欲包括所有落入与其等价的意义和范围的改变。