

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97122534.6

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1090984C

[22] 申请日 1997. 11. 12

[21] 申请号 97122534.6

[30] 优先权

[32] 1996. 11. 13 [33] US [31] 748362

[73] 专利权人 苏德 - 化学公司

地址 美国肯塔基州

[72] 发明人 R · M · 谢利 M · L · 里克斯

[56] 参考文献

US486516 1989. 5. 2 B01D53/26

US486516 1989. 5. 2 B01D53/26

US486516 1989. 5. 2 B01D53/26

审查员 李小南

[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

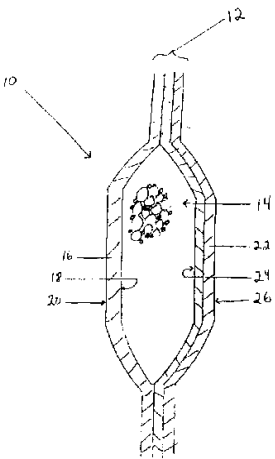
代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 干燥剂组合物

[57] 摘要

公开了一种含有氯化钙和淀粉的新型干燥剂组合物。优选的是,淀粉为一种改性淀粉、优选一种改性的玉米淀粉。组合物含有约 5 至约 95% 氯化钙和约 5 至约 95% 淀粉。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种含有氯化钙和淀粉的干燥剂组合物，其中氯化钙占组合物的至少 5 至 95%（重量），而淀粉占组合物的 5 至 95%（重量）。
2. 根据权利要求 1 的干燥剂组合物，其中氯化钙占组合物的 20 至 95%（重量），而淀粉占组合物的 5 至 80%（重量）。
3. 根据权利要求 1 的干燥剂组合物，其中氯化钙占组合物的 50 至 80%（重量），而淀粉占组合物的 20 至 50%（重量）。
4. 根据权利要求 1 的干燥剂组合物，其中淀粉是一种改性淀粉。
5. 根据权利要求 1 的干燥剂组合物，其中淀粉是一种改性的玉米淀粉。
6. 根据权利要求 1 的干燥剂组合物，其中淀粉的 Brookfield 粘度为至少 1 厘泊。
7. 一种干燥剂组合物固定在水蒸汽可渗透膜产品内的干燥剂包装物，其中干燥剂组合物含有氯化钙和淀粉，其中氯化钙占组合物的至少 5 至 95%（重量），而淀粉占组合物的 5 至 95%（重量）。
8. 根据权利要求 7 的干燥剂包装物，其中氯化钙占组合物的 20 至 95%（重量），而淀粉占组合物的 5 至 80%（重量）。
9. 根据权利要求 7 的干燥剂包装物，其中氯化钙占组合物的 50 至 80%（重量），而淀粉占组合物的 20 至 50%（重量）。
10. 根据权利要求 7 的干燥剂包装物，其中淀粉为一种改性淀粉。
11. 根据权利要求 7 的干燥剂包装物，其中淀粉为一种改性的玉米淀粉。
12. 根据权利要求 7 的干燥剂包装物，其中淀粉的 Brookfield 粘度为至少约 1 厘泊。
13. 一种制备干燥剂包装物的方法，该方法包括：（a）制备水蒸汽可渗透膜产品；（b）制备干燥剂组合物，其中干燥剂组合物含有氯化钙和淀粉，其中氯化钙占组合物的至少 5 至 95%（重量），而淀粉占组合物的 5 至 95%（重量）；（c）将干燥剂组合物放在水蒸汽可

渗透膜产物的层之间；以及(d)围绕干燥剂组合物封接水蒸汽可渗透膜产物的边缘，制成干燥剂包装物。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中氯化钙占组合物的 20 至 95% (重量)，而淀粉占组合物的 5 至 80% (重量)。

15. 根据权利要求 13 的方法，其中氯化钙占组合物的 50 至 80% (重量)，而淀粉占组合物的 20 至 50% (重量)。

16. 根据权利要求 13 的方法，其中淀粉为一种改性的淀粉。

17. 根据权利要求 13 的方法，其中淀粉为一种改性的玉米淀粉。

18. 根据权利要求 13 的方法，其中淀粉的 Brookfield 粘度为至少 1 厘泊。

说 明 书

干燥剂组合物

本发明是 1996 年 9 月 19 日提交的美国专利申请 No. 08/715067 的部分接续申请。

本发明涉及干燥剂包装物。更具体地说,本发明涉及一种用于装有氯化钙和淀粉组合物的干燥剂包装物的材料组合物。

吸附水蒸汽、水、液体等的干燥剂包装物在本专业中是大家熟悉的。通常,这些包装物由在包装材料边缘可靠地密封在一起的纤维产品或膜产品制成的水或水蒸汽可渗透的包装材料组成。包装材料将干燥剂材料如硅胶包封起来。被干燥剂包装物吸附的水或水蒸汽的数量通常由装在包装物内的干燥剂材料的吸附容量决定。

一类干燥剂包装物通过使水蒸汽和液体水渗过包装材料而被干燥剂材料吸附的方法来吸附水蒸汽和液体水。在某些情况下,这类产品的包装材料溶解,使装在干燥剂包装物内的干燥剂材料直接与液体接触。

另一类干燥剂包装物吸附水蒸汽,而不吸附液体水。这类干燥剂包装物的包装材料用来防止水吸附在干燥剂包装物内,因为水蒸汽以液体水的形式从干燥剂包装物中释放出来。

有许多用作干燥剂的常用产品。其中最常用的包括硅胶、硫酸钙、氯化钙、活性炭、分子筛、氯化锂、氯化钙及其他产品。这些干燥剂的一览表例如列入 Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 7, Pages 378 - 398。用于常规干燥剂包装物的常用干燥剂也在 US5114003 中公开,它公开了蒙脱土白土、硅胶、分子筛、氧化钙、硫酸钙和氯化钙的应用。在 US4464261 中公开了硅胶、硅酸铝、氧化铝、活性炭和分子筛作为干燥剂的应用。

商品级氯化钙由于其价格低和吸湿度高被广泛用作干燥剂。压制成颗粒或小球的氯化钙例如在 US3923944 中被用作干燥剂。

其他材料的混合物与氯化钙结合制成干燥剂。例如,在

US3779936 中,聚乙二醇与氯化钙混合制成干燥剂产品。此外,US3334468 公开了氯化钠或碳酸钠与氯化钙一起应用。另外,例如在 US3885926 中公开了氯化钙与镁盐、锂盐或铵盐组合。US1798862 中公开了氯化钙与金属如铁填料一起应用。US2027093 中公开了活性炭与氯化钙一起应用。

US3390511 公开了氯化钙放在载体材料上作为气体干燥器的干燥剂应用。用作氯化钙的载体的优选材料是氯化钠。也参见 US3334468。在 US3390511 中的干燥剂产品优选含有约 90 至 97% 氯化钠作为载体和约 10 至约 3% 氯化钙。此外,少量重铬酸钠和磷酸三钠也可含在产品中。虽然氯化钙用载体优选的是氯化钠,但其他公开的载体包括糖、氯化钾、硝酸钾、硝酸钠和淀粉。参见第 3 栏第 33 行。在这一产品中所用的氯化钙的百分数为 10% 或 10% 以下,因为产品的主要组分是载体。

使用氯化钙作为干燥剂的问题之一是,当水被吸附时,它在氯化钙表面形成液体混合物。这一问题在 US3334468 中讨论。对于常规的干燥剂产品来说,例如如果干燥剂产品用于贮存容器的话,这一液体可能渗漏,因而引起许多问题。

虽然这些参考文献公开了氯化钙单独作为干燥剂或与许多不同组合物一起作干燥剂的应用,但仍然需要改进使用氯化钙的干燥剂产品。

所以,本发明的一个目的是公开一种含有氯化钙作为其主要组分的干燥剂组合物。

本发明的另一目的是公开一种含有氯化钙与大量淀粉混合制成干燥剂组合物的干燥剂组合物。

本发明的另一目的是公开一种装在包装材料中的干燥剂组合物,其中干燥剂组合物是氯化钙与淀粉、优选改性淀粉的组合物。

本发明的另一目的是公开一种含有氯化钙的干燥剂组合物,其中氯化钙吸附的水不会从干燥剂包装物中渗漏出来。

本发明的另一目的是公开一种装在包装材料中的干燥剂组合物,其中通过使用淀粉、优选改性淀粉,使干燥剂组合物防止水从包

装内渗漏出来。

对于熟悉本专业的技术人员来说,从以下的发明详述、附图和权利要求书中,本发明的这些和其他一些目的和特征将变得十分清楚。详述和附图一起提供了一个说明本发明产品制作和方法的所选实施例。

根据本发明,提供了一种含有氯化钙和淀粉的干燥剂组合物,其中氯化钙占组合物的至少约5至约95%(重量),而淀粉占组合物的约5至约95%(重量)。在优选的实施方案中,氯化钙占组合物的约20至约95%(重量),而淀粉占组合物的约5至约80%(重量)。虽然所用的淀粉可为未改性的,但在一优选的实施方案中,它为改性的淀粉、优选改性的玉米淀粉。

现参考附图对本发明进行说明。其中图1为干燥剂包装物的透视图。

虽然本发明适合于各种用途,但它表示在用于说明的附图中,包括用于吸附和固定液体的干燥剂包装物(10),它有干燥剂包装材料(12),内包封有吸附和固定液体的干燥剂材料(14)。参见图1。

干燥剂包装材料(12)可包括任何一种常规的包装材料。优选的是,它为有内表面(18)和外表面(20)的层压薄膜层(16),优选为未涂覆的微孔膜或无纺膜层粘接到未涂覆的水蒸汽可渗透的层压薄膜(22)上制成的,有内表面(24)和外表面(26)。层的内表面在边缘处被封接,如图1所示。

用于制造层压包装材料的常规微孔膜或无纺膜被制成粘到材料另一层上的复合膜。传统上,两层的粘接通过将粘合剂涂在各层的一个或两个内表面上用粘合剂来实现。令人吃惊地发现,由未涂覆的微孔膜或无纺膜可制成坚固的层压干燥剂包装材料。

未涂覆的微孔膜或无纺膜(16)为有许多细孔的膜,当膜的内外侧的空气压力之间没有压差时,这种膜可渗透气体,但不渗透水。开孔的大小优选为约0.01至50微米。未涂覆的微孔膜或无纺膜可构成单一的膜层,或可为单独微孔膜层的层压物。优选的是,膜为由聚烯烃材料如聚乙烯、聚丙烯、聚氟化乙烯、乙烯—醋酸乙烯酯、乙烯—

丙烯酸酯等制成的单一层微孔膜。未涂覆的微孔膜或无纺膜可用任何常规的成膜方法来制备,包括膜的冷态取向、含不同物质的膜的取向、从含不同物质的膜中萃取不同的物质、萃取含不同物质的膜随后将经处理的膜取向、纤维束交叉分散随后热压生成的膜以及用于制成微孔膜的任何其他常规方法。许多这样的微孔膜都有市售,如以商品名 Celgard[®](Hoechst Celanese 公司)、GORE - TEX[®](Gore & Co. GmbH)和 Tyvek[®](E. I. Dupont)出售的。优选的微孔膜的 Gurley - Type 空气渗透率为约 0.01 至 10000 秒/100 毫米、优选 1 - 1000 秒/100 毫米、最优选小于约 400 秒/100 毫米。优选的是,微孔膜为聚乙烯或聚丙烯为基础的微孔膜,最优选聚乙烯纺粘纸,如由 E. I. Dupont 公司生产的 Tyvek[®]1059B 或 1037B,或者聚丙烯为基础的膜,如由 San Ai, Ltd. of Osaka, Japan 生产的 GDT II。

干燥剂包装材料的第二层优选由未涂覆的层压膜(22)制成。层压膜可由常规的聚合材料制成。层压膜组合物的关键方面是,在包装材料的边缘处粘接到未涂覆的微孔膜或无纺膜的内表面(18)上的层压膜内表面(24)必需由可与微孔膜或无纺膜层的内表面组合物相容的材料组成。可用于制成这一层压膜的材料包括常规的聚烯烃材料,如聚丙烯、聚乙烯以及聚酯等。优选的是,未涂覆的层压膜比微孔膜或无纺膜有较低的水蒸汽传递速率。同样优选的是,未涂覆的层压膜的软化温度低于或等于未涂覆的微孔膜内表面的软化温度。优选的是,层压膜由含高熔点或软化点的材料如聚酯在一侧层压到另一侧的低熔点材料如聚丙烯上的层压膜组成。可接受的层压膜的例子例如包括由 RollPrint 制造的 RPP11 - 1964 或 RPP - 31 - 1007a。

层压膜的外表面(26)优选由与微孔层不相容的材料制成,如比微孔膜的内表面有更高熔点或软化点的材料,如聚酯材料。相反,层压膜的内表面(24)必需由与微孔膜的内表面(18)相容的材料制成。通过由相容材料形成的两个内表面,当它们加热封接在一起时,在膜之间形成坚固的粘接。

“相容的”指材料在分子水平上混合,并均匀地结晶。因此,虽然

这样的层可能没有精确相同的软化点,但它们应有一致的软化点,以致这些材料将在分子水平上混合。相容的粘接通常有至少约 5 磅/英寸或更大的粘接强度。例如,相容的材料可包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯或线型低密度聚乙烯以及未取向的聚丙烯、双轴取向的聚丙烯或层压的聚丙烯。相反,至少层压膜的外表面应由不相容的材料制成,如比层压膜材料的内表面有更高软化点的聚酯或尼龙或聚乙烯或聚丙烯材料。

此外,层压膜和微孔膜或无纺膜的内表面不用粘合剂涂覆也是重要的。经涂覆的膜当封接到其他涂覆的或未涂覆的膜上时,它常常得到质量差和强度差的封接。此外,用于涂覆膜封接的封接机也更贵,更难操作,使制造封接的涂覆膜更贵。另外,未涂覆的膜通常比涂覆膜更便宜,有时便宜多达 50%。

用作装在干燥剂包装中的干燥剂材料的适合材料包括常规的干燥材料,如硅胶、白土、氯化钙、淀粉的碱金属羧酸盐——聚丙烯腈、聚丙烯酸钠和其他当与水或水蒸汽接触时吸附、凝胶或稠化的干燥产品。但是,令人吃惊地发现,优选的干燥剂材料可由氯化钙和淀粉、优选改性淀粉、最优选改性的玉米淀粉,如 A. E. Staley Manufacturing company 生产的 MIRA-SPERSE[®]623、626 和 629 的混合物制成。这种干燥剂材料的组成优选为约 5 至约 95% 氯化钙和约 95 至约 5% 淀粉。优选的是,氯化钙占组合物的约 20 至约 95%,而淀粉占组合物的约 80 至约 5%。最优选的是,氯化钙占组合物的约 50 至约 80%,而淀粉占组合物的约 50 至约 20%。

用于本发明的淀粉可包括未改性的淀粉、氧化淀粉、酶转化的淀粉以及含有官能团如羟基、羧基、酰氨基和氨基的改性淀粉。所以,在整个说明书和权利要求书中使用的术语“淀粉”打算包括这类淀粉中的任何一种,或者两种或多种淀粉的混合物。优选的淀粉是改性淀粉,如氧化淀粉、酶转化的淀粉。对淀粉的改性可为化学改性,如交联或取代;或物理改性,如粒化。

普通的淀粉如颗粒淀粉通常不以其原状态使用,因为它的粘度高和易变稠,这是未改性淀粉的一个特殊问题。使用改性淀粉如羟

乙基化淀粉,这些问题可大大减轻。因此,大多数工业应用都将未改性的淀粉转化成改性淀粉,如氧化淀粉、酶转化淀粉或羟乙基化淀粉。另一方面,也可使用另一种阳离子形式的改性淀粉。但是,与未改性的或羟乙基化的淀粉相比,这样的阳离子淀粉的价格要高得多。选择淀粉的重要因素是它吸附水、优选冷水,如小于约 40 至 50℃ 水的能力。

在一优选的实施方案中,淀粉当与水结合时,其粘度必需大于水本身的粘度。当按 Brookfield 粘度测量时,粘度应至少为约 1.0 厘泊。由改性淀粉提供的重要功能是能与水混合和使水稠化或胶凝或在氯化钙吸附水的过程中形成氯化钙/水组合物。

氯化钙/玉米淀粉干燥剂组合物不仅可以上述的干燥剂包装物用于吸附水或水蒸汽,而且也可以任何常规的干燥剂包装物使用。

制成干燥剂包装物的方法包括许多步骤。首先制成干燥剂包装材料。为了制成本发明的干燥剂包装材料,首先制成未涂覆的微孔膜或无纺膜(16),或者从常规的供应源得到。在一优选的实施方案中,微孔膜是一种未涂覆的微孔膜或无纺膜,如 Hoechst Celanese Corporation 的 Celgard[®]、E. I. DuPont 的 Tyvek[®] Nos. 1059B 和 1073B,或某些其他的聚丙烯为基础的无纺膜,如 San Ai of Osaka, Japan 生产的 GDTI, II。如上所述,这种微孔膜的渗透率应为约 1 至约 1000 秒/100 毫米、优选小于约 400 秒/100 毫米。

制成未涂覆的微孔膜或无纺膜以后,制备未涂覆的层压膜(22)。如上所述,这种未涂覆的层压膜可由相同的或不同的材料层压在一起的不同层组成。但是,这种材料的组合物的重要要素是,膜必需是未涂覆的,层压膜的内表面(24)封接到微孔材料的内表面(18)上,它必需由一种可与未涂覆的微孔膜或无纺膜的内表面相容的材料制成。在一优选的实施方案中,层压膜是一种有聚酯材料在外表面上而聚丙烯材料在内表面上的层压膜,如 RollPrint 公司生产的 RPP91-1964。另一优选的实施方案是 RPP31-1007A,一种 RollPrint 公司生产的聚乙烯为基础的材料。

制成两层物以后,用常规的热封合步骤将层的边缘封接在一起。

这种产品的优点之一是,在两种未涂覆的相容材料之间形成的粘合比使用粘合剂涂层的常规粘合有高得多的强度。通过不使用粘合剂而利用相容材料形成坚固的封合的能力,干燥剂包装材料的强度大大高于常规的包装材料。此外,这些未涂覆材料有较低的生产费用以及通过封合设备的操作更好。

然后将优选的干燥剂材料装在干燥剂包装中。通过使用由氯化钙和淀粉、优选改性淀粉制成的优选干燥剂材料,可使用比常规干燥剂包装物中要少的干燥剂材料,仍能达到相同的吸湿水平。

氯化钙和淀粉的混合物用以下方法制备:将两种组分放入常规的混合设备如转筒混合器中;或者可将两种组分直接从两个单独的进料送入干燥剂包装中。对于氯化钙/淀粉组合物来说,除了各种材料的物理混合外,不需要另外的加工。两种材料的这一简单混合得到很实用的干燥剂组合物。

将干燥剂材料加到干燥剂包装材料中以后,将仍未封接的干燥剂包装物的边缘封接,制成干燥剂包装物。

实施例 1

测试了含有玉米淀粉和氯化钙的干燥剂组合物的吸水能力。将 133 克氯化钙与 Mirasperse629 改性的蜡状玉米淀粉(Staley Food Ingredients, Decatur, Illinois 出售的)比为 3:1 的混合物装入常规的干燥剂产品用干燥剂袋中,该产品由 United Desiccants 出售,称为“CONTAINER DRI[®]”。将干燥剂袋在 25℃ 下放入相对湿度为 80 的环境试验室中约 2 个月。这一试验的结果列入表 1。

实施例 2

对玉米淀粉与氯化钙比为 1:4 的组合物进行相同的试验,使用如实施例 1 中讨论的相同类型 Mirasperse624 改性玉米淀粉。不同时间的水吸附量列入表 1。

实施例 3

使用如实施例 1 中的相同步骤,比较了常规的 500 克 United Desiccants 生产的 CONTAINER DRI[®]干燥剂产品与实施例 1 和 2 的产品的吸水能力。该产品不同时间的吸水量也列入表 1。

此外,实施例 2 的改性淀粉/氯化钙比为 1:4 的产品与常规的 500 克 CONTAINER DRI[®]产品进行了比较。表 2 中列出两个月后在 40% 相对湿度下的吸附容量、在 40% 相对湿度下的水增量、在 80% 相对湿度下的吸附容量和在 80% 相对湿度下的水增量。

正如从这些实施例清楚看出的,玉米淀粉和氯化钙的组合物与常规干燥剂材料相比有更大的吸水量。这一吸水能力至少与通常出售的常规干燥剂包装物一样好。此外,实施例 2 的干燥剂组合物与 CONTAINER DRI[®]产品在 265 小时后比较。由于淀粉吸附氯化钙产品表面上的水和液体氯化钙的能力,甚至在 2 个月以后水也不会从包装物中渗漏出来。

表1

时间, 小时	玉米淀粉与氯化钙比 为1:3, %吸附能力	玉米淀粉与氯化钙比 为1:4, %吸附能力	典型的 CONTAINER DRI, %吸附能力
5.5	8.252063	10.16	1.8
22.5	31.28282	36.4	2.5
24	36.53413	43.2	2.88
28.5	38.4096	45.04	10.59
94.5	54.83871	58.64	33
120	60.54014	64.4	38.06
150	92.04801	96.08	41.58
169	100.9002	104.08	46.11
174	108.8522	114.32	47.43
198	121.9805	116.3158	48.61
265	150.2626	147.0677	55

表2

在相对湿度为40%和80%下吸附能力的比较

	在相对湿度40% 下的吸附能力	在相对湿度40% 下水增量(克)	在相对湿度80% 下的吸附能力	在相对湿度80% 下水增量(克)
1:4改性淀粉/CaCl ₂ 在5 3/4 × 7" 袋中	111.4	151.7	339.4	462.1
普通的500克 CONTAINER DRI袋	29.9	149.6	66.1	330.7

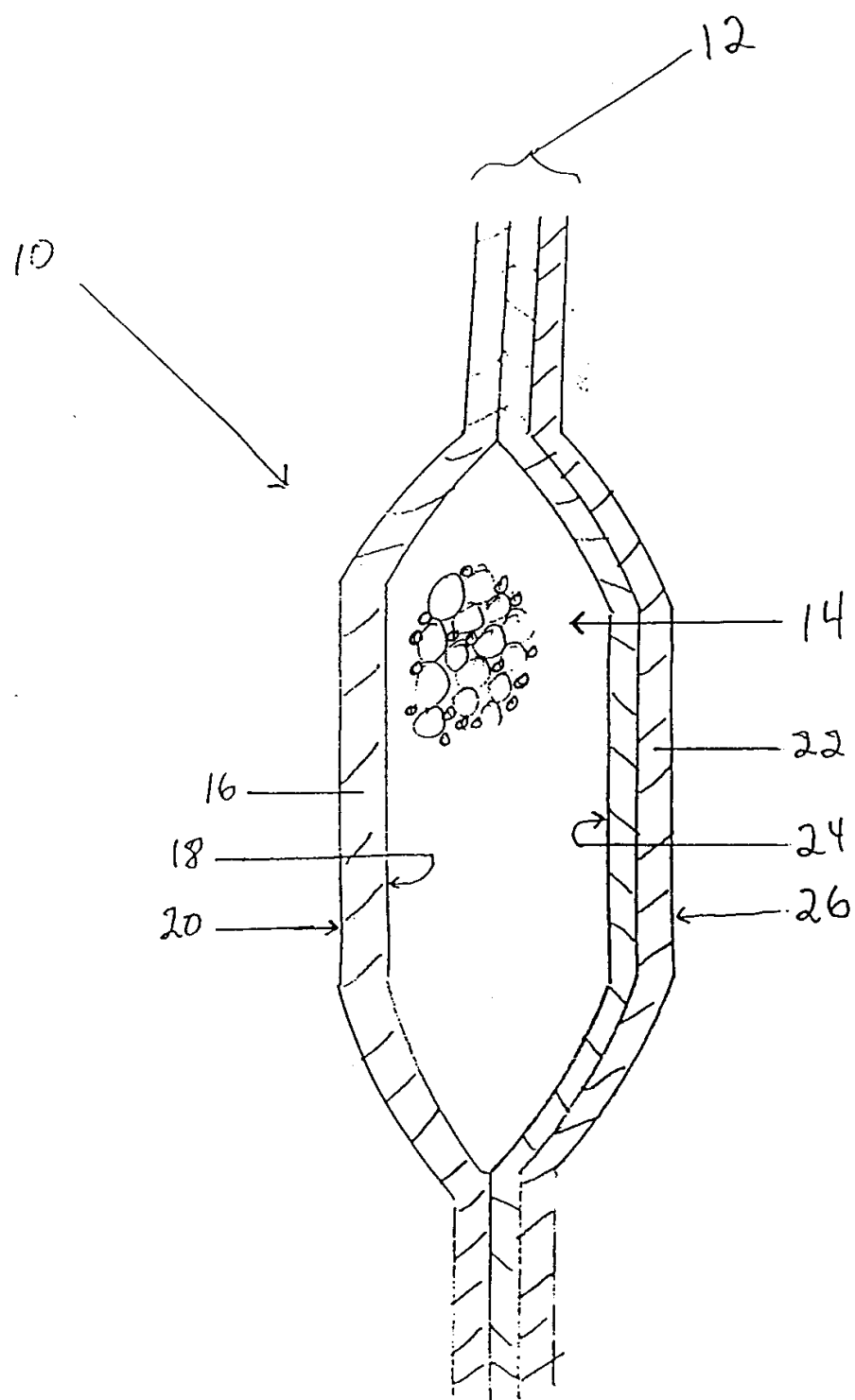


图 1