

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-500155

(P2005-500155A)

(43) 公表日 平成17年1月6日(2005.1.6)

(51) Int.Cl.⁷

B 0 1 D 53/28

B 0 1 J 20/18

F I

B 0 1 D 53/28

B 0 1 J 20/18

D

テーマコード (参考)

4 D 0 5 2

4 G 0 6 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2003-522682 (P2003-522682)	(71) 出願人	500367492
(86) (22) 出願日	平成14年8月20日 (2002.8.20)		グレイス・ゲゼルシャフト・ミット・ベシ
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月23日 (2004.2.23)		ユレンクテル・ハフツング・ウント・コン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/009277		パニー・コマンジツトゲゼルシャフト
(87) 国際公開番号	W02003/018175		ドイツ・デー 6 7 5 4 5 ボルムス・イン
(87) 国際公開日	平成15年3月6日 (2003.3.6)		デアホラーヘツケ 1
(31) 優先権主張番号	101 41 020.4	(74) 代理人	100060782
(32) 優先日	平成13年8月22日 (2001.8.22)		弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	キルタウ, フリッツ
			ドイツ 6 4 6 7 3 ツビンゲンベルク・シヨ
			イエルガツセ 2 6
		(72) 発明者	ニーセン, トマス・イー・ダブリュー
			ドイツ 6 7 5 9 3 ベストホーフエン・アン
			デアビットゲシヨール 2 6
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 粘土と結合しているゼオライトが基礎になった乾燥剤、これの製造方法およびこれの使用

(57) 【要約】

本発明は、粘土と結合しているゼオライトが基礎になっていて吸湿性塩と場合によりさらなる通常の添加剤を含んで成ることを特徴とする乾燥剤に関する。それを好適には顆粒の形態で存在させて、この顆粒状粒子の孔の中に前記吸湿性塩を位置させる。本発明は、更に、本乾燥剤の製造方法ならびにこれを特に絶縁用ガラス窓および絶縁用ガラス窓用のスプレーサーで用いることにも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粘土と結合しているゼオライトが基礎になっていて吸湿性塩と場合によりさらなる通常の添加剤を含んで成る乾燥剤。

【請求項 2】

前記ゼオライトが A 型構造のナトリウム含有ゼオライト、A 型構造のカリウム含有ゼオライト、ファウジャス石型構造のゼオライトまたはこれらの混合物を含んで成る請求項 1 記載の乾燥剤。

【請求項 3】

前記ゼオライトが A 型構造のカリウム含有ゼオライトを含んで成る請求項 1 または 2 記載の乾燥剤。 10

【請求項 4】

前記 A 型構造のカリウム含有ゼオライトが 9 から 18 重量%のカリウム含有量（ゼオライトの重量を基準）を有する請求項 2 または 3 記載の乾燥剤。

【請求項 5】

前記粘土がモンモリロナイト、カオリナイト、ベントナイト、スメクタイト、アタパルジャイト、セピオライトまたはこれらの混合物を含んで成る請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の乾燥剤。

【請求項 6】

前記吸湿性塩が塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、亜硫酸ナトリウム、ポリリン酸マグネシウム、ポリリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムまたはこれらの混合物を含んで成る請求項 1 から 5 のいずれか 1 項記載の乾燥剤。 20

【請求項 7】

前記吸湿性塩が塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムおよびポリリン酸マグネシウムから選択される請求項 6 記載の乾燥剤。

【請求項 8】

前記吸湿性塩が硫酸マグネシウムである請求項 7 記載の乾燥剤。

【請求項 9】

ゼオライトを 50 から 90 重量%と粘土を 5 から 40 重量%と吸湿性塩を 2 から 30 重量%と場合によりさらなる通常の添加剤を 0 から 5 重量%含んで成る請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載の乾燥剤。 30

【請求項 10】

顆粒として存在しそしてこの顆粒状粒子の孔の中に吸湿性塩が位置する請求項 1 から 9 のいずれか 1 項記載の乾燥剤。

【請求項 11】

18 重量%以上、より好適には 18 重量%から 22 重量%（各々乾燥剤の重量を基準）の水吸収容量（10%の相対湿度において 25℃で測定）、800 g/l 以上、より好適には 800 から 1000 g/l のかさ密度および H₂O が乾燥剤 1 リットル当たり 160 g 以上、より好適には H₂O が乾燥剤 1 リットル当たり 160 から 180 g の体積当たりの水吸収容量を示す請求項 1 から 10 のいずれか 1 項記載の乾燥剤。 40

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれか 1 項記載の乾燥剤を製造する方法であって、成分である（a）ゼオライトと（b）粘土と（c）吸湿性塩と（d）場合によりさらなる通常の添加剤を含んで成る出発混合物を混合し、凝集させそしてこの凝集で得られた生成物に活性化を場合により乾燥および／またはふるい分け後に受けさせる方法。

【請求項 13】

顆粒用液体を用いた顆粒化（湿式顆粒化）で出発混合物を凝集させる請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

溶媒または溶媒混合物、好適には水を顆粒用液体として用いる請求項 13 記載の方法。 50

【請求項 15】

前記出発混合物の吸湿性塩〔成分(c)〕の一部または全部が前記溶媒もしくは溶媒混合物の中に入っている溶液もしくは懸濁液を顆粒用液体として用いる請求項14記載の方法。

【請求項 16】

吸湿性塩が溶媒もしくは溶媒混合物、好適には水に入っている溶液または懸濁液を用いて前記成分であるゼオライトと粘土と場合によりさらなる通常の添加剤を含んで成る出発混合物に湿式顆粒化を受けさせた後、その得られた顆粒に活性化を場合により乾燥および／またはふるい分け後に受けさせる請求項15記載の方法。

【請求項 17】

1種以上の吸湿性塩、好適には硫酸マグネシウムが入っている水溶液を顆粒用液体として用いる請求項16記載の方法。

【請求項 18】

前記1種以上の吸湿性塩が入っている水溶液が10から50重量%（溶液の重量を基準）の濃度を有しそして／または1種以上の吸湿性塩が入っている飽和水溶液を構成していることを特徴とする請求項17記載の方法。

【請求項 19】

硫酸マグネシウムの飽和水溶液を顆粒用液体として用いる請求項18記載の方法。

【請求項 20】

請求項1から11のいずれか1項に記載されているか或は請求項12から19に従って製造された乾燥剤の使用であって、絶縁用ガラス窓、複合窓、絶縁用ガラス窓もしくは複合窓用スペーサー、紙またはプラスチック製バッグに詰め込まれた状態、錠剤用管のストッパーまたは空気乾燥器における使用。

【請求項 21】

請求項1から11のいずれか1項に記載されているか或は請求項12から19のいずれか1項に従って製造された乾燥剤を含んで成る絶縁用ガラス窓もしくは複合窓。

【請求項 22】

請求項1から11のいずれか1項に記載されているか或は請求項12から19のいずれか1項に従って製造された乾燥剤を含んで成る絶縁用ガラス窓もしくは複合窓用スペーサー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘土と結合しているゼオライト (clay-bound zeolite) が基礎になった乾燥剤 (desiccant)、これの製造方法、これを絶縁用ガラス窓 (insulating glass windows) の製造で用いること、そしてまた、本発明に従う乾燥剤を含んで成る絶縁用ガラス窓および絶縁用ガラス窓用のスペーサー (spacers) にも関する。

【背景技術】

【0002】

窓ガラスが2枚以上備わっている二重窓（複合窓）および絶縁用窓には、窓ガラスと窓ガラスの間にスペーサー（例えばアルミニウムまたはアルミニウム合金で作られている）が存在していて、その空洞部の中に一般に乾燥剤が貯蔵器として組み込まれており、これは、窓ガラスと窓ガラスの間の空間部の中に水分が蓄積しないようにすることを意図したものである。

【0003】

絶縁用ガラス窓用の乾燥剤としてモレキュラーシーブ（ゼオライト）および／またはシリカゲルが普及しており、これらは単独または活性炭、粘土、磁気材料 (porcelain)、ガラスまたは鉱物繊維織物と組み合わせて用いられる。

【0004】

頻繁に用いられるゼオライトは3 Å型のモレキュラーシーブまたは後者とシリカゲルまたは10 Å型モレキュラーシーブの組み合わせである。4 Å型のモレキュラーシーブはいくらも高い水吸収容量(water-absorption capacity)を有するにも拘らず一般にもはや使用されていない、と言うのは、それらは窓ガラスと窓ガラスの間の空間部に存在する窒素(もしくは空気)または他の充填用気体を吸着または脱離し得ることで周囲の温度が変化した時に窓が歪む度合が増すからである。極端な場合として、そのような歪みが窓ガラスおよびシーリング材料(sealing material)に及ぼす応力によってガラスが壊れるか或は水がシーリング材料を通して拡散する度合が大きくなり、それに伴って絶縁用窓の寿命が短くなってしまう可能性がある。このような望まれない挙動を防止する目的で、絶縁用ガラス部門で以前から用いられている乾燥剤は大部分が3 Åの孔開口部を有する製品が基になっている。 10

【0005】

絶縁用ガラス窓の製造で乾燥剤を用いる時、それらが体積当たりに水を吸収する容量が最も重要な品質パラメーターの1つである、と言うのは、乾燥剤が水を吸収する能力によって絶縁用窓の吸着容量、従って寿命が一緒に決まるからである。かさ密度[即ち、ばら荷材料の体積当たりの重量]も同様に重要である、と言うのは、これは乾燥剤をスペーサーの狭い空洞部の中にできるだけ多く入れることができるように経済性の理由または窓の寿命を長くしようとする時に決定的に重要であるからである。

【0006】

現在用いられている乾燥剤を使用した時に達成可能な水吸収容量は典型的にH₂Oが乾燥剤1リットル当たり135 gからH₂Oが乾燥剤1リットル当たり145 gの範囲である。それらは粘土と結合しているA型構造のカリウム含有ゼオライト、粘土と結合しているA型構造のナトリウム含有ゼオライトまたは水ガラスと結合しているナトリウムゼオライトA(収縮した孔を有する)であり、これらは各々単独でか或はシリカゲルまたはファウジャス石(faujasite)型構造のゼオライトと一緒に用いることができる。この上に気体吸着および脱離に関して既に述べた理由で、粘土と結合しているナトリウムゼオライト4 Åまたは純粋なナトリウムゼオライト4 Åは一般に用いられていない。 20

【0007】

粘土と結合しているA型構造のカリウム含有ゼオライトの典型的な例は、Grace Davisonが商品名Phonosorb(商標)551、555または558の下で現在市場に出している製品であり、これらは各々がカリウムゼオライト3 Åを約80から85重量%と粘土を結合剤(binder)として15から20重量%含有している。「重量%」値は、以降、各場合とも完成乾燥剤の重量に対する重量%である。そのような製品は、活性化を受けた後、約750 g/lのかさ密度および約18.5重量%(乾燥剤の重量を基準)の水吸収容量[10%の相対湿度(r.h.)において25℃で測定]を示し、これは、H₂Oが乾燥剤1リットル当たり139 gであると言った体積当たりの水吸収容量に相当する。 30

【0008】

水ガラスと結合しているナトリウムゼオライト4 Å(収縮した孔を有する)の例は、商業製品MSW 551およびMSW 558(Grace Davison)であり、後者を以前はDegussa-Huls AGが名称MS 330の下で製造販売していた。これらの乾燥剤は、10から15重量%の量のケイ酸ナトリウムと結合している85から90重量%の量のナトリウムゼオライトAを含有し、700 g/lのかさ密度を有することに加えて、21重量%(乾燥剤の重量を基準)の水吸収容量[10%の相対湿度(r.h.)において25℃で測定]を有する。これは、H₂Oが乾燥剤1リットル当たり147 gであると言った体積当たりの水吸収容量に相当する。 40

【0009】

この上に記述した製品は相対的に満足される水吸収能力を有するが、また、かさ密度を向上させることに関する改良にも興味を持たれる。本分野の技術者は、また、より高いかさ密度を有するゼオライト系乾燥剤、例えば主に冷蔵庫で用いられる乾燥剤も良く知ってい 50

る。しかしながら、それでも、それらが水を吸収する度合を絶縁用窓産業で用いられる標準的製品が有する水吸収能力の範囲にまで到達するように向上させる必要があるであろう。そのように高度に圧縮された乾燥剤として挙げることができる例は、粘土と結合しているカリウムゼオライト 3 Å を含有させたモレキュラーシーブ MS 594 (Grace Davison) であり、これは 820 g/l のかさ密度を有しかつ 17 重量% (乾燥剤の重量を基準) の比較的低い水吸収容量 [10% の相対湿度において 25 °C で測定] を示し、これは、H₂O が乾燥剤 1 リットル当たり 139 g であると言った体積当たりの水吸収容量に相当する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0010】

従って、本発明の目的は、最新技術に記述されている製品の上述した欠点を示さない、特に水吸収容量が向上していると同時にかさ密度がより高い乾燥剤を提供することにある。

【0011】

この目的を、本発明では、粘土と結合しているゼオライトが基礎になっていて吸湿性塩と場合によりさらなる通常の添加剤を含んで成ることを特徴とする乾燥剤を提供することで達成する。

【0012】

本発明の別の目的は、本発明に従う乾燥剤を製造する方法である。

【0013】

20

本発明のさらなる目的は、本発明に従う乾燥剤を絶縁用ガラス窓、複合窓、絶縁用ガラス窓もしくは複合窓用スペーサー、紙またはプラスチック製バッグに詰め込まれた状態、錠剤用管のストッパー (stoppers of tablet tubes) または気体脱湿器 (dryers)、特に空気脱湿器で用いることにある。

【0014】

最後に、本発明は、本発明に従う乾燥剤を含有させた絶縁用ガラス窓もしくは複合窓および絶縁用ガラス窓もしくは複合窓用スペーサーに関する。

【0015】

好適な態様が副請求項の主題事項である。

【課題を解決するための手段】

30

【0016】

本発明に従う乾燥剤は成分である (a) ゼオライトと (b) 粘土と (c) 吸湿性塩を含有しかつ場合によりさらなる成分として (d) 通常の添加剤を含有して成る。

【0017】

本発明に従う乾燥剤を通常は粒状の固体形態、即ち顆粒 (granules)、ペレットまたは押出し加工品として存在させるが、但し乾燥剤として用いる時に要求される特性、例えば充填能力 (bulking ability) および水吸収容量などが確保されることを条件とする。顆粒は、いろいろな形状の微細粒子で構成されていて十分な機械的強度を有する容易に流れる粒状粉末凝集物であり、これは、より微細な粉末粒子を凝集または成形することで調製されたものである。このように、顆粒状粒子は、粉末状の出発物質の多少とも間隙を有する凝集物である。顆粒の形成、例えば非常に狭い粒子サイズ範囲を示す球形の顆粒状粒子であるペレットを生じさせようとする時には、幾何形状が均一で粒子サイズ範囲ができるだけ狭くなることが求められる。

40

【0018】

好適な態様では、本発明に従う乾燥剤を顆粒として存在させる。好適には、吸湿性塩 1 種または 2 種以上 [成分 (c)] を顆粒状粒子の孔の中に位置させる。従って、好適には、ゼオライト [成分 (a)] が有する微細孔に吸湿性塩が存在しないようにする。

【0019】

また、本発明に従い、本乾燥剤を単に成分 (a) と (b) と (c) と場合により (d) で構成させることも可能である。

50

【0020】

「重量%」で示した前記成分の比率は、本説明および請求の範囲全体に亘って、特に明記しない限り、乾燥剤全体の重量に対する重量%である。

【0021】

乾燥剤に通常入っている如何なるゼオライトも成分(a)として使用可能である。しかしながら、A型構造のナトリウム含有ゼオライト、A型構造のカリウム含有ゼオライト、ファウジャス石型構造のゼオライト、またはこれらのゼオライトの任意混合物が好適である。特に、A型構造のカリウム含有ゼオライトが好適であり、これのカリウム含有量は9から18重量%(ゼオライトの重量に対して)であり、これの調製は典型的にA型構造のナトリウム含有ゼオライトにカリウム塩による交換を受けさせることで行われる。

10

【0022】

本発明に従う乾燥剤のゼオライト[成分(a)]含有量を好適には50から90重量%、より好適には70から90重量%、特に75から85重量%の量にする。

【0023】

本発明に従う乾燥剤は粘土を成分(b)として含んで成るが、ここでは、粘土と結合しているゼオライトで通常用いられ粘土を用いることができる。それらは、例えばモンモリロナイト、カオリナイト、ベントナイト、スメクタイト、アタパルジャイト、セピオライトまたはこれらの任意混合物である。

【0024】

本発明に従う乾燥剤の粘土[成分(b)]含有量を好適には5から40重量%、より好適には7から25重量%、特に10から20重量%の量にする。

20

【0025】

本発明に従う乾燥剤は更に吸湿性塩[成分(c)]も含んで成る。ここで、用語「吸湿性」は、種々の無機塩が通常の空気(これは常に水蒸気をいくらか含有する)の中に長期間貯蔵されている間に大気的水分を引き寄せる特性を意味する。好適には、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、亜硫酸ナトリウム、ポリリン酸マグネシウム、ポリリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムまたはこれらの塩の任意混合物を成分(c)として用いる。上述したマグネシウム塩が好適である、と言うのは、それらがA型構造のカリウム含有ゼオライトのカリウムイオンと交換を起こす能力は限られた度合のみであるからである。硫酸マグネシウムが最も好適である。原則として、また、他の塩も使用可能であるが、それらは孔幅増大の一因になる可能性があり、従って本乾燥剤が空気(または窒素)および他の充填用気体を吸着および脱離する傾向がより高くなり得ることからあまり好適ではない。

30

【0026】

本発明に従う乾燥剤の吸湿性塩[成分(c)]含有量を好適には2から30重量%、より好適には2から15重量%、特に5から10重量%の量にする。

【0027】

本発明に従う乾燥剤に、場合により、さらなる通常の添加剤、例えば顆粒用助剤(*granulation auxiliaries*)などを成分(d)として含有させてもよい。本発明に従う乾燥剤に入れる成分(d)の量を好適には0から5重量%にする。

40

【0028】

本発明に従う乾燥剤の調製では、成分である(a)ゼオライトと(b)粘土と(c)吸湿性塩と(d)場合によりさらなる通常の添加剤を含んで成る出発混合物を混合し、それを凝集させそしてこの凝集で得た生成物に活性化を場合により乾燥および/またはふるい分け後に受けさせることで調製を行う。

【0029】

そのような出発混合物は、この上に既に記述したゼオライト、粘土、吸湿性塩および添加剤を含有する。そのような成分の適切な量は下記の通りである：

(a)ゼオライトが50から90重量%(好適には70から90重量%、特に75から85重量%)、

50

(b) 粘土が5から40重量% (好適には7から25重量%、特に10から20重量%)、および

(c) 吸湿性塩が2から30重量% (好適には2から15重量%、特に5から10重量%)。

【0030】

そのような出発材料に場合によりさらなる通常の添加剤 (d) を0から5重量%の量で含有させてもよい。「重量%」で示した前記成分の比率は前記出発混合物の重量に対する重量%である。

【0031】

用語「混合」は、前記出発成分をいずれかの順で一緒にしそして場合によりその後により均一にしてもよいことを意味し、個々の段階は室温で実施可能であるが、また温度を高くするか或は低くして実施することも可能である。 10

【0032】

ここで、「凝集」は、より微細な粒子、例えば粉末の粒子を集合させるか或は成形することを意味し、これは、前記出発混合物を加圧下で湿らせるか或は加熱することで達成可能である。凝集を起こさせる場合、粒状固体形態の技術で公知の方法、例えば顆粒化、押出し加工、ペレット化 (pelletizing)、圧縮凝固 (compression-agglomeration)、粉碎または噴霧凝固 (spray-agglomeration) などを用いる。本発明に従う乾燥剤を顆粒として提供する場合、好適には、顆粒用液体を用いた顆粒化 (湿式顆粒化) で前記出発混合物を凝集させる。用語「顆粒化」 20
は、出発成分の混合そして顆粒の生成 [顆粒の増強 (granule build-up)] の作業段階を包含する。そのような顆粒化では、例えばミキサー、ニーダーミキサー (kneader-mixers)、押出し加工機またはペレタイザーパンミキサー (pelletizer-pan mixers) などを用いることができ、個々の成分はいかなる順で一緒に混合してもよい。例えば、最初に粉末状の出発成分のみを混合し、顆粒用液体を加えた後、場合により再び混合してもよい。ここで、用語「混合」は、出発成分 (顆粒用液体の存在有り無し) を一緒にしそして場合により次に均一にしてもよいことを意味し、個々の段階は室温で実施可能であるが、また温度を高くするか或は低くして実施することも可能である。顆粒の生成は、それを湿らせる (例えば噴霧で) こと、適切 30
には溶媒、溶媒混合物および/または溶媒蒸気を用いて湿らせることで達成可能である。顆粒状にすべき出発混合物を凝集させるか或は成形する時、好適には、溶媒もしくは溶媒混合物、好適には水を用いる。 30

【0033】

顆粒用液体の量は、特定の直径、例えば0.2から5mm、より好適には0.5から2.0mmの範囲の直径を有する顆粒状粒子が得られるように、特定の範囲でなければならず、これは、本分野の技術者が数回の試験を行うことで確立可能である。

【0034】

上述した乾燥、ふるい分けおよび活性化段階で用いる方法は本分野の技術者に公知であり、従って、さらなる詳細は必要でないであろう。それでも、いわゆる流動床顆粒化 (fluid-bed granulation) を補助で用いて混合、顆粒の増強および乾燥 40
段階を1つの作業段階で実施する事ができると指摘することができる。

【0035】

湿式顆粒化では、出発混合物の吸湿性塩 [成分 (c)] の一部または全部を溶媒もしくは溶媒混合物に入れることで生じさせておいた溶液または懸濁液を顆粒用液体として用いるのが更により好適である。

【0036】

特に好適な態様では、成分であるゼオライトと粘土と場合によりさらなる通常の添加剤を含有させた出発混合物に湿式顆粒化を吸湿性塩が溶媒もしくは溶媒混合物、好適には水に入っている溶液もしくは懸濁液を用いて受けさせた後、その得られた顆粒に活性化を場合により乾燥および/またはふるい分け後に受けさせることで、本発明に従う乾燥剤を調製 50

する。前記吸湿性塩を溶解または懸濁形態で添加すると、吸湿性塩を既に含有させておいた出発混合物を湿らせる場合に比較して、それが顆粒の中、特に顆粒状粒子の孔の中により均一に分布すると言った利点を得られる。好適には、1種以上の吸湿性塩の水溶液、特に硫酸マグネシウムの水溶液を顆粒用液体として出発混合物に添加する。

【0037】

そのような水溶液もしくは懸濁液の中の1種以上の吸湿性塩の濃度を一般に10から50重量%、好適には20から50重量%、特に35から45重量%にする（各々溶液もしくは懸濁液の重量を基準）。1種以上の吸湿性塩の飽和水溶液が更により好適であり、硫酸マグネシウムの飽和水溶液を顆粒用液体として用いるのが最も好適である。

【0038】

本発明に従う前記方法で得ることができる乾燥剤は、以前から用いられている粘土と結合しているゼオライトに比べて、体積当たりの水吸収容量の向上を示し、それは H_2O が乾燥剤1リットル当たり160g以上、より好適には H_2O が乾燥剤1リットル当たり160gから H_2O が乾燥剤1リットル当たり180gである。この量はかさ密度と水吸収容量（乾燥剤の重量を基準）から計算可能である（より詳細には試験方法を参照）。本乾燥剤が示す水吸収容量（本乾燥剤の重量を基準）は、10%の相対湿度において25℃で測定して、一般に18重量%以上、より好適には18から22重量%である。本乾燥剤のかさ密度は一般に800g/l以上、より好適には800から1000g/l、更により好適には900から1000g/lであり、従って、高度に圧縮された粘土と結合しているカリウムゼオライト3Å（例えばGrace DavisonのモレキュラーシーブMS 594）が示す範囲内にある。本発明に従う乾燥剤は、各場合とも挙げた範囲内のかさ密度値と水吸収容量値（本乾燥剤の重量を基準）の組み合わせを示し、これから水吸収容量（本乾燥剤の体積を基準）は1リットル当たり160g以上の H_2O 、より好適には1リットル当たり160gの H_2O から1リットル当たり180gの H_2O であると計算することができる。

【0039】

本発明に従う乾燥剤は特に絶縁用ガラス窓、複合窓（二重窓）、絶縁用ガラス窓もしくは複合窓用スペーサー（例えば金属、金属合金および／またはプラスチックで出来ている）で使用可能である。また、これを例えば紙またはプラスチックで出来ているバッグに詰め込んだ後、水分に敏感な物質または装置、例えば電子装置などのパッケージに詰め込まれた形態で使用することも可能である。その上、本発明に従う乾燥剤は、錠剤用管（この中に水分に敏感な薬剤もしくは活性材料を入れて保護する）のストッパーで用いるにも適切であり、或は気体脱湿器、特に空気乾燥器で用いるにも適する。その上、そのような用途分野に加えて、また、水分が問題になりかつ例えば腐食または貯蔵不安定性などをもたらす可能性がある用途も一般に考えられ得る。

【0040】

本発明に従う乾燥剤の主な利点は、体積当たりの水吸収容量が向上していることから窓の品質が決まっている時に最新技術の製品に比べて寿命を長くすることができる点にある。他方、既に達成されている寿命または窓の品質を維持しようとする場合、スペーサーを以前から行われているように4面または2面ではなく例えば2面または1面のみ満たすことで充分であり、それに伴って、窓製造中の費用が低くなる。

【0041】

公知の粘土と結合しているゼオライトと比較した時の上述した有利な効果、即ちより高い水吸着とかさ密度は本発明に従う方法を用いると吸湿性塩が粘土と結合しているゼオライトの粒子間、例えば球形構造の顆粒の孔の中に貯蔵されることにあると推測される。しかしながら、その吸湿性塩は本質的にゼオライトの微細孔を満たしてはおらず、その結果として、それが示す水の吸着は実際にゼオライトが遊離形態で存在する場合に比較して悪影響を受けていない。加うるに、そのように吸湿性塩が例えば球形顆粒状粒子の孔の中に貯蔵されていると、それがその中に固定されている結果として液化しないと言った利点を得られる。他方、吸湿性塩から生じさせた顆粒は、これを単にゼオライト顆粒との物理的混

10

20

30

40

50

合物として存在させると、固まりになるか或は水分を吸収する度合があまりにも高いと液化してしまう。

【0042】

以下に示す実施例は本発明を説明するものである。特に明記しない限り、パーセントは全部重量に関する。

【実施例】

【0043】

実施例 1

強力混合装置を用いて 2330 g の A 型構造のカリウム含有ゼオライトと 250 g の粘土を混合した後、675 g の飽和硫酸マグネシウム水溶液を顆粒用液体として添加することで、顆粒用水分を球の形成に十分な量で存在させた。これらの球を 120 °C で 24 時間乾燥させ、ふるい分けして直径が 1.6 から 2 mm の球を得た後、これらに活性化を 500 °C で 2 時間受けさせた。活性化を受けさせた後の顆粒は 21 重量% (乾燥剤の重量を基準) の水吸収容量 (10 % の相対湿度において 25 °C で測定) および 838 g / l のかさ密度を示した。それによって H₂O が乾燥剤 1 リットル当たり 176 g であると言った体積当たりの水吸収容量がもたらされた。

10

【0044】

比較実施例

実施例 1 で調製した本発明に従う乾燥剤を、粘土と結合しているか或は水ガラスと結合しているゼオライトが基礎になっている市場で通常の以前から用いられている乾燥剤と、水吸収容量 (10 % の相対湿度において 25 °C で測定した重量%)、かさ密度 (g / l) および体積当たりの水吸収容量 (乾燥剤 1 リットル当たりの H₂O の g) に関して比較した。これらの結果を表 1 に要約する。

20

【0045】

【表 1】

表 I

番号	製品の種類	商品	10%相対湿度 および25℃に おける水吸収 容量(重量%)	かさ密度	体積当たりの 水吸収容量 (乾燥剤1リットル 当たりのH ₂ Oのg)
1 (比較)	粘土と結合して いるA型構造の カリウム含有ゼオライト	PHONOSORB® 558 (Grace Davison)	18.5	750	139
2 (比較)	粘土と結合して いるA型構造の カリウム含有ゼオライト (高度に圧縮)	Molecular sieve MS 594 (Grace Davison)	17	820	139
3 (比較)	水ガラスと結合 しているナトリウム ゼオライト4A (収縮した孔を 有する)	MS W 558 (Grace Davison)	21	700	147
本発明に従う 乾燥剤(実施例1)	MgSO ₄ を含有 していて粘土と 結合している A型構造のカリウム 含有ゼオライト	-	21	838	176

10

20

30

40

50

【0046】

本発明に従う乾燥剤は以前から用いられていて粘土と結合しているゼオライトまたは水ガラスと結合しているゼオライトが基礎になっている乾燥剤に比べて高いか或は同じ水吸収容量（10%の相対湿度および25℃における）および高いかさ密度を示すことが表1から明らかである。前記2つの値を組み合わせることによって体積当たりの水吸収容量が公知製品のそれよりも高いことがもたらされる。

試験方法：

1. 水吸収容量（乾燥剤の重量を基準）の測定

活性化を受けさせておいた5gの乾燥剤に相対湿度が10%で25℃の空気の流れを300l/時で受けさせた。この乾燥剤が水を吸収することによる重量の差を重量が一定になるまで重量測定した。次に、950℃に強熱した時の減量を測定することにより水吸収容量を測定した。

2. かさ密度の測定

150mlの垂直シリンダーの重量を測定した。次に、この直立シリンダーの中に本発明に従う乾燥剤を注ぎ込んで振動下で圧縮することで、満杯の体積が圧縮後に約100mlになるようにした。圧縮後に重量測定を新たに実施し、その充填した乾燥剤の重量を全体積で割ることにかさ密度を得た。

【0047】

前記かさ密度（g/l）に前記水吸収容量（乾燥剤の重量を基準）を掛けた値／100で

体積当たりの水吸収容量を計算した。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
6 March 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/018175 A1(51) International Patent Classification: B01D 53/28, (74) Agents: VAN HEESCH, H. et al.; Ulexküll & Stollberg,
B01J 20/18, B06B 3/677 Bieselerstr. 4, 22607 Hamburg (DE).

(21) International Application Number: PCT/JP02/09277

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM, GR, GU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 20 August 2002 (20.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 101 41 020.4 22 August 2001 (22.08.2001) DE

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): GRACE GMBH & CO. KG [DE/DE]; In der Hollerhecke 1, 67547 Worms (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): KILTHAU, Fritz [DE/DE]; Scheuergasse 26, 64673 Zwingenberg (DE); NIESSEN, Thomas, E., W. [DE/DE]; An der Wittgeswold 26, 67593 Westhofen (DE); WETZEL, Heide [DE/DE]; Donnersbergstr. 12 2/10, 67549 Worms (DE).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/018175 A1

(54) Title: DESICCANT BASED ON CLAY-BOUND ZEOLITE, PROCESS FOR ITS PREPARATION AND ITS USE

(57) Abstract: The invention relates to a desiccant based on clay-bound zeolite which is characterized in that it comprises hygroscopic salt and optionally further conventional additives. Preferably, it is present in the form of granules, the hygroscopic salt being arranged in the pores of the granular particles. Furthermore the invention relates to a process for the preparation of the desiccant as well as its use, in particular in insulating glass windows and spacers for insulating glass windows.

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

Desiccant based on clay-bound zeolite, process for its
preparation and its use

The present invention relates to a desiccant based on clay-bound zeolite, a process for its preparation, its use for the production of insulating glass windows, and also insulating glass windows and spacers for insulating glass windows which comprise the desiccant according to the invention.

In double windows (composite windows) and insulating windows with two or more panes, there are spacers between the glass panes (e.g. made of aluminium or aluminium alloys), into which cavities are usually incorporated as reservoir for a desiccant which is intended to prevent the accumulation of moisture in the space between the panes.

Molecular sieves (zeolites) and/or silica gel are widespread as desiccants for insulating glass windows, being used alone or in combination with active carbon, clay, porcelain materials and glass or mineral fibre fabrics.

Frequently used zeolites are molecular sieves of type 3 Å or combinations of the latter with silica gel or molecular sieves of type 10 Å. Molecular sieves of type 4 Å are normally no longer used despite their somewhat higher water-absorption capacity, as they can adsorb or desorb nitrogen (or air) or other filling gases which are located in the space between the panes, which leads to an increased distortion of the window when the ambient temperature changes. In extreme cases, the stress which such a distortion exerts on the glass pane and the sealing material can lead to a fracturing of the glass or an increased water diffusion through the sealing material, which is associated with a shorter life of the insulating window. To prevent this undesired behaviour, most of the previously used desiccants in the insulating glass sector are based on products with pore openings of 3 Å.

To use desiccants in the construction of insulating glass windows, their water-absorption capacity per volume is one of

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 2 -

the most important quality parameters, as the water-absorption potential of the desiccant codetermines the adsorption capacity and thus the life of the insulating window. The bulk density (i.e. weight by volume of a bulk material) is likewise of great importance, as it is of decisive importance, for economic reasons, or for increasing the life of the window, to be able to house as large a quantity as possible of desiccant in the narrow cavities of a spacer.

With the presently used desiccants, water-absorption capacities typically in the range from 135 g H₂O/l desiccant to 145 g H₂O/l desiccant can be reached. These are clay-bound potassium-containing zeolite of the structure type A, clay-bound sodium-containing zeolite of the structure type A or a water glass-bound sodium zeolite A with shrunken pores which can each be used alone or in combination with silica gel or a zeolite of the faujasite structure type. For the reasons already mentioned above of gas adsorption and desorption, clay-bound sodium zeolites 4 Å or pure sodium zeolites 4 Å are normally not used.

Typical examples of clay-bound potassium-containing zeolite of the structure type A are the products currently marketed by Grace Davison under the trade names Phonosorb® 551, 555 or 558, each of which contains approximately 80 to 85 wt.-% potassium zeolite 3 Å and 15 to 20 wt.-% clay as binder. The "wt.-%" value relates in the following in each case to the weight of the finished desiccant. After activation, such products have a bulk density of approximately 750 g/l and a water-absorption capacity (measured at 10% relative humidity, r.h., and 25°C) of approximately 18.5 wt.-% (relative to the weight of the desiccant), which corresponds to a water-absorption capacity per volume of 139 g H₂O/l desiccant.

Examples of water-glass-bound sodium zeolites 4 Å with shrunken pores are the trade products MS W 551 and MS W 558 (Grace Davison), the latter previously being produced and marketed under the name MS 330 by Degussa-Hüls AG. These desiccants contain 85 to 90 wt.-% sodium zeolite A which is bound to 10 to 15 wt.-% sodium silicate, and have a bulk density of 700 g/l

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 3 -

with a water-absorption capacity (measured at 10% r.h. and 25°C) of 21 wt.-% (relative to the weight of the desiccant). This corresponds to a water-absorption capacity per volume of 147 g H₂O/l desiccant.

Although the previously mentioned products have a relatively satisfactory water-absorption potential, an improvement with regard to an increase in the bulk density is also of interest. Those skilled in the art are also familiar with zeolite desiccants with higher bulk densities, e.g. desiccants which are predominantly used in refrigerators. However their water adsorption would still have to be increased to reach the range of the water-absorption potential of standard products used in the insulating window industry. An example that may be cited of such highly compressed desiccants is the molecular sieve MS 594 (Grace Davison) which contains a clay-bound potassium zeolite 3 Å with a bulk density of 820 g/l and a relatively low water-absorption capacity (measured at 10% r.h. and 25°C) of 17 wt.-% (relative to the weight of the desiccant), which corresponds to a water-absorption capacity per volume of 139 g H₂O/l desiccant.

The object of the present invention is therefore to provide a desiccant which does not display the above-mentioned disadvantages of the products described in the state of the art, and in particular has an improved water-absorption capacity with a simultaneously higher bulk density.

This object is achieved by the present invention in that it provides a desiccant based on clay-bound zeolite which is characterized in that it comprises hygroscopic salt and optionally further conventional additives.

Another object of the invention is a process for the preparation of the desiccant according to the invention.

A further object of the invention is the use of the desiccant according to the invention in insulating glass windows, composite windows, spacers for insulating glass windows or composite

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 4 -

windows, packed in paper or plastic bags, in stoppers of tablet tubes or in gas dryers, in particular air dryers.

The invention relates finally to insulating glass windows or composite windows and spacers for insulating glass windows or composite windows which comprise the desiccant according to the invention.

Preferred embodiments are the subject-matter of the dependent claims.

The desiccant according to the invention comprises the components (a) zeolite, (b) clay, (c) hygroscopic salt and optionally as further component (d) conventional additives.

The desiccant according to the invention is present in customary particulate solid forms, say as granules, pellets or extrudate, provided the properties required for use as desiccant, e.g. bulking ability and water-absorption capacity, are ensured. Granules are readily-flowing particulate aggregates of powders which are composed of various shaped granular particles with sufficient mechanical strength, and have been prepared by aggregation or shaping of finer powder particles. Thus granular particles are more or less porous aggregates of powdery starting substances. Upon granule formation, as narrow a particle-size range as possible with a uniform geometric shape is sought, e.g. upon preparation of pellets which are spherical granular particles of very narrow particle-size range.

In a preferred embodiment, the desiccant according to the invention is present as granules. Preferably the hygroscopic salt/hygroscopic salts (component (c)) is/are arranged in the pores of the granular particles. The micropores of the zeolite (component (a)) are therefore preferably free from hygroscopic salt.

According to the invention, the desiccant can also consist merely of components (a), (b), (c) and optionally (d).

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 5 -

The proportions of the named components given in "wt.-%" refer in the overall description and the claims, if not otherwise indicated, to the weight of the total desiccant.

Any zeolites which are usually contained in desiccants can be used as component (a). Preferred are however sodium-containing zeolite of the structure type A, potassium-containing zeolite of the structure type A, zeolite of the faujasite structure type or any mixture of these zeolites. Particularly preferred is potassium-containing zeolite of the structure type A which has a potassium content of 9 to 18 wt.-% (relative to the weight of the zeolite) and are typically prepared by the exchange of sodium-containing zeolite of the structure type A for potassium salt.

The desiccant according to the invention contains the zeolite (component (a)) preferably in an amount of 50 to 90 wt.-%, more preferably 70 to 90 wt.-% and in particular 75 to 85 wt.-%.

As component (b) the desiccant according to the invention comprises clay, the clays usually used in clay-bound zeolites being able to be used. These are for example montmorillonite, kaolinite, bentonite, smectite, attapulgite, sepiolite or any mixture thereof.

The desiccant according to the invention contains clay (component (b)) preferably in an amount of 5 to 40 wt.-%, more preferably 7 to 25 wt.-% and in particular 10 to 20 wt.-%.

Furthermore, the desiccant according to the invention comprises hygroscopic salt (component (c)). By the term "hygroscopic" is meant here the property of diverse inorganic salts of attracting atmospheric moisture during prolonged storage in normal air which always contains some water vapour. Magnesium chloride, calcium chloride, magnesium sulphate, sodium sulphite, magnesium polyphosphate, sodium polyphosphate, sodium carbonate, sodium sulphate or any mixture of these salts is preferably used as component (c). The aforementioned magnesium salts are preferred, as they have only a limited ability to exchange

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 6 -

potassium ions of potassium-containing zeolites of structure type A. Magnesium sulphate is the most preferred. The other salts can also be used in principle, but are less preferred as they can contribute to an increase in the pore width and thus to a greater tendency of the desiccant to adsorb and desorb air (or nitrogen) and other filling gases.

The desiccant according to the invention contains the hygroscopic salt (component (c)) preferably in an amount of 2 to 30 wt.-%, more preferably 2 to 15 wt.-% and in particular 5 to 10 wt.-%.

Optionally, the desiccant according to the invention comprises as component (d) further conventional additives, e.g. granulation auxiliaries. The amount of component (d) in the desiccant according to the invention is preferably 0 to 5 wt.-%.

The desiccant according to the invention is prepared by mixing a starting mixture comprising the components (a) zeolite, (b) clay, (c) hygroscopic salt and (d) optionally further conventional additives, aggregating it, and activating, optionally after drying and/or sieving, the product obtained through aggregation.

The starting mixture contains the already previously described zeolites, clays, hygroscopic salts and additives. Suitable amounts of these components are as follows:

- (a) 50 to 90 wt.-% (preferably 70 to 90 wt.-%, in particular 75 to 85 wt.-%) zeolite,
- (b) 5 to 40 wt.-% (preferably 7 to 25 wt.-%, in particular 10 to 20 wt.-%) clay and
- (c) 2 to 30 wt.-% (preferably 2 to 15 wt.-%, in particular 5 to 10 wt.-%) hygroscopic salt.

The starting mixture optionally contains further conventional additives (d) in an amount of 0 to 5 wt.-%. The proportions of

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 7 -

the named components given in "wt.-%" relate to the weight of the starting mixture.

By the term "mixing" is meant a combining of the starting components in any order and optionally a subsequent homogenizing, the respective steps being able to take place at room temperature, but also at increased or reduced temperature.

By "aggregating" is meant here the assembly or shaping of finer particles, e.g. powder particles, which can be achieved by moistening, under pressure or by heating the starting mixture. For the aggregation, methods are used which are known in the technology of particulate solid forms, e.g. granulation, extrusion, pelletizing, compression-agglomeration, grinding or spray-agglomeration. If the desiccant according to the invention is provided as granules, the starting mixture is preferably aggregated by granulation using granulation liquid (wet granulation). The term "granulation" covers the work steps of mixing the starting components and granule formation (granule build-up). For the granulation, for example, mixers, kneader-mixers, extruders or pelletizer-pan mixers can be used, the individual components being able to be mixed together in any order. For example, firstly only the powdery starting components are mixed, the granulation liquid added and optionally mixed again. By the term "mixing" is meant here a combining of the starting components (with or without granulation liquid) and optionally a subsequent homogenizing, the respective steps being able to take place at room temperature, but also at increased or reduced temperature. Granule formation can be achieved by moistening (e.g. by spraying), suitably with solvent, solvent mixtures and/or solvent vapours. A solvent or solvent mixture, preferably water, is preferably used for the aggregating or shaping of the starting mixture to be granulated.

The amount of granulation liquid must lie in a specific range in order to obtain granular particles having a specific diameter e.g. in the range from 0.2 to 5 mm, more preferably 0.5 to 2.0 mm, and can be established by a person skilled in the art by a few tests.

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 8 -

The methods used in the above mentioned steps of drying, sieving and activating are known to persons skilled in the art and therefore require no further elaboration. It may still be mentioned that it is possible, with the help of a so-called fluid-bed granulation, to carry out the steps of mixing, granule build-up and drying in one work stage.

With wet granulation, it is even more preferred to use as granulation liquid a solution or suspension of part or all of the hygroscopic salt (component (c)) of the starting mixture in solvent or solvent mixture.

In a particularly preferred embodiment, the desiccant according to the invention is prepared by wet-granulating a starting mixture comprising the components zeolite, clay and optionally further conventional additives using a solvent or suspension of hygroscopic salt in a solvent or solvent mixture, preferably water, and then activating the granules obtained, optionally after drying and/or sieving. The addition of the hygroscopic salt in dissolved or suspended form has the advantage that, compared with the moistening of a starting mixture which already contains hygroscopic salt, it is distributed more homogeneously in the granules and in particular in the pores of the granular particles. An aqueous solution of one or more hygroscopic salt(s) and in particular an aqueous solution of magnesium sulphate is preferably added to the starting mixture as granulation liquid.

The concentration of the one or more hygroscopic salt(s) in the aqueous solution or suspension is in general 10 to 50 wt.-%, preferably 20 to 50 wt.-% and in particular 35 to 45 wt.-% (each relative to the weight of the solution or suspension). Saturated aqueous solutions of one or more hygroscopic salt(s) are even more preferred, it being most preferred to use a saturated aqueous solution of magnesium sulphate as granulation liquid.

Desiccants which can be obtained by the above-described process according to the invention display a water-absorption capacity

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 9 -

per volume, improved compared with previously used clay-bound zeolites, of 160 g H₂O/l desiccant or greater, more preferably 160 g H₂O/l desiccant to 180 g H₂O/l desiccant. These quantities can be calculated from the bulk density and the water-absorption capacity which is relative to the weight of the desiccant (for more details see test methods). The water-absorption capacity of the desiccant (relative to the weight of the desiccant) is measured at 10% relative humidity and 25°C and is in general 18 wt.-% or greater, more preferably 18 to 22 wt.-%. The bulk density of the desiccant is in general 800 g/l or greater, more preferably 800 to 1000 g/l and even more preferably 900 to 1000 g/l and thus lies in the range of highly compressed clay-bound potassium zeolites 3 Å (e.g. molecular sieve MS 594 from Grace Davison). The desiccant according to the invention displays combinations of values for bulk density and water-absorption capacity (relative to the weight of the desiccant) in the ranges quoted in each case from which water-absorption capacities (relative to the volume of the desiccant) of 160 H₂O/l or greater, more preferably 160 g H₂O/l to 180 H₂O/l can be calculated.

The desiccant according to the invention can be used in particular in insulating glass windows, composite windows (double windows), spacers for insulating glass windows or composite windows (e.g. of metal, metal alloys and/or plastic). It can also be packed in bags made e.g. of paper or plastic, and then used in packed form in packages for moisture-sensitive substances or equipment, say electronic equipment. Furthermore, the desiccant according to the invention is suitable for use in stoppers for tablet tubes in which it protects moisture-sensitive medicaments or active ingredients, or in gas dryers, in particular air dryers. Furthermore, in addition to these fields of use, uses can also be considered generally where moisture is a problem and can lead e.g. to corrosion or storage instabilities.

A major advantage of the desiccant according to the invention is that, because of the improved water-absorption capacity per volume, the life can be increased with a given window quality

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 10 -

compared with products from the state of the art. On the other hand, it is sufficient, for the maintenance of an already achieved life or window quality, to still fill spacers e.g. only on two sides or on one side, instead of as previously on four or two sides, which is associated with a reduction in cost during window manufacture.

It is assumed that the described advantageous effects compared with known clay-bound zeolites, namely a higher water adsorption and bulk density, rest on the fact that, with the process according to the invention, the hygroscopic salt is stored between the particles of clay-bound zeolite, e.g. in the pores of the spherical structure of the granules. However, the hygroscopic salt essentially does not fill the micropores of the zeolite, so that its water adsorption is not adversely affected in practice compared with a zeolite which is present in free form. In addition, the storage of the hygroscopic salt, for example in the pores of the spherical granular particles, offers the advantage that it is immobilized therein and consequently does not liquify. On the other hand, granules from hygroscopic salt form lumps or liquefy if the moisture absorption is too high if it is present as a mere physical mixture with zeolite granules.

The following examples illustrate the present invention. If not otherwise indicated, all percentages relate to weight.

Example 1

2330 g potassium-containing zeolite of the structure type A and 250 g clay were mixed in an intensive mixer and then 675 g of a saturated aqueous magnesium sulphate solution added as granulation liquid, so that a sufficient granulation moisture was present for sphere formation. The spheres were dried for 24 hours at 120°C, sieved out to a sphere diameter of 1.6 to 2 mm and activated for 2 hours at 500°C. After activation, the granules had a water-absorption capacity (measured at 10% r.h. and 25°C) of 21 wt.-% (relative to the weight of the desiccant) and

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 11 -

a bulk density of 838 g/l. This produced a water-absorption capacity per volume of 176 g H₂O/l desiccant.

Comparative examples

The desiccant according to the invention prepared in Example 1 was compared with previously used desiccants conventional in the trade based on clay- or water-glass bound zeolite with regard to water-absorption capacity (in wt.-%, measured at 10% r.h. and 25°C), bulk density (in g/l) and water-absorption capacity per volume (in g H₂O/l desiccant). These results are summarized in Table 1.

Table 1

No.	Product Type	Commercial product	Water-absorption capacity at 10% r.h. and 25°C [wt.-%]	Bulk density	Water-absorption capacity per volume [g H ₂ O/l desiccant]
1 (comparison)	Clay-bound, potassium-containing zeolite of structure type A	PHONOSORB® 558 (Grace Davison)	18.5	750	139
2 (comparison)	Clay-bound, potassium-containing zeolite of the structure type A (highly compressed)	Molecular sieve MS 594 (Grace Davison)	17	820	139
3 (comparison)	Water glass-bound sodium zeolite 4 Å with shrunken pores	MS W 568 (Grace Davison)	21	700	147
Desiccant according to the invention (Ex. 1)	Clay-bound, potassium-containing zeolite of the structure type A containing MgSO ₄	-	21	838	176

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 12 -

It emerges from Table I that the desiccant according to the invention displays a higher or identical water-absorption capacity at 10% r.h. and 25°C and higher bulk densities than the previously used desiccants based on clay- or water glass-bound zeolite. The combination of these two values produces a higher water-absorption capacity per volume compared with the known products.

Test methods:

1. *Measurement of water-absorption capacity (relative to the weight of the desiccant)*

5 g activated desiccant was subjected to an air stream of 10% r.h. at 25°C and 300 l/h. The weight difference through water absorption of the desiccant was measured gravimetrically, until the weight remained constant. Then the water-absorption capacity was measured by means of measurement of loss on ignition at 950°C.

2. *Measurement of bulk density*

A 150-ml vertical cylinder was weighed. Desiccant according to the invention was then poured into this standard cylinder and compressed under vibration so that the fill volume was approx. 100 ml after compression. Weighing was carried out anew, the weight of filled desiccant divided by the fill volume after compression giving the bulk density.

The water-absorption capacity per volume was calculated from the bulk density [g/l] which was multiplied by the water-absorption capacity (relative to the weight of the desiccant)/100.

Patent Claims

1. Desiccant based on clay-bound zeolite, which comprises hygroscopic salt and optionally further conventional additives.
2. Desiccant according to claim 1, wherein the zeolite comprises sodium-containing zeolite of the structure type A, potassium-containing zeolite of the structure type A, zeolite of the faujasite structure type or a mixture thereof.
3. Desiccant according to claim 1 or 2, wherein the zeolite comprises potassium-containing zeolite of the structure type A.
4. Desiccant according to claim 2 or 3, wherein the potassium-containing zeolite of the structure type A has a potassium content of 9 to 18 wt.-% (relative to the weight of the zeolite).
5. Desiccant according to one of claims 1 to 4, wherein the clay comprises montmorillonite, kaolinite, bentonite, smectite, attapulgite, sepiolite or a mixture thereof.
6. Desiccant according to one of claims 1 to 5, wherein the hygroscopic salt comprises magnesium chloride, calcium chloride, magnesium sulphate, sodium sulphite, magnesium polyphosphate, sodium polyphosphate, sodium carbonate, sodium sulphate or a mixture thereof.
7. Desiccant according to claim 6, wherein the hygroscopic salt is selected from magnesium chloride, magnesium sulphate and magnesium polyphosphate.

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 14 -

8. Desiccant according to claim 7, wherein the hygroscopic salt is magnesium sulphate.
9. Desiccant according to one of claims 1 to 8, which comprises 50 to 90 wt.-% zeolite, 5 to 40 wt.-% clay, 2 to 30 wt.-% hygroscopic salt and optionally 0 to 5 wt.-% further conventional additives.
10. Desiccant according to one of claims 1 to 9, which is present as granules and hygroscopic salt is arranged in the pores of the granular particles.
11. Desiccant according to one of claims 1 to 10, which has a water-absorption capacity (measured at 10% relative humidity and 25°C) of 18 wt.-% or greater, more preferably 18 wt.-% to 22 wt.-%, (each relative to the weight of the desiccant), a bulk density of 800 g/l or greater, more preferably 800 to 1000 g/l, and a water-absorption capacity per volume of 160 g H₂O/l desiccant or greater, more preferably 160 to 180 g H₂O/l desiccant.
12. Process for the preparation of a desiccant according to one of claims 1 to 11, wherein a starting mixture comprising the components (a) zeolite, (b) clay, (c) hygroscopic salt and (d) optionally further conventional additives is mixed, aggregated and the product obtained by aggregation is activated, optionally after drying and/or sieving.
13. Process according to claim 12, wherein a starting mixture is aggregated by granulation using granulation liquid (wet granulation).
14. Process according to claim 13, wherein a solvent or solvent mixture, preferably water, is used as granulation liquid.

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 15 -

15. Process according to claim 14, wherein a solvent or suspension of part or all of the hygroscopic salt (component (c)) of the starting mixture in the solvent or solvent mixture is used as granulation liquid.
16. Process according to claim 15, wherein the starting mixture comprising the components zeolite, clay and optionally further customary additives is wet-granulated using a solution or suspension of hygroscopic salt in a solvent or solvent mixture, preferably water, and then the granules obtained are activated, optionally after the drying and/or sieving.
17. Process according to claim 16, wherein an aqueous solution of one or more hygroscopic salt(s), preferably magnesium sulphate, is used as granulation liquid.
18. Process according to claim 17, characterized in that the aqueous solution of one or more hygroscopic salt(s) has a concentration of 10 to 50 wt.-% (relative to the weight of the solution) and/or comprises a saturated aqueous solution of a one or more hygroscopic salt(s).
19. Process according to claim 18, wherein a saturated aqueous magnesium sulphate solution is used as granulation liquid.
20. Use of a desiccant according to one of claims 1 to 11 or prepared according to claims 12 to 19 in insulating glass windows, composite windows, spacers for insulating glass windows or composite windows, packed in paper or plastic bags, in stoppers of tablet tubes or in air dryers.
21. Insulating glass window or composite window, which comprises desiccant according to one of claims 1 to 11 or prepared according to one of claims 12 to 19.

WO 03/018175

PCT/EP02/09277

- 16 -

22. Spacer for insulating glass windows or composite windows, which comprises desiccant according to one of claims 1 to 11 or prepared according to one of claims 12 to 19.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/09277
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D53/28 B01J20/18 E06B3/677		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D B01J E06B F24F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 37 11 156 A (BAYER AG) 20 October 1988 (1988-10-20) column 1, line 67 -column 3, line 48; claim 1; example 1	1-22
X	FR 1 463 443 A (VEB FARBFABRIK WOLFEN) 8 March 1967 (1967-03-08) the whole document	1-3,5-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 386 (C-0750), 21 August 1990 (1990-08-21) & JP 02 144121 A (SHINTOH KAGAKU KOGYO KK), 1 June 1990 (1990-06-01) abstract	1,5-10, 12-14,20
	-/--	
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document number of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 November 2002		Date of mailing of the international search report 04/12/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 940-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 940-3019		Authorized officer Maremonti, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No.
PCT/EP 02/09277

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198711 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 1987-075279 XP002221960 & JP 62 027037 A (NIPPON CHEM IND CO LTD), 5 February 1987 (1987-02-05) abstract -----	1-3,5-10
A	DE 17 92 743 B (GEBR. HERRMANN) 7 December 1972 (1972-12-07) column 1, line 34-45 column 2, line 38-44 column 3, line 15 -column 4, line 19; claims 1-3 -----	1-19
A	US 5 493 821 A (COHEN ALAN P ET AL) 27 February 1996 (1996-02-27) claims 1-13; figure 2 -----	1-22
A	US 3 625 866 A (CONDE ROBERT MARK) 7 December 1971 (1971-12-07) claims 1-8 -----	1-20

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 02/09277

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3711156	A	20-10-1988	DE 3711156 A1 20-10-1988
FR 1463443	A	08-03-1967	NONE
JP 02144121	A	01-06-1990	JP 8022366 B 06-03-1996
JP 62027037	A	05-02-1987	JP 1811730 C 27-12-1993 JP 5021026 B 23-03-1993
DE 1792743	B	07-12-1972	DE 1792743 A1 07-12-1972
US 5493821	A	27-02-1996	US 5856264 A 05-01-1999
US 3625866	A	07-12-1971	DE 2036025 A1 28-01-1971 FR 2053130 A5 16-04-1971 GB 1324393 A 25-07-1973 JP 51044112 B 26-11-1976 NO 126833 B 02-04-1973

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ベツエル, ハイデ

ドイツ 6 7 5 4 9 ボルムス・ドネルスベルクシュトラッセ 1 2 2 / 1 0

Fターム(参考) 4D052 AA00 GA04 GB12 GB17 HA00 HA03 HA08 HA12 HA13 HA24
HB02

4G066 AA36B AA43B AA47B AA50B AA62B AA63B AA64B BA09 BA36 CA43
DA03 FA02 FA21 FA26 FA37