



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115666780 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 26

(21) 申请号 202180039375.7

(22) 申请日 2021.06.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115666780 A

(43) 申请公布日 2023.01.31

(30) 优先权数据
2005763 2020.06.02 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2021/051001 2021.06.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/245354 FR 2021.12.09

(73) 专利权人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布

(72) 发明人 G. 奥尔蒂斯 C. 卢茨 T. 瓦萨洛
K. 洛佩兹

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

专利代理师 詹承斌 宋莉

(51) Int. Cl.
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 7/26 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101878256 A, 2010.11.03
CN 102256699 A, 2011.11.23
CN 108025280 A, 2018.05.11
US 2005191490 A1, 2005.09.01
US 2014272207 A1, 2014.09.18
WO 2018027136 A1, 2018.02.08

审查员 崔娅

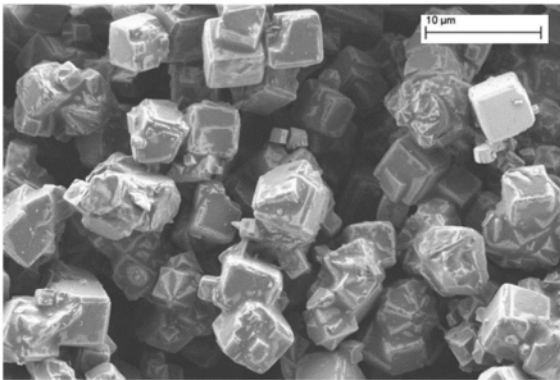
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

具有改进的相容性的沸石

(57) 摘要

本发明涉及改性的沸石晶体,其包含沸石晶体和相对于改性的沸石晶体的总重量计的包括端点的0.5重量%至20重量%的至少一种聚合物相容剂,特别地官能聚烯烃。本发明还涉及根据本发明的改性的沸石晶体作为聚合物基质中的填料的用途,例如用于制备复合材料。



1.改性的沸石晶体,其包含沸石晶体和相对于改性的沸石晶体的总重量计的包括端点的0.5重量%至20重量%的至少一种聚合物相容剂,

其中所述改性的沸石晶体呈不相互连接的游离晶体的形式、或呈脆的晶体聚集体的形式,

其中聚合物相容剂选自: α -烯烃或二烯烃的均聚物或共聚物,以及烯烃与官能化的共聚单体的共聚物;所述 α -烯烃或二烯烃用一个或多个选自不饱和羧酸或二羧酸酐或不饱和环氧化物的官能团官能化,所述官能化的共聚单体选自不饱和羧酸、其盐和其酯。

2.如权利要求1所述的改性的沸石晶体,其中改性的沸石晶体包含沸石晶体和相对于改性的沸石晶体的总重量计的包括端点的0.5重量%至15重量%的至少一种聚合物相容剂。

3.如权利要求2所述的改性的沸石晶体,其中改性的沸石晶体包含沸石晶体和相对于改性的沸石晶体的总重量计的包括端点的1重量%至10重量%的至少一种聚合物相容剂。

4.如权利要求3所述的改性的沸石晶体,其中改性的沸石晶体包含沸石晶体和相对于改性的沸石晶体的总重量计的包括端点的1重量%至5重量%的至少一种聚合物相容剂。

5.如权利要求1所述的改性的沸石晶体,其中沸石晶体为选自以下的沸石吸附剂材料:LTA沸石,FAU沸石,MFI沸石,P沸石,SOD沸石,MOR沸石,CHA沸石,HEU沸石,以及以任意比例的其两种或更多种的混合物。

6.如权利要求1至5中任一项所述的改性的沸石晶体,其中沸石晶体具有以下为数均尺寸:在0.05 μm 和20 μm 之间。

7.如权利要求6所述的改性的沸石晶体,其中沸石晶体具有以下为数均尺寸:在0.1 μm 和20 μm 之间。

8.如权利要求7所述的改性的沸石晶体,其中沸石晶体具有以下为数均尺寸:在0.1 μm 和10 μm 之间。

9.如权利要求8所述的改性的沸石晶体,其中沸石晶体具有以下为数均尺寸:在0.2 μm 和10 μm 之间。

10.如权利要求9所述的改性的沸石晶体,其中沸石晶体具有以下为数均尺寸:在0.3 μm 和8 μm 之间。

11.如权利要求10所述的改性的沸石晶体,其中沸石晶体具有以下为数均尺寸:在0.5 μm 和5 μm 之间。

12.如权利要求1至5中任一项所述的改性的沸石晶体,其中相容剂具有以下为熔体流动指数:大于250 g / 10 min,根据标准ASTM D1238,在190°C,负载2.16 kg下测量。

13.如权利要求12所述的改性的沸石晶体,其中相容剂具有以下为熔体流动指数:在250 g / 10 min和1000 g / 10 min之间,根据标准ASTM D1238,在190°C,负载2.16 kg下测量。

14.如权利要求13所述的改性的沸石晶体,其中相容剂具有以下为熔体流动指数:在300 g / 10 min和950 g / 10 min之间,根据标准ASTM D1238,在190°C,负载2.16 kg下测量。

15.如权利要求14所述的改性的沸石晶体,其中相容剂具有以下为熔体流动指数:在500 g / 10 min和900 g / 10 min之间,根据标准ASTM D1238,在190°C,负载2.16 kg下测量。

16. 如权利要求15所述的改性的沸石晶体,其中相容剂具有以下的熔体流动指数:在550 g / 10 min和900 g / 10 min之间,根据标准ASTM D1238,在190℃,负载2.16 kg下测量。

17. 如权利要求1至5中任一项所述的改性的沸石晶体,其中所述相容剂的熔化温度低于150℃。

18. 如权利要求17所述的改性的沸石晶体,其中所述相容剂的熔化温度低于120℃。

19. 如权利要求18所述的改性的沸石晶体,其中所述相容剂的熔化温度低于110℃。

20. 如权利要求19所述的改性的沸石晶体,其中所述相容剂的熔化温度低于100℃。

21. 如权利要求1至5中任一项所述的改性的沸石晶体,其具有以下的数均尺寸:在0.07 μm和25 μm之间。

22. 如权利要求21所述的改性的沸石晶体,其具有以下的数均尺寸:在0.1 μm和20 μm之间。

23. 如权利要求22所述的改性的沸石晶体,其具有以下的数均尺寸:在0.1 μm和10 μm之间。

24. 如权利要求23所述的改性的沸石晶体,其具有以下的数均尺寸:在0.2 μm和10 μm之间。

25. 如权利要求24所述的改性的沸石晶体,其具有以下的数均尺寸:在0.3 μm和8 μm之间。

26. 如权利要求25所述的改性的沸石晶体,其具有以下的数均尺寸:在0.5 μm和5 μm之间。

27. 如权利要求1至26中任一项所述的改性的沸石晶体作为聚合物基质中的填料的用途。

28. 如权利要求27中所述的用途,作为用于在双层玻璃、涂料组合物、准备好聚合的配制物的领域中应用的聚合物基质中的填料,以及用于作为在具有增强的机械性质、阻燃性质和声学性质的材料中的填料的应用,以及用于电气和电子领域中的应用。

29. 如权利要求27中所述的用途,作为用于准备好交联的配制物的领域中应用的聚合物基质中的填料。

具有改进的相容性的沸石

[0001] 本发明涉及沸石吸附剂的领域,更特别地涉及包含沸石吸附剂的复合材料的领域,并且尤其是包含分散在有机基质中的沸石吸附剂的复合材料的领域。

[0002] 当今越来越多的应用要求在聚合物基质中并入大比例的一种沸石吸附剂或多种吸附剂(更简单地“沸石”),特别是当沸石用作用于吸附目的(例如水吸附或挥发性有机化合物的吸附)的活性成分时。

[0003] 在这种情况下,聚合物基质仅用作附聚粘合剂,以将沸石成形成吸附制品,其形式例如为吸附剂条,模塑或挤出部件,或密封件。

[0004] 专利申请FR2939330描述了具有有机粘合剂的沸石吸附剂材料,该材料含有65%至99%的直接并入到聚合物基质中的晶体形式的沸石。将晶体并入到聚合物中的技术是在双螺杆挤出机中混合的技术。该技术需要相对显著量的能量,并且显示沸石和有机基质之间的差的相容性。

[0005] 由于在无机沸石和有机聚合物基质之间通常观察到的这种“不相容性”,因此沸石通常仅以相对较低的量并入到聚合物基质中。这就是为什么沸石晶体经常用作例如阻燃组合物中的填料材料的原因之一,如例如在文献EP0629678、FR3062390和EP1375594中描述。在这种情况下,材料中的沸石的按重量计的量通常不超过10%。

[0006] 沸石还可用于活性原理的载体,例如用于可控制基于具有马来酸酐基团的聚合物的可交联聚合物组合物的交联的胺(US5792816)。沸石含量再次通常小于20%。

[0007] 尽管对于沸石而言已经研究了进一步用途,但按重量计的量仍然是低的,这主要是由于无机沸石和有机基质之间的平庸的相容性。在这样的应用中,沸石以少量使用,例如为了提供特殊的(ad hoc)脱水性质,如在聚氨酯的生产中,举例来说,以除去异氰酸酯和多元醇配制物中的痕量水,从而防止在聚合物中形成气泡,或者捕获聚合物材料中的痕量的残留单体。

[0008] 在其他情况下,沸石赋予组合物以特定性质,例如在文献FR2811304中就是这种情况,该文献相应地描述了基于聚烯烃或聚苯乙烯的抑真菌包装,其含有最高达30%的部分地与银交换的沸石晶体。

[0009] 申请W02009032869进而描述了通过将聚烯烃有机粘合剂和沸石吸附剂组分以55%至77%的水平混合而获得的脱水组合物。该组合物用于生产用于双层玻璃(glazing, 釉)的脱水密封件。然而,这样的组合物的使用不是非常容易的:制备中,用于将吸附剂固体并入的时间长,并且混合物非常粘稠。

[0010] 因此,目前的技术状态表明,如今仍然存在着对于以下而言尚未完全满足的需要:在与工业开发相容的使用条件下将沸石以高比例并入到聚合物基质中。

[0011] 将高比例的一种或多种沸石并入到聚合物基质中是精密的、通常相当漫长且能量密集的操作,因此任何旨在减少配制物的各种成分的混合时间和/或减少相关能量消耗的解决方案,或者旨在对于相同的生产率增加聚合物基质中的沸石的比例的解决方案,都将非常有用和非常受重视。

[0012] 相应地,本发明的目的之一是提供对有机材料(例如有机聚合物)具有改进的相容

性的沸石。本发明的另一目的是提供对有机材料具有改进的相容性的沸石,以及将显著量的所述沸石并入到所述有机材料中。又一个目的是提供具有改进得相容性的沸石,其可方便地制备和可容易地在工业中使用,具有相对较低的生产成本和受控的能量消耗。

[0013] 发明人现在发现,这些目的可通过本发明完全地或至少部分地实现。其他的进一步的目的将从下面的描述变得显而易见。

[0014] 现在确实已经发现,可显著改进沸石晶体(即吸附剂材料(即活化的晶体,其为已经经历热处理的晶体))与聚合物的相容性或亲和性,尤其是为了增强所述沸石以高比例向聚合物基质中的并入和/或,对于相同的生产率,增加并入到聚合物基体中的沸石的比例,同时保持良好的机械性质,并且在一些情况下向聚合物和并入根据本发明改性的沸石晶体的复合材料赋予完全预料不到的性质。

[0015] 相应地,并且在第一方面,本发明涉及改性的沸石晶体,其包含沸石晶体和相对于改性的沸石晶体的总重量计0.5重量%至20重量%、优选0.5重量%至15重量%、更优选1重量%至10重量%、并且有利地1重量%至5重量%(包括端点)的至少一种聚合物相容剂,更特别地官能聚烯烃。

[0016] 在本发明中,沸石晶体是本领域技术人员熟知的沸石吸附剂材料,并且可为吸附领域中使用的任何类型,并且沸石的优选的实例包括但不限于LTA沸石,优选3A、4A和5A,FAU沸石,优选X型、LSX型、MSX型和Y型,MFI沸石,优选ZSM-5型和硅沸石,P沸石,SOD沸石(例如方钠石(sodalite)),MOR沸石,CHA沸石(例如菱沸石(chabazite)),HEU沸石(例如斜发沸石(clinoptilolite)),以及以任意比例的其两种或更多种的混合物。

[0017] 为了本发明的需要,优选的沸石是选自以下的那些:LTA沸石,优选3A、4A和5A,FAU沸石,优选X型、LSX型、MSX型和Y型,P沸石,SOD沸石(例如方钠石),MOR沸石,CHA沸石(例如菱沸石),HEU沸石(例如斜发沸石),以及以任意比例的其两种或更多种的混合物。

[0018] 前面提及的沸石可为天然的、人造的或合成的,换句话说,天然的、改性的或合成的。沸石通常含有一种或多种类型的阳离子,以确保其电子中性。天然存在于沸石中的或在一种或多种阳离子交换之后存在于沸石中的阳离子是本领域技术人员熟知的。这样的阳离子的非限制性实例包括以下的阳离子:氢,碱金属,碱土金属,来自VIII、IB和IIB族的金属,以及其两种或更多种的混合,并且阳离子的实例通常包括以下的阳离子:锂,钾,钠,钡,钙,银,铜,锌,以及以任意比例的其两种或更多种的混合。

[0019] 晶体的数均尺寸(在说明书的其余部分中更简单地“晶体的尺寸”)可在宽的比例内变化,并且通常在0.05 μm 和20 μm 之间,优选在0.1 μm 和20 μm 之间,更优选在0.1 μm 和10 μm 之间,有利地在0.2 μm 和10 μm 之间,优选在0.3 μm 和8 μm 之间,还更好地在0.5 μm 和5 μm 之间。

[0020] 本发明的改性的沸石晶体进一步包含至少一种聚合物相容剂,更特别地官能聚烯烃,如上所述。

[0021] 在本发明的一个实施方案中,用于制备改性的沸石晶体所使用的相容剂,优选所述至少一种官能聚烯烃,具有以下的熔体流动指数(MFI):大于250g/10min,根据标准ASTM D1238(190 $^{\circ}\text{C}$,负载2.16kg)测量,优选在250g/10min和1000g/10min之间,更优选在300g/10min和950g/10min之间,还更好地在500g/10min和900g/10min之间,并且实际上非常优选地在550g/10min和900g/10min之间。

[0022] 根据一个优选的实施方案,所述相容剂的熔化温度低于150 $^{\circ}\text{C}$,更优选低于120 $^{\circ}\text{C}$,

有利地低于110℃,并且还更好地低于100℃。

[0023] 相容剂是聚合物,优选聚烯烃,并且还更具体地官能聚烯烃。

[0024] “聚烯烃”是 α -烯烃或二烯烃的均聚物或共聚物。这些烯烃是,举例来说,乙烯,丙烯,丁-1-烯,辛-1-烯,丁二烯,苯乙烯等,以及以任意比例的其两种或更多种的混合物。

[0025] 聚烯烃作为术语还包括上述两种或更多种均聚物和/或共聚物的混合物。可能的聚烯烃的非限制性实例包括聚乙烯(HDPE、LDPE或VLDPE)、聚丙烯,及其共聚物。聚烯烃的数均分子量可在宽程度内变化,并且通常在1000g/mol和1 000 000g/mol之间。

[0026] 此外,这些聚烯烃或共聚烯烃可被本领域技术人员熟知的不同的官能团接枝或“官能化”,所述官能团例如不饱和羧酸或二羧酸酐,例如马来酸酐;或不饱和环氧化物例如甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0027] 根据另一个实施方案,如此官能化的聚烯烃(称为官能聚烯烃)可通过官能化的单体的均聚、或烯烃与官能化的共聚单体的共聚、或官能化的烯烃与任选地官能化的共聚单体的共聚来制备,所述官能化的单体或共聚单体有利并且最一般地选自不饱和羧酸、其盐和其酯,例如(甲基)丙烯酸烷基酯,例如丙烯酸甲酯,饱和羧酸的乙烯基酯例如乙酸乙烯酯,不饱和二羧酸、其盐、其酯、其单酯、其酸酐,不饱和环氧化物等,以及以任意比例的其两种或更多种的混合物。一般而言,“官能化的聚烯烃”或“官能聚烯烃”是这样的聚烯烃:其可一般称为“官能化的聚烯烃”并且已知是具有键合至聚合物链的至少一种极性或非极性官能性(functionality,官能度)的一种或多种烯烃的聚合物。根据本发明的一个优选方面,优选的烯烃聚合物是具有至少一种极性官能度的那些。根据本发明的一个优选的方面,术语“官能聚烯烃”不包括卤化聚烯烃。

[0028] 相应地,并且在本发明的一个实施方案中,当相容剂是共聚物并且优选地与烯属组分的共聚物时,所述共聚物有利地选自烯烃/羧酸(任选地呈盐形式或呈酯形式)共聚物和烯烃与羧酸的乙烯基酯的共聚物,仅陈述最常见的烯属共聚物。

[0029] 可能的烯烃/羧酸(任选地呈盐形式或呈酯形式)共聚物还包括烯烃/不饱和羧酸共聚物,任选地呈盐形式或呈酯形式。适合于本发明的需要的羧酸、盐或酯的实例特别地包括丙烯酸和甲基丙烯酸、其盐或酯,并且尤其是丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯。

[0030] 可能的烯烃和羧酸的乙烯基酯的共聚物包括烯烃和饱和羧酸的乙烯基酯的共聚物,并且更特别地烯烃/乙酸乙烯酯共聚物。

[0031] 在本发明的含义内应理解,聚合物相容剂可包含一种或多种如刚刚定义的聚合物和/或共聚物,并且更特别地如刚刚定义的烯属聚合物和/或共聚物。

[0032] 根据一个特别的实施方案,在共聚物中官能化的共聚单体的量(按数量计,由红外光谱法确定)为10%至40%。

[0033] 根据本发明改性的沸石晶体(即包含如上所述的至少一种相容剂的晶体)呈游离晶体(即游离粉末)的形式、或呈脆的(friable,易碎的)晶体聚集体(aggregates,集料)的形式。换句话说,除了任何晶体聚集体以外,根据本发明的晶体是不相互连接的晶体,并且这些不相互连接的晶体是包含至少一种聚合物相容剂、优选至少一种官能聚烯烃的沸石晶体。

[0034] 根据本发明的改性的晶体的数均尺寸(在说明书的其余部分中更简单地“改性的晶体的尺寸”)通常在0.07 μm 和25 μm 之间,优选在0.1 μm 和20 μm 之间,更优选在0.1 μm 和10 μm

之间,有利地在 $0.2\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 之间,更优选在 $0.3\mu\text{m}$ 和 $8\mu\text{m}$ 之间,还更好地在 $0.5\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 之间。

[0035] 根据另一方面,本发明涉及制备根据本发明改性的沸石晶体(即包含至少一种相容剂的沸石晶体)的工艺。该工艺的特征在于其包括以下步骤:

[0036] a) 将沸石晶体与所述至少一种相容剂混合,以及

[0037] b) 收取改性的沸石晶体。

[0038] 在步骤a)中使用的相容剂可在与沸石晶体混合之前被熔化或研磨,例如通过低温研磨。相容剂可在混合之前和/或混合期间处于固体或熔化状态。收取的改性的沸石晶体呈粉状晶体和/或脆的聚集体的形式,如上所述。改性的沸石晶体是粉状晶体,和/或呈脆的聚集体的形式,通常且最一般地在与如上所定义的至少一种相容剂混合之后或期间的熔化步骤中获得,这是通过施加外部热源使所述至少一种相容剂熔化,和/或在混合期间通过混合器中的摩擦力使所述至少一种相容剂至少部分熔化。

[0039] 沸石晶体与所述至少一种相容剂的混合可借助于本领域技术人员熟知的合适的混合器分批地或连续地进行,并且所述混合器包含,作为非限制性实例,Brabender型混合器,例如具有旋转叶片和适合于每种类型的基质的各种形式,Banbury型装置,其中两个螺旋转子以可变旋转速度以相反方向转动,挤出机,单螺杆或双螺杆,例如Buss型捏合机,其通常配备有以正弦运动轴向摆动的螺杆。

[0040] 挤出机特别地极其适合于连续方法,而Brabender或Banbury混合器更适合于分批方法。这些各种类型的混合器能够承受所施加的温度,所述温度在适当的情况下适于相容剂的熔化温度。

[0041] 沸石晶体可以一次或多次添加,或者还更好地,分部分(in portions)引入到混合物中。根据本发明的一个有利的实施方案,所使用的混合器包括多个进料区,从而有利于和极大地促进具有高沸石晶体含量的混合。

[0042] 若必要或期望,则还可在添加所述至少一种相容剂之前和/或期间和/或之后向沸石晶体添加各种添加剂和/或填料。可因此并入的添加剂和填料是本领域技术人员熟知的那些,并且其通常包含,作为非限制性实例,交联剂、抗菌剂、杀真菌剂、防雾剂、溶胀剂、分散剂、阻燃剂、颜料、润滑剂、冲击改性剂、抗氧化剂等等,及其混合物,仅列举其中的主要代表。

[0043] 出于根据本发明的方法的需要,优先使用事先已经被活化(即,通过热处理解吸吸附的水)的沸石晶体,并且其更通常具有非常低的残留水含量,典型地具有小于2%的着火损失(LOI)。着火损失在氧化气氛下,通过在空气中在 $950^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧晶体来确定,如标准NF EN 196-2(2006年4月)中所述。测量标准偏差小于0.1%。

[0044] 在本发明的方法结束时,获得改性的沸石晶体,具体地呈晶体的形式并且包含所述至少一种相容剂的沸石。在本领域技术人员熟知的用于存储吸附剂材料的条件下任选的存储之后,这些改性的沸石晶体是即用的(ready to be used,准备好使用的)。

[0045] 因此,改性的沸石晶体包含至少一种相容剂,所述至少一种相容剂可能以各种形式存在并且通过扫描电子显微镜(SEM)可见,并且例如呈与沸石晶体紧密混合的颗粒的形式,和/或作为晶体的表面上的相容剂的薄层,和/或其他形式,以及这些各种形式的组合。

[0046] 根据一个优选实施方案,当相容剂以与沸石晶体紧密混合的颗粒的形式存在时,所述颗粒具有小于 $100\mu\text{m}$ 、优选小于 $80\mu\text{m}$ 、更优选小于 $60\mu\text{m}$ 的数均尺寸,优选在 $0.1\mu\text{m}$ 和 $100\mu\text{m}$

m之间、优选在0.5 μm 和80 μm 之间、更优选地在1 μm 和60 μm 之间的数均尺寸,数均尺寸通过SEM测量,如之后下文所示。这样的尺寸的相容剂颗粒可通过本领域技术人员熟知的任何手段获得,并且例如通过低温研磨(如前所述)获得。

[0047] 根据另一个实施方案,相容剂以覆盖沸石晶体的表面的部分或全部的薄层的形式存在,所述层优选具有小于1.0 μm 、有利地小于0.5 μm 、优选小于0.2 μm 的使用扫描电子显微镜(SEM)或甚至透射电子显微镜(TEM)观察到的厚度。

[0048] 覆盖表面的部分或全部的相容剂层通常通过将所述沸石晶体与相容剂在优选至少高于所述相容剂的熔化温度的温度下混合而获得。

[0049] 如上所述,根据本发明的包含至少一种相容剂的沸石晶体(即用至少一种相容剂改性的沸石晶体)是沸石晶体或脆的晶体聚集体,并且在与有机基质、尤其是聚合物基质的相容性方面具有完全预料不到的性质。

[0050] 特别地已经显示,出人意料地,根据本发明改性的沸石晶体更容易并入到聚合物基质中,从而直接暗示了许多优点,尤其包括降低的能量消耗、更快的并入速率、更好的流变行为(例如,粘度降低)以及聚合物基质中的更高比例的沸石晶体。

[0051] 根据本发明改性的沸石晶体可用地并入到其中的聚合物基质可为任何类型,并且尤其是常规地以沸石晶体填充的聚合物基质,也可为止迄今为止无法容纳沸石晶体或只能以少量容纳它们的其他类型的聚合物基质。

[0052] 因此,可用于根据本发明改性的沸石晶体的基质的聚合物材料可特别地且优选地是热塑性聚合物,其包括,作为非限制性实例,聚乙烯、乙烯弹性体、丙烯橡胶(EPR)、乙烯、丙烯和二烯弹性体(EPDM)、其混合物、聚异丁烯、硅酮、聚氨酯、以及这些聚合物的共聚物和混合物。包含改性的沸石晶体的所述聚合物基质然后根据本领域技术人员熟知的常规技术任选地交联或硫化。

[0053] 根据本发明改性的沸石晶体向聚合物基质中的并入通常通过本领域技术人员已知的技术来进行,并且通常通过用于塑料的常规和已知的转化技术(例如捏合、挤出、挤出与模塑、捏合与模塑等等,以及这些技术的组合)来进行。

[0054] 这些并入技术还可包括并入各种添加剂和填料,其在本领域中也是熟知的,以赋予经沸石填充的聚合物基质另外的性质。这些添加剂和填料包括,作为非限制性实例,交联剂、抗菌剂、杀真菌剂、防雾剂、溶胀剂、分散剂、阻燃剂、颜料、润滑剂、冲击改性剂、抗氧化剂等等,以及其混合物,仅列举其中的主要代表。

[0055] 本发明的改性的沸石晶体因此提供了被赋予引人注目性质的经沸石填充的聚合物基质的途径。特别地已经显示,出人意料地,根据本发明改性的沸石晶体以容易地多的方式并入到聚合物基质中,从而直接暗示了大量优点,尤其包括降低的能量消耗、更快的并入速率、更好的流变行为(例如,粘度降低)以及聚合物基质中的更高比例的沸石晶体。

[0056] 这些各种各样的引人注目的性质使得具有较低的生产成本和/或具有改进的吸附性质和/或改进的机械性质(例如弹性、对压碎、伸长、断裂、剪切的耐受性等)聚合物材料能够进入市场。

[0057] 本发明还涉及根据本发明改性的沸石晶体作为聚合物基质中的填料的用途,尤其是用于制备复合材料。从这个角度来说,根据本发明改性的沸石晶体在大量工业领域中发现了非常引人关注的应用,并且尤其是作为聚合物基质(或聚合物组合物)中的填料。

[0058] 由于其改进的相容性,根据本发明改性的沸石晶体可以显著或甚至非常显著的量(例如以至少40%、甚至至少60%、甚至至少80%或更多的量)并入到聚合物基质中。

[0059] 相应地,根据本发明改性的沸石晶体可因此用作聚合物基质中的填料,并且在以下的领域中找到非常引人关注的应用:双层玻璃和涂覆组合物,例如聚氨酯涂料或用于金属基材例如铝的涂料,或用于玻璃的涂料,或者在准备好聚合的配制物、准备好交联的配制物的领域,以及作为具有增强的机械性质、阻燃性质和声学性质的材料中的填料,以及用于电气和电子领域(例如缆线和连接器)中的应用,等等。

[0060] 现在通过以下的实施例说明本发明,这些实施例不以任何方式限制。

实施例

[0061] 在以下实施例中,已经使用以下分析技术:

[0062] 晶体尺寸和形态 (SEM)

[0063] 通过用扫描电子显微镜 (SEM) 观察来估计各种材料(晶体和相容剂,呈低温研磨形式)的尺寸。为此目的,以至少5000的放大倍率拍摄一组图像。然后使用专用软件(例如由LoGraMi发布的Smile View软件)测量至少200个元素(element)的大小。准确度为大约3%。“尺寸”被定义为元素的最大尺寸。所得的颗粒尺寸分布等效于对于每个图像观察到的颗粒尺寸分布的平均值。通过本领域技术人员已知的常规方法,应用高斯分布的统计规则来计算数均尺寸。

[0064] 晶体的形态和晶体的表面的改性是在以适合于晶体尺寸的放大倍率(例如,在4000和20000之间的放大倍率)拍摄的SEM照片的基础上鉴定的(qualified)。

[0065] 实施例1根据本发明:制备用官能聚烯烃改性的3A沸石的晶体

[0066] 将呈丸粒形式的来自Arkema的Lotryl® 28BA700T级聚烯烃(10g)在100℃和50转/分钟下引入到HAAKE™ Rheomix® 600 Brabender混合器中。在聚烯烃已经在此温度下熔化之后,将呈粉末形式的来自Arkema的Siliporite® NK30AP 3A沸石晶体(190g)分部分添加至混合器。在混合20分钟之后,以游离粉末和高度脆的聚集体的形式获得改性的沸石晶体(200g)的均匀混合物,将其在Schlenk容器中在没有水分的情况下冷却至环境温度。

[0067] 图1呈现了通过SEM(放大倍率5000)获得的照片,显示3A沸石晶体几乎完全被聚烯烃的薄层覆盖。

[0068] 实施例1a(对比):制备用非官能聚烯烃改性的3A沸石的晶体

[0069] 将呈丸粒形式的聚丙烯(Sigma Aldrich,等规级,Mw ~ 250 000,Mn ~ 67000)(10g)在160℃和50转/分钟下引入到HAAKE™ Rheomix® 600 Brabender混合器中。在聚烯烃已经在此温度下熔化之后,将呈粉末形式的来自Arkema的Siliporite® NK30AP 3A沸石晶体(190g)分部分添加至混合器。在混合20分钟之后,获得被捕获在聚丙烯中的晶体附聚物和游离的、未改性的沸石晶体的混合物。图2呈现了通过SEM(放大倍率5000)获得的该混合物的照片,其不是根据本发明的。

[0070] 实施例2:

[0071] 在硅酮基质中使用改性的3A沸石晶体

[0072] 首先将来自Arkema的过氧化物型交联剂Luperox P(3.6g)在搅拌下添加至200g的

在实施例1中获得的改性的沸石晶体。

[0073] 然后使用双辊混合器将该预混物引入到190g的硅酮聚合物基质(来自Dow Corning的Silicone 4-7155)中。在环境温度(20℃)下进行混合约15分钟。辊(直径150mm)的旋转速度不同:对于后辊18转/分钟(rpm),而对于前辊24rpm。两个辊之间的间距为约3mm。以具有约60cm的长度和约15cm的宽度和3mm的厚度的片材的形式获得均匀混合物。

[0074] 在硅酮基质中使用未改性的3A沸石晶体(对比实施例)

[0075] 将来自Arkema的过氧化物型交联剂Luperox P(3.6g)添加至190g的来自Arkema的Siliporite®NK30AP 3A沸石晶体。

[0076] 然后使用双辊混合器将所获得的混合物引入到200g的硅酮聚合物基质(来自Dow Corning的Silicone 4-7155)中。在环境温度下进行混合约15分钟。辊(直径150mm)的旋转速度不同:对于后辊18rpm,而对于前辊24rpm。两个辊之间的间距为约3mm。以具有约60cm的长度和约15cm的宽度和3mm的厚度的片材的形式获得均匀混合物。

[0077] 流变学比较

[0078] 然后借助于振荡基质板/板流变仪(France Scientifique model MDR-C)在130℃下对所得片材进行流变学行为的测量,持续45min,在此时间期间硅酮基质经历交联。流变仪按照标准ISO 6502和ASTM D5289运行。

[0079] 观察到用根据本发明改性的沸石晶体制备的片材表现出比用未改性的沸石晶体获得的扭矩低的最小扭矩(减少大约30%,或甚至更低),从而证明将根据本发明改性的沸石晶体与聚合物基质混合需要较少量的能量。实际上,对于具有根据本发明改性的晶体的混合物的部分,观察到更大的流动性(降低的粘度)。

[0080] 拉伸应力-应变的比较

[0081] 然后通过应用标准ISO 37:2017来进行拉伸应变测量。为了能够进行这些测量,首先必须通过在Darragon气动压力机中在200℃下在150bar(15MPa)的压力下将片材加热5分钟来使硅酮交联。在不存在水分的情况下静置24小时之后,然后使用CEAST冲头(punch)从片材切下符合ISO 37:2017的2型哑铃试样。然后使用Instron model 4505拉伸测试机进行拉伸应变测量。

[0082] 对于包含根据本发明改性的晶体的样品,观察到断裂伸长率更大,并且观察到,相对于包含相同量的常规的(即未改性的)沸石晶体的测试试样,该伸长率可获得大最高达25%的值。

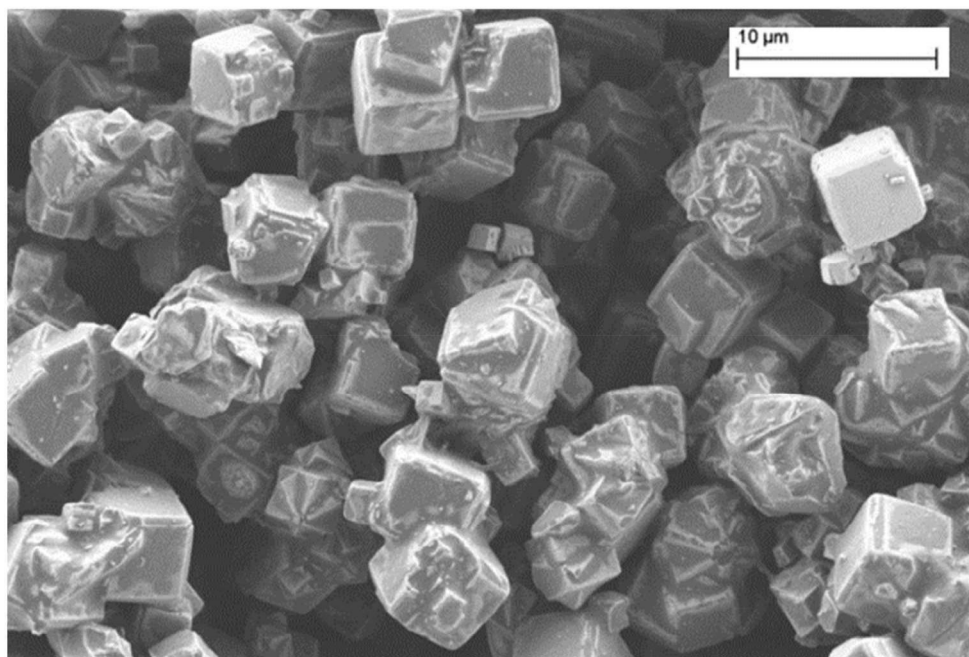


图1

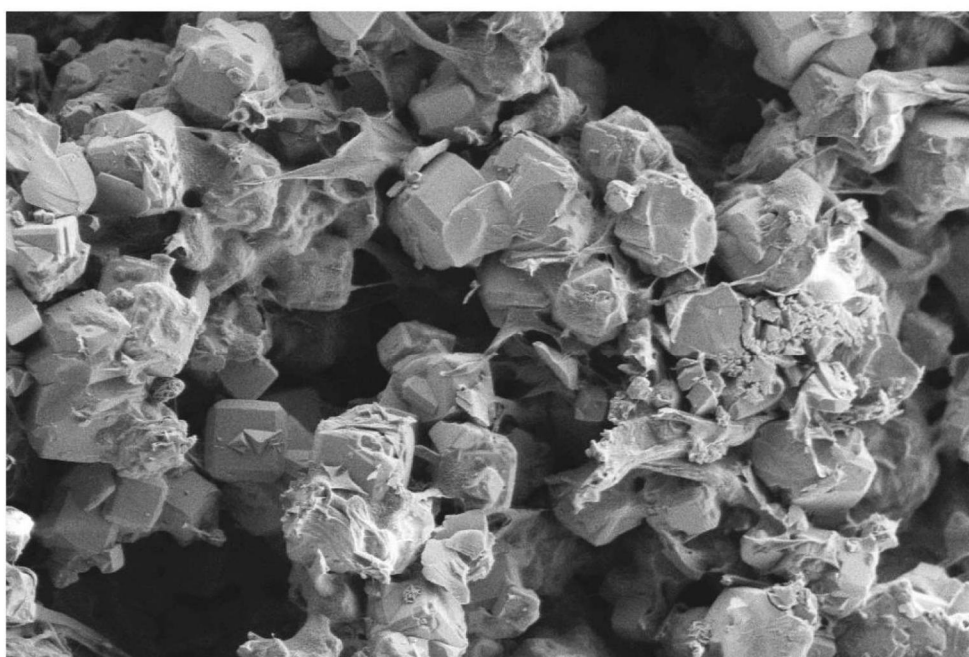


图2