

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 2 月 22 日 (22.02.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/036710 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 39/48 (2006.01) **H04R 1/02** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/122004

(22) 国际申请日: 2022 年 9 月 28 日 (28.09.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211000387.1 2022年8月19日 (19.08.2022) CN

(71) 申请人: 瑞声光电科技(常州)有限公司 (AAC MICROTECH (CHANGZHOU) CO., LTD.)
[CN/CN]; 中国江苏省常州市武进高新技术产业
开发区常漕路3号, Jiangsu 213167 (CN)。

(72) 发明人: 张捷 (ZHANG, Jie); 中国广东省深圳市南山区高新区南区粤兴三道6号南京大学深圳产学研大楼A座, Guangdong 518057 (CN)。王和志 (WANG, Hezhi); 中国广东省深圳市南山区高新区南区粤兴三道6号南京大学深圳产学研大楼A座, Guangdong 518057 (CN)。汪中洋 (WANG, Zhongyang); 中国广东省深圳市南山区高新区南区粤兴三道6号南京大学深圳产学研大楼A座, Guangdong 518057 (CN)。

(74) 代理人: 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 (UNI-INTEL PATENT AND TRADEMARK LAW FIRM); 中国北京市朝阳区建国门外大街永安东里甲3号通用国际中心A座3层, Beijing 100022 (CN)。

(54) Title: MOLECULAR SIEVE SOUND-ABSORBING MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LOUDSPEAKER

(54) 发明名称: 一种分子筛吸音材料及其制备方法和扬声器

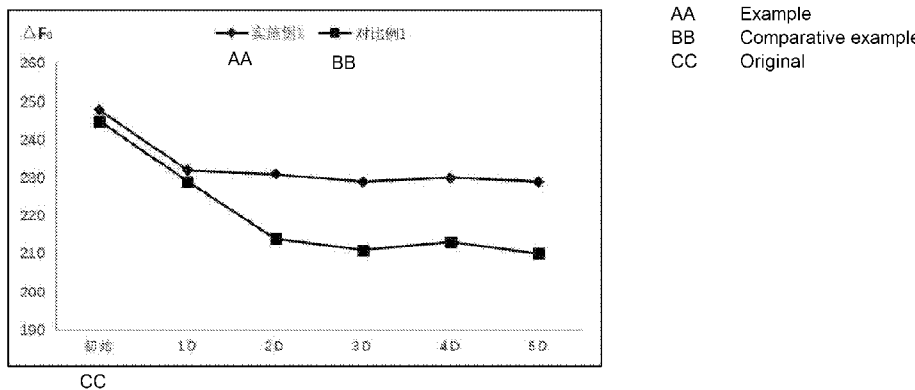


图 2

(57) Abstract: A molecular sieve sound-absorbing material and a preparation method therefor, and a loudspeaker. The sound-absorbing material comprises a modified molecular sieve and a binder, wherein the mass of the binder accounts for 2-10% of the mass of the modified molecular sieve; and the modified molecular sieve is obtained by subjecting a molecular sieve to a phosphorus modification treatment, and the mass ratio of silicon to aluminum in the molecular sieve is (50-800) : 1; and the molar ratio of phosphorus to aluminum in the modified molecular sieve is (0.1-2) : 1. The sound-absorbing material comprises a phosphorus-modified molecular



(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

sieve, and phosphorus enters the framework of the molecular sieve to perform a function of enhancing the stability of the framework of the molecular sieve, such that the obtained modified molecular sieve has a more stable framework structure and has better resistance to hydrolysis of water vapor at a high temperature; and the use of such a modified molecular sieve in a sound-absorbing material can ensure that the sound-absorbing material can still maintain good sound absorption performance under high temperature and high humidity conditions.

(57) 摘要: 一种分子筛吸音材料及其制备方法和扬声器, 吸音材料包括改性分子筛和粘结剂, 粘结剂的质量占改性分子筛质量的2% -10%, 改性分子筛是对分子筛进行磷元素改性处理得到, 分子筛中硅铝的质量比为(50-800): 1; 改性分子筛中磷元素与铝元素的摩尔比为(0.1 ~ 2): 1。所述吸音材料包括磷改性分子筛, 磷元素进入分子筛的骨架中具有增强分子筛骨架稳定性的作用, 使得到的改性分子筛具有更稳定的骨架结构, 在高温下具有更好的抗水蒸气水解能力, 将这样的改性分子筛应用于吸音材料中, 能保证该吸音材料在高温高湿条件下也能保持良好的吸音性能。

说明书

发明名称：一种分子筛吸音材料及其制备方法和扬声器

技术领域

[0001] 本申请涉及材料技术领域，尤其涉及一种分子筛吸音材料及其制备方法和扬声器。

背景技术

[0002] 随着智能手机、蓝牙耳机等便携式电子设备的不断发展，人们对音频质量的要求也越来越高，为提升音频质量，提高扬声器的发声效果，目前采用的普遍做法之一是在扬声器后腔中装入吸音材料以增大虚拟后腔的体积，从而提高音频质量。

[0003] 分子筛作为一种高比表面积材料，其在空腔振动时可以不断的吸附和脱附腔体内的空气，从而间接的达到增大腔体体积的效果，因此是扬声器后腔中常用的吸音材料。但扬声器长期在高温高湿的环境下工作，会发生音质下降甚至产生杂音的情况，这是因为分子筛尤其是低硅铝比分子筛容易在高温高湿的条件下发生不可逆的失活，使F0值变高，进而使音质变差或产生杂音。

[0004] 因此有必要开发出一种在高温高湿环境下具有优异可靠性的分子筛吸音材料。

发明概述

技术问题

[0005] 本申请提供了一种分子筛吸音材料及其制备方法和扬声器，以解决现有扬声器用吸音材料容易在高温高湿的条件下发生不可逆的失活，使F₀值变高，进而使音质变差或产生杂音的问题。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 根据本申请的第一方面，本申请提供一种分子筛吸音材料，所述吸音材料包括改性分子筛和粘结剂，所述粘结剂的质量占所述改性分子筛质量的2%-10%，所述改性分子筛是对分子筛进行磷元素改性处理得到，所述分子筛中硅铝的质量比为(50-800):1；所述改性分子筛中磷元素与铝元素的摩尔比为(0.1~2)

: 1。

[0007] 结合第一方面，在一种可行的实施方式中，所述磷元素改性处理中采用的磷源为磷酸、磷酸铵和磷酸氢氨中的一种或多种。

[0008] 在一种可行的实施方式中，所述粘结剂为聚丙烯酸酯、聚苯乙烯丙烯酸酯、聚苯乙烯醋酸酯、聚氨酯树脂、聚乙基乙烯醋酸酯盐中的一种或多种。

[0009] 在一种可行的实施方式中，所述分子筛具有MFI、FER、MEL等结构类型中的一种或多种。

[0010] 根据本申请的第二方面，本申请还提供上述的吸音材料的制备方法，包括如下步骤：

[0011] 步骤S1：将分子筛与水混合均匀得到分子筛浆液；

[0012] 步骤S2：将磷源加入到步骤S1得到的所述分子筛浆液中，采用超声微波浸渍法超声浸渍；将浸渍后的溶液过滤，取滤饼烘干，研磨后得到中间体分子筛粉末；

[0013] 步骤S3：将步骤S2得到的所述中间体分子筛粉末焙烧，得到改性分子筛；

[0014] 步骤S4：将步骤S3得到的所述改性分子筛与水混合均匀后加入粘结剂，得到悬浮液；

[0015] 步骤S5：将所述悬浮液进行成型处理，干燥后即得到所述分子筛吸音材料。

[0016] 结合第二方面，在一种可行的实施方式中，所述步骤S1中，所述分子筛与所述水的重量体积比为（10-30）：（150-250）。

[0017] 在一种可行的实施方式中，所述步骤S2中，所述超声微波浸渍法选用的超声设备为探头式超声；所述超声微波浸渍法的微波加热温度为60℃-90℃；所述超声微波浸渍法的超声浸渍时间为0.5h-2h。

[0018] 在一种可行的实施方式中，所述步骤S4中，所述改性分子筛、所述水、所述粘结剂的重量比为1：（0.6-1.5）：（0.02-0.10）。

[0019] 在一种可行的实施方式中，所述步骤S5中，所述干燥的方式包括冷冻干燥、真空干燥、常压干燥中的一种或多种。

[0020] 根据本申请的第三方面，本申请还提供一种扬声器，包括具有收容空间的壳体、置于所述壳体内的发声单体、由所述发声单体与所述壳体围成的后腔；所述

后腔中填充有上述的吸音材料。

发明的有益效果

有益效果

[0021] 本申请一种分子筛吸音材料包括改性分子筛，改性分子筛是对分子筛进行磷元素改性处理得到，磷元素进入分子筛的骨架中，与骨架中的硅和铝键合成P-O-Si和P-O-Al结构，具有增强分子筛骨架稳定性的作用，使得到的改性分子筛具有更稳定的骨架结构，在高温下具有更好的抗水蒸气水解能力，将这样的改性分子筛应用于吸音材料中，能保证该吸音材料在高温高湿条件下也能保持良好的吸音性能。通过限定改性分子筛中磷元素与铝元素的摩尔比为 $(0.1 \sim 2) : 1$ ，能使得到的改性分子筛骨架稳定性更好，在高温下具有更好的抗水蒸气水解能力，进而能更有效地保证吸音材料的吸音性能。改性分子筛中磷太少不能形成足够的配位键，无法对分子筛骨架进行有效的保护，而骨架中磷含量较高时，磷物种会堵塞部分分子筛的孔道，影响分子筛对气体的吸附能力。本申请还限定了分子筛中硅铝的质量比，合理的硅铝质量比能够保证分子筛骨架结构的稳定性，进而保证改性分子筛骨架结构的稳定性。本申请的吸音材料还包括粘结剂，在吸音材料中添加粘结剂的目的是增加分子筛浆液的粘度，以便更好地形成球形颗粒，本申请限定粘结剂的质量占改性分子筛质量的2%-10%，能够保证分子筛浆液的粘度，以便更好地形成球形颗粒。本申请的吸音材料在温度50℃-150℃、湿度60-100%rh条件下能长期使用，性能明显优于未进行改性的分子筛吸音材料。

[0022] 应当理解的是，以上的一般描述和后文的细节描述仅是示例性的，并不能限制本申请。

对附图的简要说明

附图说明

[0023] 图1为本申请所提供的扬声器的内部结构示意图；

[0024] 图2为本申请实施例1和对比例1持续监测5天的高温高湿测试结果对比图。

[0025] 附图标记：

[0026] 1-壳体；

[0027] 2-发声单体;

[0028] 3-后腔;

[0029] 10-扬声器。

[0030] 此处的附图被并入说明书中并构成本说明书的一部分，示出了符合本申请的实施例，并与说明书一起用于解释本申请的原理。

实施该发明的最佳实施例

本发明的最佳实施方式

[0031] 为了更好的理解本申请的技术方案，下面结合附图对本申请实施例进行详细描述。

[0032] 应当明确，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例，都属于本申请保护的范围。

[0033] 在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的，而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式，除非上下文清楚地表示其他含义。

[0034] 应当理解，本文中使用的术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A和/或B，可以表示：单独存在A，同时存在A和B，单独存在B这三种情况。另外，本文中字符“/”，一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0035] 需要注意的是，本申请实施例所描述的“上”、“下”、“左”、“右”等方位词是以附图所示的角度来进行描述的，不应理解为对本申请实施例的限定。此外，在上下文中，还需要理解的是，当提到一个元件连接在另一个元件“上”或者“下”时，其不仅能够直接连接在另一个元件“上”或者“下”，也可以通过中间元件间接连接在另一个元件“上”或者“下”。

[0036] 第一方面，本申请提供一种分子筛吸音材料，所述吸音材料包括改性分子筛和粘结剂，所述粘结剂的质量占所述改性分子筛质量的2%-10%，所述改性分子筛是对分子筛进行磷元素改性处理得到，所述分子筛中硅铝的质量比为（50-800）：1；所述改性分子筛中磷元素与铝元素的摩尔比为（0.1~2）：1。

- [0037] 可选地，粘结剂的质量占改性分子筛质量的百分含量可以为2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。粘结剂可以选自聚丙烯酸酯、聚苯乙烯丙烯酸酯、聚苯乙烯醋酸酯、聚氨酯树脂、聚乙基乙烯醋酸酯盐中的一种或多种。粘结剂的固含量可以为35%–60%，具体可以为35%、40%、45%、50%、55%或60%等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。
- [0038] 可选地，分子筛中硅铝的质量比可以为50:1、100:1、200:1、300:1、400:1、500:1、600:1、700:1或800:1等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。
- [0039] 可选地，改性分子筛中磷元素与铝元素的摩尔比为0.1:1、0.25:1、0.5:1、0.75:1、1:1、1.25:1、1.5:1、1.75:1或2:1等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。优选地，所述改性分子筛中磷元素与铝元素的摩尔比为 $(0.5 \sim 1.5):1$ 。
- [0040] 在上述方案中，吸音材料包括改性分子筛，改性分子筛是对分子筛进行磷元素改性处理得到，磷元素进入分子筛的骨架中，与骨架中的硅和铝键合成P–O–Si和P–O–Al结构，具有增强分子筛骨架稳定性的作用，使得到的改性分子筛具有更稳定的骨架结构，在高温下具有更好的抗水蒸气水解能力，将这样的改性分子筛应用于吸音材料中，能保证该吸音材料在高温高湿条件下也能保持良好的吸音性能。通过限定改性分子筛中磷元素与铝元素的摩尔比为 $(0.1 \sim 2):1$ ，能使得到的改性分子筛骨架稳定性更好，在高温下具有更好的抗水蒸气水解能力，进而能更有效地保证吸音材料的吸音性能。改性分子筛中磷太少不能形成足够的配位键，无法对分子筛骨架进行有效的保护，而骨架中磷含量较高时，磷物种会堵塞部分分子筛的孔道，影响分子筛对气体的吸附能力。本申请还限定了分子筛中硅铝的质量比，合理的硅铝质量比能够保证分子筛骨架结构的稳定性，进而保证改性分子筛骨架结构的稳定性。本申请的吸音材料还包括粘结剂，在吸音材料中添加粘结剂的目的是增加分子筛浆液的粘度，以便更好地形成球形颗粒，本申请限定粘结剂的质量占改性分子筛质量的2%–10%，能够保证分子筛浆液的粘度，以便更好地形成球形颗粒。本申请的吸音材料在温度50℃–

150℃、湿度60-100%rh条件下能长期使用，性能明显优于未进行改性的分子筛吸音材料。

[0041] 作为本申请可选的技术方案，所述磷元素改性处理中采用的磷源可以为磷酸、磷酸铵和磷酸氢氨中的一种或多种，当然也不仅限于这些磷源。

[0042] 作为本申请可选的技术方案，所述粘结剂为聚丙烯酸酯、聚苯乙烯丙烯酸酯、聚苯乙烯醋酸酯、聚氨酯树脂、聚乙基乙烯醋酸酯盐中的一种或多种。

[0043] 作为本申请可选的技术方案，所述分子筛具有MFI、FER、MEL等结构类型中的一种或多种。

[0044] 可以理解地，通过对磷源种类、粘结剂种类和分子筛结构的具体限定，能够使制备吸音材料的原料之间达到更好的协同效果，使吸音材料在高温高湿条件下也能保持更好的吸音性能。

[0045] 第二方面，本申请还提供一种上述吸音材料的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

[0046] 步骤S1：将分子筛与水混合均匀得到分子筛浆液；

[0047] 步骤S2：将磷源加入到步骤S1得到的所述分子筛浆液中，采用超声微波浸渍法超声浸渍；将浸渍后的溶液过滤，取滤饼烘干，研磨后得到中间体分子筛粉末；

[0048] 步骤S3：将步骤S2得到的所述中间体分子筛粉末焙烧，得到改性分子筛；

[0049] 步骤S4：将步骤S3得到的所述改性分子筛与水混合均匀后加入粘结剂，得到悬浮液；

[0050] 步骤S5：将所述悬浮液进行成型处理，干燥后即得到所述分子筛吸音材料。

[0051] 可选地，步骤S2中，将浸渍后的溶液过滤，取滤饼烘干具体步骤可以为：将浸渍后的溶液抽滤，滤出固体用去离子水反复清洗过滤后在120℃烘箱中烘干。

[0052] 可选地，可根据具体使用需求合理选择相应的成型处理手段对所述悬浮液进行处理，得到最终形态的吸音材料。所述成型方法包括但不限于：通过喷雾或其他方式造粒后干燥，得到耐高温高湿的颗粒状吸音材料；通过特定模具成型后干燥，得到耐高温高湿的块状吸音材料；通过将悬浮液负载在多孔材料，如有机泡棉、活性炭泡棉等材料上，干燥后得到耐高温高湿的泡棉类吸音材料；

通过涂布或印刷的方式，得到片状或膜状吸音材料。

- [0053] 在上述方案中，分子筛磷浸渍改性方法为超声微波浸渍法，其中超声浸渍由于超声波的空化作用，对比常规浸渍具有更好的分散效果，磷在分子筛骨架中分散更均匀，而微波加热所具有的介电体发热效应和深度渗透的特性比常规水浴加热具有更佳的热传导效率和受热均匀性。
- [0054] 作为本申请可选的技术方案，步骤S1中，所述分子筛与所述水的重量体积比为(10-30)：(150-250)，需要说明的是，重量体积比是指当分子筛以克为单位时，水是以毫升为单位。
- [0055] 可选地，所述分子筛与所述水的重量体积比可以为10:150、10:200、10:250、20:150、20:200、20:250、30:150、30:200或30:250等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。可以理解地，通过限定分子筛与水的重量体积比，能得到合适浓度的分子筛浆料，以便后续磷改性处理步骤。
- [0056] 作为本申请可选的技术方案，步骤S2中，所述超声微波浸渍法选用的超声设备为探头式超声。所述超声微波浸渍法的微波加热温度为60℃-90℃。所述超声微波浸渍法的超声浸渍时间为0.5h-2h。
- [0057] 可选地，所述超声微波浸渍法的微波加热温度可以为60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃或90℃等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。
- [0058] 可选地，所述超声微波浸渍法的超声浸渍时间可以为0.5h、0.8h、1h、1.2h、1.5h、1.8h或2h等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。
- [0059] 可以理解地，通过对超声微波浸渍法中选用的超声设备、微波加热温度和超声浸渍时间的限定，能够使得磷更均匀地分散在分子筛骨架中，提高分散效率。
- [0060] 作为本申请可选的技术方案，步骤S3中，所述焙烧的温度为400℃-600℃。
- [0061] 可选地，所述焙烧的温度可以为400℃、420℃、450℃、480℃、500℃、550℃、580℃或600℃等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。
- [0062] 作为本申请可选的技术方案，步骤S3中，所述焙烧的时间为0.5h-1.5h。
- [0063] 可选地，所述焙烧的时间可以为0.5h、0.6h、0.7h、0.8h、0.9h、1.0h、1.1h、1.2h、1.3h、1.4h或1.5h等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。

- [0064] 可以理解地，通过对焙烧温度和时间的限定，能够得到结构稳定的改性分子筛。
- [0065] 在一些具体实施例方式中，步骤S5中，将所述悬浮液进行成型处理具体包括如下步骤：将所述悬浮液通过造粒装置分散成大小均匀的液滴，再将液滴送入冷却塔中冷冻成固态颗粒a。采用该种成型处理后可得到微球状的吸音材料。
- [0066] 在一些具体实施例方式中，步骤S5中，将所述悬浮液进行成型处理具体包括如下步骤：先将所述悬浮液用滤网滤掉未分散的大颗粒后，再通过造粒装置分散成大小均匀的液滴，然后将液滴送入冷却塔中冷冻成固态颗粒a。采用该种成型处理后可得到微球状的吸音材料。
- [0067] 在一些具体实施例方式中，步骤S5中，将所述悬浮液进行成型处理具体包括如下步骤：先将所述悬浮液用滤网滤掉未分散的大颗粒后，放入成型模具中成型。采用该种成型处理后可得到块状的吸音材料。
- [0068] 在一些具体实施例方式中，步骤S5中，将所述悬浮液进行成型处理具体包括如下步骤：先将所述悬浮液用滤网滤掉未分散的大颗粒后浸泡多孔材料，多孔材料可以为有机泡面、碳纤维泡面等。采用该种成型处理后可得到泡棉类吸音材料。
- [0069] 作为本申请可选的技术方案，步骤S4中，所述改性分子筛、所述水、所述粘结剂的重量比为1：（0.6-1.5）：（0.02-0.10）。
- [0070] 作为本申请可选的技术方案，步骤S5中，所述干燥的方式包括冷冻干燥、真空干燥、常压干燥中的一种或多种。
- [0071] 在一些具体实施例方式中，所述干燥具体步骤为：将冷冻成的固态颗粒a放入冷冻干燥箱中干燥12h，待颗粒中的冰全部升华后得到固体颗粒b；将上述固体颗粒b放入100℃-150℃烘箱中烘干2h。
- [0072] 在一些具体实施例方式中，所述干燥具体步骤为：将冷冻成的固态颗粒a放入-40℃的真空干燥箱中干燥12h，干燥后的颗粒放入110℃烘箱中烘干2h。
- [0073] 第三方面，本申请还提供一种扬声器，如图1所示，扬声器10包括具有收容空间的壳体1、置于所述壳体1内的发声单体2、由所述发声单体2与所述壳体1围成的后腔3；所述后腔3中填充有本申请上述的吸音材料。

[0074] 可以理解地，将本申请上述的吸音材料填充在扬声器谐振腔内，能适应高温高湿的使用环境。这样的扬声器可以应用到智能手表、手机、平板电脑、耳机、智能音响和笔记本电脑等电子设备中。

[0075] 下面分多个实施例对本申请实施例进行进一步的说明。其中，本申请实施例不限于以下的具体实施例。在保护范围内，可以适当的进行变更实施。

[0076] 实施例1

[0077] 一种分子筛吸音材料制备方法，按如下步骤进行：

[0078] 步骤S1：称取ZSM-5 (MFI) 沸石20g，加入到200ml去离子水中，搅拌均匀得到分子筛浆液；

[0079] 步骤S2：称取与ZSM-5 (MFI) 沸石中Al摩尔比为1：1质量的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，加入到上述分子筛浆液中，在微波加热80℃条件下超声浸渍1h。

[0080] 将浸渍后的溶液过滤，取滤饼用去离子水反复冲洗，而后在120℃的烘箱中烘干。

[0081] 步骤S3：将步骤S2所得固体在500℃马弗炉中焙烧1h后取出，研磨成粉末，即得到改性分子筛。

[0082] 步骤S4：称取上述改性分子筛20g，去离子水20g，丙烯酸胶黏剂2g混合均匀，常温下搅拌2h得到悬浮液。

[0083] 步骤S5：将步骤S4所得悬浮液通过造粒装置分散成均匀大小的小液滴，液滴进入冷却塔后冷冻成固态颗粒。

[0084] 将上述固态颗粒放入-40℃的真空干燥箱中干燥12h，干燥后的颗粒放入110℃烘箱中烘干2h，所得固体颗粒即为耐高温高湿的分子筛吸音微球材料。

[0085] 对比例1

[0086] 本对比例与实施例1不同的是省略步骤S1-S3，直接用未改性的ZSM-5 (MFI) 分子筛原粉进行吸音微球的制备。

[0087] 实验例

[0088] 1、声学测量

[0089] 扬声器的谐振频率通过测量频率依赖性电阻及其相位，以及其相应的过零点来确定。将一个拥有0.5ml后腔及11mm*15mm*3mm发声单体的扬声器连接到阻抗分

析仪，筛选直径 $300\sim 350\ \mu\text{m}$ 的微球填满扬声器的后腔，对比空的腔体计算出 F_0 的偏移值，即 F_0 。

[0090] 2、高温高湿测试

[0091] 本申请所述实施例1和对比例1测试完初始性能后均放置于 $85^\circ\text{C}/85\%\text{rh}$ 的高温高湿箱中，每隔24h取出在室温条件下放置1h后测量 F_0 ，持续监测5天的高温高湿测试结果如图2所示。

[0092] 从图2可以看出，进行磷元素改性后的分子筛吸音微球在高温高湿环境下放置超过1天之后性能不再有明显降低，而未进行磷元素改性的分子筛吸音微球在高温高湿环境下放置超过1天后性能损失是前者的一倍。结果表明进行磷改性的分子筛吸音材料具有更优异的耐高温高湿性能。

[0093] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已，并不用于限制本申请，对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种分子筛吸音材料，其特征在于，所述吸音材料包括改性分子筛和粘结剂，所述粘结剂的质量占所述改性分子筛质量的2%-10%，所述改性分子筛是对分子筛进行磷元素改性处理得到，所述分子筛中硅铝的质量比为（50-800）：1；所述改性分子筛中磷元素与铝元素的摩尔比为（0.1~2）：1。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的分子筛吸音材料，其特征在于，所述磷元素改性处理中采用的磷源为磷酸、磷酸铵和磷酸氢氨中的一种或多种。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的分子筛吸音材料，其特征在于，所述粘结剂为聚丙烯酸酯、聚苯乙烯丙烯酸酯、聚苯乙烯醋酸酯、聚氨酯树脂、聚乙基乙烯醋酸酯盐中的一种或多种。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的分子筛吸音材料，其特征在于，所述分子筛具有MFI、FER、MEL等结构类型中的一种或多种。
- [权利要求 5] 如权利要求1-4任一项所述的分子筛吸音材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
步骤S1：将分子筛与水混合均匀得到分子筛浆液；
步骤S2：将磷源加入到步骤S1得到的所述分子筛浆液中，采用超声微波浸渍法超声浸渍；将浸渍后的溶液过滤，取滤饼烘干，研磨后得到中间体分子筛粉末；
步骤S3：将步骤S2得到的所述中间体分子筛粉末焙烧，得到改性分子筛；
步骤S4：将步骤S3得到的所述改性分子筛与水混合均匀后加入粘结剂，得到悬浮液；
步骤S5：将所述悬浮液进行成型处理，干燥后即得到所述分子筛吸音材料。
- [权利要求 6] 如权利要求5所述的吸音材料的制备方法，其特征在于，所述步骤S1中，所述分子筛与所述水的重量体积比为（10-30）：（150-250）。
- [权利要求 7] 如权利要求5所述的吸音材料的制备方法，其特征在于，所述步骤S2

中，所述超声微波浸渍法选用的超声设备为探头式超声；所述超声微波浸渍法的微波加热温度为60℃-90℃；所述超声微波浸渍法的超声浸渍时间为0.5h-2h。

[权利要求 8] 如权利要求5所述的吸音材料的制备方法，其特征在于，所述步骤S4中，所述改性分子筛、所述水、所述粘结剂的重量比为1：（0.6-1.5）：（0.02-0.10）。

[权利要求 9] 如权利要求5所述的吸音材料的制备方法，其特征在于，所述步骤S5中，所述干燥的方式包括冷冻干燥、真空干燥、常压干燥中的一种或多种。

[权利要求 10] 一种扬声器，其特征在于，包括具有收容空间的壳体、置于所述壳体内部的发声单体、由所述发声单体与所述壳体围成的后腔；所述后腔中填充有权利要求1-4任一项所述的吸音材料。

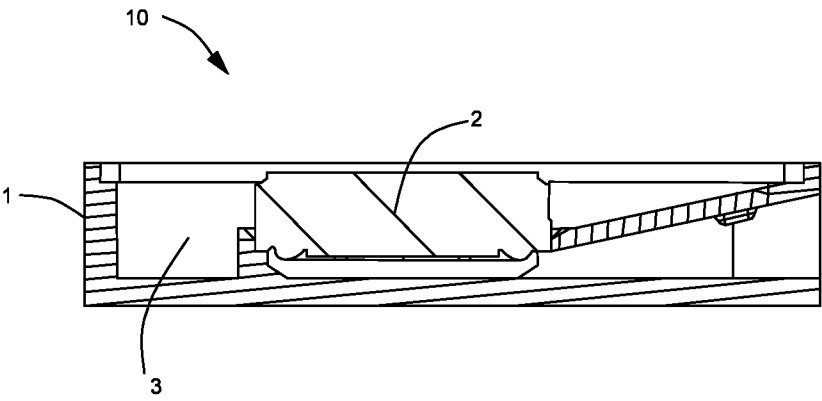


图 1

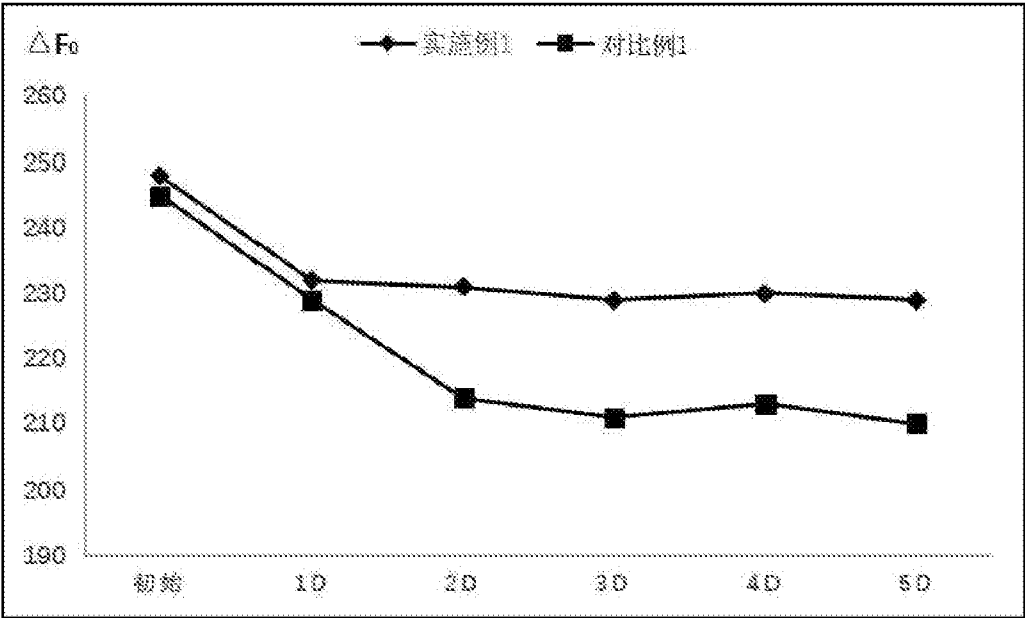


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/122004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/48(2006.01)i; H04R 1/02(2006.01)i

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)

C01B39/-,H04R1/-

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 practicable, search terms used)

CNTXT; WPABS; ENTXT; DWPI; CNKI: 沸石, 分子筛, 低频, 扬声器, 喇叭, 磷改性, 磷掺杂, 磷处理, 磷元素, zeolite, molecular sieve, phosphorus, loudspeaker, modification

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2020/0031678 A1 (AAC ACOUSTIC TECHNOLOGIES (SHENZHEN) CO., LTD.) 30 January 2020 (2020-01-30) description, paragraphs 0051-0066 and 0087, and figure 22	1-4, 10
Y	US 2020/0031678 A1 (AAC ACOUSTIC TECHNOLOGIES (SHENZHEN) CO., LTD.) 30 January 2020 (2020-01-30) description, paragraphs 0051-0066 and 0087, and figure 22	5-9
Y	CN 113526522 A (CHINA PETROCHEMICAL CO., LTD. et al.) 22 October 2021 (2021-10-22) claim 10	5-9
A	CN 107973308 A (CHINA PETROCHEMICAL CO., LTD. et al.) 01 May 2018 (2018-05-01) entire document	1-10
A	CN 105721991 A (AAC MICROTECH (CHANGZHOU) CO., LTD.) 29 June 2016 (2016-06-29) entire document	1-10
A	CN 113286235 A (APPLE INC.) 20 August 2021 (2021-08-20) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2022

Date of mailing of the international search report

20 December 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/122004**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108083292 A (JILIN UNIVERSITY) 29 May 2018 (2018-05-29) entire document	1-10
A	CN 114495883 A (AAC MICROTECH (CHANGZHOU) CO., LTD.) 13 May 2022 (2022-05-13) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/122004

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2020/0031678	A1	30 January 2020	CN	109110781	A	01 January 2019
US	2020/0031678	A1	30 January 2020	CN	109110781	A	01 January 2019
CN	113526522	A	22 October 2021	TW	202138301	A	16 October 2021
				WO	2021208885	A1	21 October 2021
				CN	114425431	A	03 May 2022
				CN	114505092	A	17 May 2022
CN	107973308	A	01 May 2018	CN	107973308	B	27 December 2019
CN	105721991	A	29 June 2016	None			
CN	113286235	A	20 August 2021	CN	210183532	U	24 March 2020
				CN	110933573	A	27 March 2020
				US	2020092636	A1	19 March 2020
				CN	110933573	B	01 February 2022
CN	108083292	A	29 May 2018	CN	108083292	B	29 December 2020
CN	114495883	A	13 May 2022	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/122004

A. 主题的分类 C01B 39/48 (2006.01) i; H04R 1/02 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C01B39/-, H04R1/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNTXT; WPABS; ENTXT; DWPI; CNKI: 沸石, 分子筛, 低频, 扬声器, 喇叭, 磷改性, 磷掺杂, 磷处理, 磷元素, zeolite, molecular sieve, phosphorus, loudspeaker, modification																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2020/0031678 A1 (AAC ACOUSTIC TECH. SHENZHEN CO., LTD.) 2020年1月30日 (2020 - 01 - 30) 说明书第0051-0066段, 第0087段, 附图22</td> <td>1-4, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2020/0031678 A1 (AAC ACOUSTIC TECH. SHENZHEN CO., LTD.) 2020年1月30日 (2020 - 01 - 30) 说明书第0051-0066段, 第0087段, 附图22</td> <td>5-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 113526522 A (中国石油化工股份有限公司等) 2021年10月22日 (2021 - 10 - 22) 权利要求10</td> <td>5-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107973308 A (中国石油化工股份有限公司等) 2018年5月1日 (2018 - 05 - 01) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105721991 A (瑞声光电科技常州有限公司) 2016年6月29日 (2016 - 06 - 29) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113286235 A (苹果公司) 2021年8月20日 (2021 - 08 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108083292 A (吉林大学) 2018年5月29日 (2018 - 05 - 29) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	US 2020/0031678 A1 (AAC ACOUSTIC TECH. SHENZHEN CO., LTD.) 2020年1月30日 (2020 - 01 - 30) 说明书第0051-0066段, 第0087段, 附图22	1-4, 10	Y	US 2020/0031678 A1 (AAC ACOUSTIC TECH. SHENZHEN CO., LTD.) 2020年1月30日 (2020 - 01 - 30) 说明书第0051-0066段, 第0087段, 附图22	5-9	Y	CN 113526522 A (中国石油化工股份有限公司等) 2021年10月22日 (2021 - 10 - 22) 权利要求10	5-9	A	CN 107973308 A (中国石油化工股份有限公司等) 2018年5月1日 (2018 - 05 - 01) 全文	1-10	A	CN 105721991 A (瑞声光电科技常州有限公司) 2016年6月29日 (2016 - 06 - 29) 全文	1-10	A	CN 113286235 A (苹果公司) 2021年8月20日 (2021 - 08 - 20) 全文	1-10	A	CN 108083292 A (吉林大学) 2018年5月29日 (2018 - 05 - 29) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	US 2020/0031678 A1 (AAC ACOUSTIC TECH. SHENZHEN CO., LTD.) 2020年1月30日 (2020 - 01 - 30) 说明书第0051-0066段, 第0087段, 附图22	1-4, 10																								
Y	US 2020/0031678 A1 (AAC ACOUSTIC TECH. SHENZHEN CO., LTD.) 2020年1月30日 (2020 - 01 - 30) 说明书第0051-0066段, 第0087段, 附图22	5-9																								
Y	CN 113526522 A (中国石油化工股份有限公司等) 2021年10月22日 (2021 - 10 - 22) 权利要求10	5-9																								
A	CN 107973308 A (中国石油化工股份有限公司等) 2018年5月1日 (2018 - 05 - 01) 全文	1-10																								
A	CN 105721991 A (瑞声光电科技常州有限公司) 2016年6月29日 (2016 - 06 - 29) 全文	1-10																								
A	CN 113286235 A (苹果公司) 2021年8月20日 (2021 - 08 - 20) 全文	1-10																								
A	CN 108083292 A (吉林大学) 2018年5月29日 (2018 - 05 - 29) 全文	1-10																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																						
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																									
国际检索实际完成的日期 2022年11月29日		国际检索报告邮寄日期 2022年12月20日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 卫立现 电话号码 86-(10)-53962881																								

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 114495883 A（声光电科技常州有限公司）2022年5月13日（2022 - 05 - 13） 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/122004

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	2020/0031678	A1	2020年1月30日	CN	109110781	A	2019年1月1日
US	2020/0031678	A1	2020年1月30日	CN	109110781	A	2019年1月1日
CN	113526522	A	2021年10月22日	TW	202138301	A	2021年10月16日
				WO	2021208885	A1	2021年10月21日
				CN	114425431	A	2022年5月3日
				CN	114505092	A	2022年5月17日
CN	107973308	A	2018年5月1日	CN	107973308	B	2019年12月27日
CN	105721991	A	2016年6月29日	无			
CN	113286235	A	2021年8月20日	CN	210183532	U	2020年3月24日
				CN	110933573	A	2020年3月27日
				US	2020092636	A1	2020年3月19日
				CN	110933573	B	2022年2月1日
CN	108083292	A	2018年5月29日	CN	108083292	B	2020年12月29日
CN	114495883	A	2022年5月13日	无			