



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108025283 B

(45) 授权公告日 2020.10.16

(21) 申请号 201680039806.9

R·H·雷克

(22) 申请日 2016.06.28

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108025283 A

代理人 李玲

(43) 申请公布日 2018.05.11

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

B01J 20/28 (2006.01)

1511875.5 2015.07.07 GB

B01J 20/18 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.05

B01J 20/30 (2006.01)

H04R 1/28 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/039911 2016.06.28

(56) 对比文件

CN 103098490 A, 2013.05.08

WO 03/049849 A2, 2003.06.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/007644 EN 2017.01.12

CN 101579620 A, 2009.11.18

US 4637990 A, 1987.01.20

(73) 专利权人 诺提勒斯资本公司
地址 美国特拉华

US 2006/0269095 A1, 2006.11.30

审查员 李小艳

(72) 发明人 J·绍尔 J·科布勒尔

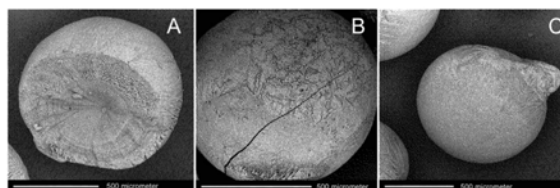
权利要求书1页 说明书8页 附图11页

(54) 发明名称

用于扬声器中的快速气体吸附的改进的材料

(57) 摘要

本发明公开了一种具有介于0.1mm和4mm之间,更优选地介于0.3mm至2mm之间,以及最优选地介于0.8mm至1.2mm之间的平均直径的基本上圆形的颗粒的组合物,其中由ISO 697确定的所述组合物的密度介于250kg/m³和400kg/m³之间。该基本上圆形的颗粒包含至少一种微孔材料以及任选的至少一种粘结剂,其中该组合物包含孔隙体积,其中该孔隙体积包含得自基本上圆形的颗粒中的不同颗粒之间的空隙空间的孔隙、以及基本上圆形的颗粒内的孔隙。



1. 一种具有介于0.1mm和4mm之间的平均直径的基本上球形的颗粒的组合物,其中:
由ISO 697确定的所述组合物的密度介于 250kg/m^3 和 400kg/m^3 之间,
所述基本上球形的颗粒包含至少一种微孔沸石材料以及至少一种粘结剂,
所述组合物包含孔隙体积,其中所述孔隙体积包含得自所述基本上球形的颗粒中的不同颗粒之间的空隙空间的孔隙、以及所述基本上球形的颗粒内的孔隙;以及
其中所述基本上球形的颗粒中的至少一个颗粒在所述基本上球形的颗粒内包含至少一个中心内部腔,其中所述至少一个中心内部腔占据所述基本上球形的颗粒的体积的至少3%并且不超过50%。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述孔隙具有不同的半径,并且其中如果所述孔隙体积具有直径大于 $0.002\mu\text{m}$ 并且小于 $100\mu\text{m}$ 的孔隙,则包含所述孔隙体积的至少25%的孔隙具有介于 $0.4\mu\text{m}$ 和 $90\mu\text{m}$ 之间的半径。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物为基本上单分散的。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述微孔材料为纯无机的。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述沸石为疏水性沸石,所述疏水性沸石为在美国国家标准技术研究院NIST标准温度和压力STP大气中以及介于30%和99%之间相对湿度下吸附小于5%水质量的沸石。
6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述基本上球形的颗粒为电介质。
7. 一种用于基本上球形的颗粒的组合物,包括:
将沸石粉末分散在水中以形成悬浮液;
将聚合物粘结剂添加至所述悬浮液并进行混合,以形成沸石-聚合物悬浮液;
通过同心双喷嘴来产生所述沸石-聚合物悬浮液的小滴;
使得所述小滴能够落入液氮溶液中,以产生所述颗粒,
其中所述基本上球形的颗粒具有介于0.1mm和4mm之间的平均直径,
其中:
由ISO 697确定的所述组合物的密度介于 250kg/m^3 和 400kg/m^3 之间,
所述基本上球形的颗粒包含至少一种微孔沸石材料以及至少一种粘结剂,
所述组合物包含孔隙体积,其中所述孔隙体积包含得自所述基本上球形的颗粒中的不同颗粒之间的空隙空间的孔隙、以及所述基本上球形的颗粒内的孔隙;以及
其中所述基本上球形的颗粒中的至少一个颗粒在所述基本上球形的颗粒内包含至少一个中心内部腔,其中所述至少一个中心内部腔占据所述基本上球形的颗粒的体积的至少3%并且不超过50%。
8. 根据权利要求7所述的方法,还包括在穿过所述同心双喷嘴时向所述小滴施加声场。
9. 根据权利要求8所述的方法,还包括对所述颗粒进行冷冻干燥。
10. 一种方法,所述方法用于通过使用权利要求1的所述组合物来吸附一种或多种气体。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述一种或多种气体选自由氮气或氧气组成的组。
12. 一种包含扬声器的电子设备,其中,后体积利用由权利要求1的所述组合物制成的材料来填充。

用于扬声器中的快速气体吸附的改进的材料

[0001] 描述

[0002] 本专利申请要求于2015年7月7日提交的英国专利申请No.1511875.5的外国优先权的权益;本专利申请根据35U.S.C.§119要求英国申请日的权益并且据此全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种包含没有突起的高度球形颗粒的组合物以及用于在扬声器中使用的快速气体吸附的特定孔隙率的材料。

背景技术

[0004] 如US20130170687A1和US8794373B1中所述的,在扬声器的封闭机柜(后体积)中应用空气吸附结构可显著增强低频声音范围中的发射。已证明,由具有特定孔隙率的空隙空间的疏水性沸石构成的模制填料如颗粒或整料为特别合适的材料。

[0005] 在US20130170687A1和US8794373B1中描述的材料具有若干个缺点。在US8687836B1中描述的3D单体结构必须被适配为封闭机柜的几何结构。这种适配可能不可行,特别是在小而复杂的后体积几何结构的情况下。在移动设备中通常存在此类小而复杂的后体积几何结构。因此利用诸如US20130170687A1中所描述的颗粒状材料来填充这些几何结构以更加灵活为更有利的。然而,具有锋利边缘的不规则形状的颗粒具有低流动性并可由于磨蚀而产生粉尘,例如,如W01995018675A1中所述的。

[0006] 与此类不规则形成的颗粒相比,球体具有多个优点。该球体表现出较高度度的机械稳健性,如(Krasii,B.V.,V.B.Maryshev,和T.S.Kustova.“Comparison of mechanical strength of reforming catalysts of different geometry”工业催化1.4(2009):364-366或者US20100196213)中所述的。该球体不包含锋利边缘,这可导致如(ASTM D 4058-87,“Standard Test for Attrition and Abrasion of Catalysts and Catalyst Carriers”)中所述的腐蚀和粉尘形成并且示出增强的流动性(在投配期间没有拥塞-参见例如US4687672)。此外,对于单分散的球体,具有给定体积的限定空隙空间的可再现和致密的填料为可能的。特别地,球体填充不规则形成的几何结构的能力为有利的。

[0007] 在移动设备中使用的扬声器中,应避免磨损和粉尘形成。任何无机材料诸如沸石的粉尘可能被移动设备的用户吸入并可对健康有害。此类粉尘的形成不仅可能是由扬声器正常工作期间的内部机械应力引起的,还可能由外部冲击和振动引起的。

[0008] 因此应当理解的是,需要具有增强的流动性的球形颗粒,以用于填充扬声器设备的复杂后体积,从而得到机械稳固、防尘和致密的填充。

[0009] 本公开提出了用于在扬声器使用的具有限定孔隙率和高耐磨性的高度球形颗粒的合成。

附图说明

- [0010] 图1:如实施例5所述那样而记录的阻抗曲线。
- [0011] 图2:如实施例2所述那样而制备的颗粒的SEM显微照片。
- [0012] 图3和图4:用于圆度分类的如实施例2所述那样而制备的颗粒的SEM显微照片。平均直径为1mm。
- [0013] 图5:在实施例3中使用的双喷嘴的方案。
- [0014] 图6:在实施例3中使用的加压空气设备的方案。
- [0015] 图7:如实施例3所述那样而制备的球体的SEM显微照片组。
- [0016] 图8:如实施例4所述那样而制备的球体的SEM显微照片组。
- [0017] 图9:通过压汞而测量的累积孔体积分布。
- [0018] 图10:如实施例5所述那样而记录的在实施例3和实施例4中合成的材料的阻抗曲线。
- [0019] 图11:示出空核的如实施例4所述那样而制备的分段球体的图像。

具体实施方式

[0020] 将会知道,与具有相同体积的其他几何体相比,由于最小化的表面体积比,扩散到球体内的气体减少。增加表面体积比的一个可能的解决办法为减小球体直径。

[0021] 然而,如本领域技术人员已知的Kozeny-Carman方程所述的,包含具有较小直径的多个球体的固定床比具有较大直径的球体的固定床表现出固定床上方的更高的压降。另一方面,特别是在扬声器中,固定床上方的压降应该尽可能低,因为固定床应该可整体达到声波压力的高变化。因此,减小球体直径太多为相互矛盾的。换句话说,具有较小直径的球体可能妨碍声波穿过整个床,因此通过有效地“压平”压力变化来导致降低实际上增加后体积的期望效果。

[0022] 这种压平效果在本发明人的各种实验中已被证实。在扬声器设备的后腔中填充具有两个不同直径以及可比较的孔隙率的两种类型的球体。该电阻抗作为频率的函数被测量。测量的结果在图1A至图1C中被示出为曲线图。

[0023] 图1A记录的是空腔(没有球体)的情况,图1B记录的是具有0.4mm直径的球体的情况,并且图1C记录的是具有1mm直径的球体的情况。球体如实施例1和实施例2所述那样而合成并表现出相同的内部孔隙率。在图1B和图1C所示的两种情况下,球体的掺入导致谐振频率偏移到低值。然而,在较大球体的情况下谐振频率偏移较高,并且阻尼(谐振峰展宽)较低。球体的直径应保持尽可能地大。

[0024] 然而,更大的球体导致单个球体内的更高的扩散路径长度。此外,与通过侵入气体分子而进入的球体的质量相关的表面积降低。为了补偿对球体的可接近性的这些负面效应,期望控制单个球体的孔隙率并在球体内引入大孔隙。此类大孔隙也例如在US8794373B1中描述。

[0025] 利用传统的合成沸石球体的方法诸如锅包衣(pan-coating)或滚圆(marumerization)难以实现对大孔隙的控制。由于密集填充的表面,此类方法导致降低的吸附动力(阻碍气体分子的进入),这例如在WO 2008/051904 A1中描述。气体分子的受阻扩散并且因此气体分子的延长的吸附和解吸使得WO 2008/051904 A1的制造工艺不适于制造

具有特定孔隙率的多孔球体。

[0026] 制造具有可控孔隙率的模制填料的熟知的、成本有效的并且多用途的方法为也被称为“冰铸”的“冷冻铸造”。概述可在“Controlling Porosity and Pore Size Distribution in Green Ceramic Bodies via Freeze Casting Method”(D.Donchev, 博士论文, 哈雷-维滕贝格马丁-路德大学, 2005) 中找到。在该方法中, 凝胶或包含颗粒的溶胶的含水浆料被冷冻并且随后冷冻干燥。在冷冻干燥步骤期间, 在冰在低温下经由升华蒸发之后, 去除冰晶得到陶瓷体内的通道和孔隙。冷冻速率确定冰晶的尺寸, 并且因此确定在最终产品中获得的通道和孔隙的尺寸。

[0027] 包含沸石悬浮液和随后的冷冻干燥的冷冻小滴因此应当产生期望的材料, 例如具有可控孔隙率的球体。

[0028] 然而不清楚此类多孔球形材料是否可能太软且不稳定, 因为冷冻干燥常常导致薄的层状结构, 例如如 (Mandal, Biman B. 等人 “Laminar silk scaffolds for aligned tissue fabrication” 大分子生物科学 13.1 (2013): 48-58) 中所述的。该公布中公开的结构被描述为对机械应变敏感。具体地, 认为层状片材之间的内聚力通常较低。

[0029] 用于吸附球体中的气体颗粒 (空气) 的沸石类型为硅质岩-1。硅质岩-1 的合成方法为本领域技术人员熟知的并且可见于例如 (Kalipcilar, H. 和 A.Culfaz “Synthesis of Submicron Silicalite-1 Crystals from Clear Solutions” 晶体研究与技术 (2000) 35.8: 933-942.)

[0030] 通过纳米分散 (使用来自 Biofluidix GmbH 的 PipeJet P9 设置) 或层流流体射流的诱导衰减, 可实现单分散球形小滴的产生, 如 (Sakai, Takeshi 和 Norimasa Hoshino. “Production of uniform droplets by longitudinal vibration of audio frequency” 日本化学工程期刊 (1980) 13.4: 263-268) 所述的。由任何方法产生的单分散球形小滴可例如直接在液氮中冷冻或在冷大气中自由落下期间冷冻。

[0031] 然而, 具有小部分粘结剂的沸石颗粒的含水悬浮液的冷冻球形小滴导致若干问题, 诸如球形小滴破裂或破碎 (参见图 2A)。通过该方法制备的大部分球体由于球体内或球体上的断裂 (图 2B) 或突起 (图 2C) 的发展而不完美。

[0032] 若干出版物也在冷冻纯水小滴中观察到这些缺陷, 例如 (Takahashi, C. “Deformation of frozen water drops and their frequencies” J.Meteor. 片上系统 日本 53 (1975): 402-411.)。如 Johnson, D.A. 和 J.Hallett. “Freezing and shattering of supercooled water drops” 皇家季刊气象学会 94.402 (1968): 468-482) 所述的。造成这些缺陷的原因为水在冷冻期间的膨胀。当冷冻 (液体) 液滴时, 最初形成固体外壳。该冰囊包含在冷冻期间膨胀并在形成冰囊的球体内部积聚巨大的压力从而导致断裂、破裂或形成突起液芯。

[0033] 通常, 单个液滴的冷冻过程非常复杂并不能容易地控制, 因为冷冻过程取决于各种参数, 诸如液体或冷冻流体 (诸如水、聚合物粘结剂和沸石的悬浮液) 的热导率, 小滴经由旋转或不旋转的小滴到环境的热传递、或小滴内的对流。本发明人不能完全解释何时发生破碎或形成突起。然而, 发明人观察到随着小滴尺寸 (体积) 的增加 (体积表面比增加), 非球形小滴数量增加。

[0034] 上述缺陷诸如尖刺、突起和断裂导致制备期间的若干个缺点 (例如, 缺陷产品)、以

及珠状材料的应用中的缺点(例如,流动性)。在使用珠状材料期间观察到的一个缺点为扬声器设备。锋利的边缘、尖刺或突起的降解和磨损会导致形成灰尘,这可能对人体有害。应当避免此类粉尘的形成,特别是对于手持设备中的扬声器。

[0035] 本发明人研究了使这些缺陷最小化的若干种方法,诸如锋利边缘的合成后磨损、初始悬浮液粘度和冷冻温度以及时间的变化。发明人确定,通过上述现有技术不能避免这些缺陷。

[0036] 借由同轴双喷嘴将气体注入到液滴中应解决所描述的挑战,因为气体比液体更加可压缩。因此,优选地位于小滴的中心中的少量气体应当补偿冷冻过程期间积聚的压力。然而,通过已知的方法注入气体导致液体的相当薄的壁以及封闭气体的体积与球体的总体积相比高,这可与肥皂泡相比。此类薄壁气泡将在最终的固定床中导致小部分的沸石颗粒,因此减弱扬声器设备中的锥形压力变化的影响。

[0037] 令人惊讶的是,发现使用声学近场注入少量气体为可能的。发明人已发现,经由声学近场将少量气体注入沸石浆液的层流中,之后进行单分散小滴的冷冻以及随后的冷冻干燥来获取具有高沸石含量的完美圆形、单分散且高度多孔的球体。使用这些没有突起的高度多孔球体导致具有改进性能的声学空气吸附材料。这是不可预见的,尽管高度多孔的冻干材料具有柔软性质。与包含突起的球体相比,粉尘形成的可能性降低。

[0038] 如上所述的圆形颗粒中的一个圆形颗粒是否为球形可通过使用照片在置信区间内被确定,或者更优选地通过扫描电子显微照片(SEM)来确定,如图8所示。然而,在SEM显微照片中,颗粒的仅约50%的表面可见。因此,如果满足以下三个条件,我们假设一个颗粒为球形的概率至少为50%:

[0039] 在第一条件中,颗粒的SEM图像被认为是二维投影,尽管SEM图像包含关于其三维结构和形态学的有用信息。因此,该第一条件为:I)如果颗粒以某方式被圆叠加使得颗粒投影完全充满该圆并且该圆具有最大可能的半径,则在圆外的颗粒投影的面积应小于圆的面积的20%。

[0040] 在第二条件中,使用SEM的三维信息。该第二条件如下文的II:在条件1中描述的正圆直径的1/30的长度尺度上在显微照片中可见的整个表面的高斯曲率必须为正的,这意味着其不能与光学分辨率为在条件1中所述的理想球体的直径的1/30的只有正高斯曲率的表面区分开。

[0041] 高斯曲率被定义为 $K=1/r_1 \times 1/r_2$,其中 r_1 和 r_2 定义主曲率。负高斯曲率是指双曲点,其中该表面局部为马鞍形的。

[0042] 在第三条件中仅使用SEM显微照片的2维信息。该第三条件读取III)投影颗粒区域的轮廓在条件1中的圆的直径的1/30的长度尺度上必须以每个“曲率圆”的中心位于投影内部并且绝不会位于投影外部的方式弯曲。

[0043] 图3A示出了颗粒中的示例性的一个颗粒。很明显,图3B中的内切圆外的区域远大于内切圆的面积的20%。因此该颗粒被定义为非球形,因为颗粒不满足条件I)。

[0044] 图4A1示出了由主要指向观察者的方向的突起引起的具有若干个可见马鞍形表面的颗粒。在图4A2中一些马鞍形表面被标记为白色。因此颗粒被定义为非球形,因为颗粒不满足条件II)。

[0045] 图4B1示出了其投影允许绘制附着到其轮廓的曲率圆的颗粒;这些圆的中心位于

颗粒投影外部。这些曲率圆中的一个曲率圆在图4B2中被示出。该颗粒因此被定义为非球形的。

[0046] 图4C1示出了被定义为球形的颗粒,尽管圆外部的区域通过在III)中限定的条件绘制(图4C2),因为圆的外部区域小于颗粒投影的整个面积的20%。

[0047] 如果所有三个条件被满足,则颗粒被认为是球形的概率至少为50%。

[0048] 如果至少75%的颗粒为如上所定义的球形,则认为颗粒的组合物在扬声器设备的后体积中适当地工作而不会产生太多的粉尘。

[0049] 如果由n个颗粒构成的对照样品示出了一定数量的非球形颗粒,则认为颗粒的组合物在给定的置信区间内表现出25%的非球形颗粒。由于假定非球形颗粒的检测概率为50%,因此概率p由 $p = \binom{n}{z} \cdot 0.125^z \cdot 0.875^{(n-z)}$ 计算,其中n为对照样品中的颗粒的数量,并且z为观察到的非球形颗粒的数量。

[0050] 在下表中给出了用于观察由75%球形和25%非球形颗粒构成的n个颗粒的样品中的z个非球形颗粒的理论概率p(四舍五入为两位数)实施例。

[0051] 对于n=10:

[0052]	z=z	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	P	0.26	0.38	0.24	0.09	0.02	0	0	0	0	0	0

[0053] 对于n=100:

	z=z	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	p
		0.01	0.02	0.03	0.05	0.07	0.10	0.11	0.12	0.12	0.10	0.08	
	z=z	16	17	18									
[0054]	p	0.06	0.05	0.03									
	z=z	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
	p	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

[0055] 因此,在具有25%非球形颗粒的成批的N个颗粒的对照样品中观察到少于X或X个非球形颗粒的概率由下式给出:

$$p = \sum_{z=0}^X \binom{N}{z} \cdot 0.125^z \cdot 0.875^{(N-z)}$$

[0057] 下表显示了针对X和N的不同值的概率p和1-p:

	否	X=X	p	1-p* 100
[0058]	10	0	0.26	73.69
	100	1	2.4E-5	99.998
	100	2	1.6E-4	99.98
[0059]	200	2	1.1E-9	99.9999999
	200	4	7.9E-8	99.99999
	200	6	2.2E-6	99.999

[0060] 采用一个实施例。如果检查到200个颗粒的对照样品并且如果少于7个颗粒(6,5,4,3,2,1或0个颗粒)为非球形的,则整个样品包含少于25%非球形颗粒的概率至少为99.999%。

[0061] 应用颗粒的单分散组合物可为有利的,在本公开中使用的术语“单分散”是指基本上具有相同尺寸、形状和质量的颗粒的集合。

[0062] 本公开中使用的术语“微孔”是指具有小于2nm的直径的孔隙。本公开中使用的术语“大孔”是指具有大于50nm的直径的孔隙。

[0063] 实验结果

[0064] 实施例1:

[0065] 使用高剪切搅拌器来将40g沸石硅质岩-1粉末分散在30g水中,以形成悬浮液。使用4M氢氧化钠溶液来将悬浮液的pH值调节到9.5。添加10g聚合物粘结剂(例如固含量为30%的碱性水基聚丙烯酸酯悬浮液)并充分混合,从而得到稳定的沸石-聚合物悬浮液。使用PipeJet P9(来自Biofluidix公司)来制备具有0.4mm的直径的悬浮液的均匀液滴并在环境空气中落下30cm的距离之后直接冻在液氮中冷。在冷冻之后,将球体真空冷冻干燥,直到含水量低于3%。一个球体的体积对应于约34n1。

[0066] 实施例2:

[0067] 选择与实施例1中相同的方法,但是通过将悬浮液从没有压电致动器的毛细管滴出来将液滴的直径调节到1mm。

[0068] 液滴的体积约为520n1。

[0069] 实施例3:

[0070] 将如实施例1中所述那样而制备的稳定的沸石-聚合物悬浮液填充到250ml的加压玻璃容器中并连接到具有0.6mm的直径的外部喷嘴2的同心双喷嘴的壳体入口1(图5)。使用高精度压力控制器以5mbar的步长增加压力,直到达到悬浮液的稳定的层状单射流(流速:约24g/min)。具有为0.1mm的直径的芯孔4的入口3被连接到具有连接到入口6的高精度压力控制器的加压空气设备(图6)的出口5。

[0071] 增加空气压力,直到空气从内部喷嘴4喷出并破坏悬浮液射流的层流。在第二步中,气压以5mbar的步长降低,直到不再有空气从喷嘴喷出,并且射流再次成层状。扬声器7打开并经由具有变化频率的正弦波的函数发生器来驱动。扬声器膜和芯孔4之间的距离小于30cm,因此在近场内产生约700Hz的压力波。当压缩空气设备中的具有指数级喇叭8的扬声器7的频率与约700Hz的层流液体射流的自然分解频率匹配并且功率足够高时,产生具有小的充气腔的单个小滴。在通过高压环形电极(直径:2cm,电压:3kV)扇出对齐的小滴链之后,将液滴如实施例1中那样在液氮中冷冻。它们表面上的感应电荷阻碍颗粒在液态下结合同时漂浮在液氮上。在完全冷冻之后,将中空球体在真空下冷冻干燥,直到含水量为3%或更低。在两个筛(0.9mm和1.1mm)之间收集干燥产物。

[0072] 对借由Karg-Instrument Model ADP所确定的100ml的这些颗粒的填充的量进行称量。该密度被计算为310kg/m³。该过程在ISO 697中详细阐述。

[0073] 实施例4:

[0074] 如实施例3中所述,但是在穿过高压环形电极之后,将液滴在由EPS制成的高度为3米且内径为60cm的圆柱形冷气容器中冷冻,该液滴通过足够的液氮从顶部喷射到容器中而被冷却,使得容器内的温度不超过-180℃。在容器的底部处,将液滴收集在液氮浴中。如实施例3中所述将冷冻中空球体冷冻干燥并筛分。

[0075] 实施例5:

[0076] 对于本领域技术人员而言,电阻抗的测量为熟知的方法。示出了针对具有10:1的高的长度与直径纵横比的圆柱形后腔连同通常用于移动设备中的小扬声器的颗粒的尺寸

效果。将实施例1和实施例2中合成的具有两种不同直径的球形颗粒填充到具有4mm的内径并具有40mm的长度的圆柱形后体积(0.5ccm)中。使用例如针对程序LIMP所述的设置来执行测量,其可在<http://www.artalabs.hr>和US20130170687A1中找到。实施例2和实施例4中合成的材料在立方体后体积(0.5ccm)中测量。

[0077] 讨论

[0078] 已描述由沸石悬浮液构成的小滴内的少量气体填充的腔的注入。假定液体球体内部的可压缩气体体积能够平衡由在冷冻期间膨胀冰壳朝向球体的中心生长的体积增加而产生的压力升高。因此,可压缩气体防止形成突起(膨胀冰迫使液体悬浮液离开高压内核)或球体的破裂。注入的气体体积可能甚至足够小,使得压力增加对腔的压缩,使得最终的球体看起来没有腔。这可根据沸石随着压力增加吸附越来越多的气体的能力来理解。

[0079] 如US4671909中所述的,将空气或气体注入到层流液体射流的中心可产生包含气体体积(气泡)的单个液滴。然而,发明US4671909的目的为使用同轴喷嘴以吹制分散颗粒成膜组合物,从而形成具有均匀薄壁的中空绿色微球。

[0080] 在本发明公开的方法中使用高度浓缩的沸石悬浮液不会产生稳定的气泡,这可能是因为这些薄壁而引起的。此外,为了提供足够的吸附材料,与US4671909相比,壁应该相当厚。气体腔的体积应该小于整个体积的30%,因为较高的气体体积与液体体积的比例不仅会产生具有薄壁的不稳定的气泡,而且还会产生高的死体积,例如扬声器设备的后腔中的最终填充床中的未使用的空间。

[0081] 对于空间受限的环境(诸如移动设备中的扬声器的后腔)中的吸附过程,所引入的气体体积因此必须足够小以便分别保持后体积中的空隙空间尽可能小并且保证气体吸收材料(例如,沸石)的高填充。因此,挑战在于显著减少球体内的气体体积。

[0082] 令人惊讶的是,近场的声波允许球体内的腔体积显著减小。该声场有助于将气泡从内部喷嘴分离并使得将相当小的气体体积注入到层流液体射流中从而占据球体的总体积的少于13%为可能的。气泡的周期性释放被调整成与层流液体射流的自然分解频率相适应,从而导致具有单个球形充气腔的单分散的单个中空小滴。

[0083] 据发现,气腔在球体的中部附近居中并且在冷冻过程期间没有朝向表面行进或离开球体。这是令人惊讶的结果,因为例如当进入具有较高密度的冷氮气大气或通过撞击液氮表面时,下降液滴的加速度被认为使气腔的位置偏移。术语“加速度”应从物理意义上理解,例如匀速运动的每一次变化,例如减速或方向改变。

[0084] US4279632A的发明人阐明零重力环境中的中空球体的产生状态:“主体可被保持在基本上为零重力的环境中,以避免球形主体内的任何气体在其中上升的趋势,并且有助于避免当在1g重力环境中自由落体时风会流过主体而产生扭曲”。本专利申请的发明人无法解释静电排斥作用或由于蒸发引起的粘度增加可支持的液滴内的小气泡的是否稳定。

[0085] 不可预见的是,在液氮中冷冻中空液滴不会破坏中空结构,并且甚至在真空干燥期间中空球体也不会破裂。没有裂缝或突起的基本上圆形的球体(图7)作为最终产品而被获取。

[0086] 需要改善通过在液氮中冷冻液滴而获取的材料声学性能。通过压汞测量发现,材料的孔隙体系并不理想。总体积的仅小体积在2 μ m和20 μ m之间的范围内。因此,假定较低的冷冻速率将导致较大的冰晶并且因此导致较大的孔隙,需要优化冷冻速率。

[0087] 实施例4描述了用于制备生产具有改善的孔隙体系的球体的方法。如图8所示,所获得的球体与图7中的相似并且也为圆形的并且没有突起。然而,如图9中通过压汞测量所示的,大孔的百分比可增加。在实施例4中获取的材料表现出其总孔体积的22%为孔隙半径介于 $2\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 的范围内的孔(图9A),与之相比在实施例3(图9B)中获取的材料为10%。这种大孔隙率对材料声学性能的影响被认为是相关的,如图10所示。通过在如实施例5中所述的设置中测量0.5ccm后腔中的电阻抗来将实施例2(图10A)的材料与实施例4(图10B)的具有改善的孔隙率的材料进行比较。改进的材料的谐振频率被偏移到低的频率范围。

[0088] 应该指出的是,实施例3和实施例4的两种材料的总孔隙率为相同的,因为水与沸石和水与粘结剂的相同关系被选择。

[0089] 通过使用锋利的刀片分割球体之后,可在高放大率图像中查看颗粒的中空性质(图11)。改进的材料在扬声器的填充和操作期间在后腔中没有表现出粉尘磨损。由于颗粒具有约 $1000\mu\text{m}$ 的直径,如果光学分辨率为颗粒直径的1/30例如约 $17\mu\text{m}$,则可清楚地看到具有约 $500\mu\text{m}$ 的直径的腔。

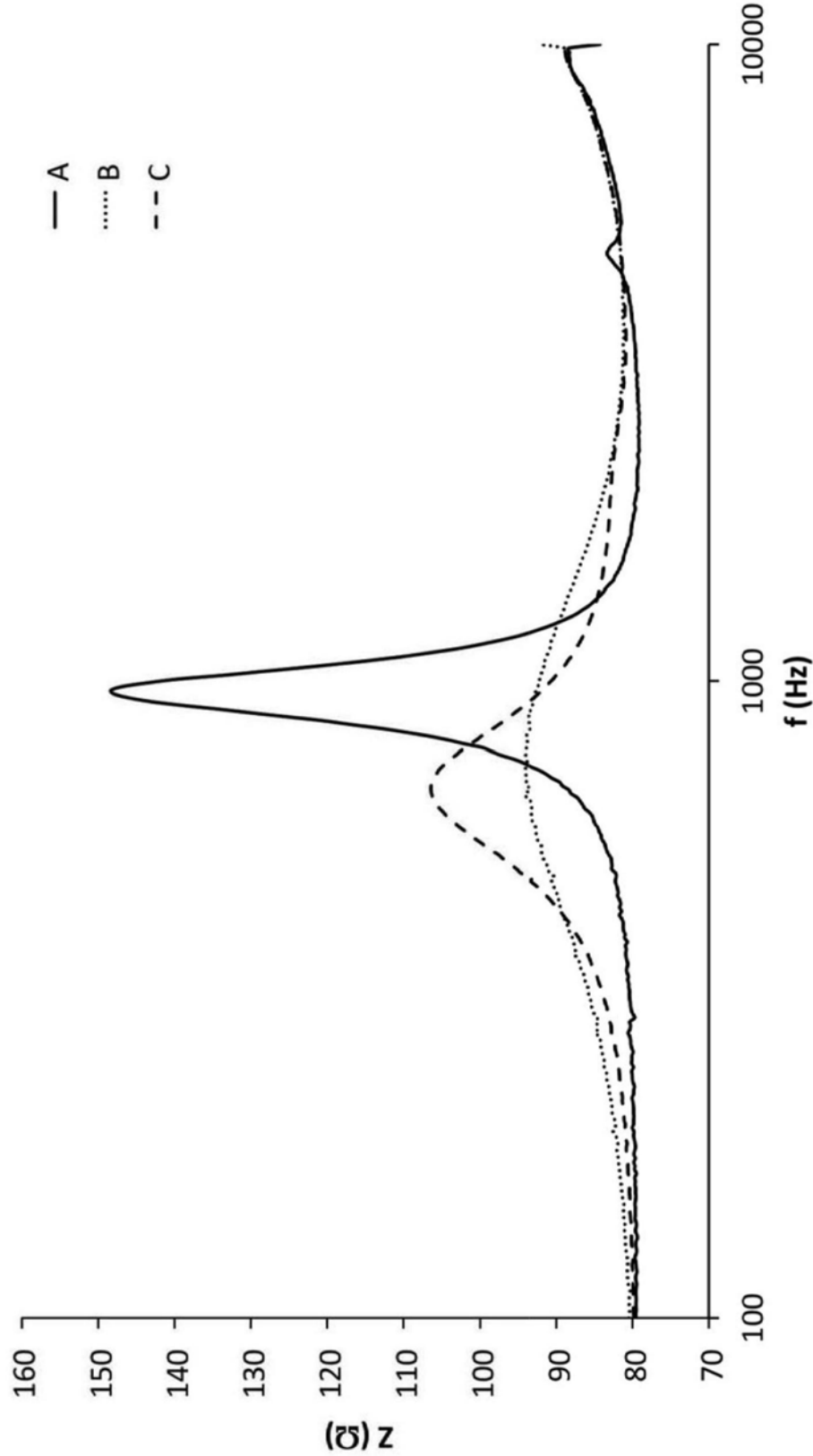


图1

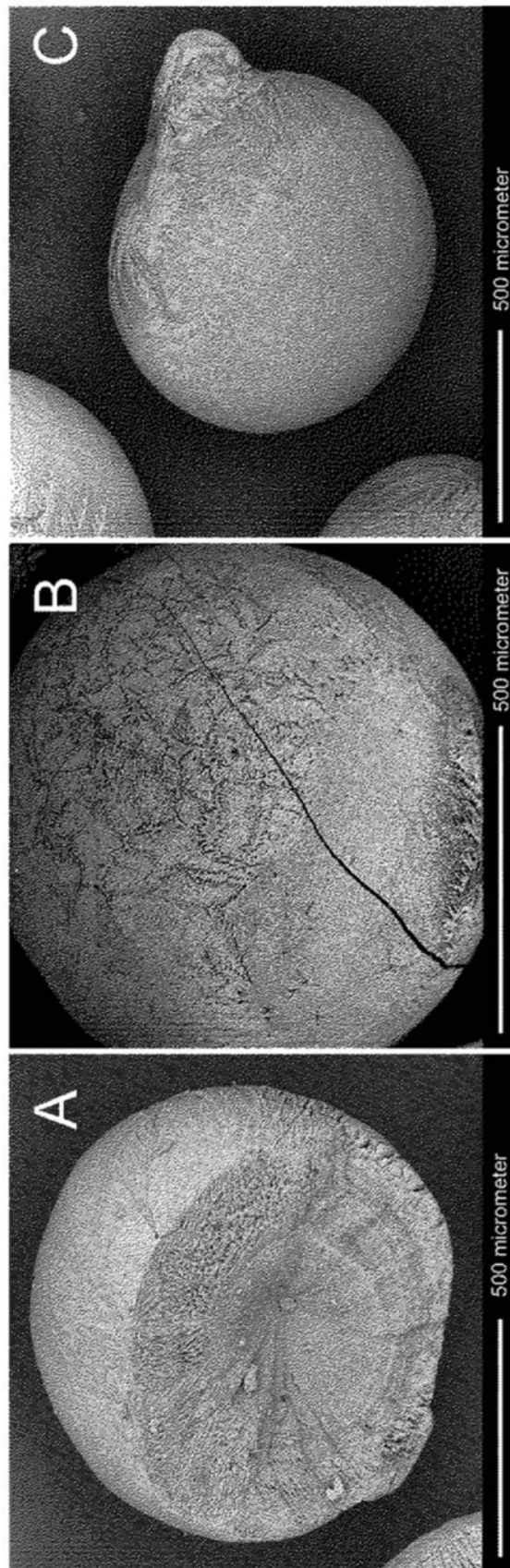


图2

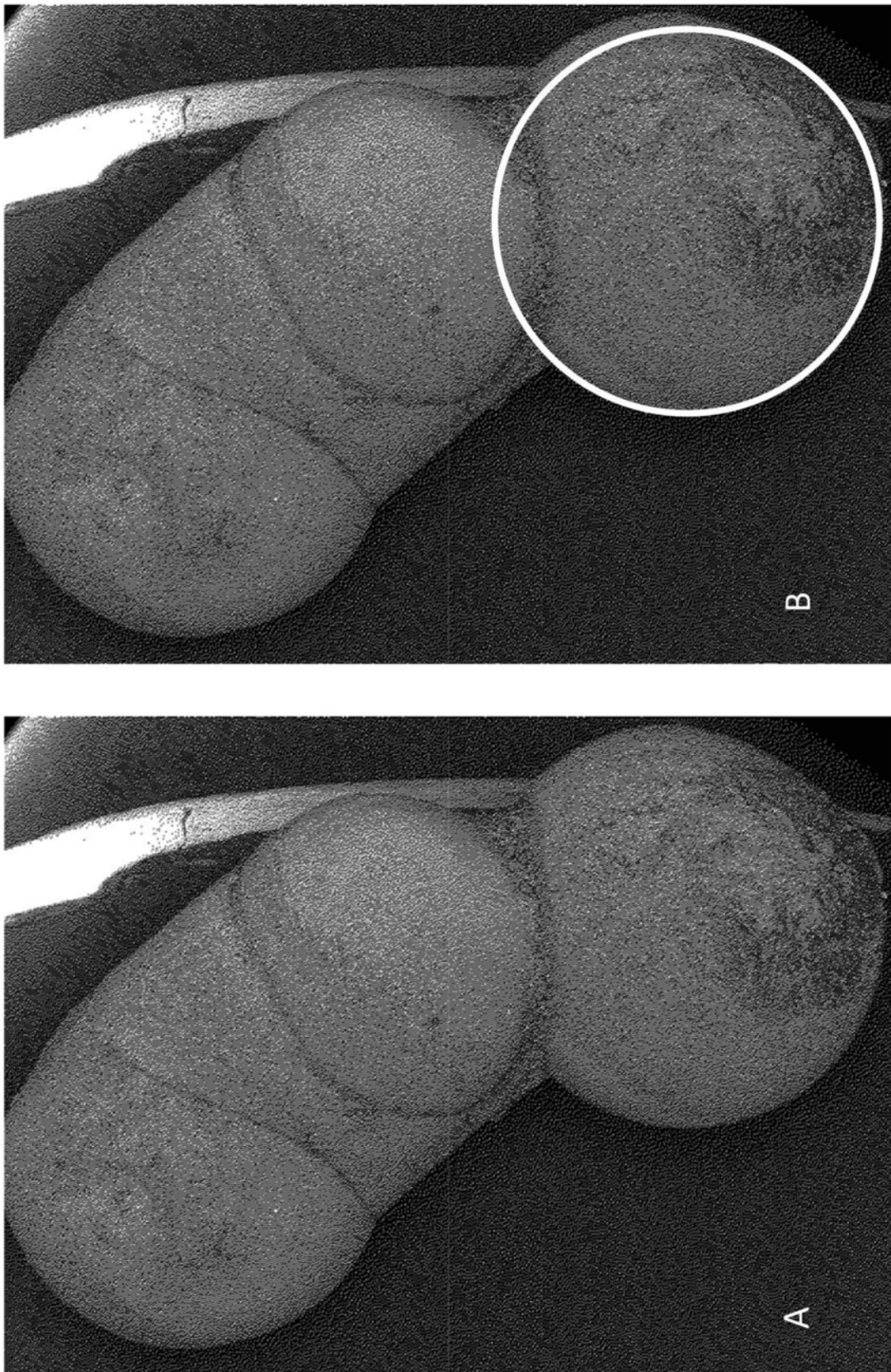


图3

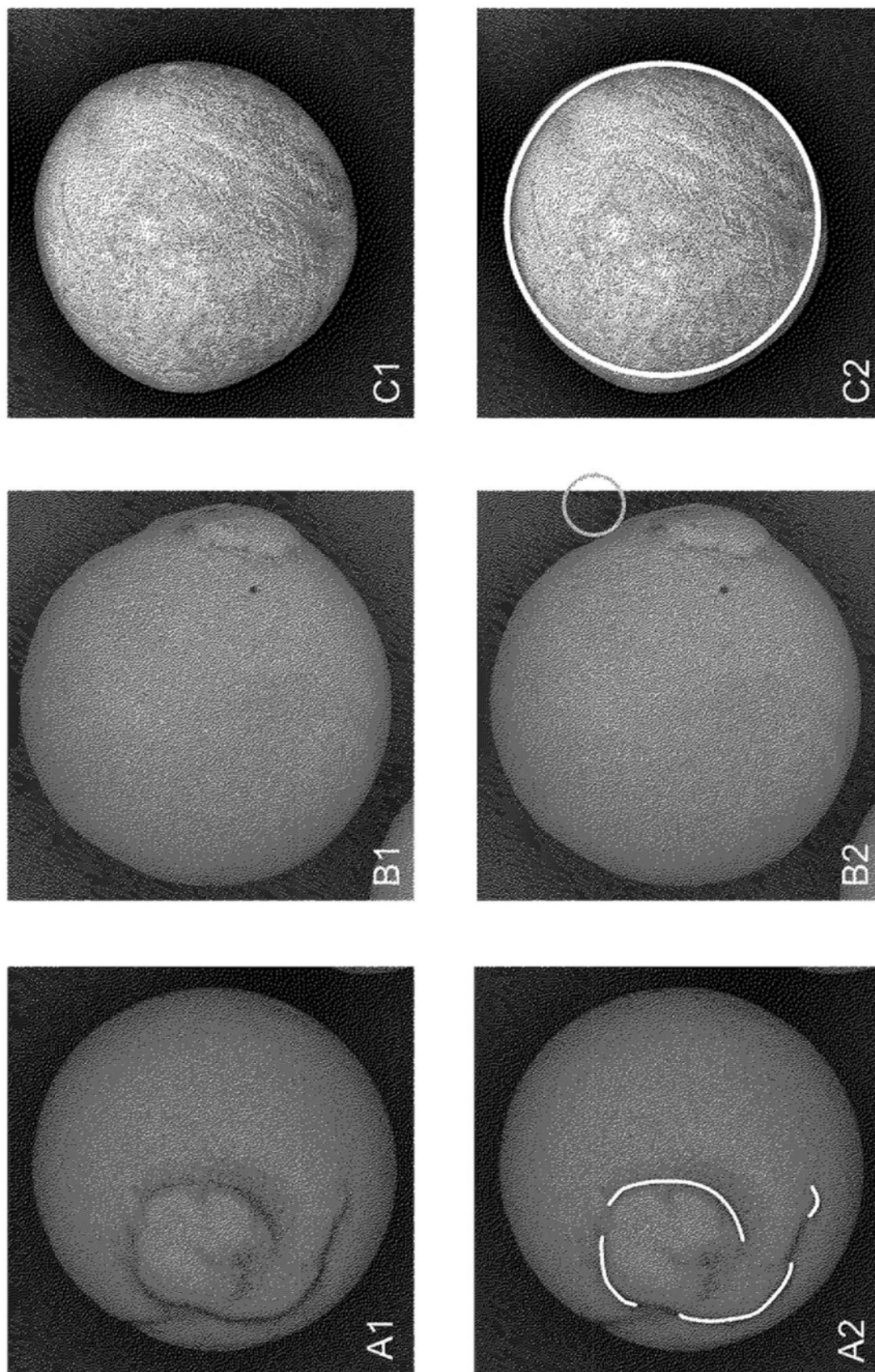


图4

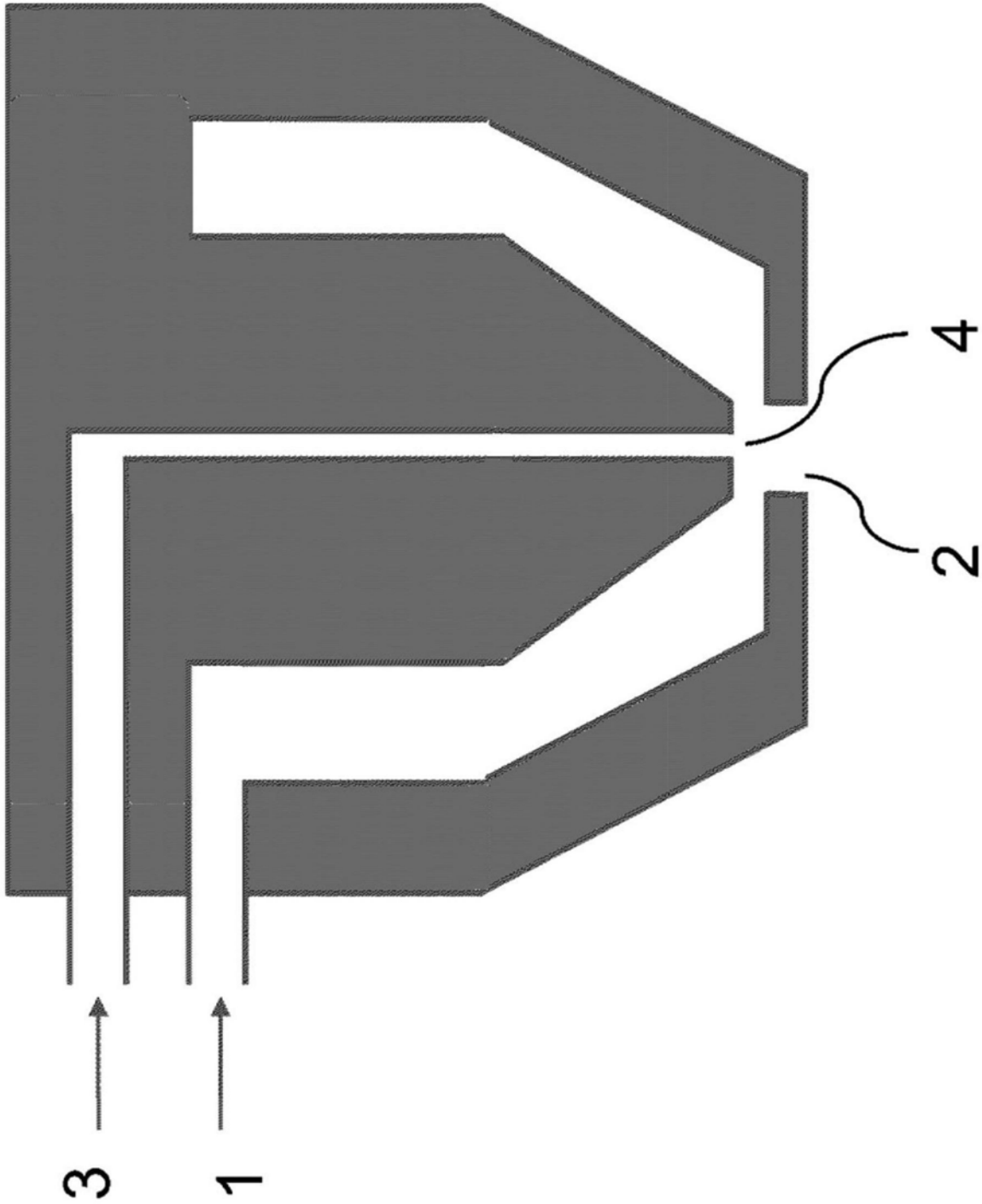


图5

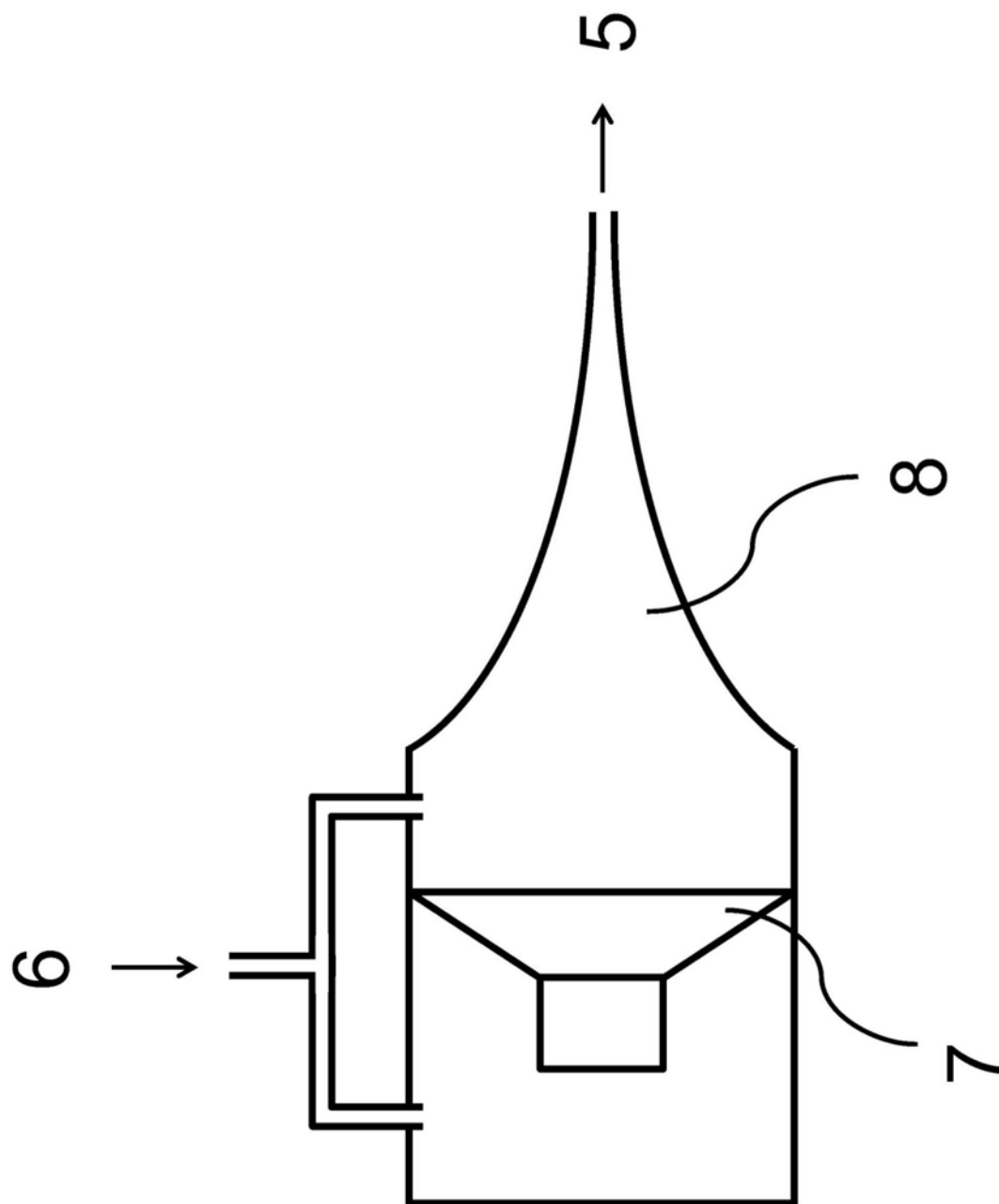


图6

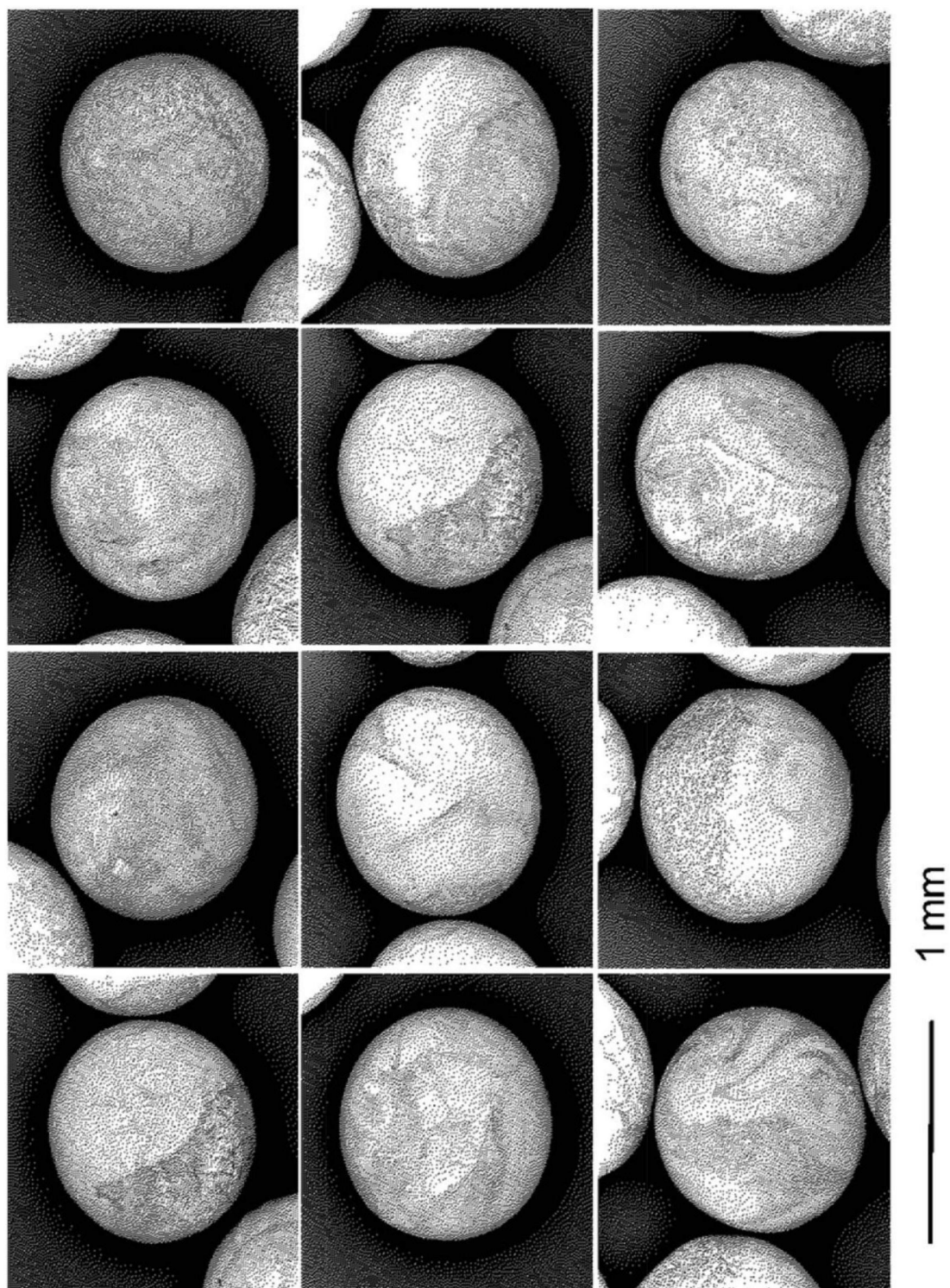


图7

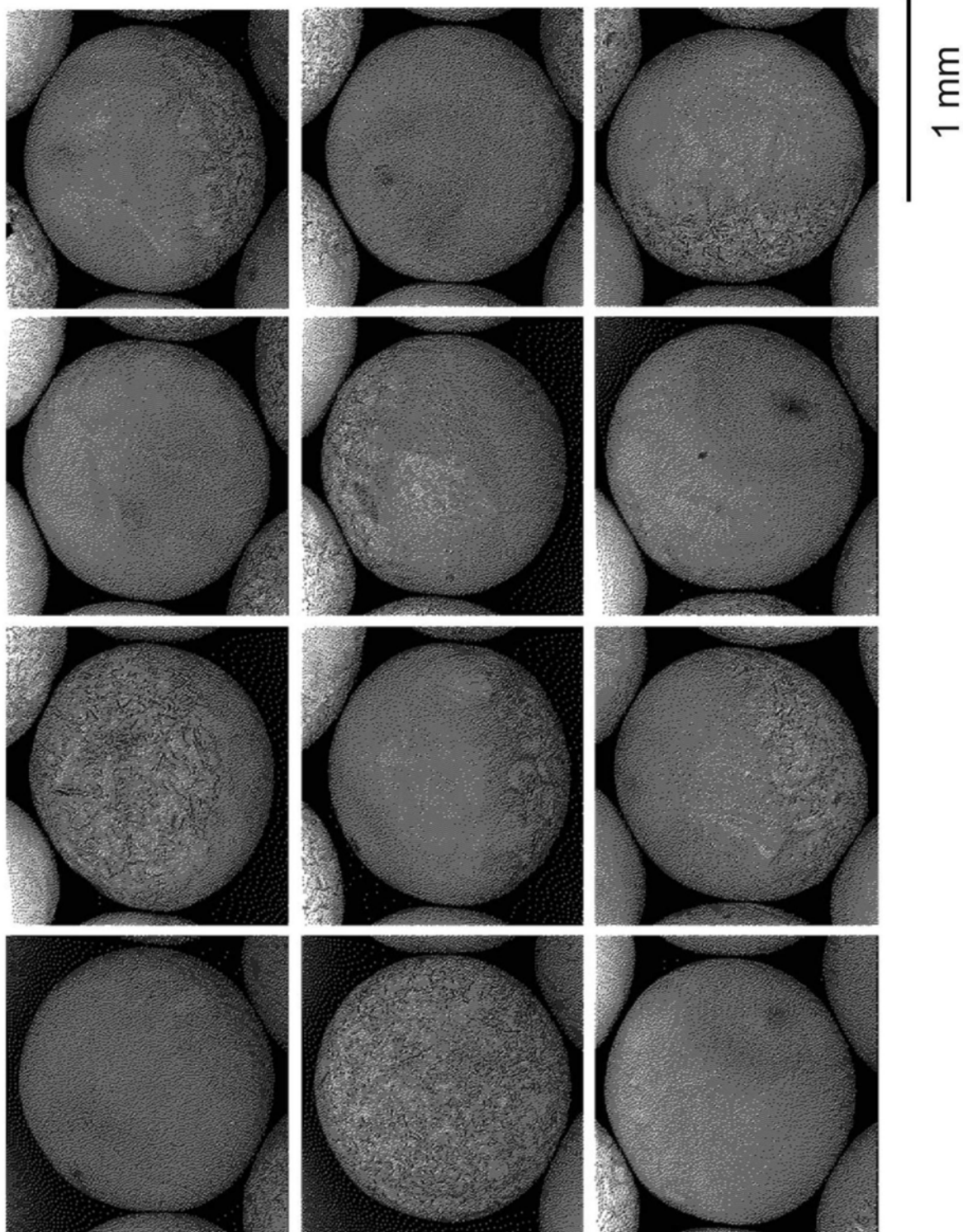


图8

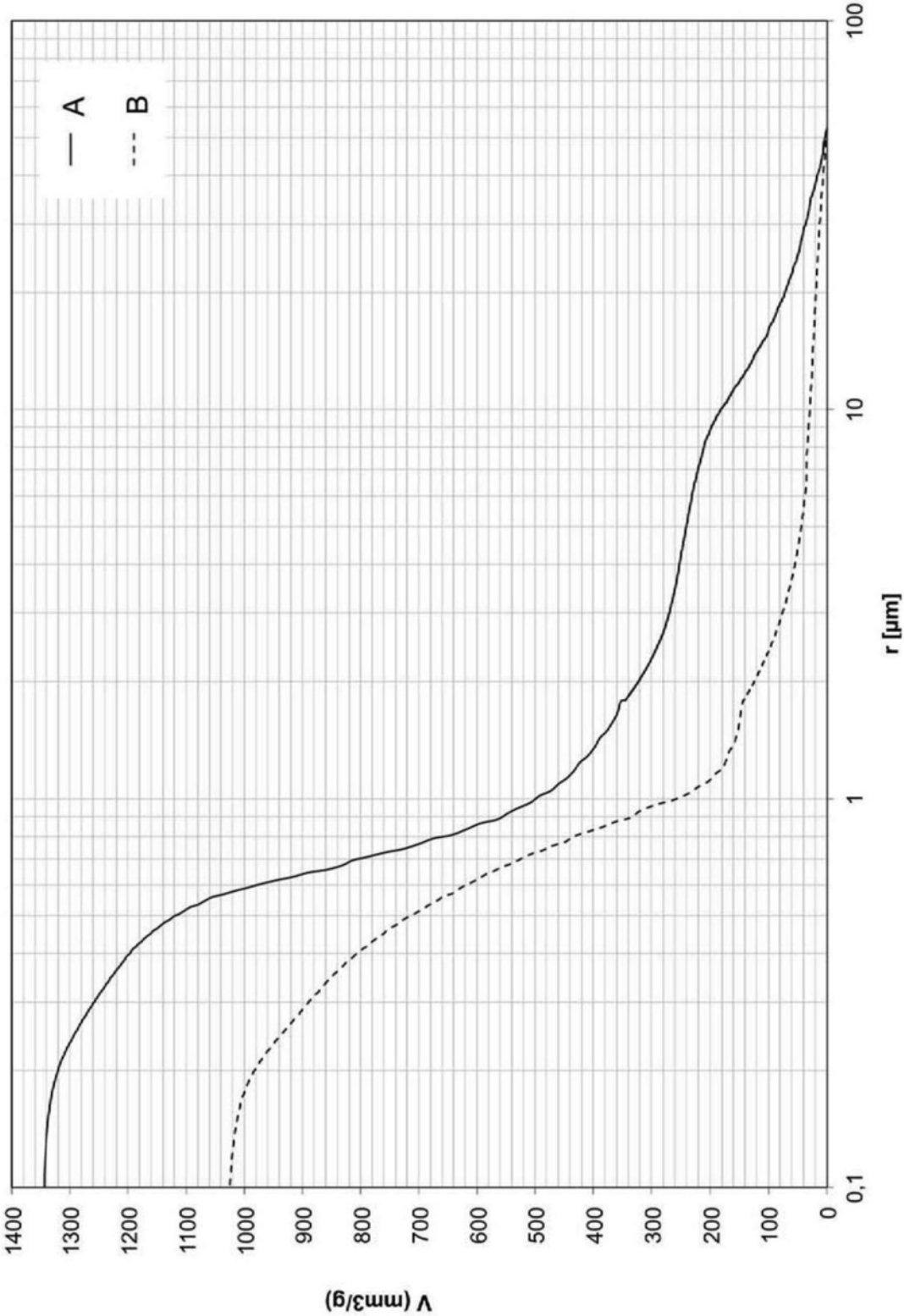


图9

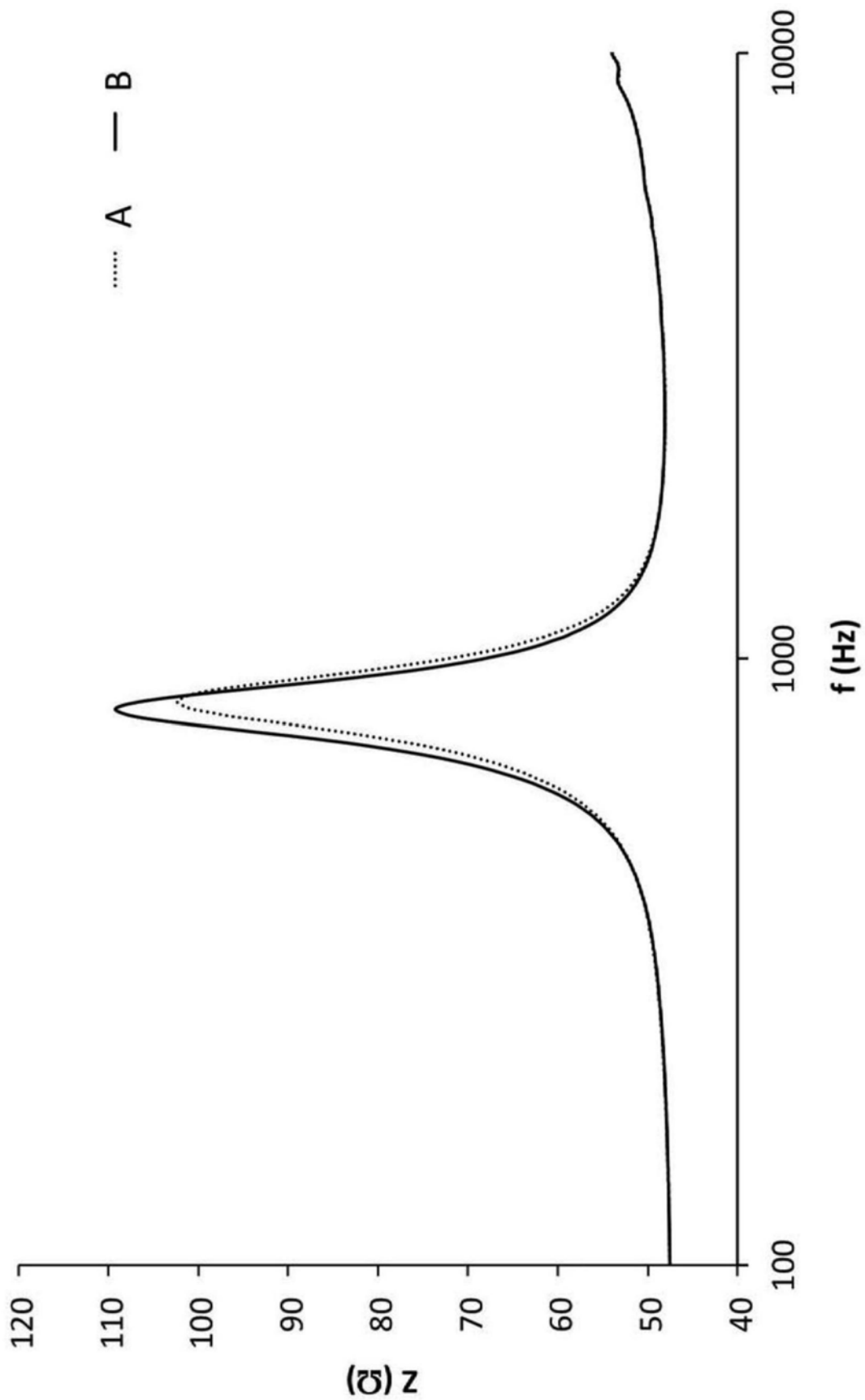


图10

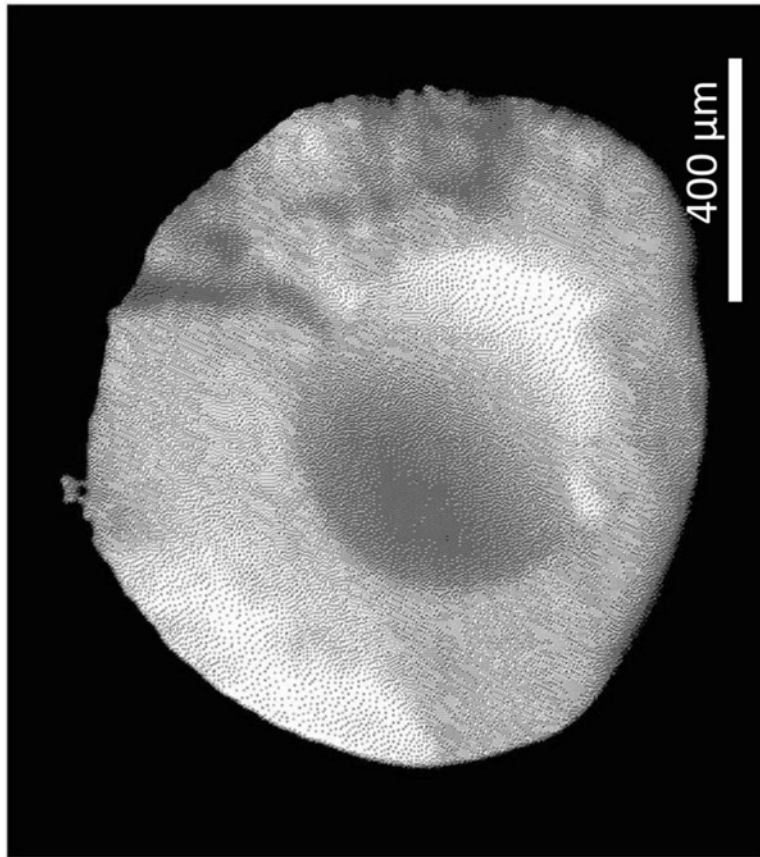


图11