

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780032362.7

[51] Int. Cl.

B01J 20/18 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/26 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 9 月 9 日

[11] 公开号 CN 101528341A

[51] Int. Cl. (续)

B01D 53/28 (2006.01)

H01L 23/26 (2006.01)

C01B 39/00 (2006.01)

B01J 20/06 (2006.01)

C01B 39/14 (2006.01)

C01B 39/54 (2006.01)

[22] 申请日 2007.6.27

[21] 申请号 200780032362.7

[30] 优先权

[32] 2006.6.27 [33] DE [31] 102006029849.7

[86] 国际申请 PCT/EP2007/005679 2007.6.27

[87] 国际公布 WO2008/000457 德 2008.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.27

[71] 申请人 纳诺斯凯普股份公司

地址 德国普莱奈格

共同申请人 泽斯吸气剂公司

[72] 发明人 J·绍尔 A·科尔

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程大军

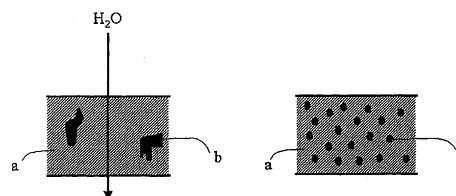
权利要求书 4 页 说明书 32 页 附图 10 页

[54] 发明名称

涂布的分子筛

[57] 摘要

本发明涉及一种疏水性涂布的分子筛，其包括粒径为 1000nm 或更小的颗粒，这些颗粒的表面涂布了具有通式 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 的硅烷，并且还涉及其制造和使用方法。另外，本发明涉及该涂布分子筛的用途并且还涉及包括该分子筛的组合物并且涉及其在制造装置，例如电子元件和装置中的用途。



1. 一种疏水性涂布的分子筛，其包括粒径为 1000nm 或更小的颗粒，所述颗粒的表面涂布了具有以下通式的硅烷：



R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 基中至少一个含有可水解基团，并且其余的基 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 相互独立的是烷基，链烯基，炔基，杂烷基，环烷基，杂芳基，烷基环烷基，杂(烷基环烷基)，杂环烷基，芳基，芳基烷基或杂(芳基烷基)。

2. 根据权利要求 1 所述的分子筛，其中所述硅烷含有一个，或两个，或三个可水解基团。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的分子筛，其中所述硅烷的每个可水解基团与其他基团独立地是可水解烷氧基，并且其余的基选自不可水解的烷基，链烯基，烷基，环烷基，烷基环烷基，芳基和芳基烷基。

4. 根据上述权利要求任一项所述的分子筛，其中所述硅烷的每个可水解基都与其他独立地是可水解烷氧基，并且其余基是不可水解烷基。

5. 根据上述权利要求任一项的分子筛，其中所述烷基是具有 3—8 个碳原子的支链烷基。

6. 根据上述权利要求任一项的分子筛，其中所述颗粒包括无机颗粒。

7. 根据权利要求 6 所述的分子筛，其中所述无机颗粒选自以下颗粒：多孔磷铝酸盐，多孔硅磷铝酸盐或沸石。

8. 根据上述权利要求任一项所述的分子筛，其中所述颗粒选自沸石 Na-P1 (GIS 结构)，沸石 F 和沸石 LTA，并且所述硅烷含有一个烷基和三个可水解烷氧基。

9. 制备根据权利要求 1—8 任一项所述的分子筛的方法，其中使粒径为 1000nm 或更小的颗粒与至少一种具有以下通式的硅烷反应：



R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 基中至少一个含有可水解基团，并且其余的基 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 相互独立的是烷基，链烯基，炔基，杂烷基，环烷基，杂芳基，烷基环烷基，杂(烷基环烷基)，杂环烷基，芳基，芳基烷基或杂(芳基烷基)。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述颗粒在与硅烷反应前被干燥。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中所述颗粒通过选自以下的方法被干燥：真空中加热和冷冻干燥。

12. 根据权利要求 9 或 10 的方法，其中所述颗粒首先通过冷冻进行干燥，然后通过真空加热进行干燥，并且此后用硅烷对其涂布。

13. 根据权利要求 9—12 任一项所述的方法，其中所述颗粒在用硅烷涂布之后通过真空中加热进行干燥。

14. 根据权利要求 9—13 任一项所述的方法，其中所述颗粒首先通过冷冻干燥进行干燥，然后用硅烷涂布，并且此后通过真空中加热进行干燥。

15. 根据权利要求 9—14 任一项所述的方法，其中为了用硅烷涂布，在第一步骤中将这些颗粒悬浮于合适的溶剂中，并且在接下来的步骤中，将硅烷加入到此悬浮液中。

16. 根据权利要求 9—14 任一项所述的方法，其中为了用硅烷涂布，在第一步骤中将该硅烷与合适的溶剂混合，并且在接下来的步骤中，加入所述颗粒。

17. 通过根据权利要求 9—16 任一项的方法获得的分子筛。

18. 包括根据权利要求 1—8 任一项或 17 的分子筛和有机化合物的组合
物。

19. 根据权利要求 18 所述的组合物，其中所述有机化合物包括聚合物。

20. 根据权利要求 19 所述的组合物，其中所述聚合物是热塑性的。

21. 根据权利要求 18—20 任一项所述的组合物，其中所述聚合物在 0%
—90%相对大气湿度梯度下具有低于 $0.9 \text{ g mm/m}^2 \text{ d}$ 的透水率。

22. 根据权利要求 18—21 任一项所述的组合物，其特征在于其是透明
的。

23. 包括根据权利要求 1—8 或 17—22 任一项的分子筛或组合物的装
置。

24. 根据权利要求 23 所述的装置，其特征在于其是使用根据权利要求
18—22 任一项所述的组合物制造或密封的。

25. 根据权利要求 23 或 24 任一项所述的装置，其特征在于其是包装物。

26. 根据权利要求 23 或 24 所述的装置，其特征在于其是电子元件。

27. 据权利要求 26 所述的装置，其中所述电子元件选自于 MEMS 和
OLED。

28. 根据权利要求 23—27 任一项所述的装置，其中所要保护的表面直
接涂布了所述组合物。

29. 根据权利要求 28 所述的装置，其中通过打印喷嘴将所述组合物打
印到所要涂布的表面上。

30. 根据权利要求 23, 24, 25, 28 或 29 任一项所述的装置, 其特征在于其是膜。

31. 根据权利要求 1—8 或 17—22 任一项所述的分子筛或组合物用作吸气剂材料的用途。

涂布的分子筛

本发明涉及涂布的分子筛及其制备方法。另外，本发明涉及涂布的分子筛的用途以及包括该分子筛的组合物。本发明进一步涉及分子筛以及包括该分子筛的组合物在制造装置如电子元件和装置中的用途，并且还涉及包括该分子筛的装置，例如电子元件和装置。本发明特别涉及疏水性涂布的分子筛及其制备方法。另外，本发明涉及疏水性涂布的分子筛的用途以及包括疏水性涂布的分子筛的组合物。本发明进一步涉及疏水性涂布的分子筛以及包括疏水性涂布的分子筛的组合物在制造装置，例如电子元件和装置中的用途，并且还涉及包括该分子筛的装置，例如电子元件和装置。

背景技术

现代电气和电子元件和装置通常包括对来自环境大气的气态分子如氧气或水蒸气敏感的材料或物质，这是因为由于那些分子的反应使它们受到攻击，并且，例如，由于腐蚀或水解可能使它们受到毁坏。在元件和装置中保护这样的材料的常规方法是通过封装，其中使这些元件和装置从环境密封起来。在该上下文中，还通常在封装的元件或装置内部中结合所谓的“吸气剂（getter）”，该吸气剂能够捕获那些仍然渗透内部的气体分子。

常规的吸气剂材料是能够通过化学反应（“吸收”）结合小分子，例如气体分子或水，或物理地吸收它们（“吸附”）的物质。当前使用的吸气剂材料是金属或金属合金或分子筛。用来保护材料或元件免受湿气（水）或气体如氧气破坏性影响的吸气剂材料特别描述于 DE 3218625 A1，DE 3511323 A1 或 DE 3101128 A1 中。

除了将吸气剂材料结合到封装的元件或装置内部以外，还有可能将吸气剂材料结合到用来将敏感性材料密封到这些元件或装置内部或者密封这些元件或装置自身的有机材料中。例如，吸气剂材料可以被结合到随后用来封装元件或装置的有机聚合物，粘合剂或表面涂布组合物中，以使它们结合一个保护性外套或者用涂层将它覆盖。一种具有阻隔性能的粘合剂组

合物公开于 DE 10344449 A1 中，并且 DE 19853971A1 描述了无机/有机聚硅氧烷掺杂聚合物。此外，US 2004/0132893 A1 公开了包括沸石、有机胶粘剂和溶剂的可模塑糊，该糊被用于吸气剂的制备中。美国专利 No. 5, 401, 536 描述了由质子化的硅铝酸盐粉末和聚合物构成的涂料和粘合剂，其用于制造电子装置的不含水的密封外罩。所有那些组合物都包括或多或少粗糙埋置、但不均匀分散于基质（糊）中的吸气剂。没有一种组合物能够制造透明的层而且它们还不能够用于打印工艺中。

近年来，已经发现很多电气和电子装置已经向微型化呈现渐增趋势。该正在进行的微型化引起很多问题，不仅仅关于保护敏感材料元件或装置免受来自大气环境中的湿气或其它破坏性气体分子的问题。另一方面，必须被保护的敏感材料的量变得非常小以至于相对少量的气体分子都足以损坏它们。因此该保护必须足够好以至于尽可能没有一个破坏性气体分子到达敏感材料。另一方面，在封装的元件或装置内的空间变得非常小以至于吸气剂应该尽可能地小以至于其能够使用于具有该尺寸的装置中。即使将吸气剂结合到用来密封具有该尺寸的元件或装置的密封或覆盖层中，该吸气剂也应该处于尽可能小的形式，这是因为不仅仅层的厚度防止元件或材料掉下而且同时在面积（宽和深度）方面的尺寸限制了吸气剂材料的可能粒径，以至于使用几微米粒径的常规吸气剂材料是不利的或者不能实施的。特别是，在当前电子元件例如 MEMS 装置快速进行的微型化，以及含有它们的光电装置的尺寸越来越小的过程中，常规吸气剂材料的应用现在有可能仅仅是有限的范围，这是因为它们通常以几微米尺寸的颗粒存在。

当包括聚合物、表面涂布组分或者粘合剂和吸气剂材料的复合材料被用于封装敏感材料，物质，元件或装置的时候，如果单个颗粒比由复合材料构成的层的厚度小，并且如果它们被均匀分布的话，吸气剂材料能够特别有效地保护该材料，元件或装置。如图 1 所示，如果与复合层的厚度相比该颗粒太大的话，由于吸气剂颗粒在该层中的统计学分布，在不存在颗粒的区域能够形成气体或水的通道。另一方面，如图 2 中所示，在发生吸气剂颗粒积聚或凝聚的区域也能够形成气体或水的通道。因此，吸气剂材料在复合材料中所存在的有机化合物中应该具有良好的分散性。在通常用于密封目的的很多有机化合物，例如聚合物，粘合剂，表面涂布组分等中，

差的分散性是常规吸气剂材料的另一个缺点。

例如，常规吸气剂材料如沸石，象很多聚合物、粘合剂、表面涂布组分、溶剂等那样，在非极性介质中仅仅具有很差的分散性。通常，也包括沸石的氧化性材料在非极性溶剂中是差分散性的，但相反在水、水性酸和碱中具有优良的分散性。该性能的原因在于该类材料的表面化学。也包括沸石的氧化材料的外表面通常以 OH 基终止 [Nature and Estimation of Functional Groups on Solid Surfaces, H.P. Boehm, H. Knözinger, Catalysis Science and Technology, Vol. 4, Springer Verlag, Heidelberg, 1983]。当氧化物分散于水中的时候，在那些 OH 基和水之间产生了多种相互作用。可以形成氢键，这导致了粘附到该氧化物的水层。在氧化物上存在这样的粘附水层可能导致有可能获得稳定的水悬浮液形式的氧化物，这是因为氧化物颗粒不能相互接触因此也就不能凝聚。根据溶液的 pH，由于位于表面上的一些 OH 基失去或获得质子，沸石可能失去或者获得质子。然后被讨论的 OH 基作为 O⁻中心或 OH₂⁺基存在。氧化物上的另外的电荷导致了水悬浮液的进一步稳定，这是因为相互接近的颗粒受到了排斥力因此不能相互接触或者凝聚或者形成结块。

然而，在非极性环境中，例如在有机溶剂如己烷、甲苯或石油醚或低极性的液体熔融聚合物如聚乙烯中，在氧化物表面和溶剂间没有发生所提及的相互作用，这是因为溶剂分子不能够形成氢键。另外，低极性分子没有使电荷稳定。这意味着非极性溶剂中氧化物的表面仅仅在非常轻微的程度带有电荷。因此氧化物颗粒之间不存在排斥力或者仅仅在非常小的程度上存在排斥力。因此如图 3 所示，氧化性物质在非极性溶剂中形成凝结和大块。在这种情况下，存在于表面上的 OH 基发生了缩合反应，以至于发生了颗粒不可逆地生长到另一个颗粒并且相应地形成了大的凝聚物。这些凝聚物不再能够被分散。

为了能够将氧化性颗粒分散于非极性溶剂中，可以用与被讨论的溶剂尽可能相似的有机基团使位于氧化物表面上的 OH 基官能化。这样的表面涂料描述于，例如，DE 10319 937 A1 中。

因此氧化物颗粒的表面可以涂布非极性的并且以共价键连接的基团。形成共价的抗化学键是合乎需要的，这是因为非极性基的失去能够导致具

有增加的凝聚趋势的颗粒。与离子键相比优选形成持久的共价键，这描述于，例如 "The surface modification of zeolite 4A by CTMAB and its properties", L. Guo, Y. Chen, J. Yang, Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Materials Science Edition (1999), 14(4), 18-23 中，这是因为基于形成离子对的离子键能够被其它离子容易地分开。

在以该方式涂布的颗粒表面上的慢反应有机基团之间不能发生缩合反应。因此，颗粒之间的相互作用主要基于范德华力。这意味着如果两个颗粒相互接触，它们不能够长久地并且不可逆地凝聚。这样官能化的氧化物在非极性溶剂中具有优良的分散性。

为了官能化目的的常规试剂是氯硅烷例如，三甲基氯硅烷(TMSCI)或二乙基二氯硅烷。使用烷基卤化硅烷表面改性的沸石粉末描述于，例如 EP 1 020 403 A1 中。如图 4 所示，当氧化物与这种试剂反应的时候，氯化氢分裂并且在硅烷基和氧化物表面之间形成共价键。然而，这些试剂具有吸气剂材料可能受到腐蚀性氯化氢分子攻击的缺点。本发明的发明人研究显示，特别是，烷基卤化硅烷破坏了沸石颗粒的结构；由于颗粒相对外表面积增加，颗粒越小效果越显著。通常，多孔颗粒尤其受到这样的破坏，可能是因为它们不仅仅受到来自外部，同时还受到来自内部的腐蚀性卤族化合物的攻击。当使用卤化硅烷试剂的时候，还有一个缺点是当多孔颗粒被涂敷的时候，颗粒的孔、内部通道以及空穴可能被涂布和/或被封锁或被塞紧。其中如图 5 中所示的，内表面既没有被涂布也没有被封锁并且因此保持其原始特性的体系是合乎需要的。

因此，为了使外表面硅烷化，氧化性吸气剂材料，例如沸石也与烷氧基硅烷反应，如在 "Surface organometallic chemistry on zeolites: a tool for modifying the sorption properties of zeolites" A. Choplin, Journal of Molecular Catalysis (1994), 86(1-3), 501-512 中所描述的那样。然而，在那里所描述的以那种方式改性的沸石仅仅是作为进一步改性的媒介。这可能特别是因为这样改性的沸石具有与上文中所描述的未改性的沸石相似的表面特性。在该方法中，特别使用了能够在水介质中相互交联的硅烷偶联剂。该效应被利用于，例如描述于 DE 100 56 362 A1 中的涂布了硅烷偶联剂氨丙基三

甲氧基硅烷或缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷的情况下，以稳定沸石颗粒的胶体水悬浮液。用于制造以这样的方式表面改性的沸石的方法及其在洗涤剂 and 清洁剂中的用途描述于 EP 0 088 158 A1 中。根据它们的用途，那些表面改性的沸石是亲水性颗粒，因此它们能够非均质地分散于亲脂性的有机化合物例如烷烃中。

常规沸石通常具有几微米的粒径大小 (参见，例如，Südchemie AG 公司的信息册 "DessipasteTM") 并且可以如在 "Silylation of micro , meso , and non porous oxides: a review"; N. Impens; P. Van der Voort; E. Vansant; Microporous and Mesoporous Materials (1999), 28(2), 217, 或者在 "Chemical modifications of oxide surfaces"; P. Cool; E. Vansant; Trends in physical Chemistry (1999), 7, 145-158 中所描述的那样被涂布。然而，那些资料没有描述那些被涂布沸石颗粒在聚合物中、或者更普遍地在非极性介质中的分散性能。也没有描述涂布的沸石作为吸气剂材料的用途。

将常规吸气剂材料用于聚合物中的另一个缺点是，由于吸气剂颗粒具有不同于聚合物的折射率并且具有远在可见光约 40nm 的 Mie 散射限度之上的平均粒径，从而引起散射过程，而该散射过程有可能使该聚合物混浊。如果打算如所需要的那样制造透明层，例如，用于封装太阳能电池或 OLED，则必需避免这样的混浊，或者是该混浊尽可能地低。

常规吸气剂的另一个缺点是，由于它们的尺寸，它们不适用于制造微型电子元件和装置的常规方法。现在，这样的装置通常通过使用自动装置例如，打印或喷涂装置的机器而被打印了合适的表面。在这里所使用的打印喷嘴具有几微米范围内的内径。因此，被加工的含吸气剂的液体不仅必须不含有粒径大于喷嘴内径的颗粒，而且必须不含有可能堵塞喷嘴的固体凝聚物。

发明内容

下面所描述的本发明的问题是克服所提到的常规材料的缺点。

本发明将特别提供一种分子筛，其足够小以使用于微型装置中，同时其还适合于均相分散于有机化合物，特别是非极性有机化合物中。该分子筛还将适合于制造透明层。此外，该分子筛将适合于打印方法的工艺过程中。

在深入研究之后，本发明的发明人发现本发明的问题通过一种分子筛，特别是疏水性涂布的分子筛所解决，该分子筛包括粒径为 1000nm 或更小的颗粒，这些颗粒的表面涂布了具有以下通式的硅烷



基 R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 中至少之一含有可水解基团，并且其余的基 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 相互独立地是，烷基，烯基，炔基，杂烷基，环烷基，杂芳基，烷基环烷基，杂(烷基环烷基)，杂环烷基，芳基，芳基烷基或者杂(芳基烷基)。

附图说明

图 1 以图解形式显示了，包括(a) 有机聚合物和 (b)吸气剂颗粒的两层体系的结构。

图 2 以图解形式显示了，包括(a)聚合物和(b)形成簇(c)的吸气剂颗粒的层。在图中的箭头标记了水最快扩散的路线。

图 3 以图解形式显示了，具有表面 OH 基的氧化性颗粒的凝块。a) 表示氧化性颗粒的内部。

图 4 以图解形式显示了，具有表面 OH 基的氧化性颗粒的疏水化。a) 表示氧化性颗粒的内部。

图 5 以图解形式显示了，具有孔结构的氧化性颗粒的疏水化。a) 表示氧化性颗粒的内部。

图 6 以图解形式显示了，由交替的阻隔层(a)和聚合物/分子筛复合物(b)构成的多层结构。

图 7 显示了在实施例中所使用的沸石 LTA 颗粒的典型粒径分布。质量分布是相对于以 nm 表示的粒径绘制的。

图 8 以图解形式显示了，渗水测试的装置，其中 a)表示浸渍了无水的，蓝色氯化钴的纸，b) 表示聚合物层并且 c)表示水。

图 9 显示了使用氯化钴记录复合材料阻隔性能研究结果的照片(渗水试验)。在该照片中，蓝色的氯化钴表现为深灰色，而水性的粉色氯化钴表现为浅灰色。顶行显示了对比试样，而底行显示了根据本发明的试样，在每一种情况下都是在实验的开始(3 分钟)以及在 28 和 100 分钟之后。

图 10 通过钙镜测试显示了包括根据本发明分子筛的表面涂布成分的性能研究的结果。

具体实施方式

本发明涉及疏水性涂布的分子筛，其包括粒径为 1000nm 或更小的颗粒，这些颗粒的表面涂布了具有以下通式的硅烷



基 R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 中至少一个含有可水解基团，并且其余的基 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 相互独立地是，烷基，烯基，炔基，杂烷基，环烷基，杂芳基，烷基环烷基，杂(烷基环烷基)，杂环烷基，芳基，芳基烷基或者杂(芳基烷基)。

在一个优选的技术方案中，基 R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 中至少一个含有选自于烷氧基和氰基的可水解基团。

在该上下文中，术语“分子筛”特别意味着能够结合小分子的化合物。术语“小分子”在该上下文中是指，例如，具有 2 到 12 个原子，优选 2 到 6 个原子，并且特别是 2 到 3 个原子的分子。这些分子可以在标准状况下处于气体形式，其可以，例如，在环境大气中发现。这样的分子的优选实例是包含在空气中的气体，例如，氧气(O_2)或者水(H_2O)。分子筛结合分子通常是可逆的或者不可逆的，并且优选是可逆的。分子筛优选是不仅能够将小分子结合到它们的表面而且能够结合到它们的孔内部的多孔化合物。这样的分子筛的优选实施例是，例如，传统的氧化性固体或者现代的杂化材料。

在该上下文中，术语“氧化性固体”特别意味着，以结晶，部分结晶或非结晶固体形式存在的无机化合物。除了金属阳离子外，还包括周期系中一种或多种主族或副族元素的阳离子，这种氧化性固体包括含氧原子的阴离子。除了氧阴离子(O^{2-})，过氧化物阴离子(O_2^-)和过氧化物阴离子(O_2^{2-})外，这样的阴离子优选的实例还是基于主族和副族元素的氧化物例如，硫氧阴离子，磷酸阴离子，硅酸阴离子，铝酸阴离子，钨酸阴离子等。这样的阴离子可以以，例如，隔离型存在或以链，带，层，框架，笼等形式缩合。这种类型的缩合阴离子可以包括一种或多种主族和副族元素，其中有可能在一个缩合阴离子中包括多个不同的元素。

术语“杂化材料”特别意味着含有不仅按惯例配给到无机化学而且配给到有机化学的元素的化合物。这种杂化材料的优选实例是，例如，有机金属化合物，其除了金属原子外还包括结合到金属原子上的有机分子。在该上下文中，金属原子与有机分子之间的键合可以是离子键的或者共价键的。这样的化合物的组分可以在两维或三维上连接在一起，例如形成链，带，柱，层，网格，笼等。根据它们的组分的性质和它们的键合，这样的化合物可以是具有刚性或柔性性能的固体形式。优选的实例是来自有机金属聚合物类的化合物或者来自所谓的 MOF(金属有机网格)化合物类的那些化合物。这种杂化材料的优选实例是，例如，在有机链上或在有机网格或在有机环体系例如，吡啶，哌啶，吡咯，吡啶或者吡嗪环等内，包括过渡金属元素，例如，铜或锌和具有两个或多个适合于与金属原子形成键的官能团，例如羧酸官能团，胺官能团，硫醇官能团等的化合物。优选的实例是，例如，锌和具有长链(C6-C18)主链的 α,ω -二羧酸构成的杂化化合物，或者锌和被羧酸官能团取代的含氮环体系构成的化合物。这样的化合物可以以三维固体形式获得并且能够结合小分子，例如，MOF-5，这描述于 H. Li *et.al.*, Nature 402 (1999), 276 中。

术语“颗粒”特别意味着，单个颗粒或者优选以单个颗粒存在的小部分分子筛。颗粒可以以单晶的形式存在或者它们自身可以包括凝聚的更小的固定地相互连接的晶体或非晶体颗粒。例如，单个颗粒可以以由更小的单晶体构成的镶嵌化合物的形式存在。颗粒可以以圆形物，例如球形，卵形或者椭圆体形状等存在，或者以有角的形状，例如以立方体，平行六面体，薄片等形状存在。优选，这些颗粒是球形的。

术语“粒径”在这里表示颗粒的最大直径。在本文中该术语被用于未被涂布的颗粒的最大直径，还被用于硅烷涂布的颗粒的最大直径，但特别是涂布的颗粒的最大直径。颗粒的粒径是，例如，通过常规的方法使用动态光散射原理确定的。为了该目的，将颗粒悬浮于或分散于合适的惰性溶剂中并且使用合适的测量装置对其进行测量。颗粒的粒径还可以通过使用 SEM (扫描电子显微镜) 图测量来确定。单个颗粒优选是球形的。颗粒的粒径是 1000 nm 或更小，优选 800 nm 或更小，更优选 600 nm 或更小，更优选 400 nm 或更小，进一步优选 300 nm 或更小，更优选 200 nm 或更小，更优

选 100 nm 或更小, 更优选 40 nm 或更小并且特别是 26.6 nm 或更小。最小的粒径是 2 nm 或更大, 优选 5 nm 或更大, 更优选 10 nm 或更大, 并且特别是 15 nm 或更多。

术语“羟基”意味着 OH 基。

术语“烷基”意味着饱和的, 直链的或支链烃基, 其特别具有 1—20 个碳原子, 优选 1—12 个碳原子, 更优选 1—8 个并且非常优选 1—6 个碳原子, 例如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 新戊基, 仲戊基, 叔戊基, 正己基, 2, 2-二甲基丁基或正辛基。更优选的是该烷基是具有 3—8 个碳原子, 特别是 3—6 个碳原子的支链烃基, 例如异丙基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 异戊基, 新戊基, 仲戊基, 叔戊基或 2, 2-二甲基丁基。使用具有支链烷基的硅烷有利地导致根据本发明的具有高疏水度的分子筛。这大概是由从溶剂将亲水分子筛表面很好的屏蔽引起的。本发明所理解的烷基是通过硅—碳键被结合到硅烷的中心硅上并且其是不可水解的。

术语“链烯基”和“炔基”是指至少部分不饱和的直链或支链烃基, 其特别具有 2—20 个碳原子, 优选 2—12 个碳原子并且非常优选 2—6 个碳原子, 例如乙烯基, 烯丙基, 乙炔基, 炔丙基, 异戊二烯基, 或己—2—烯基。优选具有一个或两个（特别是一个）双键的链烯基以及具有一个或两个（特别是一个）三键的炔基。本发明所理解的链烯基或炔基通过硅碳键被键合到硅烷的中心硅原子上并且其是不可水解的。

此外, 术语“烷基”, “链烯基”和“炔基”是指其中, 例如, 一个或多个氢原子被卤原子（氟, 氯, 溴或碘）取代或被一个或多个, 可能不同的, 基团—COOH, —OH, —SH, —NH₂, —NO₂, =O, =S, =NH 取代的基团, 例如被氯甲基, 溴甲基, 三氟甲基, 2—氯乙基, 2—溴乙基, 2, 2, 2-三氯乙基或者十七烷氟—1, 1, 2, 2-四氢癸基取代的基团。

术语“杂烷基”是指其中一个或多个（优选, 1, 2 或 3 个）碳原子被氧, 氮, 磷, 硼, 硒, 硅或硫原子（优选氧, 硫或氮）取代的烷基, 链烯基或炔基。术语“杂烷基”进一步指由羧酸, 例如酰基, 酰烷基, 烷氧羰基, 酰氧烷基, 羧基烷基胺等衍生的基团。

杂烷基优选的实施例是具有以下通式的基团 R^a-O-Y^a -, R^a-S-Y^a -, $R^a-N(R^b)-Y^a$ -, R^a-CO-Y^a -, $R^a-O-CO-Y^a$ -, $R^a-CO-O-Y^a$ -, $R^a-CO-N(R^b)-Y^a$ -, $R^a-N(R^b)-CO-Y^a$ -, $R^a-O-CO-N(R^b)-Y^a$ -, $R^a-N(R^b)-CO-O-Y^a$ -, $R^a-N(R^b)-CO-N(R^c)-Y^a$ -, $R^a-O-CO-O-Y^a$ -, $R^a-N(R^b)-C(=NR^d)-N(R^c)-Y^a$ -, R^a-CS-Y^a -, $R^a-O-CS-Y^a$ -, $R^a-CS-O-Y^a$ -, $R^a-CS-N(R^b)-Y^a$ -, $R^a-N(R^b)-CS-Y^a$ -, $R^a-O-CS-N(R^b)-Y^a$ -, $R^a-N(R^b)-CS-O-Y^a$ -, $R^a-N(R^b)-CS-N(R^c)-Y^a$ -, $R^a-O-CS-O-Y^a$ -, $R^a-S-CO-Y^a$ -, $R^a-CO-S-Y^a$ -, $R^a-S-CO-N(R^b)-Y^a$ -, $R^a-N(R^b)-CO-S-Y^a$ -, $R^a-S-CO-O-Y^a$ -, $R^a-O-CO-S-Y^a$ -, $R^a-S-CO-S-Y^a$ -, $R^a-S-CS-Y^a$ -, $R^a-CS-S-Y^a$ -, $R^a-S-CS-N(R^b)-Y^a$ -, $R^a-N(R^b)-CS-S-Y^a$ -, $R^a-S-CS-O-Y^a$ -, $R^a-O-CS-S-Y^a$ -, 其中 R^a 是氢原子, C_1-C_6 烷基, C_2-C_6 链烯基或 C_2-C_6 炔基; R^b 是氢原子, C_1-C_6 烷基, C_2-C_6 链烯基或 C_2-C_6 炔基; R^c 是氢原子, C_1-C_6 烷基, C_2-C_6 链烯基或 C_2-C_6 炔基; R^d 是氢原子, C_1-C_6 烷基, C_2-C_6 链烯基或 C_2-C_6 炔基并且 Y^a 是直接键, C_1-C_6 烷基, C_2-C_6 链烯基或 C_2-C_6 炔基, 其中每一个杂烷基相互独立地含有至少一个碳原子和一个或多个氢原子-, 在每一种情况下其可以被氟, 氯, 碘或溴原子取代。如果键 Y^a 位于硅原子和杂原子, 例如氮, 氧或硫之间的话, 该键通常可以是水解的。可水解杂烷基的优选实施例是, 例如, 烷氧基, 例如, 甲氧基, 三氟甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 异丙氧基和叔丁氧基。可水解杂烷基进一步优选的实施例是腈基或氰基。通过硅-碳键连接到硅烷中心硅原子的杂烷基通常是不能水解的。不可水解的杂烷基的具体实施例是甲氧基甲基, 乙氧基甲基, 甲氧基乙基, 甲基氨基乙基, 乙基氨基甲基和二异丙基氨基乙基。

术语“环烷基”是指饱和的或部分不饱和(例如, 环烯基)环基, 其具有一个或多个环(优选1, 2或3个)形成含有特别是3-14个碳原子, 优选3-10(特别是3, 4, 5, 6或7)碳原子的网格。术语“环烷基”进一步指其中一个或多个氢原子相互独立地被氟, 氯, 溴或碘原子取代, 或被基团 $-COOH$, $-OH$, $=O$, $-SH$, $=S$, $-HN_2$, $=NH$ 或 $-NO_2$ 之一所取代, 例如不可水解环主链例如, 环己酮, 2-环己酮或环戊酮。根据本发明的环烷基可以通过取代基, 例如 $-OH$ 或 $-SH$ 连接到硅烷的中心硅原子上。这样的环烷基通常是可水解的。优选, 根据本发明的环烷基是通过硅碳键连接到硅烷的中心硅原子上的并且是不可水解的。不可水解环烷基的优选实施例是环丙基, 环丁基,

环戊基, 螺[4, 5]硅烷基, 降冰片基, 环己基, 环戊烯基, 环己二烯基, 萘烷基, 立方烷基, 双环 [4.3.0]壬基, 四氢化萘基, 环戊基环己烷基, 氟环己烷基, 环己-2-烯基或者金刚烷基。

术语“杂环烷基”是指前文所定义的环境烷基, 其中一个或多个(优选1, 2或3个)环碳原子被氧, 氮, 硅, 硒, 磷或硫原子(优选氧, 硫或氮)取代。杂环烷基优选具有1或2个具有3-10(特别3, 4, 5, 6或7)个环原子的环。术语“杂环烷基”进一步指其中一个或多个氢原子被氟, 氯, 溴或碘原子相互独立地取代或者被-COOH, -OH, =O, -SH, =S, -NH₂, =NH或-NO₂中一个基团所取代。如果在硅烷的硅原子和杂环烷基的杂原子, 例如氧, 氮或硫之间是直接键合, 则该键, 以及由此, 完整的基一般能够被水解。优选, 根据本发明的杂环烷基是通过硅碳键连接到硅烷的中心硅原子上并且是不可水解的。可水解杂环烷基的实施例是, 例如1-哌嗪基, N-吡咯烷基或N-哌啶基, 而, 例如, 2-吡咯烷基或3-哌啶基是不可水解杂环烷基的实施例。

术语“烷基环烷基”是指同时含有根据上述定义的环境烷基和烷基, 链烯基或炔基的基团, 例如烷基环烷基, 烷基环链烯基, 链烯基环烷基和炔基环烷基。烷基环烷基基团优选含有包括具有1或2个具有3-10(特别3, 4, 5, 6或7)个环碳原子的环境烷基和1或2个具有1或2-6个碳原子的烷基, 链烯基或炔基。

术语“杂(烷基环烷基)”是指上文中所定义的, 其中一个或多个(优选1, 2或3个)环碳原子被氧, 氮, 硅, 硒, 磷或硫原子(优选氧, 硫或氮)取代。杂环(烷基环烷基)优选具有1或2个具有3-10(特别3, 4, 5, 6或7)个环原子的环和1或2个具有1或2-6个碳原子的烷基, 链烯基, 炔基或杂烷基。如果在硅烷的硅原子和杂(烷基环烷基)的杂原子, 例如氧, 氮或硫之间是直接键合, 则该键, 以及由此, 整个基通常能够被水解。优选, 根据本发明的芳基是通过硅碳键连接到硅烷的中心硅原子上并且是不可水解的。不可水解基和基的优选实施例是, 烷基杂环烷基, 烷基杂环链烯基, 链烯基杂环烷基, 炔基杂环烷基, 杂(烷基环烷基), 杂烷基杂环烷基和杂烷基杂环链烯基, 环基是饱和的, 单不饱和的, 双不饱和的或三不饱和的。

术语“芳基”是指具有1或多个具有特别是6-14个环碳原子, 优选6-10(特别是6)个环碳原子的环的芳香族基团。术语“芳基”(或“Ar”)进一步

是指其中一个或多个氢原子被氟，氯，溴或碘原子相互独立地取代或者被 $-\text{COOH}$ ， $-\text{OH}$ ， $=\text{O}$ ， $-\text{SH}$ ， $=\text{S}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $=\text{NH}$ 或 $-\text{NO}_2$ 中一个基团所取代。如果在硅烷的硅原子和相应的取代的芳基上的杂原子，例如氧，氮或硫之间是直接键合，则该键，以及由此，完整的基一般能够被水解。可水解的芳基的实施例是苯氧基或苯胺基。优选，根据本发明的芳基是通过硅碳键连接到硅烷的中心硅原子上并且是不可水解的。不可水解基和基的优选实施例是，苯基，甲苯基，萘基，双苯基，2-氟苯基，苯胺基，3-硝基苯基，4-羟基苯基或五氟苯基。苯基是特别优选的。使用具有芳基例如，苯基的硅烷有利地导致根据本发明具有高疏水度的分子筛。这可能是由疏水性分子筛表面对溶剂的优良屏蔽所引起的。

术语“杂芳基”是指含有1或多个具有特别是5—14个环原子，优选5—10（特别是5或6）个环原子，和1或多个（优选1，2，3或4个）氧，氮，磷或硫环原子（优选氧，硫或氮）的环的芳香族基团。术语“杂芳基”进一步涉及其中一个或多个氢原子被氟，氯，溴或碘原子相互独立地取代或者被 $-\text{COOH}$ ， $-\text{OH}$ ， $=\text{O}$ ， $-\text{SH}$ ， $=\text{S}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $=\text{NH}$ 或 $-\text{NO}_2$ 中一个基团所取代。如果在硅烷的硅原子和杂芳基上的杂原子，例如氧，氮或硫之间是直接键合，则该键，以及由此，完整的基通常能够被水解。可水解的杂环烷基的实施例是，例如，1-吡啶基，N-吡咯烷基，而，例如，2-吡啶基或2-吡咯烷基是不可水解的杂环烷基的实施例。

术语“芳基烷基”是指不仅含有根据上述定义的芳基，还含有上面所定义的烷基，链烯基，炔基和/或环烷基的基团，例如芳基烷基，烷基芳基，芳基链烯基，芳基炔基，芳基环烷基，芳基环链烯基，烷基芳基环烷基和烷基芳基环链烯基。芳基烷基的具体实施例是甲苯，二甲苯，三甲苯，苯乙烯，苄基氯，o-氟代甲苯，1H-茚，四氢化萘，二氢萘，二氢茚酮，苯基环戊基，苊烯基，环己基苯基，茚和茚满。优选，芳基烷基含有1个或2个具有6—10个环碳原子的芳香环和一个或多个具有1或2—6个碳原子的烷基，链烯基和/或炔基和/或具有5—6个环碳原子的环烷基。

术语“杂（芳基烷基）”是指在上文中所定义的，其中一个或多个（优选1，2，3或4个）环碳原子和或碳原子被氧，氮，硅，硒，磷或硫原子（优选氧，硫或氮）取代，也就是说其不仅含有根据上述定义的芳基或杂芳基还含

有烷基, 链烯基, 炔基和/或杂烷基和/或环烷基和/或杂环烷基。优选, 杂(芳基烷基) 优选具有1或2个具有5或6—10个环碳原子的芳香环和1或2个具有1或2—6个碳原子的烷基, 链烯基, 和/或炔基和/或具有5或6个环碳原子的环烷基, 其中1, 2, 3或4个碳原子被氧, 硫或氮所取代。优选的实施例是芳基杂烷基, 芳基杂环烷基, 芳基杂环链烯基, 芳基烷基杂环烷基, 芳基链烯基杂环烷基, 芳基炔基杂环烷基, 芳基烷基杂环链烯基, 杂芳基烷基, 杂芳基链烯基, 杂芳基炔基, 杂芳基杂烷基, 杂芳基环烷基, 杂芳基环链烯基, 杂芳基杂环烷基, 杂芳基杂环链烯基, 杂芳基烷基环烷基, 杂芳基烷基杂环链烯基, 杂芳基杂烷基环烷基, 杂芳基杂烷基环链烯基和杂芳基杂烷基杂环烷基, 环状基团是饱和的或单饱和的, 双饱和的或三饱和的。如果在硅烷的硅原子和杂(芳基烷基)的杂原子, 例如氧, 氮或硫之间是直接键合的, 则该键通常是可以被水解的。如果杂(芳基烷基)-基团是通过硅碳键连接到硅烷的中心硅原子上的, 则该杂(芳基烷基)通常是不可以水解的。

术语"环烷基", "杂环烷基", "烷基环烷基", 杂(烷基环烷基)", "芳基", "杂芳基", "芳基烷基"和"杂(芳基烷基)"还指其中一个或多个氢原子被氟, 氯, 溴或碘原子或者OH, =O, SH, =S, NH₂, =NH-或-NO₂-基团相互独立的取代的基团。该术语进一步指被未取代的C₁-C₆烷基, C₂-C₆链烯基, C₂-C₆炔基, C₁-C₆杂烷基, C₃-C₁₀环烷基, C₂-C₉杂环烷基, C₆-C₁₀芳基, C₁-C₉杂芳基, C₇-C₁₂芳基烷基或C₂-C₁₁杂(芳基烷基)取代的基团。

优选, 在上述每一中基中, 所有的氢原子都可以被卤族原子, 特别是氟原子所取代。特别是当根据本发明的分子筛以液体相使用, 例如分散于液体有机化合物的时候, 使用具有全氟代基的硅烷可以是有利的。例如当根据本发明的分子筛在液体有机化合物中的分散液是与机器协作使用的时候, 例如为了通过使用喷雾装置喷洒涂敷或者为了使用打印装置打印的目的, 涂布了具有全氟代基硅烷的分子筛颗粒与被研究装置的表面, 例如储存容器, 管子或软管, 喷嘴等的内表面之间的相互作用被有利地减小了。

特别优选的硅烷是酰氧基硅烷, 乙酰基硅烷, 丙烯氧基硅烷, 金刚烷基硅烷, 烯丙基硅烷, 烷基硅烷, 烯丙氧基硅烷, 链烯基硅烷, 烷氧基硅烷, 炔基硅烷, 氨基硅烷, 重氮磺酰硅烷, 苯酰氧基硅烷, 苯甲基硅烷, 溴烷基硅烷, 溴链烯基硅烷, 溴乙烯基硅烷, 烷氧基羰基硅烷, 氯烷基硅

烷，氯链烯基硅烷，氯乙烯基硅烷，环烷基硅烷，环链烯基硅烷，二苯基硅烷，联甲苯硅烷，环氧硅烷，氟化硅烷，例如氟化烷基烷氧基硅烷，例如(3-七氟异丙氧基)丙基-三甲氧基硅烷， $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ，或氟化烷基硅烷，例如(十七烷基氟-1, 1, 2, 2-四氢癸基)三乙氧基硅烷，甲丙烯酰氧基硅烷，萘基硅烷，五氟苯基硅烷，苯基硅烷，炔丙基硅烷，炔丙氧基硅烷，甲硅烷基氰化物，甲硅烷基磷酸盐或乙烯基硅烷。

所有那些硅烷化合物都可以含有 1 个或多个手性中心。本发明相应地包括所有纯的对映体以及所有纯的非对映异构体，及其以任何混合比的混合物。此外，本发明还包括这些化合物的所有顺/反异构体，以及它们的混合物。此外，本发明包括所有互变异构体形式。

术语“可水解基团”在本文中特别定义了在与水反应时分裂的基团，在该基团的末端部分（也就是说远离中心硅原子的部分）从包括中心硅原子的残留分子上分离并且在包括中心硅原子的残留分子上形成了氢氧化物官能团，也就是说基团—OH。换句话说，本发明所理解的可水解基团优选是例如在与水反应时分裂或释放的潜在离去基团。这种可水解基团还通过除了水以外的其它具有末端氢氧官能团（也就是说基团—OH）的分子分裂，例如通过醇，质子酸，例如羧酸，硫酸，磷酸，或通过氧化性固体表面上的游离羟基分裂。这些可水解基团的优选实施例是基(R^1 , R^2 , R^3 或 R^4)例如含有羧酸或磺酸和醇等的酯基。

优选，可水解基团包括整个基，也就是说基团 R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 之一，以至于在水解条件下整个基(R^1 , R^2 , R^3 或 R^4)从包括中心硅原子的残留分子上分离，并且形成 $\text{Si}-\text{OH}$ 基。在该上下文中，这种可水解基团的优选实施例还指可水解基，例如杂烷基，例如通过氧原子结合的烷氧基，其具有通式—OR，杂环烷基例如哌啶基，杂芳基例如吡啶基或吡咯基，胺基例如— NH_2 或 NMe_2 ，氰化物基或磷酸基等。特别优选的是通过氧原子连接的烷氧基，例如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基，叔丁氧基或己氧基，或苯氧基或氰化物基。

水解反应优选是在水存在下在常规条件下自发进行的反应，但是还包括在例如高温或者在催化剂存在下进行的反应。这种催化的水解反应的优选实例是在亲电子试剂存在下进行的反应，例如（质子）酸催化的反应，

或者在亲核试剂存在下进行的反应，例如碱催化的反应。

在用含有至少一个可水解基团的硅烷处理分子筛颗粒的过程中，可水解基团可以与颗粒表面上的官能团直接反应。在该过程中优选可水解基团作为离去基团分裂并且在颗粒表面和硅烷之间通过其残留基团形成键。在本发明所理解的这样的颗粒是指表面涂布了硅烷的颗粒。根据本发明的分子筛疏水性涂布了上文中所定义的硅烷。

特别是，在导致了根据本发明的疏水性涂布的分子筛的涂布反应过程中，硅烷的至少一个可水解基团被分子筛颗粒表面上的官能团所取代，结果是含有残留基团的硅烷被连接到该分子筛颗粒的表面上。例如，硅烷可以与作为分子筛颗粒氧化性固体反应以至于至少一个可水解基团与无机固体表面上的羟基缩合，释放可水解基团，结果是具有其余基的硅烷通过氧—硅键被连接到分子筛颗粒上。优选，硅烷的所有可水解基团都将与分子筛颗粒的官能团反应并且与分子筛颗粒形成相应的键。例如，具有两个可水解基团的硅烷可以与作为分子筛颗粒的氧化性固体反应以至于这两个可水解基团与无机固体表面上的两个羟基缩合，释放可水解基团，结果是具有其余基的硅烷基通过两个氧—硅键被连接到分子筛颗粒上。在那种情况下，无机固体表面上的两个羟基优选是无机固体表面上的两个相邻羟基。以相应的方式，具有三个可水解基团的硅烷可以与作为分子筛颗粒的氧化性固体反应以至于三个可水解基团与该无机固体表面上的三个羟基缩合，释放三个可水解基团，其结果是具有其余基的硅烷基通过三个氧—硅键连接到分子筛颗粒上。在那种情况下，无机固体表面上的三个羟基优选是无机固体表面上的三个相邻羟基。优选，根据本发明的，通过用前文中所定义的硅烷处理分子筛颗粒所获得的，或者用前文中所定义的硅烷涂布的疏水性涂布的分子筛，不含有其余的可水解基团。如本发明所理解的，通过用前文所定义的硅烷处理而被涂布的疏水性涂布的分子筛还指涂布了硅烷的分子筛。根据本发明的涂布了前文中所定义硅烷的疏水性涂布的分子筛特别是通过用硅烷处理分子筛颗粒可以获得的分子筛。

优选，硅烷不含有含在常规条件下或在用来涂布颗粒的条件下与可水解基团反应的官能团的基。这样的化合物对于本发明是不利的，这是因为其将在上述条件下与自身反应（例如聚合），从而不再能够用来涂布颗粒表

面，或者反应来形成具有束缚颗粒的从而不再处于离散颗粒形式的聚合物材料。

在本发明中，当使含可水解基团的基 R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 与其余基 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 不同时，所述其余基各自相互独立是烷基，链烯基，炔基，杂烷基，环烷基，杂芳基，烷基环烷基，杂(烷基环烷基)，杂环烷基，芳基，芳基烷基或杂(芳基烷基)，因此本发明将保证其余基不含有可水解基团。换句话说，根据本发明硅烷的至少一个基 R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 含有可水解基团并且其余基团 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 各自相互独立的是不可水解烷基，不可水解链烯基，不可水解炔基，不可水解杂烷基，不可水解环烷基，不可水解杂芳基，不可水解烷基环烷基，不可水解杂(烷基环烷基)，不可水解杂环烷基，不可水解芳基，不可水解芳基烷基或不可水解杂(芳基烷基)，每一种都与上文中所给出的定义一致。

根据本发明，硅烷的至少一个基 R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 含有可水解基团。优选，硅烷的至少一个基 R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 含有选自于烷氧基和氰基的可水解基团。优选，硅烷的一个，或两个，或三个基含有可水解基团并且，特别是硅烷的一个或三个基含有可水解基团。

在本发明的一个优选技术方案中，优选硅烷的每一个可水解基都相互独立地是，可水解烷氧基，并且其余基相互独立地选自于不可水解烷基，链烯基，烷基，环烷基，烷基环烷基，芳基和芳基烷基，更优选选自于烷基，环烷基和芳基，并且特别是选自于支链烷基。特别优选烷基是具有 3—8 个碳原子的支链烷基。

优选，该硅烷含有一个或两个或三个可水解烷氧基基，其余基是烷基。这些硅烷具有在水解时，释放各自的烷醇的优点，这可以根据它们的毒性进行选择。此外，这些醇在特定的条件下对分子筛表现为惰性是有利的，也就是说其不与分子筛反应或者不能由分子筛吸附。这样的硅烷的优选实例是，例如，异丁基三乙氧基硅烷，二异丁基二乙氧基硅烷，三异丁基乙氧基硅烷，异丁基三甲氧基硅烷，二异丁基二甲基硅烷，三异丁基甲氧基硅烷，异丁基二甲基甲氧基硅烷，异丁基二乙基甲氧基硅烷，异丙基三乙氧基硅烷，二异丙基二乙氧基硅烷，异丁基二甲基甲氧基硅烷，异丁基二乙基甲氧基硅烷，异丙基三乙氧基硅烷，二异丙基二乙氧基硅烷，三异丙

基乙氧基硅烷, 异丙基三甲氧基硅烷, 二异丙基二甲氧基硅烷或三异丙基甲氧基硅烷。

特别优选的是含有一个烷基和三个可水解烷氧基的硅烷。这样的硅烷的优选实施例是, 例如异丁基三乙氧基硅烷, 异丁基三甲氧基硅烷, 异丙基三乙氧基硅烷或异丙基三甲氧基硅烷。

同样, 特别优选的是含有三个烷基和一个可水解烷氧基的硅烷。这样的硅烷的优选实施例是, 例如, 异丁基二甲基甲氧基硅烷或异丁基二乙基甲氧基硅烷。

这些颗粒的表面涂布了硅烷, 颗粒的表面区域涂布了包括其其余物的硅原子, 也就是说不可水解基。特别是, 该颗粒的表面疏水性涂布了硅烷。在该方法中, 颗粒的表面区域还可以涂布多个硅原子, 相应地, 颗粒的表面在每一个表面区域可以涂布两个, 三个, 四个或五个硅原子, 在这种情况下硅原子可以, 例如在多个层中布置在彼此的顶部或者彼此偏离。优选, 该涂层是单层, 也就是说每一个表面区域仅仅涂布一个包括其其余物的硅原子, 也就是说非水解的基。

OH基存在于氧化性材料, 例如, 沸石外表面上。为了使这种氧化性颗粒能够分散于, 例如, 非极性溶剂中, 根据本发明, 位于所讨论氧化物表面上的OH基涂布了或官能化了具有其余有机基团的硅烷, 在这种情况下, 其余有机基团尽可能与所讨论的溶剂相似。相应地氧化物颗粒的表面涂布了非极性的并且共价键连接的基团。形成共价的, 耐化学键是有利的, 这是因为非极性基团的失去可能导致具有增加的凝聚趋势的颗粒。在根据本发明的疏水性涂布的颗粒的表面上的不活跃有机基团之间不可能发生缩合反应。因此, 这些颗粒之间的相互作用主要是基于范德华力, 这意味着如果两个颗粒相互接触, 它们不能持久地并且不可逆地凝聚。根据本发明疏水性涂布或官能化的氧化物在非极性溶剂中具有良好的分散性。

当氧化物与根据本发明所定义的硅烷反应的时候, 至少一个可水解基团被分裂并且在硅烷基和氧化物表面之间形成了, 例如, 共价键。当例如硅烷含有至少一个可水解烷氧基的时候, 在与氧化物反应的时候, 通过水解仅仅释放了相应的烷醇或烷基醇, 这可以, 例如, 根据其毒性进行选择。烷氧基作为可水解基团或离去基团也是有利的这是因为醇类在规定的条件

下通常对分子筛表现出惰性，也就是说不与其反应或者不能被其吸附。

根据本发明的分子筛的显著之处在于其纳米级小尺寸。该小尺寸使其用于具有相应小尺寸的装置中。例如，根据本发明的分子筛可以有利地使用于，其中可以提供不超过一微米大小的空穴或缝隙的装置中。

此外，根据本发明的分子筛的表面涂布了硅烷，有可能选择硅烷的不可水解基团以至于它们给予颗粒表面所希望的性能。特别是，根据本发明的分子筛的表面疏水性涂布了硅烷，有可能选择硅烷的不可水解基团以至于它们给予该颗粒的表面希望的疏水性能。

本领域的技术人员将知道必须选择硅烷的哪些基以使表面获得希望的性能。相应地，例如，亲脂性的或疏水性表面性能可以通过具有不可水解链烷基来获得，有可能通过选择各个烷基的数目和特性，例如链长或枝化度来改进表面的亲脂性或疏水性能的程度以达到特定的目的。这种分子筛可以有利地分散于链烷基有机化合物中，例如溶剂中，例如己烷或辛烷中，或者分散于聚合物，例如聚乙烯或聚丙烯中，而在该材料中没有观察到结块形成。以相应的方式，可以使用具有其它不可水解基的硅烷以获得使其可能分散于其它有机化合物或材料中的表面性能。例如，可以使用具有芳基的不可水解基以使其可能分散于芳香族化合物中（例如，芳香族溶剂，例如苯，甲苯，二甲苯，吡啶，蔡等），或分散于具有芳香族基团的化合物中（例如具有芳香族基团的聚合物，例如聚苯乙烯等），或分散于具有与芳香族基团相似性能的化合物中（例如，碳化合物，例如石墨，富勒烯（fullerenes），碳纳米管等）。此外，例如，通过具有含乙烯基不可水解基团的硅烷，可以获得适合于与含乙烯基单体交联的表面。这种分子筛可以化学键接到聚乙烯基材料中。通常，通过合适地选择不可水解硅烷基，可以根据目标用途来调整根据本发明的分子筛的表面性能。特别是，通过合适地选择不可水解硅烷基，可以根据目标用途来调整根据本发明的分子筛的疏水表面性能。

术语“疏水性涂布”，“疏水的”和“疏水化”在本发明的上下文中是指给予了所形成的表面疏水性或亲脂性性能 of 分子筛颗粒表面处理，其具有分子筛颗粒不能悬浮或分散于水中但能容易地悬浮或分散于介电常数小于 22，优选小于 10 并且特别是小于 3 的非极性溶剂中。从而，疏水性涂布的分子

筛特别是能够悬浮或分散于非极性溶剂，特别是介电常数小于 3 的非极性有机溶剂中的分子筛。这类非极性有机溶剂的实施例是，例如，饱和烃或者链烷，例如，戊烷，己烷或辛烷，或者芳香烃，例如，苯。

为了避免在涂布多孔颗粒中所使用的硅烷涂布和/或阻塞或堵塞这些颗粒的孔，内部通道和腔室，可以选择硅烷的基以至于硅烷分子不能渗入到颗粒的腔室和通道内。相应地，可以达到仅仅涂布外表面。另一方面，内表面保持开放，也就是说其既没有被涂布也没有被阻塞，而是保持其原始特性。相应地，例如，可以获得极好地分散于非极性物质中但保持吸附极性物质例如水的能力的分子筛。避免这些颗粒的孔，内部通道和腔室被在涂布多孔颗粒中所使用的硅烷涂布和/或阻塞或堵塞的另一种可能是，在用硅烷涂布之前将这些颗粒的孔可逆地阻塞或者将尺寸减小，例如，通过装载大离子，例如，铯离子或四烷基铵离子。

相应地，例如，当不可能使用分子直径大于沸石进入孔的硅烷的时候，可以可逆地减小沸石进入孔的尺寸。在该过程中，可以有利地建立孔径以至于选择不再进入到孔内的硅烷分子。在涂布后，可以再次建立较大的孔径。这种孔径的可逆调节优选是使用合适大小的颗粒通过离子交换进行的。因此，已知，例如，装载了钠的沸石 LTA 具有 4 Å (400 pm) 的动力学孔径。另一方面，当装载了钾的时候，其具有仅 3 Å (300 pm) 的孔径。该离子交换是可逆进行的。

为了使沸石的折射率与有机化合物的折射率，例如聚合物的折射率匹配，还可以使用离子交换方法。当引入到聚合物的沸石的粒径太大-折射率差异很大的情况下-这是合乎需要的以确保光学透明性。改造沸石构架结构的方法还可以被用来使沸石的折射率与其所分散在的有机化合物的折射率匹配。当引入到有机化合物内的沸石的粒径太大-折射率差异很大的情况下-这是特别有利的以确保光学透明性。改造构架结构的细节描述于，例如，JP 86-120459 中。通过离子交换改进折射率的可能性描述于，例如"Optical properties of natural and cation exchanged heulandite group zeolite", J. Palmer, M. Gunter; American Mineralogist (2000), 85(1), 225。

根据本发明分子筛的小尺寸及其适合于特定环境的涂层，使其特别地有利地使用于薄层中。此外，该分子筛还能够有利地分散于有机材料，例

如聚合物，粘合剂或表面涂布组分中，并且以该方式获得的组分可以然后使用于薄层中。相应地，使用根据本发明的分子筛，可以实现厚度小于 $5\mu\text{m}$ 的层，这在微型电子元件和装置中是特别有利的。以特别有利的方式，可以制造复合材料层，其包括分散于有机化合物例如聚合物，粘合剂或表面涂布组分中的根据本发明的分子筛，其具有少于 $5\mu\text{m}$ ，优选 $2\mu\text{m}$ ，更优选 $1\mu\text{m}$ 并且特别是 $0.6\mu\text{m}$ 的层厚度。

另一个优点是根据本发明的分子筛还适合于分散于液态有机化合物中以至于使用常规的打印喷嘴，例如喷墨打印喷嘴就可以处理含有该分子筛的有机化合物。因此，使用常规的打印方法就可以将包括分子筛和有机化合物的复合材料打印到材料上，例如设置于装置上的敏感性材料上，例如电子元件活装置的晶片上。与常规的分子筛相反，本发明的分子筛的优点在于：不仅其不含有任何由于尺寸能够阻塞喷嘴的颗粒，而且其在有机层中不形成任何反过来能够阻塞喷嘴的凝聚物。

此外，对本发明的分子筛的性能研究显示，与常规吸气剂材料相比，本发明的分子筛有可能对敏感材料实施特别好的保护，即使是在其被引入到相对厚的有机化合物层的时候。

优选，这些颗粒包括无机颗粒。本发明所理解的无机颗粒是无机固体，优选无机氧化性固体，术语“氧化性固体”特别意味着以结晶，部分结晶或非结晶固体形式存在的无机化合物。除了金属阳离子外，该金属阳离子包括一种或多种周期系的主族或副族元素的阳离子，这种氧化性固体还包括阴离子，该阴离子包括氧原子。这样的阴离子的优选实施例，除了氧化物阴离子(O^{2-})，过氧化物阴离子(O_2^-)和过氧化物阴离子(O_2^{2-})外，还包括基于主族和副族元素的氧化物，例如，硫氧化物阴离子，磷酸盐阴离子，硅酸盐阴离子，硼酸盐阴离子，铝酸盐阴离子，钨酸盐阴离子等。这样的阴离子可以以，例如隔离形式，或者以例如，链，带，层，网格，笼等形式的缩合形式存在。这种缩合阴离子包括一种或多种主族和副族元素的氧化物，其中可能是多种不同元素包含于一个缩合阴离子中。

OH 基经常存在于这种氧化性材料的外表面上。当这种氧化性材料被分散于水中的时候，那些 OH 基与水之间产生了多种相互作用。相应地，这种氧化物材料，根据水溶液的 pH，通过位于表面的 OH 基获得或失去质子。

另外，可以形成氢键，导致了粘附到氧化物材料的水层。在氧化物存在这样的粘附水层能够导致可能获得稳定的水悬浮液形式的氧化物材料，这是因为氧化物材料的单个颗粒不能相互接触从而也不能相互聚集。因此，在用于本发明的分子筛的时候，这种无机氧化性材料颗粒优选是通过，例如真空下加热或通过冷冻干燥脱水的。

特别优选这些颗粒是选自于包括多孔磷铝酸盐，多孔硅磷铝酸盐或沸石的颗粒。这种磷铝酸盐的优选实例是，例如，AlPO-5，AlPO-8 或 AlPO-18。这种硅磷铝酸盐的优选实例是，例如，SAPO-5，SAPO-16 或 SAPO-17。- 这样的沸石的优选实施例是天然的和合成的沸石，例如天然沸石水钙沸石和沸石 Na-P1(GIS 结构)，或 ABW，BEA 或 FAU 型沸石，或合成沸石沸石 LTA (Linde Type A)，沸石 F，沸石 LTL，P1，P2 和 P3。在这里特别优选用作颗粒的是孔径小于 5 Å (500 pm) 的小孔沸石，例如水钙沸石，沸石 F 或沸石 LTA。

在本发明一个优选的技术方案中，这些颗粒选自于水钙沸石，沸石 LTA，沸石 LTF 和沸石 P1，P2 或 P3，并且硅烷含有一个或多个烷基和三个可水解烷氧基。在这种情况下，特别优选的是涂布了异丁基三乙氧基硅烷，异丙基三乙氧基硅烷或者苯基三甲氧基硅烷的沸石 LTA 颗粒，以及涂布了异丁基三乙氧基硅烷，异丙基三乙氧基硅烷或者苯基三甲氧基硅烷的沸石 LTF 颗粒。

那些优选的技术方案构成根据本发明分子筛优选的实施例，但是本领域的技术人员将理解本发明的分子筛并不限于那些技术方案。

根据本发明，分子筛被用作吸气剂材料。因此，根据本发明的分子筛，由于其尺寸，可以容易地用作微型装置，例如电子元件和装置中的吸气剂材料。特别是，根据本发明的分子筛可以有利地用于至少一个维度的最大尺寸小于 1μm，特别小于 500nm 的腔室。

此外，本发明涉及包括根据本发明的分子筛和有机化合物的组合物。术语“有机化合物”在这里是指常规有机化合物例如，有机溶剂，有机固体，有机液体或有机聚合物。在该上下文中，有机固体和/或有机聚合物可以以任何希望的形式存在或者可以被制成这样的形状。例如，可以使用具有任何希望的直径或厚度的细粒，线股，盘，膜等。

此外，术语“有机化合物”还包括包括一种或多种有机化合物的组合物（复合材料），其还可能任选包括非有机成分，例如，无机填料，着色剂，导体等。有利地，本发明的分子筛还可以被这样涂布以至于使颗粒的表面性能与有机化合物的性能一致，以至于分子筛被分散于有机化合物中。如在上文中所描述的，本领域的技术人员将知道哪一种涂料适合于哪一种有机化合物。

优选，包含于该组合物中的有机化合物包括聚合物。“聚合物”包括所有常规聚合物，例如，均聚物，间-和等-规立构聚合物和杂聚物，统计学聚合物和嵌段聚合物以及嵌段共聚物。聚合物既包括链式聚合物还包括两-或三维交联聚合物。这些聚合物可以是热塑性的，弹性的热固性的等。术语“聚合物”还包括可以任选进一步聚合的单体化合物和/或低聚物。聚合物可以以纯化合物存在，例如以固体形式，或者以溶液或悬浮液的形式。优选，聚合物是以固体形式，例如以具有任何希望的直径或厚度的细粒，线股，盘，膜等形式存在。

优选，该聚合物是热塑性化合物。在该上下文中，“热塑性”意味着在热效应下，化合物可逆地软化或液化（也就是说该化合物没有受到破坏）以至于在热效应下可以被加工，例如成型或模制，或者与其它成分混合。热塑性聚合物的优选实例是聚烯烃，例如，聚乙烯 (PE, HDPE 或 LDPE) 或聚丙烯 (PP)，聚氧化烯烃，例如-聚氧化甲烯 (POM) 或聚氧化乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)，等等。在热效应下，根据本发明的分子筛可以被有利地-甚至接下来-结合到热塑性化合物中，以至于形成了不破坏聚合物的均匀分散液。

特别有利的是具有低透水性的聚合物，也就是说在 0%-90% 相对大气湿度梯度下在 25°C 下低于 $0.9 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ （其中 d=天）的透水性，优选低于 $0.63 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ，并且特别是低于 $0.1 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ （基于 100 μm 厚的层测量的）。这种聚合物的优选实施例是，例如，聚烯烃，例如，聚乙烯 (PE) -高密度聚乙烯 (HDPE) 和低密度聚乙烯 (LDPE) -或聚丙烯 (PP) 等。包括本发明的分子筛和具有低透水性聚合物的组合物特别有利地表现出所希望的性能。

优选，该有机化合物是表面涂料组合物，优选无水表面涂料组合物并且特别是具有低透水性的，也就是说，在 0%-90% 相对大气湿度梯度下低于

2 g·mm/m²·d (其中 d=天), 优选低于 1 g·mm/m²·d 的透水性的表面涂料组合物。特别优选的表面涂料组合物是可以被 UV 光固化的表面涂料组合物。这种表面涂料组合物的优选实例是, 例如, 可以从 Polytec PT GmbH, 76337 Waldbronn, Germany 获得的表面涂料组合物 EPO-TEC OG 142-17, 或者可以从 Eques C.V., 5340 AE Oss, Netherlands 获得的表面涂料组合物 UV-Coating Polyled Barriersyst. #401, 或者是可以从 Henkel Loctite Deutschland GmbH, 81925 Munich, Germany 获得的表面涂料组合物 Loctite 3301 Medical Grade。

优选, 对这些颗粒的尺寸进行选择以至于使它们能够均匀地分布于有机化合物中。为了获得被研究颗粒在化合物中的均匀分布, 不仅单个颗粒比与所要形成的层的厚度小而且它们能够被均匀分散都是很重要的。为了该目的, 根据本发明的分子筛是非常有利地合适的。

根据本发明, 包括本发明的分子筛和有机化合物的组合物被使用于制造或密封装置中。

优选, 该装置是包装件。因此, 根据本发明, 包括本发明的分子筛和有机化合物的组合物被用于制造或密封用于包含受到小分子攻击或破坏的化合物或组合物的敏感产品, 例如装置如电气或电子元件或装置, 或者食品或药品的包装中。在优选的技术方案中, 这样的包装是由包括本发明的分子筛和有机化合物的组合物直接制造的。例如, 包装物, 例如, 密封膜包装物(袋, 小袋等)或塑料包装物, 例如用于食品或药品的包括相互配置的顶部和底部的透明包装物, 可以直接由包括本发明分子筛的聚合物制造。在另一个优选的技术方案中, 其它材料的包装物, 例如纸, 纸板, 塑料材料或聚合物, 金属等是通过涂布聚合物膜或者包括本发明分子筛的表面涂料组合物的膜密封的。在该上下文中, 涂料可以涂敷到包装物的外侧以及包装物的内侧, 并且优选该涂料被同时涂敷到包装物的外侧和包装物的内侧。优选, 这样的涂层, 特别是外侧是透明的以至于有可能透过包括该分子筛的涂料层阅读信息, 例如打印于纸板包装上的信息。在另一个优选的技术方案中, 由另一种材料, 例如塑料材料, 金属等构成的包装容器被由包括本发明的分子筛的聚合物制得的薄膜, 封盖等密封以制造完整的包装。作为替换, 这样的包括本发明的分子筛和有机化合物的组合物还可

以被引入到由另一种材料制得的包装的内部空间中，例如被引入到密封管状包装，例如药剂的管状包装的封盖内侧。

还优选该装置是电气或电子元件或装置。电气或电子元件或装置的优选实施例是微型机电系统(MEMS)，例如加速度传感器，例如，安全气囊，微型光电系统(MEOMS)，DMD 芯片，芯片系统 (SoC)，太阳能电池等。优选的装置是太阳能电池，特别是薄层太阳能电池，诊断工具箱，有机光致变色眼镜，"倒装芯片"或 OLED (有机发光装置)，特别是有机太阳能电池，CIS 太阳能电池和 OLED。优选，这样的装置被封装于紧闭的包装套中，该包装套反过来是使用包括本发明的分子筛和有机化合物的组合物密封，粘性结合，涂布等的。特别优选的是该包装套也是由该组合物制得的。

作为替换，所要保护的表面直接涂布了包括本发明的分子筛和有机化合物的组合物。在该上下文中，“所要保护的表面”意味着由受到小分子攻击的材料制得的装置的表面。该组合物可以通过任何常规方法，例如，通过浇注，浸渍，喷洒，表面涂布，滚涂，刷涂等涂敷到表面上。根据组合物的性质，涂敷还可以包括其它步骤，例如，在涂敷可溶性组合物的情况下：在涂敷前溶解于合适的溶剂中并且在涂敷后除去溶剂-例如通过蒸发；在涂敷包括热塑性聚合物的组合物的情况下：在涂敷前加热并且在涂敷后冷却；在涂敷包括可聚合单体或低聚物的组合物的情况下：在涂敷后引发聚合物反应，例如，通过 UV 辐射或者加热，任选地随后除去任选的溶剂；等等。任选地，可以在涂敷该组合物之前包括清洁所要保护的表面的步骤。

特别优选的是将包括本发明的分子筛和有机化合物的组合物通过打印喷嘴打印到所要保护的表面上。在该上下文中，任何常规的适合于通过打印涂敷层的打印喷嘴或打印方法都可以使用。例如，在用于制造电气和/或电子线路的晶片以及制造基于此晶片的装置的时候，该组合可以使用常规喷墨打印装置打印。这样的打印喷嘴经常具有几微米范围内的喷嘴直径。包括本发明具有粒径为 1000nm 或更小的颗粒的分子筛组合物可以通过该打印喷嘴而没有使该喷嘴被颗粒或凝聚物所阻塞。这使得该组合物有利地应用于例如通过遥控设备的自动操作中，这对于使用包括常规吸气剂材料的组合物是不可能的。

在另一个优选的应用中，包括本发明分子筛和有机化合物的组合物被使

用于膜的制造中。

本发明还涉及包括根据本发明分子筛或者包括本发明分子筛和有机化合物的组合物的装置。术语“装置”在本文中具有前面所规定的含义。在这样的装置中，特别使本发明的有利效果得以实现。

优选，根据本发明的装置包括多于一个复合材料层，该复合材料包括根据本发明的分子筛和有机化合物，例如聚合物，粘合剂，表面涂布组合物等，特别是两层，三层或四层。优选，这些层被相继涂敷于彼此的顶部。在一个可以替换的技术方案中，这些层是与其它材料层交替涂敷的。优选，那些其它材料层由敏感材料构成，以至于将敏感材料夹在两个根据本发明复合材料构成的层之间。作为替换，其它材料还可以用来，例如，实现该装置的另一功能，例如控制功能，光学功能或冷却/加热功能，或者具有进一步的保护功能，例如预防电磁辐射，例如，光，UV 光等，或者可以形成扩散屏。相应地，可以制造由多个层构成的叠层系列，并且依靠所讨论的层或者层系列能够导致多种可能的应用。多层结构的一个实施例显示于图 6 中。

本发明进一步涉及制造根据本发明的分子筛的方法，其中使粒径为 1000nm 或更小的颗粒与至少一种具有以下通式的硅烷反应



其中 R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 中至少一个基含有可水解基团并且其中其余的基团 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 是各自相互独立的烷基，链烯基，炔基，杂烷基，环烷基，杂芳基，烷基环烷基，杂（烷基环烷基），杂环烷基，芳基，芳基烷基或杂（芳基烷基）基。

在该上下文中，所有的术语都是如前文中所定义含义使用的。

根据本发明，使颗粒与至少一种硅烷反应。优选，相互不同的一种，两种，三种或多种硅烷可以使用于该反应中。优选，使颗粒与一种硅烷反应。

在本发明制造方法的一个优选的技术方案中，所使用的硅烷的至少一个基 R^1 , R^2 , R^3 或 R^4 含有选自于烷氧基和氰基的可水解基团。

所使用的, 粒径为 1000nm 或更小的颗粒可以通过已知的方法制造。例如, 粒径小于 1000nm 的沸石颗粒可以根据描述于专利申请 WO 02/40403 A1 中的方法制造。

根据本发明, 使这些颗粒与硅烷反应, 其中包括所有的反应条件。例如, 当使这两种反应物相互接触的时候, 它们可以相互自发反应。在那种情况下, 该方法可以在合适的稀释条件或者冷却条件下进行。然而, 根据反应物相互反应的缓慢, 还可能有必要引入能量, 例如电磁辐射形式, 例如热, 可见光或 UV 光, 或者使用合适的催化剂。本领域的技术人员可以使用其在本领域的知识, 在每一种颗粒的情况下, 选择合适的措施。优选, 使反应物在合适的溶剂中反应。合适的溶剂是对该颗粒和硅烷呈惰性的任何溶剂。优选疏质子有机溶剂, 例如饱和烃, 如烷烃, 例如己烷, 庚烷, 辛烷等, 芳香烃, 例如苯, 甲苯, 二甲苯等, 卤代烃, 例如四氯化碳, 二氯甲烷, 六氟乙烷, 六氟苯等, 二甲基亚砷 (DMSO), 二甲基甲酰胺(DMF) 等。

优选, 使反应物在溶剂中通过加热相互反应, 在这种情况下特别优选在回流下蒸煮。优选, 该反应是在合适的惰性保护气体, 例如, 氩气或氮气下进行的。

优选, 在制造本发明的分子筛中, 在用硅烷涂布颗粒表面之前首先对颗粒进行干燥。干燥的颗粒特别有利地适合于制造根据本发明的分子筛, 这是因为从表面上除去了不希望的能够与硅烷减缓反应速度的分子, 例如水分子, 其使得反应不均匀或者另外阻碍了反应。相应地, 可以有利地获得不含凝聚物的分子筛。同样, 以那种方式, 可以从颗粒的孔中除去不希望的分子。任选地, 在干燥步骤之前可以进行清洁步骤, 其中, 例如使用合适的系统清洗这些颗粒, 以使表面和/或孔没有装载不希望的分子或离子。特别是, 还可以通过离子交换反应改变存在于颗粒内的离子, 以符合特定的目的改进这些颗粒的性能, 例如, 孔径。

特别优选通过选自于真空中加热和冷冻干燥的方法来干燥这些颗粒。对于加热, 优选在电烤炉中在 10^{-2} mbar 的真空下在至少 150°C, 并且特别是至少 180°C 的温度下, 对这些颗粒加热优选至少 12 个小时, 优选至少 24 个小时并且特别是至少 48 个小时, 以从表面除去不希望的分子。在优选的

方法中，在用硅烷涂布前，通过加热来干燥这些颗粒。在优选的方法中，在用硅烷涂布后，通过加热来干燥这些颗粒。相应地，能够有利地防止这些颗粒形成凝聚物。在特别优选的方法中，在用硅烷涂布之前和之后，通过加热干燥这些颗粒。

优选，在第一个步骤中将这些颗粒冷冻干燥。为了冷冻干燥，在合适的装置中在真空 (10^{-2} mbar) 的真空下在不高于 25°C ，优选不高于 20°C 的温度下对这些颗粒干燥至少 12 个小时，优选至少 24 个小时并且特别是至少 48 个小时，以从表面除去不希望的分子。相应地，还有可能这些颗粒有利地不形成任何凝聚物。当分子筛是在水性悬浮液中制造的时候冷冻干燥是特别有利的。该悬浮液可以通过冷冻干燥被冷冻和干燥以有利地防止这些颗粒形成凝聚物。在特别优选的方法中，首先通过冷冻干燥干燥这些颗粒，然后通过真空中加热对其干燥并且此后用硅烷对其涂布。任选地，可以在涂布后通过真空中加热来对这些颗粒进行干燥。相应地，其可能有利地防止颗粒形成凝聚物。

在另一个特别优选的方法中，首先通过冷冻来干燥这些颗粒，接下来涂布硅烷，在涂布后，通过真空中加热来对其干燥。特别是当沸石用作分子筛的时候，在涂布前通过冷冻干燥来干燥沸石并且在涂布后通过真空中加热来干燥沸石是特别重要的。已经发现通过该特别优选的方法，有可能防止损害产品的性能。

在制造根据本发明颗粒的优选方法中，为了用硅烷涂布，在第一步骤中将颗粒悬浮于合适的溶剂中，并且在接下来的步骤中，将硅烷加到该悬浮液中。合适的溶剂是对颗粒和硅烷呈现惰性的任何溶剂。优选质子惰性有机溶剂，例如饱和烃例如烷烃类，例如己烷，庚烷，辛烷等，芳香烃，例如苯，甲苯，二甲苯等，卤化烃类，如四氯化碳，二氯甲烷，六氟乙烷，六氟苯等，二甲基亚砷(DMSO)，二甲基甲酰胺(DMF)等。优选硅烷是以部分加入的，例如通过滴加方式，任选以与溶剂的混合物的方式加入的。优选，该反应是在惰性气体，例如氩气或氮气下进行的。

在制造根据本发明的颗粒的另一方法中，为了用硅烷涂布，在第一步骤中使硅烷与合适的溶剂混合，并且在接下来的步骤中，加入颗粒。合适的溶剂是如前文中所定义的。优选，颗粒是一部分一部分加入的，任选是以

与溶剂的混合。优选，该反应是在惰性气体，例如氩气或氮气下进行的。

实施例

粒径的测量

分子筛颗粒的粒径分布是通过动态光散射测量法确定的。为了该目的，在每一种情况下，使用从 ALV-GmbH Langen 公司可以获得的 ALV-NIBS 颗粒分选机，对 2ml 含有将被检测的颗粒在合适溶剂中或在组合物中的悬浮液进行检测。图 7 中显示了典型的粒径分布。

除了另有规定，对于下文中所描述的所有实施例，都是使用了粒径为约 300 nm (参见图 7) 的沸石 LTA，其是根据描述于专利申请 WO 02/40403 A1 中的方法制造的。

实施例 1—分子筛的涂布

a) 用异丁基三乙氧基硅烷涂布沸石 LTA:

将 100-ml 粒径为 300nm 的沸石 LTA 的 20%水性悬浮液冷却干燥。在冷冻的过程中确保了高冷却速度。通过搅拌将在高真空(10^{-2} mbar) 150°C 的温度下脱水的粉末引入到 100ml 干燥甲苯和 10ml 异丁基三乙氧基硅烷的混合物中并且在回流下煮一个小时。在冷却该混合物后，过滤该产物。获得了白色的明显疏水的粉末，其非常容易分散于烷烃，例如戊烷，己烷，庚烷，醇类，例如乙醇，丙醇，和二乙醚中。相反，疏水化的沸石不再能够分散于水中。

b) 用苯基三甲氧基硅烷涂布沸石 LTA:

除了使用苯基三甲氧基硅烷代替异丁基三乙氧基硅烷外，该程序与实施例 1a) 相同。获得了白色的明显疏水的粉末，其非常容易分散于邻二甲苯，对二甲苯，甲苯和苯中，但不容易分散于水中。

c) 用异丁基三乙氧基硅烷涂布沸石 F:

除了使用 100ml 平均粒径为 400nm 的沸石 F 的 20%水性悬浮液代替 100ml 沸石 LTA 的 20%水性悬浮液外，该程序与实施例 1a) 相同。获得了白

色的明显疏水的粉末，其非常容易分散于烷烃，例如戊烷，己烷，庚烷，醇类，例如乙醇，丙醇，和二乙醚中。相反，疏水化的沸石不再能够分散于水中。

对比例 1

作为对比例，根据实施例 1 所描述的方法，使粒径为约 5 μ m (通过 DLS 确定)的沸石 LTA 干燥并且疏水化。

实施例 2—吸水量测试

在挤出机内将 10g 实施例 1a)的脱水的并且疏水化处理的沸石引入到 90g 聚乙烯中(m.p.:约 125°C)。通过在储存于环境空气中时质量增加证实了所获得的聚合物复合材料的吸水性。相应地，在一个星期内在相对大气湿度为约 40%并且温度为约 20°C 下，确定了 1.3g 的质量增加。

实施例 3—复合材料的制备

将 2g 根据实施例 1a)的涂布沸石材料搅拌到 8g 紫外线固化 N, N-二甲基丙烯酰胺基粘合剂("Loctite 3301", 可以从 Henkel Loctide Deutschland GmbH 获得)中。将所形成的悬浮液放在超声波浴内 5 分钟。使用 UV 光固化该粘合剂复合材料并且将其用来覆盖水汽敏感物质。

实施例 4—复合材料阻隔性能

为了测试保护湿气敏感物质的能力(阻隔性能)，使用了图 8 中所示的测试结构。在没有湿气的时候，将尺寸/直径为 15mm 并且各自浸渍了 5mg 无水蓝色氯化钴作为指示剂的纸片放在面积为 20 cm² 的玻璃板上。然后将实施例 3 中制造的粘合剂组合物倒在一块玻璃板上以至于使围绕浸渍了指示剂物质的纸片周围 8mm 的额外边缘被粘合剂组合物覆盖并且使用 UV 光对该粘合剂组合物固化。以相同的方式，但是使用纯的粘合剂组合物("Loctite 3301", 可从 Henkel Loctide Deutschland GmbH 购得)，制造对比试样。将这两个试样用水覆盖并且视觉上观察变化。图 9 中显示了测试过程中的照片。表面涂布组合物层被水渗透是通过氯化钴指示剂的颜色从蓝

色（图 9 中的深灰色）变到粉色（图 9 中的浅灰色）显示的。从图 9 中可以清楚地看到，在对比试样的情况下在 28 分钟后就观察到了水渗透，并且在 100 分钟之后几乎所有的指示剂都是粉色的（图 9 中的浅灰色），也就是说已经与水接触。另一方面，根据本发明的试样在该测试的过程中没有显示任何变化，也就是说指示剂保持蓝色（图 9 中的深灰色）。该测试表明与未处理的粘合剂相比，根据本发明实施例 3 的粘合剂组合物将水指示剂（氯化钴）的吸湿性明显地降了下来。

实施例 5

将 1g 平均粒径为 150nm 的沸石 LTL 与 50ml 浓缩 CsCl 溶液在室温下搅拌一个小时，过滤，清洗，再分散于水中并且冷冻干燥。在高真空中在室温干燥以后，将该沸石用 50ml 甲苯和 5ml 异丁基二乙基乙氧基硅烷回流煮一个小时。冷却后，对其过滤并用丙酮清洗。

然后用微型挤出机在 120°C 的温度下将所制造的材料引入到 10g 聚乙烯中(m.p.: 约 125°C)。通过裸视并不能区分该复合材料与所使用的聚乙烯的光学性能。

实施例 6 –对表面涂布组合物的钙镜测试-

为了通过钙镜测试来测试表面涂布组合物的性能，制备了下列试样和对比试样：

试样 A)纯表面涂布组合物(溶解于甲苯中的聚合物)；其是通过将 20g TOPAS 8007 颗粒(可以从 Ticona, Kelsterbach 获得)溶解于 100g 干甲苯中制备的。

试样 B)如试样 A)的表面涂布组合物，其中加入了 10 重量%粒径为 300nm 的沸石 LTA。

试样 C)如试样 B)的表面涂布组合物，但其中加入了 10 重量%根据实施例 1a)的粒径为 300nm 的涂布的沸石 LTA。

试样 D)如试样 B)的表面涂布组合物，但其中加入了 10 重量%粒径为 5 μ m 的涂布的沸石 LTA。

以真空方法将钙蒸汽沉积到四个玻璃片上。在蒸汽沉积后，在没有湿

气的情况下，以浸渍方法用试样 A)-D)中每一种表面涂布组合物涂布玻璃片，牵引速率为恒定的 2cm/s。将用试样 A)-D)的表面涂布组合物涂布的玻璃片在室温下在惰性气氛（氩气，99.999%）干燥 2 天。

然后，使用小刀将每一个涂布的并且干燥的玻璃片一侧上的表面涂布组合物刮下来。将在时间 0 时表现为完整镜面的该玻璃片的相反侧在环境气氛（空气）种储存几天并且对其检验并且对比。在玻璃片 B) 和 D) 的情况下，迅速观察到了镜子的点状混浊，然而在玻璃片 A) 的情况下，在一段时间后观察到了较大数量的小混浊区域。玻璃片 C)是所陈列的最长时间没有损坏镜子的。图 10 显示了所获得的数据。

为了补偿大气湿度的变化，画出这些数据相对于相对时间轴的图。表 1 中汇编了这些结果，钙镜寿命作为没有观察到混浊发生的时间。试验显示了加入根据本发明的涂布沸石导致了钙镜的更长寿命(试样 C)。添加相同尺寸的没有涂布的沸石(试样 B)以及使用具有较大的约 5 微米粒径的涂布沸石(试样 D)导致降低的寿命。加入粒径为 300nm 的未涂布沸石颗粒(试样 B)和加入较大的涂布沸石颗粒(试样-D)都显著地导致了所使用的表面涂布组合物阻隔性能的破坏。因此，通过根据本发明的沸石显著地改进阻隔性能更加令人惊讶。

表-1

试样	沸石	涂布	沸石粒径 [μm]	相对寿命
A	-	-	-	3
B	LTA	否	300	1
C	LTA	是	300	>5
D	LTA	是	5000	1

实施例 7-透明膜

为了测试薄膜的性能，制备了下列试样：

试样-E)使用具有狭缝模口的双螺杆挤出机加工 1000g 粒径为约 400μm 的聚乙烯颗粒(m.p.: 约 116°C)，以形成宽约 30mm 并且厚 1mm 的带。由挤

出的材料，在 200°C 的热压机上形成了厚度为 100μm 的薄膜。

试样 F)将 100g 平均粒径为 300nm 的沸石 LTA 加入到 900g 粒径为约 400μm 的聚乙烯颗粒中。使用具有圆模口的双螺杆挤出机，在 200°C 将形成的混合物加工成直径为约 2mm 的聚合物条。在冷却以后，将聚合物条切短来制造颗粒。以与试样 A) 中所描述的相同的方式加工所形成的颗粒来形成薄膜。

试样 G)除了使用 100g 在实施例 1a)中所制造的粒径为 300nm 的涂布沸石 LTA 代替 100g 沸石 LTA 外，以与试样 F) 中所描述的相同的方式制造薄膜。

试样 H)除了使用 100g 以与实施例 1)相同的方式制造的粒径为 5000nm(约 5μm)的涂布沸石 LTA 代替 100g 沸石 LTA 外，以与试样 F) 的情况下所描述的相同的方式制造薄膜。

将以该方式制造的薄膜试样-E) H)经过视觉和触觉测试。结果汇编于表 2 中。

表-2

试样	沸石粒径[μm]	涂布	薄膜的透明度	薄膜的粗糙度
E	-	-	透明	光滑
F	300	否	混浊	粗糙
G	300	是	基本透明	光滑
H	5000	是	混浊	光滑

不含有沸石的试样 E)作为常规薄膜性能，例如透明性和粗糙度的对照。当仔细观察的时候薄膜 E)是完全透明的并且其具有光滑感。对比例试样 F)包括粒径为 300nm 的纳米沸石 LTA。然而，该沸石没有被涂布并且相应地在非极性聚合物中仅仅具有差的分散性。发生了凝聚物的形成。该凝聚物导致了显著粗糙的薄膜。在一些区域，凝聚物对裸眼是可视的。薄膜 G)包括根据本发明的涂布了异丁基的粒径为 300nm 的沸石 LTA。该薄膜与对比薄膜 E)非常类似。其是同样光滑并且其透明度很难与后者区分开。薄膜 H)包括涂布的沸石 LTA，但是具有约 5 微米的粒径。虽然薄膜 H)具有光滑的感觉但比薄膜 E)和薄膜 G)混浊的多。

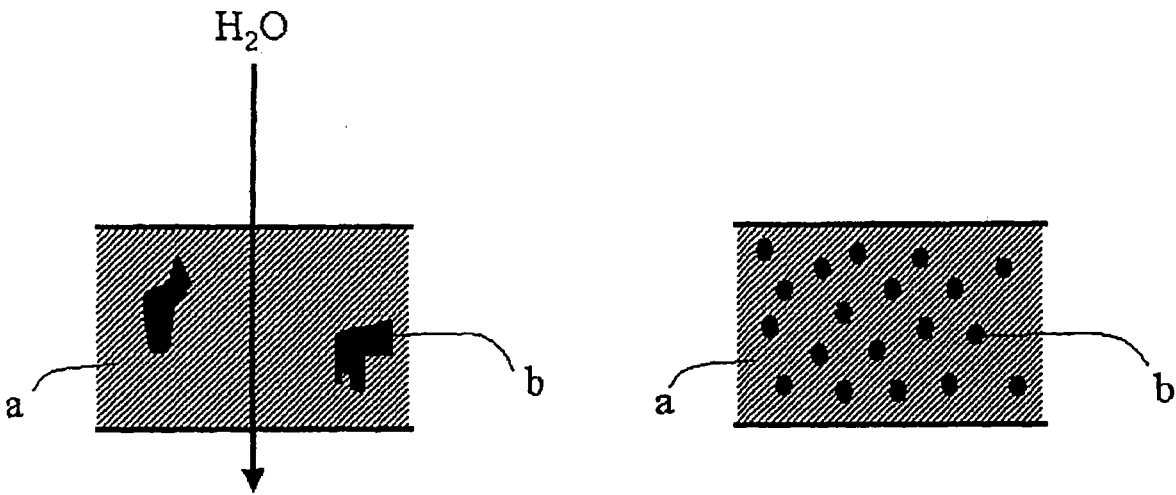


图1

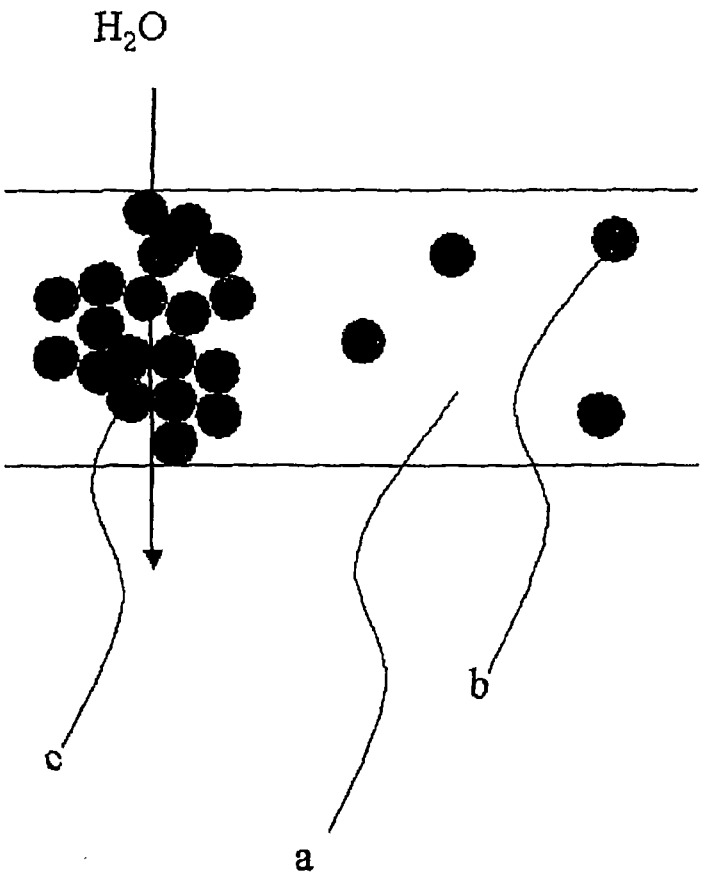


图2

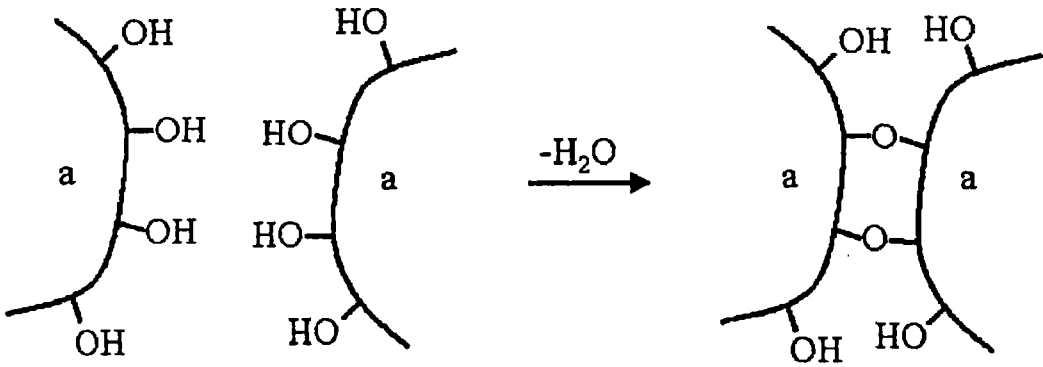


图3

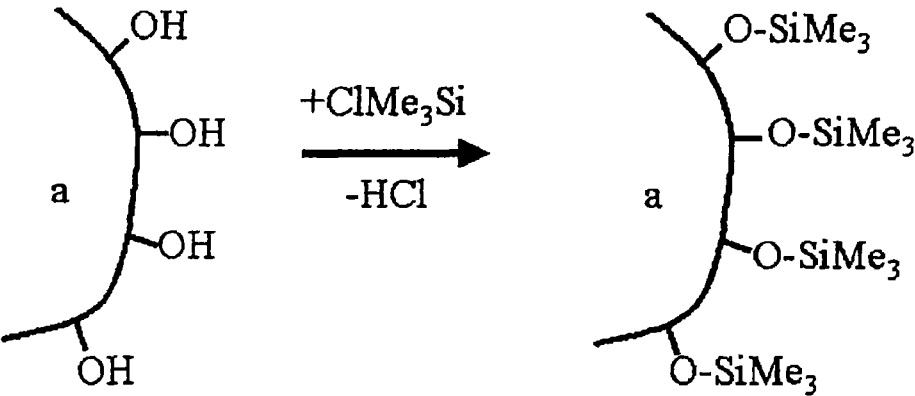


图4

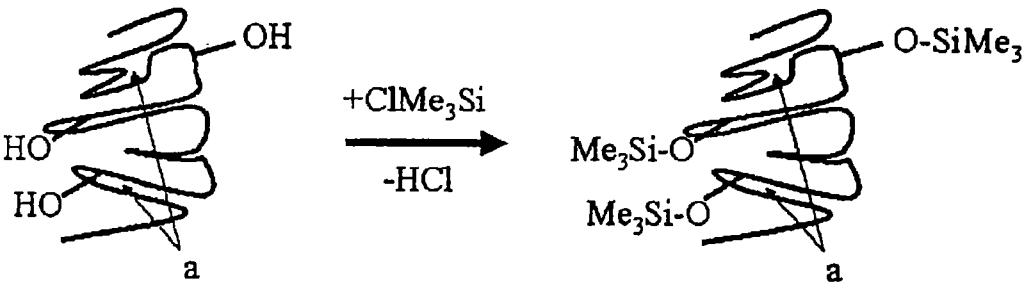


图5

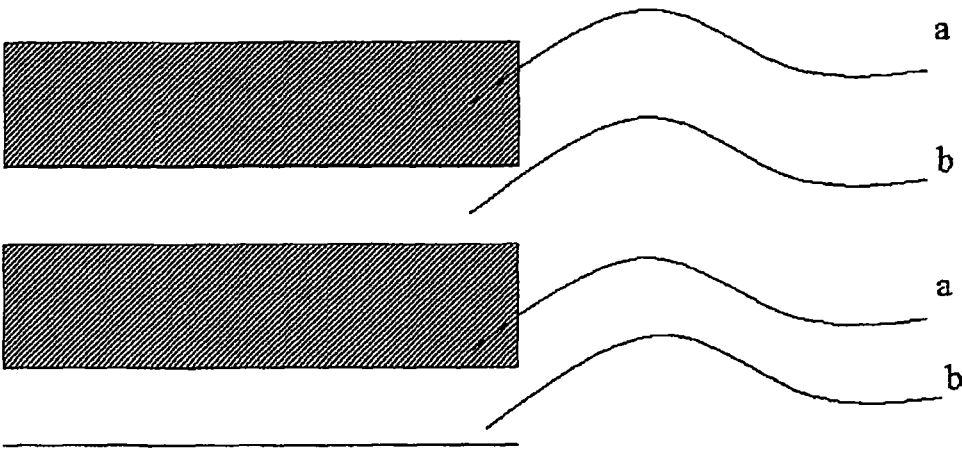


图6

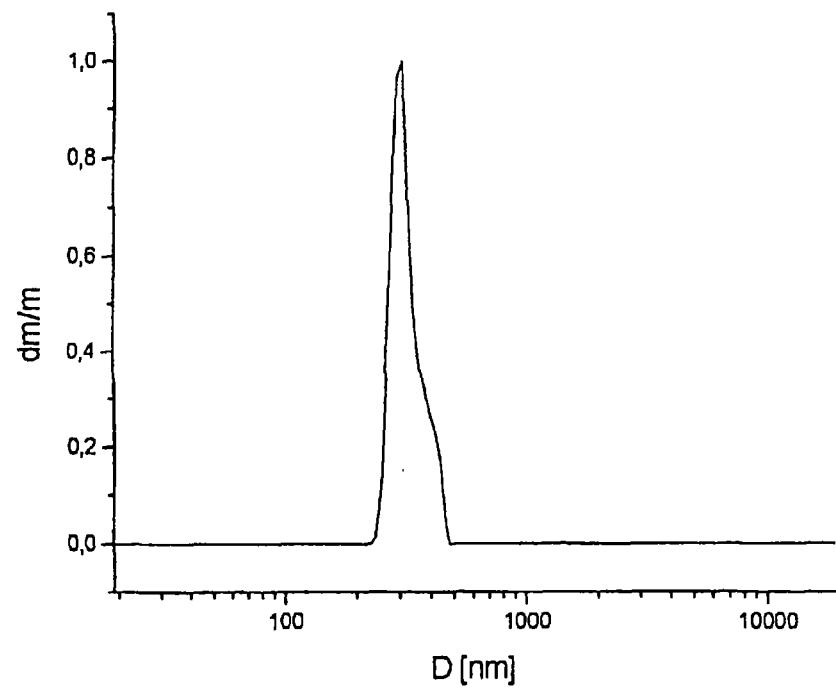


图7

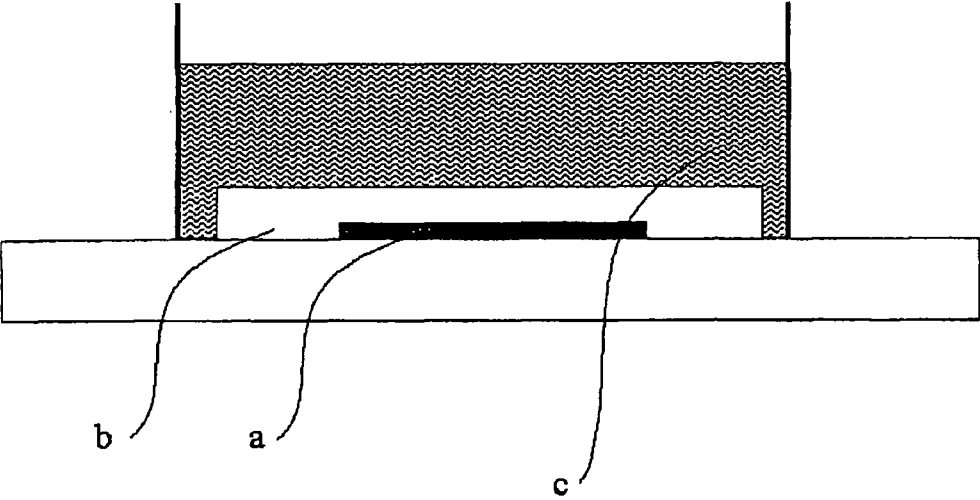


图8

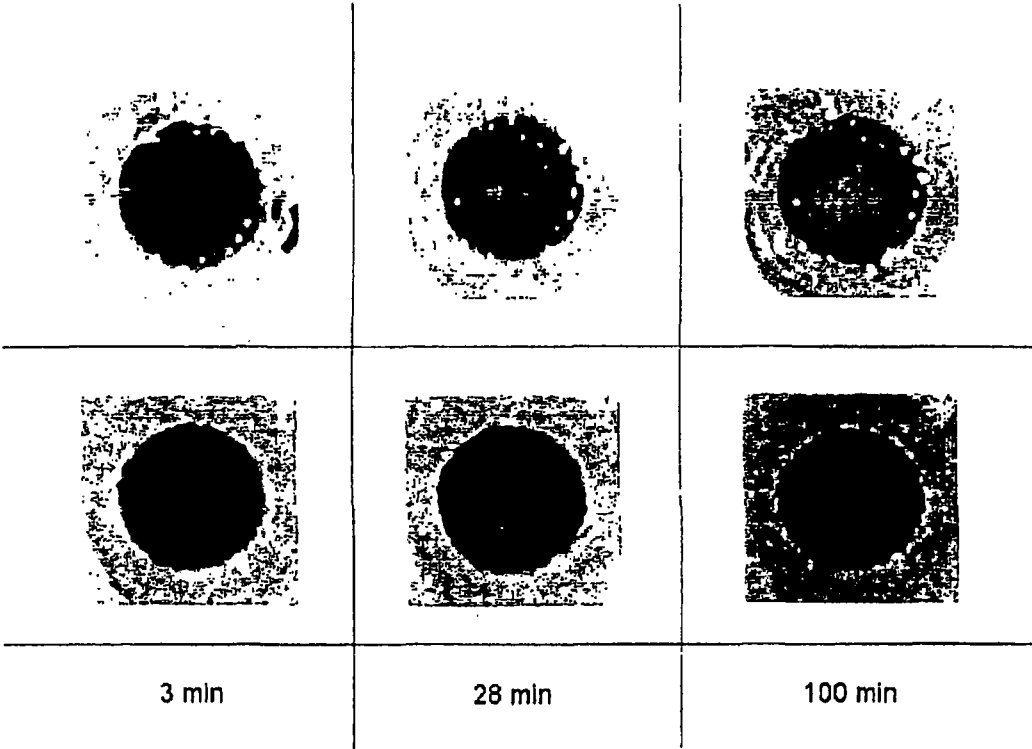


图9

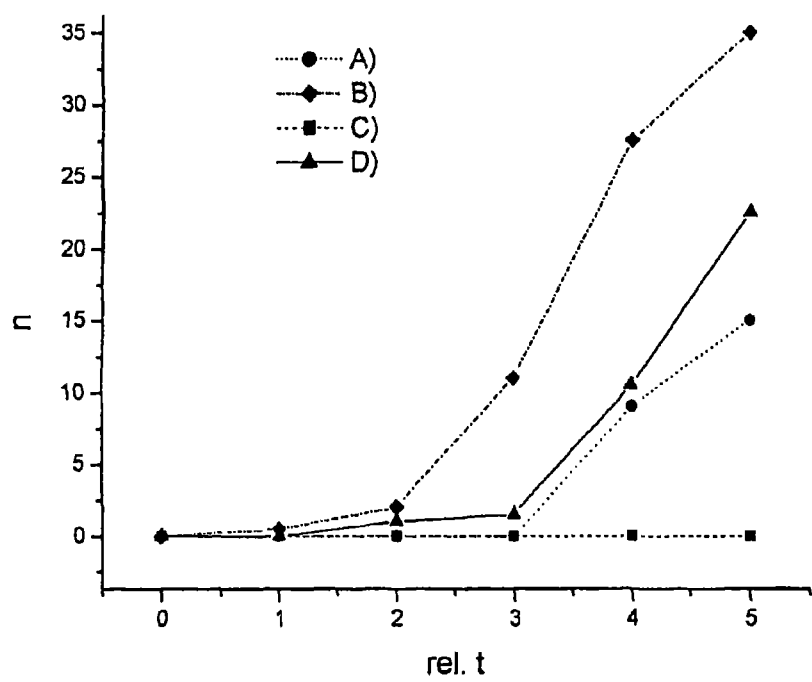


图10