

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 20/32

D21H 21/16 D06M 13/188

C03C 17/30



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98810120.3

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1186118C

[22] 申请日 1998.8.14 [21] 申请号 98810120.3

[30] 优先权

[32] 1997.8.14 [33] FR [31] 97/10364

[86] 国际申请 PCT/FR1998/001808 1998.8.14

[87] 国际公布 WO1999/008784 法 1999.2.25

[85] 进入国家阶段日期 2000.4.13

[71] 专利权人 丹尼尔·萨梅因

地址 法国图卢兹

[72] 发明人 丹尼尔·萨梅因

审查员 晏杰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

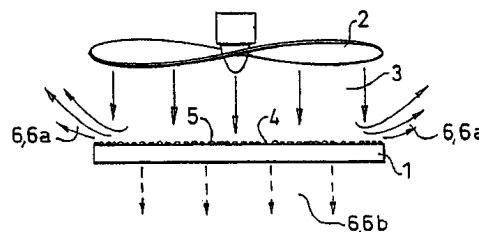
代理人 邵红 吴大建

权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图 2 页

[54] 发明名称 使固体材料疏水的固体材料处理方法, 所得到的材料和应用

[57] 摘要

处理一种固体材料, 固体材料的化学结构确定一些可进入气体的反应性原生亲水官能团, 在固体材料上已制得的至少一种接枝试剂 RX 的至少一种微分散体(5)上, 施用至少一种气流(3), 其式中 R 为疏水基团, X 选择以使得 HX 在标准条件下是挥发性的, 选择 R 和 X 是为了 RX 与亲水官能团反应产生疏水基 R 的共价接枝, 生成化合物 HX, 该反应可以在气体固体非均匀介质中, 在所有气体可进入的反应性亲水官能团上, 而且只是在这些官能团上进行。 本发明扩展至所得到的疏水固体材料, 并可用于制得不透水及含水溶液和/或吸收脂肪的天然或者人造纤维或无机结构。



ISSN 1008-4274

1. 一种固体材料的处理方法，固体材料的化学结构确定一些可进入气体的反应性原生亲水官能团，该方法旨在这些原生亲水官能团上共价接枝疏水基，其特征在于：

5 -选择至少一种接枝试剂 RX，其式中 R 是一个疏水基 R，这种试剂在在温度至少 200℃和大气压下呈液态，至少在某些反应条件下还能与所述的亲水官能团反应，在反应条件下疏水基 R 共价接枝在所述的亲水官能团上，生成挥发性的 HX 化合物，

10 -在至少一部分固体材料（4、7、11）上，制备至少一种含有至少一种接枝试剂 RX 的液体组合物的微分散体（5、8），

15 -在低于一种或多种接枝试剂 RX 沸腾温度的温度下，让至少一种对 RX 与所述亲水官能团的接枝反应呈中性的气流（3、15）施加到所述的微分散体（5、8）上，以使得一种或多种接枝试剂在非均相介质中扩散，与固体材料中气体可进入的所有亲水官能团进行接枝反应，而且只是与这些官能团进行接枝反应。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于为了制备所述的微分散体，使用大量液体组合物与固体材料的至少一个自由基本外表面（4、7、12）接触。

20 3. 根据权利要求 1 和 2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于在固体材料的至少一个自由外表面上施用气流（3、15）。

4. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于在往固体材料上施用气流之前，在固体材料上制备至少一种微分散体（5、8）。

25 5. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于在与制备至少一种微分散体（5、8）的同时在固体材料上施用气流（3、15）。

6. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于通过往固体材料上喷雾制备至少一种微分散体。

30 7. 根据权利要求 2 中所述的方法，其特征在于通过让所述的基本面（4、7）与至少一个固体载体接触制备至少一种微分散体（5、8），所述载体预先负载了主要由至少一种液态接枝试剂 RX 组成的液体组合物。

8. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于使用由至少一种接枝试剂 RX 在一种挥发性的中性溶剂中的溶液组成的液体组合物润湿至少一部

分固体材料，制备至少一种微分散体（5、8）。

9. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于将气流（3、15）通向所述固体材料至少一个自由外表面（4、12），与这个面垂直的速度分量不为 0，施用到这个外表面（4、12）上的气流（3、15）
5 入射速度不为 0。

10. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于根据气流特性，将所述的固体材料放在一个适当的处理空间，以便生成的化合物 HX 随着其生成就从所述的材料提取出去。

11. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于
10 根据气流的特性，将所述固体材料放在一个适当的处理空间，以便从所述固体材料出来的气流（6）能够被气流（3、15）重新带回到所述固体材料上的量为零或可忽略不计。

12. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于施用气流（3、15）并开路排出气流（6）。

13. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于
15 气流（3、15）无接枝试剂 RX。

14. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于气流（3、15）无化合物 HX。

15. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于
20 气流（3、15）是对质子惰性的。

16. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于气流（3、15）是空气。

17. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于 X 是卤素。

18. 根据权利要求 17 的方法，其特征在于 X 是氯。
25

19. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于 R 是含 6 个以上，50 个以下碳的有机疏水基。

20. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于当所述固体材料含属于由-OH、-NH₂ 和-SH 组成的一个组中的反应性原生亲水官能团时，选择至少一种接枝试剂 RX，其中 R 为酰基。
30

21. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法，其特征在于在山萘酰氯和硬脂酰氯中选择至少一种接枝试剂 RX。

22. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法, 其特征在于当所述固体材料含有属于由-SiOH, -OH, -NH₂ 和-SH 组成的一个组中的反应性亲水官能团时, 选择至少一种接枝试剂 RX, 其中 R 为 R₁-Si, 而 R₁ 是一个有机疏水基团。

5 23. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的处理含聚合物大分子的纤维或天然或人造纤维结构的方法, 其特征在于预先进行聚合物大分子的交联处理。

24. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述的方法, 其特征在于然后固体材料的至少一个外表面涂疏水组合物。

10 25. 材料, 该材料含有能够采用根据权利要求 1-24 中任一个权利要求所述方法得到的以共价方式接枝的疏水基团 R。

26. 根据权利要求 25 所述的材料, 其特征在于疏水基团含 8-50 个碳。

15 27. 根据权利要求 25 和 26 中任一个权利要求所述的材料, 其特征在于它是由一种无机结构组成的。

28. 根据权利要求 27 的材料, 其特征在于它是由玻璃组成的。

20 29. 根据根据权利要求 25-26 中任一个权利要求所述的材料用于制得车辆风挡的用途, 该车辆风挡至少部分地由一种有至少一个用于与恶劣天气接触的面的玻璃形成, 其面通过共价接枝疏水基团使其变成疏水的, 这些疏水基团有 8-50 个碳。

30. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述方法, 用于制得一种细粒状的吸收烃的固体组合物, 其密度小于水。

31. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述方法, 其特征在于固体材料是纸。

25 32. 根据权利要求 1-2 中任一个权利要求所述方法, 其特征在于固体材料是至少一部分与恶劣天气接触的所按放车辆风挡面。

使固体材料疏水的固体材料处理方法，
所得到的材料和应用

5 本发明涉及一种固体材料的处理方法，所述固体材料的化学结构确定了一些气体易接近的反应性亲水官能团，而所述处理方法为的是共价接枝能使其变成疏水和/或亲脂材料的疏水基团。

长期以来，人们知道(FR-707688; “棉花可吸入的永久性防水处理”，Rudolph D. DENIN 等人，织物研究杂志(Textile Research
10 Journal), Vol. 40, 11, 11月, 1970年, 第970页), 在液体介质中和在隔绝空气的条件下，通过高级脂肪酸衍生物的酯化作用，有可能处理纤维素纺织材料，使这些材料变成疏水材料。为此，将织物放入至少一个装有含酯化试剂和对纺织材料呈中性的非极性溶剂的液体溶液的浴中，在温度80-120℃下加热15-30分钟，洗涤织物并使之干
15 燥。FR-707688还明确指出，更可取的是在隔绝空气或氧气的条件下进行酯化。

这种在多相液体介质中的处理方法实际上需要几个浴，时间至少
15 分钟，还需要洗涤和干燥。因而这种处理方法时间长，复杂和花费大，并且还停留在实验室的应用阶段。在令人满意的赢利条件下，
20 不可能以工业规模开发处理低成本材料。

另外，这种在多相液体介质中的处理方法不能考虑用于脆性材料，如非织物、粘结材料、纸等和/或对于溶剂敏感的材料，如醋酸纤维素。

同样，FR-693803叙述了一种方法，其中将纺织材料浸入脂肪酸
25 酐在溶剂中的溶液或乳液里，将其挤压，加热干燥，然后置于温度高于35℃，优选地是70~100℃下约6小时。

还有，这种法耗时非常长，费用也大，也不适于纺织品之外的其他材料。

在所有这些情况下，用这些已知的液相方法，如果用脂肪酸酰氯
30 作为反应物，实际上必需加入一种碱中和所生成的盐酸，以避免纤维素纤维酸性水解，导致其机械性能完全损害。如果使用脂肪酸酐作为试剂，需要如吡啶或二甲基甲酰胺之类的催化剂加速其反应。

已考虑过试图用有机卤硅烷蒸汽通过酰化作用将纤维素材料变成疏水的，例如分子量足够低的甲基氯硅烷，它能在与待处理的纤维素材料相容的温度下蒸发（US-2306222, US-2824778, US-4339479; US-4007050 等）。为了生成和含有蒸汽，并让这些蒸汽与待处理的

5 材料接触，应当配置一个蒸汽安全罩。另外，获得的疏水特性差，而且不太结实，还应考虑后续的中和处理。

特别地，US-2824778 叙述了一种方法，在该法中让织物通过一个 U 型本身封闭的管子，其中用一个硅烷注入器使低分子量硅烷饱和蒸汽与惰性气体的气体混合物以雾化形式保持在管中。考虑到硅烷蒸

10 汽的沸腾温度很低，这种汽相方法需要一个封闭的再循环回路，以阻止其漏出。这种方法还不能处理非多孔材料。还需要考虑随后的中和浴处理。

US-4107426 也叙述了一种纤维素材料的处理方法，该方法是为了用一种稀释气体，如加入安全罩中的氮气，使保持在大气压下的安

15 全罩内确立蒸汽分压为 10 mm Hg (1333 Pa) - 20 mm Hg (2666 Pa)，在这种安全罩中，通过与加热液体脂肪酸酰氯所生成的脂肪酸酰氯蒸汽接触处理纤维素材料。通过一个冷凝器提取出安全罩中的气体混合物，这种冷凝器能取出已生成的 HCl 气，还能回收从安全罩漏出的酰基氯。

这种方法使用复杂，因为需要将固体材料放入密封安全罩中，或者与密封安全罩接触。使用一些含有 8-14 个碳的接枝试剂，这些试剂在温度低于 150℃，即纤维素分解起始温度具有足够的蒸汽压力，以便在安全罩中能达到足够的蒸汽压力，这种方法才真正有效。因此，使用月桂酰氯时，推荐温度为 150℃，使用肉豆蔻酰氯，推荐温

20 度为 180℃。对于含有 14 个以上碳的疏水基团接枝，没有给出任何确切的实例。

另外，接枝反应动力学和收率实际上是不能令人满意的。

因此，虽然采用脂肪酸衍生物酯化使固体材料变成疏水的原理很久就已经知道，尽管从 1930 年以来对此课题已进行过各种研究，但

30 是由这种原理出发进行任何工业规模的实际开发还是不可能的。

要注意到，至今提出的通过共价接枝疏水基使固体材料变成疏水的任何解决方案，接枝反应收率和动力学均随温度，随与固体材料接

触的接枝试剂浓度（在液相浴中的浓度或蒸汽相中的蒸汽压力）而增加，但随接枝试剂的碳原子数，即随其疏水特性而下降。

因此，本发明的目的是克服这些缺陷，提出一种处理方法，这种方法特别简单、快捷并且花费少，实际上能以工业规模开发，还能使
5 固体材料疏水和/或亲脂。

具体地，本发明的目的是提出一种处理方法，其收率和动力学改善足以能与工业规模赢利并存。本发明还有一个目的是提出一种方法，采用这种方法，减少接枝试剂的消耗，还不产生显著量的排出物或有毒残余物。

10 更具体地，本发明另外一个目的是提出这样一种方法，该方法不需要使用催化剂，也不需要使用扑集化合物或所生成酸的中和化合物，也不用后续洗涤。

本发明还有一个目的是提出一种可用于其处理多种固体材料的方法，一般地，用于处理在气体可进入的特定表面有反应性亲水官能团的任何固体材料的方法。因此，本发明目的是能处理纤维素材料，
15 但也能处理其他材料，具体是有无机结构的材料，如玻璃。具体地，本发明的目的是能处理脆的材料和/或对溶剂敏感的材料（易潮解的）。于是，本发明目的是提出一种通过这样处理所得到的新型疏水或亲脂材料，开拓了采用这样的材料，特别是采用脆的和/或易潮解的料（如纸）可以考虑的应用领域。
20

本发明的目的是提出一种处理方法，该方法采用共价接枝含有 18 个或 18 个以上碳的疏水基团，使材料获得非常明显的疏水或亲脂特性，还耐外部侵蚀，稳定时间也很长，其时间大大超过一天，甚至是几个月或几年。本发明还有一个目的是提出一种使用更多碳原子数的
25 接枝试剂，但同样有效，甚至更有效的处理方法。

具体地，本发明另外一个目的是提出一种能使得车辆风挡长期（具体地是几个月）疏水的处理方法。

本发明另外一个目的是就地进行这种处理，即在固体材料使用的地方处理，不必运到特定的处理地方进行处理。

30 本发明还有一个目的是提出一种能够快速处理大面积固体材料的方法，为的是这种方法能以工业应用，且具有良好的产率，并能均匀处理很大尺寸的工件（风挡，高速走纸的印刷纸辊等）。

为此,本发明涉及一种固体材料的处理方法,固体材料的化学结构确定一些气体可进入的反应性原生亲水官能团,旨在这些原生亲水官能团上共价接枝疏水基,其特征在于:

5 -选择至少一种接枝试剂RX,其式中R是一个疏水基,这种试剂在大气压下在温度至少200℃下呈液态,至少在某些反应条件下还能与所述的亲水官能团反应,在反应条件下疏水基R共价接枝在所述的亲水官能团上,生成挥发性的HX化合物,

-在至少一部分固体材料上,制备至少一种含有至少一种接枝试剂RX的液体组合物的微分散体,

10 -在低于一种或多种接枝试剂RX沸腾温度的温度下,让至少一种对RX与所述亲水官能团的接枝反应呈中性的气流施加到所述的微分散体上,以使得一种或多种接枝试剂在非均相介质中扩散,与固体材料中气体可进入的所有亲水官能团进行接枝反应(相对于气流流动方向,主要与位于微分散体下游的官能团反应),而且只是与这些官能团进行接枝反应。

15 “反应性原生亲水官能团”意思是所有-YH型氢给体亲水官能团,-YH中Y为一个杂原子,而该官能团能与疏水基进行化学反应,以使它们之间形成共价键,具体地是任何在酰化反应(-OH,-NH₂,Si(OH)等)中具有至少一个活性氢的亲水官能团。

20 对于亲水官能团是反应性的,亲水官能团不应当是在其它键(如构成的氢键或离子键)中已经涉及到的亲水官能团。

“共价接枝”是指在基团与固体材料的构成分子之间的任何共价键。

25 “微分散体”是指在固体材料上分布的液滴分散体,具体地其平均直径低于100μm,典型地是微米级或微米级以下。

30 如果固体材料是多孔的,可以在固体材料至少一个基本自由外表面中至少一部分(通过往固体材料这个基本自由外表面喷雾,或者在与这个基本面接触时,施用负载液体组合物的固体载体,或者例如通过瞬间浸入含有挥发性溶剂的液体组合物浴中润湿,然后蒸出去挥发性的溶剂)和/或在固体材料内部,在其一部分或全部的厚度上,可以制备本发明的微分散体(通过往固体材料至少一个基本自由外表面中至少一部分喷雾,或者在与这个基本面接触时,施用负载液体组合

物的固体载体)。有利地,根据本发明,为了制备所述的微分散体,在与固体材料的至少一个基本自由外表面接触时,使用大量的含至少一种接枝试剂的液体组合物。

5 有利地,根据本发明,往至少一个与所述基本面相或不同的固体材料自由外表面施用气流。

优选地,在往固体材料施用气流之前在固体材料上制备微分散体。

按照另一种具体实施方式,也可以与制备至少一种微分散体的同时,往固体材料上施用气流。在这种情况下,在为制备微分散体而与10 固体材料接触时,在放入液体组合物之前,应注意避免液体组合物蒸发。

有利地,根据本发明,通过朝固体材料喷雾(即用一个朝固体材料面的喷嘴),和/或让所述的基本面与至少一种预先负载了主要由至少一种液态接枝试剂 RX 组成的液体组合物的固体载体相接触,和/15 或用一种由至少一种接枝试剂 RX 在可挥发的中性溶剂中的溶液组成的液体组合物润湿固体材料,可以制备至少一种含至少一种接枝试剂 RX 的液体组合物的至少一种微分散体。所述的预先负载液体组合物的固体载体可以选自涂在固体材料上的吸附缓冲剂(例如毡型),非吸附缓冲剂(例如 dateur 缓冲剂型),吸附辊或在所述的固体材料基20 本面上滚动的非带动旋转辊(例如刷形喷辊或印刷机的着墨辊),排笔或等同物。

为了润湿固体材料,可以将其瞬时浸入一个液体组合物浴中。固体材料离开该浴时,挥发性的中性溶剂蒸发,原处只剩下分散在固体材料上的一种或多种接枝试剂 RX 微滴。

25 使用的液体组合物的量应该特别少,以便主要能使气流进入可进入气体的原生亲水官能团,并由这个气流带走接枝试剂 RX。微分散体尤其应该是气体可渗透的。没有气流时,本发明方法可以进行,但毫无意义地需要长得多的时间,气流的首要作用是除去过量的液体组合物,直至得到真正微分散体。接枝试剂 RX 量少,生成的 HX 就少。

30 使用的液体组合物可以由无溶剂的一种接枝试剂 RX 或一种液态接枝试剂 RX 的混合物构成。在这种情况下,注意到液体组合物一般在固体材料内不迁移,甚至当固体材料是多孔的时也是如此。相反

地，从使用气流开始，接枝试剂 RX 就向位于下游的亲水官能团迁移。

液体组合物也可以加一种溶剂，特别是采用润湿方法制备微分散体的情况下，可以加一种挥发性的中性溶剂。这种挥发性的溶剂例如选自石油醚类，低分子量烷基酯类（如醋酸乙酯），氯化溶剂（如三氯乙烯）。

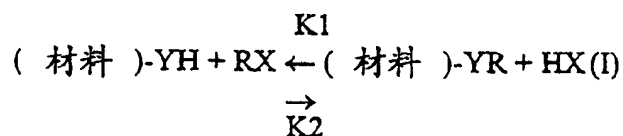
有利地，根据本发明将气体导向所述固体材料的至少一个自由外表面，与这个面垂直的速度分量不为零，气流以非零的入射速度施加到此外面上。

有利地，根据本发明连续地使用气流，而排出从所述固体材料出来的气流，以防止在所述固体材料上出现任何循环。连续地从固体材料出来的气流可以主要连续地带出已生成的挥发性 HX 化合物。生成的 HX 量非常少，因此将其化合物排到大气或再处理都不成问题。

应特别注意与现有的蒸汽相处理方法相反，在本发明的方法中，一种或多种接枝试剂的微分散体在固体材料上或在固体材料中处于液态，气流温度低于一种或多种接枝试剂的沸腾温度，和实施无循环的方法，即开路的方法（特别是与自由材料接触无安全罩）。由此得出在固体材料亲水官能团上的扩散和反应现象，在其性质和作用方面都是完全不同的。

本发明施用于固体材料的气流的作用是：将最初以液态微分散状处在固体材料上的接枝试剂带至可进入气体的反应性原生亲水官能团所有位置，并除去可能过量的接枝试剂；使接枝反应能够进行；带出由该反应生成的挥发性化合物 HX；大大有利于除去 HX，还有利于接枝试剂从已接枝的位置移动至尚未接枝位置的反应动力学。

事实上，在其表面具有反应性官能团 YH 的固体材料与接枝试剂 RX 之间的反应如下图所述：



其中 HX 为一种挥发性的化合物，K1 和 K2 分别是生成和离解方向的速度常数。反应速度为：

$$V = K_1[YH][RX] - K_2[YR][HX]$$

在开始时，反应以很高的速度进行，因为该式第二项无任何负贡献。在一个密闭的系统中，这一速度总随 YR 和 HX 浓度增加而迅速下降并趋向消失。反应并未完全，它趋向于达到平衡。为了能使该反应
5 继续进行下去，需要降低 YR 和 HX 的浓度或者提高 RX 的浓度。

在现有的技术中，例如这是通过如下方法进行的：在液相中或者加入大大过量的试剂 RX，或者当 HX 是一种酸时，加入一种扑集 HX 的碱。在现有的技术中，在汽相中设法增加过量的接枝试剂，同时在与待处理固体材料接触时保持在安全罩中接枝试剂 RX 的蒸汽，而蒸汽压力尽可能地高。
10

有利地，按照本发明将固体材料放在适当的处理空间中，以便按照气流特性降低，甚至防止任何来自固体材料的气流在固体材料上回流。如果固体材料是无孔的或者少孔的，处理空间沿相对于入射气流的横向方向应该足够大，以便能够将气流无循环地排向固体材料。固体材料四周的处理空间侧壁沿横向方向不应与固体材料接触。
15

如果固体材料是有完善孔的材料，可以将其放在沿横向方向不大的处理空间，特别是横向尺寸明显地与固体材料相同的处理空间。但是这时使用气流，并排出来自开路固体材料的气流。

无论固体材料是多孔的或者无孔的，有利地，按照本发明，将所述固体材料放入按照气流特性适合的处理空间，以便由气流将来自所述固体材料的气流重新带回到所述固体材料上的量没有或可忽略不计。例如，将固体材料放在通风干燥箱中，或置于在吸气通风橱下的开放大气中，将所述气流排到外边。调整处理空间，以便在处理空间应足够大时经稀释，和/或通过强制排放，使生成的 HX 化合物从其生成就随着排出固体材料。有利地，处理空间因此不是紧闭的，而相反地是开放的。按本发明的方法可以在开放的大气中自由空气下使用。
20
25

HX 和 RX 化合物均采用具有特别不同速度的气流带出，因为其挥发性非常不同。因此，它们彼此分离完全，还从已经接枝材料的位置分离。使用气流的简单办法能够使反应速度保持在其起始就非常高的水平，使得两种反应产物（处理过材料 YR 和 HX）不断地而且有效地从反应介质取出。因此，如同在以前的反应系统中一样，反应介质不是静态的，但是迅速地移动通过固体材料，同时在通过时引起其转
30

化。这种移动有利于反应，并明显提高其动力学，同样提高收率，因为不再需要用过量的试剂操作。另外，还能避免 HX 对材料可能有害作用。与移动有关的试剂扩散还可以保证材料全部位点完全接枝。

5 有利地选择气流，以便气流本身尽可能地对接枝化学反应也呈中性，即其本身不应与反应亲水官能团反应，也不与接枝试剂反应，也不阻碍它们相互反应。

具体地，气流是对质子惰性的。因此，它不含有或者含有尽可能少量的原生官能团，如 -OH, -NH₂, -SiOH, -SH。同样地，气流不含有或者含有尽可能少量的水。同样地，气流不含有或者含有尽可能少量的 HX 化合物。它也没有气态接枝试剂 RX。有利地，气流在用在微分散体上之前没有接枝试剂 RX。

然而，要指出的是，在一种实施本发明操作的具体方案中，同时使用一种气流和一种或多种呈雾化形式的接枝试剂流，喷洒到在固体材料的至少一个自由外表面上。在这种情况下，气流含有一种或多种液态接枝试剂，并希望气流温度尽可能的低，以避免在一种或多种接枝试剂到达固体材料上之前出现任何蒸发。而且，还必须考虑后续步骤，在这个步骤在有利于接枝反应的较高温下，使用无接枝试剂 RX 的气流。

实际上，证实了本发明的方法可以使用环境空气和使用预先设有干燥过的材料进行。于是，气流可以完全只是大气或干燥空气。也可以使用任何其他对质子惰性的中性气体，例如纯氮气或有机气体，如二氧化碳，主要是为了避免材料或试剂的氧化现象。

根据待处理固体材料和预定的操作条件，调整气流的物理特性（速度、流量、温度、压力、大小）。具体地，考虑到反应动力学，选定速度足够低的气流，以使得在选定反应温度的条件下，接枝试剂在材料上的停留时间应足够长，使其接枝试剂有时间与固体材料的全部待处理位点反应（可进入气体的反应性亲水官能团）。另外，在高于一种或多种接枝试剂 RX 熔融温度的温度下，并在按照有利于用气流带出一种或多种接枝试剂，还按照疏水基团 R 与待处理固体材料亲水官能团的接枝反应所选择的温度下，使用气流。

在这点上，要指出接枝试剂 RX 由气流带出，而由固体材料保持。由于在每个时刻在一种或多种液态接枝试剂分子与和气态接枝试剂

分子之间的动力学平衡，实现了这种带出。在给定的温度下，这个平衡值决定了在此温度下的接枝试剂的蒸汽压力。在本发明的条件下，考虑到液体形式，这个平衡太不合适，因为工作温度明显低于接枝试剂的沸腾温度，因此蒸汽压力也低。然而本发明人证实使用无蒸汽安全罩的气流可以带出全部接枝试剂，同时实际上只使以气态存在的非常少的部分移动。由于液相和气相之间的平衡被气流中断，这样引起液体接枝试剂的某些分子转入蒸汽态，反之，以前呈蒸汽态的某些分子转入液态。由于后述这些分子被气流带走，由此可得出最终地全部以液体和气体形式存在的接枝试剂由气流移动到固体材料的原生亲水官能团。在液相与汽相之间的不断转入，与由气流产生的位移作用结合，能够使接枝试剂通过固体材料全部带到所有气体可进入的原生的亲水官能团上。因此可以确定与接枝试剂 RX 停留时间，这个时间相应于在气流作用下接枝试剂 RX 通过固体材料需要的时间。停留时间与下列因素相关：(i) 气流的物理特性，和(ii) 接枝试剂 RX 的物理-化学特性（特别是蒸汽压力）。

事实上，表明：

$$\log t_r = a + b(T_{eb}/T_o) - \log D$$

其中 t_r 为每单位通过的固体材料长度的接枝试剂 RX 停留时间， T_{eb} 为在大气压下接枝试剂 RX 的沸腾温度（高于 200°C ）， T_o 为气流的温度（低于 T_{eb} ）， D 气流的体积流量， a 和 b 为常数。

从收率方面来看，接枝试剂 RX 在固体材料上停留时间长，反应动力学高，对接枝反应比较有利。

因此，表明反应收率 R 写为：

$$R = V_m \times t_r$$

其式中： V_m 为接枝反应的平均速度。

不过，已知 V_m 满足下式：

$$\log V_m = c + d \cdot T_o$$

其式中： c 和 d 为常数。

结果：

$$\log R = a + b \cdot (T_{eb}/T_o) + c + d \cdot T_o - \log D$$

由这些式可见:

-反应收率不太取决于 T_0 , 气流温度, 这一点可凭经验予以证实;

-收率基本以指数方式取决于 T_{eb} ; 因此, 通过本发明, 用最疏水的接枝试剂(含最多的碳)可达到最佳收率, 并且非常出乎预料地, 并与任何现有方法相反地达到最佳收率。

-采用小流量, 有利于收率和停留时间; 待使用的最小最佳气体流量是能排出所生成的 HX 化合物的流量;

-平均动力学也以指数方式取决于 T_0 , 有可能选择 T_0 和 T_{eb} , 以便同时使反应的动力学和收率最佳。

因此, 要指出, 与固体材料和汽相色谱法中熟知的现象相比, 在用气流带出接枝试剂 RX 方面, 本发明的方法是可看作相似的。例如, 通过汽相色谱试验, 由给定的流量和温度有可能通过试验确定接枝试剂在给定的固体材料上的停留时间。

实际上, 本发明人确定了接枝试剂 RX 的停留时间可以非常短, 并能与工业规模开发情况相容, 特别是与连续使用本发明方法相一致。

如果固体材料是多孔的, 如果在与以后使用气流的相同面上制备所述的一种或多种接枝试剂微分散体的话, 处理整个材料, 其全部外表面和芯都变成疏水的。相反地, 在未细分的多孔固体材料的情况下, 如果使用反向气流, 即如果在接受来自固体材料内部气流的面上制备一种或多种所述接枝试剂微分散体的话, 只是处理已制备微分散体的面。要指出接受气流和/或一种或多种接枝试剂微分散体的一个或多个固体材料自由外表面可以是一个或多个平面, 或取其它任何形状。

有利地, 按照本发明, 在至少相应于停留时间 t_r , 并能用气流将可能过量的接枝试剂除去的时间内, 可使用其气流。这个时间往往小于一分钟。通常地, 使用气流的时间是几秒钟, 甚至一秒钟以下。

可以采用任何适当的方法, 例如使用一个或几个以压缩和/或吸气方式运行配置的抽风机获得气流。

有利地, 按照本发明, X 是一种卤素, 具体是氯。另外, R 有利地是含有 50 个以下碳的有机疏水基团。含多于 6 个以上碳, 特别是 8-50 个碳的有机基团通常是疏水的, 而且可以用作 R 基团。有利地,

按照本发明，R选自含14个以上碳，特别是18-50个碳的由脂肪酸衍生的酰基。有利地，按照本发明，RX可以是由含14个以上-CH₂链的脂肪酸衍生的酰基卤化物。如上所述，最重要的标准是T_{eb}沸点和疏水特性。

5 在大气压下，每种接枝试剂RX的沸腾温度T_{eb}超过200℃。这样一来，肯定接枝试剂在该气流温度和压力下呈液态。

相反地，在现有的蒸汽相法中，使用化合物的沸腾温度尽可能地接近处理温度。

在按本发明的处理中，经试验另外还证实，如果将T_{eb}大大低于
10 200℃的第一种接枝试剂和T_{eb}大大高于200℃的第二种接枝试剂相混，只有第二种试剂接枝。

有利地，按照本发明，当固体材料含有属于由醇-OH、氨基-NH₂和巯基-SH官能组成的组中的反应性亲水官能团时，选择至少一种接枝试剂RX，其中R是酰基，它可以是脂肪族或芳香族的，含或不含一个或多个饱和的或不饱和的杂原子。例如，R可以是一个全氟化烷基，
15 其疏水特性比相同碳骨架的全氢化烷基突出得多。但是，R包括一些对于同样碳数来讲能提高的沸腾温度和接枝反应收率的官能团，如酰胺官能团。

有利地，按照本发明，当固体材料含有属于由-SiOH、-OH、-NH₂
20 和SH官能团组成的组中的反应性亲水官能团时，选择至少一种接枝试剂RX，其中R是R₁-Si-基，式中R₁是一个有机疏水基。有利地，按照本发明，R₁含6个以上和50个以下的碳原子，是含有或不含有一个或几个杂原子(例如氟)的、饱和或不饱和的烷基或芳基。

当固体材料含有至少一种纤维素材料(纸、织物、天然或人造纤维、木材等)，选择至少一种由脂肪酸卤化物，具体是山萘酰氯组成的接枝试剂RX，用它得到疏水性大大超过用其它低分子量酰基氯得到的疏水性。考虑到其价廉，硬脂酰氯在许多应用中使用也是有利的。几种不同的接枝试剂可以或者将其同时混合并将其同时与气流接触，或者不同来源的接枝试剂彼此分开使用。

30 当固体材料是玻璃或二氧化硅时，有利地使用一种化学式R₁-Si-X的卤代有机硅烷，例如氯-十八烷基硅烷作为接枝试剂。

同样要指出，按照本发明可以用的接枝试剂可以是类脂性质的，

即 R 可以是类脂疏水基。

本发明因而惊奇地相继确定：

5 虽然接枝试剂是疏水化合物，具有非常高的沸腾温度（如硬脂酰氯在 20Pa、156℃ 沸腾），甚至无沸点（即沸腾前分解），但是事实上有可能获得带出这样一些疏水化合物的气流。

-以液态微分散的，然后于是被带到气流中的接枝试剂，其反应性明显地高于它们呈液体溶液（对质子有惰性的溶剂中）的。

10 -在常压和接近常压的条件下，在环境温度（20℃）至 250℃ 的温度下，几秒内，不用催化剂，也不往固体材料上用溶剂就可以进行这样的处理，其效率特别惊人地高。

本发明的处理方法可以得到疏水固体材料。然而要指出，根据接枝疏水基 R 的特性，有可能赋予固体材料其它的性能。因此，可能选择还具有其它性质的疏水基 R，具体是疏油性的（如果 R 基是全氟有机基）疏水基 R，防紫外线剂和/或紫外线吸收剂等。

15 虽然处理特别快，按照本发明处理过的固体材料疏水特性仍是特别明显的和很强的。特别地，已证明可达到这种疏水特性，但其疏水基团接枝率很低。这种特别惊人结果的一种可能解释归根结底是，为了达到这种疏水特性，必须并只要固体材料的任何气体可进入的特定表面用疏水基处理就够了。然而，这正是按照按本发明方法达到的效果。事实上，借助气流处理了固体材料的所有气体可进入的位点，甚至当固体材料是多孔的（大孔、中孔或甚至微孔）时也是如此。与现有的液相法相反，固体材料内部结构不受本发明的处理方法的影响。

20 在大多数的情况下，还证实，根据本发明如此处理过的固体材料疏水特性的持久性非常高（当时耐具有疏水特性的环境破坏因子）。然而，在含聚合大分子的纤维或纤维结构的情况下，本发明还确定这种持久性与聚合大分子交联度有关。具体地，如果这些聚合大分子未交联或交联少，疏水特性的持久性差。例如，在棉织物的情况下，在用洗涤剂洗之后，疏水性易于消失。同样地看到，例如在像淀粉或葡聚糖之类的某些多糖的情况下，其分子有很大的旋转移动性。因此，
30 本发明的方法在用于处理含聚合大分子的纤维或天然或者人造纤维结构时，其特征在于预先进行聚合大分子交联处理（例如通过与环氧氯丙烷反应）。

相反地，当要处理的固体材料预先具有硬的结构(例如无机的)，或交联聚合大分子，则不需要预先进行交联处理。具体地如木材，玻璃和玻璃棉，二氧化硅等便是这样的情况。

另外，有利地，按照本发明，在用气流和一种或多种接枝试剂处理之后，然后在材料的至少一个自由外表面上涂疏水组合物，例如以硅油、蜡等为主要成分的组合物。事实上，这些组合物与根据本发明处理过的材料有非常强的亲合力，并且证实实际上明显改善耐润湿的性能。

本发明方法性比现有技术有许多的优点，主要是以下几方面：

10 -非常快的反应时间允许在相对高的温度下工作；材料和接枝试剂实际上只是在很短的时间内受到这些高温；

-极少量生成如气态含卤酸之类的有害反应副产物，并由气流带出；特别是，可以在着色的材料上或用相对脆的接枝试剂进行这种反应；事实上接枝试剂很容易就地临时制得，在未分解之前使用；

15 -使用一种气体，或者具体地是氮的惰性气体混合物组成的气流，有可能使固体材料和接枝试剂的变性减少到最小；

-在无任何溶剂又无催化剂的情况下进行反应，只生成易于处理的反应副产物；因而既无安全问题又无环保问题；

-可以用许多市售的试剂，大多数还不太贵的试剂进行反应；

-在许多情况下，处理过的材料既不需要任何洗涤，也不需要后处理；

20 -此法特别简单，既不需要采用严格的干燥条件，又不需要惰性气氛，还不需要安全罩的；大多数情况下，环境空气可以用作运载气体，固体材料不经预先干燥也可以使用；

-任何可进入气体的表面，而且只有这个面经过处理；结果是由于改变了材料表面性质而得到较好的接枝试剂效果；

25 -不用溶剂使得能处理对含有对这些溶剂敏感组分的材料；

-在许多情况下，有可能在大气压，中等温度下，用环境空气作为气流，并使用非常少量的市售接枝试剂进行操作；因此，此法实施特别简单，也非常经济；该方法尤其能够大规模连续地处理低附加值的材料，如纸或木屑；

30 -有可能连续地或不连续地，很容易就地处理大面积固体材料；

-根据本发明处理的材料材料疏水性能质量比采用现有液相或静态蒸

汽方法得到的好；特别是有可能接枝具有大量碳的亲水基，因此反应收率随碳数而增加。

因此，本发明可得到一种固体材料，在其气体可进入的整个特定表面上，也仅仅在此面上，该材料含有以共价形式接枝的有 8-50 个碳的疏水基团。具体地，本发明涉及一种由无机结构组成的材料，更具体地是玻璃。

在现有技术中不可能得到这样的固体材料。

要特别指出，在可以深度处理的材料，特别是纤维素材料的情况下，使用现有前技术中的所述反应以液相方法达到的接枝率大大超过用本发明处理方法达到的接枝率，该接枝相应于在其气体可进入的整个特定表面上，也仅仅在此面上的接枝疏水基团。尽管如此，本发明材料的疏水特性还是获得改善。

据此，本发明可用于许多不同的固体材料。因此，本发明的固体材料可以是：

- 15 -可透气的固体材料，本发明的方法不影响材料的透气性，
- 可生物降解的固体材料，本发明的方法不影响材料的生物降解性，
- 着色的固体材料，本发明的方法不影响材料的色彩，
- 基本上是由一种或多种交联的（在希望足够的疏水特性持久性时）或者甚至非交联的（如果不要求持久，或者相反，如果要求稍微的持久性）聚合高分子材料组成的固体材料，
- 20 -基本上是由纤维素材料组成的固体材料，
- 呈片状或以细分形式的天然或人造纤维结构组成的固体材料，具体是纸，木基结构，或者一种织物结构-不透水和透含水溶液和/或吸收脂肪，
- 25 -由多孔或无孔的无机结构组成的固体材料，具体是玻璃或二氧化硅。

还应指出，本发明的固体材料可以是多孔的或纤维的，但是不是必需是多孔的或纤维的。具体地，本发明的固体材料还可以是玻璃（呈片、板、块或玻璃棉状），或者二氧化硅。在玻璃的情况下，得到具有疏水自由外表面的玻璃，即不滞留水的玻璃。疏水特性的持久性极

高。

在处理以二氧化硅为主要成分的产品方面，本发明可以用于改善汽车玻璃窗，特别是风挡表面的性质。

事实上，在玻璃表面有许多极性官能团-SiOH，这可以使水润湿玻璃表面。下雨时，由于由玻璃湿润性而造成的大尺寸水滴，风挡的可见度严重变差，当然必需使用刮水器。为了使得玻璃表面更疏水和有利于水滴的 deperlence，进行了非常多的工作。可预见的现有技术或者基于打蜡，或者在玻璃表面贴聚合物膜。

本发明可以得到优良的风挡疏水性。得到的疏水性特别持久，在标准的使用条件下，在至少六个月的期间里能大大地改善风挡的可见度。

因此，本发明涉及一种由无机结构，特别是玻璃或二氧化硅组成的固体材料，在其气体可进入的整个特定表面上，也仅仅在此面上，该固体材料有以共价方式接枝的疏水基团，这些疏水基团含 8-50 个碳。

本发明还延伸至按照本发明处理过的风挡，即车辆风挡，其特征在于至少部分地由有至少一个用于与恶劣天气接触的面的玻璃组成，而该面通过共价接枝含有 8-50 个碳的疏水基使其变成疏水的。

有利地，按照本发明，放在与恶劣天气接触的车辆风挡中，至少一部分面进行处理。

本发明的内容还有其它非常多的实际应用。本发明的纤维素结构也可以例如用于制衬衣、防护巾或（三角裤式）尿布。

同样地，本发明的纤维素结构可以用于制不透水和水溶液以及透气的敷料。这样的敷料在避免由于水溶液引起的任何细菌污染的措施中是特别有效，考虑到其透气性，其敷料还有易于愈合。

代替已知的现有不渗透方法，本发明还能够制得不透水的服装，更具体地不透液态水而透气的服装。更通常地，本发明能够制得不透水和透气的织物结构。

本发明同样能够制得透气疏水，生物可降解的或不可生物降解的，着色或不着色的纸。这样的纸做有很多用途的材料，特别是用作不透水和水溶液而透空气的包装材料，用作不透水和水溶液和可生物降解的包装材料或袋等。

具体地，本发明可以用于制得印刷纸。通常在计算机印刷，照相复制，印刷中的印刷纸和书写用的印刷纸应当是部份疏水性的。这种疏水性的目的是能使水基墨水在纸组织中扩散，但是可控制地扩散，使得墨水不洇得如同例如在吸墨纸上所见到的。在现有的技术中，加入如烷基二聚物（Ketene），琥珀酸酐长链衍生物或松脂类化合物之类的疏水添加剂，可得到这种部分疏水性。考虑到这些添加剂特别疏水和在水中不溶的特性，所有这些化合物均以含水悬浮液加入纤维素中，这就提出一些值得注意的技术问题。因此，希望能采用一种不需要含水悬浮液的方法就能建立可得到这种部分疏水性的方法。采用本发明的方法，使用接枝试剂的量少于在现有技术中为达到屏障效果所需要的量时，就可以达到这种部分疏水性。所达到的水和墨水吸收性能与印刷质量至少与市售的传统印刷纸同样好。

还有，由于本发明的固体材料是疏水的，所以这种材料一般也是亲脂的。因此，本发明的固体材料可以用于研究吸收脂肪性质的所有情况。

特别是，本发明可以制得吸收烃的细粒状的固体组合物。更特别地，本发明用于制得吸收烃的细粒状的和密度小于水的这样一种固体组合物。例如，本发明可以制得一种吸收烃和油并能飘浮在水面的疏水木屑或刨花组合物。这样一种组合物具体地可以用于处理由烃造成的水污染。本发明人确定这样的组合物可以吸收很大量的脂肪，其量为自身重量的10-20倍。

本发明还涉及一种处理方法和一种固体材料，其特征在于将上述或下述的所有或部分特征组合起来。

作为非限定性的实例，附图1-4分别说明本发明方法的四种不同的实施方式。

在图1上，如玻璃板、纸等之类的固体材料样品1放在送气流3的旋转通风机2下，气流例如由环境温度的大气组成，在样品1的自由外表面4上，例如借助浸有液体组合物的吸收缓冲液，使用压力将其涂在面4上，可预先制成至少一种接枝试剂液体组合物的微分散体5。如果样品是多孔的，来自样品1的气流6由反射流6a和通过样品1的流6b组成。这些流6a、6b或者排入如图所示的开放的自由大气中，或者如果整体安装在排气罩下边，则排入吸气罩中。如果样品1

是多孔的，整个厚度都受到处理。如果样品 1 不是多孔的，只是其面 4 受到处理。

在图 2 的具体实施方案中，在与接收气流 3 的面 4 相反的面 7 上制备接枝试剂液体组合物的微分散体 8，样品 1 是多孔的，气流 3 通过其厚度。当在样品 1 内部某个厚度上制备微分散体时，微分散体 8 扩散。然后，微分散体随着用气流 3 处理而陆续蒸发。这样只有面 7 成为疏水的。

图 3 说明一种固体材料带 9（如印刷纸）连续处理方法，其中用雾化管 10，在带 9 自由外表面 12 的部分 11 上喷洒一种或多种接枝试剂液体组合物，该组合物通入由通风机 2 形成的气流 3 中。优选地，雾化管 10 在通风机 2 下边与带 9 连续前进方向逆流方向倾斜。

在未表示出的具体实施方案中，也可以将喷嘴 10 置于相对于带 9 前进方向气流 3 的上游。这种处理方法因而包括两个连续的点，气流 3 雾化点之后随着使用点。

在图 4 的具体实施方案中，使用一个吹风机 13，该机可以装备气流 15 加热设备，例如电阻加热设备。样品 18 预先可将该样品只是即时浸入槽 19 浴中，浸湿在槽 19 中装的一种或多种接枝试剂液体组合物。样品 18 放在排气罩 20 下边。

其全部厚度经处理的多孔样品 18，可以采用这种具体实施方案。为了处理样品 18 各个大的表面，可以使用几个吹风机 13。

无孔样品也可采用图 4 具体实施方案，液体组合物由一种或多种接枝试剂在挥发性的中性溶剂中高度稀释的溶液组成，其溶剂被气流蒸发掉或在用气流蒸发之前蒸发掉，以便表面只留下微分散体。

下边给出非限定性的实例说明本发明：

25 实施例 1

取约 10cm × 10cm，重 1.034 g 的滤纸 Whatman No2 样品，用 1ml 0.2%（重量/体积）硬脂酰氯在无水戊烷中的溶液浸湿。在空气中蒸去戊烷之后，将纸放在烧结玻璃上，其下用真空泵保持较低的真空，并且用试验室的干发器让热气流（80-100℃）通过纸几秒钟。虽然纸的外观、手感及机械强度表现上保持象最初的样品，但证实纸已经变得疏水了，往纸上倒水时也不湿，而硬脂酰氯味儿完全消失。然后连续地将纸浸入三氯甲烷、丙酮和乙醇浴中，再进行干燥，重新测试其

疏水性。该性能在洗涤循环之后没有变化。

重新进行同样的试验，但是用硬脂酸代替硬脂酰氯。纸实际上没有任何疏水性。

5 该试验表明疏水性完全是由于在纸纤维上共价接枝硬脂基的结果。

实施例 2

10 用 0.4% (重量/体积) 硬脂酰氯在戊烷中的溶液浸一张边长 10cm 方滤纸 Whatman No2。在蒸发戊烷之后，将两片与第一片相同的未用过的方滤纸放在烧结玻璃上，其下保持较低的真空。在这两片叠放着的纸上，放一片用试剂浸过的纸，并让热气流穿过三片方纸厚度达几秒种。证明三片方纸均变为疏水的，而在下边的那片纸并没有与上面的纸有任何直接的接触。这个试验表明酰化作用就是通过与由气流带出的试剂扩散来实现的。

实施例 3

15 用三张与烧结玻璃同样直径的圆形纸连续重复实例 2 的试验达十次，称重在各次试验之间从未与试剂接触样品。得到的结果如下：

-最初纸样品的重量 (脱水之后) : 0.816g,

-每次循环使用的硬脂酰氯量: 20mg.

20

周期	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
重量	0.816	0.821	0.819	0.820	0.821	0.820	0.821	0.819	0.821	0.820

25

观察到的重量增加非常小，0.6%以下，而且其重量不随酰化作用次数提高。这个试验表明气相中脂肪酸接枝只要求少量试剂以得到全部可以使用的位点。还证实从第一个酰化作用循环起，偏差就是定量的。

对比实施例 4

在 4g DMAP 存在下，将重 6.700g 的厚滤纸样品浸入酰基氯 (4g) 在三氯甲烷 (200ml) 溶液中。

30 样品经有规律地提取、洗涤、干燥、称重再进行反应。得到的结果如下：

时间(天)	0	1	2	4	7
重量	6.700	6.715	6.732	6.740	6.747

证实重量缓慢而有规律地增加，一周后达到 7%。然而，疏水性无明显变化。

5 这个试验表明，用实例 3，由液相法得到产品的性质与用本发明方法得到的不同。

对比实施例 5

将纸样品浸入 1% (重量/体积) 硬脂酰氯在戊烷中的溶液里。半小时后提取出样品、洗涤、干燥和测其疏水性。未观察到任何明显的疏水性。

10 这个试验表明，在液体介质中和无 HCl 捕集剂的反应动力学比使用本发明蒸汽相方法缓慢得多。

实例 6

15 将一滴 0.5% (重量/体积) 硬脂酰氯在戊烷中的溶液滴在一张滤纸上。用铅笔标出在蒸发前溶剂在纸上达到的界限。然后将纸放在 150℃ 通风炉中达 15 秒，然后测其疏水性。证实疏水区直径比溶剂达到的直径大两倍。

在另一次试验中，在几秒钟内将吹发器吹出的热气流吹向液滴滴入区域，同时以用的方式保持其空气流。证实沿热气流方向有疏水痕迹。

此实施例表明，与气流带出相关的试剂扩散现象存在。

20 实例 7

用 0.5ml 0.5% (重量/体积) 硬脂酰氯在戊烷中的溶液浸 100mg Pharmacia Séphadex G10 (注册商标) 颗粒。溶剂蒸法之后，将颗粒放入 150℃ 炉中 15 秒，或放入温度为 100℃ 流化床中 30 秒。观察到 G10 颗粒是非常疏水，并在水面上保持几小时。

25 然后将颗粒放在洗涤剂 Hécarneg (注册商标) 溶液中。观察到颗粒润湿并沉到容器底部。这时用蒸馏水洗涤颗粒几次，然后，这些颗粒先用醇洗涤，再用乙醚洗涤，使其干燥。当再将干颗粒放入水中时，观察到它们与开始时和浮在水面上时具有同样的性能。

30 完全按与 G10 颗粒同样方式处理比 G10 颗粒交联差得多 Pharmacia Séphadex G100 (注册商标)。证实颗粒 G100 具有如颗粒 G10 一样的疏水

性,但是只是其疏水性暂短。在几分钟之后,颗粒 G100 沉下。在用洗涤剂处理,再洗涤和干燥之后,证实这些颗粒丧失了任何疏水性。

这些试验表明,交联对脂肪酸定向与得到疏水性的持久性的影响的至关重要性。

5 实例 8

将直径 5 mm 滤纸 Pipetman(注册商标)P5000(Gilson),装在 Pastman 滴管上。将滤纸端部浸在纯硬脂酰氯溶液中,以使滤纸吸收特别少量溶液(50mg)(前后称重)。继续吸收几分钟,以便所有试剂完全被滤纸吸收。这时,将滤纸端部贴在一块纸上,施以适当的压力达一秒钟。再将
10 纸放在 150℃通风炉中 15 秒钟,测试纸的疏水性。证实在滤纸端部贴过的地方四周有疏水斑迹存在,疏水斑迹直径为 1cm,比滤纸直径大两倍。在另一次试验中,以同样方式操作,但是将样品放在自由的空气中。2 分钟之后,测试样品的疏水性。证实疏水斑迹直径与滤纸相同。而且斑迹因滤纸贴的不全还不规则。

15 在另一次试验中,将滤纸端部几次贴在整块纸上,每次贴与下一次贴相间隔 5 mm。然后将纸放入 150℃炉中 15 秒钟,测试纸的疏水性。证实整块纸变成疏水的。

如此处理 50g 以上的纸使用 50mg(或者 1/1000 的比例)试剂就足够了。

20 这些试验表明,温度为 150℃大力加速了(与室温相比)反应动力学和试剂在材料中的扩散,由于保证试剂良好的扩散,所以能够完全处理样品。

实例 9

接触角的测定。

25 这些测定是用一个 Krüss(注册商标)水滴沉积设备进行的。根据本发明处理的材料性质和酰化度测定突出部分接触角,而且进行 10 分钟。下表给出随时间变化,还随所使用试剂百分比(以纸的重量计)变化所得到的接触角值(以度计)。

.用一块 Metsä-Seria(瑞典)试验室用纸"Soft, Katrin";

试剂百分比	0.1%	0.4%	1%
时间(分钟)		右/左	
0	145.3	145.2-145.2	146.3
2		143.9-143.9	
3		143.0-143.0	
4		141.9-141.9	
5		140.1-140.1	
6		138.9-139.9	
7		136.8-136.8	
8		134.2-134.2	
9		132.7-132.7	

用一块 Whatman №2 纸

试剂百分比	0.1%	0.4%	1%
时间(分钟)	右/左		
0	134.1-134.1	131.6	128.7
1	131-131		
2	129.3-139.3		
3	125.8-125.8		
4	123.1-123.1		
5	118.5-118.5		
6	112.7-112.7		
7	108.4-108.4		
8	97.6-97.6		
9	88.9-88.9		

- 5 用一块厚纸(Hoefer Scientific Instruments, San Francisco, 参考 98087)。

试剂百分比	0.1%	0.4%	1%
时间 (分钟)		右/左	
0	147.2	147.9-147.9	148.2
1		146.8-146.8	
2		145.4-145.4	
3		144.3-144.3	
4		142.7-142.7	
5		139.4-139.4	
6		138.3-138.3	
7		133.9-133.9	
8		128.9-128.9	
9		122.1-122.1	

得到的全部结果表明，用脂肪酸得到的纸的疏水性能非常明显。作为对比，链烷烃接触角只为 110°

5 这个角的值随着时间迁移是稳定的（考虑到水滴蒸发），这说明材料耐湿性良好。

这些结果同样表明，起始材料和纤维素纤维结构本身对最终产品疏水特性起作重要的作用。

这些结果还证实，使用非常少量的试剂完全可以得到这些材料，而超量使用试剂并不明显改善它们的疏水性质。

10 实例例 10

Whatman №2 纸的交联。

15 取一块 $10\text{cm} \times 15\text{cm}$ 纸样品用 0.5ml 环氧氯丙烷浸渍。然后用 1M 碳酸钠水合样品，并将其放在两块用镊子夹紧的玻璃板之间。在环境温度下两小时之后，拿走玻璃板，用蒸馏水洗涤样品使洗涤水的 pH 值完全呈中性。如所预料，交联作用表现在湿态纸机械强度非常明显地提高。然后，纸进行干燥，并采用上述实例所述的一种方法用硬脂酰氯酰化。

20 前边得到的交联和酰化的纸用洗涤剂溶液（hécameg-注册商标-40 mM）润湿并与此溶液接触 2 小时。而样品用蒸馏水洗涤，干燥和测其疏水性。证实疏水性与起始样品相比没有改变。

用未交联的纸进行同样的试验。干燥之后，测试产品的疏水性。证实疏水性与起始样品相比大有减少。

这些试验表明，交联纸的疏水性持久得多，甚至在用洗涤剂处理之后仍然如此。

5 相反地，未交联纸的疏水性经洗涤剂处理后大大降低。

实施例 11

用一块黄麻布进行与实例 10 同样的试验。交联作用表现在织物良好的性能和对擦伤不太敏感性。疏水性的持久性结果相似。然后用一种洗涤剂洗织物而不损失其疏水性。

10 实施例 12

测定阻水性。

根据如前所述的本发明酰化 Whatman No2 纸样品叠成锥形滤纸状，并放在一个烧杯上。在锥体中倒入 50ml 蒸馏水。一周后，证实锥体中装的水完全蒸发而没有穿过纸的厚度。

15 用 1M NaCl 溶液进行同样的试验。同样水蒸发了，其后留下一些 NaCl 结体。

用 5% 牛血清蛋白（重量/体积）进行同样的试验。水蒸发了，其后留下蛋白颗粒。此试验表明，疏水性质明显地稳定和对离子强度不敏感。

20 实施例 13

在水的存在下，本发明酰化纸样品（根据上述其中一个实施例）用家用混合器类型的设备机械粉碎。得到的均匀的含水悬浮液。让这种悬浮液升温达到沸腾，证实纤维捕获由悬浮液脱气而生成的小气泡，并升到表面形成块状物。这种现象为酰化纸纤维的特征，而没有采用本发明方法预先处理的纸纤维则未观察到这种现象。

25 实施例 14

用浓氢氧化钠处理实例 13 得到的均化酰化纸悬浮液以得到 1M NaOH 溶液。得到的悬浮液轻微搅拌 24 小时。然后沉降纤维，洗涤并再制成悬浮液。与前述实施例同样方式将这种悬浮液升温达到沸
30 腾。证实纤维素纤维没再捕获气泡，也不升至表面。这时，它们的性能与非酰化纤维相同。

此试验表明，接枝的脂肪酸在碱性介质中水解，恢复起始的纤维

素基体。

实施例 15

测定透气性。

5 切割一小块根据本发明酰化的 Whatman No2 纸，使其直径与超滤容器 Amicon (注册商标) 用的滤纸相同。用 1cm^3 蒸馏水充满容器后，将出口管与氮气瓶的减压阀相接。证实从施压一开始，甚至微压，气泡就从纸放出。相反，甚至在无反压力的情况下，水不透过滤纸。

这个实验表明，本发明的处理不改变起始材料的透气性质。

实施例 16

10 测定透有机溶剂的性能。

本发明酰化 Whatman No2 纸样品叠成锥形滤纸形状。往其滤纸相继地倒以下溶剂：三氯甲烷、石油醚、乙醇、丙酮。，滤纸没有留住这些溶剂中的任何一种溶剂。

15 制备一种水和石油醚的乳液，将这种乳液倒在酰化滤纸上。证实滤纸留住乳液中存在的水，但让石油醚通过。

实施例 17

测定对烃和脂肪体亲合性能。

20 在 250ml 烧杯中放入 100ml 水和 1ml 三油精 (橄榄油)。三油精在水面上生成一个表面薄膜。加入 100mg 切成细带形的本发明酰化 Whatman No2 纸，放在三油精薄膜上。证实纸被全部量的油精浸透。生成一种粘粘糊糊的饼状物，能用一刮刀铲出水来。

用 1ml 原油进行同样试验，并得到同样结果。

这些试验说明在水的存在下，本发明处理的材料对脂肪或疏水体的亲合力。

25 实施例 18

对未处理过的对比纸样品和本发明处理过 (如在上述实施例中的一个实施例) 相同的样纸进行生物降解性的对比试验。

30 每个样品在无机溶液中制成悬浮液，约 50mg 碳为约 120 mg 纸 (切成边长约 0.5cm 方形)。用元素分析法进行精确的测定。介质用接种体微生物接种，其介质由活性污泥的上清液组成 (预暴气 4 小时，均化 2 分钟，再倾析 1 小时)，活性污泥则来自水净化站的二次流出物。采用无 CO_2 的空气暴气在需氧下进行培育。温度 (23°C)，搅拌 (350

转/分钟), pH值(7.2)和暴气均保持恒定。

通过测定放出的CO₂跟纵生物降解性。

以纸形式加入的碳量分别为48.8mg(对照)和48mg(本发明处理的样品)。结果如下:

试验时间, 天	对照		处理的样品	
	捕获的碳, mg(累积值)	生物降解%	捕获的碳, mg(累积值)	生物降解%
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	2.04	4.18	3.60	7.50
3	16.68	34.15	21.24	44.25
5	22.08	45.21	26.98	56.21
7	31.32	64.13	35.90	74.79

5

此试验表明, 由于在试验过程中两种样品消失, 所以两种样品均可生物裂解(接枝不改变纤维素酶进入纤维素)。本发明方法改变生物降解性。

实施例 19

10 在按本发明处理之前和之后, 采用只能分析样品表面的所谓多重反射技术测定纸样品 Whatman No2 的红外光谱。证实出现 2918 和 2848 cm⁻¹ 两个强带, 它们相应于 C-H 振动。这些带与用硬脂酸光谱观察到的相同。非常惊奇地, 相反地在 1715 和 1750 cm⁻¹ 之间羰基区域内未观察到强带。这个带可能由于与未衍生的羟基官能团形成氢键而发生位移。

15

此光谱表明脂肪酸接枝非常好地定位于纤维表面。

实施例 20

用 C2、C4、C6、C8、C10、C12、C16 和 C18 酰基氯, 按照本发明进行 Whatman No2 样品纸的酰化。用 C8 酰基氯, 所有样品均为疏水的。用乙酰基氯(C2)似乎明显地不进行有意义的反应。

20

实施例 21

根据本发明, 用硬脂酰氯与由如上述实施例所述的干发器出来的热气流一起对亲水棉、木屑、一块木板、醋酸纤维滤纸、赛璐玢滤纸进行酰化。处理之后, 所有这些材料变成疏水的。

实施例 22

根据本发明，用二乙基十八烷基氯硅烷与由如上述实施例所述的干发器出来的热气流一起对玻璃棉进行甲硅烷基化，得到用水不可润湿的特别疏水的材料。

5 实施例 23

根据本发明，用山萘酰氯（山萘酸是一种 C22 饱和直链脂肪酸）对 Whatman No2 纸进行酰化。为此，在 500 mg 乙酰氯存在下，将 500 mg 山萘酸溶解在 100 ml 三氯甲烷中。15 分钟后，用三氯甲烷溶液浸纸样品，使溶剂蒸发，然后将 150℃ 气流通到样品 15 秒钟。存在的
10 过量乙酰氯因转氯化反应可以即时制得山萘酰氯。由于乙酰氯挥发性非常大，再用气流除去过量的乙酰氯化物。另外，乙酰氯停留时间太短不足以使之与载体明显地进行反应。证实山萘酸有效地接枝在纸样品上，因此获得的疏水性明显地高于硬脂酸的。

这个试验表明，通过有可能简单地经转氯化作用制备非商品化的或不稳定的酰基氯，然后使其在良好的条件下进行反应。这个试验还
15 表明疏水性质特别取决于脂肪酸链的长度。这个试验还表明沸腾温度低于 200℃ 的乙酰氯与山萘酰氯相反地不能处理。

实施例 24

用蜂花酸（含 C30 饱和直链）进行与实例 23 相同的试验，得到
20 的疏水性明显地高于山萘酸。

这个试验证实疏水性与脂肪链长度有关，并且甚至通常地用高分子量脂肪酸进行这个反应。

实例例 25

将 1g 七氟丁酰氯与 0.4g 6-氨基己酸和 0.3g DMAP 在 10 ml 三
25 氯甲烷中的溶液混合。在环境温度下 1 小时之后，加 10 ml 水，倾析三氯甲烷相，再每次用 10 ml 水洗涤两次。然后，干燥三氯甲烷相。再加 100 ml 无水三氯甲烷和 1g 乙酰氯。继续反应 15 分钟，用得到的三氯甲烷溶液浸一块纸。蒸发溶剂和往纸上吹 50℃ 气流 30 秒钟。证实样品获得疏水性质，也获得疏油性。事实上，不再能吸收疏水化
30 合物。

实施例 26

用 2-磺酰基萘氯化物和 2-萘酰氯化物（10mg/ml）在三氯甲烷中

的溶液浸一块纸进行反应，用干发器吹热气流。在这两种情况下都达到这些化合物在纸表面上接枝。

这个实施例表明可以用多种化合物进行反应。

实施例 27

- 5 取一块厚滤纸 (Hoefer Scientific instruments, San Francisco, 参看 98097)，并用缓冲剂将纯硬脂酰氯涂在其中一个面上。然后用干发器在用缓冲剂涂过的地方的反面通热气流。增强气流，同时将涂有试剂微分散体的纸面放在保持较低真空的烧结玻璃上。然后测试纸的两面疏水性质。证实涂酰基氯的面变为疏水的，而
- 10 反面仍是亲水的。

实施例 28

将 1g 硬脂酸加入到 1g 乙酸酐在 50ml 三氯甲烷中的溶液里，制备混合酸酐。将混合物平衡 12 小时，然后用这种溶液浸一块 Whatman No2 纸并吹气流。证实纸变成疏水的，但没有硬脂酰氯那么明显。

- 15 实施例 29

将一片按照本发明用硬脂酰氯酰化的高度 10cm 的 Whatman No2 纸放到装 1cm 水的容器中。还放入一片同样大小但未经处理的纸。2 小时之后，观察到由于毛细作用，水升到未处理样品的顶部，而处理过的样品全长都无水。

- 20 这个试验表明，按照本发明方法处理可以防止纸或纸板由于毛细作用而被润湿。

实施例 30

- 根据本发明使用硬脂酰氯酰化的 Whatman No2 纸板，部分地覆盖致冷器的热交换板，在打开门的同时开动设备。1 小时后，观察到在
- 25 纸板下的热交换器部份与未覆盖纸板的热交换器部份同样都结霜。霜的量与对照的未处理纸板相同。

这个试验表明，蒸汽形式的水能以与未处理纸板同样方式穿过根据本发明酰化的纸板。

实施例 31

- 30 用融化蜂蜡浸渍未经处理的样品纸 Whatman No2 和根据本发明用硬脂酰氯预先酰化的另一个样品。然后将两个样品放入装有沸水的容器中。证实蜡仍保持完全与按照本发明酰化的纸板联成一体，而蜡与

对照纸板完全剥离。

在另一次试验中，将蜡放入沸水中，蜡在沸水中熔化了，然后加入两个样品（按照本发明处理的和未处理的）。未处理过的样品立即沉没到容器底部，而处理过的样品仍在表面，并吸收了全部的蜡。这个试验表明，甚至在沸水存在下，经本发明处理，纸对脂肪体的亲和力完全反过来了。

实施例 32

在根据本发明用硬脂酰氯酰化的 Whatman No2 纸样品上和在未酰化的对照样品上涂以硅氧烷为主要成分的市售防水处理喷雾剂（商标 DELATHLON®）。证实未酰化的样品几乎不疏水，而酰化的样品从其疏水性来看已经很强，而且还由于用防水剂喷雾剂处理而增强。

实施例 33

取一张 80g 未经疏水化剂处理过的纸。将 10 cm × cm 方纸短暂地浸入 0.05%（重量/重量）棕榈酰氯在石油醚中的溶液里。蒸发溶剂之后，将纸放在 150℃ 下的通风炉中 10 秒钟。然后，将纸放在装满水的容器中 1 分钟，并在水合前后称量纸试样测定吸水能力。得到的结果如下。

	水合%（水重量/纸重量）
未处理过的纸	>100
市售印刷纸（冲洗状态）	51
按本发明处理的纸	49

证实用本发明处理过的纸的吸水能力与传统市售的印刷纸很相近。

实施例 34

市售浮法玻璃的处理。

待处理的表面首先清理干净，并使用如櫥灶用去油渍剂之类的市售家用清洗剂活化 30 分钟。然后表面用软化水冲洗，再用 110℃ 干空气吹干。然后在待处理表面上放 0.04% 氯硅烷在无水石油醚 80/100 中的溶液。1 ml 足够用于处理 30cm × 30cm 表面，并让这种溶液在该表面上展开，直至溶剂完全蒸发。然后，通 150℃ 干空气流几秒钟以

结束反应。通过在 0.3%无水吡啶存在下浸入氯硅烷溶液中处理已活化玻璃样品 1 小时，制备出对照样品。然后所有样品浸泡在三氯甲烷浴中，然后浸泡在甲醇浴中进行洗涤，最后在空气中进行干燥。通过测定突出部分接触角可评价所达到的疏水特性。得到的结果如下：

5

	对对照样（液相处理）	按本发明的方法
二甲基十八烷基氯硅烷	108°	110°
十八烷基三氯硅烷	112°	112°

证实用两种试剂得到的接触角实际上相同。这表明通过玻璃表面 SiOH 与试剂之间的分子接枝改变表面状态，和由于形成聚合物膜而没有改变表面状态。在此后一情况下，事实上，用三氯化试剂得到的结果特别优于用不能生成聚合链的一氯化试剂得到的结果。

采用同样的方法，但使用能得到更低表面能量的全氟辛基三氯硅烷处理车辆风挡。进行这种处理不需要拆卸，也不需要复杂的设备。证实了在车辆日常正常使用的条件下，获得的疏水性保持期至少 6 个月（从 12 月到 6 月）。

15 实施例 35

气流带走接枝试剂的证明。

用一种磨砂玻璃，滴一滴 0.1%二甲基十八烷基氯硅烷在石油醚 80/100 中的溶液。当溶剂完全蒸发时，在滴点但倾斜（相对垂直于表面）吹热气流（150℃）几秒钟。然后在润湿玻璃时，证实玻璃在滴点变成疏水性，而同样在气流起点相反一侧形成彗星尾样疏水性。使用二甲基十八烷基氯硅烷时，后一种疏水性比使用十八烷基三氯硅烷大，这表现在后者的沸点比一氯化物高。这个试验表明接枝试剂首先被气流带出，还表明该试剂再与滴了该试剂的一部分玻璃进行反应。

25 实施例 36

制疏油织物

首先以下述方式合成一种全氟接枝试剂。

将 20g 全氟辛酸溶解在 20ml 三氯甲烷中，并加入 2.5g 二环己基碳化二亚胺。搅拌一夜之后，过滤除去已生成的二环己基脲，得到全氟辛酸酐。然后让后者与 5g 十一碳-11-胺基酸反应一夜，再加 3.5g

草酰氯。这时生成如下化合物：



5 制备 1%接枝试剂在三氯甲烷中的溶液，用得到的溶液浸渍一块棉织物，蒸去溶剂，将织物块置于 140℃热气流下达 10 秒钟。再将处理过的织物用丙酮和三氯甲烷洗涤，除去所有未反应的微量试剂。然后干燥，在其表面滴一滴花生（植物）油测其疏油性。证实油仍留在织物表面而未使其湿润。

实施例 37

10 将 1-氨基十二烷与琥珀酸酐按一摩尔对一摩尔地在三氯甲烷中反应一夜，再加入一当量草酰氯反应 4 小时，制得有 C16 链的下述接枝试剂：



15 用 1ml 1%酰基氯（重量/体积）在戊烷中的溶液浸渍五块边长为 10cm 的方滤纸 Whatman No2，同时改变脂肪酸的性质：肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、山萘酸和上述制得的 C16 接枝试剂。蒸去戊烷之后，将五个样品放在通风箱中达 15 秒钟。在丙酮中洗涤样品，除去未反应的试剂。干燥，再让样品与大气湿度平衡 4 小时，并且称量在五个样品上接枝的脂肪酸重量（与起始重量相比）。得到的结果如下：

脂肪酸	肉豆蔻酸	棕榈酸	硬脂酸	山萘酸	C16 接枝试剂
接枝数量 (mg)	0.5	1	3	5	5

20

证实接枝脂肪酸的量随脂肪链的长度和它的极性而呈指数增加，因此实际上随接枝试剂的沸腾温度呈指数增加。

实施例 38

25 用 1ml 1%（重量/体积）硬脂酰氯在戊烷中的溶液浸渍两块方纸 Whatman No2。蒸去溶剂之后，将其中一个样品放入 150℃通风箱中达 15 秒，而将另外一个放在处于环境温度（约 20℃）的通风橱中一夜。然后用几种有机溶剂洗涤样品除去所有微量试剂残余物，进行干燥，并放在空气中达 4 小时。然后经称重测定纸上接枝试剂的量。得到的结果表明两块纸上接枝同样 3mg 量。这个试验可以证实反应收率

不太取决于温度。相反地，反应动力学呈指数地取决于温度。

实施例 39

使用以液体流量为 0.6ml/分钟供给纯硬脂酰氯的双流雾化喷嘴。设备放在强通风橱下，以避免酰基氯气溶胶的任何污染。将一片边长 10cm 的 Whatman No2 滤纸放在喷嘴下边，距离 10cm，时间 1 秒种，以使得喷在纸上 10mg 量。然后将纸放在通风橱中达 15 秒钟。再测定纸的疏水性，与在实例 38 中采用溶于溶剂中的试剂浸渍得到的疏水性进行比较。证实得到的疏水性相同。

该试验表明，有可能采用气溶胶涂接枝试剂的微分散体。

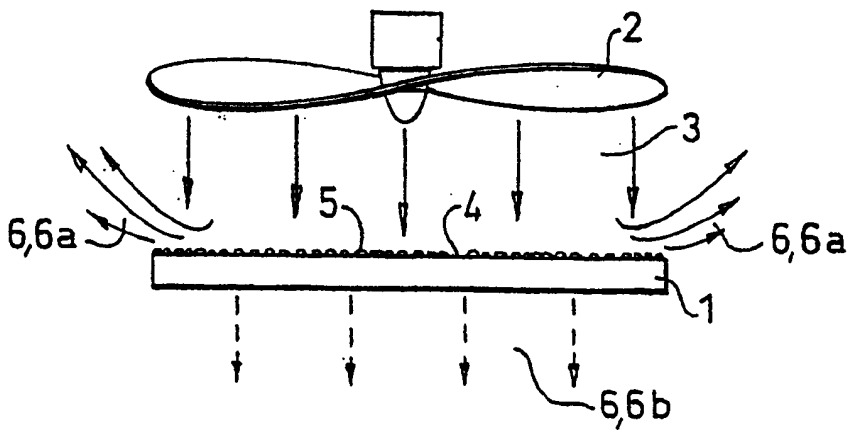


图 1

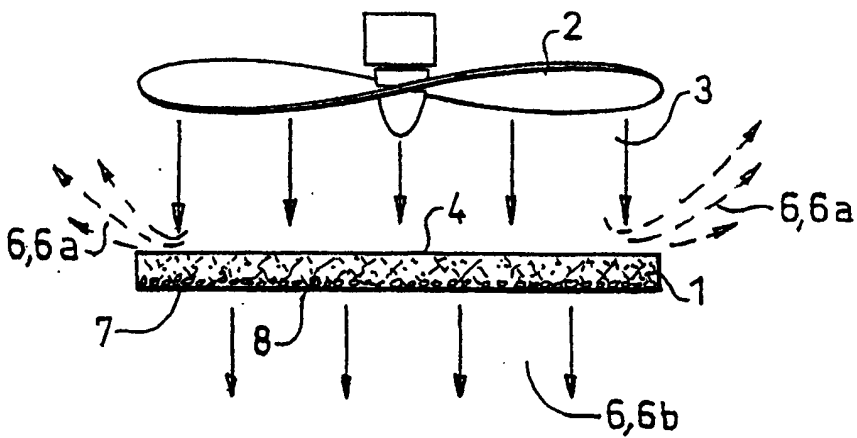


图 2

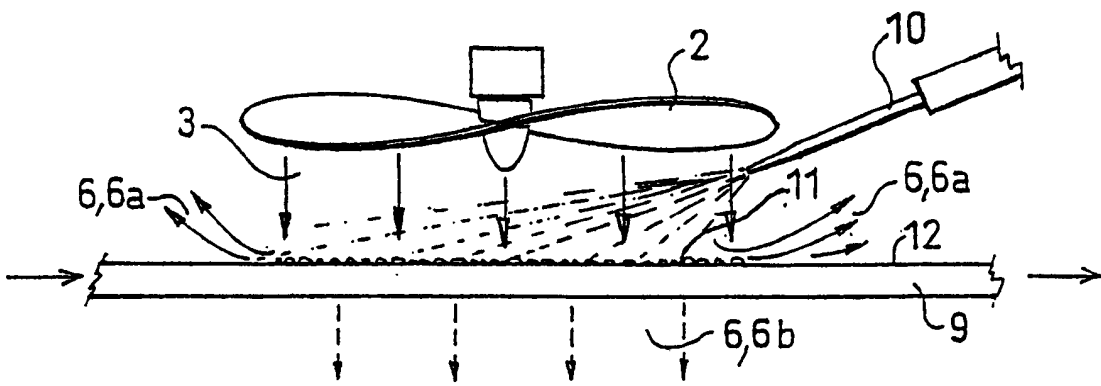


图 3

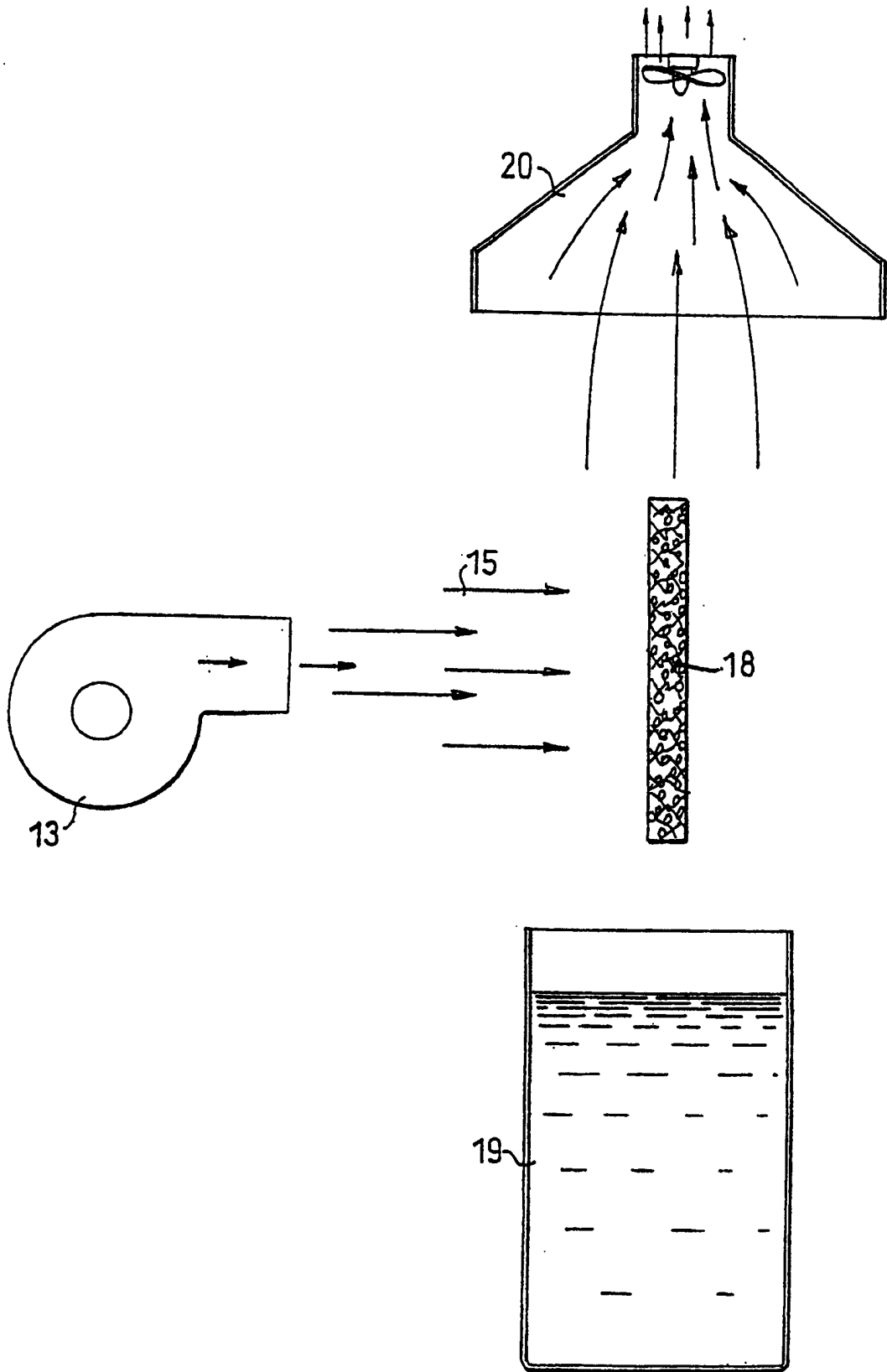


图 4