



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103370143 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201180060343. 1  
 (22) 申请日 2011. 12. 16  
 (30) 优先权数据  
 1051341-4 2010. 12. 17 SE  
 61/424, 183 2010. 12. 17 US  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2013. 06. 14  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/SE2011/051532 2011. 12. 16  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02012/082068 EN 2012. 06. 21  
 (73) 专利权人 纤维素技术公司  
 地址 瑞典斯德哥尔摩  
 (72) 发明人 M·鲁达  
 (74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283  
 代理人 王崇 刘国平  
 (51) Int. Cl.  
 B05D 5/08(2006. 01)  
 B05D 1/02(2006. 01)  
 C09K 3/18(2006. 01)

(56) 对比文件  
 WO 9011141 A1, 1990. 10. 04, 全文.  
 WO 02090653 A2, 2002. 11. 14, 全文.  
 CN 1507405 A, 2004. 06. 23, 全文.  
 EP 1783201 A1, 2007. 05. 09, 全文.  
 CN 101772381 A, 2010. 07. 07, 全文.  
 Satoshi Shibuichi et al.. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. 《The journal of physical chemistry》. 1996, 第 100 卷 (第 50 期), 全文.  
 Torkkeli A et al.. Electrostatic transportation of water droplets on superhydrophobic surfaces. 《Micro electro mechanical systems, 2001. MEMS 2001. The 14th IEEE International Conference on》. 2001, (第 14 期), 全文.

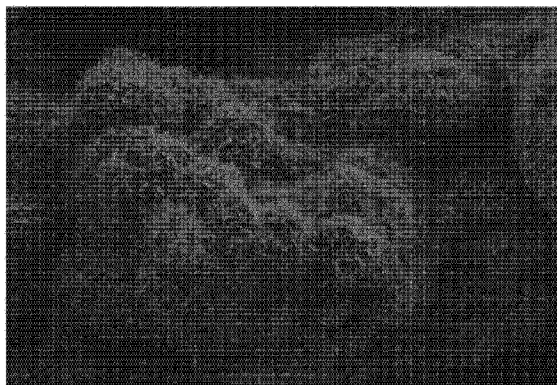
审查员 李椰

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称  
 一种生产超疏水性表面的新方法

(57) 摘要

本发明提供了一种生产超疏水性膜、表面或材料的方法, 该方法包括以下步骤:(i) 提供含有疏水性物质和亲水性溶剂的组合物, 所述亲水性溶剂在 25℃ 温度和大气压下为液体; 和(ii) 朝基材喷洒所述组合物, 用于在所述基材的表面上沉积固体残余物, 用于产生超疏水性膜、表面或材料; 其中, 当进行步骤 (ii) 时, 所述组合物的温度高于基材的温度。还提供了组合物、所述组合物和基材的应用。



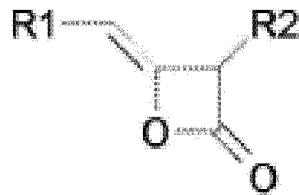
1. 一种生产超疏水性膜、表面或材料的方法,该方法包括以下步骤:

(i) 提供含有疏水性物质和亲水性溶剂的组合物,所述亲水性溶剂在 25℃ 温度和大气压下为液体;和

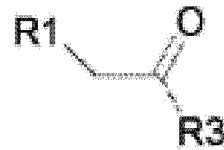
(ii) 朝基材喷洒所述组合物,用于在所述基材的表面上沉积固体残余物,以产生所述超疏水性膜、表面或材料;其中,

当进行步骤 (ii) 时,所述组合物的温度高于所述基材的温度;

所述疏水性物质为式 (I) 化合物、(II) 化合物或者式 (I) 化合物和式 (II) 化合物的混合物,



(I)



(II)

其中, R1 和 R2 为独立地选自 C<sub>12-22</sub> 烷基和 C<sub>12-22</sub> 氟烷基;以及 R3 为选自 OH、NH<sub>2</sub>、OC<sub>1-8</sub> 烷基、OC<sub>1-8</sub> 氟烷基、NHC<sub>1-8</sub> 烷基、NHC<sub>1-8</sub> 氟烷基和 OCH<sub>2</sub>CHR<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>R<sub>5</sub>, 所述 R4 和 R5 为独立地选自 O(CO)C<sub>13-23</sub> 烷基、O(CO)C<sub>13-23</sub> 氟烷基和 O(CO)C<sub>13-23</sub> 烯基;以及

所述亲水性溶剂为 HOC<sub>1-8</sub> 烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述疏水性物质为衍生自硬脂酸、棕榈酸或者硬脂酸和棕榈酸的混合物的烷基乙烯酮二聚物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述亲水性溶剂的沸点在 50-150℃ 的范围内。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述亲水性溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇,或它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,

- 当所述组合物保持在 25℃ 以下的温度至少 1 小时,至少 10% 的所述疏水性物质以固态存在;和

- 当所述组合物保持在 55℃ 以上的温度至少 1 小时,至少 90% 的所述疏水性物质溶解于所述亲水性溶剂中。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述疏水性物质在所述亲水性溶剂中的溶解度在 25℃ 以下的温度时小于 30mg/ml,且在 55℃ 以上的温度时大于 200mg/ml。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述基材为选自由以下组成的组:纸、木材、纤维素、纺织品、金属、陶瓷、玻璃、橡胶、石头、塑料、二氧化硅、碳带和油漆。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中,所述基材为选自由以下组成的组:纸、木材、纤维素、纺织品、金属、陶瓷、玻璃、橡胶、大理石、塑料、二氧化硅、碳带和油漆。

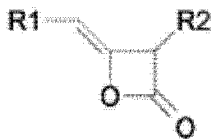
9. 根据权利要求 1-8 中任意一项所述的方法可得到的超疏水性膜、表面或材料。

10. 根据权利要求 9 所述的超疏水性膜、表面或材料,其中,在含有所述疏水性物质的沉积残余物的每 cm<sup>2</sup> 表面区域中,所述疏水性物质具有小于 2g 的重量。

11. 一种含有根据权利要求 9 或 10 的超疏水性膜、表面或材料的基材。

12. 一种用于生产超疏水性膜、表面或材料的组合物,所述组合物由烷基乙烯酮二聚物和  $\text{HOC}_{1-8}$  烷基组成,或者由烷基乙烯酮二聚物和不同的  $\text{HOC}_{1-8}$  烷基的混合物组成,其中,  
- 所述烷基乙烯酮二聚物在所述组合物中的浓度为至少  $1\text{mg/ml}$ 。

13. 根据权利要求 12 所述的组合物,其中,所述烷基乙烯酮二聚物为式 (I) 化合物,



(I)

其中, R1 和 R2 为独立地选自  $\text{C}_{12-22}$  烷基。

14. 根据权利要求 12 或 13 的组合物在生产超疏水性膜、表面或材料中的用途。

## 一种生产超疏水性表面的新方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过在表面上喷洒含有疏水性材料的组合物来生产超疏水性表面的方法。

### 背景技术

[0002] 在某些工艺过程和制造步骤以及在每日许多的情况中,使用具有强防水和 / 或自清洁表面的物体是极其重要的,物体足够稳定能够在暴露于水之后保持防水和 / 或自清洁性能。

[0003] 表面的防水能力与表面在胶体的长度尺度(length scale)(即,约 $10^{-8}$ - $10^{-5}$ m)上的疏水性和不均匀程度成正比。当与水的实际接触表面在微观尺度上远大于投射的宏观表面时,得到高度防水的表面。具有合适的微观几何形状的疏水表面可以是高度防水的,以朝向纯水的接触角在约 $150^{\circ}$ - $180^{\circ}$ 范围来表明。这样的表面通常表示为超疏水性表面。来自自然界的众所周知的例子为荷花植物(莲(Nelumbo nucifera))的叶子。通常,超疏水性表面为“自清洁”的,是指将开始时粘附于表面的灰尘和泥土的颗粒转移至撒落在表面上的水滴,随后当液滴滚落表面时被除去。

[0004] 为了表现这些防水性和偶尔的甚至超疏水性,已经付出许多努力用于石蜡和类似的疏水性材料(例如,烷基乙烯酮二聚物(AKD))在各种表面上的施用。

[0005] Torkkeli 等人在“微机电系统”,2001,第 475-478 页(Micro Electro Mechanical Systems,2001, pp475-478)中描述了通过在表面上喷洒 AKD 的氯仿溶液,使电绝缘体的表面表现超疏水性的方法。该方法的缺点包括低再现性和采用的氯仿的高毒性。通常例如认为氯仿是致癌的并且与不利的环境影响关联。此外,使用氯仿作为溶剂,限制了采用的喷洒装置仅为其中接触部件(例如,衬垫和其它聚合材料)不受氯仿不可接受的影响的喷洒装置,氯仿为对于许多聚合材料具有高溶解能力和 / 或可引起溶胀的溶剂。

[0006] W02009005465A1 描述了一种通过溶解有疏水性物质的加压流体的膨胀制备超疏水性表面的方法。因此在膨胀后形成和沉积物质的结晶 / 沉淀颗粒,以形成超疏水性表面。该方法的缺点包括需要能储存和处理加压溶液的设备。此外,疏水性物质在加压溶剂(通常为超临界 $CO_2$ )中的溶解度通常相对较低。因此,对于沉积相对少量的疏水性物质,需要相对较大体积的加压溶剂。

[0007] 因此,高度期望生产超疏水性表面的改进的方法。

### 发明内容

[0008] 本发明寻求减轻、缓解、规避或消除至少一个(例如一个以上)的上述指出的缺陷。

[0009] 根据本发明的一个目的,提供了一种生产超疏水性膜、表面或材料的方法,该方法包括以下步骤:(i)提供包含疏水性物质和亲水性溶剂的组合物,所述亲水性溶剂在 $25^{\circ}C$ 温度和大气压下为液体;和(ii)向基材喷洒所述组合物,用于在基材的表面上沉积固体残余物,以产生超疏水性膜、表面或材料;其中当进行步骤(ii)时,所述组合物的温度高于基

材的温度。

[0010] 根据本发明的另一个目的,提供了一种通过本发明提供的方法可得到的超疏水性膜、表面或材料。

[0011] 根据本发明的又一个目的,提供了一种包括本发明提供的超疏水性膜、表面或材料的基材。

[0012] 根据本发明的又一个目的,提供了一种用于生产超疏水性膜、表面或材料的组合物,该组合物含有烷基乙烯酮二聚物和 HOC1-8 烷基或不同的 HOC1-8 烷基的混合物,其中烷基乙烯酮二聚物在组合物中的浓度可以至少为 1mg/ml。

[0013] 根据本发明的又一个目的,提供了一种本发明提供的组合物在生产超疏水性膜、表面或材料中的用途。

[0014] 此外,将在所附的权利要求书和以下详细的说明中限定本发明的各种实施方式的可有利特征。

### 附图说明

[0015] 参考附图,本发明这些和其它方面、特征和优点将显而易见,并且由本发明的非限制性实施方式的以下描述来说明,其中:

[0016] 图 1 为根据本发明的一种实施方式,如下文的实施例 1 中描述的,通过在沃特曼(Whatman) 1 号滤纸上喷洒 AKD 的乙醇溶液,得到的超疏水性表面的 SEM- 图像(放大 2000 倍),清楚地显示出带有深谷和圆形山峰的山地景观的沉积的固体残余物;

[0017] 图 2 为根据本发明的一种实施方式,如下文的实施例 1 中描述的,通过在沃特曼 1 号滤纸上喷洒 AKD 的异丙醇溶液,得到的超疏水性表面的 SEM- 图像(放大 2000 倍),清楚地显示出带有深谷和圆形山峰的山地景观的沉积的固体残余物;

[0018] 图 3 为根据本发明的一种实施方式,如下文的实施例 1 中描述的,通过在沃特曼 1 号滤纸上喷洒 AKD 的甲醇溶液,得到的超疏水性表面的 SEM- 图像(放大 2000 倍),清楚地显示出带有深谷和圆形山峰的山地景观的沉积的固体残余物;和

[0019] 图 4 为如下文的实施例 1 中描述的,通过在沃特曼 1 号滤纸上喷洒 AKD 的氯仿溶液,得到的表面的 SEM- 图像(放大 2000 倍),与图 1-3 中的任何一个比较,外观上明显不同,更类似平地景观而不是山地景观。

### 具体实施方式

[0020] 定义

[0021] 除非另外说明,否则术语“室温”和“环境温度”是指 16-25°C 之间的温度。

[0022] 本文使用的“滚落角”是指为了使在表面上沉积的具有给定的尺寸(例如,20  $\mu$ l 水)的给定的液体的液滴开始滑动或滚动,相对于水平面,固体的平的、水平排列的表面必须倾斜的角度。

[0023] 本文单独或作为后缀或前缀使用的“烷基”旨在包括具有 1-23 个碳原子的支链和直链的饱和的脂族烃基团,或者如果提供了碳原子的指定数量,则是指该指定的数量。例如“C1-6 烷基”表示具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷基。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

[0024] 本文单独或作为后缀或前缀使用的“烯基”旨在包括具有 2-23 个碳原子和 1-4 个可独立地为 Z 或 E 的双键的支链和直链的不饱和的烯烃基团。例如“C2-6 烯基”表示具有 2、3、4、5 或 6 个碳原子的烯基。烯基的实例包括但不限于乙烯基、烯丙基和辛-4-烯-2-基。

[0025] 本文单独或作为后缀或前缀使用的“氟烷基”是指其中与对应的烷基的任何碳连接的一个、两个、三个或多个氢被氟取代的基团。

[0026] 实施方式

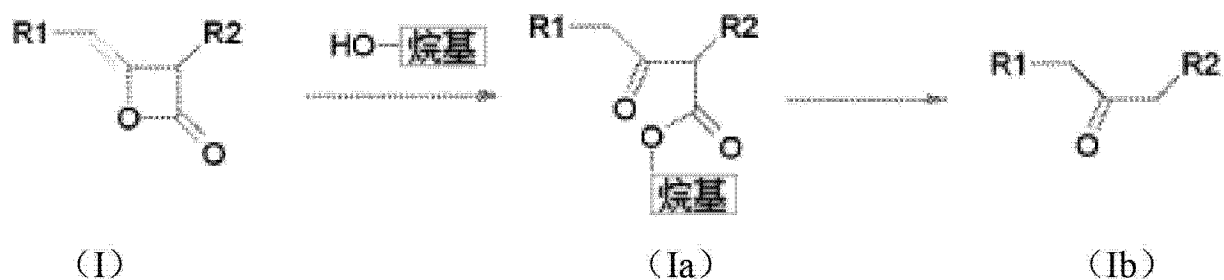
[0027] 超疏水性膜、表面或材料可通过本文提供的方法制备，该方法包括两个步骤(i 和 ii)。在第一步(i)中，提供含有疏水性物质和亲水性溶剂的组合物。亲水性溶剂在环境温度和压力(例如，在 25°C 温度和大气压)下可为液体。在第二步(ii)中，可朝基材喷洒组合物，例如，均质溶液，用于在基材的表面上沉积固体残余物，以产生超疏水性膜、表面或材料。当进行第二步时，组合物的温度可高于基材的温度。

[0028] 意外地发现，当在各种温度更低的基材上喷洒时，含有长链直链烷基链的疏水性物质(例如，烷基乙烯酮二聚物(AKD))的热溶液在亲水性溶剂(例如，醇，例如 HOC1-8 烷基)中提供超疏水性表面。在作为基材的例如沃特曼 1 号滤纸上，在微观尺度上，通过本文公开的方法生产的超疏水性膜、表面或材料具有带有深谷和圆形山峰的山地景观的外观。其外观还可描述为类似彼此贴近或在彼此之上无规放置的带有薄片表面的菜花碎块，以茎侧朝向远离观察者。根据现有技术的方法，使用疏水性溶剂(例如，氯仿)导致更为平坦的景观。此外，与现有技术的方法相比，当通过本文公开的方法生产时，超疏水性性能(例如，滚落角)的可测量的指示与真实的超疏水性表面更加一致。

[0029] 不受任何理论的束缚，本发明的发明人认为，当降低温度时，疏水性物质在亲水性溶剂中的溶解度上的显著不同引起疏水性物质以有益于形成超疏水性表面的晶体形式结晶。

[0030] 不受任何理论的束缚，本发明的发明人还认为，一部分疏水性物质可与亲水性溶剂反应，以形成可以痕量或更多在最终的超疏水性表面和 / 或热溶液中存在的反应产物。因此，该反应产物可以以疏水性物质在本发明的组合物中或在本发明的超疏水性膜、表面或材料中的总量的 0.01-50 重量 % 的含量(例如 0.1-10 重量 % 或 0.5-5 重量 %) 存在。根据本发明该反应产物可有益于超疏水性膜、表面或材料的形成，例如，结晶。该反应产物的实例包括以下描述的酯(Ia)和酮(Ib)，其可以如以下描述的，通过由式(I)的烷基乙烯酮二聚物(AKD)的脂族醇(例如甲醇、乙醇或异丙醇)的亲核开环形成，其中，R1 和 R2 可为例如直链 C16 或 C14 的烷基，接着水解和脱羧基。因此，以下描述的“烷基”可以为例如甲基、乙基或异丙基。

[0031]



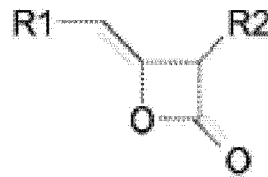
[0032] 本发明的疏水性物质在 25°C 下可以为固体，包括实际上不溶于水的化合物和化合

物的混合物。这样的化合物可以例如有小于 1mg/L 的水溶解度,例如在 25°C 下小于 0.5 或小于 0.1mg/L。这样的疏水性物质的实例包括天然和合成的石蜡、天然和合成的含有长的脂肪族或烯属碳链的化合物,例如可以商购得到的含有至少 18 个碳原子的烷基乙烯酮二聚物(AKD)或长链羧酸或酰胺、在室温下为固体的甘油三酯和长链的烃或酮。本发明的疏水性物质的另外的实例包括氟化的化合物,例如用氟取代任何前面提及的物质中的一个或多个氢原子,例如 1-10 个。

[0033] 在室温和环境压力下可以为液体的本发明的亲水性溶剂包括化合物以及或是以任何比例与水完全混溶的或是含有 1-8 个碳原子的脂肪醇的化合物的混合物。

[0034] 根据一种实施方式,疏水性物质可为式(I)的化合物

[0035]



(I)

[0036] 式(I)化合物的 R1 和 R2 可以独立地选自 C12-22 烷基(例如 C14 或 C16 烷基)和 C12-22 氟烷基。将 R1 与式(I)化合物的四元环连接的双键的立体化学可为 E 或 Z。

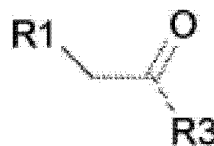
[0037] 根据一种实施方式,疏水性物质可以为式(I)化合物的混合物。在这样的混合物中,一种式(I)化合物的 R1 和 R2 可以为直链 C14 烷基,而另一种式(I)化合物的 R1 和 R2 可以为直链 C16 烷基。前者可以构成混合物的 30-40 重量%,例如 35 重量%,或小于 11 重量%,例如 1-10 重量%。后者可构成混合物的 60-70 重量%,例如 65 重量%,或大于 89 重量%,例如 90-99 重量%。

[0038] 根据一种实施方式,疏水性物质可为式(I)化合物的混合物。在这样的混合物中,R1 可以为直链 C14 烷基或直链 C16 烷基,而且 R2 可以为直链 C14 烷基或直链 C16 烷基。直链 C14 烷基与直链 C16 烷基之间的比率可以在 5:95-4:6 范围。

[0039] 根据一种实施方式,疏水性物质可以为衍生自硬脂酸或棕榈酸的 AKD,即,通过两分子的硬脂酸或棕榈酸,或一分子硬脂酸与一分子棕榈酸缩合并消除两分子的水得到的产物。这样的 AKD 衍生物容易从商业渠道得到。

[0040] 根据一种实施方式,疏水性物质可以为式(II)化合物

[0041]



(II)

[0042] R1 可以为 C12-22 烷基或 C12-22 氟烷基。R3 可以选自 OH、NH<sub>2</sub>、OC<sub>1-8</sub> 烷基、OC<sub>1-8</sub> 氟烷基、NHC<sub>1-8</sub> 烷基、NHC<sub>1-8</sub> 氟烷基和 OCH<sub>2</sub>CHR<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>R<sub>5</sub>。R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 可以独立地选自 O(CO)C<sub>13-23</sub> 烷基、O(CO)C<sub>13-23</sub> 氟烷基和 O(CO)C<sub>13-23</sub> 烯基。

[0043] 根据一种实施方式,疏水性物质可以为式(I)化合物和式(II)化合物的混合物。

[0044] 根据一种实施方式,疏水性物质可以为式(I)化合物和式(II)化合物的混合物。

[0045] 根据一种实施方式,亲水性溶剂的沸点可在 50-150℃ 的范围内,例如 65-100℃。具有相对高的沸点的亲水性溶剂的优点包括通过将组合物加热至稍低于沸点的温度,在相对小体积的亲水性溶剂中溶解相对大量的疏水性化合物,而无需加压容器。因此,所需的溶剂的量是最小化的,这导致成本和环境影响最小化。具有相对低的沸点的亲水性溶剂的优点包括当朝向基材喷洒本发明的组合物时,溶剂的有效蒸发。因此,与在相同的温度下使用具有更高沸点的另一种溶剂的情况相比,构成本发明的超疏水性膜、表面或材料的固体残余物可更快速地形成。具有特定沸点的溶剂的选择取决于例如施用的类型和基材的温度,这是本领域技术人员充分理解的。选择溶剂的其它重要因素包括可接受的毒性水平和在特定应用中根据本发明生产超疏水性膜、表面或材料可用的时间。本领域技术人员能充分考虑这些和其它因素来选择用于特定应用的合适的溶剂。在本文公开的方法中,即使将组合物加热至稍高于沸点的温度,因此可能需要承受稍微正压的容器,与容纳超临界流体的现有技术容器相比,这种类型的容器更简单并且不太昂贵。

[0046] 根据一种实施方式,亲水性溶剂可以为具有通式  $\text{HOC}_{1-8}$  烷基的醇,即,具有 1-8 个碳原子的脂肪族醇。

[0047] 根据一种实施方式,亲水性溶剂可以为与水完全混溶的醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇和正丙醇。使用与水完全混溶的亲水性溶剂的优点包括通过用水简单清洁,易做到除去在处理后的基材附近的冷凝的溶剂残余物。另一个优点包括通过加入水易做到在未使用的本发明的组合物中疏水性物质的循环,直至疏水性物质沉淀,。

[0048] 根据一种实施方式,亲水性溶剂可以为具有在水中的溶解度大于约 5g/ml 水的醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、1-丁醇和 2-丁醇。

[0049] 根据一种实施方式,在接近溶剂沸点(在大气压下)的温度(例如在低于沸点约 10℃ 至超过沸点约 10℃ 的范围)下,亲水性溶剂可以具有溶解大于 100mg/ml(例如大于 150、200、250 或 300mg/ml)的疏水性物质的能力。在后一种情况下,当进行本文公开的方法防止溶剂沸腾时,可以使用承受稍微正压的容器来容纳组合物。

[0050] 根据一种实施方式,在通过本文公开的方法处理的基材的温度下,例如, -30 至 30℃,例如 25℃,疏水性物质在亲水性溶剂中的溶解度可小于 30mg/ml,例如小于 20、10、5、1、0.5、0.1 或 0.05mg/ml。在亲水性溶剂在大气压下的沸点的 10℃ 以内的温度下,例如, 50-150℃,例如 50-100℃ 或 50-60℃,例如, 55℃,疏水性物质在亲水性溶剂中的溶解度可以大于 200mg/ml,例如大于 250、300 或 400mg/ml。根据本文公开的方法,使用亲水性溶剂溶解疏水性物质,使得依赖于温度,后者在前者中的溶解度的差别最大化。例如,疏水性物质在亲水性溶剂中的溶解度可以在 25℃ 以下的温度时小于 30mg/ml,且在 55℃ 以上的温度时,大于 200mg/ml。有利地,根据本发明的方法,溶剂体积可因此最小化。例如,根据现有技术的方法,使用超临界  $\text{CO}_2$  来溶解 AKD 通常需要大于 300L 加压的  $\text{CO}_2$  来生产含有 1kg AKD 的超疏水性表面。与之相比,当使用根据本发明的方法时,生产可比的超疏水性膜需要的亲水性溶剂(例如,乙醇)的体积小于 5L。

[0051] 根据一种实施方式,在组合物的温度小于 -30 至 40℃,例如 15 至 30 或约 25℃ 时, 30 重量% 以下(例如小于 25、20、15、10、5 或 3 重量%) 的本发明的组合物的疏水性物质可



以以溶解状态存在。疏水性物质的其它部分可以以固态存在,而不必溶解于亲水性溶剂中。例如,在组合物的温度在例如 70-80°C 范围时,疏水性物质可完全溶解于亲水性溶剂中。同时,在组合物的温度为约 25°C 时,可以溶解小于 30 重量 % 的疏水性物质。该实施例的组合物可以用于根据本发明的方法。因此,根据本发明的方法,可朝温度为约 25°C 的基材喷洒其中疏水性物质完全溶解的热(70-80°C)组合物。

[0052] 根据一种实施方式,当进行本发明的方法时,疏水性物质的熔点比基材的温度至少高 10°C,例如至少 15、20、25、30、40 或 50°C。

[0053] 根据一种实施方式,在接近亲水性溶剂在环境压力下的沸点的温度下,例如在低于沸点约 10°C 至超过沸点约 10°C 的范围内,例如 40-100°C 的温度,90 重量 % 以上(例如大于 95 或优选 100 重量 %) 的本发明的组合物的疏水性物质以溶解状态存在。

[0054] 根据一种实施方式,亲水性溶剂可由两种以上在本文实施方式中提及的疏水性溶剂的混合物组成。因此,可以通过例如如本领域众所周知的各种共沸混合物的形成调节溶剂的沸点对特别的应用为最佳。与亲水性溶剂在不同温度下溶解疏水性物质的能力有关的性能,也可以通过使用对特别的应用和疏水性物质为最佳的该混合物来调节,如本领域众所周知的。

[0055] 根据一种实施方式,可以在超过亲水性溶剂在大气压下的沸点的温度(例如超过沸点 5-20°C)下,在本文公开的方法中使用所述组合物。然后组合物可以保持在能承受稍微至中等正压的容器中,如本领域众所周知的。有利地,当朝基材喷洒组合物时,可以使用这样的正压压迫组合物经由例如喷嘴完成组合物的喷洒流,而无需其它另外的装置(例如泵)。

[0056] 根据一种实施方式,当进行根据本发明的方法时,基材及其紧靠的周围环境可以是比组合物的温度低至少 5°C。因此,在本发明的液体组合物的温度与基材的温度之间的差异可以为至少 5°C。典型的温差可以在 30-100°C 范围,例如 35-45°C。比组合物冷的基材促进了疏水性物质的沉积和超疏水性膜、表面或材料的形成。

[0057] 根据一种实施方式,在处理过的基材的区域,即,在含有疏水性物质的沉积残余物的区域,通过所公开的方法生产的超疏水性膜、表面或材料可以有小于 2g/cm<sup>2</sup>密度的疏水性物质,例如小于 1、0.5、0.1、0.05 或 0.01g/cm<sup>2</sup>。

[0058] 根据一种实施方式,通过本发明的方法生产的超疏水性膜、表面或材料可以显示出在 140-180° 范围(例如 150-180° 或 155-180°) 的接触角和在 0.01-48° 范围(例如 1-10° 或 1-5°) 的滚落角。

[0059] 根据一种实施方式,通过本发明的方法生产的超疏水性膜、表面或材料可显示出在 100-180°、110-180°、120-180°、130-180°、140-180°、150-180°、160-180° 或 170-180° 范围的接触角。

[0060] 根据一种实施方式,通过本发明的方法处理的基材可以为选自由以下组成的组:纸、木材、纤维素、纺织品、金属、陶瓷、玻璃、橡胶、石头、大理石、塑料、二氧化硅、碳带和油漆。

[0061] 根据一种实施方式,本文公开的方法可以用于使纸或木材表面防水。

[0062] 根据一种实施方式,本发明的组合物可以含有作为亲水性溶剂的具有通式 HOC<sub>1-8</sub> 的烷基的醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇或它们的混合物,和式(I)的 AKD,其中, R<sub>1</sub> 和

R2 可以独立地为 C14 或 C16 直链烷基, 浓度至少 1mg/ml, 至少 10mg/ml, 至少 50mg/ml, 至少 100mg/ml 或至少 200mg/ml, 例如至少 250mg/ml。通过本发明的方法这样的组合物可以对超疏水性膜、表面或材料的生产有用。可以加热组合物至合适的温度, 例如恰好低于溶剂的沸点, 以溶解所有的 AKD。然后通过本领域已知的合适的装置朝基材喷洒组合物。这样的装置包括, 例如, 本领域众所周知的通常用于喷涂油漆的商购可得的喷洒装置和具有集成喷嘴的容器。为了得到可比的超疏水性膜、表面或材料, 与相对高浓度的 AKD (例如 250mg/ml) 相比, 当组合物中 AKD 的浓度相对低 (例如 10mg/ml) 时, 可需要较长的喷洒时间,。

[0063] 根据一种实施方式, 通过本发明的方法可以处理的基材包括, 例如, 电路板、电子装置、屋面瓦、户外墙板 (例如, 砖、木材、油漆的木材)、船身、飞机的各种零件 (例如, 机翼)、衣服、鞋、靴子和帐篷。基材可以由例如纸、塑料、玻璃、金属、木材、纤维素、二氧化硅、碳带、纺织品或油漆制成。

[0064] 虽然以上参考具体说明性实施方式描述了本发明, 但是这不旨在限定在本文描述的特定形式。上述实施方式的任何组合应理解为在本发明的范围内。而是, 本发明仅局限于附带得到权利要求书, 并且在以上特定以外的其它实施方式同样可能在这些所附的权利要求书的范围内。

[0065] 实施例

[0066] 通用方法

[0067] 所有材料由商业来源得到并且除非另外说明使用所有材料无需进一步纯化。含有熔点为约 62°C 的 >90% 的 C18-AKD 和 <10% 的 C16-AKD 的混合物的 AKD 粒料 (DR SF300) 得自 EKA Chemicals (布胡斯, 瑞典 (Bohus, Sweden))。

[0068] 借助半自动化 CAM200 接触角系统 (KSV Instruments Ltd., 赫尔辛基, 芬兰 (Helsinki, Finland)), 测量接触角, 以研究通过根据本发明的方法或用于比较的其它方法得到的疏水性膜、表面或材料的性能。该系统包括摄像机, 其快速记录水滴随着时间的实况照片。对于每次测量, 水滴的体积保持在 5  $\mu$ L。对于每次测量, 测量三个独立的液滴点 3 分钟。使用采用杨氏-拉普拉斯 (Young-Laplace) 方法的集成软件 (CAM 软件), 由产生的图像计算接触角。

[0069] 以来自于从 **MARKTOP**<sup>®</sup> 工具的用于家庭施工工程的数字角度仪测量滚落角。用带、粘合剂将通过根据本发明的方法或用于比较的其它方法处理过的平坦的平面基材在两侧附着到数字角度仪。将 20  $\mu$ l 液滴施用于表面。随后缓慢提高数字角度仪的高度, 直至液滴移动, 从而测定滚落角。

[0070] 使用油漆例如按比例缩小的模型飞机的业余喷枪装置用于喷洒。

[0071] 通过室温下在溶剂中混合疏水性物质, 接着加热至约 74°C 约 30 分钟制备在各种溶剂中的疏水性物质的溶液, 例如, AKD 粒料 (DR SF300)。

[0072] 以下为根据本发明, 生产超疏水性膜、表面或材料的非限制性实例。

[0073] 实施例 1

[0074] 使用亲水性溶剂和氯仿作为疏水性溶剂的实例间的比较

[0075] 朝表面积为 104cm<sup>2</sup> 的沃特曼 1 号纸的基材喷洒如上所述制备的在亲水性或疏水性溶剂中的 AKD 粒料 (DR SF300) 的热 (约 74°C) 溶液 (250mgAKD/ml 溶剂)。在距离纸表面约 30cm 的距离进行喷洒约 17 秒。以通常用于喷涂表面的方式在纸上移动喷洒流, 即首先

从顶部到底部连续地 S- 形移动,接着以相同的移动类型从一侧到一侧。基材及其周围环境的温度为约 25°C。对于使用的各种溶剂,测量接触角、滚落角和在基材上沉积的 AKD 的量,如下表所述:

[0076]

溶剂	接触角(°)	滚落角(°)	沉积的 AKD 的量(mg)
氯仿	151, 7	48, 075	572, 3
甲醇(保持在密封的容器中)	159, 8	3, 95	537, 3
乙醇	162, 4	4, 575	538, 5
异丙醇	164, 9	2, 375	545, 6

[0077] 实施例 2

[0078] 通过根据本发明的方法处理各种基材

[0079] 朝各种基材喷洒如上所述制备的在乙醇中的 AKD 粒料(DR SF300)的热(约 74°C)溶液(250mg AKD/ml 乙醇),直至表面视觉上测定被 AKD 的沉积物覆盖。所用的另外的实验条件与在实施例 1 中使用的那些相同。对各种经处理的基材,测量接触角和滚落角,如下表所述:

[0080]

基材	接触角(°)	滚落角(°)
玻璃(显微镜载玻片(Microscope Slides))	165, 6	4, 175
铝片材	157	6, 4
粗糙的铝片材表面(以 P120 砂纸打糙)	168	5, 05
聚丙烯表面	152, 1	2, 725

[0081]

粗糙的聚丙烯表面聚乙烯表面(硬塑料表面)	162, 9	2, 725
聚乙烯表面(硬塑料表面)	155, 3	2
粗糙的聚乙烯表面(硬塑料表面)(以 P120 砂纸打糙)	158, 2	3, 5
锯齿状木材(松树;粗糙的表面)	145, 4	4, 45
木材薄片(桦树;光滑的表面)	164	4, 725
天然橡胶(光滑的表面;IKEA Patrull 的背面,淋浴垫)	156, 6	4, 1

天然橡胶(粗糙的表面;IKEA Patrull 的正面,淋浴垫)	156	7, 8
波纹纤维板(光滑的表面)	155, 2	2, 05

[0082] 在权利要求书中,术语“含有/包括”不排除存在其它物类或步骤。另外,虽然在不同的权利要求中可包括单个的特征,这些可有利地组合,并且包括在不同的权利要求中不意味着特征的组合不可行和/或有利。此外,单数参考不排除复数。术语“一个”、“一”、“第一”、“第二”等不排除复数。

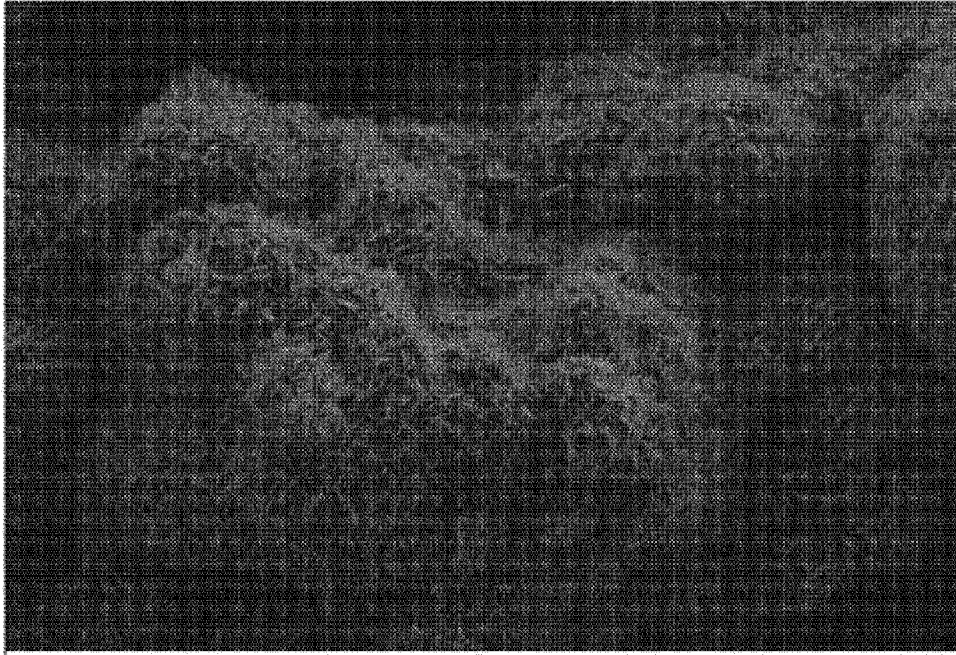


图 1

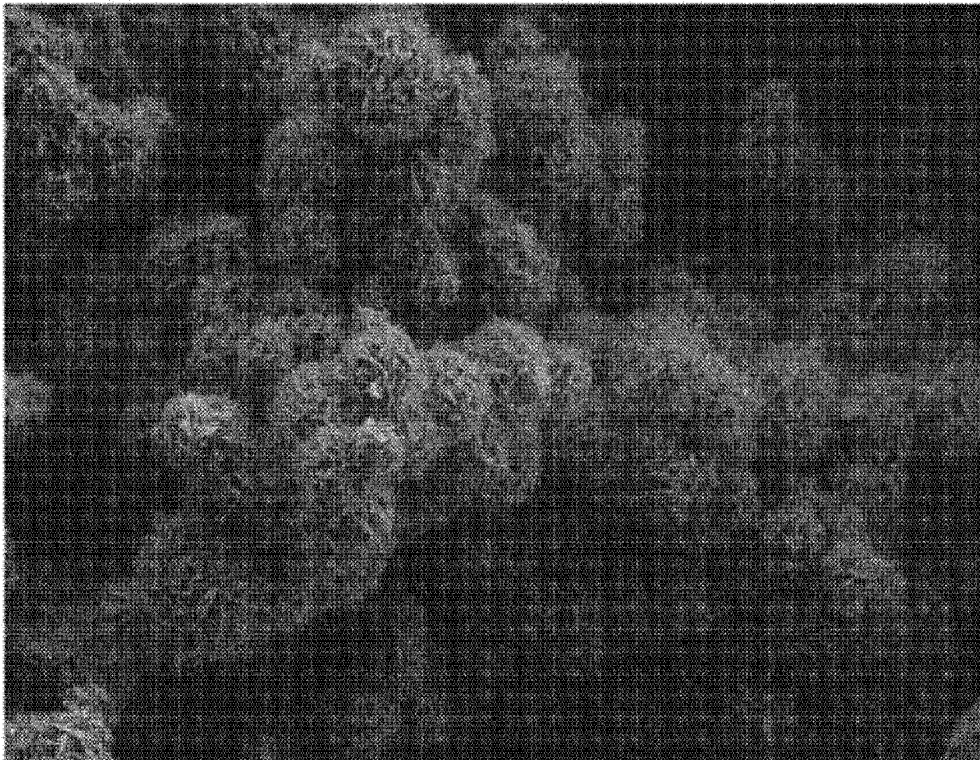


图 2

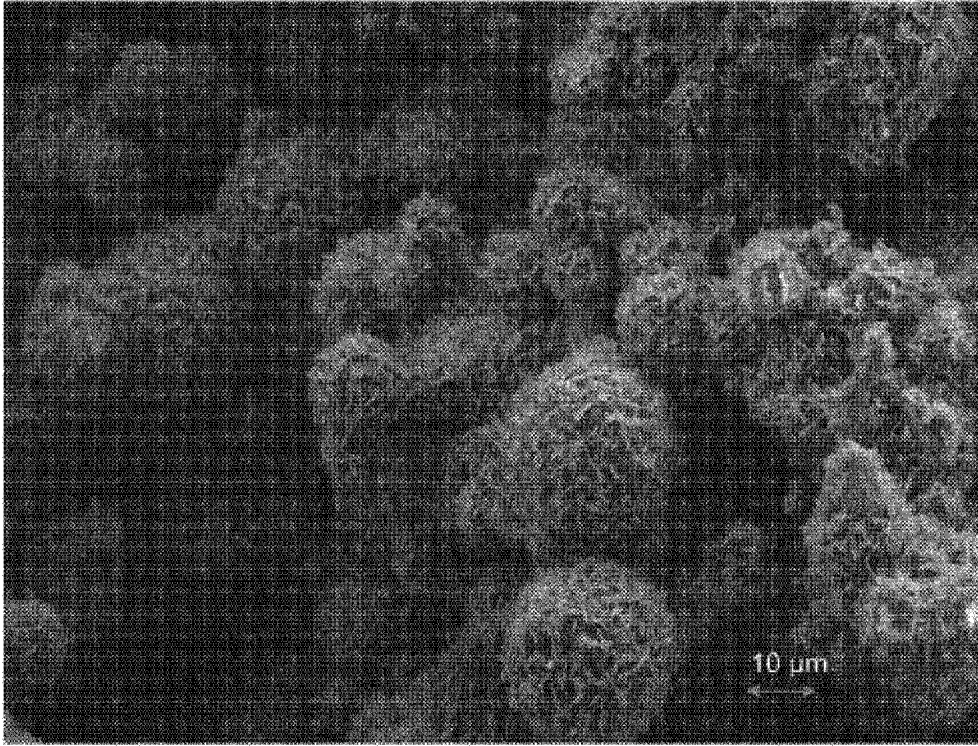


图 3

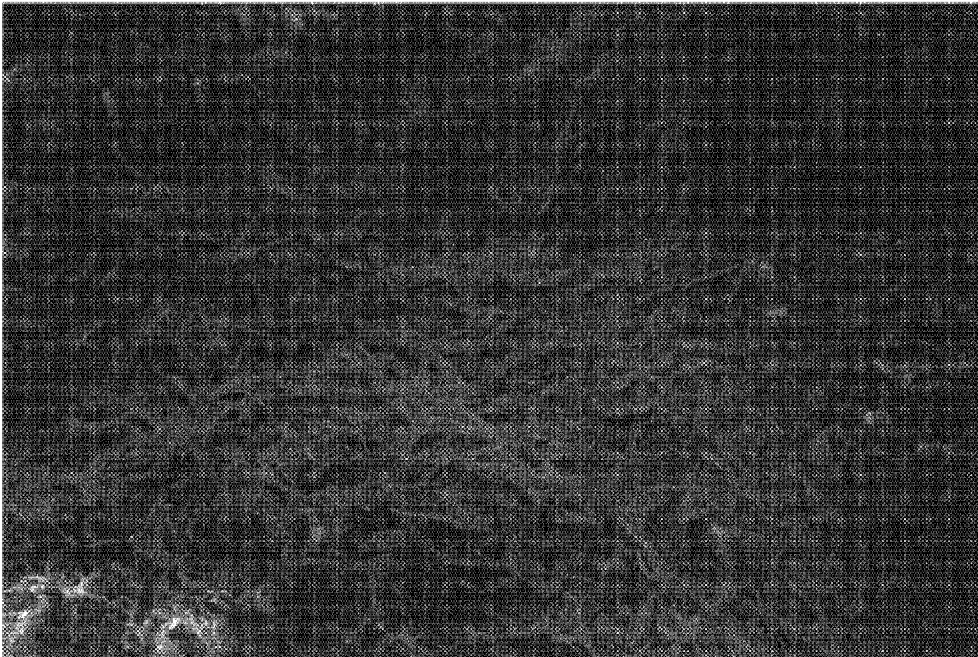


图 4