

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B27K 3/36 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03808049.4

[45] 授权公告日 2009年4月22日

[11] 授权公告号 CN 100480008C

[22] 申请日 2003.4.9 [21] 申请号 03808049.4

[30] 优先权

[32] 2002.4.10 [33] FR [31] 02/04448

[86] 国际申请 PCT/FR2003/001110 2003.4.9

[87] 国际公布 WO2003/084723 法 2003.10.16

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.10

[73] 专利权人 拉佩伊雷公司

地址 法国欧贝维利耶

[72] 发明人 M·马涅 S·埃尔卡斯米

M·迪皮尔 M·莫拉德

C·瓦卡-加西亚 S·蒂埃博-鲁

J·佩代卡斯泰恩 E·博雷顿

A·加塞特

[56] 参考文献

CN 86102280B 1987.11.18

CN 1084525A 1994.3.30

JP 10249810 1998.9.22

审查员 刘磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

[54] 发明名称

木质纤维素材料,特别是木材的处理方法以及采用这种方法得到的材料

[57] 摘要

本发明涉及木质纤维素材料,特别是至少一种木块的化学处理方法,其特征在于,用含有烃链的化学试剂浸渍所述的材料,所述化学试剂选自混合酸酐,混合的醋酸酐/苯甲酸酐除外,所述试剂能保证通过共价键在所述材料上接枝多个烃链。

1、一种木质纤维素材料，其特征在于用含有烃链的化学试剂浸渍所述的材料，该化学试剂选自混合酸酐，混合的醋酸酐/苯甲酸酐除外，所述试剂能保证通过共价键在所述材料上接枝多个烃链，其中该混合酸酐含有第一烃链 R 和第二烃链 R₁，其中 R 代表 C2-C4 羧酸，而 R₁ 是饱和或不饱和的 C6-C24 脂肪酸，或者 R₁ 代表 C2-C4 羧酸，而 R 是饱和或不饱和的 C6-C24 脂肪酸。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述木质纤维素材料是至少一种木块。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于使用选自有机酸酐的化学试剂，通过所述木质纤维素材料的酯化过程进行接枝，

4、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于在室温至 150°C 的温度下进行处理。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于在 100-140°C 的温度下进行处理。

6、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于混合酸酐是混合的醋酸酐/辛酸酐。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于在碱性催化剂存在下进行浸渍。

8、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于在中性催化剂存在下进行浸渍。

9、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于在弱酸性催化剂存在下进行浸渍。

10、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于无催化剂存在时进行浸渍。

11、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于采用浸泡方法进行木质纤维素材料的浸渍。

12、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于采用喷洒方法进行木质纤维素材料的浸渍。

13、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于在压力釜内进行木质纤

纤维素材料的浸渍。

14、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于使用具体选自栎木、松木、冷杉木、curupixa、桉树的木块树种实施该方法。

15、采用上述权利要求中任一权利要求所述方法得到的基于木质纤维素材料纤维的块，其特征在于这些木质纤维素纤维是均匀的，并且具有光滑的外观。

16、采用权利要求1-14中任一权利要求所述方法得到的基于木质纤维素材料纤维的块，其特征在于吸收系数基本是约3.5%。

17、采用权利要求1-14中任一权利要求所述方法得到的基于木质纤维素材料纤维的块，其特征在于溶胀率基本是约3.5%。

18、权利要求15-17任一项的块，其特征在于所述块是木块。

木质纤维素材料，特别是木材的处理方法以及采用这种方法得到的材料

本发明涉及木质纤维素材料，特别是木材的处理方法以及采用这种方法得到的材料。

更具体地，本发明涉及木材的防护方法，该方法能使木材具有疏水的特性，目的在于提高其耐久性和尺寸的稳定性。

人们知道，木材处于自然状态时，或更确切地，与潮湿空气接触的木材纤维易于吸满水。这种吸收水会伴随着溶胀。

为了除去这种水，人们可以进行干燥。然而，尽管这种干燥步骤能够除去木材中的水，但它并不能改变其自然的亲水特性，结果是这种木块再处于潮湿的环境中时，它能重新吸收在干燥时除去的水分。

为了降低，甚至消除木材的亲水特性，并因此使这种木材具有长期(通常十年)的尺寸稳定性，人们研究了许多的处理技术。

在这些技术中，可以提到两大类方法，它们分为热处理(一般在高于 150 °C 的温度下)的物理法和一般在低于 120 °C 的温度下的物理-化学处理法。

本发明关心物理-化学处理法。

在这些物理-化学处理法中，人们主要通过几种出版物知道这种处理法：Ami 及其同事 (Ami, 1961); Matsuzaki 及其同事，使用三氟醋酸介质有可能合成混合酯的方法。这些方法因使用溶剂和毒性催化剂而不可能在工业上实施。

对木锯末所作的补充研究表明，在强酸性催化剂(在介质固有酸度下再添加的)存在下，这种酯化作用能够使这种锯末具有疏水特性。这些研究受到下述出版物的青睐 Vaca-Garcia C, Borredon M.E., 1999, 纤维素和木质纤维素废物的无溶剂脂肪酰基化，第 2 部分：与脂肪酸的反应，《生物资源工艺学(Bioresource Technology)》，70, 135-142。

在酸性催化剂存在下这种方法的主要缺陷在于损失锯末质量，这种锯末质量损失是因构成锯末的生物聚合物降解所致。还应指出处理后的锯末颜色发生了变化。

与上述类似的一种技术不能应用于木块。事实上，人们发现半纤维素分子和纤维素被部分水解，这样因生成低聚物而造成分子量降低，机械性能降低，以及处理木块美观受损。

本发明的目的是提出一种方法克服这些缺陷，该方法赋予木块具有疏水特性，同时保证尺寸的经时稳定性，不会产生裂缝、裂纹、开裂，颜色也不会改变。

因此，本发明的目的是一种木质纤维素材料，特别是至少一种木块的化学处理方法，该方法的特征在于用含有烃链的化学试剂浸渍所述的材料，该化学试剂选自混合酸酐，混合的醋酸酐/苯甲酸酐除外，所述试剂能保证通过共价键在所述材料上接枝多个烃链。

借助这些处理方案，通过改变其羟基官能可以改善对木质纤维素材料，特别是对木材表面和芯部的保护。

在本发明的优选实施方式中，还可以任选地采用一种和/或另一种下述处理方案：

-使用选自有机酸酐的化学试剂，通过所述木质纤维素材料的酯化过程进行接枝，

-在室温至 150℃，优选地在 100-140℃ 的温度下进行处理，

-有机酸酐是混合酸酐，

-混合酸酐含有第一烃链 R 和第二烃链 R₁，

-R 代表 C2-C4 羧酸，而 R₁ 是饱和或不饱和的 C6-C24 脂肪酸，

-R₁ 代表 C2-C4 羧酸，而 R 是饱和或不饱和的 C6-C24 脂肪酸，

-混合酸酐是混合的醋酸酐/辛酸酐，

-在碱性催化剂存在下进行浸渍，

-在中性催化剂存在下进行浸渍，

-在弱酸性催化剂存在下进行浸渍，

-无催化剂存在时进行浸渍，

-采用浸泡方法进行木质纤维素材料的浸渍，

-采用喷洒方法进行木质纤维素材料的浸渍，

-在压力釜内进行木质纤维素材料的浸渍，

-使用具体选自栎木、松木、冷杉木、curupixa、桉树的木块树种实施该处

理方法。

根据本发明的另一个方面，本发明的目的还是根据前面提出方法处理的木块，其特征在于这些木质纤维素纤维是均匀的，并且具有光滑的外观。

在本发明的优选实施方式中，还可以任选地采用一种和/或另一种下述处理方案：

-被处理木质纤维素纤维的吸收系数基本是约 3.5%，

-被处理木质纤维素纤维的溶胀率基本是约 3.5%，

参看附图，通过下面描述其中一个作为非限制性实例给出的实施方式可体会到本发明的其它特点和优点。

这些附图：

-图 1 是用扫描显微镜(MEB)拍摄的未处理木材试样照片，它可作为参考。

-图 2 是用扫描显微镜(MEB)拍摄的已处理木材试样照片，该试样经受了在强酸性催化剂存在下本发明目的方法的处理。

-图 3 是用扫描显微镜(MEB)拍摄的已处理木材试样的另一照片，该试样经受了在强酸性催化剂存在下本发明目的方法的处理。

根据本发明目的方法的优选实施方式，该方式是用含有烃链的化学试剂浸渍木质纤维素材料，具体地例如至少一种木块，所述的试剂能保证通过共价键在所述材料上接枝多个烃链。

烃链应该理解是任何的杂脂族链、杂芳族链、脂族链或芳族链。

这种浸渍可以在室温至 150°C，优选地在 100-140°C 的温度下进行。

这种化学试剂选自有机酸酐，优选地选自混合酸酐。

在用化学试剂浸渍所述木质纤维素材料(例如至少一种木块)的浸渍阶段之前，进行混合酸酐的制备步骤。

根据第一种方法：根据下述反应使用酰基氯和羧酸酯：



根据第一种方法的具体方案，该方案在于将 R 和 R₁ 的位置交换：



根据第二种方法：根据下述反应使用酰基氯和羧酸盐：



根据第三种方法：根据下述反应使用直链羧酸酐和脂肪酸：

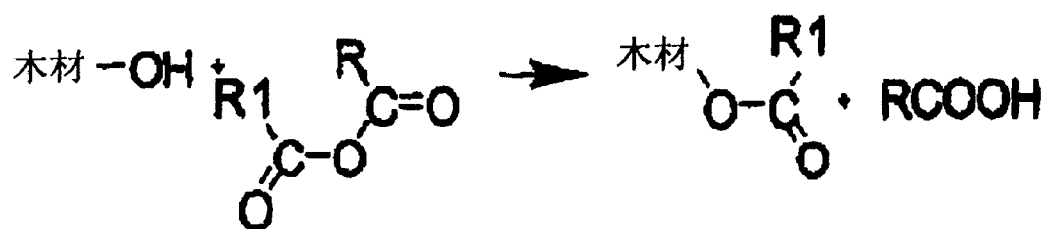


R、R₁基是不同长度的脂族链。作为非限制性的实例，提出R的长度比R₁的短。

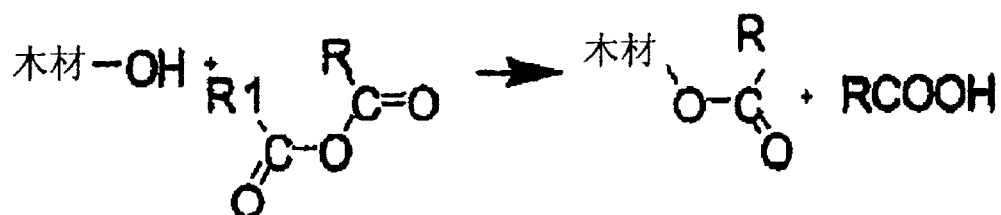
R例如代表C₂-C₄羧酸(醋酸、丙酸或丁酸)，而R₁是饱和或不饱和的C₆-C₂₄脂肪酸(例如己酸、辛酸或油酸)。

可以使用纯的或混合的混合酸酐，在这种情况下，它们可以来自用于合成所需混合酸酐的不同羧酸混合物。

这时使用至少一种上述方法得到的混合酸酐浸渍木块，以便在所述木块上接枝混合酸酐(例如醋酸/辛酸的酸酐)，这种接枝是根据下述反应进行木材酯化作用：

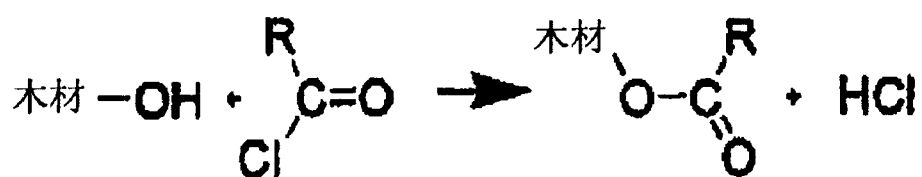


或者就R和R₁之间的作用而言反过来也一样：



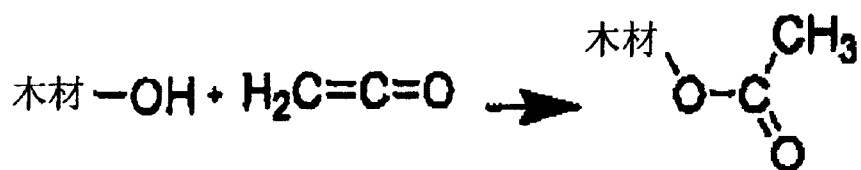
根据下面预料的反应还可以采用其它的酯化方法:

使用酰基氯, 这个反应是快速的, 但放出 HCl 是主要缺陷。



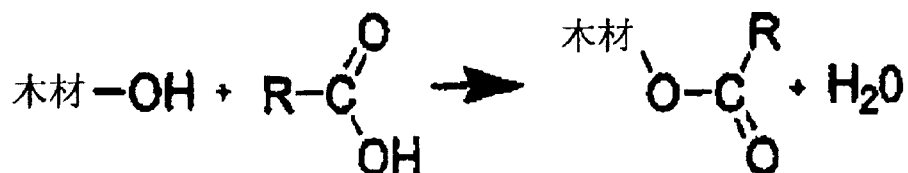
作为实例, 酰基氯选自辛酰氯、乙酰氯。

使用十六烯, 但此试剂昂贵, 这样制约了工业应用的好处。



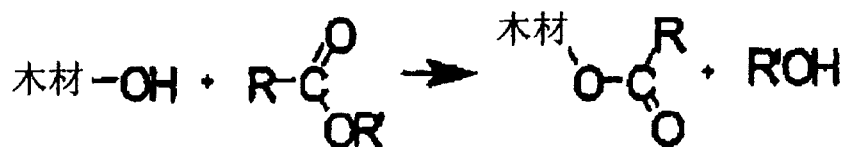
作为实例, 例如使用辛酰氯可能涉及这个反应。

使用羧酸, 不过这个反应具有很低的活性, 因此需要使用助试剂: 吡啶、DCC、TsCl、TFAA(DCC: N,N-二环己基碳化二亚胺; TsCl: 对-甲苯磺酰氯; TFAA: 三氟醋酸酐)



作为实例, 使用的羧酸选自醋酸、辛酸。

使用羧酸酯(例如辛酸甲酯、醋酸甲酯), 但要注意如果 R 是 CH₃, 就会放出甲醇(毒的)。



采用下述方法可以得到木材混合酯:

- 在单一步骤中, 使用选自前面列举的试剂混合物
- 或者分2个步骤, 并且
- 或者两次采用同一类反应
- 或者采用两个不同组的两个反应。

另外, 根据本发明的特征, 可以没有催化剂, 有碱性或中性催化剂(例如碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾、脂肪酸盐等), 或有弱酸性催化剂或有强酸性催化剂时进行这些酯化反应, 可使用非常稀的浓度将其强酸性催化剂对木材有害作用降至最低。

下面给出实施本发明方法的实施例。

实施例 1: 把一摩尔醋酸酐加到一摩尔辛酸中。该混合物在搅拌下在 140℃加热 30 分钟。然后, 把尺寸 10×10×10cm 的木块浸没在该反应混合物中, 整个再在 140℃加热 1 小时。然后把木块沥干, 再在通风炉中进行干燥。

实施例 2: 把一摩尔醋酸酐加到一摩尔辛酸中。该混合物在室温下搅拌 60 分钟。然后, 把尺寸 10×10×10cm 的木块浸没在该反应混合物中 5 分钟, 然后把木块沥干。把该木块放到 120℃炉中 1 小时。

本发明的主要优点在于, 不使用石油化学源的化合物而使用植物源的无毒混合酸酐。

这种特别的选择有利于本发明的工业实施, 因为它简化了目的在于保持环境的这些处理。

不管采用的处理方法怎样, 能在后面看到对这种木质纤维素处理的标志是合适的(在我们的种情况下, 木块)。

可设计出能表征木质纤维素材料受到的处理的不同方法, 即确定通过酯官能连接的不同烃链的存在以及催化剂存在或没有(以及其类型)。

一种能够确定烃链存在的方法是用 NaOH 溶液处理木块试样, 以便使酯官能水解, 并且将这些烃链转化成羧酸。然后采用通常的色谱法, 例如 HPLC、

GC 等鉴定这些羧酸。

这些方法的其中一个实例由使用木块或木质纤维素材料起始，它们已用至少两种不同的含烃试剂使其羟基官能酰基化，以生成酯混合物，例如木质纤维素材料的醋酸酯和辛酸酯。

这种酯混合物可以下述方式进行表征：采用权利要求保护方法处理的木块或木质纤维素材料试样，磨碎直到粒度至少 80 目，然后加入装有乙醇水溶液(70%)的烧瓶中。在搅拌至少一小时后，添加足够量的 NaOH 水溶液(0.5M)，继续搅拌 72 小时，以使酯官能完全皂化。在过滤分离残留的固体后，用 HCl 水溶液(1M)将液体酸化到 pH 3，以便将这些烃化合物转化成相应的羧酸。再采用气相色谱法(CPG)或采用高效液相色谱法(HPLC)分析该液体，从而分离和鉴定与木块或木质纤维素材料中存在的酯官能相应的不同羧酸。

下面给出能够鉴定催化剂类型的方法。

于是，第一种方法是测定可提取物的量。这个方法能够观察到不同处理对木材可提取物(开始存在的，或来自木材降解的)的影响。用不同极性的几种溶剂对先经过处理再经粉碎的木材进行提取：水、乙醇、丙酮和环己烷。借助 Soxhlet 设备进行了这些提取。

在下表中汇集了采用 Soxhlet 设备用不同溶剂提取后处理木材试样的可提取物量。

	提取后的质量损失(%)			
	水	乙醇	丙酮	环己烷
无催化剂	14.8	11.9	12.2	6.3
碱性催化剂	17.1	16.2	10.6	1.8
强酸性催化剂	25.3	21.7	19.0	4.8

如从该表可以看出，不管其提取溶剂如何都如此。这些结果证实了见到的印象：强酸性催化剂(H_2SO_4 , 0.3 摩尔)%处理是降解最多的，并且在反应后生成可提取化合物的量也是最大的。对于大量的强酸(0.3 摩尔%)，木块变黑，易于粉碎，外观也差。

在微观上，纤维细胞壁因酸性催化而受到破坏。

因此，与图 1 相比，并从定性观点来看，可以从图 2 观察到，通过处理似乎已使其木材表面光滑，这个木材表面是均匀的。用显微镜可看到的木材纤维(木

质纤维素), 与图 1 相比似乎是完整未受损的。这种材料似乎一方面具有一种表面酸洗作用, 而另一方面还可能通过接枝使表面均匀化。事实上, 这些接枝链能保护纤维, 这样使它们变得用显微镜难以识别。

同样在图 3 上, 木质纤维素纤维似乎是裸露的。这种材料的存在似乎比前面(图 2)纯净差得多, 这是合乎逻辑的, 因为该照片内有采用本发明方法处理的团块。这种撕裂或者归因于这种处理, 或者或许归因于切割时拉动了纤维。

从定性观点来看, 下面列出一个表, 该表列出了经处理和未经处理的木质纤维素纤维的吸收和溶胀值。

	未处理纤维	已处理纤维
吸收, %	16	3.5
溶胀, %	6.5	3.5

第二种方法是分析木材的成分。根据处理木材的介质类型, 木材的生物聚合物没有受到任何同样的降解作用。处理木材的组成因此能随处理而改变。这种方法是所谓的 ADF-NDF 法, 该方法能够确定纤维素 C、半纤维素 H、木质素 L、矿物质 MM 的比例。

下表汇集的这些数据涉及用混合醋酸-辛酸酐与不同类型催化剂处理的栎树木材组成的分析结果。根据木材混合酯的分析方法使这些酯化试样进行皂化, 然后在采用 ADF-NDF 技术进行分析之前, 使用 Soxhlet 设备, 采用水提取方式进行洗涤。在参考文献(酸洗涤纤维, 中性洗涤纤维)VAN SOEST P.J.和 WINE R.H., 用高锰酸盐测定酸洗涤纤维中的木质素和纤维素, 《J. Ass. Offic. Anal. Chem.》, 51(4), 780-785(1968)中可以看到所描述的这种技术。

处理性质	催化剂	可提取物(%)	纤维素(%)	半纤维素(%)	木质素(%)	其它种种(%)	灰(%)
未处理木材	-	5.0	50.9	17.6	20.5	5.4	0.6
强酸催化	H ₂ SO ₄ 0.3 摩尔%	22.4	49.7	14.7	8.5	4.4	0.3
碱性催化	Na ₂ CO ₃ 0.3 摩尔%	16.9	40.6	16.4	20.1	5.7	0.3
无催化	-	12.5	41.4	17.5	17.1	10.8	0.7

因此这种分析能够区分采用强酸催化处理与权利要求保护的處理。事实上，应注意到大量地显著减少木质素和半纤维素的量。此外，在 Soxhlet 设备中用水提取的提取物量也是最大的。

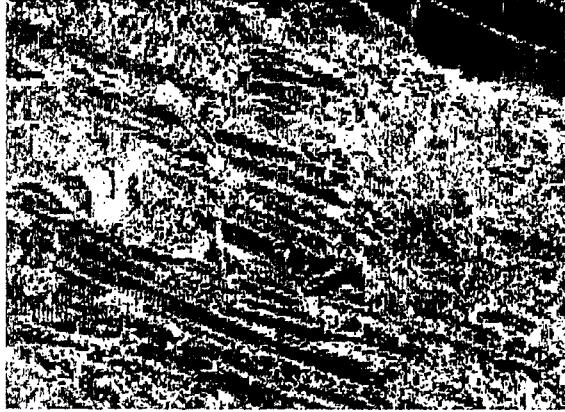


图 1

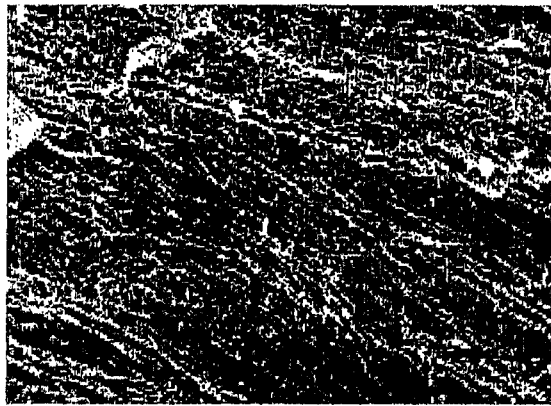


图 2

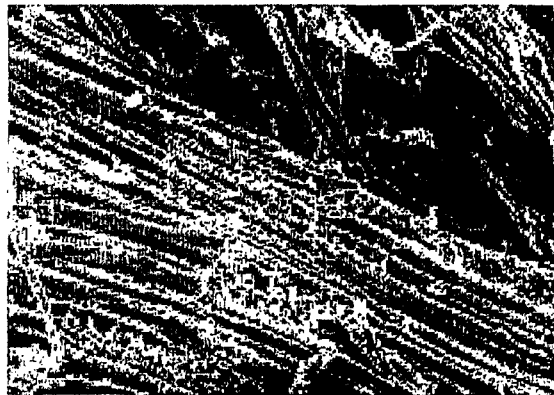


图 3