

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 1 月 17 日 (17.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/010764 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 7/06 (2006.01) **B29C 51/00** (2006.01)
B29C 33/38 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/099362

(22) 国际申请日: 2017 年 8 月 28 日 (28.08.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710568996.X 2017 年 7 月 13 日 (13.07.2017) CN

(71) 申请人: 大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市凌工路号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 宋金龙 (SONG, Jinlong); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 黄柳 (HUANG, Liu); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 赵长林 (ZHAO, Changlin); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 高明谦 (GAO, Mingqian); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 刘新 (LIU, Xin); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

(54) Title: HOT PRESSING PROCESSING METHOD FOR MAKING LARGE SIZE SUPER-HYDROPHOBIC CYLINDER ARRAY ALLOWING FOR CAKE-LIKE BOUNCING OF DROPLETS

(54) 发明名称: 一种液滴饼状弹跳的大尺寸超疏水圆柱阵列的热压加工方法

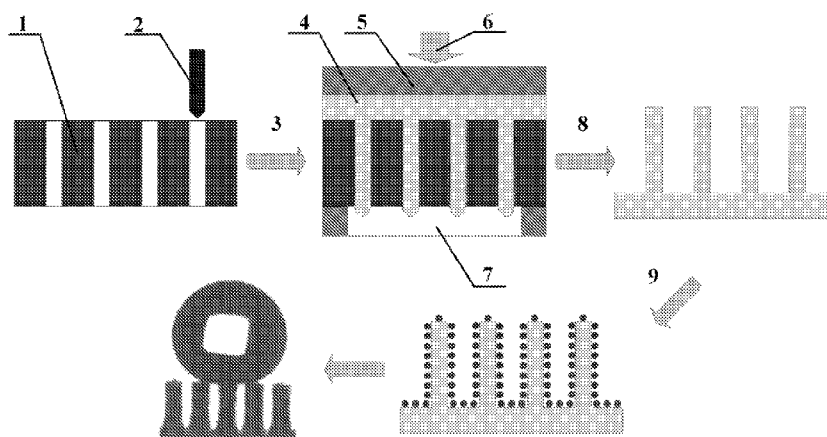


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a hot pressing processing method for making a large size super-hydrophobic cylinder array allowing for cake-like bouncing of droplets, the method comprising the following steps: preparing a hot pressing mould: processing same into a metal matrix array structure of via holes with a diameter of 0.8 mm-1.25 mm, an inter-column spacing of 0.25 mm and a depth of 0.6 mm-1.0 mm, and polishing, washing and drying same to obtain a hot pressing mould (1); hot pressing: subjecting a polymer material to vacuum hot pressing on the hot pressing mould, taking same out and cooling same to room temperature; demoulding: cutting off superfluous polymer material (4) that overflows out of the via holes and then pulling out the mould to obtain a polymer cylinder array; and super-hydrophobic treatment: treating the obtained cylinder array by spraying same with a mixed liquid

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

to obtain a super-hydrophobic cylinder array, wherein the mixed liquid is a fluorosilane ethanol solution containing nano TiO_2 particles. The method has the advantages of simple and easy operation, low costs, a wide variety of materials to choose from, materials and templates being recyclable, the prepared cylinder array being large in size, etc., and efficiently achieves the large area and industrialized processing of a surface allowing for cake-like bouncing of droplets.

(57) 摘要: 一种液滴饼状弹跳的大尺寸超疏水圆柱阵列的热压加工方法, 包括以下步骤: 制备热压模具: 加工直径0.8mm~1.25mm、柱间距0.25mm、深0.6mm~1.0mm的金属基体阵列通孔结构, 经打磨、清洗及吹干后获得热压模具(1); 热压: 使用聚合物材料于热压模具上进行真空热压, 取出冷却至室温; 取模: 截断从通孔溢出的多余的聚合物材料(4)之后拔模即得聚合物圆柱阵列; 超疏水处理: 对获得的圆柱阵列进行喷涂混合液处理获得超疏水圆柱阵列, 其中混合液为含纳米 TiO_2 颗粒的氟硅烷乙醇溶液。本方法具有简单易操作、成本低、选材料种类多、材料及模板可重复使用、所制备的圆柱阵列尺寸大等优点, 有效地实现液滴饼状弹跳表面的大面积、产业化加工。

一种液滴饼状弹跳的大尺寸超疏水圆柱阵列的热压加工方法

技术领域

[0001] 本发明属于微细加工技术领域，涉及到一种能实现液滴饼状弹跳的大尺寸超疏水圆柱阵列的热压加工方法。

背景技术

[0002] 冻雨是自然界中的常见现象，但因极易在固体表面附着冻结而对人类生产生活造成破坏，如冻雨附着输电线路易造成倒塔断电；冻雨附着公路易降低行人及汽车与路面摩擦力，增加交通事故；冻雨附着机翼会降低飞机升力并增加飞行阻力，严重的还会发生坠机事故。冻雨的危害迫使人们寻找有效的方法减小其与固体表面的粘附。超疏水表面因具有较高接触角和较低滚动角而引起了研究人员的关注，研究人员希望依靠水滴撞击超疏水表面时液-固接触时间短并易滚落的特征来防止冻雨附着。水滴撞击超疏水平面时会先铺展然后回弹最后离开基体，对于固定体积的液滴，液-固接触时间几乎不随撞击速度而发生改变。如何进一步减小液-固接触时间对提高超疏水表面防冻雨抗结冰具有重要意义。2014年，Bird发现液滴撞击超疏水平面上的高180 μm 的长条形脊状结构时，液滴会破裂，液-固接触时间会减小37%（Nature. 2014, 505(7483)）。2015年，Gauthier等进一步研究了超疏水平面上直径高度为几十至几百微米级的长条形脊柱状结构对液-固接触时间的影响，发现即使液滴不破裂，液-固接触时间也显著减小（Nature Communications. 2015, 6(8001)）。同年，Liu等还发现液滴撞击超疏水平面上横向放置的、直径几个毫米的长条形圆柱状结构曲面也可降低液-固接触时间（Nature Communications. 2015, 6(10034)）。尽管上述长条形脊状或横向放置的圆柱状结构曲面可有效降低液-固接触时间，但实际使用时大部分雨滴均不会滴落在脊状或圆柱状结构曲面上，应用价值较低。2014年，Liu等观察到水滴撞击超疏水亚毫米级的锥柱和方柱阵列上会出现饼状弹跳，液-固接触时间减小80%。这种大面积的柱状阵列结构由于能保证雨滴均与之接触，故应用价值较大。

Liu等研发出的超疏水锥柱和方柱阵列直径约20 μm ~100 μm ，高度约800 μm ~1200 μm ，这种类型的结构由于直径过小且高径比过大，目前只能用电火花线切割方法加工出。但电火花加工效率过低，加工2 cm×2 cm样品需7~8个小时，难以实现产业化大面积加工。因此有必要研发能实现液滴饼状弹跳但又适合大面积产业化加工的结构并开发出液滴饼状弹跳表面大面积加工的工艺。

技术问题

[0003] 本发明所要解决的技术问题是提供一种既能实现液滴饼状弹跳又适合大面积产业化加工的结构，并提供液滴饼状弹跳表面大面积加工的工艺。本发明主要提出柱直径0.8 mm~1.25 mm、柱间距0.25 mm、柱高0.6 mm~1.0 mm的超疏水圆柱阵列也可实现液滴饼状弹跳，并通过多孔阵列模板热压复制的方法实现液滴饼状弹跳表面的大面积加工。

问题的解决方案

技术解决方案

[0004] 本发明的技术方案：

[0005] 一种液滴饼状弹跳的大尺寸超疏水圆柱阵列的热压加工方法，步骤如下：

[0006] （1）制备热压模具：加工直径0.8 mm~1.25 mm、柱间距0.25 mm、深为0.6 mm~1.0 mm的金属基体阵列通孔，打磨清洗吹干得到热压模具；所述的金属基体可为铝、铜、模具钢、不锈钢；

[0007] （2）热压：基于制备的热压模具，使用聚合物板进行热压，取出冷却至室温；所述的聚合物板可为PP板、PC板、PE板及PTFE板；

[0008] （3）取模：截断从通孔溢出的多余的聚合物材料之后拔模即可得到聚合物圆柱阵列；

[0009] （4）超疏水处理：喷涂含纳米 TiO_2 颗粒的氟硅烷乙醇混合溶液，晾干后获得超疏水圆柱阵列；所述的混合溶液中纳米 TiO_2 颗粒与氟硅烷的乙醇溶液（氟硅烷的质量分数为1wt.%）的质量比不低于1:25。

发明的有益效果

有益效果

[0010] 本发明的有益效果：

- [0011] (1) 本发明提出的圆柱阵列尺寸较大且高径比低, 易加工;
- [0012] (2) 本发明采用模板复制宏观柱状阵列和喷涂纳米涂层的方法加工超疏水圆柱阵列, 且模板可重复使用, 可简单、低成本地实现液滴饼状弹跳表面的大面积加工;
- [0013] (3) 本发明主要加工聚合物材料, 可选材料种类较多, 且材料具有密度小、比强度高、传热性低、绝缘性高、价格低等特点;
- [0014] (4) 本发明加工出的超疏水圆柱阵列可使液-固接触时间减小60%。

对附图的简要说明

附图说明

- [0015] 图1是多孔阵列模板热压复制方法加工超疏水圆柱阵列的示意图。
- [0016] 图2(a)是0.2 mm的超疏水PP圆柱阵列的电镜图。
- [0017] 图2(b)是0.1 mm的超疏水PP圆柱阵列的电镜图。
- [0018] 图3是18 μL 水滴撞击超疏水PP圆柱阵列的运动情况。
- [0019] 图4是制备的超疏水PP圆柱阵列的疏水示意图。
- [0020] 图中: 1铝基阵列通孔模具; 2钻头; 3热压; 4聚合物材料;
- [0021] 5压力机上端压板; 6加热加压; 7压力机下端基板; 8截断取模; 9喷涂。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0022] 以下结合附图和技术方案, 进一步说明本发明的具体实施方式。
- [0023] 实施例:
- [0024] 利用多孔阵列模板热压复制方法加工可实现液滴饼状弹跳的超疏水圆柱阵列, 如图1所示, 具体方法如下:
- [0025] (1) 制备热压模具: 分别用800#和1500#砂纸打磨和去离子水超声清洗6061铝板(厚1 mm), 用以去除表面氧化层和油污; 借助钻削技术加工直径1.05 mm、柱间距0.25 mm、深1.0 mm的阵列通孔结构, 利用1500#砂纸打磨去除表面毛刺, 并经去离子水超声清洗后吹干;
- [0026] (2) 热压: 将步骤1中制备的阵列通孔模具置于压力机下端基板上, 再将PP材料固定在上端压板上, 然后将基板温度调整为180°C, 调整压力为2000 Pa, 加热

10 min后撤去压力，取出模具材料并冷却至室温；

[0027] (3) 取模：截断步骤2中从通孔溢出的多余的PP材料，多余材料可重复利用，之后拔模即可得到PP圆柱阵列，其表面结构如图2所示；

[0028] (4) 超疏水处理：配备含纳米TiO₂颗粒的氟硅烷乙醇混合溶液，其中50 g氟硅烷的乙醇溶液（氟硅烷质量分数为1wt.%）中含6 g纳米TiO₂颗粒（40 nm直径）；将该混合液均匀喷涂于步骤3中得到的PP圆柱阵列上获得超疏水PP圆柱阵列。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种液滴饼状弹跳的大尺寸超疏水圆柱阵列的热压加工方法，其特征在于，步骤如下：
- (1) 制备热压模具：加工直径0.8 mm~1.25 mm、柱间距0.25 mm、深为0.6 mm~1.0 mm的金属基体阵列通孔，清洗吹干得到热压模具；
 - (2) 热压：基于制备的热压模具，使用聚合物板进行热压，取出冷却至室温；
 - (3) 取模：截断从通孔溢出的多余的聚合物材料后拔模，即得到聚合物圆柱阵列；
 - (4) 超疏水处理：喷涂含纳米 TiO_2 颗粒的氟硅烷乙醇混合溶液，晾干后获得超疏水圆柱阵列；所述的混合溶液中纳米 TiO_2 颗粒与氟硅烷的乙醇溶液的质量比不低于1:25；其中，氟硅烷的乙醇溶液中的氟硅烷质量分数为1wt.%。
- 2.根据权利要求1所述的热压加工方法，其特征在于，所述的金属基体的材质为铝、铜、模具钢或不锈钢。
- 3.根据权利要求1或2所述的热压加工方法，其特征在于，所述的聚合物板为PP板、PC板、PE板或PTFE板。

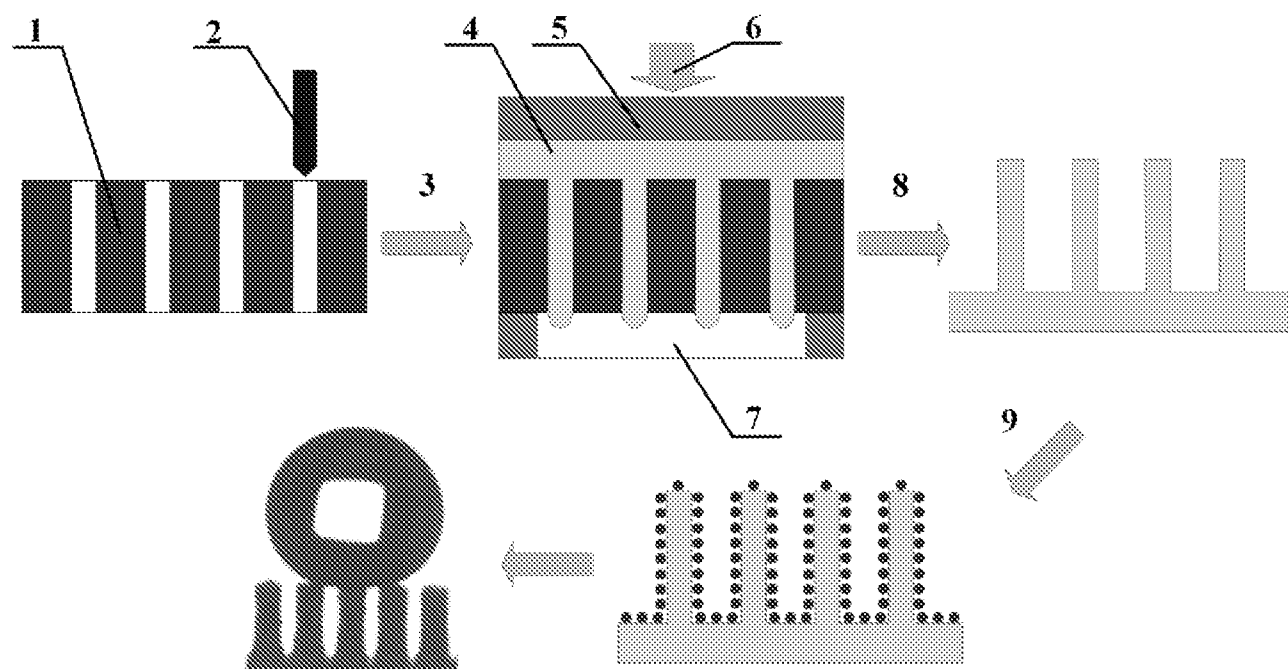


图 1

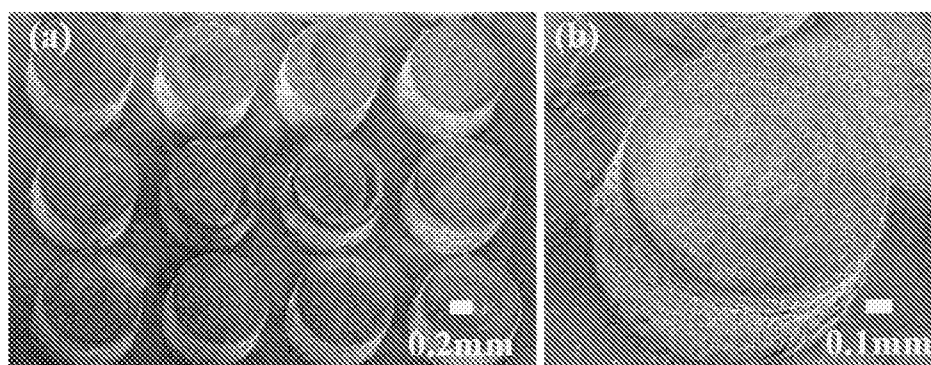


图 2

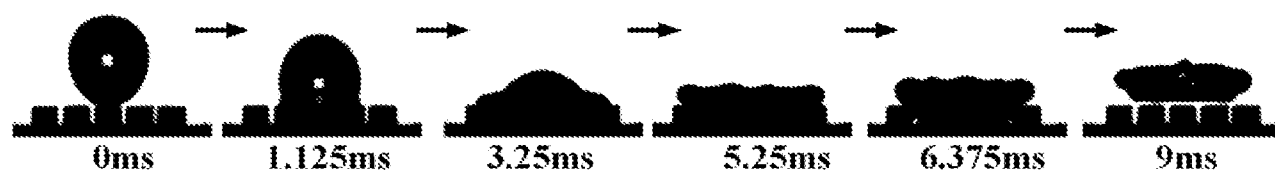


图 3

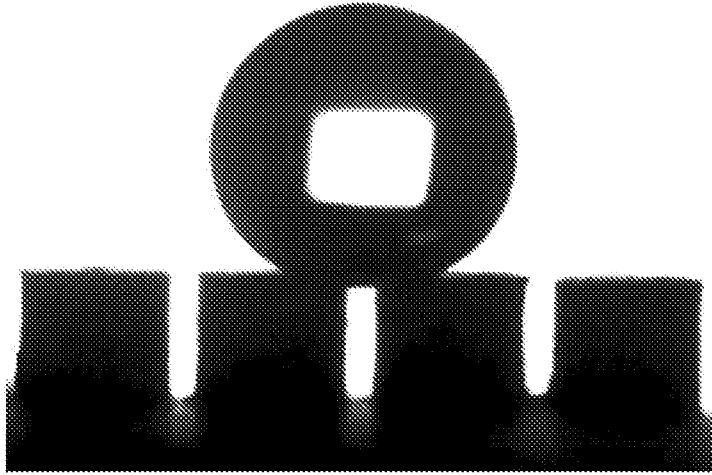


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/099362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 7/06 (2006.01) i; B29C 33/38 (2006.01) i; B29C 51/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J; B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS, CNKI: 超疏水, 疏水, 饼状弹跳, 圆柱阵列, 热压, 直径, 外径, 间距, 深度, 聚合物, 喷涂, superhydrophobic, ultra-, hydrophobe, bouncing, cylindrical array, press+, heat+, diameter, distance, depth, polymer, spray+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105619774 A (NANKAI UNIVERSITY), 01 June 2016 (01.06.2016), description, paragraphs [0022]-[0032], and figures 1-5	1-3
A	CN 103724639 A (WUXI SHUNYE TECHNOLOGY CO., LTD.), 16 April 2014 (16.04.2014), entire document	1-3
A	CN 101879781 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 10 November 2010 (10.11.2010), entire document	1-3
A	CN 106182725 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.), 07 December 2016 (07.12.2016), entire document	1-3
A	US 2017050343 A1 (NAT UNIV TSING HUA), 23 February 2017 (23.02.2017), entire document	1-3
A	KR 20130123529 A (WONKWANG UNIV CT IND ACAD COOP et al.), 13 November 2013 (13.11.2013), entire document	1-3
A	KR 101641585 B1 (KOREA MACH & MATERIALS INST), 22 July 2016 (22.07.2016), entire document	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 March 2018	Date of mailing of the international search report 19 April 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer GAO, Xiaoying Telephone No. (86-10) 62085364

International application No.
PCT/CN2017/099362

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/099362

A. 主题的分类

C08J 7/06(2006.01)i; B29C 33/38(2006.01)i; B29C 51/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08J; B29C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS, CNKI: 超疏水, 疏水, 饼状弹跳, 圆柱阵列, 热压, 直径, 外径, 间距, 深度, 聚合物, 喷涂, superhydrophobic, ultra-, hydrophobe, bouncing, cylindrical array, press+, heat+, diameter, distance, depth, polymer, spray+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105619774 A (南开大学) 2016年 6月 1日 (2016 - 06 - 01) 说明书第[0022]-[0032]段, 附图1-5	1-3
A	CN 103724639 A (无锡市顺业科技有限公司) 2014年 4月 16日 (2014 - 04 - 16) 全文	1-3
A	CN 101879781 A (浙江工业大学) 2010年 11月 10日 (2010 - 11 - 10) 全文	1-3
A	CN 106182725 A (广东工业大学等) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 全文	1-3
A	US 2017050343 A1 (NAT UNIV TSING HUA) 2017年 2月 23日 (2017 - 02 - 23) 全文	1-3
A	KR 20130123529 A (WONKWANG UNIV CT IND ACAD COOP等) 2013年 11月 13日 (2013 - 11 - 13) 全文	1-3
A	KR 101641585 B1 (KOREA MACH & MATERIALS INST) 2016年 7月 22日 (2016 - 07 - 22) 全文	1-3

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 3月 26日

国际检索报告邮寄日期

2018年 4月 19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

高晓颖

电话号码 (86-10)62085364

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/099362

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105619774	A	2016年 6月 1日	无	
CN	103724639	A	2014年 4月 16日	CN 103724639	B 2016年 1月 20日
CN	101879781	A	2010年 11月 10日	CN 101879781	B 2012年 11月 21日
CN	106182725	A	2016年 12月 7日	无	
US	2017050343	A1	2017年 2月 23日	无	
KR	20130123529	A	2013年 11月 13日	KR 101350241	B1 2014年 1月 14日
KR	101641585	B1	2016年 7月 22日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)