

(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
2020 年 10 月 8 日 (08.10.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/200169 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 28/00 (2006.01) *C04B 111/24* (2006.01)
C04B 24/00 (2006.01) *C04B 111/27* (2006.01)
C04B 111/20 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/082084

(22) 国际申请日: 2020 年 3 月 30 日 (30.03.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910268373.X 2019年4月4日 (04.04.2019) CN

(71) 申请人: 山东科技大学(SHANDONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。

(72) 发明人: 王清(WANG, Qing); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。

雷露露(LEI, Lulu); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。郑旭(ZHENG, Xu); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。王宁(WANG, Ning); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。

(74) 代理人: 青岛锦佳专利代理事务所(普通合伙)(QINGDAO JINJIA PATENT AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国山东省青岛市黄岛区香江路 713-1 号拓谱产教园 H 座 115 室(联系人: 朱玉建), Shandong 266555 (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, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING HYDROPHOBIC AND OLEOPHYLIC MARINE CONCRETE CAPABLE OF DEGRADING OIL

(54) 发明名称: 一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法

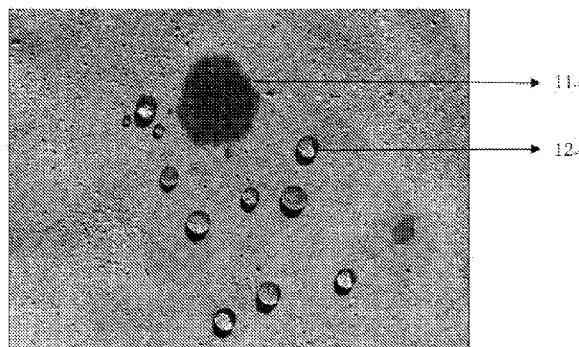


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for preparing hydrophobic and oleophilic marine concrete capable of degrading oil. The method comprises: choosing cement, sand, absolute ethyl alcohol, water and stearic acid as raw materials; first stirring the stearic acid and the absolute ethyl alcohol to form a mixed solution by using a magnetic stirrer; then mixing the mixed solution with the cement, the sand and the water to make fresh concrete; covering an inner side wall and a bottom wall of a mold with a red copper mesh, then placing the fresh concrete in the mold, also adding bacillus-coated microcapsules into the mold, vibrating the concrete, scraping the surface of the concrete to be flat after the vibration is finished, and finally covering the top of the concrete with a copper mesh; and hardening and demolding the concrete at room temperature, removing the copper mesh, and placing the concrete in a standard curing box for curing to obtain the hydrophobic and oleophilic marine concrete capable of degrading oil. The hydrophobic and oleophilic marine concrete capable of degrading oil has a surface that not only has a hydrophobic performance, but can also absorb oil leaked into the sea and automatically degrade the oil, thereby relieving the problem of marine oil pollution.



WO 2020/200169 A1

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, 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))。

(57) 摘要: 一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法, 该方法选取水泥、沙子、无水乙醇、水和硬脂酸作为原材料, 先使用磁力搅拌器将硬脂酸和无水乙醇搅拌成混合溶液; 再将混合溶液与水泥、沙子、水搅拌制成新鲜混凝土; 将模具内侧壁和底壁用紫铜网覆盖, 然后将新鲜混凝土置入模具中, 同时向模具中添加包覆芽孢杆菌的微胶囊, 然后振捣混凝土, 振捣完毕后刮平表面, 最后在顶部覆盖铜网; 再在室温下硬化, 脱模, 除去铜网, 放入标准养护箱中养护, 即得疏水亲油可降解油污的海洋混凝土。疏水亲油可降解油污的海洋混凝土, 其表面不仅具有疏水性能, 还可以吸收海上泄漏的油污, 并自行降解, 从而缓解海洋油污污染问题。

一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及海洋混凝土制备领域，具体地说是涉及一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法。

背景技术

[0002] 随着海洋业的发展，在沿海地带严酷的海洋环境中，海洋油污污染严重，引起了人们的极大重视。现有海洋混凝土主要是在混凝土表面做涂层处理，大范围施工时，容易造成涂抹不均匀等问题，而且该涂层在外力的作用下耐磨性差，涂层的粗糙程度下降，外界环境的影响会使表面分子结构破坏，海洋混凝土性能下降。如果应用在海洋环境中，在海水的冲刷下，混凝土结构表面会被破坏，失去海洋混凝土的性能，而且大多采用的改性剂为氟类或硅烷类物质，氟类物质价格昂贵，硅烷类结构不稳定，应用在实际工程中造价高，另外氟类物质为毒性物质，处理不当容易污染水源和农作物。

[0003] 现有涂层法制备海洋混凝土的实现方案：用超疏水防腐涂料涂刷或喷涂在海工混凝土基体表面，干燥即可。此现有技术中所用到的改性硅丙乳液中的硅烷偶联剂和甲基三乙氧基硅烷均属微毒类型，对皮肤有刺激作用，其蒸汽或雾对眼睛、粘膜和上呼吸道有刺激作用，遇高热、明火易燃，与氧化剂能发生强烈反应。其次是硅烷类物质生产成本高，制备繁琐，要求实验环境较高，而且使用喷涂或涂抹的方式不利于应用在长期冲刷的海水中，会大大破坏其结构，影响使用。

发明概述

技术问题

[0004] 总结来说，现有海洋混凝土存在以下缺点：

[0005] 1、现有海洋混凝土采用的喷涂或涂抹技术经过海水的冲刷容易造成混凝土表面的疏水层脱落现象，使得海洋混凝土失去其性能；

[0006] 2、现有海洋混凝土并没有解决海洋油污吸附进入混凝土后的问题；

[0007] 3、现有海洋混凝土多采用的改性剂为氟类或硅烷类物质，氟类物质为有害物质，价格昂贵，硅烷类结构不稳定；

[0008] 4、现有超疏水涂抹技术或喷涂技术，在进行大面积施工时容易造成涂抹不均匀，表面结构不完整，成本高。

问题的解决方案

技术解决方案

[0009] 针对上述技术问题，本发明提出一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法，该方法所制备的海洋混凝土疏水亲油效果好，稳定性好，并可以有效的吸收海洋中的油污，改善海洋环境。

[0010] 本发明所采用的技术解决方案是：

[0011] 一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法，包括以下步骤：

[0012] (1) 选取水泥、沙子、无水乙醇、水和硬脂酸作为原材料，水泥、沙子、无水乙醇、水和硬脂酸的重量份配比为100：100：12：45：0.6-1；

[0013] (2) 先使用磁力搅拌器将硬脂酸和无水乙醇搅拌成混合溶液，搅拌时间控制在40min~60min；

[0014] (3) 再将步骤(2)配制的混合溶液与水泥、沙子、水按上述配比搅拌制成新鲜混凝土；

[0015] (4) 制备包覆芽孢杆菌的微胶囊；

[0016] (5) 将模具内侧壁和底壁用180目紫铜网覆盖，然后将新鲜混凝土置入模具中，同时向模具中添加包覆芽孢杆菌的微胶囊，之后采用插入式振捣器振捣混凝土，振捣完毕后刮平表面，最后在顶部覆盖铜网；

[0017] (6) 在室温下硬化24小时后，脱模，除去铜网，得到混凝土试块；

[0018] (7) 将混凝土试块放入标准养护箱中养护28天后，得到疏水亲油可降解油污的海洋混凝土；

[0019] 上述步骤(4)中，包覆芽孢杆菌的微胶囊的制备方法包括以下步骤：

[0020] (41) 发酵

[0021] 将枯草芽孢杆菌接种于细菌基础培养基中，于 30 ℃、200 r/min 摇床培养 12 h 后，按5%接种量转接于发酵培养基中，在30 ℃、200 r/min 条件下培养

，待发酵液芽孢率大于 90%时停止发酵，得到菌株发酵液；

[0022] (42) 糊化

[0023] 将麦芽糊精与水按体积比2:1混合搅拌均匀，加热至 60 °C，持续 2 min 至糊化为金黄色，冷却备用；

[0024] (43) 喷雾干燥

[0025] 将已糊化的麦芽糊精与菌株发酵液混合，得到混合液，将混合液置于磁力搅拌器中以500 r/min 持续搅拌混合均匀，经蠕动泵均匀进样到喷雾干燥机，喷雾干燥后收集产物，得到包覆芽孢杆菌的微胶囊。

[0026] 优选的，步骤（1）中：所述沙子为河沙或海沙，沙子的粒径为0.2mm-0.3mm或0.6mm-1.18mm。

[0027] 优选的，步骤（41）中，所述发酵培养基的配方如下：淀粉24g，蛋白粉30g， CaCO_3 4.8g， K_2HPO_4 2g， KH_2PO_4 0.6g，糖蜜15 g，水1 L，pH 7.0。

[0028] 优选的，步骤（43）中，所述已糊化的麦芽糊精与菌株发酵液的配比为：m(麦芽糊精):V(发酵液)=1:1。

[0029] 本发明的有益技术效果是：

[0030] 1) 本发明在混凝土拌合料中掺入低表面能物质，在铜网和生物菌的共同作用下，制成疏水亲油可降解油污的海洋混凝土，与现有技术相比不需另外配备涂层，因此制备工艺便捷，有利于大面积施工。

[0031] 2) 本发明制备的海洋混凝土中富含有微胶囊包覆芽孢杆菌，其能够生物降解进入混凝土内部的油污。

[0032] 3) 本发明使用的低表面能物质为硬脂酸，硬脂酸成本相对于氟类和硅烷类较低廉，无毒无污染，稳定性好。

[0033] 4) 本发明制备了疏水亲油可降解油污的海洋混凝土，其表面不仅具有疏水性能，还可以有效吸收海上泄漏的油污，并自行降解，从而缓解海洋油污污染问题。

发明的有益效果

有益效果

[0034] 本发明所采用的硬脂酸是一种低表面能物质，可修饰混凝土的微观结构；混凝

土外侧壁的铜网有利于加强混凝土微表面结构，使得混凝土表面具有微米/纳米结构，可促进超疏水混凝土疏水亲油效果，提高混凝土的机械性能（如耐磨性等）。

[0035] 本发明将制备的包覆芽孢杆菌的微胶囊置入混凝土中，且在混凝土振捣的过程中，微胶囊破裂，芽孢杆菌进入混凝土并生存繁殖，进而可降解油污。其中所述芽孢杆菌生命力强，在低高温和酸碱环境下都可以存活，繁殖快速；混凝土由于水泥矿物组分的水化产生的是氢氧化钙碱性溶液，有利于芽孢杆菌存活。

[0036] 本发明所选用的芽孢杆菌本身具有较强的油污降解能力，另外海洋油污本身含有可降解石油烃的微生物，通过芽孢杆菌刺激的方式还可以激活这部分微生物发挥降解海洋油污的作用。

对附图的简要说明

附图说明

[0037] 下面结合附图与具体实施方式对本发明作进一步说明：

[0038] 图1为本发明所制得的海洋混凝土表面对水滴和油滴的润湿性的俯视图；

[0039] 图2为本发明所制得的海洋混凝土表面对水滴和油滴的润湿性的侧视图。

[0040] 图中：11为油滴，12为水滴。

发明实施例

本发明的实施方式

[0041] 在沿海地带，由于船舶燃油外溢，油舱破裂造成的渗漏，对海洋环境造成污染。本发明制备的一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土，可以有效的吸收海洋中因船舶渗漏的油污，改善海洋环境，而且进入混凝土的油污可以由生物菌降解，不会使桥梁混凝土内部的结构发生变化。同时这种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土还可以防止海水的侵入，避免混凝土内的钢筋受到侵蚀。

[0042] 一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法，包括以下步骤：

[0043] （1）选取水泥、沙子、无水乙醇、水和硬脂酸作为原材料，水泥、沙子、无水乙醇、水和硬脂酸的重量份配比为100：100：12：45：1。所述沙子为河沙或海沙，沙子的粒径可选择0.2mm-0.3mm或0.6mm-1.18mm。

[0044] （2）先使用磁力搅拌器将低表面能物质硬脂酸和无水乙醇搅拌成混合溶液，

搅拌时间控制在40min~60min。

[0045] (3) 再将步骤(2)配制的混合溶液与水泥、沙子、水按上述配比搅拌均匀制成新鲜混凝土，搅拌时间控制在30min内。

[0046] (4) 采用喷雾干燥法制备包覆芽孢杆菌的微胶囊

[0047] (41) 发酵

[0048] 将枯草芽孢杆菌接种于细菌基础培养基中，于 30 °C、200 r/min 摇床培养 12 h 后，按5%接种量转接于发酵培养基(淀粉 24 g，蛋白粉30 g，CaCO₃ 4.8 g，K₂HPO₄ 2 g，KH₂PO₄ 0.6 g，糖蜜15 g，水1 L，pH 7.0)中，在30 °C、200 r/min 条件下培养，待发酵液芽孢率(将发酵液置于结晶紫染色后光学显微镜下镜检，视野内芽孢杆菌含量与总菌含量的比值为芽孢率)大于 90%时停止发酵，得到菌株发酵液。

[0049] 上述5%接种量指的是按照发酵重量计算的接入菌种的比例。

[0050] (42) 糊化

[0051] 将麦芽糊精与水按体积比2:1混合搅拌均匀，加热至 60 °C，持续 2 min 至糊化为金黄色，冷却备用；

[0052] (43) 喷雾干燥

[0053] 将已糊化的麦芽糊精与菌株发酵液混合，得到混合液，将混合液置于磁力搅拌器中以500 r/min 持续搅拌混合均匀，经蠕动泵均匀进样到喷雾干燥机，喷雾干燥后收集产物，得到包覆芽孢杆菌的微胶囊。

[0054] 喷雾干燥制备包覆枯草芽孢杆菌的微胶囊时，随壁材麦芽糊精比例的增加，菌体存活率提高，壁材与芯材的最佳配比为 m(麦芽糊精) : V(发酵液) =1:1。

[0055] 所制得的包覆枯草芽孢杆菌的微胶囊，麦芽糊精为壁材，枯草芽孢杆菌发酵液)为芯材。

[0056] (5) 将模具内侧壁和底壁用180目紫铜网覆盖，然后将新鲜混凝土置入模具中，同时向模具中添加包覆芽孢杆菌的微胶囊，之后采用插入式振捣器振捣混凝土，振捣完毕后刮平表面，最后在顶部覆盖铜网。混凝土外侧壁的铜网有利于加强混凝土微表面结构，促进海洋混凝土疏水亲油效果，提高混凝土的机械性能。

- [0057] 包覆芽孢杆菌的微胶囊在混凝土搅拌过程中添加进去即可，微胶囊的添加量可根据需要及应用环境进行调整。
- [0058] (6) 在室温下硬化24小时后，脱模，除去铜网，得到混凝土试块。
- [0059] (7) 将混凝土试块放入标准养护箱中（标准养护箱的室温为 $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}$ ；湿度为不小于95%），养护28天后，得到疏水亲油可降解油污的海洋混凝土。
- [0060] 上述方式中未述及的部分采取或借鉴已有技术即可实现。
- [0061] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例，对于本领域的普通技术人员而言，可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型，本发明的保护范围由所附权利要求及其等同物限定。

权利要求书

[权利要求 1] 一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 选取水泥、沙子、无水乙醇、水和硬脂酸作为原材料，水泥、沙子、无水乙醇、水和硬脂酸的重量份配比为100：100：12：45：0.6-1；

(2) 先使用磁力搅拌器将硬脂酸和无水乙醇搅拌成混合溶液，搅拌时间控制在40min~60min；

(3) 再将步骤(2)配制的混合溶液与水泥、沙子、水按上述配比搅拌制成新鲜混凝土；

(4) 制备包覆芽孢杆菌的微胶囊；

(5) 将模具内侧壁和底壁用180目紫铜网覆盖，然后将新鲜混凝土置入模具中，同时向模具中添加包覆芽孢杆菌的微胶囊，之后采用插入式振捣器振捣混凝土，振捣完毕后刮平表面，最后在顶部覆盖铜网；

(6) 在室温下硬化24小时后，脱模，除去铜网，得到混凝土试块；

(7) 将混凝土试块放入标准养护箱中养护28天后，得到疏水亲油可降解油污的海洋混凝土；

上述步骤(4)中，包覆芽孢杆菌的微胶囊的制备方法包括以下步骤：

(41) 发酵

将枯草芽孢杆菌接种于细菌基础培养基中，于 30 ℃、200 r/min 摇床培养 12 h 后，按5%接种量转接于发酵培养基中，在30 ℃、200 r/min 条件下培养，待发酵液芽孢率大于 90%时停止发酵，得到菌株发酵液；

(42) 糊化

将麦芽糊精与水按体积比2：1混合搅拌均匀，加热至 60 ℃，持续 2 min 至糊化为金黄色，冷却备用；

(43) 喷雾干燥

将已糊化的麦芽糊精与菌株发酵液混合，得到混合液，将混合液置于磁力搅拌器中以500 r/min 持续搅拌混合均匀，经蠕动泵均匀进样到喷雾干燥机，喷雾干燥后收集产物，得到包覆芽孢杆菌的微胶囊。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法，其特征在于，步骤（1）中：所述沙子为河沙或海沙，沙子的粒径为0.2mm-0.3mm或0.6mm-1.18mm。

[权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法，其特征在于，步骤（41）中，所述发酵培养基的配方如下：淀粉24g，蛋白粉30g， CaCO_3 4.8g， K_2HPO_4 2g， KH_2PO_4 0.6g，糖蜜15 g，水1 L，pH 7.0。

[权利要求 4] 根据权利要求1所述的一种疏水亲油可降解油污的海洋混凝土的制备方法，其特征在于，步骤（43）中，所述已糊化的麦芽糊精与菌株发酵液的配比为： $m(\text{麦芽糊精}) : V(\text{发酵液}) = 1 : 1$ 。

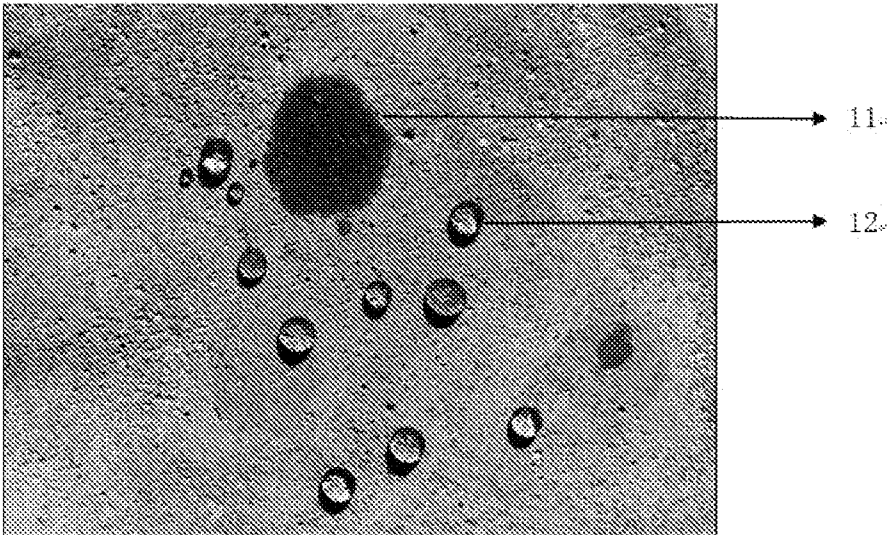


图 1



图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/082084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 28/00(2006.01)i; C04B 24/00(2006.01)i; C04B 111/20(2006.01)i; C04B 111/24(2006.01)i; C04B 111/27(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)

C04B

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, CPRSABS, VEN, CNKI, CNTXT, UXTXT, ELSEVIER: 海洋, 海工, 混凝土, 疏水, 亲油, 油污, 硬脂酸, 芽孢杆菌, 微胶囊, 铜网, marine, concrete, hydrophobic, oleophilic, oil stain pollution, stearic acid, bacillus subtilis, micro-capsule, copper net

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109231906 A (FOSHAN QIAN BUILDING TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 January 2019 (2019-01-18) claim 1	1-4
A	CN 108546483 A (UNIVERSITY OF JINAN) 18 September 2018 (2018-09-18) entire document	1-4
A	CN 105778919 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 20 July 2016 (2016-07-20) entire document	1-4
A	KR 20110108955 A (UVPLUS CO., LTD.) 06 October 2011 (2011-10-06) entire document	1-4
A	CN 109097313 A (SHANGHAI FONDIN BIO-TECH CO., LTD.) 28 December 2018 (2018-12-28) entire document	1-4
A	CN 109337944 A (ZHEJIANG OCEAN UNIVERSITY) 15 February 2019 (2019-02-15) entire document	1-4
A	CN 108823198 A (SHANDONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 November 2018 (2018-11-16) entire document	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“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

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 2020

Date of mailing of the international search report

29 June 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/082084

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09302842 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 25 November 1997 (1997-11-25) entire document	1-4
A	CN 105669073 A (HAINAN RUIZE NEW BUILDING MATERIAL CO., LTD. et al.) 15 June 2016 (2016-06-15) entire document	1-4
A	CN 102992673 A (TONGJI UNIVERSITY) 27 March 2013 (2013-03-27) entire document	1-4
A	CN 103043937 A (TONGJI UNIVERSITY) 17 April 2013 (2013-04-17) entire document	1-4
A	CN 105238218 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 January 2016 (2016-01-13) entire document	1-4
A	CN 104193216 A (UNIVERSITY OF JINAN) 10 December 2014 (2014-12-10) entire document	1-4
A	KR 20100113399 A (DAEWOO ENG & CONSTR CO., LTD. et al.) 21 October 2010 (2010-10-21) entire document	1-4
A	孙玉 等 (SUN, Yu et al.). "微生物用于海洋混凝土裂缝自修复的研究进展 (Development of Microorganisms Used in Marine Concrete Crack Self-repairing)" <i>建材世界 (The World of Building Materials)</i> , Vol. 39, No. 1., 15 February 2018 (2018-02-15), pp. 10-13	1-4
A	Jiezhen Hua et al. "The vertical Non-uniform corrosion of Reinforced concrete exposed to" <i>Construction and Building Materials</i> , Vol. 183, 26 June 2018 (2018-06-26), pp. 180-188	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/082084

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109231906	A	18 January 2019	None			
CN	108546483	A	18 September 2018	None			
CN	105778919	A	20 July 2016	None			
KR	20110108955	A	06 October 2011	KR	101102594	B1	03 January 2012
CN	109097313	A	28 December 2018	None			
CN	109337944	A	15 February 2019	None			
CN	108823198	A	16 November 2018	WO	2020015039	A1	23 January 2020
JP	09302842	A	25 November 1997	JP	H09302842	A	25 November 1997
CN	105669073	A	15 June 2016	CN	105669073	B	10 October 2017
CN	102992673	A	27 March 2013	CN	102992673	B	14 January 2015
CN	103043937	A	17 April 2013	CN	103043937	B	23 December 2015
CN	105238218	A	13 January 2016	CN	105238218	B	19 June 2018
CN	104193216	A	10 December 2014	None			
KR	20100113399	A	21 October 2010	KR	101071239	B1	10 October 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/082084

A. 主题的分类 C04B 28/00(2006.01)i; C04B 24/00(2006.01)i; C04B 111/20(2006.01)i; C04B 111/24(2006.01)i; C04B 111/27(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) C04B 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, CPRSABS, VEN, CNKI, CNTXT, UXTXT, ELSEVIER:海洋, 海工, 混凝土, 疏水, 亲油, 油污, 硬脂酸, 芽孢杆菌, 微胶囊, 铜网, marine, concrete, hydrophobic, oleophilic, oil stain pollution, stearic acid, bacillus subtilis, micro-capsule, copper net		
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 109231906 A (佛山齐安建筑科技有限公司) 2019年 1月 18日 (2019 - 01 - 18) 权利要求1	1-4
A	CN 108546483 A (济南大学) 2018年 9月 18日 (2018 - 09 - 18) 全文	1-4
A	CN 105778919 A (上海交通大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文	1-4
A	KR 20110108955 A (UVPLUS CO LTD) 2011年 10月 6日 (2011 - 10 - 06) 全文	1-4
A	CN 109097313 A (上海芳甸生物科技有限公司) 2018年 12月 28日 (2018 - 12 - 28) 全文	1-4
A	CN 109337944 A (浙江海洋大学) 2019年 2月 15日 (2019 - 02 - 15) 全文	1-4
A	CN 108823198 A (山东科技大学) 2018年 11月 16日 (2018 - 11 - 16) 全文	1-4
☒ 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 2020年 6月 19日		国际检索报告邮寄日期 2020年 6月 29日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(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 谭晓倩 电话号码 (86-010)-62085050

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	JP 09302842 A (SUMITOMO METAL IND) 1997年 11月 25日 (1997 - 11 - 25) 全文	1-4
A	CN 105669073 A (海南瑞泽新型建材股份有限公司 等) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 全文	1-4
A	CN 102992673 A (同济大学) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 全文	1-4
A	CN 103043937 A (同济大学) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 全文	1-4
A	CN 105238218 A (华南理工大学) 2016年 1月 13日 (2016 - 01 - 13) 全文	1-4
A	CN 104193216 A (济南大学) 2014年 12月 10日 (2014 - 12 - 10) 全文	1-4
A	KR 20100113399 A (DAEWOO ENG & CONSTR CO LTD等) 2010年 10月 21日 (2010 - 10 - 21) 全文	1-4
A	孙玉 等. “微生物用于海洋混凝土裂缝自修复的研究进展” 建材世界, 第39卷, 第1期, 2018年 2月 15日 (2018 - 02 - 15), 10-13页	1-4
A	Jiezhen Hua 等. “The vertical Non-uniform corrosion of Reinforced concrete exposed to” Construction and Building Materials, 第183卷, 2018年 6月 26日 (2018 - 06 - 26), 180-188页	1-4

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/082084

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	109231906	A	2019年 1月 18日	无	
CN	108546483	A	2018年 9月 18日	无	
CN	105778919	A	2016年 7月 20日	无	
KR	20110108955	A	2011年 10月 6日	KR 101102594 B1	2012年 1月 3日
CN	109097313	A	2018年 12月 28日	无	
CN	109337944	A	2019年 2月 15日	无	
CN	108823198	A	2018年 11月 16日	WO 2020015039 A1	2020年 1月 23日
JP	09302842	A	1997年 11月 25日	JP H09302842 A	1997年 11月 25日
CN	105669073	A	2016年 6月 15日	CN 105669073 B	2017年 10月 10日
CN	102992673	A	2013年 3月 27日	CN 102992673 B	2015年 1月 14日
CN	103043937	A	2013年 4月 17日	CN 103043937 B	2015年 12月 23日
CN	105238218	A	2016年 1月 13日	CN 105238218 B	2018年 6月 19日
CN	104193216	A	2014年 12月 10日	无	
KR	20100113399	A	2010年 10月 21日	KR 101071239 B1	2011年 10月 10日