

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610047766.0

[51] Int. Cl.

*C09D 163/00 (2006.01)*

*C09D 5/16 (2006.01)*

*B05D 5/08 (2006.01)*

*B05D 7/14 (2006.01)*

[43] 公开日 2008年3月19日

[11] 公开号 CN 101143989A

[22] 申请日 2006.9.15

[21] 申请号 200610047766.0

[71] 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

[72] 发明人 孙立贤 刘颖雅 徐 芬 褚海亮  
张 涛

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司  
代理人 许宗富 周秀梅

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种疏水涂料及其应用

[57] 摘要

本发明涉及金属涂层，具体的说是一种疏水涂料制备及其应用，可按如下步骤制备，1) 将有机硅烷在水醇溶液中加热回流得到凝胶前体；2) 将凝胶前体与有机硅油，无机纳米粒子在溶剂  $C_1 - C_4$  醇中超声分散 20min - 1h，然后加热回流，得到均匀的混和浆液，即为产品涂层浆液。本发明制备工艺简单，成本低，通过对金属材料表面进行疏水处理可有效的提高金属的表面疏水性能，从而为材料的防腐提供了一种有效的途径。适用于金属材料的防水防腐、飞船的环境控制和生命保障系统及外墙自清洁涂料等方面的应用。

1. 一种疏水涂料，其特征在于：可按如下步骤制备，
  - 1) 将有机硅烷在水醇溶液中加热回流得到凝胶前体；
  - 2) 将凝胶前体与有机硅油，无机纳米粒子在溶剂  $C_1-C_4$  醇中超声分散 20min-1h，然后加热回流，得到均匀的混和浆液，即为产品涂层浆液。
2. 按照权利要求 1 所述的疏水涂料，其特征在于：所述有机硅烷为正硅酸乙酯或正硅酸甲酯；有机硅油为二甲基硅油或线性体硅油；无机纳米粒子为纳米二氧化硅、纳米二氧化锆、纳米二氧化钛和/或纳米二氧化铈。
3. 按照权利要求 1 所述的疏水涂料，其特征在于：所述步骤 1) 中水醇溶液中醇的选取可以为甲醇，乙醇和/或异丙醇；硅烷与水醇溶液的体积比为 1~2；2，水醇溶液中水醇的体积比为 1：0.5-1.5；水为去离子水先用盐酸或硫酸调 pH 值在 4~6 之间，加热回流，回流时间 12~36 小时。
4. 按照权利要求 1 所述的疏水涂料，其特征在于：所述步骤 2) 中硅油、纳米粒子、 $C_1-C_4$  醇及凝胶前体中的有机硅烷的质量比为 0.5~1：2~5：80-105：10；加热回流温度为 70-90℃，回流时间 12~48 小时。
5. 按照权利要求 1 所述的疏水涂料，其特征在于：所述无机纳米粒子粒径 1-100nm 为宜，且粒径均匀。
6. 一种权利要求 1 所述疏水涂料的应用，其特征在于：所述涂层浆液用于对金属材料表面进行疏水处理，具体操作过程为
  - 1) 将制得的浆液经超声波振荡均匀后，均匀的涂抹在金属材料表面；
  - 2) 将处理后的金属材料于 300-410℃ 下焙烧 5~20min，冷却后即在金属材料表面得到疏水涂层。
7. 按照权利要求 6 所述疏水涂料的应用，其特征在于：所述金属材料涂层前应进行预处理，将金属材料经表面清洁处理后，在 0.5-2mol/L 的氢氧化钠溶液中浸泡大于 10 分钟，80-105℃ 烘干，备用。
8. 按照权利要求 7 所述疏水涂料的应用，其特征在于：所述金属表面的清洁处理采用打磨抛光的方法。
9. 按照权利要求 6 所述疏水涂料的应用，其特征在于：所述浆液的涂抹方式可为：浸涂法，将金属材料浸泡在浆液中，然后匀速提拉出来；旋涂法，将金属材料浸泡在浆液中，控制其旋转速度应 800-1500rpm；或用毛刷沾取浆液均匀的涂抹于金属材料表面。
10. 按照权利要求 6 所述疏水涂料的应用，其特征在于：所述金属材料镍、镍合金、铝、铝合金、锌、锌合金、铁、铁合金、铜、铜合金、镁或镁合金。

## 一种疏水涂料及其应用

### 技术领域

本发明涉及金属涂层技术，具体的说是一种疏水涂料及其在金属表面进行疏水处理中的应用。

### 背景技术

疏水涂层是一种涂层技术，在表面防腐和防水方面都有广泛的应用。这种技术的典型应用是用于在水溶性电解液的电极保护上；在建筑方面，外墙的涂料通常要求有一定的疏水性，通过提高表面的疏水性能，可以使表面的粉尘及杂质不能牢固的粘附在涂层表面，很容易被雨水带走，从而使表面具有自清洁功能也是疏水涂层应用的一个方向；另外飞船的环境控制和生命保障系统需要为航天员提供一个基本的生活条件和适宜的工作环境，这就对密封舱内部的温度，湿度有一定的要求，从而对内部材料有很高的防水防腐要求和除湿要求，也是本疏水涂层的应用方向之一。

过去常用的表面防腐涂层的主要成分为聚合物膜，疏水固体装填物，及疏水液体等，然而由于他们的成键形式多种多样，无法对表面实现防腐及防水等方面双功能的保护。

硅烷在发现其卓越防腐性能以前，硅烷作为胶粘剂被广泛应用于玻璃或陶瓷强化高聚复合材料中。据报道，经过少量硅烷处理的玻璃强化体与高聚物基体形成的界面具有很好的粘接强度，因此大大提高了复合材料的整体机械性能。系统而全面的硅烷防锈性能的研究始于二十世纪九十年代初。通过这些研究发现，硅烷可以有效地用于如下金属或合金的防护：铝及铝合金，锌及锌合金（包括镀锌钢板），铁及铁合金（包括普通碳钢及不锈钢），铜及铜合金，镁及镁合金等。

接触角是衡量疏水涂料性能的一个主要指标，接触角越大，疏水性能越好。

美国专利[US 6743467 B1]介绍了一种疏水材料，并将其应用在涂层技术上，接触角达到了 $150^{\circ}\text{C}$ 以上，然而其所采用的制备方法对有机硅油的粘度有一定的要求，而我们所选用的有机硅油成本低廉，原料易得，且经过涂料处理的金属表面接触角达到了 $161^{\circ}\text{C}$ 。而将该涂层材料应用于孔径为5微米的镍基金属板材，其接触角达到 $140^{\circ}\text{C}$ ，而透气率没有影响。

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种疏水涂料及在金属表面进行疏水处理中的应用。该材料是利用由有机硅烷和硅油掺杂无机纳米粒子共处理制得的，利用无毒无污染的原料制备的疏水浆液对金属表面进行疏水处理，制备工艺简单，成本低，并有效的提高了金属表面的疏水能力。

为达到上述目的，本发明的采用技术方案为：

一种疏水涂料，可按如下步骤制备，

1) 将有机硅烷在水醇溶液中加热回流得到凝胶前体；

2) 将凝胶前体与有机硅油，无机纳米粒子在溶剂  $C_1-C_4$  醇中超声分散 20min-1h，然后加热回流，得到均匀的混和浆液，即为产品涂层浆液，涂层浆液是一种凝胶和纳米粒子的复合材料。

所述有机硅烷为正硅酸乙酯或正硅酸甲酯；有机硅油为二甲基硅油或线性体硅油；无机纳米粒子为纳米二氧化硅、纳米二氧化锆、纳米二氧化钛、纳米二氧化铈。

步骤 1) 中水醇溶液中醇的选取可以为甲醇，乙醇和/或异丙醇；硅烷与水醇溶液的体积比为 1~2: 2，水醇溶液中水醇的体积比为 1: 0.5-1.5；水为去离子水先用盐酸或硫酸调 pH 值在 4~6 之间，加热回流，回流时间 12~36 小时；

步骤 2) 中硅油、纳米粒子、 $C_1-C_4$  醇及凝胶前体中的有机硅烷的质量比为 0.5~1: 2~5: 80-105: 10；加热回流温度为 70-90℃，回流时间 12~48 小时；无机纳米粒子粒径 1-100nm 为宜，且粒径均匀；

所述涂层浆液用于对金属材料表面进行疏水处理，具体操作过程为

1) 将制得的浆液经超声波振荡均匀后，均匀的涂抹在金属材料表面；

2) 将处理后的金属材料于 300-410℃ 下焙烧 5~20min，冷却后即得在金属材料表面得到疏水涂层。

金属材料涂层前应进行预处理，将金属材料经表面清洁处理后，在 0.5-2mol/L 的氢氧化钠溶液中浸泡大于 10 分钟，80-105℃ 烘干，备用。

金属表面的清洁处理采用打磨抛光的方法。

浆液的涂抹方式可为：浸涂法，将金属材料浸泡在浆液中，然后匀速提拉出来；旋涂法，将金属材料浸泡在浆液中，控制其旋转速度应 800-1500rpm；或用毛刷沾取浆液均匀的涂抹于金属材料表面。

所述金属材料包括各类金属基材，如：镍、镍合金、铝、铝合金、锌、锌合金（包括镀锌钢板）、铁、铁合金（包括普通碳钢及不锈钢）、铜、铜合金、镁或镁合金等；多孔金属材料，如泡沫镍等。

本发明具有如下优点：

1. 无毒无污染。本发明疏水涂层材料采用无毒无污染的原料有机硅烷，有机硅油及无机纳米粒子。以硅氧键为主体的有机硅烷，不仅无毒，对人体无害，而且硅氧键的键能较高，为  $443.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，是作为涂层材料所必须的耐一定温度和强度的先决条件。而硅氧键的极性很强，这是与基体实现良好结合力的基础；适用广泛，经硅烷处理过的金属表面的防腐性及对有机涂层的胶粘性能优异。

2. 有效的提高了金属表面的疏水能力。固体表面的纳米结构对超疏水性起到重要的作用，它可以产生很高的接触角；本发明通过引入无机纳米粒子对表面进行微结构处理，降低水滴与固体表面之间的接触面，从而极易从

固体表面脱落，实现了对固体表面的疏水处理。

3.工艺过程简单。本发明利用有机硅烷通过溶胶凝胶法制备有疏水性能的凝胶前体；利用硅油的耐热，耐紫外线老化及耐水性好的特点，通过共混回流处理，对凝胶前体进行化学改性。

4.应用方便。金属表面疏水涂层的制备是通过浸涂或旋涂法对表面进行处理，最后通过焙烧将涂料固化在表面上，有效的缩短了涂料的固化时间。为材料的防腐提供了一种有效的途径；适用于金属材料的防水防腐、飞船的环境控制和生命保障系统及外墙自清洁涂料等方面的应用。

### 附图说明

图 1 为本发明的实施例 1 的金属平板未涂涂料前的接触角（111 度）示意图；

图 2 为本发明的具体实施例 1 的金属平板涂涂料后的接触角（161.5 度）示意图；

图 3 为本发明的具体实施例 2 的金属圆筒涂涂料前的接触角（85.8 度）示意图；

图 4 为本发明的具体实施例 2 的金属圆筒涂涂料后的接触角（140 度）示意图。

### 具体实施方式

#### 实施例 1

取 5.4ml 去离子水用 1mol/L 的盐酸调 pH 值至 4，与 5g 正硅酸乙酯（TEOS），5.4ml 无水乙醇（EtOH）混和，97℃回流 24 小时得到凝胶前体。

向凝胶前体中加入 3.5g 二甲基硅油，1g 纳米二氧化硅（粒径 7nm），50g 异丙醇，混合后超声 120 分钟，令混和液均匀分散，然后在搅拌的条件下 86℃回流 48h，得到涂层浆液，超声，备用。

取一块面积为  $2 \times 2\text{cm}^2$  大小的金属镍片经打磨，抛光处理后，在 1mol/L 的氢氧化钠溶液中浸泡大于 10 分钟，90℃烘干，备用。

将制得的浆液经超声振荡均匀后，旋涂在材料表面，旋涂速度为 1000rpm。

将处理后的材料于 400℃下焙烧 20min，冷却后即在材料表面得到疏水涂层。

#### 实施例 2

取 5.4ml 水用盐酸调 pH 值至 6，与 5g 正硅酸乙酯（TEOS），5.4ml 无水甲醇（MeOH）混和，97℃回流 24 小时得到凝胶前体。

接下来的涂层浆液制备过程同实施例 1。

将圆筒状多孔镍材料经表面清洁处理后，在 1mol/L 的氢氧化钠溶液中浸泡大于 10 分钟，90℃烘干，备用。

将制得的浆液经超声波振荡均匀后，均匀的浸涂在材料表面，将处理后的材料于 400℃下焙烧 10min，冷却后即在材料表面得到疏水涂层。

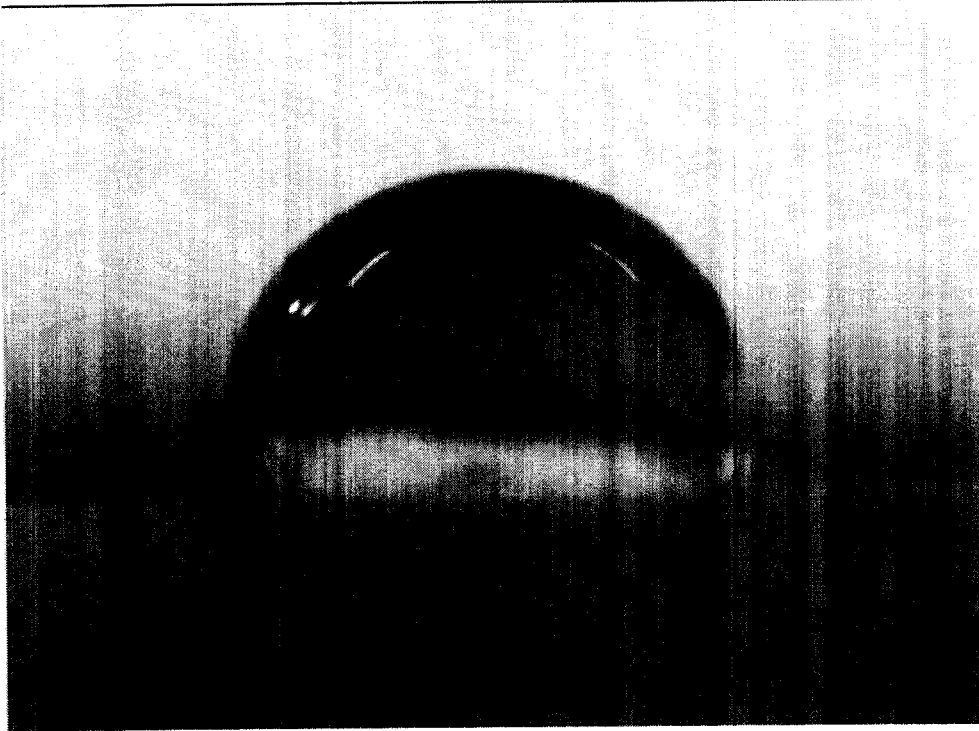


图 1

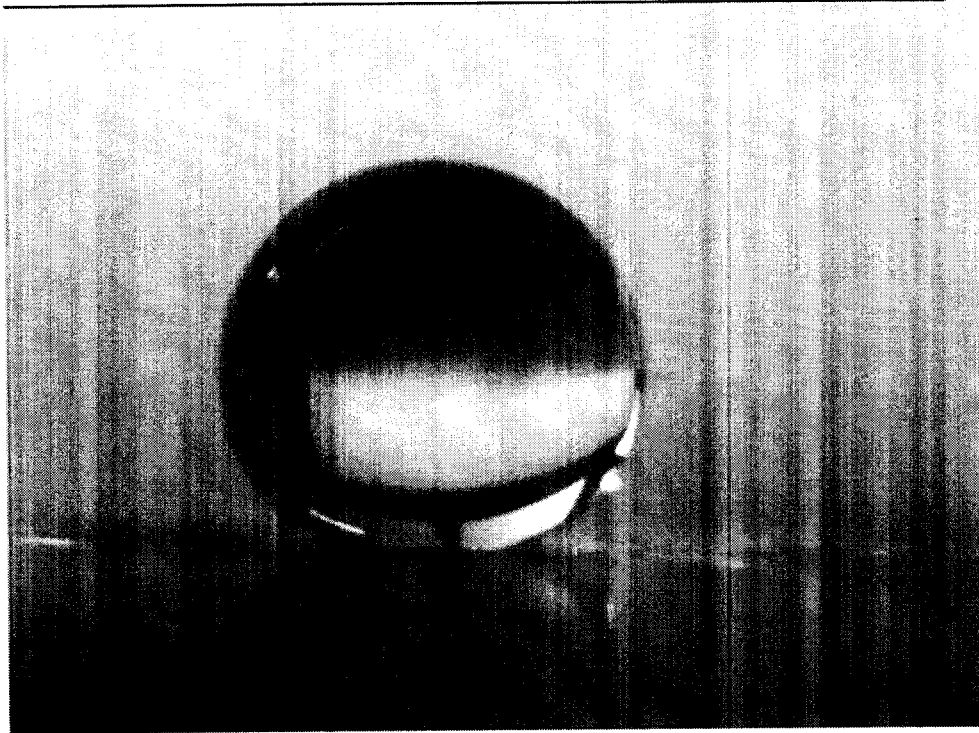


图 2

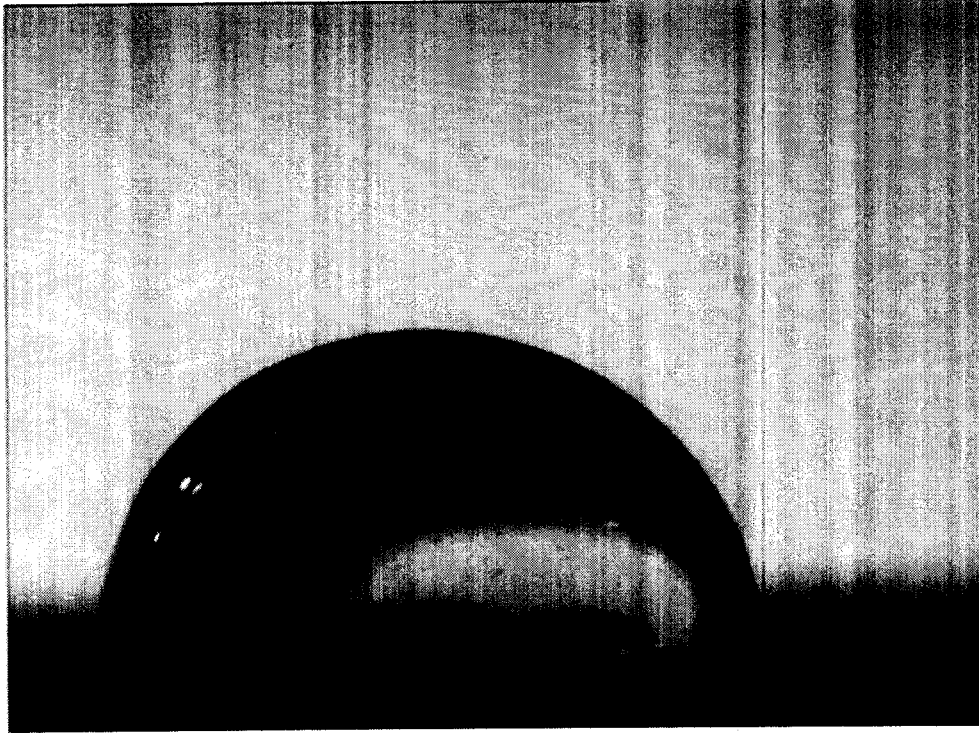


图 3

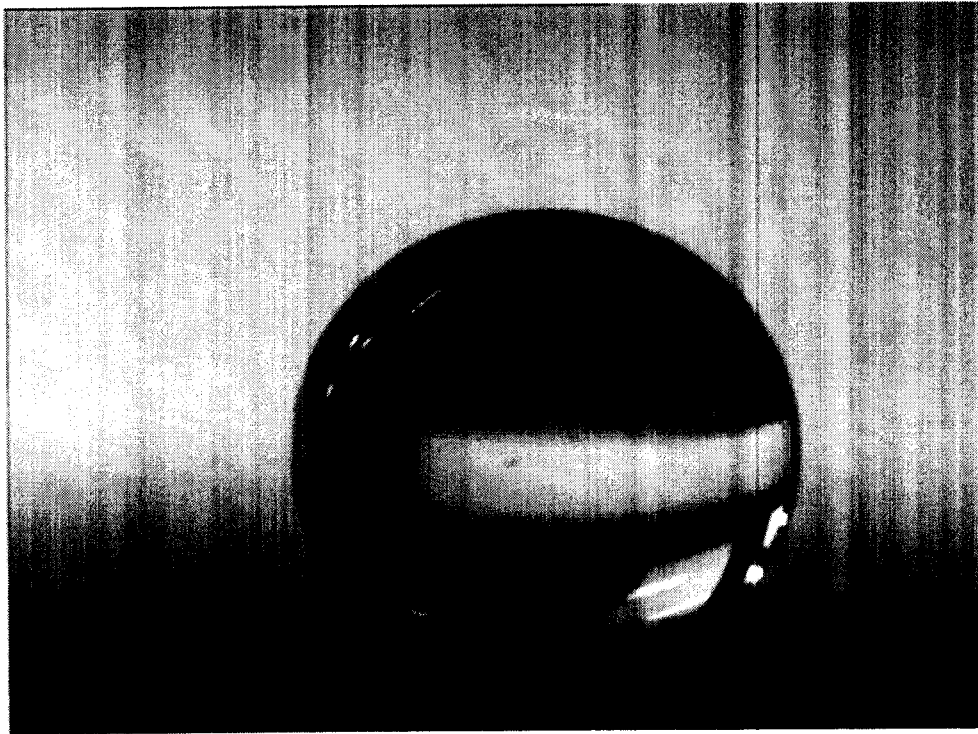


图 4