

(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 9 月 24 日 (24.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/186579 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 175/04 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C09D 7/62 (2018.01) *C08G 18/10* (2006.01)
C08G 18/61 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/082159

(22) 国际申请日: 2019 年 4 月 11 日 (11.04.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910205616.5 2019 年 3 月 19 日 (19.03.2019) CN

(71) 申请人: 山东科技大学 (SHANDONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国

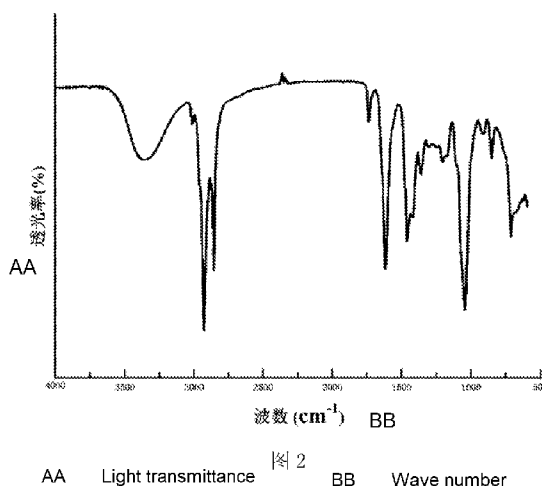
山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。

(72) 发明人: 苗德俊 (MIAO, Dejun); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。程英模 (CHENG, Yingmo); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。蒋家琛 (JIANG, Jiachen); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。孔令晓 (KONG, Lingxiao); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。徐毓名 (XU, Yuming); 中国山东省青岛市黄岛区前湾港路 579 号, Shandong 266590 (CN)。

(74) 代理人: 青岛智地领创专利代理有限公司 (QINGDAO ZHIDILINGCHUANG PATENT

(54) **Title:** PREPARATION METHOD FOR ENVIRONMENTALLY FRIENDLY SUPER-HYDROPHOBIC COATING WITH HIGH MECHANICAL DURABILITY

(54) 发明名称: 一种高机械耐久性的环保超疏水涂层的制备方法



(57) **Abstract:** A preparation method for an environmentally friendly super-hydrophobic coating with high mechanical durability, comprising the following steps: using filtered and purified waste edible oil as a raw material, synthesising the waste edible oil fatty amides by means of an amino decomposition reaction; using waste edible oil fatty amides and toluene diisocyanate as raw materials, employing a one-step process to prepare a polyurethane prepolymer; capping the polyurethane polymer by means of a double-ended ammonia-based silicone oil to obtain modified polyurethane; mixing the silicone-modified polyurethane with hydrophobically treated silicon carbide particles and, after magnetic stirring, spraying same onto a substrate, and drying and curing to obtain the super-hydrophobic coating.

(57) **摘要:** 一种高机械耐久性环保超疏水涂层的制备方法, 包括以下步骤: 以过滤提纯后的废弃食用油为原料, 经过氨基分解反应合成废弃食用油脂肪酰胺; 以废弃食用油脂肪酰胺和甲苯二异氰酸酯为原料, 采用一步法制备得到聚氨酯预聚体; 通过双端型氨烷基硅油对聚氨酯预聚体进行封端, 得到了改性聚氨酯; 将有机硅改性聚氨酯与疏水处理过的碳化硅颗粒混合, 经过磁力搅拌后喷涂到底材上, 干燥固化后得到该超疏水涂层。

AGENCY CO., LTD); 中国山东省青岛市黄岛区江山路480号青岛研创中心4号楼602室雷钰, 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, 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))。

一种高机械耐久性的环保超疏水涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及涂层的制备技术领域，具体涉及一种环保超疏水涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 由于长期开采，浅埋煤层已经枯竭，大部分煤矿不得不开采深埋煤层。随着开采深度的增加，围岩温度也随之上升，导致采矿作业中热害的风险不断增加。对于高温矿井，一般情况下只靠矿井通风不能解决高温热害问题。为了保证员工的正常工作，多数情况下必须建造相应的冷却系统。伴随着技术的革新，空冷器降温技术已经广泛的应用于采煤行业，成为降低矿井高温的主要手段之一。矿用空冷器一般布置在井下采掘工作面或工作面的进风巷道中，而井下空气受污染比较严重，煤尘较多，高温高湿，且空间狭窄。矿井恶劣的工作环境使翅片表面十分容易积尘，严重影响空冷器的换热效果。

[0003] 超疏水表面因其在自清洁、防结冰和防腐蚀领域的潜在应用，引起了学术界和工业界的极大兴趣。大多数现代涂料经过合成，可以提供疏水/超疏水表面。制造疏水涂层有两个必不可少的要求：一个是低表面能材料，另一个是微纳米分层结构。超疏水涂层由于低表面能组分与基材之间的粘附力比较差，微纳米结构非常脆弱，当表面受到冲击，摩擦等机械作用很容易损坏而失去超疏水性能，没有高机械性能的超疏水涂层在实际应用中很难发挥作用。

[0004] 目前，现有技术有关超疏水涂料/层的制备主要有：

[0005] CN108505319A公开了一种环保型超疏水材料及其制备方法和应用，其主要利用纳米材料对基底材料的整体三维结构进行修饰，从而提高基底材料整体三维结构的粗糙度，制备疏水性能优良的超疏水材料，主要研究方法为：将三氯化铁、尿素、十二烷基磺酸钠溶解于去离子水中，得混合液，然后将混合液和基底材料加入到特氟隆衬里的高压釜中进行水热反应，自然冷却至室温，用去离子水冲洗、干燥，得环保型超疏水材料；

[0006] CN109207023A公开了一种航空材料表面环保疏水涂层的可控制备方法，该

制备方法包括以下步骤：将环氧树脂用丙酮溶解后喷涂在处理过的航空材料基材上，得到粘接层，然后将硬脂酸锌粉体与环氧树脂用机械搅拌混合均匀后加入固化剂，再加入适量的丙酮混合均匀后喷涂在粘接层上，将所得涂层样品在室温条件下干燥，然后将其在乙酸溶液中刻蚀，清洗干燥后在硬脂酸的无水乙醇溶液修饰，干燥即得疏水涂层；

[0007] CN107880770A公开了一种环保多功能超疏水涂层的制备方法，其制备方法主要包括纳米二氧化钛粉体的制备、异氰酸十八酯改性的纳米二氧化钛粉体的制备、硅树脂与改性的纳米二氧化钛粉体混合涂层的制备、将所得的疏水涂料涂覆在基底上，即得超疏水涂层。

[0008] 上述现有技术中的超疏水涂层都具备超疏水性，然而，其机械耐久性能无法满足要求，随着化石资源的枯竭，加上人们环保意识的提高，使用更可持续和环保的原材料来制造生物基聚合物正在受到越来越多的关注。综上所述，有必要研发一种具有高机械耐久性的环保超疏水涂层。

发明概述

技术问题

问题的解决方案

技术解决方案

[0009] 为了解决上述现有技术中超疏水涂层存在的机械性能差这一主要技术问题，本发明提出了一种高机械耐久性的环保超疏水涂层的制备方法，通过该方法制备得到的涂层其机械耐久性能优良。

[0010] 为了解决上述技术问题，本发明采用了以下技术方案：

[0011] 一种环保超疏水涂层的制备方法，依次包括以下步骤：

[0012] a 制备废弃食用油脂肪酰胺，

[0013] 以过滤提纯后的废弃食用油为原料，经过氨基分解反应合成废弃食用油脂肪酰胺；

[0014] b 制备聚氨酯预聚体，

[0015] 在室温条件下，将废弃食用油脂肪酰胺溶解于丙酮中，得到50wt%的废弃食用油脂肪酰胺溶液，将废弃食用油脂肪酰胺溶液加入到甲苯二异氰酸酯中，使用

二月桂酸二丁基锡作为催化剂，在一定温度下搅拌，达到可倾倒粘度即可得到聚氨酯预聚体；

[0016] c 制备改性聚氨酯，

[0017] 通过双端型氨烷基硅油对聚氨酯预聚体进行封端，制得改性聚氨酯；

[0018] d 制备环保超疏水涂层，

[0019] 将碳化硅颗粒通过疏水处理得疏水碳化硅粉末，然后将所述的改性聚氨酯与所述的疏水碳化硅粉末混合，经过磁力搅拌后喷涂到底材上，干燥固化后即得；

[0020] 步骤d中，疏水处理步骤为：通过超声处理将碳化硅颗粒分散在乙醇溶液中，然后加入双端型氨烷基硅油，在一定温度下磁力搅拌，得到改性纳米碳化硅溶液，经过离心洗涤干燥后，即得疏水碳化硅粉末；

[0021] 所述的疏水碳化硅粉末与所述的改性聚氨酯的质量比为2~10:1。

[0022] 作为本发明的一个优选方案，步骤a中，废弃食用油脂肪酰胺的制备步骤为：首先将甲醇钠和二乙醇胺置于反应瓶中，打开加热开关和磁力搅拌装置，在80℃下加热搅拌20分钟，然后在60分钟内逐滴加入提纯后的废弃食用油，将提纯后的废弃食用油完全加入后，将反应温度升至120℃并在该温度下继续搅拌反应3小时，即得，所述甲醇钠、二乙醇胺和废弃食用油的摩尔比为1:45:15。

[0023] 作为本发明的另一个优选方案，步骤b中，废弃食用油脂肪酰胺和甲苯二异氰酸酯的摩尔比1:1.2，在70℃下搅拌2h即达到可倾倒粘度。

[0024] 进一步的，步骤c中，将双端型氨烷基硅油逐滴加入到聚氨酯预聚体中，采用丙酮调节体系粘度，在55℃下继续搅拌反应3小时，即得改性聚氨酯；所述的聚氨酯预聚体和双端型氨烷基硅油的摩尔比为1:2。

[0025] 进一步的，所述的疏水处理步骤中，将碳化硅颗粒通过超声处理分散在乙醇溶液中，持续30min，然后加入双端型氨烷基硅油，在70℃下磁力搅拌4h。

[0026] 进一步的，所述的双端型氨烷基硅油是由羟基聚二甲基硅氧烷和3-氨基丙基三乙氧基硅烷合成的。

[0027] 进一步的，步骤d中，所述的碳化硅颗粒的粒径为30~100nm，颗粒形状为球形。

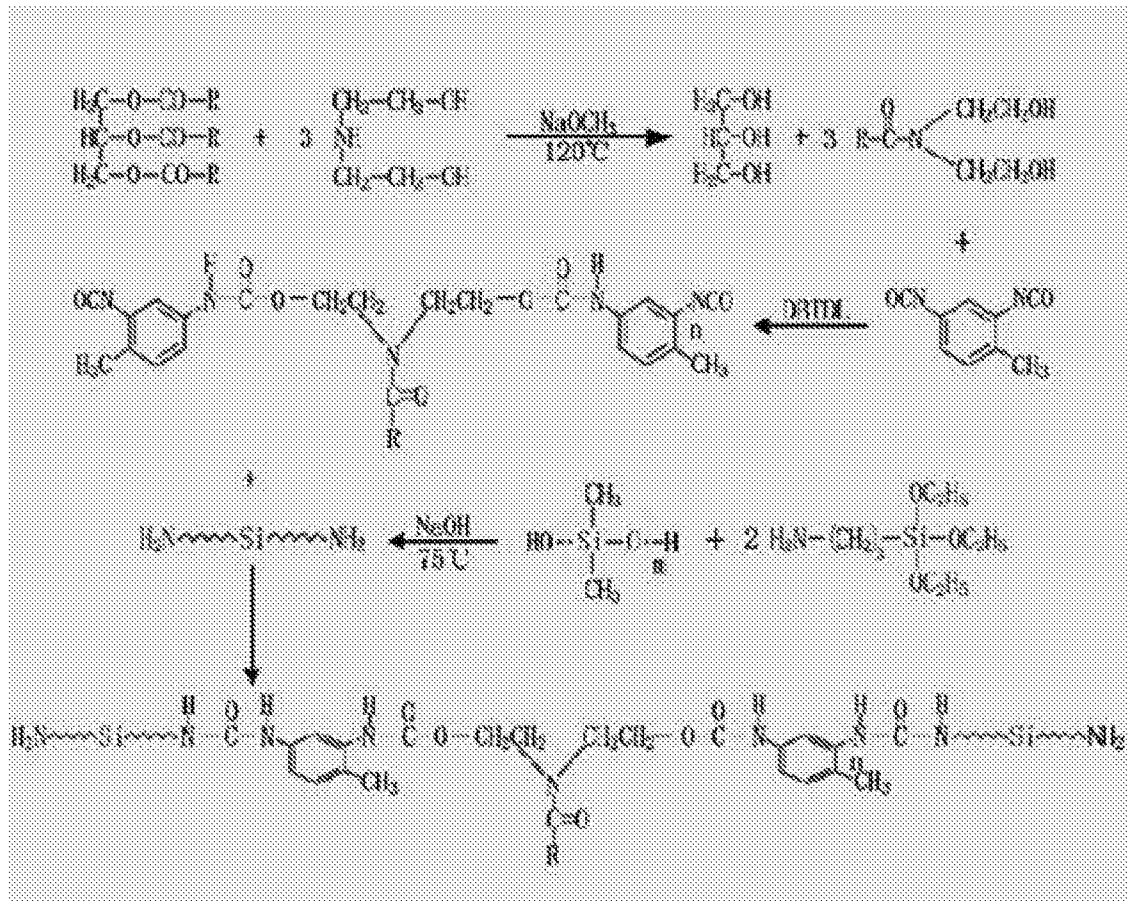
[0028] 进一步的，所述碳化硅颗粒、乙醇溶液和双端型氨烷基硅油的质量比依次为2:

3:10, 干燥温度为130°C。

[0029] 进一步的, 所述的底材为玻璃、铜、铝或铁。

[0030] 下面对本发明的反应机理做简要说明, 下面为改性聚氨酯的反应方程式:

[0031]



发明的有益效果

有益效果

[0032] 与现有技术相比, 本发明带来了以下有益技术效果:

[0033] 在原料的选取方面, 以废弃食用油作为原料, 既处理了废物又降低其对环境的污染, 价格低廉且环保;

[0034] 从制备方法方面, 采用双端型氨烷基硅油对聚氨酯预聚体进行封端, 提高了聚氨酯的交联能力, 进而增强了涂层与底材的结合能力; 采用物理性能优异的碳化硅颗粒做为填充物来提高涂层的机械耐久性, 为了避免团聚现象对碳化硅颗粒进行疏水处理, 经过疏水处理后的纳米碳化硅具有良好的分散性, 能够均匀地分布在改性聚氨酯中, 营造了粗糙的微纳米表面, 使涂层的疏水性能进一步

提高，采用易挥发的丙酮作为溶剂，涂层形成后基本无残留；本发明制备得到的环保超疏水涂层具有良好的机械性能，砂纸磨损实验后通过DSA100接触角分析仪进行接触角测试，测得该涂层对水滴的接触角均在150°以上。

[0035] 需要特别说明的是，本申请通过对碳化硅颗粒进行疏水处理，其显著提高了涂层的疏水性能，具体结果参见对比例1。

对附图的简要说明

附图说明

[0036] 下面结合附图对本发明做进一步说明：

[0037] 图1为本发明环保超疏水涂层的制备工艺流程图；

[0038] 图2为废弃食用油脂肪酰胺的红外谱图；

[0039] 图3为聚氨酯预聚体的红外谱图；

[0040] 图4为改性聚氨酯的红外谱图；

[0041] 图5为实施例1制备得到的超疏水涂层的扫描电镜照片；

[0042] 图6为本发明实施例其接触角与磨损次数的关系图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0043] 本发明提出了一种高机械耐久性的环保超疏水涂层的制备方法，为了使本发明的优点、技术方案更加清楚、明确，下面结合具体实施例对本发明做详细说明。

[0044] 本发明所选取原料均可通过商业渠道购买获得。

[0045] 本发明高机械耐久性的环保超疏水涂层的制备方法，如图1所示，首先采用提纯后的废弃食用油制备得到聚氨酯预聚体，然后采用双端型氨烷基硅油对聚氨酯预聚体进行封端得到改性聚氨酯，最后将改性聚氨酯与疏水处理过的碳化硅颗粒混合，喷涂得到高机械耐久性的环保超疏水涂层。

[0046] 实施例1：

[0047] 步骤一、废弃食用油脂肪酰胺的制备，首先将甲醇钠（0.007mol）和二乙醇胺（0.32mol）置于三颈圆底烧瓶中，打开加热开关和磁力搅拌装置，在80℃下加热搅拌20分钟，然后在60分钟内逐滴加入提纯后的废弃食用油（0.1mol）。将提

纯后的废弃食用油完全加入后，将反应温度升至120°C并在该温度下继续搅拌反应3小时得到废弃食用油脂肪酰胺；

[0048] 步骤二、聚氨酯预聚体的制备，将废弃食用油脂肪酰胺和甲苯二异氰酸酯为原料，采用一步法制备聚氨酯预聚体。在室温条件下，将废弃食用油脂肪酰胺溶解于丙酮中，得到50wt%的废弃食用油脂肪酰胺溶液。将废弃食用油脂肪酰胺溶液加入到甲苯二异氰酸酯中，保持NCO/OH比为1.2: 1，使用二月桂酸二丁基锡作为催化剂，在70°C下搅拌2h达到可倾倒粘度即可得到聚氨酯预聚体；

[0049] 步骤三、改性聚氨酯的制备，将双端型氨烷基硅油逐滴加入到聚氨酯预聚体中，保持双端型氨烷基硅油和聚氨酯预聚体的摩尔比为2:1，采用丙酮调节体系粘度，在55°C下继续搅拌反应3小时，得到有机硅改性聚氨酯。

[0050] 图2为废弃食用油脂肪酰胺的红外谱图，其中3358cm⁻¹处为OH的伸缩振动峰，2852和2920cm⁻¹处观察到的吸收带分别是由于CH₂和CH₃基团的对称和不对称拉伸，1357cm⁻¹和1456cm⁻¹处为CH₂弯曲振动峰，1614cm⁻¹处为酰胺基团中的C=O伸缩振动峰，在1207cm⁻¹处为C-N伸缩振动峰，-N-C=O和-OH的存在证明废弃食用油脂肪酰胺的合成。

[0051] 图3为聚氨酯预聚体的红外谱图，其中3340cm⁻¹为N-H伸缩振动峰，1725 cm⁻¹为氨基甲酸酯C=O的伸缩振动峰，1600cm⁻¹为苯环骨架的伸缩振动峰，1230 cm⁻¹为C-O伸缩振动峰。

[0052] 图4为改性聚氨酯的红外谱图，1075cm⁻¹吸收峰变强，是因为Si-O-Si伸缩振动峰与C-O-C伸缩振动峰重叠的结果，说明Si-O-Si成功引入聚氨酯主链中。

[0053] 步骤四、环保超疏水涂层的制备，将粒径为30纳米的碳化硅颗粒通过超声处理分散在乙醇溶液中，持续30min，然后加入双端型氨烷基硅油，在70°C下磁力搅拌4h，得到改性纳米碳化硅溶液，经过离心洗涤干燥后，得到疏水纳米碳化硅粉末。将有机硅改性聚氨酯与疏水碳化硅粉末混合，改性聚氨酯和疏水碳化硅粉末的质量比为4:1，经过磁力搅拌后喷涂到底材上，干燥固化即可得到相应的高机械耐久性的环保超疏水涂层。

[0054] 采用DSA100接触角分析仪测得该超疏水涂层对水滴的接触角为163°。

[0055] 图5为制备的超疏水涂层的扫描电镜照片，从图中可以发现，球形碳化硅颗粒

均匀在基质中，形成了粗糙的微纳米表面。

[0056] 通过砂纸磨损试验评价超疏水涂层的耐磨性能，将重量为200g的砝码置于涂有超疏水涂层的样品上，超疏水涂层与砂纸接触，将样品沿同一方向移动20厘米，一共10次。其接触角与磨损次数的关系如图6所示，图6中各组液滴的接触角均大于150°，说明本发明制备的超疏水涂层具有良好的机械耐久性能。

[0057] 实施例2:

[0058] 步骤一、废弃食用油脂肪酰胺的制备，首先将甲醇钠（0.007mol）和二乙醇胺（0.32mol）置于三颈圆底烧瓶中，打开加热开关和磁力搅拌装置，在80℃下加热搅拌20分钟，然后在60分钟内逐滴加入提纯后的废弃食用油（0.1mol）。将提纯后的废弃食用油完全加入后，将反应温度升至120℃并在该温度下继续搅拌反应3小时得到废弃食用油脂肪酰胺；

[0059] 步骤二、聚氨酯预聚体的制备，将废弃食用油脂肪酰胺和甲苯二异氰酸酯为原料，采用一步法制备聚氨酯预聚体。在室温条件下，将废弃食用油脂肪酰胺溶解于丙酮中，得到50wt%的废弃食用油脂肪酰胺溶液。将废弃食用油脂肪酰胺溶液加入到甲苯二异氰酸酯中，保持NCO/OH比为1.2: 1，使用二月桂酸二丁基锡作为催化剂，在70℃下搅拌2h达到可倾倒粘度即可得到聚氨酯预聚体；

[0060] 步骤三、改性聚氨酯的制备，将双端型氨烷基硅油逐滴加入到聚氨酯预聚体中，保持双端型氨烷基硅油和聚氨酯预聚体的摩尔比为2:1，采用丙酮调节体系粘度，在55℃下继续搅拌反应3小时，得到有机硅改性聚氨酯。

[0061] 步骤四、环保超疏水涂层的制备，将粒径为30纳米的碳化硅颗粒通过超声处理分散在乙醇溶液中，持续30min，然后加入双端型氨烷基硅油，在70℃下磁力搅拌4h，得到改性纳米碳化硅溶液，经过离心洗涤干燥后，得到疏水纳米碳化硅粉末。将有机硅改性聚氨酯与疏水碳化硅粉末混合，改性聚氨酯和疏水碳化硅粉末的质量比为10:1，经过磁力搅拌后喷涂到底材上，干燥固化即可得到相应的环保超疏水涂层。

[0062] 采用DSA100接触角分析仪测得该超疏水涂层对水滴的接触角为150°。

[0063] 实施例3:

[0064] 步骤一、废弃食用油脂肪酰胺的制备，首先将甲醇钠（0.007mol）和二乙醇胺

(0.32mol) 置于三颈圆底烧瓶中, 打开加热开关和磁力搅拌装置, 在80°C下加热搅拌20分钟, 然后在60分钟内逐滴加入提纯后的废弃食用油 (0.1mol)。将提纯后的废弃食用油完全加入后, 将反应温度升至120°C并在该温度下继续搅拌反应3小时得到废弃食用油脂肪酰胺;

[0065] 步骤二、聚氨酯预聚体的制备, 将废弃食用油脂肪酰胺和甲苯二异氰酸酯为原料, 采用一步法制备聚氨酯预聚体。在室温条件下, 将废弃食用油脂肪酰胺溶解于丙酮中, 得到50wt%的废弃食用油脂肪酰胺溶液。将废弃食用油脂肪酰胺溶液加入到甲苯二异氰酸酯中, 保持NCO/OH比为1.2: 1, 使用二月桂酸二丁基锡作为催化剂, 在70°C下搅拌2h达到可倾倒粘度即可得到聚氨酯预聚体;

[0066] 步骤三、改性聚氨酯的制备, 将双端型氨烷基硅油逐滴加入到聚氨酯预聚体中, 保持双端型氨烷基硅油和聚氨酯预聚体的摩尔比为2:1, 采用丙酮调节体系粘度, 在55°C下继续搅拌反应3小时, 得到有机硅改性聚氨酯。

[0067] 步骤四、环保超疏水涂层的制备, 将粒径为30纳米的碳化硅颗粒通过超声处理分散在乙醇溶液中, 持续30min, 然后加入双端型氨烷基硅油, 在70°C下磁力搅拌4h, 得到改性纳米碳化硅溶液, 经过离心洗涤干燥后, 得到疏水纳米碳化硅粉末。将有机硅改性聚氨酯与疏水碳化硅粉末混合, 改性聚氨酯和疏水碳化硅粉末的质量比为8:1, 经过磁力搅拌后喷涂到底材上, 干燥固化即可得到相应的环保超疏水涂层。

[0068] 采用DSA100接触角分析仪测得该超疏水涂层对水滴的接触角为155°。

[0069] 实施例4:

[0070] 步骤一、废弃食用油脂肪酰胺的制备, 首先将甲醇钠 (0.007mol) 和二乙醇胺 (0.32mol) 置于三颈圆底烧瓶中, 打开加热开关和磁力搅拌装置, 在80°C下加热搅拌20分钟, 然后在60分钟内逐滴加入提纯后的废弃食用油 (0.1mol)。将提纯后的废弃食用油完全加入后, 将反应温度升至120°C并在该温度下继续搅拌反应3小时得到废弃食用油脂肪酰胺;

[0071] 步骤二、聚氨酯预聚体的制备, 将废弃食用油脂肪酰胺和甲苯二异氰酸酯为原料, 采用一步法制备聚氨酯预聚体。在室温条件下, 将废弃食用油脂肪酰胺溶解于丙酮中, 得到50wt%的废弃食用油脂肪酰胺溶液。将废弃食用油脂肪酰胺

溶液加入到甲苯二异氰酸酯中，保持NCO/OH比为1.2: 1，使用二月桂酸二丁基锡作为催化剂，在70°C下搅拌2h达到可倾倒粘度即可得到聚氨酯预聚体；

[0072] 步骤三、改性聚氨酯的制备，将双端型氨烷基硅油逐滴加入到聚氨酯预聚体中，保持双端型氨烷基硅油和聚氨酯预聚体的摩尔比为2:1，采用丙酮调节体系粘度，在55°C下继续搅拌反应3小时，得到有机硅改性聚氨酯。

[0073] 步骤四、环保超疏水涂层的制备，将粒径为30纳米的碳化硅颗粒通过超声处理分散在乙醇溶液中，持续30min，然后加入双端型氨烷基硅油，在70°C下磁力搅拌4h，得到改性纳米碳化硅溶液，经过离心洗涤干燥后，得到疏水纳米碳化硅粉末。将有机硅改性聚氨酯与疏水碳化硅粉末混合，改性聚氨酯和疏水碳化硅粉末的质量比为6:1，经过磁力搅拌后喷涂到底材上，干燥固化即可得到相应的环保超疏水涂层。

[0074] 采用DSA100接触角分析仪测得该超疏水涂层对水滴的接触角为159°。

[0075] 实施例5:

[0076] 步骤一、废弃食用油脂肪酰胺制备，首先将甲醇钠（0.007mol）和二乙醇胺（0.32mol）置于三颈圆底烧瓶中，打开加热开关和磁力搅拌装置，在80°C下加热搅拌20分钟，然后在60分钟内逐滴加入提纯后的废弃食用油（0.1mol）。将提纯后的废弃食用油完全加入后，将反应温度升至120°C并在该温度下继续搅拌反应3小时得到废弃食用油脂肪酰胺；

[0077] 步骤二、聚氨酯预聚体制备，将废弃食用油脂肪酰胺和甲苯二异氰酸酯为原料，采用一步法制备聚氨酯预聚体。在室温条件下，将废弃食用油脂肪酰胺溶解于丙酮中，得到50wt%的废弃食用油脂肪酰胺溶液。将废弃食用油脂肪酰胺溶液加入到甲苯二异氰酸酯中，保持NCO/OH比为1.2: 1，使用二月桂酸二丁基锡作为催化剂，在70°C下搅拌2h达到可倾倒粘度即可得到聚氨酯预聚体；

[0078] 步骤三、改性聚氨酯的制备，将双端型氨烷基硅油逐滴加入到聚氨酯预聚体中，保持双端型氨烷基硅油和聚氨酯预聚体的摩尔比为2:1，采用丙酮调节体系粘度，在55°C下继续搅拌反应3小时，得到有机硅改性聚氨酯。

[0079] 步骤四、环保超疏水涂层的制备，将粒径为30纳米的碳化硅颗粒通过超声处理分散在乙醇溶液中，持续30min，然后加入双端型氨烷基硅油，在70°C下磁力搅

拌4h，得到改性纳米碳化硅溶液，经过离心洗涤干燥后，得到疏水纳米碳化硅粉末。将有机硅改性聚氨酯与疏水碳化硅粉末混合，改性聚氨酯和疏水碳化硅粉末的质量比为2:1，经过磁力搅拌后喷涂到底材上，干燥固化即可得到相应的环保超疏水涂层。

[0080] 采用DSA100接触角分析仪测得该超疏水涂层对水滴的接触角为161°。

[0081] 对比例1:

[0082] 本对比例与实施例1相比，在步骤四中，省去对纳米碳化硅颗粒的疏水处理，除此外的方法步骤均相同，具体操作步骤如下：

[0083] 步骤一、废弃食用油脂肪酰胺的制备，首先将甲醇钠（0.007mol）和二乙醇胺（0.32mol）置于三颈圆底烧瓶中，打开加热开关和磁力搅拌装置，在80℃下加热搅拌20分钟，然后在60分钟内逐滴加入提纯后的废弃食用油（0.1mol）。将提纯后的废弃食用油完全加入后，将反应温度升至120℃并在该温度下继续搅拌反应3小时得到废弃食用油脂肪酰胺；

[0084] 步骤二、聚氨酯预聚体的制备，将废弃食用油脂肪酰胺和甲苯二异氰酸酯为原料，采用一步法制备聚氨酯预聚体。在室温条件下，将废弃食用油脂肪酰胺溶解于丙酮中，得到50wt%的废弃食用油脂肪酰胺溶液。将废弃食用油脂肪酰胺溶液加入到甲苯二异氰酸酯中，保持NCO/OH比为1.2: 1，使用二月桂酸二丁基锡作为催化剂，在70℃下搅拌2h达到可倾倒粘度即可得到聚氨酯预聚体；

[0085] 步骤三、改性聚氨酯的制备，将双端型氨烷基硅油逐滴加入到聚氨酯预聚体中，保持双端型氨烷基硅油和聚氨酯预聚体的摩尔比为2:1，采用丙酮调节体系粘度，在55℃下继续搅拌反应3小时，得到有机硅改性聚氨酯。

[0086] 步骤四、涂层的制备，将有机硅改性聚氨酯与粒径为30纳米的碳化硅颗粒混合，改性聚氨酯和纳米碳化硅颗粒的质量比为4:1，经过磁力搅拌后喷涂到底材上，干燥固化即可得到相应的涂层。

[0087] 采用DSA100接触角分析仪测得该涂层对水滴的接触角为117°

权利要求书

[权利要求 1]

一种环保超疏水涂层的制备方法，其特征在于，依次包括以下步骤：

a 制备废弃食用油脂肪酰胺，

以过滤提纯后的废弃食用油为原料，经过氨基分解反应合成废弃食用油脂肪酰胺；

b 制备聚氨酯预聚体，

在室温条件下，将废弃食用油脂肪酰胺溶解于丙酮中，得到50wt%的废弃食用油脂肪酰胺溶液，将废弃食用油脂肪酰胺溶液加入到甲苯二异氰酸酯中，使用二月桂酸二丁基锡作为催化剂，在一定温度下搅拌，达到可倾倒粘度即可得到聚氨酯预聚体；

c 制备改性聚氨酯，

通过双端型氨烷基硅油对聚氨酯预聚体进行封端，制得改性聚氨酯；

d 制备环保超疏水涂层，

将碳化硅颗粒通过疏水处理得疏水碳化硅粉末，然后将所述的改性聚氨酯与所述的疏水碳化硅粉末混合，经过磁力搅拌后喷涂到底材上，干燥固化后，即得；

所述的步骤d中，疏水处理步骤为：通过超声处理将碳化硅颗粒分散在乙醇溶液中，然后加入双端型氨烷基硅油，在一定温度下磁力搅拌，得到改性纳米碳化硅溶液，经过离心洗涤干燥后，即得疏水碳化硅粉末；

所述的疏水碳化硅粉末与所述的改性聚氨酯的质量比为2~10:1。

[权利要求 2]

根据权利要求1所述的一种环保超疏水涂层的制备方法，其特征在于：

步骤a中，废弃食用油脂肪酰胺的制备步骤为：首先将甲醇钠和二乙醇胺置于反应瓶中，打开加热开关和磁力搅拌装置，在80℃下加热搅拌20分钟，然后在60分钟内逐滴加入提纯后的废弃食用油，将提纯后的废弃食用油完全加入后，将反应温度升至120℃并在该温度下继续搅拌反应3小时，即得，所述甲醇钠、二乙醇胺和废弃食用油的摩尔比为1:45:15。

- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种环保超疏水涂层的制备方法，其特征在于：
步骤b中，废弃食用油脂肪酰胺和甲苯二异氰酸酯的摩尔比1:1.2，在70°C下搅拌2h即达到可倾倒粘度。
- [权利要求 4] 根据权利要求2或3所述的一种环保超疏水涂层的制备方法，其特征在于：
步骤c中，将双端型氨烷基硅油逐滴加入到聚氨酯预聚体中，采用丙酮调节体系粘度，在55°C下继续搅拌反应3小时，即得改性聚氨酯；所述的聚氨酯预聚体和双端型氨烷基硅油的摩尔比为1:2。
- [权利要求 5] 根据权利要求4所述的一种环保超疏水涂层的制备方法，其特征在于：
所述的疏水处理步骤中，将碳化硅颗粒通过超声处理分散在乙醇溶液中，持续30min，然后加入双端型氨烷基硅油，在70°C下磁力搅拌4h。
- [权利要求 6] 根据权利要求5所述的一种环保超疏水涂层的制备方法，其特征在于：
所述的双端型氨烷基硅油是由羟基聚二甲基硅氧烷和3-氨基丙基三乙氧基硅烷合成的。
- [权利要求 7] 根据权利要求6所述的一种环保超疏水涂层的制备方法，其特征在于：
步骤d中，所述的碳化硅颗粒的粒径为30~100nm，颗粒形状为球型。
- [权利要求 8] 根据权利要求7所述的一种环保超疏水涂层的制备方法，其特征在于：
步骤d中，所述碳化硅颗粒、乙醇溶液和双端型氨烷基硅油的质量比依次为2:3:10，干燥温度为130°C。
- [权利要求 9] 根据权利要求8所述的一种环保超疏水涂层的制备方法，其特征在于：
所述的底材为玻璃、铜、铝或铁。

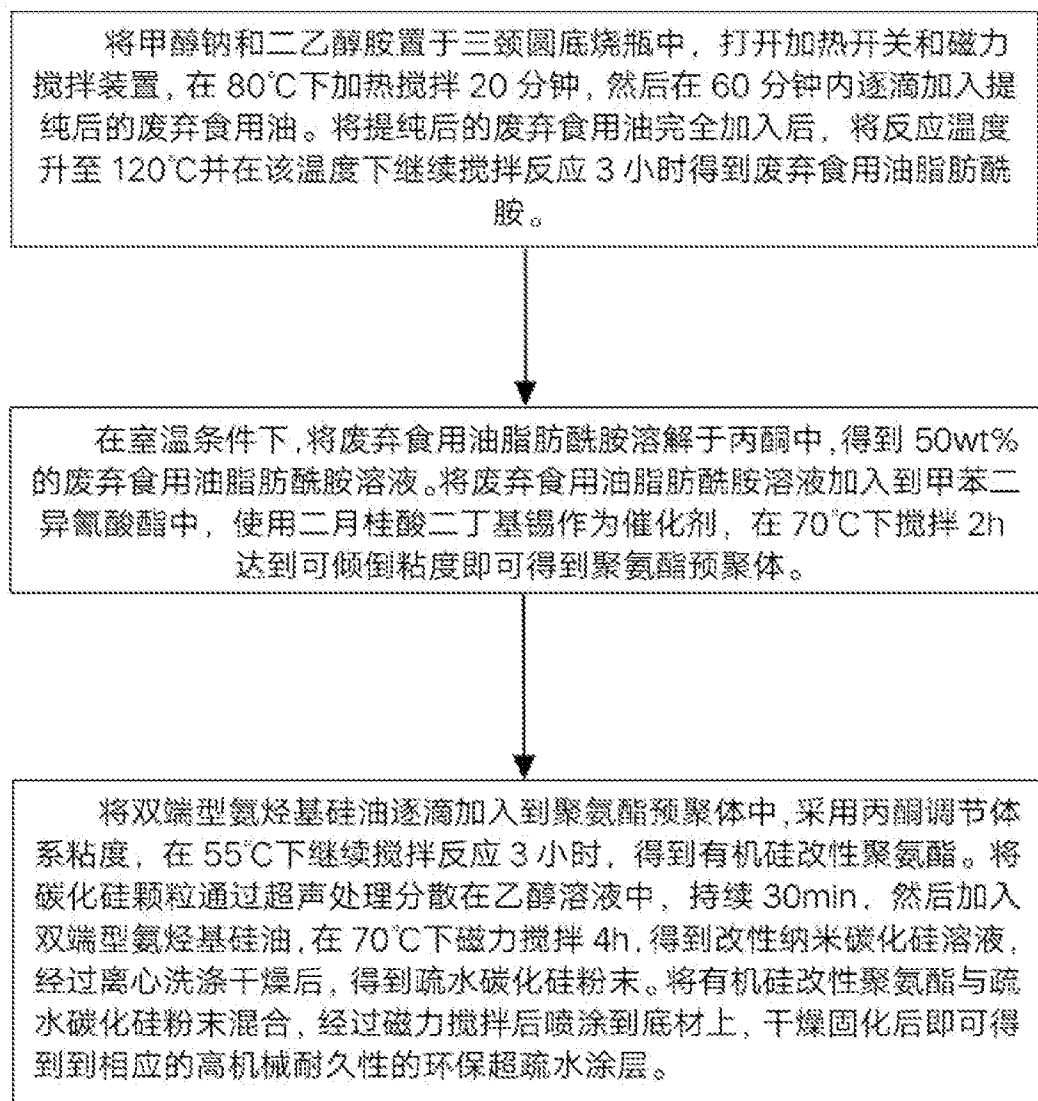


图 1

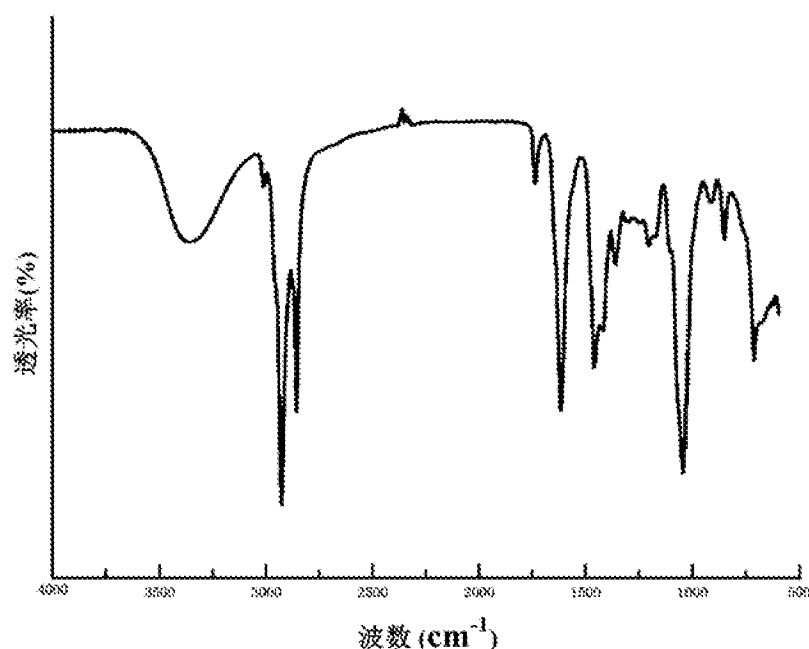


图 2

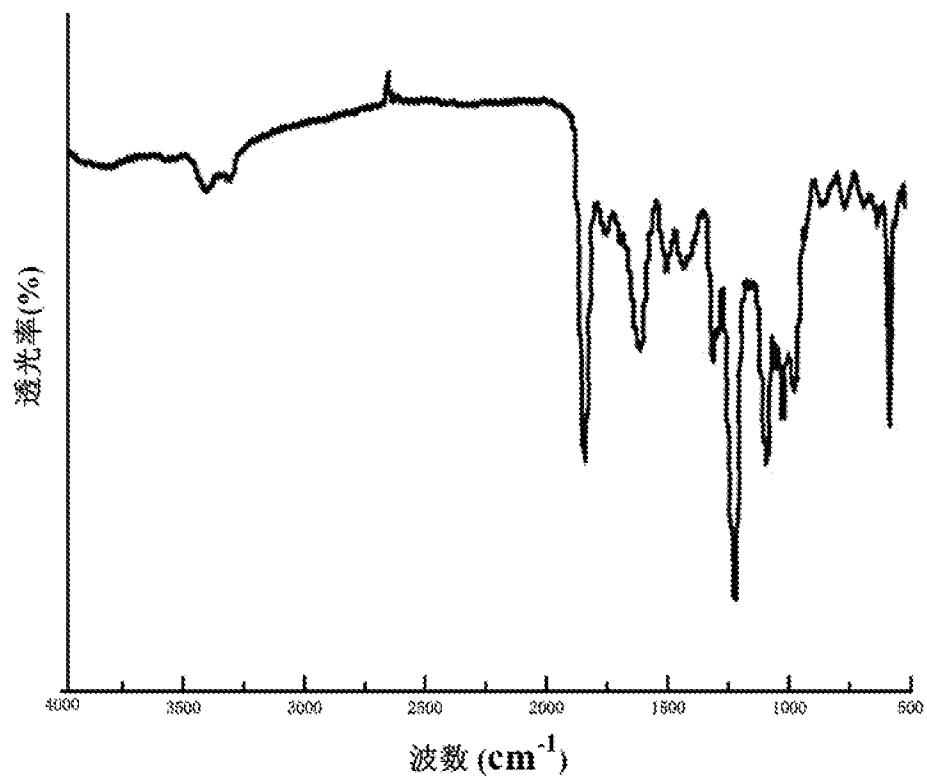


图 3

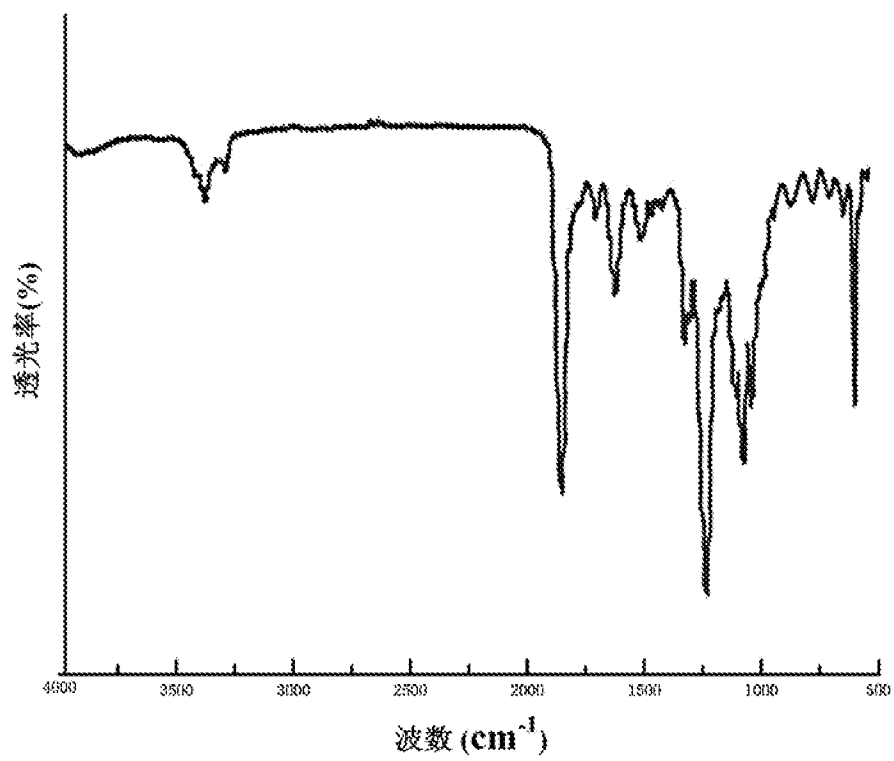


图 4

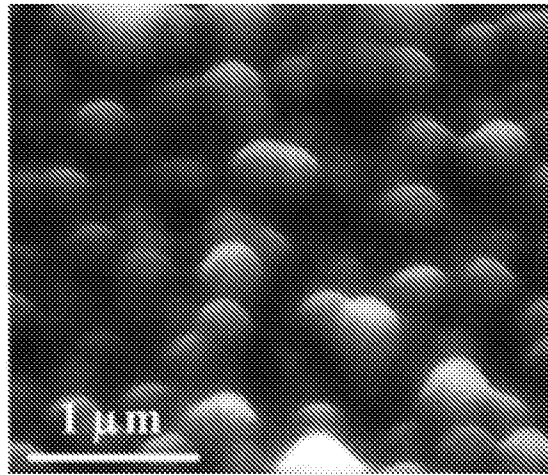


图 5

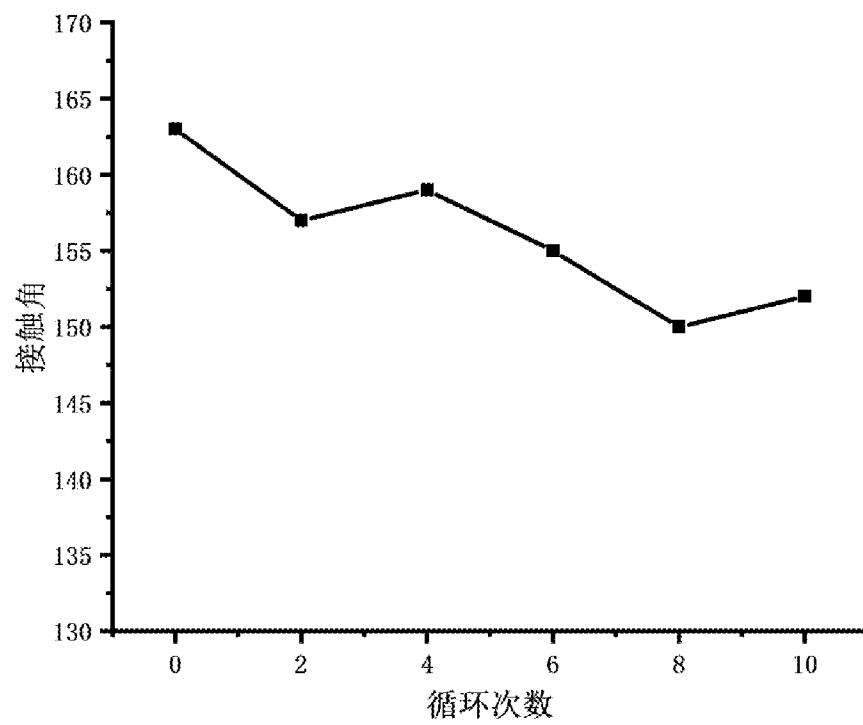


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/082159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 175/04(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i; C08G 18/61(2006.01)i; C08G 18/32(2006.01)i; C08G 18/10(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)

C09D; C08G

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)

CNPAT, DWPI, CNKI: 超疏水, 异氰酸酯, 地沟油, 废弃, 聚氨酯, 硅油, 碳化硅, superhydrophobic, isocyanate, nco, waste oil, deserted, polyurethane, silicone oil, silicon carbide, SiC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106433437 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 22 February 2017 (2017-02-22) embodiment 1	1-9
Y	CN 104262561 A (ZHEJIANG HENGFENG NEW MATERIAL CO., LTD.) 07 January 2015 (2015-01-07) embodiment 2, description, paragraph [0007]	1-9
A	CN 109207042 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 15 January 2019 (2019-01-15) entire document	1-9
A	CN 109370408 A (HEBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 February 2019 (2019-02-22) entire document	1-9
A	CN 106833340 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 13 June 2017 (2017-06-13) entire document	1-9
A	CN 107254237 A (HONG HITECH BEIJING CO., LTD.) 17 October 2017 (2017-10-17) entire document	1-9



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

21 November 2019

Date of mailing of the international search report

05 December 2019

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/CN2019/082159**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106752858 A (FOSHAN UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) entire document	1-9
A	CN 108047916 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 18 May 2018 (2018-05-18) entire document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/082159

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	106433437	A	22 February 2017	CN	106433437	B 25 January 2019
CN	104262561	A	07 January 2015	None		
CN	109207042	A	15 January 2019	None		
CN	109370408	A	22 February 2019	None		
CN	106833340	A	13 June 2017	CN	106833340	B 01 March 2019
CN	107254237	A	17 October 2017	None		
CN	106752858	A	31 May 2017	CN	106752858	B 02 April 2019
CN	108047916	A	18 May 2018	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/082159

A. 主题的分类 C09D 175/04(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i; C08G 18/61(2006.01)i; C08G 18/32(2006.01)i; C08G 18/10(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) C09D; C08G 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)) CNPAT, DWPI, CNKI: 超疏水, 异氰酸酯, 地沟油, 废弃, 聚氨酯, 硅油, 碳化硅, superhydrophobic, isocyanate, nco, waste oil, deserted, polyurethane, silicone oil, silicon carbide, SiC		
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
Y	CN 106433437 A (陕西科技大学) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 实施例1	1-9
Y	CN 104262561 A (浙江恒丰新材料有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 实施例2, 说明书第[0007]段	1-9
A	CN 109207042 A (武汉理工大学) 2019年 1月 15日 (2019 - 01 - 15) 全文	1-9
A	CN 109370408 A (河北工业大学) 2019年 2月 22日 (2019 - 02 - 22) 全文	1-9
A	CN 106833340 A (陕西科技大学) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 全文	1-9
A	CN 107254237 A (弘大科技北京股份公司) 2017年 10月 17日 (2017 - 10 - 17) 全文	1-9
A	CN 106752858 A (佛山科学技术学院) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 全文	1-9
☒ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2019年 11月 21日		国际检索报告邮寄日期 2019年 12月 5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		授权官员 徐艾清 电话号码 86-(010)-62084939

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 108047916 A (浙江工业大学) 2018年 5月 18日 (2018 - 05 - 18) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/082159

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	106433437	A	2017年 2月 22日	CN 106433437 B	2019年 1月 25日
CN	104262561	A	2015年 1月 7日	无	
CN	109207042	A	2019年 1月 15日	无	
CN	109370408	A	2019年 2月 22日	无	
CN	106833340	A	2017年 6月 13日	CN 106833340 B	2019年 3月 1日
CN	107254237	A	2017年 10月 17日	无	
CN	106752858	A	2017年 5月 31日	CN 106752858 B	2019年 4月 2日
CN	108047916	A	2018年 5月 18日	无	