



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110832038 A

(43)申请公布日 2020.02.21

(21)申请号 201880045039.1

(22)申请日 2018.07.05

(30)优先权数据

15/641,513 2017.07.05 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/040912 2018.07.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/010300 EN 2019.01.10

(71)申请人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 E.博韦罗 G.S.阿拉贝迪 A.菲里

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 杨艳

(51)Int.Cl.

C09D 5/08(2006.01)

C09D 5/16(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C09D 163/00(2006.01)

B05D 1/12(2006.01)

B05D 5/08(2006.01)

B05D 7/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

用于腐蚀保护的疏水涂层和制造方法

(57)摘要

一种在包括层可整合材料的固体衬底的表面上制造疏水涂层的方法包括以下步骤:将所述层可整合材料的可变形层沉积到所述固体衬底的所述表面上,将多个颗粒强行嵌在所述可变形层内,以及使包括所述多个颗粒的所述可变形层凝固,以便与所述固体衬底的所述表面成为整体。在凝固之前,所述多个颗粒的至少一部分以阈值深度嵌在所述可变形层内。



1. 一种在包括层可整合材料的固体衬底的表面上制造疏水涂层的方法,所述方法包含:

将所述层可整合材料的可变形层沉积到所述固体衬底的所述表面上;

将多个颗粒强行嵌在所述可变形层内;和

使包括所述多个颗粒的所述可变形层凝固,以便与所述固体衬底的所述表面成为整体,

其中在凝固之前,所述多个颗粒的至少一部分以阈值深度嵌在所述可变形层内。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中将多个颗粒强行嵌在所述可变形层内的所述步骤包括以选定的动量用颗粒流轰击所述可变形层。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多个颗粒的尺寸在约1nm至约50 $\mu$ m的范围内。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述多个颗粒的尺寸在约5nm至约50nm的范围内。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多个颗粒的尺寸分布在偏离平均尺寸值1%和50%之间的范围内。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多个颗粒具有多峰尺寸分布。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述可变形层以流体、半粘性或粘性形式中的一种沉积。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一材料包含环氧树脂。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述多个颗粒由二氧化硅构成。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述可变形层的凝固时,所述多个颗粒具有分层形态,使得所述多个颗粒的一部分暴露在所述凝固的可变形层的表面上,并且所述多个颗粒的一部分完全用所述凝固的可变形层嵌入。

11. 一种疏水涂层,其包含:

层可整合材料的基质;和

以不同深度嵌在所述层可整合材料的基质内的多个颗粒;

其中所述多个颗粒的尺寸在约1nm至约50 $\mu$ m的范围内。

12. 根据权利要求11所述的疏水涂层,其中所述层可整合材料的基质包含环氧树脂。

13. 根据权利要求12所述的疏水涂层,其中所述多个颗粒由二氧化硅构成。

14. 根据权利要求11所述的疏水涂层,其中所述多个颗粒的尺寸分布在偏离所述多个颗粒的平均尺寸值1%和50%之间的范围内。

15. 根据权利要求11所述的疏水涂层,其中所述多个颗粒具有多峰尺寸分布。

## 用于腐蚀保护的疏水涂层和制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于腐蚀保护的涂层系统,并且具体地说,涉及一种用于制造耐腐蚀的疏水涂层系统的方法。

### 背景技术

[0002] 在许多行业中,大量的基础设施都安装在恶劣的环境中。在这样的环境中,长时间暴露在风化条件下可能会导致结构劣化。例如,在海洋环境中石油行业中使用的平台和管道会长时间暴露在盐水的渗透下,这会导致这些结构的表面腐蚀和劣化。特别是在海洋环境中,已经尝试通过“莲花效应”增加表面的耐水性(疏水性)来保护表面免受腐蚀。“莲花效应”是指莲花叶子的自清洁特性。莲花的叶子含有高度疏水的微观突起/蜡双层。如图1所示,莲叶上的水的高表面张力导致液滴形成具有高接触角的近似球形。

[0003] 已经尝试使用不同的方法来在表面涂层上模拟莲花效应。一种方法涉及通常以微观或纳米尺度在结构表面上形成特定形态。这种方法在用纳米制造程序或模具原位形成所述形态方面存在困难和效率低下的问题。因此,这种方法难以大规模地经济地应用。第二种方法涉及向结构表面添加一层颗粒,以提供表面粗糙度和任意的分层结构。第二种方法的显著缺点是添加剂通常缺乏粘附性。尽管这些颗粒添加剂通常可应用于多种表面和材料,并具有出色的成果,但它们对下层衬底的粘附性通常并不足够强到足以提供保护持续长于相对短的持续时间,例如几个月。

[0004] 因此,需要改进的和具有成本效益的用于提供抗腐蚀的疏水结构涂层的技术。

### 发明内容

[0005] 本发明的实施例提供一种在包括层可整合材料的固体衬底的表面上制造疏水涂层的方法。方法包括:将层可整合材料的可变形层沉积到固体衬底的表面上;将多个颗粒强行嵌在可变形层内;以及使包括多个颗粒的可变形层凝固,以便与固体衬底的表面成为整体。在凝固之前,多个颗粒的至少一部分以阈值深度嵌在可变形层内。

[0006] 在一些实施例中,将多个颗粒强行嵌在可变形层内的步骤包括以选定的动量用微粒流轰击可变形层。在根据本发明的制造方法的各种实施方案中,多个颗粒中的每一个具有在1nm至50 $\mu$ m范围内的尺寸。在一些实施方案中,多个颗粒中的每个具有在5nm至50nm范围内的尺寸。在一些实施例中,多个颗粒的尺寸分布可在偏离平均尺寸值1%和50%之间的范围内。在其它实施例中,多个颗粒具有多峰尺寸分布。

[0007] 可变形层可以以流体、半粘性或粘性形式沉积并且可以包含环氧树脂。在一些实施方案中,多个颗粒由二氧化硅构成。在有利的实施例中,在可变形层的凝固时,多个颗粒具有分层形态,使得多个颗粒的一部分暴露在凝固的可变形层的表面上,并且多个颗粒的一部分完全嵌在凝固的可变形层内。

[0008] 本发明的实施例还提供了疏水涂层,其包括层可整合材料的基质和以不同深度嵌在层可整合材料的基质内的多个颗粒,其中多个颗粒的尺寸在1nm至50 $\mu$ m的范围内。

[0009] 在一些实施例中,层可整合材料的基质包含环氧树脂。多个颗粒可以由二氧化硅构成。在一些实施方案中,疏水多个颗粒的尺寸分布在偏离多个颗粒的平均尺寸值1%和50%之间的范围内。在其它实施方案中,多个颗粒具有多峰尺寸分布。

[0010] 这些和其它方面、特征和优点可以从本发明的某些实施例和附图以及权利要求书的以下描述中了解。

## 附图说明

[0011] 图1是示出了莲叶上的水滴的透视图,其示出了莲花效应(超疏水性)。

[0012] 图2是根据本发明的实施例的制造疏水涂层的方法的示意图。

[0013] 图3A是描绘根据本发明的实施例的示例性可变形层的示意图,所述可变形层中已经嵌入了单峰分布的颗粒。描绘了宽的尺寸分布。

[0014] 图3B是描绘根据本发明的实施例的示例性可变形层的示意图,所述可变形层中已经嵌入了另一单峰分布的颗粒。描绘了窄的尺寸分布。

[0015] 图3C是描绘根据本发明的实施例的示例性可变形层的示意图,所述可变形层中已经嵌入了双峰分布的颗粒。

[0016] 图4是根据本发明的用于测量水滴与涂层之间的接触角的测试的示意图。

[0017] 图5是根据本发明的制造疏水涂层的方法的实施例的流程图。

[0018] 注意,附图是说明性的,并且不一定按比例绘制。

## 具体实施方式

[0019] 通过概述的方式,在本文中公开了用于制造疏水涂层的方法,除了其它目的,所述方法适合于在恶劣的环境中保护结构免受腐蚀和劣化。某些材料(如环氧树脂)具有有用的特性,可以通过依次将流体或半流体层沉积到彼此上并凝固来生成整体结构;层之间会发生化学键合(例如,聚合物链的交联、聚合、结晶),并形成固态的连续基质。术语“整体”在此表示,材料的沉积层在凝固时在其之间没有不连续性,并且各个层都整合到衬底中。更具体地说,键合和/或交联发生在沉积层的边界上,并且这种键合与在层和/或衬底本身内发生的键合具有相同的类型,从而为所得结构提供附加的强度。在本公开内,术语“层可整合材料”或“LIM”是用于表示具有这种特性的材料的术语。这类LIM材料可用于制造耐腐蚀涂层。

[0020] 在一个或多个实施例中,在由层可整合材料构成或包括层可整合材料的固体衬底的表面上制造疏水涂层的方法包含将相同的层可整合材料的可变形层沉积到固体衬底的表面上,然后将多个颗粒强行嵌在可变形层内,并使包括多个颗粒的可变形层凝固,以便与固体衬底的表面成为整体,其中在固化之前,多个颗粒的至少一部分以阈值深度嵌在可变形层内。

[0021] 图2是示出根据本发明的制造方法的实施例的示意性框图。在图2中,示出了衬底100,其可以是管、容器或其它结构的壁。暴露于环境的衬底105的外表面由层可整合材料构成,例如环氧树脂。合适的环氧树脂包括双酚、脂肪族、酚醛清漆和缩水甘油基胺环氧树脂。可以包括在环氧树脂中的合适的固化剂包括胺、硫醇、酸酐和酚,并且均聚改进硬化。相同的层可整合材料如环氧树脂的可变形层110定位在衬底的表面105上。可变形层110以粘性或半粘性形式沉积在表面105上。具有指向可变形层的喷嘴122的喷枪或类似的颗粒轰击装

置120(“轰击装置”)被示出为朝向可变形层110投射颗粒。轰击装置可以是气动或静电操作的,或者可以基于任何其它合适的能源来操作。

[0022] 从轰击装置125投射的颗粒125是微观和/或纳米尺度的。即,颗粒125的最大尺寸(例如直径)可以在约1nm至约50 $\mu$ m的范围内,并且优选在约5至约50纳米的范围内,但是可以采用其它颗粒尺寸。颗粒的目的是赋予可变形层表面粗糙度并以莲花效应的方式赋予疏水性。仔细选择颗粒尺寸,既要确保表面不会变得过于脆弱(当颗粒太小时),又要确保表面与液滴之间的接触面积不会变得太大,这可能会降低莲花效应。因此,选择颗粒尺寸以避免形成不希望的间隙并保持颗粒和液滴之间的表面积在最佳范围内来使莲花效应最大化。

[0023] 也可以改变选择用于轰击的一组颗粒内的尺寸分布,以影响所得的涂层形态。在一些实施方案中,分布可以是单峰的,具有中心平均值,并且尺寸的方差范围约为平均尺寸的1%至50%。在其它实施方案中,分布可以是多峰的(例如2至5个不同的尺寸分布),每个不同的范围具有其自己的模态平均值和较窄的方差,例如,偏离每个模态平均值1%至10%。可以使用其它数量的模式和分布方差。尺寸分布的选择提供了调节表面的疏水性的任何方法,因为表面的粗糙度通常随着不同尺寸分布的数量而减少,这可以降低疏水性。

[0024] 然而,多峰尺寸分布的优点之一是它允许创建具有增强的疏水性的分层结构。图3A示意性地示出了根据本发明的实施例的其中已经嵌入了单峰分布的颗粒210的可变形层205。该分布的颗粒210围绕平均值相差大约50%(即,如果将平均值标准化为1.0,则颗粒的尺寸在0.5至1.5之间变化)。图3B示出了另一个实施例,其描绘了其中已经嵌入了不同单峰分布的颗粒220的可变形层215。在图3B中,单峰分布更窄,因为颗粒的尺寸仅与平均值相差约10%(即,如果将平均值标准化为1.0,则颗粒的尺寸在0.9至1.1之间变化)。图3C示出了进一步的实施例,其描绘了其中已经嵌入了双峰分布的颗粒226、228的可变形层225。第一分布的颗粒226的平均直径小于第二分布的颗粒228的平均直径的一半。在图3C所示的实施例中,每个分布226、228与平均值相差约10%。图3C示出了可以使用多峰颗粒尺寸分布创建的分层表面结构。要注意的是,尽管在图3A-3C中将颗粒描绘为圆形,但这仅是为了方便说明的目的,并且确实有必要代表了可以是不规则的颗粒的形状。

[0025] 选择颗粒在可变形层内的粘附性,使得轰击装置发射的一部分颗粒穿透到可变形层内的阈值深度。阈值深度的范围可以从颗粒平均直径的四分之一到平均颗粒直径的大约100倍。该深度范围可以提供复杂的形态,其中颗粒分布在整个可变形层的深度中。这通过调节可变形层的粘度和由轰击装置发射的颗粒的动量来实现。关于第一因素,调节可变形层的材料以为至少一部分颗粒提供足够的流动性以达到阈值深度。还将粘度调节至足够高,以避免完全使颗粒完全穿透到可变形层到达衬底的表面。因此,调节这些因素,以使大部分颗粒暴露在可变形层的表面上,从而提供表面粗糙度。可变形层的粘度的合适范围在约1000和约500,000cP之间,但是可以使用其它粘度水平。这类粘度使得微米至纳米尺寸的颗粒能够穿透到可变形层的基质中而不会穿透到衬底。另外,根据所用材料的类型调节温度条件,以确保将可变形层的粘度保持在合适的范围内。

[0026] 关于颗粒轰击,应考虑撞击的动量和颗粒的尺寸。具体地说,对于相同的冲击速度和相同的质量,具有较小直径的颗粒倾向于比具有较大直径的颗粒穿透更深。类似地,保持轰击速度和尺寸恒定,较重的颗粒比较轻的颗粒穿透更远。因此,可变形层的粘度与颗粒轰

击参数一起被调节,以使得至少一部分颗粒能够穿透到期望的深度。根据经验,粘度估计与颗粒的动量成正比,并且与冲击面积成反比。这种关系可以用下面的公式来概括:

$$[0027] \quad V = k \cdot \frac{p}{a} \quad (1)$$

[0028] 其中V是粘度,p是颗粒的动量,a是冲击面积,其与颗粒的尺寸直接相关,并且k是常数。

[0029] 在本发明的一些实施方案中,使用环氧树脂作为可变形层的基质,并且二氧化硅用作作用于颗粒的材料(称为环氧/二氧化硅系统)。商业环氧树脂可以通过混合预聚物和固化剂来制备。然后可以使用本领域已知的技术将树脂以流体形式施加在结构上。通常,直接在制备后,这类环氧树脂的粘度在约1000至约3000cP的范围内,并且在施用于结构的半小时内,粘度可以达到约10,000至约50,000cP的范围。该范围适合于根据本发明的用二氧化硅纳米粒子的轰击。在一个特定的实施方案中,使用双峰分布的颗粒尺寸,其中第一分布的尺寸在约200至约800nm的范围内,而具有较小颗粒的第二分布在约10至约100nm的范围内。在这些条件下的轰击速度约为简单浇铸的速度,并且根据可变形层内颗粒的所需最终深度,可以在0.1米/秒至10米/秒的范围内。

[0030] 一旦纳米粒子已经嵌入涂层中,可变形层就可以固化并凝固。由于这样的事实,即颗粒被轰击从而以各种深度穿透,因此在凝固时,分层形态因此被冻结在适当的位置。分层形态使根据本发明制造的涂层具有显著优点,在于即使在一定量的腐蚀和表面磨损之后,涂层也可以保持疏水性和表面粗糙度。这是因为随着表面上颗粒暴露层的磨损,嵌在下面的颗粒又暴露在表面上,并为涂层提供了相当水平的表面粗糙度和疏水性。

[0031] 根据本发明制造的涂层可以在超疏水范围内获得平均高达150度的接触角(水滴接触表面的角度( $\alpha$ ))。图4是根据本发明的用于测量水滴与涂层之间的接触角的测试的示意图。如图所描绘,水滴410与涂层415之间的接触角( $\alpha$ )大约为150度。

[0032] 本发明的制造方法的主要优点之一是它们的普遍适用性。由于该方法不需要修改已经存在的涂层(即衬底),因此它们可以容易地在现有设施中使用。这使得该方法在经济上特别具有吸引力。一种值得注意的应用是保护暴露于恶劣海洋环境的金属结构不受腐蚀。可以首先使用市售的环氧油漆(包括Hempadur 45070、Interseal 41/Interzone 954、Jotamastic 80/Penguard FC、Sigmacover 410精华prime/Sigmacover 410、Carboguard 690和Euronavy ES301)涂覆这类金属结构。可以向该油漆中添加如所描述的根据本发明的涂层。该涂层提供了足以获得高疏水性的附加表面粗糙度,而仅最小程度地改变底层油漆和衬底的结构和完整性。由于当聚合涂层仍未完全固化时,颗粒被添加在涂层的表面上,因此颗粒被结合到涂层的表面附近。

[0033] 通过使用添加剂,可以进一步增强根据本发明制造的涂层的特性。例如,可以将疏水配体添加到二氧化硅颗粒中。这些配体增加了附加的化学疏水屏障。配体的选择可以是多种多样的。例如,可以将氟化硅烷添加到二氧化硅纳米粒子中。如本领域中已知的,氟化的化学基团促进疏水性,并且硅烷基团可通过硅烷化键合到二氧化硅。

[0034] 图5是根据本发明的在包括层可整合材料的固体衬底的表面上制造疏水涂层的方法的实施例的流程图。在步骤500中,方法开始于选择包括待用防腐蚀涂层保护的层可整合材料的衬底(或初始涂层)。在步骤502中,将层可整合材料的可变形粘性或半粘性层沉积到

衬底上。在步骤504中,以选定动量将颗粒强行嵌入(例如,通过轰击)可变形层中,并且以不同深度嵌在可变形层中。在步骤506中,可变形层被凝固并且与衬底无缝且连续地整合。

[0035] 尽管主要参考环氧涂层和二氧化硅颗粒描述了所公开的方法,但是可以使用如上文所定义的层可整合的其它材料。这类层可整合材料可包括聚合物树脂,如聚氨酯、聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等。此外,可采用的替代颗粒材料包括氧化锌、氧化锰、碳酸钙、碳纳米管、氧化石墨烯、氧化镁,以及其它氧化物或硫化物。

[0036] 应理解,本文公开的任何结构和功能细节不应被解释为限制系统和方法,而是提供为用于教示本领域的技术人员实施方法的一种或多种方式的代表性实施例和/或布置。

[0037] 应理解,尽管许多前面的描述已经涉及用于注入光子材料的系统和方法,但本文公开的方法可以超出引用的场景类似地将其它‘智能’结构部署在场景、情形和设置中。应进一步理解,任何这类实施方案和/或部署都在本文描述的系统和方法的范围内。

[0038] 应进一步理解,贯穿若干图式,附图中相同的数字表示相同的元件,并且对于所有实施例或布置并不需要参考图式描述和说明的所有组件和/或步骤

[0039] 本文所使用的术语仅出于描述特定实施例的目的,并且不旨在限制本发明。如本文所用,除非上下文另外清楚地指明,否则单数形式“一个(a)”、“一种(an)”和“所述(the)”旨在还包括复数形式。将进一步理解,术语“包含(comprises)”和/或“包含(comprising)”在用于本说明书中时指定所陈述的特征、整数、步骤、操作、元件和/或组件的存在,但并不排除一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、元件、组件和/或其群组的存在或添加。

[0040] 本文中使用的取向术语仅用于约定和参考的目的,而不应被解释为限制性的。然而,应认识到,这些术语可参考观看者使用。因此,不暗示或推断出任何限制。

[0041] 此外,本文所用的措词和术语是出于描述的目的并且不应被视为限制性的。本文中“包括”、“包含”或“具有”、“含有”、“涉及”和其变化形式的使用意指涵盖在其后所列出的项目和其等效物以及附加项目。

[0042] 虽然已参考示例性实施例描述了本发明,但本领域的技术人员应理解,在不脱离本发明范围的情况下可以进行各种改变并且其要素可以由等效物代替。此外,在不脱离本发明的基本范围的情况下,本领域的技术人员将了解许多修改以使特定仪器、情形或材料适于本发明的教示。因此,不希望本发明限于作为预期用于实施本发明的最佳模式来公开的具体实施例,但本发明将包括属于所附权利要求书的范围内的所有实施例。

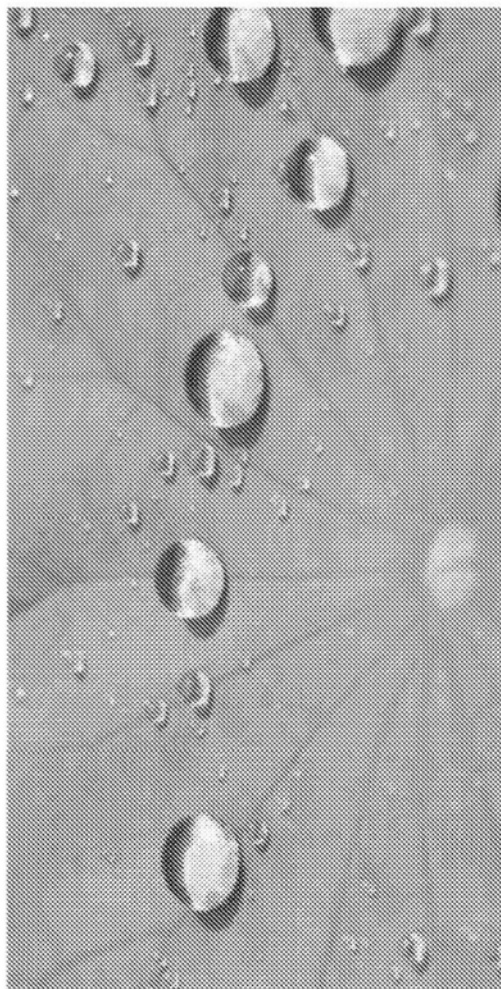


图1



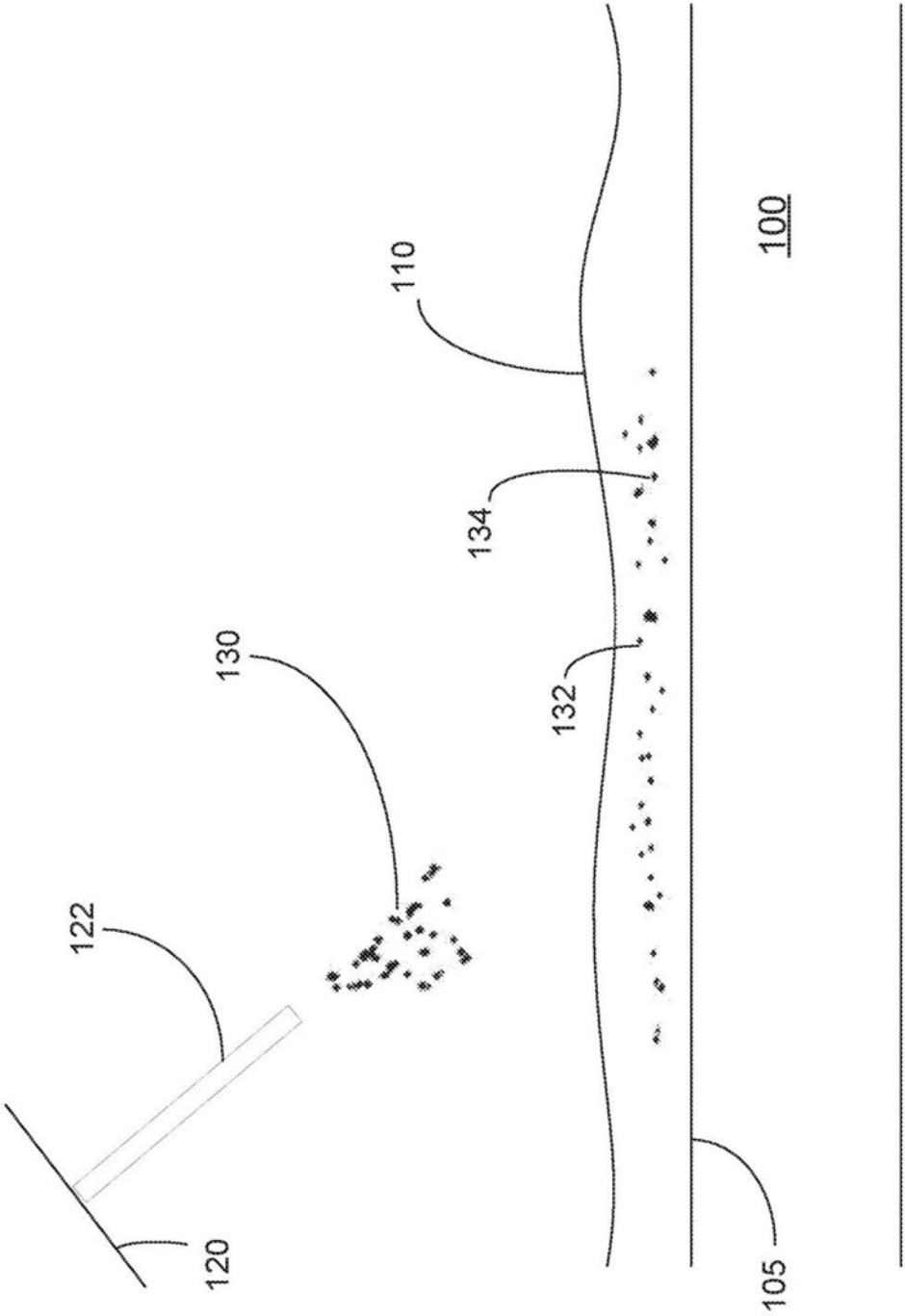


图2

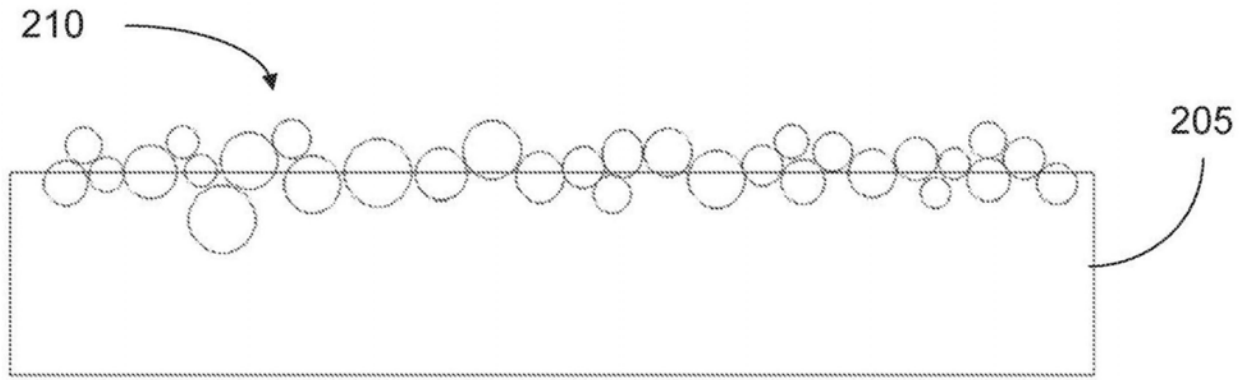


图3A

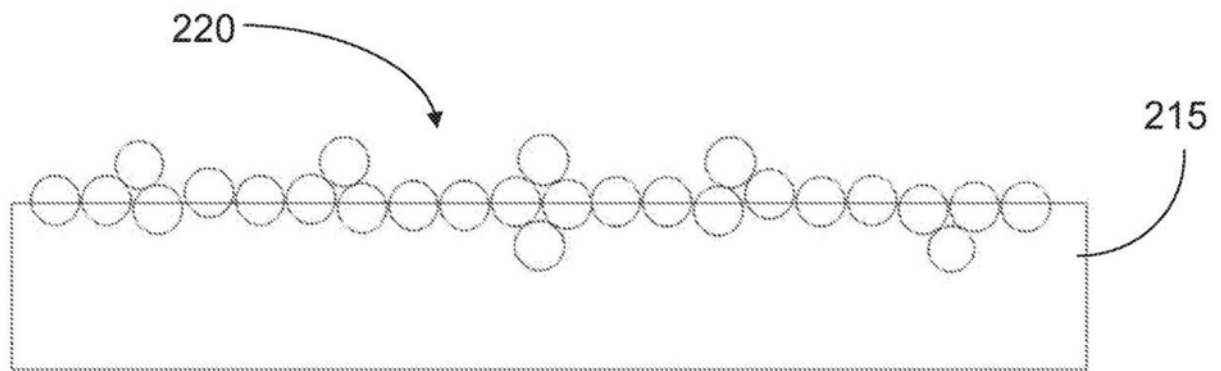


图3B

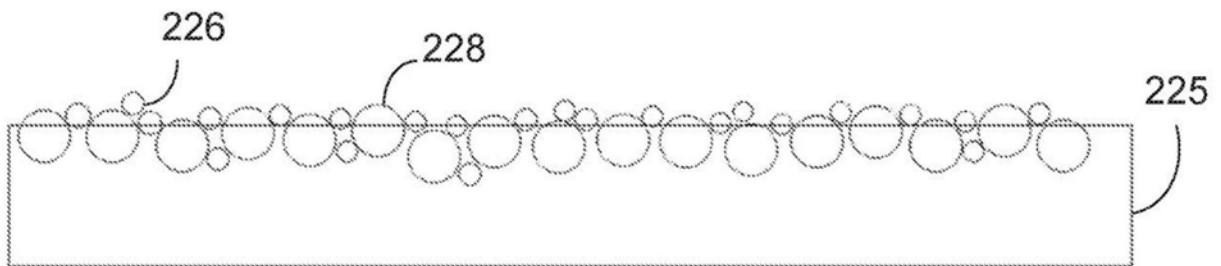


图3C

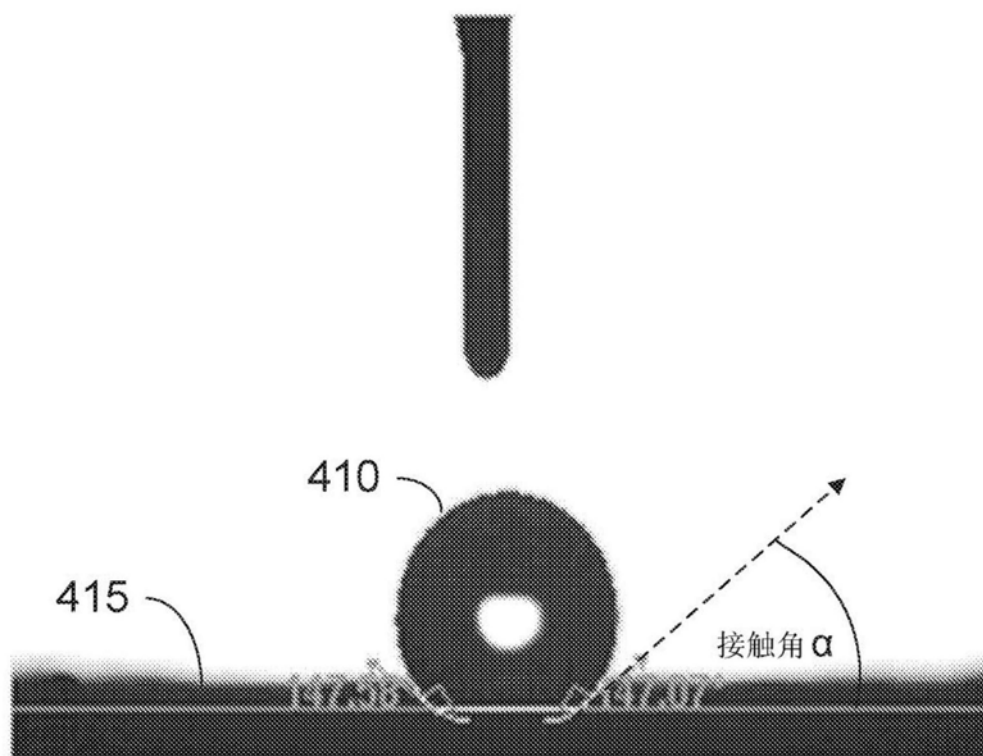


图4

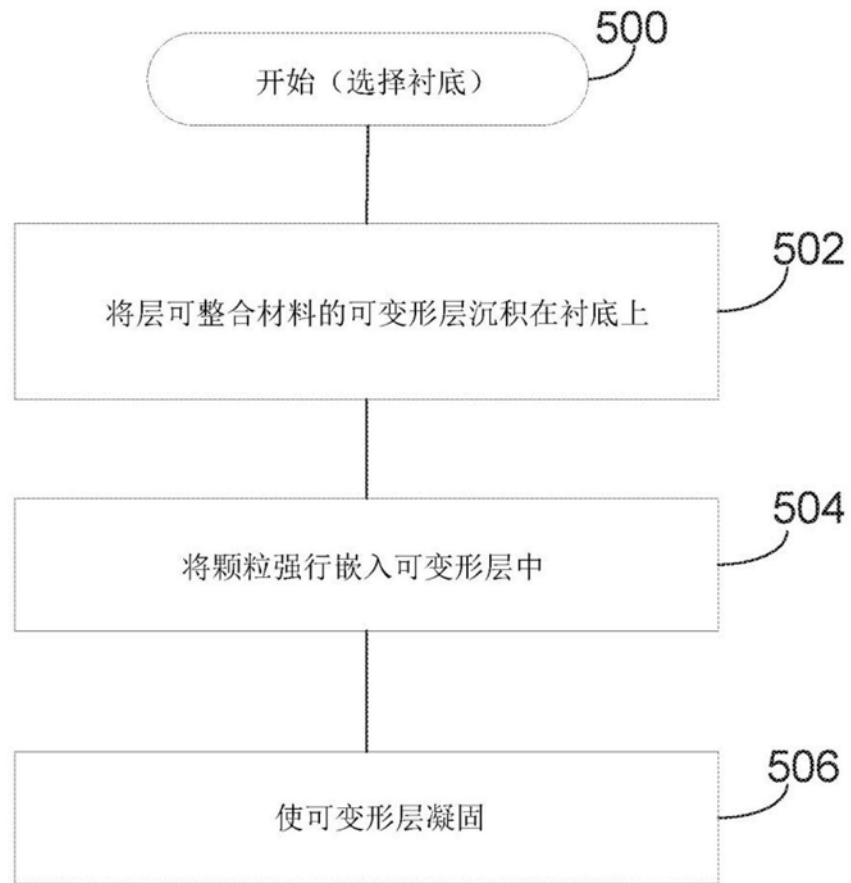


图5