

(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
2018 年 6 月 21 日 (21.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/108015 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 1/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/114903

(22) 国际申请日: 2017 年 12 月 7 日 (07.12.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611162668.1 2016 年 12 月 15 日 (15.12.2016) CN

(71) 申请人: 深圳大学(SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道
3688 号, Guangdong 518060 (CN)。

(72) 发明人: 吕维忠 (LV, Weizhong); 中国广东省
深圳市南山区南海大道 3688 号,
Guangdong 518060 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市君胜知识产权代理事务所 (普
通合伙) (JOHNSON INTELLECTUAL PROPERTY
AGENCY(SHENZHEN)); 中国广东省深圳市南
山区麒麟路 1 号南山知识服务大楼 308-309
号, Guangdong 518052 (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))。

(54) Title: GRAPHENE MODIFIED INORGANIC COATING AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种石墨烯改性无机涂料及其制备方法

(57) Abstract: A graphene modified inorganic coating and a preparation method therefor. The coating comprises graphene and an inorganic coating. In mass percentage, the graphene accounts for 0.001% to 5% of the inorganic coating. The preparation method comprises first adding a certain amount of polymer resin of high hardness and a nano heat-insulating slurry; then adding in sequence a flux, a defoaming agent, a foam suppression agent, a base material wetting agent, and a leveling agent, and mixing evenly; finally adding graphene and stirring so as to obtain the coating.

(57) 摘要: 一种石墨烯改性无机涂料及其制备方法, 该涂料包括石墨烯和无机涂料, 按质量百分比计, 石墨烯占无机涂料的0.001%~5%。制备方法是先添加一定量的高硬度聚合物树脂和纳米隔热浆料, 再依次加入助熔剂、消泡剂、抑泡剂、基材润湿剂和流平剂, 混合均匀, 最后加入石墨烯, 搅拌得到该涂料。



WO 2018/108015 A1

一种石墨烯改性无机涂料及其制备方法

技术领域

本发明涉及涂料领域，尤其涉及的是一种石墨烯改性无机涂料及其制备方法。

背景技术

二十世纪以来世界能源消耗大幅度增加，节能降耗，提高经济效益是科学研究和技术开发的主要目标，开发隔热保温的环保材料具有极其重要的意义。玻璃隔热无机涂料能充分解决建筑门窗的隔热保温问题，不仅节约了能源，还能为人们营造冬暖夏凉、舒适宜居的室内环境。

玻璃隔热无机涂料主要是由无机纳米陶瓷树脂、聚氨酯树脂、聚硅氧烷树脂、纳米氧化铟锡（ITO）粉体、纳米氧化锡锑（ATO）粉体，涂料助剂和稀释剂等组成。该涂料具有隔热效果良好、透光性能优异、耐老化及防辐射等优点。

然而，采用无机涂料涂覆于玻璃材料时，存在附着力差、耐摩擦性较低等问题。

因此，现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种石墨烯改性无机涂料，旨在解决现有无机涂料涂覆于玻璃表面时存在的硬度低、附着力差以及耐摩擦性较低的问题。

本发明的技术方案如下：

一种石墨烯改性无机涂料，其中，包括石墨烯和无机涂料，按质量百分比计，所述石墨烯占无机涂料的 0.001%~5%。

较佳地，所述的石墨烯改性无机涂料，其中，按质量百分比计，所述无机涂料包括：高硬度聚合物树脂 50~90 份、纳米隔热浆料 10~50 份、助溶剂 0~10 份、消泡剂 0~0.5 份、抑泡剂 0~0.5 份、基材润湿剂 0~0.5 份以及流平剂 0~0.5 份。

较佳地，所述的石墨烯改性无机涂料，其中，所述石墨烯包括碳元素和非碳元素，所述非碳元素为氟、氮、氧、硫、氢、氯、溴、碘中的一种或几种。

较佳地，所述的石墨烯改性无机涂料，其中，所述石墨烯中，碳元素与非碳元素的质量比为 4~6:1。

较佳地，所述的石墨烯改性无机涂料，其中，所述石墨烯为单层片状结构。

较佳地，所述的石墨烯改性无机涂料，其中，所述石墨烯为 2~50 层组合片状结构，层间碳原子以 π 键结合，层内碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形蜂巢状晶格。

较佳地，所述的石墨烯改性无机涂料，其中，所述石墨烯为带有官能团修饰的改性石墨烯，所述官能团为羟基、羧基、氨基、巯基中的一种或几种。

较佳地，所述的石墨烯改性无机涂料，其中，所述石墨烯为粉末状或浆料状。

较佳地，所述的石墨烯改性无机涂料，其中，所述纳米隔热浆料为 ITO、ATO 中的一种或其混合物。

一种石墨烯改性无机涂料的制备方法，其中，包括步骤：

按质量百分比计，先将 50~90 份的高硬度聚合物树脂和 10~50 份的纳米隔热浆料混合均匀，再依次加入 0~10 份的助溶剂、0~0.5 份的消泡剂、0~0.5 份的抑泡剂、0~0.5 份的基材润湿剂以及 0~0.5 份的流平剂混合均匀；

最后加入 0.001~5 份的石墨烯，在 500-700r/min 的搅拌速度下搅拌 30-80min 后，得到石墨烯改性无机涂料。

有益效果：本发明提供一种石墨烯改性无机涂料及其制备方法，所述石墨烯改性无机涂料由石墨烯和无机涂料组成，按质量百分比计，所述石墨烯占无机涂料的 0.001%~5%。本发明制备的石墨烯改性无机涂料的附着力、硬度较普通的无机涂料有了较大的提高，使用本发明涂料涂覆于玻璃表面时，涂膜具有良好的附着力和更好的耐磨性，同时降低了能耗，提高了涂层的导电率。

附图说明

图 1 为本发明一种石墨烯改性无机涂料制备方法较佳实施例的流程图。

具体实施方式

本发明提供一种石墨烯改性无机涂料，为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体

实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

本发明提供一种石墨烯改性无机涂料，其中，包括石墨烯和无机涂料，按质量百分比计，所述石墨烯占无机涂料的 0.001%~5%。

具体地，石墨烯是目前世界上最薄却是最坚硬的纳米材料，它几乎是完全透明的，其导热系数高达 5300W/m.k，高于碳纳米管和金刚石。石墨烯是一种由碳原子构成的单层片状结构的新材料，具有强度高、比表面积大、高化学反应活性、高填充性的特点。

由于石墨烯具有柔软、平面状结构、强度高等特征，均匀分散在无机物中时，平面状结构的石墨烯可提高吸附能力，石墨烯的柔软性可抑制无机物在干燥及外加热场作用下的收缩性，从而抑制龟裂，石墨烯沿平面方向的高强度特性可增加无机物成膜后的整体强度。因此，在无机涂料中加入石墨烯可使得涂层对底材接触更加紧密，同时由于石墨烯润滑效果好，还能提高涂料在玻璃表面的附着力和耐摩擦性。

进一步，在本发明制备石墨烯改性无机涂料的过程中，控制石墨烯的加入量异常关键，若石墨烯的添加量低于无机涂料用量的 0.001%，则无法起到提高无机涂料在玻璃表面上的附着力和耐摩擦性的效果；若果石墨烯的添加量高于无机涂料用量的 5%，则会影响无机涂料的成膜性能，降低成膜质量。较佳地，本发明优选所述石墨烯的加入量占无机涂料的质量百分比为 0.1%-1%，在该值范围内，无机涂料的改性效果最佳。

进一步，在本发明中，按质量百分比计，所述无机涂料包括：高硬度聚合物树脂 50~90 份、纳米隔热浆料 10~50 份、助溶剂 0~10 份、消泡剂 0~0.5 份、抑泡剂 0~0.5 份、基材润湿剂 0~0.5 份以及流平剂 0~0.5 份；优选地，所述高硬度聚合物树脂为无机陶瓷树脂，所述纳米隔热浆料为 ITO、ATO 中的一种或其混合物。

进一步，在本发明中，所述石墨烯包括碳元素和非碳元素，所述非碳元素为氟、氮、氧、硫、氢、氯、溴、碘中的一种或几种；并且所述石墨烯中碳元素与非碳元素的质量比为 4~6:1。优选地，控制石墨烯中碳元素与非碳元素的质量比

为 5:1, 在该比例值时, 保证了石墨烯能起到良好的提高无机涂料在玻璃表面附着力和耐摩擦性的改性效果。

进一步, 在本发明中, 所述石墨烯为粉末状或浆料状, 便于在制备过程中与无机涂料充分混合, 从而发挥增强涂料在玻璃表面的附着力和耐摩擦性的效果。

更进一步, 在本发明中所述石墨烯为单层片状结构, 它拥有独特的二维结构和优异的力学、热力学、光学和电学性能。当然所述石墨烯还可以为 2~50 层组合片状结构, 层间碳原子以 π 键结合, 层内碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形蜂巢状晶格。

进一步, 本发明所使用的石墨烯为带有官能团修饰的改性石墨烯, 所述官能团为羟基、羧基、氨基、巯基中的一种或几种, 改性后的石墨烯可进一步提高其自身的吸附能力, 从而提高石墨烯改性无机涂料的吸附能力。

基于上述一种石墨烯改性无机涂料, 本发明还提供一种石墨烯改性无机涂料的制备方法, 如图 1 所示, 其中, 包括步骤:

S100、按质量百分比计, 先将 50~90 份的高硬度聚合物树脂和 10~50 份的纳米隔热浆料混合均匀, 再依次加入 0~10 份的助溶剂、0~0.5 份的消泡剂、0~0.5 份的抑泡剂、0~0.5 份的基材润湿剂以及 0~0.5 份的流平剂混合均匀;

S200、最后加入 0.001~5 份的石墨烯, 在 500-700r/min 的搅拌速度下搅拌 30-80min 后, 得到石墨烯改性无机涂料。

下面通过具体实施例对本发明一种石墨烯改性无机涂料的制备方法进行解释说明:

实施例 1

将无机陶瓷树脂 50%、ATO 浆料 40%混合均匀, 然后加入助溶剂 3%、消泡剂 0.5%、抑泡剂 0.5%、基材润湿剂 0.5%、流平剂 0.5%混合均匀, 最后加入高硬度石墨烯 5%, 保持 500r/min, 分散 30min, 得石墨烯改性玻璃隔热无机涂料。

实施例 2

将无机陶瓷树脂 60%、ATO 浆料 30%混合均匀, 然后加入助溶剂 7%、消泡剂 0.5%、抑泡剂 0.5%、基材润湿剂 0.5%、流平剂 0.5%混合均匀, 最后加入高

硬度石墨烯 1%，保持 700r/min，分散 80min，得石墨烯改性玻璃隔热无机涂料。

实施例 3

将无机陶瓷树脂 70%、ATO 浆料 20%混合均匀，然后加入助溶剂 7.9%、消泡剂 0.5%、抑泡剂 0.5%、基材润湿剂 0.5%、流平剂 0.5%混合均匀，最后加入高硬度石墨烯 0.1%，保持 600r/min，分散 60min，得石墨烯改性玻璃隔热无机涂料。

对比例 1，市售传统玻璃隔热无机涂料。

对比例 2，所用配方与制法与实施例 1 相同，区别在于未加入高硬度石墨烯。

将实施例 1-3 得到的高硬度石墨烯改性玻璃隔热无机涂料与对比例 1-2 的玻璃隔热无机涂料直接涂覆在玻璃表面，进行对比测试，结果如表 1 所示：

表 1、测试结果

	结果	附着力/级	硬度
实施例 1	成膜完整， 无龟裂	0	7H
实施例 2	成膜完整， 无龟裂	0	7H
实施例 3	成膜完整， 无龟裂	0	8H
对比例 1	成膜不完整， 有较多龟裂	4	2H
对比例 2	成膜不完整， 有部分龟裂	3	2H

由表 1 的结果可见，本发明采用高硬度石墨烯改性现有的玻璃隔热无机涂料，能大大提高涂料在玻璃表面的附着力，同时由于石墨烯润滑效果好，可提高涂层的硬度和耐摩擦性。

综上所述，本发明提供一种石墨烯改性无机涂料及其制备方法，所述石墨烯改性无机涂料包括石墨烯和无机涂料，按质量百分比计，所述石墨烯占无机涂料

的 0.001%~5%。本发明制备的石墨烯改性无机涂料的附着力、硬度较普通的无机涂料有了较大的提高，使用本发明涂料涂覆于玻璃表面时，涂膜具有良好的附着力和更好的耐磨性，同时降低了能耗，提高了涂层的导电率。

应当理解的是，本发明的应用不限于上述的举例，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

1. 一种石墨烯改性无机涂料，其特征在于，包括石墨烯和无机涂料，按质量百分比计，所述石墨烯占无机涂料的 0.001%~5%。
2. 根据权利要求 1 所述的石墨烯改性无机涂料，其特征在于，按质量百分比计，所述无机涂料包括：高硬度聚合物树脂 50~90 份、纳米隔热浆料 10~50 份、助溶剂 0~10 份、消泡剂 0~0.5 份、抑泡剂 0~0.5 份、基材润湿剂 0~0.5 份以及流平剂 0~0.5 份。
3. 根据权利要求 1 所述的石墨烯改性无机涂料，其特征在于，所述石墨烯包括碳元素和非碳元素，所述非碳元素为氟、氮、氧、硫、氢、氯、溴、碘中的一种或几种。
4. 根据权利要求 3 所述的石墨烯改性无机涂料，其特征在于，所述石墨烯中，碳元素与非碳元素的质量比为 4~6:1。
5. 根据权利要求 1 所述的石墨烯改性无机涂料，其特征在于，所述石墨烯为单层片状结构。
6. 根据权利要求 1 所述的石墨烯改性无机涂料，其特征在于，所述石墨烯为 2~50 层组合片状结构，层间碳原子以 π 键结合，层内碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形蜂巢状晶格。
7. 根据权利要求 1 所述的石墨烯改性无机涂料，其特征在于，所述石墨烯为带有官能团修饰的改性石墨烯，所述官能团为羟基、羧基、氨基、巯基中的一种或几种。
8. 根据权利要求 1 所述的石墨烯改性无机涂料，其特征在于，所述石墨烯为粉末状或浆料状。
9. 根据权利要求 2 所述的石墨烯改性无机涂料，其特征在于，所述纳米隔热浆料为 ITO、ATO 中的一种或其混合物。
10. 一种石墨烯改性无机涂料的制备方法，其特征在于，包括步骤：
按质量百分比计，先将 50~90 份的高硬度聚合物树脂和 10~50 份的纳米隔热浆料混合均匀，再依次加入 0~10 份的助溶剂、0~0.5 份的消泡剂、0~0.5 份的抑泡剂、0~0.5 份的基材润湿剂以及 0~0.5 份的流平剂混合均匀；

最后加入 0.001~5 份的石墨烯,在 500-700r/min 的搅拌速度下搅拌 30-80min 后,得到石墨烯改性无机涂料。

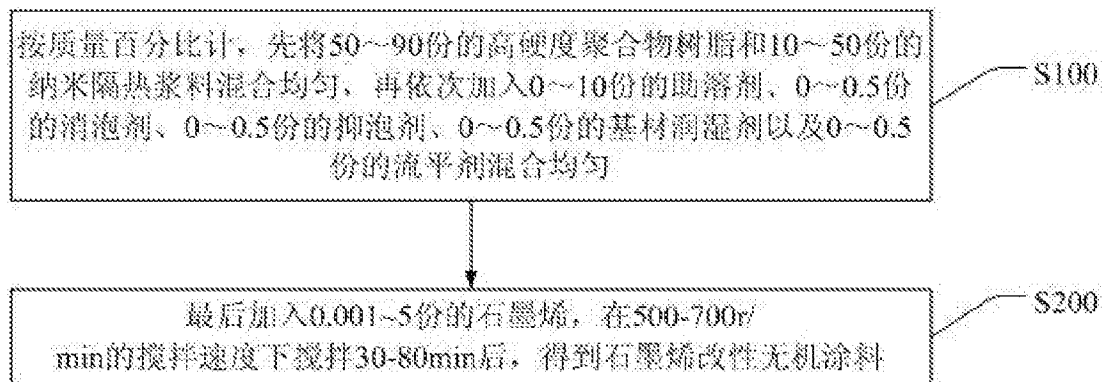


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/114903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 1/00 (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)

C09D

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, CNKI, VEN: 石墨烯, 涂料, 无机涂料, 玻璃, 隔热, 阻热, 耐热, 纳米, ITO, ATO, 氧化铟锡, 氧化锡, graphene, coating, paint, inorganic paint, glass, insulation, heat, nano, indium tin oxide, antimony tin oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106590076 A (SHENZHEN UNIVERSITY), 26 April 2017 (26.04.2017), claims 1-10	1-10
X	CN 103275542 A (NINGBO MORSH TECH. CO., LTD.), 04 September 2013 (04.09.2013), claims 1-5	1, 3-8
Y	CN 103275542 A (NINGBO MORSH TECH. CO., LTD.), 04 September 2013 (04.09.2013), claims 1-10	2, 9, 10
Y	CN 102477230 A (SHENZHEN JIADA HIGH TECHNOLOGY INDUSTRY DEVELOPMENT CO., LTD.), 30 May 2012 (30.05.2012), description, paragraphs 7-13	2, 9, 10
A	CN 103555016 A (LETONG CHEMICAL CO., LTD.), 05 February 2014 (05.02.2014), entire document	1-10
A	CN 102477253 A (SHENZHEN JIADA HIGH TECHNOLOGY INDUSTRY DEVELOPMENT CO., LTD.), 30 May 2012 (30.05.2012), entire document	1-10

☐ 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
15 January 2018

Date of mailing of the international search report
24 January 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
CONG, Feng
Telephone No. (86-10) 62084943

International application No.
PCT/CN2017/114903

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

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/114903

A. 主题的分类

C09D 1/00(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)

C09D

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, CNKI, VEN: 石墨烯, 涂料, 无机涂料, 玻璃, 隔热, 阻热, 耐热, 纳米, ITO, ATO, 氧化铟锡, 氧化锡, graphene, coating, paint, inorganic paint, glass, insulation, heat, nano, indium tin oxide, antimony tin oxide

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
PX	CN 106590076 A (深圳大学) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 权利要求1-10	1-10
X	CN 103275542 A (宁波墨西科技有限公司) 2013年 9月 4日 (2013 - 09 - 04) 权利要求1-5	1、3-8
Y	CN 103275542 A (宁波墨西科技有限公司) 2013年 9月 4日 (2013 - 09 - 04) 权利要求1-10	2、9、10
Y	CN 102477230 A (深圳市嘉达高科产业发展有限公司) 2012年 5月 30日 (2012 - 05 - 30) 说明书第7-13段	2、9、10
A	CN 103555016 A (珠海市乐通化工股份有限公司) 2014年 2月 5日 (2014 - 02 - 05) 全文	1-10
A	CN 102477253 A (深圳市嘉达高科产业发展有限公司) 2012年 5月 30日 (2012 - 05 - 30) 全文	1-10

☐ 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 1月 15日

国际检索报告邮寄日期

2018年 1月 24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

丛丰

电话号码 (86-10)62084943

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/114903

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	106590076	A	2017年 4月 26日	无			
CN	103275542	A	2013年 9月 4日	CN	103275542	B	2015年 6月 17日
				WO	2014161214	A1	2014年 10月 9日
CN	102477230	A	2012年 5月 30日	无			
CN	103555016	A	2014年 2月 5日	CN	103555016	B	2016年 5月 11日
CN	102477253	A	2012年 5月 30日	无			