

(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 6 月 4 日 (04.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/108552 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 5/08 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/121478

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 28 日 (28.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811440849.5 2018 年 11 月 29 日 (29.11.2018) CN

(71) 申请人: 东丽先端材料研究开发(中国)有限公司 (TORAY ADVANCED MATERIALS RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路 369 号, Shanghai 200241 (CN)。

(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))。

(72) 发明人: 王克(WANG, Ke); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路 369 号, Shanghai 200241 (CN)。 杨扬(YANG, Yang); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路 369 号, Shanghai 200241 (CN)。 陈桥(CHEN, Qiao); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路 369 号, Shanghai 200241 (CN)。 川崎学(KAWASAKI, Manabu); 中国上海市闵行区紫竹高新技术产业开发区紫月路 369 号, Shanghai 200241 (CN)。

(74) 代理人: 北京市金杜律师事务所 (KING & WOOD MALLESONS); 中国北京市朝阳区东三环中路 1 号环球金融中心办公楼东楼 20 层, Beijing 100020 (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,

(54) Title: GRAPHENE ANTI-CORROSION COATING

(54) 发明名称: 一种石墨烯防腐涂料

(57) Abstract: A graphene anti-corrosion coating, comprising an epoxy resin and graphene subjected to surface modification. The addition amount of the graphene is 0.01-0.2 wt% of the total mass of the coating solid. By performing surface modification on the graphene, dispersity of the graphene in the coating is improved, and the compactness of the coating is enhanced.

(57) 摘要: 一种石墨烯防腐涂料, 包含环氧树脂和经表面改性的石墨烯, 石墨烯添加量为涂料固体总质量的 0.01-0.2wt%, 通过对石墨烯进行表面处理, 提高石墨烯在涂料中的分散性, 增强涂料的致密性。



WO 2020/108552 A1

一种石墨烯防腐涂料

技术领域

5 本发明属于化工涂料领域，具体涉及一种仅具有低含量改性石墨烯的高性能的防腐涂料。

背景技术

现如今腐蚀生锈对人们的生活产生大量的不便，造成大量的能源和资源的损失浪费，每年给各国带来巨额的经济损失。据美国、日本、加拿大等国
10 公布的报告，每年仅因腐蚀所造成的直接经济损失就大约占了国民经济总产值的 1%-4%，腐蚀生锈的钢铁约占年产量的 20%，而在中国，每年金属腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 4%，腐蚀损失甚至超过了火灾、风灾和地震造成损失的总和。如此惊人的损耗，使得人们对于高性能防腐涂料的迫切需求日益增加。

15 石墨烯自 2004 年由英国曼彻斯特大学的康斯坦丁·诺沃肖洛夫和安德烈·盖姆在实验室用微机械剥离法发现以来（Novoselov, K.S. & Geim, A. K. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 306, 666-669, 2004），其优异的力学、电学、热学性能受到材料科学家的关注。石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形呈蜂巢晶格、只有一个碳原子厚度的平面二
20 维薄膜材料，是构建零维富勒烯、一维碳纳米管和三维石墨的基础单元。石墨烯是迄今为止最薄的纳米材料，因其优异的力学性能（拉伸强度 130GPa、杨氏模量高达 1TPa）和突出的导电性能（电导率 $10S \cdot m^{-1}$ ）、超高径厚比等，在涂料等领域的应用正逐渐引起大众的关注。但将石墨烯作为填料加入到防腐涂料中时，由于其高比表面积和不溶于水、不溶于油的特性，很难实现良
25 好的分散。如果分散效果不好，形成团聚，石墨烯不仅不能改善防腐涂料本身的机械性能和防腐性能，反而会使得涂料的漆膜产生孔隙，且与腐蚀介质、

基材金属板形成腐蚀电路，加速腐蚀。另外，高品质石墨烯本身价格昂贵，如何控制石墨烯的添加量，提高石墨烯地分散性，获得高性能石墨烯防腐涂料是现阶段的一个难点。

专利文献 1 公开了一种石墨烯防腐涂料，其为了改变传统方法制备的涂料耐盐雾时间过低的缺点，向传统的富锌涂料中添加石墨烯，利用石墨烯自身的高强度、高阻隔性等特点提高了涂料的附着力、硬度和阻隔性能，延长了涂料的耐盐雾时间。但该方法并没有对石墨烯进行表面处理，石墨烯由于自身特性极易发生团聚且在作为基材的环氧树脂中难以分散均匀，如此情况下，石墨烯的添加可能会在涂料中形成团聚颗粒，造成涂料的空洞缺陷，影响其本身的性能。

专利文献 2 中，提出了一种用 TEMPO 催化氧化处理石墨烯，并将该石墨烯用于防腐涂料的方案，改性后的石墨烯在涂料中有良好的分散效果，涂料的防腐时间有了一定程度的提高。但其实施例中使用的石墨烯含量偏高，有几组实施例中石墨烯的添加量甚至超过了 1wt%，目前市场上石墨烯的价格偏高，如此的添加量会明显增加防腐涂料的成本。

现有技术文献

专利文献

专利文献 1: CN 105623471A

专利文献 2: CN 107739566A

发明内容

本发明人为了解决上述问题，经过深入研究发现，通过采用表面处理剂对石墨烯进行改性，并将上述改性的石墨烯以低含量添加至以环氧树脂作为基材的防腐涂料中，能够在石墨烯和环氧树脂之间引入化学键结合力，从而提高石墨烯在防腐涂料中的分散性，增强涂料的致密性，得到低成本且阻隔性、导电性、机械强度、防腐性等方面性能优异的石墨烯防腐涂料。即，本

发明具体提供一种石墨烯防腐涂料，其包括环氧树脂和石墨烯，所述石墨烯是经表面处理剂改性的石墨烯，石墨烯添加量仅仅为涂料固体总质量的0.01-0.2wt%。所谓涂料固体总质量为涂料干燥后涂膜的质量。

<环氧树脂>

5 本发明的防腐涂料中作为基材采用的环氧树脂只要是在防腐涂料中常用的环氧树脂即可，没有特别限定。优选环氧树脂 E-51、E-44、E-20、E-12、E-06 中的一种或多种。

<改性石墨烯>

本发明的石墨烯防腐涂料中，包括上述环氧树脂和改性石墨烯。所述石
10 墨烯是经过表面处理剂改性的石墨烯，相对于所述涂料固体总质量，石墨烯的含量仅仅为 0.01-0.2wt%。如果石墨烯的添加量小于 0.01wt%，含量过低，不足以发挥石墨烯的阻隔效果，也不能在涂料体系中形成提高锌粉使用率的导电通路。如果石墨烯的添加量超过 0.2wt%，含量过高会使得石墨烯容易团聚，在涂料体系中局部集中，形成孔隙从而导致涂料整体性能下降。

15 石墨烯的添加量优选为 0.02wt% 以上，进一步优选为 0.03wt% 以上。同时，石墨烯的添加量优选为 0.1wt% 以下，进一步优选为 0.05wt% 以下。

本发明中使用的石墨烯，以 D50 计的其片径尺寸只要在不损害本发明的效果的范围内则没有特别限定，优选为 30 μ m 以下。

本发明中使用的石墨烯，其厚度的范围只要在不损害本发明的效果的范
20 围内则没有特别限定，优选为 2-12nm。石墨烯的厚度可由原子力显微镜(AFM)进行测量，使用 J scanner Si₃N₄ 针头以 1.0-2.4 Hz 的频率在接触模式下扫描。石墨烯测试前处理方法：使用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂，将石墨烯分散其中，配制成 0.002wt% 的分散液，滴在云母片上，干燥后进行 AFM 测定。

本发明中使用的石墨烯，以 D90/D50 表示的其片径尺寸比只要在不损害
25 本发明的效果的范围内则没有特别限定，优选为 2 以下。石墨烯的片径尺寸 D50 和 D90 通过粒度分布测试的体积基准模式进行测量。

本发明中，上述改性石墨烯是由氧化石墨经表面处理剂处理后再进行还原得到的。改性石墨烯表面含有与环氧树脂中的环氧基团可反应的官能团，反应后在石墨烯与环氧树脂间产生碳氮化学键结合，提高了石墨烯和树脂之间的结合力。在红外谱图中 $1000-1300\text{cm}^{-1}$ 范围内可以观察到该碳氮化学键结构的特征峰。

本发明中，为了能得到更好的效果，优选使用含氮元素的表面处理剂。

具体地，作为所述表面处理剂，可列举为芳基氨基类、吡唑啉酮类、儿茶酚类中的一种或多种。

所述芳基氨基类表面处理剂可列举为邻氯苯胺、对氯苯胺、邻甲苯胺、乙酰苯胺、2-氨基苄胺、对甲氧基苯胺、2-硝基苯胺、2-苯乙胺盐酸盐、4,4'-二氨基二苯甲烷中的一种或多种，优选 2-氨基苄胺、2-苯乙胺盐酸盐和 4,4'-二氨基二苯甲烷。

所述吡唑啉酮类表面处理剂可列举为 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮、双吡唑啉酮、苦酮酸、1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮中的一种或多种，优选双吡唑啉酮。

所述儿茶酚类表面处理剂可列举为儿茶酚硼烷、邻苯二酚紫、3,5-二叔丁基-1,2-苯二酚、4-硝基儿茶酚、盐酸多巴胺中的一种或多种，优选盐酸多巴胺。

本发明中，石墨烯表面改性的方法可以采用高温回流反应、常温常压共混反应等进行。

进一步地，作为表面处理剂处理后的氧化石墨的还原，可以采用热还原的方法或者以水合肼、连二亚硫酸盐等作为还原剂的方法等进行还原，优选采用连二亚硫酸盐作为还原剂的方法还原。其中，为防止石墨烯片层卷曲、团聚或脱落，优选在 $0-50^{\circ}\text{C}$ 的低温条件使得上述还原反应温和进行。

从操作性、成本、分散性、导电性的方面考虑，优选本发明的改性石墨烯中氧元素/碳元素原子比为 $0.05-0.4$ ，进一步，优选下限为 0.1 ，优选上限为

0.25。O/C 比过低时，倾向于物理性能与石墨烯接近，分散性较差；O/C 比过高时，倾向于改性石墨烯的电阻率过高，锌粉无法充分利用，涂料的耐盐雾时间无法达到特别优秀的效果。

从表面处理剂的接枝率、改性石墨烯的分散性的方面考虑，优选本发明的改性石墨烯中氮元素/碳元素原子比为 0.01-0.05，进一步，优选下限为 0.015，优选上限为 0.03。N/C 比过低时，倾向于接枝的官能团达不到预计分散效果；N/C 比过高时，接枝过多的官能团，倾向于使改性石墨烯之间产生交联，导致分散性下降。O/C 比和 N/C 比可通过 X 射线光电子能谱分析（XPS）进行测量。

本发明中，制备石墨烯的方法可以是以下所述这样，但不限于此。制备上述改性石墨烯时，表面处理剂的用量需控制在氧化石墨质量的 0.01-0.5 倍之间。为了保证表面处理剂能够发挥效果，在石墨烯表面生长上一定的官能团，产生足够的键合作用及分散效果，表面处理剂的用量需在处理的氧化石墨的 0.01 倍以上。如果表面处理剂使用过量，会导致接枝过量的官能团，会使得表面处理后的石墨烯有交联的倾向，发生自团聚，影响分散效果。同时过量的官能团会提高石墨烯的电阻从而影响导电性，会影响到锌粉的利用率。从经济角度和后处理的难易度上讲，也不宜使用过多的表面处理剂。经过实验检讨，最终将表面处理剂的用量限定在氧化石墨质量的 0.5 倍以内。表面处理剂用量最终可以通过 X 射线光电子能谱分析（XPS）测得的原子比进行表征。

本发明中，制备石墨烯防腐涂料的方法可以为直接加入改性石墨烯的浆料，或者加入改性石墨烯粉体和相应的分散剂。作为上述石墨烯防腐涂料的制备方法，优选直接加入改性石墨烯浆料。其原因是与粉体相比，浆料中的改性石墨烯已经处于良好分散的状态，与涂料中环氧树脂的相容性非常好，因此这种添加方法相较于粉体添加更有利于改性石墨烯在环氧树脂基材中的分散，不容易出现粉体添加时环氧树脂基材中可能出现的团聚现象，同时避

免粉体添加时引入过多的分散剂而破坏涂料体系的整体性能。因此添加石墨烯浆料更能得到高性能的石墨烯防腐涂料。

<固化剂>

本发明中，除了上述环氧树脂和改性石墨烯之外，还可以含有固化剂。

- 5 所述固化剂没有特别限定，只要是防腐涂料中常用的固化剂即可。具体可以选用胺类固化剂、酸酐类固化剂、树脂类固化剂、咪唑类固化剂中的一种或者多种。

<溶剂>

- 10 本发明中，作为涂料所使用的溶剂，可列举为甲苯、二甲苯、三甲苯、正丁醇、水中的一种或多种。

<其他助剂>

本发明的石墨烯防腐涂料中，还可以含有其它助剂。所述其它助剂可列举为分散剂、消泡剂、润湿剂、防闪锈剂、增稠剂、触变剂等，且这些助剂可以单独使用或组合 2 种以上使用。

- 15 本发明克服了石墨烯自身由于高比表面从而很容易发生团聚的问题，通过采用表面处理剂对石墨烯进行改性使其在基材中具有良好的分散性，避免了石墨烯的团聚，从而实现高阻隔的效果。阻隔性能的提高可以直接反映在涂料漆膜的氧气透过率上，阻隔性能越好，漆膜的氧气透过率越低，本发明的石墨烯涂料漆膜的氧气透过率可以达到 $0.35\text{g/m}^2\cdot\text{h}$ 以下。本发明中的石墨烯涂料的膜厚是指将涂料喷涂在基板上干燥后的涂料的厚度。本发明中为了表征石墨烯在涂料中的分散效果，采用光泽度测试作为表征方法，间接反映石墨烯在涂料中的分散性。若石墨烯在其中分散性良好的话，会因为石墨烯片层分布得很均匀、光线照射在涂料上反射很少，因此光泽度会非常低。本
- 20 发明的石墨烯涂料漆膜的光泽度可以达到 3 度以下。

- 25 本发明提出了一种石墨烯防腐涂料，通过对石墨烯进行表面处理，在石墨烯与环氧树脂之间引入化学键作用力，利用改性石墨烯与环氧树脂之间的

结合力提高改性石墨烯在作为涂料基材的环氧树脂中的分散性。根据本发明，可通过简单步骤、低成本的方法得到高性能的石墨烯防腐涂料，应用前景更为明确。该防腐涂料可广泛应用于船舶、集装箱、油罐等众多场合。通过该方法制备得到的石墨烯涂料成本低廉，导电性优越，也可以应用于防静电等领域。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明进行进一步说明，但这些实施例仅在于举例说明，不对本发明的范围做出界定。

1. 原料

(1) 环氧树脂

涂料的基材为环氧树脂 E-51、E-44、E-20、E-12、E-06 中的一种或多种。

(2) 改性石墨烯

本发明中，制备石墨烯的方法可以是下述这样，但不仅限于此。本发明使用的改性石墨烯可通过对化学还原法得到的石墨烯进行表面处理得到。通常使用的石墨烯主要分为 3 类：CVD 法石墨烯、物理剥离法石墨烯、化学剥离法石墨烯。其中 CVD 石墨烯可以做到单层，但是表面没有官能团，很难进行表面处理，分散性差，同时价格昂贵，不适合大规模应用。物理剥离法石墨烯制备方法简便，但是厚度很难做薄，性质接近于天然石墨。化学剥离石墨烯表面含有官能团，可以按需求进行表面处理，也可以做到很薄，因此本实验选择使用化学剥离法石墨烯。其中原料的氧化石墨由天然石墨经 Hummers 法自制得到。天然石墨购买自青岛海达石墨有限公司，型号为 LC-180。通过控制氧化过程中氧化剂的添加量微调氧化石墨的厚度；通过反应后期的微细化处理调整氧化石墨的片径尺寸和尺寸分布，这里的微细化处理指超声以及具有微细化处理功能的多种处理手段。将得到的氧化石墨使用表面处理剂进行处理，表面处理在常温常压下进行，反应 3 小时后，得到改

性氧化石墨。使用还原剂对改性氧化石墨进行还原得到改性石墨烯（浆料，浓度 2%），还原在常温常压下进行，反应时间 1.5 小时。

利用不同的表面处理剂和还原剂得到不同参数的改性石墨烯，性能如下表 1 所示。其中 D50/D90 由粒度分布测试的体积基准模式进行测量，厚度经原子力显微镜（AFM）进行测量，O/C 比、N/C 比经 X 射线光电子能谱分析（XPS）测量。

表 1：改性石墨烯列表（浆料，浓度 2%）

编号	尺寸 D50 (μm)	厚度 (nm)	D90/D50	O/C 比	N/C 比	表面处理剂	还原剂
1	5	5	1.3	0.1	0.015	双吡唑酮	水合肼
2	20	10	1.1	0.1	0.015	2-苯乙胺盐酸盐	氢碘酸蒸气
3	10	3	1.4	0.1	0.015	4,4'-二氨基二苯 甲烷	连二亚硫酸钠
4	30	12	1.5	0.1	0.015	盐酸多巴胺	热还原
5	15	9	1.3	0.1	0.015	双(3-甲基-1-苯 基-5-吡唑啉酮)	连二亚硫酸钠
6	1	3	1.3	0.1	0.015	3-(2,3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅 烷 (KH-560)	连二亚硫酸钠
7	1	3	1.3	0.1	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
8	1	3	1.3	0.04	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
9	1	3	1.3	0.17	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
10	1	3	1.3	0.19	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
11	1	3	1.3	0.25	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
12	1	3	1.3	0.4	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
13	1	3	1.3	0.5	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
14	1	3	1.3	0.10	0.005	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
15	1	3	1.3	0.10	0.01	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
16	1	3	1.3	0.10	0.03	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
17	1	3	1.3	0.10	0.05	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
18	1	3	1.3	0.10	0.07	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
19	1	3	1.3	0.10	0.16	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠

20	1	1.5	1.3	0.10	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
21	1	2	1.3	0.10	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
22	1	5	1.3	0.10	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
23	1	10	1.3	0.10	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
24	1	12	1.3	0.10	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠
25	1	15	1.3	0.10	0.015	2-氨基苄胺	连二亚硫酸钠

2-氨基苄胺：国药集团化学试剂有限公司，直接使用。

双吡唑酮：国药集团化学试剂有限公司，直接使用。

盐酸多巴胺：国药集团化学试剂有限公司，直接使用。

5 2-苄乙胺盐酸盐：国药集团化学试剂有限公司，直接使用。

4,4'-二氨基二苯甲烷：上海阿拉丁试剂有限公司，直接使用。

双(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮)：上海阿拉丁试剂有限公司，直接使用。

3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH-560)：上海阿拉丁试剂有限公司，直接使用。

10 (3) 还原剂

连二亚硫酸钠：国药集团化学试剂有限公司，直接使用。

水合肼：国药集团化学试剂有限公司，直接使用。

氢碘酸：国药集团化学试剂有限公司，直接使用。

(4) 其他助剂：膨润土、重晶石、氧化铁红、锌粉，国药集团化学试剂有限公司，直接使用；分散剂（硅酸盐类分散剂：DISPERBYK-103）、消泡剂（有机硅类消泡剂：BYK-015）、润湿剂（聚酯改性有机硅润湿剂：DISPERBYK-142）、防闪锈剂（有机锌螯合物类防闪锈剂：FA-179），均购自昆山玳权精细化工科技有限公司，直接使用。

20 2. 本发明的实施例和比较例中相关性能的测定方法：

A. 石墨烯防腐涂料中的石墨烯含量：通过下式计算得到。

$$\text{涂料中石墨烯含量} = \frac{\text{涂料中石墨烯的添加量}}{\text{涂料固体总质量}} \times 100\%$$

B. 石墨烯涂层厚度：漆膜测厚仪（TIME TT220 中国）

测试方法：将测厚仪归零后，把干燥后漆膜样品置于仪器探头下进行测定即可。在漆膜样品上选择不同区域测定 10 次，取其平均值。

C. 键能结合：红外光谱分析（SHIMADZU AIM-9000 日本）

5 测试方法：将干燥后的涂料使用傅里叶变换红外光谱仪进行测试，根据红外谱图中的特征吸收峰判断是否有官能团、化学键的产生或消失。

D. 柔韧性：弯曲试验仪（LEPU FA-YZQ-II 中国）

测试方法：将涂料涂敷在钢板上，漆膜干燥后，将弯曲试验仪完全打开，选取不同直径的轴棒，插入样板，使涂料面朝座板。在 1-2s 内以平稳的速度
10 合上仪器，使试板绕轴弯曲 180°。通过不引起漆膜开裂的最小轴棒直径表示漆膜的柔韧性。

E. 耐冲击性：冲击试验器（DALAI QCJ-120 中国）

测试方法：将干燥的漆膜放置于冲击试验器下方，以固定质量的重锤落于试板上，通过不引起漆膜破坏的最大高度表示漆膜的耐冲击性。

15 F. 电阻率：电阻率测试仪（DESCO EMI19787 美国）

测试方法：将涂料涂覆在绝缘体材料（如 PET）上，待涂料干燥成漆膜后，用电阻率测试仪测试涂料的表面电阻值。

G. 光泽度：光泽仪（SPEEDRE SDR600 中国）

测试方法：涂料的光泽度测量是基于光的表面反射相对于抛光玻璃参考
20 标准，在表面上反射的光量依赖于入射角度和表面的性质。光泽度被归类为无光泽，半或高光泽。为了确定最合适的测量角度，用设定在入射 90°角光泽度仪开始测量。如果测试结果是在 10-70，该涂层被称为“半光泽度”，并应使用 60°角进行测量。如果结果是小于 10，该产品是“低光泽度”，并应使用 85°的角度进行测量。如果大于 70，该产品被称为“高光泽度”，并应使用 20°
25 的角度进行测量。

H. 氧气透过率：气体渗透测试仪（Labthink CLASSIC 216 中国）

测试方法：将涂料制成膜状，根据 JIS K7126-A 标准，使用压差法在气体渗透测试仪上进行气体渗透性测试。将测试涂膜固定在测试室的中间，以将室分隔成上室和下室，其间具有恒定压差。气体分子将从高压室穿透样品进入低压室，然后监测低压室的压力变化，并由系统计算气体传输速率。

5 I. 耐盐雾性：中性盐雾试验箱（HAIDA HD-E808-120 中国）

测试方法：按照国标 GB/T 1771-2007 将涂料涂在经过喷砂处理的钢板上面，涂料干燥后在表面进行划痕，在中性盐雾试验箱中不间断测试。用涂料起泡、脱落或划痕锈痕超过 2mm 的时间表示涂料的耐盐雾性。

10 实施例 1

称取 13g 的固化剂，往其中加入 20g 水、0.1g 润湿剂和 0.2g 分散剂，开始搅拌；

搅拌 20min 后，往体系里加入 0.1g 分散剂、0.1g 消泡剂、0.3g 膨润土，继续搅拌 15min；

15 加入 7g 滑石粉，搅拌 5min 后加入 4g 重晶石、7g 氧化铁红和 0.2g 消泡剂，搅拌 15min。

加入 0.2g 防闪锈剂，搅拌分散 15min。

加入 0.03g 改性石墨烯，分散 20min；

加入 215.2g 锌粉、40g 水，保证体系的润湿；

20 加入 60g 环氧树脂，分散 15min。

为保证分散性，用均质机进行分散 10min，得到石墨烯防腐涂料。

用 200 目过滤网对体系进行过滤后，将完成的涂料喷涂在喷砂钢板上，测试涂料的各方面性能，具体性能如表 2-1 所示。

对比例 1

25 除不添加改性石墨烯以外，与实施例 1 进行相同的操作得到如表 2-1 所示的石墨烯防腐涂料。

对比例 2

除将改性石墨烯变更为未经表面处理的石墨烯以外，与实施例 1 进行相同的操作得到如表 2-1 所示的石墨烯防腐涂料。

实施例 2-6，对比例 3-5

- 5 如表 2-1 和表 2-2 所示改变实施例 1 中涂料的改性石墨烯含量，与实施例 1 进行相同的操作得到如表 2-1 和表 2-2 中所示的石墨烯防腐涂料。

实施例 7-24

将实施例 1 中的改性石墨烯如表 3-1、表 3-2 和表 3-3 所示变更外，进行与实施例 1 相同的操作得到如表 3-1、表 3-2 和表 3-3 所示的石墨烯防腐涂料。

10 实施例 25-30

将实施例 1 的改性石墨烯如表 4 所示变更外，进行与实施例 1 相同的操作，得到如表 4 所示的石墨烯防腐涂料。

表 2-1

	实施例 1	对比例 1	对比例 2	对比例 3	实施例 2	实施例 3
改性石墨烯 (编号)	7	无	无	7	7	7
表面处理剂	2-氨基苄胺	/ /	/ /	2-氨基苄胺	2-氨基苄胺	2-氨基苄胺
O/C 比	0.10		0.10	0.10	0.10	0.10
N/C 比	0.015		0	0.015	0.015	0.015
片径 D50 (μm)	1		1	1	1	1
厚度 (nm)	3		3	3	3	3
环氧树脂	E-44	E-44	E-44	E-44	E-44	E-44
石墨烯添加量 (wt%)	0.01	0	0.01	0.008	0.02	0.03
涂料漆膜厚度 (μm)	60	60	60	60	60	60
锌粉添加量 (wt%)	70	70	70	70	70	70

碳-氮键合作用	有	无	无	有	有	有
红外光谱 1000~ 1300cm ⁻¹ 出 现特征峰	有	无	无	有	有	有
漆膜韧性 (mm)	1	2	2	1	1	1
漆膜耐冲击 性 (kg·cm)	75	50	55	65	75	75
电阻率(Ωm)	3×10 ⁶	1×10 ¹¹	1×10 ¹⁰	1×10 ⁷	1×10 ⁶	7×10 ⁵
光泽度	1.3	40	23	6.3	1.1	1
氧气透过率 (g/m ² ·h)	0.35	7.37	5.22	4.48	0.29	0.27
耐盐雾时间 (h)	2590	780	900	1320	2600	2650

表 2-2

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 4	对比例 5
改性石墨烯 (编号)	7	7	7	7	7
表面处理剂	2-氨基苄胺	2-氨基苄胺	2-氨基苄胺	2-氨基苄胺	2-氨基苄胺
O/C 比	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
N/C 比	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
片径 D50 (μm)	1	1	1	1	1
环氧树脂	E-44	E-44	E-44	E-44	E-44
厚度(nm)	3	3	3	3	3
石墨烯添加量 (wt%)	0.05	0.1	0.2	0.5	1
涂料漆膜厚度 (μm)	60	60	60	60	60
锌粉添加量 (wt%)	70	70	70	70	70
碳-氮键合作用	有	有	有	有	有
红外光谱 1000~1300cm ⁻¹ 出现特征峰	有	有	有	有	有

漆膜韧性(mm)	1	1	1	1	2
漆膜耐冲击性 (kg·cm)	75	70	70	50	40
电阻率(Ωm)	2×10^5	1×10^5	6×10^4	2×10^4	5×10^3
光泽度	0.5	4.3	6.6	18	27
氧气透过率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	0.12	3.01	3.75	10.44	102.54
耐盐雾时间(h)	2960	1630	1460	660	100

如表 2-1 和表 2-2 所示,结合实施例 1-6 对比例 1-5 可知,在一定范围内,添加改性石墨烯能大幅提升涂料的性能,但超过范围后,石墨烯含量过高,可能发生团聚现象,使得其在涂料中的分散性降低,此时团聚可能会造成涂
5 料局部缺陷的产生,因此石墨烯的大量添加反而会降低涂料的性能。当涂料添加改性石墨烯后,耐冲击性、韧性提升、生成结合键、氧气透过率、光泽度下降,耐盐雾时间上升,即综合性能上升。

表 3-1

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
改性石墨烯 (编号)	8	9	10	11	12	13
表面处理剂	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺
O/C 比	0.04	0.11	0.19	0.25	0.4	0.5
N/C 比	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
片径 D50 (μm)	1	1	1	1	1	1
厚度(nm)	3	3	3	3	3	3
环氧树脂	E-44	E-44	E-44	E-44	E-44	E-44
石墨烯添加量 (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
涂料漆膜厚度 (μm)	60	60	60	60	60	60
锌粉添加量 (wt%)	70	70	70	70	70	70
碳-氮键合作 用	有	有	有	有	有	有

红外光谱 1000~1300cm ⁻¹ 出现特征峰	有	有	有	有	有	有
漆膜韧性(mm)	1	1	1	1	1	1
漆膜耐冲击性 (kg·cm)	70	75	75	75	75	70
电阻率(Ωm)	1×10 ⁶	5×10 ⁶	7×10 ⁶	9×10 ⁶	1×10 ⁷	7×10 ⁷
光泽度	2.9	0.5	0.7	0.9	1.1	2.9
氧气透过率 (g/m ² ·h)	1.18	0.15	0.21	0.23	0.27	1.26
耐盐雾时间(h)	1900	2850	2780	2760	2660	1800

表 3-2

	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
改性石墨烯 (编号)	14	15	16	17	18	19
表面处理剂	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺
O/C 比	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
N/C 比	0.005	0.01	0.03	0.05	0.07	0.16
片径 D50 (μm)	1	1	1	1	1	1
厚度(nm)	3	3	3	3	3	3
环氧树脂	E-44	E-44	E-44	E-44	E-44	E-44
石墨烯添加 量 (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
涂料漆膜厚 度(μm)	60	60	60	60	60	60
锌粉添加量 (wt%)	70	70	70	70	70	70
碳-氮键合 作用	有	有	有	有	有	有
红外光谱 1000~1300c m ⁻¹ 出现特 征峰	有	有	有	有	有	有

漆膜韧性 (mm)	1	1	1	1	1	1
漆膜耐冲击 性(kg·cm)	70	70	75	70	70	65
电阻率 (Ωm)	8×10^5	2×10^6	6×10^6	7×10^6	9×10^7	7×10^8
光泽度	2.9	2.1	0.6	1.7	3	5.4
氧气透过率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	1.25	0.89	0.18	0.77	1.93	3.81
耐盐雾时间 (h)	1820	2200	2810	2400	1560	1420

表 3-3

	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24
改性石墨 烯 (编号)	20	21	22	23	24	25
表面处理 剂	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺	2-氨基苄 胺
O/C 比	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
N/C 比	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
片径 D50 (μm)	1	1	1	1	1	1
厚度(nm)	1.5	2	5	10	12	15
环氧树脂	E-44	E-44	E-44	E-44	E-44	E-44
石墨烯添 加量 (wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
涂料漆膜 厚度(μm)	60	60	60	60	60	60
锌粉添加 量(wt%)	70	70	70	70	70	70
碳-氮键合 作用	有	有	有	有	有	有
红外光谱 1000~1300 cm^{-1} 出现 特征峰	有	有	有	有	有	有
漆膜韧性 (mm)	1	1	1	1	1	1

漆膜耐冲击性(kg·cm)	70	75	75	75	75	70
电阻率(Ωm)	4×10^5	7×10^5	6×10^6	8×10^6	2×10^7	3×10^8
光泽度	2.2	0.6	1.5	1.9	2.3	2.4
氧气透过率($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	0.95	0.16	0.38	0.54	0.81	1.03
耐盐雾时间(h)	2130	2830	2550	2470	2250	2080

如表 2-1、表 2-2、表 3-1、表 3-2、表 3-3 所示, 结合实施例 1、7-12, 在一定的范围内 O/C 比越低, 改性石墨烯的导电性越高, 涂料整体的导电性因此也提高, 有助于提高锌粉的利用率, 延长防腐时间。结合实施例 1、13-18 5 可知, 在一定的范围内 N/C 比高, 表明表面处理剂的接枝率较高, 石墨烯的分散性会相对较好, 石墨烯涂料的综合性能也比较好。

表 4

	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
改性石墨烯(编号)	1	2	3	4	5	6
表面处理剂	双吡唑酮	2-苯乙胺 盐酸盐	4,4'-二氨基 二苯甲烷	盐酸多巴胺	双(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮)	3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)
O/C 比	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
N/C 比	0.015	0	0.015	0.015	0.015	0
片径 D50(μm)	5	20	10	30	15	1
厚度(nm)	5	10	3	12	9	3
环氧树脂	E-44	E-20	E-51	E-12	E-06	E-51
石墨烯添加量(wt%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

涂料漆膜厚度 (μm)	60	60	60	60	60	60
锌粉添加量 (wt%)	70	70	70	70	70	70
碳-氮键合作用	有	有	有	有	有	无
红外光谱 1000~1300 cm^{-1} 出现特征峰	有	有	有	有	有	无
漆膜韧性 (mm)	1	1	1	1	1	1
漆膜耐冲击性 ($\text{kg}\cdot\text{cm}$)	70	75	75	70	70	65
电阻率 (Ωm)	3×10^6	7×10^6	8×10^6	2×10^7	9×10^6	3×10^8
光泽度	2.4	2.1	1	2.3	2.7	4.2
氧气透过率 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)	0.84	0.74	0.24	0.8	1.06	3.21
耐盐雾时间 (h)	2300	2430	2700	2360	2050	1490

如表 2-1、表 2-2 和表 4 所示, 结合实施例 1、25-30、对比例 2, 芳基氨基类、吡唑啉酮类、儿茶酚类作为表面处理剂, 处理不同物理参数的氧化石墨、经不同方法还原得到的改性石墨烯都能提升涂料的性能, 且相较于未进行表面处理的石墨烯提升效果明显。

5

权 利 要 求 书

1. 一种石墨烯防腐涂料，其特征在于：所述涂料包含环氧树脂和经表面处理剂改性的石墨烯，所述石墨烯添加量为涂料固体总质量的 0.01-0.2wt%。
2. 根据权利要求 1 所述的石墨烯防腐涂料，其特征在于：所述石墨烯添加量为涂料固体总质量的 0.01-0.05wt%。
3. 根据权利要求 1 所述的石墨烯防腐涂料，其特征在于：所述石墨烯中的氧元素/碳元素原子比（O/C 比）为 0.05-0.40。
4. 根据权利要求 1 所述的石墨烯防腐涂料，其特征在于：所述石墨烯中的氮元素/碳元素原子比（N/C 比）为 0.01-0.05。
5. 根据权利要求 1 所述的石墨烯防腐涂料，其特征在于：所述石墨烯的厚度为 2-12nm。
6. 根据权利要求 1 所述的石墨烯防腐涂料，其特征在于：所述表面处理剂为芳基氨基类、吡唑啉酮类、儿茶酚类中的一种或多种。
7. 根据权利要求 1 所述的石墨烯防腐涂料，其特征在于：所述表面处理剂为邻氯苯胺、对氯苯胺、邻甲苯胺、乙酰苯胺、2-氨基苄胺、对甲氧基苯胺、2-硝基苯胺、2-苯乙胺盐酸盐、4,4'-二氨基二苯甲烷、1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑啉酮、双吡唑啉酮、苦酮酸、1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮、儿茶酚硼烷、邻苯二酚紫、3,5-二叔丁基-1,2-苯二酚、4-硝基儿茶酚、盐酸多巴胺中的一种或多种。
8. 根据权利要求 1 所述的石墨烯防腐涂料，其特征在于：所述表面处理剂为2-氨基苄胺、2-苯乙胺盐酸盐、4,4'-二氨基二苯甲烷、双吡唑啉酮、盐酸多巴胺中的一种或多种。

9. 根据权利要求 1 所述的石墨烯防腐涂料，其特征在于：所述涂料的漆膜的光泽度为 3 以下。
10. 根据权利要求 1 所述的石墨烯防腐涂料，其特征在于：所述涂料的漆膜的氧气透过率为 $0.35\text{g/m}^2\cdot\text{h}$ 以下。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/121478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 5/08(2006.01)i; C09D 163/00(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, DWPI, CNKI: 涂料, 漆, 石墨烯, 环氧树脂, 分散, 表面处理, coating, paint, graphene, epoxy resin, disperse, surface treatment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107459906 A (BEIJING XICHUANG SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 December 2017 (2017-12-12) description, paragraphs [0011]-[0014], [0028], [0029] and [0032]-[0045]	1-5, 9, 10
Y	CN 107459906 A (BEIJING XICHUANG SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 December 2017 (2017-12-12) description, paragraphs [0011]-[0014], [0028], [0029] and [0032]-[0045]	6-8
Y	CN 105905887 A (SHANGHAI KINGTON TECHNOLOGY LIMITED) 31 August 2016 (2016-08-31) description, paragraphs [0007]-[0018]	6-8
A	CN 104852051 A (TORAY ADVANCED MATERIALS RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.) 19 August 2015 (2015-08-19) entire document	1-10
A	CN 108395804 A (LANZHOU INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 14 August 2018 (2018-08-14) entire document	1-10



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

14 February 2020

Date of mailing of the international search report

24 February 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/CN2019/121478

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107815216 A (UNIVERSITY OF SHANGHAI FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY) 20 March 2018 (2018-03-20) entire document	1-10
A	CN 107739566 A (SHANDONG SHENGQUAN NEW MATERIAL CO., LTD.) 27 February 2018 (2018-02-27) entire document	1-10
A	CN 108384406 A (SICHUAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND ENGINEERING) 10 August 2018 (2018-08-10) entire document	1-10
A	CN 108546496 A (LENGINE DEFENSE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 18 September 2018 (2018-09-18) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/121478

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107459906	A	12 December 2017	TW	201742895	A	16 December 2017
				US	2017349763	A1	07 December 2017
				TW	I640585	B	11 November 2018
CN	105905887	A	31 August 2016	None			
CN	104852051	A	19 August 2015	EP	3105807	B1	10 April 2019
				US	2016351908	A1	01 December 2016
				KR	20160123314	A	25 October 2016
				US	10199654	B2	05 February 2019
				CN	105940537	A	14 September 2016
				TW	201542454	A	16 November 2015
				EP	3105807	A1	21 December 2016
				CA	2937061	A1	20 August 2015
				EP	3105807	A4	09 August 2017
				TW	I644860	B	21 December 2018
				JP	2017507887	A	23 March 2017
				JP	6477717	B2	06 March 2019
				WO	2015120785	A1	20 August 2015
CN	108395804	A	14 August 2018	None			
CN	107815216	A	20 March 2018	None			
CN	107739566	A	27 February 2018	None			
CN	108384406	A	10 August 2018	None			
CN	108546496	A	18 September 2018	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/121478

A. 主题的分类

C09D 5/08(2006.01)i; C09D 163/00(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, DWPI, CNKI:涂料, 漆, 石墨烯, 环氧树脂, 分散, 表面处理, coating, paint, graphene, epoxy resin, disperse, surface treatment

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
X	CN 107459906 A (北京烯创科技有限公司) 2017年 12月 12日 (2017 - 12 - 12) 说明书第11-14、28-29、32-45段	1-5, 9-10
Y	CN 107459906 A (北京烯创科技有限公司) 2017年 12月 12日 (2017 - 12 - 12) 说明书第11-14、28-29、32-45段	6-8
Y	CN 105905887 A (上海晶顿科技有限公司) 2016年 8月 31日 (2016 - 08 - 31) 说明书第7-18段	6-8
A	CN 104852051 A (东丽先端材料研究开发中国有限公司) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 全文	1-10
A	CN 108395804 A (中国科学院兰州化学物理研究所等) 2018年 8月 14日 (2018 - 08 - 14) 全文	1-10
A	CN 107815216 A (上海理工大学) 2018年 3月 20日 (2018 - 03 - 20) 全文	1-10
A	CN 107739566 A (山东圣泉新材料股份有限公司) 2018年 2月 27日 (2018 - 02 - 27) 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

2020年 2月 14日

国际检索报告邮寄日期

2020年 2月 24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

于佳

电话号码 010-62084941

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 108384406 A (四川理工学院) 2018年 8月 10日 (2018 - 08 - 10) 全文	1-10
A	CN 108546496 A (砺剑防务技术集团有限公司) 2018年 9月 18日 (2018 - 09 - 18) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/121478

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	107459906	A	2017年 12月 12日	TW	201742895	A	2017年 12月 16日
				US	2017349763	A1	2017年 12月 7日
				TW	I640585	B	2018年 11月 11日
CN	105905887	A	2016年 8月 31日	无			
CN	104852051	A	2015年 8月 19日	EP	3105807	B1	2019年 4月 10日
				US	2016351908	A1	2016年 12月 1日
				KR	20160123314	A	2016年 10月 25日
				US	10199654	B2	2019年 2月 5日
				CN	105940537	A	2016年 9月 14日
				TW	201542454	A	2015年 11月 16日
				EP	3105807	A1	2016年 12月 21日
				CA	2937061	A1	2015年 8月 20日
				EP	3105807	A4	2017年 8月 9日
				TW	I644860	B	2018年 12月 21日
				JP	2017507887	A	2017年 3月 23日
				JP	6477717	B2	2019年 3月 6日
				WO	2015120785	A1	2015年 8月 20日
CN	108395804	A	2018年 8月 14日	无			
CN	107815216	A	2018年 3月 20日	无			
CN	107739566	A	2018年 2月 27日	无			
CN	108384406	A	2018年 8月 10日	无			
CN	108546496	A	2018年 9月 18日	无			