

(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
2019 年 2 月 21 日 (21.02.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/033912 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 7/00 (2006.01) **A63B 71/12** (2006.01)
A61F 5/01 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/097178

(22) 国际申请日: 2018 年 7 月 26 日 (26.07.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710710742.7 2017 年 8 月 18 日 (18.08.2017) CN

(71) 申请人: 北京化工大学(BEIJING UNIVERSITY OF
CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京
市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人: 张继川(ZHANG, Jichuan); 中国北京市
朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。
张立群(ZHANG, Liquan); 中国北京市朝阳区
北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 李亮

亮(LI, Liangliang); 中国北京市朝阳区北三环
东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京知舟专利事务所(普通合伙)
(BEIJING ZHIZHOU PATENT LAW FIRM); 中国
北京市北京经济技术开发区景园北街 2 号院
67 号楼 713, Beijing 100176 (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,

(54) **Title:** FLEXIBLE-RIGID INTEGRATED COMPOSITE MATERIAL HAVING SHAPE MEMORY FUNCTION,
PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料、制备方法及应用

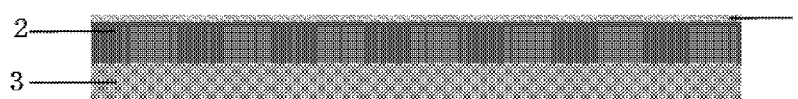


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are a flexible-rigid integrated composite material having shape memory functions, a preparation method therefor and the use thereof. The composite material comprises three layers, which are positioned from outside to inside: a surface decorative layer, a protective layer and a flexible liner layer. The protective layer is a plastic or a vulcanized plastic, and the plastic is softened by heating at 55 °C or higher, and crystallized and hardened when the temperature is lower than 55 °C. The flexible liner layer is a foamed polyurethane, rubber or a foamed rubber, and the flexible liner layer and the protective layer are formed into an integral structure by means of hot-fitting or co-vulcanization. The surface decorative layer is a coating layer. The present invention, according to the material shape memory principle and the principle that Eucommia rubber and the like crystal materials are melted into an amorphous state when the temperature is increased to 60 °C or higher and thus can be freely molded, uses separate mixing and vulcanization processes to prepare a freely shapable personalized protective device or auxiliary device for disabled persons. The prepared protective device or auxiliary device can be adjusted to a personalized device that best fits the shape of the human body according to different body configurations of different groups of people.

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))。

(57) 摘要：本发明公开了一种具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料、制备方法及应用。复合材料包括三层，由外及内分别为：表面装饰层、防护层和软衬层；防护层为塑胶或者硫化塑胶；塑胶在55℃以上受热软化，温度低于55℃之后结晶硬化；软衬层为发泡聚氨酯、橡胶或发泡橡胶；软衬层与防护层通过热帖合或共硫化成为一体结构；表面装饰层为涂料层。本发明利用材料形状记忆原理，以及升温60℃以上，杜仲胶等材料结晶融化变为无定形态，可随意塑型的原理，采用分别混炼，硫化的工艺制备出可随意塑型的个性护具或残疾人辅具。所制备的护具或辅具可以根据不同人群体型的不同，调整出最贴合人体形状的个性化器械。

一种具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料、制备方法及应用

技术领域

本发明涉及高分子材料技术领域，进一步地说，是涉及一种具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料、制备方法及应用。

背景技术

高分子材料在体育护具、残疾人辅具以及医疗器械方面有较为广泛的应用。比如，目前国内市场上销售的体育护具主要由高分子材料制成外壳，抵挡外力对人体的伤害，再由 EVA、橡胶、聚氨酯等发泡材料做成内衬，耗散能量，保护人体不受伤害。但是这些护具都有两个共同的缺点无法克服：其一，是这些防护材料都是一次性成型，定型后外观形状不可改变，因而不能适应不同人群身体特征不同的特点；这点对于青少年运动员特别重要，因为青少年是人成长最快的阶段，随着青少年不断长高，身体特征也会发生显著改变，因此不得不多次更换护具，从而增加经济负担；其二，这些材料都是石油基化工原料制成，属于不可再生材料，不利于环保，并且由于运动员个体的体质不同，对部分化学成分刺激过敏，还有的可能产生不适。

再比如传统的假肢接收腔是由丙烯酸树脂，经过测量、修形和制造三个步骤制备而成。具有许多缺点：1) 制造周期较长、工艺繁杂；2) 接收腔的制作属于个性化非标准作业，对假肢矫形师的经验和职业素质要求都比较高，所得产品对于残疾人的适应性差异较大；3) 原材料都来源于化石资源，属于不可再生资源，显然不属于绿色产品；4) 废弃之后，均会增加碳排放，在环保呼声日益高涨的今天，显然不具环保优势；5) 接收腔制备一次定型，不能再次更改。因此，残疾人只能选择近似适合于自身残肢形状的接收腔，而不能得到完全适

合于自身残肢形状的接收腔。6) 残肢萎缩后，不得不反复制造接收腔，成本昂贵，增加残疾人的经济负担。并且生产过程耗费大量人力、物力。7) 在成本方面，接收腔本身价格在 3000 元左右，再加上假肢关节、支撑杆、假肢等制件，整个假肢的售价往往在 2—4 万之间，造价昂贵。因此，由于上述原因，加之残障人士往往因为残疾而失去劳动能力，经济能力往往不高，根本无法负担昂贵的假肢费用。由于得不到优质假肢的支撑，残障人士无法获得重返社会工作的机会，生活质量也会变差，从而陷入致残—返贫—买不起假肢—不能重返社会—生活质量变差这样一个恶性循环。

同样高分子材料制备的医疗器械，特别是骨科固定以及矫形器材，也面临体育护具和残疾人假肢的诸多缺点，比如不能够标准化制作，制作工艺复杂，产品为石油基原料等。

发明内容

为解决现有技术中出现的问题，本发明提供了一种具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料、制备方法及应用。本发明利用杜仲胶等塑胶材料形状记忆的特殊性能，制备出可反复塑形的个性化产品，可广泛应用于体育护具、残疾人辅具以及医疗器械，特别是骨科固定和矫形领域。比如个性化足球护腿板，这样足球运动员，特别是青少年足球运动员，就可以根据自己的腿型不同或者成长带来的腿型变化，很方便的调整护腿板的形状，使之完全贴合腿部，与腿部融为一体，从而最大限度起到防护作用。再比如个性化残疾人假肢接收腔，这样可以根据残疾人自身残肢的形状，由残疾人士亲自操作，制备出适应于残疾人自身残肢外形的个性化接收腔。同样医疗器械也可以标准化生产、个性化操作，满足医生和患者的需求。此外，本发明的复合材料的结晶熔点在 60℃左右，并且是热的不良导体，因而不会在软化塑性的操作过程中烫伤人体。本发明利用的天然高分子材料，属于绿色、环保、可再生的材料，且制备过程基本没有三废排放，符合国家节能减排、发展绿色、低碳、循环经济的要求。

本发明的目的之一是提供一种具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料。

所述复合材料包括三层，由外及内分别为：表面装饰层、防护层和软衬层；

所述防护层为塑胶或硫化塑胶；

所述生胶在 55℃ 以上受热软化，温度低于 55℃ 之后结晶硬化；

所述软衬层为发泡聚氨酯；或橡胶与助剂混炼而得；

所述软衬层与防护层通过热贴合或共硫化成为一体结构；

所述表面装饰层为涂料层。

其中，优选：软衬层与防护层共硫化成为一体结构。

所述塑胶为杜仲胶、古塔波胶、巴拉塔胶、桃叶卫矛胶、合成反式-1,4-聚异戊二烯、聚己内酯中的一种或组合；

所述橡胶为天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、三元乙丙橡胶、硅橡胶、氟橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯中的一种或组合；

所述表面装饰层为弹性涂料，更优选为聚氨酯类涂料。表面装饰层可以采用通常的涂覆手段，可刷可涂可喷等方式附着在防护层的表面，起到美化、装饰的作用。涂料必须满足两个条件：一是不溶于水，不水解、耐一定温度（60—100℃）不降解，二是可以随着防护层和软衬层反复塑性不破裂，本发明优选具有弹性的聚氨酯系列涂料。

防护层的塑胶优选经过硫化的塑胶，硫化方法可采用现有技术通常的硫化工艺，本发明中，可以优选：

所述防护层是由包括以下组份的原料混炼而得：

各组分按重量份数计：

塑胶 100 重量份；

防老剂 0~5 重量份；

硫化剂和促进剂 0.5~8 重量份；

填料 0~80 份。

软衬层的橡胶可优选按配方：

所述软衬层是由包括以下组份的原料混炼而得：

各组分按重量份数计：

橡胶	100 重量份；
硫化剂和促进剂	0.5~8 重量份；
防老剂	0~5 重量份；
填料	0~80 份。

如果软衬层采用发泡橡胶，则在配方中需要添加发泡剂，发泡工艺可以采用本领域通常的工艺条件，本发明中，优选采用以下配方：

所述软衬层是由包括以下组份的原料混炼而得：

各组分按重量份数计：

橡胶	100 重量份；
硫化剂和含促进剂	0.5~8 重量份；
防老剂	0~5 重量份；
发泡剂	0-30 重量份；
填料	0~80 份。

所述复合材料总厚度为 1~10mm，软衬层厚度 0.5~9mm。

以上所述的硫化剂、促进剂、发泡剂、防老剂、填料，可采用现有技术中通常的硫化剂、促进剂、发泡剂、防老剂、填料。本发明中，可以优选：

硫化剂包括：硫磺、过氧化物（DCP、双 25、BPO）

促进剂包括：促 TMTD、促 M、促 CZ、促 DM、促 TMTM、促 TETD、促 DPTT、促 ZDC、促 BZ、促 PZ、促 D、促 CBS、促 TBBS、促 NOBS、促 DZ

发泡剂包括：发泡剂 AC，发泡剂 H，发泡剂 DPT

防老剂包括：防 264、防 AW、防 BLE、防 RD、防 AH、防 AP、防 A、防 D、防 4010、防 4010NA、防 H、防 DPD、防 CMA、防 2264。

填料优选钛白粉，碳酸钙，白炭黑；

防护层和软衬层的配方中还可根据实际情况添加不同的助剂，如：活化剂、调色剂、填充补强剂、增塑剂、增硬剂等，其用量也为常规用量，技术人员可根据实际情况确定。

本发明的目的之二是提供一种所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料的制备方法。

包括：

所述防护层和软衬层通过热贴合或共硫化成一体结构，防护层外面涂敷表面装饰层，制得所述具有形状记忆功能的复合材料。

其中，

共硫化压力 $>3.5\text{Mpa}$ ，共硫化温度 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，共硫化时间 $5\sim 100$ 分钟。

软衬层为发泡聚氨酯，是通过聚氨酯特有的热贴合工艺与防护层贴合；热贴合工艺采用现有技术中通常的热贴合工艺。

防护层和软衬层的共硫化工艺比较适合开炼机配合模压，或者挤出机配合模压生产工艺过程。首先要调节二者的正硫化时间趋于一致，然后将二者分别裁剪成设计好的形状和重量，将二者同时放入模具，采取共硫化工艺，硫化压力 $>3.5\text{Mpa}$ ，硫化温度 $140\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，硫化时间 $5\sim 100$ 分钟，模压制备成为软硬同体个性化护具或夹具等。最后通过表面修饰层进行修饰、美化，得到软硬同体结构的个性化护具或夹具。

防护层和软衬层的共硫化也可采用辐照硫化，其工艺条件为常规工艺条件。

本发明的目的之三是提供一种所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料在体育护具、残疾人辅具以及医疗器械中的应用。

主要用于体育护具、残疾人辅具以及医疗器械中骨科固定、矫形、夹板等。

本发明克服了以往体育护具、残疾人辅具一次定型不可更改以及源自不可再生化石基原料，不利于环保的缺点。本发明利用材料形状记忆原理，以及升温 60°C 以上，杜仲胶等材料结晶融化变为无定形态，可随意塑型的原理，分别采用混炼，硫化等工艺制备出可随意塑型的个性护具或残疾人辅具。所制备的

护具或辅具可以根据不同人群体型的不同，调整出最贴合人体形状的个性化器械器械。本发明体现在：① 制作具有普适性，因而模具的制备简单，降低制造成本；② 可随意塑型，同一款产品可以适用不同人群，适用面较宽；③随着青少年成长造成的体型变化，可随意塑型，重复使用，为用户节约成本；④ 原料来自于可再生高分子材料，有利于环保。

附图说明

图 1 为本发明的具有形状记忆功能的复合材料示意图

附图说明：

1 表面装饰层；2 防护层；3 软衬层。

具体实施方式

下面结合实施例，进一步说明本发明。

实施例 1

防护层具体配方为：

聚己内酯（塑胶）	100 份
DCP	0.5 份
钛白粉（填料）	5 份

软衬层具体配方为：

天然橡胶（橡胶）	100 份
氧化锌（活化剂）	5 份
硬脂酸（活化剂）	1.5 份
钛白粉（填料）	5 份
防老剂 D（橡胶）	3 份
白炭黑（填料）	50 份
石蜡（软化剂）	5 份
DCP	0.5 份

根据上述防护层配方和软衬层配方，根据传统橡胶开炼、密炼、捏炼或者挤出混炼工艺，按照橡胶—活化剂—填料—软化剂—防老剂—硫化剂的加料顺序，分别对上述两个配方进行混炼，分别得到防护层混料胶半成品和软衬层混炼胶半成品，停放 16 小时以上待用。防护层的混炼温度为 $60^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ；软衬层的混炼温度为常温加冷却水循环冷却。

按照 50% 的比例，称取等量的防护层混炼胶和软衬层混炼胶，先分别使用模具预压成型预定形状和厚度片材；防护层的预压成型温度为 $60^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ；软衬层的预压成型温度为常温。

将形状和厚度几乎一样的防护层和软衬层的预压成型片材，依次放入到模具中进行模压共硫化成型反应，硫化压力 10Mpa，硫化温度 140°C ，硫化时间 200 分钟。得到等厚度软硬一体化形状记忆复合材料，防护层厚度 3mm，软衬层厚度 3mm。

将得到的复合材料防护层进行表面处理，如砂纸打磨，使之粗糙，然后喷涂聚氨酯涂料。最终得到三层软硬一体化形状记忆复合材料。

实施例 2

防护层具体配方为：

杜仲胶（塑胶）	100 份
氧化锌（活化剂）	4 份
硬脂酸（活化剂）	1 份
钛白粉（填料）	20 份
防老剂 4010	1 份
白炭黑（填料）	30 份
石蜡（增塑剂）	5 份
甲基丙烯酸锌（增硬剂）	5 份
促 TT（促进剂）	1 份
硫磺（硫化剂）	3 份

软衬层具体配方为：

天然橡胶（橡胶）	100 份
氧化锌（活化剂）	5 份
硬脂酸（活化剂）	1.5 份
钛白粉（填料）	5 份
防老剂 D	3 份
白炭黑（填料）	50 份
发泡剂 DPT	3 份
石蜡（增塑剂）	3 份
促 TT（促进剂）	1 份
硫磺（硫化剂）	3 份

根据上述防护层配方和软衬层配方，根据传统橡胶开炼、密炼、捏炼或者挤出混炼工艺，按照橡胶—活化剂—填料—软化剂—防老剂—硫化剂的加料顺序，分别对上述两个配方进行混炼，分别得到防护层混料胶半成品和软衬层混炼胶半成品，停放 16 小时以上待用。防护层的混炼温度为 $70^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ；软衬层的混炼温度为常温加冷却水循环冷却。

按照 1：9 的体积比例，称取 1 体积份的防护层混炼胶和 9 体积份的软衬层混炼胶，先分别使用模具预压成型预定形状和厚度片材；防护层的预压成型温度为 $70^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ；软衬层的预压成型温度为常温。

先将防护层预压成型片材，放入到模具中进行模压硫化成型反应，硫化压力 3.5Mpa，硫化温度 150°C ，硫化时间 100 分钟。得到防护层硫化胶，厚度 1mm。

将防护层和软衬层的预压成型片材，依次放入到另外的模具中进行模压共硫化成型反应，硫化温度 150°C ，硫化时间 15 分钟。得到发泡软硬一体化形状记忆复合材料，防护层厚度 1mm，软衬层厚度 9mm。

将得到的复合材料防护层进行表面处理，如砂纸打磨，使之粗糙，然后喷涂聚氨酯涂料。最终得到三层软硬一体化形状记忆复合材料。

实施例 3

防护层具体配方为：

古塔波胶（塑胶）	100 份
氧化锌（活化剂）	6 份
硬脂酸（活化剂）	1.5 份
钛白粉（填料）	30 份
防老剂 264	2 份
白炭黑（填料）	50 份
石蜡（增塑剂）	10 份
甲基丙烯酸锌（增硬剂）	10 份
促 CZ（促进剂）	2 份
硫磺（硫化剂）	4 份

软衬层具体配方为：

顺丁胶（橡胶）	100 份
氧化锌（活化剂）	5 份
硬脂酸（活化剂）	1.5 份
钛白粉（填料）	5 份
防老剂 4010NA	3 份
白炭黑（填料）	50 份
石蜡（增塑剂）	5 份
促 CZ（促进剂）	2 份
硫磺（硫化剂）	4 份

根据上述防护层配方和软衬层配方，根据传统橡胶开炼、密炼、捏炼或者挤出混炼工艺，按照橡胶—活化剂—填料—软化剂—防老剂—硫化剂的加料顺序，分别对上述两个配方进行混炼，分别得到防护层混料胶半成品和软衬层混炼胶半成品，停放 16 小时以上待用。防护层的混炼温度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ；软衬层的混炼温度为常温加冷却水循环冷却。

按照 3：7 的体积比例，称取 3 体积份的防护层混炼胶和 7 体积份的软衬层混炼胶，先分别使用模具预压成型预定形状和厚度片材；防护层的预压成型温

度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ；软衬层的预压成型温度为常温。

将形状和厚度几乎一样的防护层和软衬层的预压成型片材，依次放入到模具中进行模压共硫化成型反应，硫化压力 7Mpa，硫化温度 180°C ，硫化时间 50 分钟。得到等厚度软硬一体化形状记忆复合材料，防护层厚度 1.5mm，软衬层厚度 3.5mm。

将得到的复合材料防护层进行表面处理，如砂纸打磨，使之粗糙，然后喷涂聚氨酯涂料。最终得到三层软硬一体化形状记忆复合材料。

实施例 4

防护层具体配方为：

巴拉塔胶（塑胶）	100 份
钛白粉（填料）	5 份
防老剂 4010NA	3 份
白炭黑（填料）	50 份
石蜡（增塑剂）	5 份
促 D	3 份
硫磺	5 份

软衬层具体配方为：

丁苯胶（橡胶）	100 份
钛白粉（填料）	5 份
防老剂 4010NA	3 份
白炭黑（填料）	50 份
石蜡（增塑剂）	5 份
促 D	3 份
硫磺	5 份

根据上述防护层配方和软衬层配方，根据传统橡胶开炼、密炼、捏炼或者挤出混炼工艺，按照橡胶—活化剂—填料—软化剂—防老剂—硫化剂的加料顺序，分别对上述两个配方进行混炼，分别得到防护层混料胶半成品和软衬层混

炼胶半成品，停放 16 小时以上待用。防护层的混炼温度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ；软衬层的混炼温度为常温加冷却水循环冷却。

按照 4: 6 的体积比例，称取 4 体积份的防护层混炼胶和 6 体积份的软衬层混炼胶，先分别使用模具预压成型预定形状和厚度片材；防护层的预压成型温度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ；软衬层的预压成型温度为常温。

将形状和厚度几乎一样的防护层和软衬层的预压成型片材，依次放入到模具中进行模压共硫化成型反应，共硫化压力 12Mpa，硫化温度 200°C ，硫化时间 5 分钟。得到等厚度软硬一体化形状记忆复合材料，防护层厚度 3mm，软衬层厚度 4.5mm。

将得到的复合材料防护层进行表面处理，如砂纸打磨，使之粗糙，然后喷涂聚氨酯涂料。最终得到三层软硬一体化形状记忆复合材料。

实施例 5

防护层具体配方为：

聚己内酯/杜仲胶（塑胶）	50/50 份
防老剂 264	2 份
双 25（硫化剂）	1.5 份

软衬层具体配方为：

聚醚多元醇	100
总水量	6.00
发泡剂 L2580	2.00
MDI	85

根据上述防护层配方以及传统橡胶开炼、密炼、捏炼或者挤出混炼工艺，按照橡胶—活化剂—填料—软化剂—防老剂—硫化剂的加料顺序，对防护层配方进行混炼，得到防护层混料胶半成品，停放 16 小时以上待用。防护层的混炼温度为 $80^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 。

将防护层半成品放入到模具中进行模共硫化成型反应，硫化压力 10Mpa，

硫化温度 150℃，硫化时间 30 分钟。得到防护层硫化胶，防护层厚度 7mm。

按照软衬层的配方，依次放入聚醚多元醇---水---匀泡剂---MDI 加入到搅拌釜中搅拌均匀。然后将防护层硫化胶放入到聚氨酯发泡模具中，再倒入搅拌均匀的聚氨酯预聚料，待其发泡完毕后，软硬一体化形状记忆复合材料，软衬层 3mm。

将得到的复合材料防护层进行表面处理，如砂纸打磨，使之粗糙，然后喷涂聚氨酯涂料。最终得到三层软硬一体化形状记忆复合材料。

权 利 要 求 书

1.一种具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料，其特征在于：

所述复合材料包括三层，由外及内分别为：表面装饰层、防护层和软衬层；

所述防护层为塑胶或者硫化塑胶；

所述塑胶在 55℃ 以上受热软化，温度低于 55℃ 之后结晶硬化；

所述软衬层为发泡聚氨酯、橡胶或发泡橡胶；

所述软衬层与防护层通过热贴合或共硫化成为一体结构;

所述表面装饰层为涂料层。

2. 如权利要求 1 所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料，其特征在于：

所述塑胶为杜仲胶、古塔波胶、巴拉塔胶、桃叶卫矛胶、合成反式-1,4-聚异戊二烯、聚己内酯中的一种或组合；

所述橡胶为天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、三元乙丙橡胶、硅橡胶、氟橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯中的一种或组合；

所述表面装饰层为弹性涂料。

3. 如权利要求 2 所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料，其特征在于：

所述弹性涂料为聚氨酯类涂料。

4. 如权利要求 1 所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料，其特征在于：

所述防护层是由包括以下组份的原料混炼而得：

各组分按重量份数计:

塑胶 100 重量份;

防老剂 0~5 重量份;

硫化剂和促进剂 0.5~8 重量份；

填料 0~80 份。

5.如权利要求 4 所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料，其特征在于：

所述软衬层是由包括以下组份的原料混炼而得：

各组分按重量份数计：

橡胶 100 重量份；

硫化剂和含促进剂 0.5~8 重量份；

防老剂 0~5 重量份；

填料 0~80 份。

6.如权利要求 5 所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料，其特征在于：

所述软衬层是由包括以下组份的原料混炼而得：

各组分按重量份数计：

橡胶 100 重量份；

硫化剂和含促进剂 0.5~8 重量份；

防老剂 0~5 重量份；

发泡剂 0-30 重量份；

填料 0~80 份。

7.如权利要求 1 所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料，其特征在于：

所述复合材料总厚度为 1~10mm，软衬层厚度 0.5~9mm。

8.一种如权利要求 1~7 之一所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料的制备方法，其特征在于所述方法包括：

所述防护层和软衬层通过热贴合或共硫化成一体结构，防护层外面涂敷表面装饰层，制得所述具有形状记忆功能的复合材料。

9.如权利要求 8 所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料的制备方法，其特征在于：

共硫化压力>3.5Mpa，共硫化温度 140~200℃，共硫化时间 5~100 分钟。

10.如权利要求 1~7 之一所述的具有形状记忆功能的软硬一体化复合材料在体育护具、残疾人辅具、以及医疗器械中的应用。

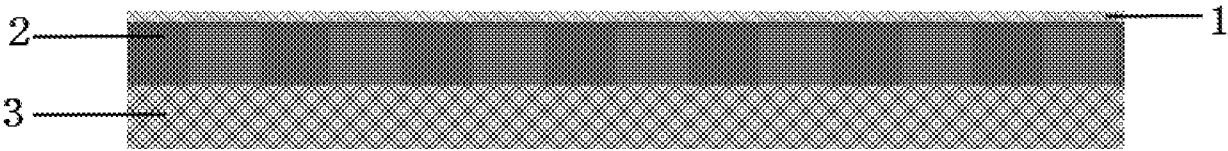


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/097178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 7/00(2006.01)i; A61F 5/01(2006.01)i; A63B 71/12(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)

C08L 7; A61F; A63B

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)

Databases: CNABS; CNTXT; CNKI; 万方, WANFANG; DWPI; SIPOABS; ISI Web of Knowledge; Keyterms: 形状记忆, 塑胶, 软衬, 巴拉塔, 杜仲, 古塔, 固塔, 桃叶卫矛, 反式, 聚异戊二烯, 聚己内酯, 发泡, 泡沫, 多孔, 橡胶, 聚氨酯, 硫, 层, 矫正, 护具, 骨科, 假体, shape memory, polyisoprene, percha, foam, trans, gutta, sulfur, sulphur, polyurethane, PU, layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003112380 A (SAWADA, S.) 15 April 2003 (2003-04-15) claims 1 and 2, and description, paragraph 0009	1-10
Y	CN 87101407 A (QINGDAO PLASTIC RESEARCH INSTITUTE) 13 July 1988 (1988-07-13) abstract	1-10
Y	CN 1511172 A (PHAT CUSHION LLC) 07 July 2004 (2004-07-07) claims 1-3 and 97	1-10
Y	CN 200970457 Y (LIANXING SPORTS EQUIPMENT CO., LTD.) 07 November 2007 (2007-11-07) abstract	1-10
Y	CN 1294021 A (MIN, YONGJUN) 09 May 2001 (2001-05-09) abstract	1-10
Y	US 2008262400 A1 (CLARK, G. ET AL.) 23 October 2008 (2008-10-23) abstract	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

20 October 2018

Date of mailing of the international search report

26 October 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/097178**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1456131 A (JINLI ZHONGKE DUZHONG HIGH TECHNOLOGIES CO., LTD., BEIJING) 19 November 2003 (2003-11-19) abstract	1-10
A	US 3728206 A (JOHNSON & JOHNSON) 17 April 1973 (1973-04-17) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/097178

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2003112380	A	15 April 2003	None			
CN	87101407	A	13 July 1988	None			
CN	1511172	A	07 July 2004	KR	100848355	B1	25 July 2008
				KR	20040004541	A	13 January 2004
				EP	1379578	A4	12 May 2004
				US	6818676	B2	16 November 2004
				US	2002120024	A1	29 August 2002
				JP	2004524407	A	12 August 2004
				JP	2007321164	A	13 December 2007
				WO	02068515	A1	06 September 2002
				AU	2002243744	B2	28 September 2006
				IL	157548	A	29 December 2008
				CN	1266201	C	26 July 2006
				JP	4243486	B2	25 March 2009
				BR	0207577	A	27 July 2004
				EP	1379578	A1	14 January 2004
				MX	264319	B	04 February 2009
				AU	2002243744	A1	12 September 2002
				IN	200301206	P2	30 September 2005
				MX	2003007618	A1	01 August 2006
CN	200970457	Y	07 November 2007	None			
CN	1294021	A	09 May 2001	CN	1177619	C	01 December 2004
US	2008262400	A1	23 October 2008	US	7942837	B2	17 May 2011
CN	1456131	A	19 November 2003	None			
US	3728206	A	17 April 1973	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/097178

A. 主题的分类

C08L 7/00(2006.01)i; A61F 5/01(2006.01)i; A63B 71/12(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)

C08L 7; A61F; A63B

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))

数据库: CNABS;CNTXT;CNKI;万方;DWPI;SIPOABS;ISI Web of Knowledge; 关键词: 形状记忆, 塑胶, 软衬, 巴拉塔, 杜仲, 古塔, 固塔, 桃叶卫矛, 反式, 聚异戊二烯, 聚己内酯, 发泡, 泡沫, 多孔, 橡胶, 聚氨酯, 硫, 层, 矫正, 护具, 骨科, 假体, shape memory, polyisoprene, percha, foam, trans, gutta, sulfur, sulphur, polyurethane, PU, layer

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	JP 2003112380 A (SAWADA SHOZO) 2003年 4月 15日 (2003 - 04 - 15) 权利要求1和2、说明书第0009段	1-10
Y	CN 87101407 A (青岛塑料研究所) 1988年 7月 13日 (1988 - 07 - 13) 摘要	1-10
Y	CN 1511172 A (费特软垫有限责任公司) 2004年 7月 7日 (2004 - 07 - 07) 权利要求1-3、97	1-10
Y	CN 200970457 Y (联兴运动器材股份有限公司) 2007年 11月 7日 (2007 - 11 - 07) 摘要	1-10
Y	CN 1294021 A (闵拥军) 2001年 5月 9日 (2001 - 05 - 09) 摘要	1-10
Y	US 2008262400 A1 (CLARK GABRIEL等) 2008年 10月 23日 (2008 - 10 - 23) 摘要	1-10
A	CN 1456131 A (北京金荔中科杜仲高新技术有限公司) 2003年 11月 19日 (2003 - 11 - 19) 摘要	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 10月 20日

国际检索报告邮寄日期

2018年 10月 26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

孙悦健

电话号码 010-62084097

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/097178

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	US 3728206 A (JOHNSON & JOHNSON) 1973年 4月 17日 (1973 - 04 - 17) 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/CN2018/097178

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)
JP	2003112380	A	2003年 4月 15日	无			
CN	87101407	A	1988年 7月 13日	无			
CN	1511172	A	2004年 7月 7日	KR	100848355	B1	2008年 7月 25日
				KR	20040004541	A	2004年 1月 13日
				EP	1379578	A4	2004年 5月 12日
				US	6818676	B2	2004年 11月 16日
				US	2002120024	A1	2002年 8月 29日
				JP	2004524407	A	2004年 8月 12日
				JP	2007321164	A	2007年 12月 13日
				WO	02068515	A1	2002年 9月 6日
				AU	2002243744	B2	2006年 9月 28日
				IL	157548	A	2008年 12月 29日
				CN	1266201	C	2006年 7月 26日
				JP	4243486	B2	2009年 3月 25日
				BR	0207577	A	2004年 7月 27日
				EP	1379578	A1	2004年 1月 14日
				MX	264319	B	2009年 2月 4日
				AU	2002243744	A1	2002年 9月 12日
				IN	200301206	P2	2005年 9月 30日
				MX	2003007618	A1	2006年 8月 1日
CN	200970457	Y	2007年 11月 7日	无			
CN	1294021	A	2001年 5月 9日	CN	1177619	C	2004年 12月 1日
US	2008262400	A1	2008年 10月 23日	US	7942837	B2	2011年 5月 17日
CN	1456131	A	2003年 11月 19日	无			
US	3728206	A	1973年 4月 17日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)