

(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 1 月 9 日 (09.01.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/006720 A1

(51) 国际专利分类号:

C08J 5/18 (2006.01) *C08G 77/26* (2006.01)
C08L 75/02 (2006.01) *C08G 18/61* (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01) *C08J 7/00* (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/094572

(22) 国际申请日: 2018 年 7 月 4 日 (04.07.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 苏州大学张家港工业技术研究院(ZHANGJIAGANG INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGIES SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市张家港市长泾路10号1, Jiangsu 215600 (CN)。 苏州大学(SOOCHOW

UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 梁国正(LIANG, Guozheng); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。 张又豪(ZHANG, Youhao); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。 顾媛娟(GU, Aijuan); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。 袁莉(YUAN, Li); 中国江苏省苏州市相城区济学路8号1, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司(SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路93号5楼陶海峰, Jiangsu 215002 (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,

(54) **Title:** TRANSPARENT ROLLABLE FOLDED POLYSILOXANE FILM AND PREPARATION AND SELF-REPAIRING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜及其制备与自修复方法

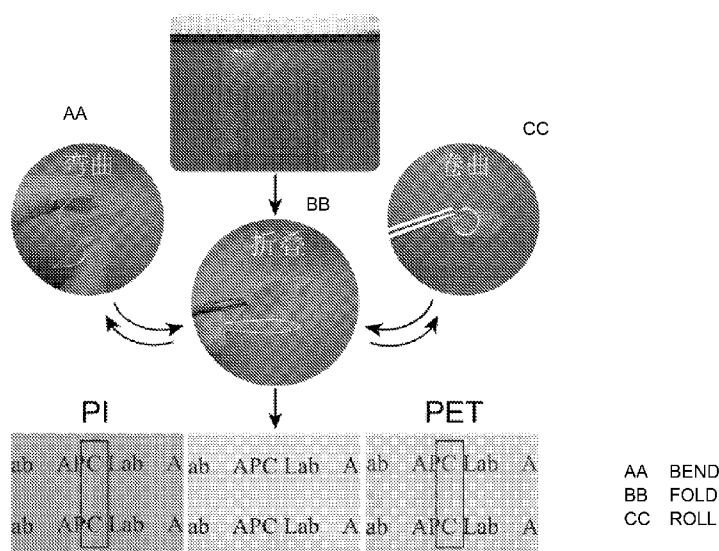


图 6

(57) **Abstract:** The invention discloses a transparent rollable foldable polysiloxane film and a preparation and self-repairing method thereof. 2,2'-dithiothreitol and a diisocyanate were added into a chloroalkane to perform a chain extension reaction to give a disulfide-containing isocyanate; bis(3-aminopropyl) terminated polydimethylsiloxane and a diisocyanate were added into a chloroalkane to perform a chain extension reaction to give a linear polydimethylsiloxane; the linear polydimethylsiloxane and a hyperbranched polysiloxane containing amino groups at the terminal were added into a chloroalkane, followed by addition of the disulfide-containing isocyanate, and after uniformly mixed, the mixture was poured into a mold, and dried to give the transparent rollable foldable polysiloxane film. In the invention, the prepared polysiloxane film has both rigidity and toughness by the dynamic physical crosslinking of hydrogen bonds at room temperature and the permanent chemical crosslinking of hyperbranched polysiloxane, and also has good reversible

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))。

self-repairing performance through hydrogen bond dissociation and disulfide ether exchange under heating conditions.

(57) 摘要: 本发明公开了一种透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜及其制备与自修复方法。将2,2'-二硫二乙醇和二异氰酸酯加入氯代烷中, 扩链反应得到含二硫醚的异氰酸酯; 将双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷和二异氰酸酯加入氯代烷中, 扩链反应得到线性聚二甲基硅氧烷; 将线性聚二甲基硅氧烷与末端含氨基的超支化聚硅氧烷溶于氯代烷中, 加入含二硫醚的异氰酸酯, 混匀后倒入模具, 烘干, 得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。本发明通过室温下氢键的动态物理交联与超支化聚硅氧烷的永久化学交联使所制备的聚硅氧烷膜兼具了刚性与韧性, 而在加热条件下氢键解离与二硫醚交换使所制备的聚硅氧烷膜具有良好的可逆自修复性能。

一种透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜及其制备与自修复方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物膜及其制备方法，特别涉及一种透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜及其制备与自修复方法，属于高分子材料技术领域。

背景技术

[0002] 随着太阳能电池、传感器、柔性显示器、触控屏与柔性印刷电路板（FPCB）等透明光电器件的飞速发展，具有高透过率的柔性电子器件正逐渐成为研究的热点与方向。有机电子器件通常为多层结构，主要由衬底（如硅片、玻璃或塑料）、电介质、半导体（或活性层）和导电电极组成。其中，以硅片或玻璃为衬底的有机电子器件会导致器件具有很大的刚性，只能发生极为有限的弯曲。因此目前柔性透明电子器件主要以商用聚酰亚胺（PI）或聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）为衬底，通过在其上沉积功能层制造而成。

[0003] 如同传统电子产品，柔性透明电子器件也会因过度弯曲、意外刮擦或切削等机械损伤而引起损坏与故障，随之而来的还有大量的器材浪费、维护成本上升和原材料损耗等问题。近年来，人们模仿生物体自我愈合损伤并提高生存机率的机制，通过在分子内或分子间引入多种动态键或相互作用，为材料内置可逆自修复性能，有效地恢复材料遭受的机械损伤并延长它们的使用寿命。然而，作为柔性电子器件衬底的PI或PET并不具备可逆自修复能力，无法修复意外发生的断裂或划痕。同时，微型化和便携化的发展趋势不仅要求柔性透明电子器件可弯曲，更对其提出了可卷曲可折叠的要求，这对于PI或PET衬底来说同样难以实现。因此，需要开发一种新型可卷曲折叠的柔性可逆自修复材料来解决这些问题。

[0004] 在现有研究中，通过在PDMS链端修饰吡啶、三氮唑等基团，并与 Co^{2+} 、 Fe^{3+} ， Zn^{2+} 金属离子形成动态配价键后，所得改性PDMS弹性体的断裂伸长率较好且室温下普遍具有90%左右的自修复效率，非常适合用于制备电子皮肤、可穿戴传感器与人工肌肉等仿生柔性器件。但是对于太阳能电池、柔性显示器、电容

式触摸屏和FPCB等柔性透明电子器件，上述报道的这些高拉伸PDMS基自修复材料却因较差的强度与刚性而无法适用。与之相反，现有技术通过引入三官能度的硼氧六环作为交联点，得到了一种刚性PDMS基交联网络，其杨氏模量和拉伸强度分别达到182MPa和9.46MPa，均为目前PDMS基自修复材料中的最高值，但是这种刚性PDMS基交联网络的断裂伸长率<10%，同时自修复过程中需水的参与，易造成器件短路的危险，因此虽然它具有优异的力学性能，但是仍然不适用于柔性透明电子器件。

[0005] 综上所述，开发一种具有高透过率、优异力学强度和高韧性的PDMS基材，克服商用PI与PET的缺陷，作为新型可逆自修复柔性透明电子器件的可卷曲折叠衬底是一项具有重大应用价值的课题。

发明概述

技术问题

[0006] 本发明针对现有技术的不足，提供一种透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜及其制备与自修复方法。本发明公开的聚硅氧烷膜具有柔性好、透明、低成本和易加工等特点而可被广泛使用，从链结构上讲，键角与键长更大的Si-O比C-C更容易发生内旋转实现链段运动，因而柔性更好，这一特点符合可逆自修复材料对聚合物链段高运动性的要求，以其为基材的柔性透明电子器件兼具了高拉伸性和良好的自修复能力。

问题的解决方案

技术解决方案

[0007] 为达到上述目的，本发明所采用的技术方案是：

[0008] 一种透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备方法，包括如下步骤：

[0009] (1) 将 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、水和醇溶剂混合后，反应得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷；

[0010] (2) 将2,2'-二硫二乙醇、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到含二硫醚的异氰酸酯；

[0011] (3) 将双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到线性聚二甲基硅氧烷；

[0012] (4) 将线性聚二甲基硅氧烷、含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯和氯代烷混合后，倒入模具，烘干得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。

[0013] 一种受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复方法，包括如下步骤，将受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的受损面贴合，然后在温度为100~140°C的条件下加热0.5~2小时，完成受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复；所述透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备方法包括以下步骤：

[0014] (1) 将 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、水和醇溶剂混合后，反应得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷；

[0015] (2) 将2,2'-二硫二乙醇、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到含二硫醚的异氰酸酯；

[0016] (3) 将双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到线性聚二甲基硅氧烷；

[0017] (4) 将线性聚二甲基硅氧烷、含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯和氯代烷混合后，倒入模具，烘干得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。

[0018] 本发明还公开了末端含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯以及线性聚二甲基硅氧烷在制备透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜中的应用，其特征在于，末端含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯以及线性聚二甲基硅氧烷的制备方法如下：

[0019] 将 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、水和醇溶剂混合后，反应得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷；

[0020] 将2,2'-二硫二乙醇、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到含二硫醚的异氰酸酯；

[0021] 将双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到线性聚二甲基硅氧烷。

[0022] 具体末端含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯以及线性聚二甲基硅氧烷制备透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的方法为，将线性聚二甲基硅氧烷、含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯和氯代烷混合后，倒入模具，烘干得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。

- [0023] 上述技术方案中，所述醇溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇中的一种或几种；所述氯代烷为二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷中的一种或几种；所述的二异氰酸酯为二异氰酸酯化合物或者由二异氰酸酯化合物制备的二异氰酸酯衍生物；所述二异氰酸酯化合物为甲苯二异氰酸酯（TDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）、二环己基甲烷二异氰酸酯（HMDI）、六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、赖氨酸二异氰酸酯（LDI）、苯二亚甲基二异氰酸酯（XDI）、萘二异氰酸酯（NDI）、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯（TMXDI）、甲基环己基二异氰酸酯（HTDI）中的一种或几种。优选双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷分子量为1000。
- [0024] 上述技术方案中，步骤（1）中， γ -氨丙基三乙氧基硅烷、水和醇溶剂的质量比为100:（10~15）:（100~200）；步骤（2）中，2,2'-二硫二乙醇、二异氰酸酯和氯代烷的质量比为（75~80）:（160~270）:（1000~1500）；步骤（3）中，双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷、二异氰酸酯和氯代烷的质量比为100:（10~25）:（1000~1500）；步骤（4）中，线性聚二甲基硅氧烷、含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯和氯代烷的质量比为50:（3~6）:（10~15）:（100~150）。
- [0025] 上述技术方案中，步骤（1）中，混合的温度为室温，反应的温度为60~80℃，反应的时间为4~6h；步骤（2）中，混合的温度为室温，反应的温度为60~80℃，反应的时间为2~4h；步骤（3）中，混合的温度为室温，反应的温度为60~80℃，反应的时间为4~6h；步骤（4）中，混合的温度为室温。所述室温是指室内温度，优选20~30℃。
- [0026] 上述技术方案中，步骤（1）中，反应结束后减压蒸除溶剂，得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷；步骤（2）中，反应结束后减压蒸除溶剂，得到含二硫醚的异氰酸酯；步骤（3）中，反应结束后减压蒸除溶剂，得到线性聚二甲基硅氧烷。
- [0027] 上述技术方案中，所述受损为断裂，将断裂面用夹具固定贴合，加热完成自修复。
- [0028] 根据上述透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备方法制备的透明可卷曲折叠聚硅氧

烷膜。

[0029] 本发明公开的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备方法具体如下：

[0030] (1) 按质量计，在温度为20~30°C的条件下，将100份 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、10~15份水和100~200份醇溶剂混合均匀后，升至60~80°C并保温反应4~6h；所得混合液减压蒸除醇溶剂，得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷；

[0031] (2) 按质量计，在温度为20~30°C的条件下，将77份2,2'-二硫二乙醇、169~264份二异氰酸酯和1000~1500份氯代烷混合均匀后，升至60~80°C并保温反应2~4h；所得混合液减压蒸除氯代烷，得到含二硫醚的异氰酸酯；

[0032] (3) 按质量计，在温度为20~30°C的条件下，将100份双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷（PDMS, $M_n=1000$ ）、13~21份二异氰酸酯和1000~1500份氯代烷混合均匀后，升至60~80°C并保温反应2~4h；所得混合液减压蒸除氯代烷，得到线性聚二甲基硅氧烷；

[0033] (4) 按质量计，在温度为20~30°C的条件下，将50份线性聚二甲基硅氧烷、3~6份含氨基的超支化聚硅氧烷、10~15份含二硫醚的异氰酸酯和100~150份氯代烷混合均匀，倒入模具烘干，得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。

发明的有益效果

有益效果

[0034] 与现有技术相比，本发明取得的有益效果是：

[0035] 1、本发明提供的聚硅氧烷膜通过构建动态氢键交联与超支化聚硅氧烷永久化学交联的多尺度交联结构，不仅具有高模量与高抗拉强度，同时兼具了高玻璃化转变温度和高韧性。

[0036] 2、本发明提供的聚硅氧烷膜通过温度调控氢键形成/解离与二硫醚的交换速率，实现了高刚性高强度聚硅氧烷材料的可逆自修复，且自修复效率（>90%）与现有聚硅氧烷弹性体相当。

[0037] 3、相比现有技术，本发明提供的聚硅氧烷膜在具有高刚性的同时，不仅可以进行多次弯曲，还可反复折叠与卷曲且无折痕残留。

对附图的简要说明

附图说明

- [0038] 图1是本发明实施例1制备的末端含氨基的超支化聚硅氧烷（HPSi）的核磁共振氢谱（ $^1\text{H-NMR}$ ）；
- [0039] 图2是本发明实施例1制备的末端含氨基的超支化聚硅氧烷（HPSi）的核磁共振硅谱（ $^{29}\text{Si-NMR}$ ）；
- [0040] 图3是本发明实施例1制备的含二硫醚的异氰酸酯与透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的红外谱图；
- [0041] 图4是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的热失重曲线；
- [0042] 图5是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜动态力学曲线；
- [0043] 图6是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的卷曲折叠效果数码照片；
- [0044] 图7是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的紫外-可见光光谱。
- [0045] 图8是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜自修复前后的拉伸应力-应变曲线；
- [0046] 图9是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复效果的数码照片；
- [0047] 图10是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜与比较例1制备的无二硫醚聚硅氧烷膜的自修复效果偏光显微照片。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0048] 下面结合附图和实施例，对本发明技术方案作进一步的描述。
- [0049] 实施例1
- [0050] 1) 末端含氨基的超支化聚硅氧烷（记作HPSi）的制备
- [0051] 按质量计，在温度为20°C的条件下，将100g γ -氨丙基三乙氧基硅烷（KH550）、10g水和100g乙醇混合均匀后，升至60°C并保温反应4h；所得混合液减压蒸除乙醇后，得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷（HPSi），其核磁共振氢谱与核磁共振硅谱分别参见附图1和2。
- [0052] 2) 含二硫醚的异氰酸酯的制备
- [0053] 按质量计，在温度为20°C的条件下，将77g 2,2'-二硫二乙醇、224g异佛尔酮二

异氰酸酯和1000g二氯甲烷混合均匀后，升至60°C并保温反应2h；所得混合液减压蒸除二氯甲烷后，得到含二硫醚的异氰酸酯，其红外光谱见附图3。

[0054] 3) 线性聚二甲基硅氧烷的制备

[0055] 按质量计，在温度为20°C的条件下，将100g 双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷 (PDMS, $M_n=1000$)、17.7g异佛尔酮二异氰酸酯和1000g二氯甲烷混合均匀后，升至60°C并保温反应2h；所得混合液减压蒸除二氯甲烷后，得到线性聚二甲基硅氧烷。

[0056] 4) 透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备

[0057] 按质量计，在温度为20°C的条件下，将50g线性聚二甲基硅氧烷、3.6g HPSi、10g含二硫醚的异氰酸酯和100g二氯甲烷混合均匀，倒入模具烘干，得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜，其红外谱图、热失重曲线、动态力学曲线、卷曲折叠效果的数码照片、紫外-可见光光谱和拉伸应力-应变曲线分别见附图3、4、5、6、7和8。

[0058] 5) 透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复方法

[0059] 将受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的断面用夹具固定并紧密贴合，然后在温度为100°C的条件下加热0.5小时。其修复后测试的应力-应变曲线、自修复效果的数码照片与偏光显微照片分别见附图8、9和10。

[0060] 比较例1 无二硫醚聚硅氧烷膜的制备

[0061] 按质量计，在温度为20°C的条件下，将50g线性聚二甲基硅氧烷、3.6g HPSi、4g异佛尔酮二异氰酸酯和100g二氯甲烷混合均匀，倒入模具烘干，得到无二硫醚聚硅氧烷膜。

[0062] 将受损的无二硫醚聚硅氧烷膜的断面用夹具固定并紧密贴合，然后在温度为100°C的条件下加热0.5小时，完成修复。

[0063] 比较例1无二硫醚聚硅氧烷膜的自修复效果偏光显微照片见附图10。

[0064] 参见附图1，它是本发明实施例1制备的末端含氨基的超支化聚硅氧烷 (HPSi) 的核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)。由图可知， $\delta=1.21\text{ppm}$ 处的特征峰为 $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ 上甲基 (b) 的H，但是其H的个数与氨基上任意C (图中c,d或e) 上H的个数之比为3:2，远远小于KH550对应的9:2，说明KH550之间水解缩合生成了Si-O-

Si。

[0065] 参见附图2，它是本发明实施例1制备的末端含氨基的超支化聚硅氧烷（HPSi）的核磁共振硅谱（ $^{29}\text{Si-NMR}$ ）。其中D，L，T分别代表了超支化硅氧烷的支化链节，线性链节和封端链节。从图中可以发现D峰明显强于L峰和T峰，说明支化链节在HPSi中普遍存在，进一步证明了KH550单体已经充分水解缩合。根据图中D和L对应的积分面积，采用如下式（1）公式计算支化度DB的值：

[0066]

(1)

[0067] 通过计算可知，HPSi的DB为0.86，接近于树枝状分子的DB= 1，说明HPSi的分子结构与树枝状分子相近，具有较低的粘度和较好的溶解性，并且表面富含活泼氨基，具有高活性与反应性。

[0068] 参见附图3，它是本发明实施例1制备的含二硫醚的异氰酸酯与透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的红外谱图。2,2'-二硫二乙醇经过异佛尔酮二异氰酸酯扩链后生成了氨基甲酸酯，其红外谱图中C=O的伸缩振动峰出现 1720cm^{-1} 处，而 2260cm^{-1} 处则是含二硫醚的异氰酸酯中-NCO特征峰。

[0069] 在透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的红外谱图中， 3318cm^{-1} 与 1560cm^{-1} 处的特征峰分别为-NH-的伸缩振动与弯曲振动峰，而 1630cm^{-1} 处的特征峰则是脬基中C=O的伸缩振动峰，这说明PDMS与异佛尔酮二异氰酸酯的扩链反应以及随后含二硫醚的异氰酸酯进一步与线性聚二甲基硅氧烷或HPSi反应生成了大量脬基。PDMS与异氟尔酮中的-CH₃的伸缩振动与弯曲振动峰分别出现在 2960cm^{-1} 与 1260cm^{-1} 处； 1080 与 1025cm^{-1} 处的宽峰则是线性聚二甲基硅氧烷和HPSi中Si-O-Si的特征伸缩振动峰，而 800cm^{-1} 处的尖锐吸收峰则是Si-C的伸缩振动峰； 2260cm^{-1} 处未出现-NCO特征峰则说明所制备聚硅氧烷膜中-NCO已经与扩链后的线性聚二甲基硅氧烷和HPSi中的-NH₂反应完全。

[0070] 参见附图4，它是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的热失重曲线。从中可知，透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的起始热分解温度（ T_{di} ）为 282°C ，具有良好的热稳定性。

- [0071] 参见附图5，它是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜动态力学曲线。其中介质损耗角正切（ $\tan\delta$ ）的峰值温度作为玻璃化转变温度，其呈现单一对称的 $\tan\delta$ 峰。因此实施例1制备的聚硅氧烷膜的玻璃化转变温度为96°C，高于现有文献报道的可逆自修复聚硅氧烷材料（玻璃化转变温度一般为-120~65°C）。
- [0072] 参见附图6，它是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的卷曲折叠效果数码照片。如图所示，将透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜裁剪为60 mm×60 mm大小的正方形后，可在S型弯曲、正反折叠或卷曲等形状之间自由变换，证明其具有优异的柔韧性。将相同大小的PI膜与PET膜作为参照，同样对它们正反折叠两次，对它们的折叠处放大观察，可以看到，PI膜表面产生了透明但无法恢复的折痕（框内），而PET膜上的折痕不但无法恢复且影响其透明性，在背景纸的字母C上留有一道明显的白线（框内）。与它们相反，透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的折叠处无痕迹残留，背景纸上的字迹依然清晰可见，说明实施例1制备的聚硅氧烷膜可有效克服PI与PET的缺陷，是一种可折叠卷曲的新型材料。
- [0073] 参见附图7，它是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的紫外-可见光光谱。从照片中可以看出透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜具有良好的透明度，进一步通过紫外-可见光测试了200-800 nm下不同膜厚的透过率。可以看到，以空气作为基线，不同厚度的膜在400-800 nm可见光区域的透过率均在80%以上，其中550nm处的透过率随着膜厚的减小从86.09%（0.4mm）上升至88.63 %（0.2mm）。
- [0074] 参见附图8，它是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜自修复前后的拉伸应力-应变曲线。通过拉伸测试可知，原始透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的抗拉强度、断裂伸长率、杨氏模量与韧性分别为 $9.25\pm0.22\text{MPa}$ 、 $224.21\pm2.79\%$ 、 $214.89\pm18.27\text{MPa}$ 和 $16.32\pm0.18\text{MPa}$ ，具有良好的刚性与韧性。修复后聚硅氧烷膜的抗拉强度、断裂伸长率与韧性分别为 $8.16\pm0.87\text{MPa}$ 、 $211.59\pm5.63\%$ 和 $14.91\pm0.72\text{MPa}$ ，对应的修复效率为94.99%，94.37%和91.36%。如照片所示，将修复后的聚硅氧烷膜弯曲180°后上下表面无裂痕出现，保持了良好的完整性；本发明在杨氏模量与抗拉强度均超过现有技术水平的同时，断裂伸长率为现有技术22.4倍

，不仅实现了现有技术所能达到的刚性，也兼顾了优异的韧性。

[0075] 参见附图9，它是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复效果的数码照片。如图所示，将完整的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜切开，断面紧密贴合放置于热台上100°C保持30 min后，完全断裂的两部分膜重新融合连接成一个整体。

[0076] 参见附图10，它是本发明实施例1制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜与比较例1制备的无二硫醚聚硅氧烷膜自修复效果偏光显微照片。采用偏光显微镜观察透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜在不同修复时间后受损处的表面形貌。如图所示，在透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜表面切割了一道宽为20 μ m的十字断面（图中黑色区域）；随后将断面用夹具固定并紧密贴合，在温度为100°C的条件下加热自修复。随着修复时间延长，十字断面逐渐变窄缩小，并从不透光的黑色区域逐渐变为透明状；在修复时间达到30 min时，断面完全修复。与之相反，无二硫醚聚硅氧烷膜表面的十字断面在相同的自修复条件下，未能从不透光的黑色状恢复至透明状，断面仅宽度有所变小，这说明HPSi在膜中形成永久交联后，极大地束缚了柔性PDMS链段的运动，仅依靠加热至100°C使氢键解离而产生的链扩散是不能完成自修复的，因而引入二硫醚是透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜获得良好自修复能力的关键。

[0077] 实施例2

[0078] 1) 末端含氨基的超支化聚硅氧烷（记作HPSi）的制备

[0079] 按质量计，在温度为25°C的条件下，将100g γ -氨丙基三乙氧基硅烷（KH550）、12.5g水和150g甲醇混合均匀后，升至70°C并保温反应5h；所得混合液减压蒸除甲醇后，得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷（HPSi）。

[0080] 2) 含二硫醚的异氰酸酯的制备

[0081] 按质量计，在温度为25°C的条件下，将77g 2,2'-二硫二乙醇、169g六亚甲基二异氰酸酯和1100g三氯甲烷混合均匀后，升至70°C并保温反应2.5h；所得混合液减压蒸除三氯甲烷后，得到含二硫醚的异氰酸酯。

[0082] 3) 线性聚二甲基硅氧烷的制备

[0083] 按质量计，在温度为25°C的条件下，将100g 双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧

烷 (PDMS, $M_n=1000$)、13.4g六亚甲基二异氰酸酯和1100g三氯甲烷混合均匀后, 升至70°C并保温反应2.5h; 所得混合液减压蒸除三氯甲烷后, 得到线性聚二甲基硅氧烷。

[0084] 4) 透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备

[0085] 按质量计, 在温度为25°C的条件下, 将50g线性聚二甲基硅氧烷、4g HPSi、12g含二硫醚的异氰酸酯和125g三氯甲烷混合均匀, 倒入模具烘干, 得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。

[0086] 5) 透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复方法

[0087] 将受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的断面用夹具固定并紧密贴合, 然后在温度为110°C的条件下加热0.6小时; 修复后聚硅氧烷膜的抗拉强度、断裂伸长率与韧性对应的修复效率为92.89%, 92.17%和91.06%。

[0088] 实施例3

[0089] 1) 末端含氨基的超支化聚硅氧烷 (记作HPSi) 的制备

[0090] 按质量计, 在温度为30°C的条件下, 将100g γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550)、15g水和200g正丙醇混合均匀后, 升至80°C并保温反应6h; 所得混合液减压蒸除正丙醇后, 得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷 (HPSi)。

[0091] 2) 含二硫醚的异氰酸酯的制备

[0092] 按质量计, 在温度为30°C的条件下, 将77g 2,2'-二硫二乙醇、264g二环己基甲烷二异氰酸酯和1200g1,2-二氯乙烷混合均匀后, 升至80°C并保温反应3h; 所得混合液减压蒸除1,2-二氯乙烷后, 得到含二硫醚的异氰酸酯。

[0093] 3) 线性聚二甲基硅氧烷的制备

[0094] 按质量计, 在温度为30°C的条件下, 将100g 双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷 (PDMS, $M_n=1000$)、20.8g二环己基甲烷二异氰酸酯和1200g1,2-二氯乙烷混合均匀后, 升至80°C并保温反应3h; 所得混合液减压蒸除1,2-二氯乙烷后, 得到线性聚二甲基硅氧烷。

[0095] 4) 透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备

[0096] 按质量计, 在温度为30°C的条件下, 将50g线性聚二甲基硅氧烷、5g HPSi、15g含二硫醚的异氰酸酯和150g1,2-二氯乙烷混合均匀, 倒入模具烘干,

得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。

[0097] 5) 透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复方法

[0098] 将受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的断面用夹具固定并紧密贴合，然后在温度为115°C的条件下加热0.7小时；修复后聚硅氧烷膜的抗拉强度、断裂伸长率与韧性对应的修复效率为93.01%，92.67%和90.86%。

[0099] 实施例4

[0100] 1) 末端含氨基的超支化聚硅氧烷（记作HPSi）的制备

[0101] 按质量计，在温度为22°C的条件下，将100g γ -氨丙基三乙氧基硅烷（KH550）、11g水、100g甲醇与100g乙醇混合均匀后，升至65°C并保温反应4.5h；所得混合液减压蒸除甲醇与乙醇后，得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷（HPSi）。

[0102] 2) 含二硫醚的异氰酸酯的制备

[0103] 按质量计，在温度为22°C的条件下，将77g 2,2'-二硫二乙醇、125g二苯基甲烷二异氰酸酯、106g萘二异氰酸酯、600g二氯甲烷与700g三氯甲烷混合均匀后，升至65°C并保温反应3.5h；所得混合液减压蒸除二氯甲烷与三氯甲烷后，得到含二硫醚的异氰酸酯。

[0104] 3) 线性聚二甲基硅氧烷的制备

[0105] 按质量计，在温度为22°C的条件下，将100g 双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷（PDMS, $M_n=1000$ ）、10g二苯基甲烷二异氰酸酯、8.4g萘二异氰酸酯、600g二氯甲烷与700g三氯甲烷混合均匀后，升至65°C并保温反应3.5h；所得混合液减压蒸除二氯甲烷与三氯甲烷后，得到线性聚二甲基硅氧烷。

[0106] 4) 透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备

[0107] 按质量计，在温度为22°C的条件下，将50g线性聚二甲基硅氧烷、6g HPSi、11g含二硫醚的异氰酸酯、60g二氯甲烷与60g三氯甲烷混合均匀，倒入模具烘干，得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。

[0108] 5) 透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复方法

[0109] 将受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的断面用夹具固定并紧密贴合，然后在温度为120°C的条件下加热0.8小时。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
- (1) 将 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、水和醇溶剂混合后，反应得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷；
 - (2) 将2,2'-二硫二乙醇、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到含二硫醚的异氰酸酯；
 - (3) 将双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到线性聚二甲基硅氧烷；
 - (4) 将线性聚二甲基硅氧烷、含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯和氯代烷混合后，倒入模具，烘干得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。
- [权利要求 2] 一种受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复方法，其特征在于，包括如下步骤，将受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的受损面贴合，然后于100~140°C下加热0.5~2小时，完成受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复；所述透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备方法包括以下步骤：
- (1) 将 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、水和醇溶剂混合后，反应得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷；
 - (2) 将2,2'-二硫二乙醇、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到含二硫醚的异氰酸酯；
 - (3) 将双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到线性聚二甲基硅氧烷；
 - (4) 将线性聚二甲基硅氧烷、含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯和氯代烷混合后，倒入模具，烘干得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。
- [权利要求 3] 根据权利要求1或者2所述的方法，其特征在于：所述醇溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇中的一种或几种；所述氯代

烷为二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷中的一种或几种；所述的二异氰酸酯为二异氰酸酯化合物或者由二异氰酸酯化合物制备的二异氰酸酯衍生物；所述二异氰酸酯化合物为甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯中的一种或几种。

[权利要求 4] 根据权利要求1或者2所述的方法，其特征在于：步骤（1）中， γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、水和醇溶剂的质量比为100:（10~15）:（100~200）；步骤（2）中，2,2'-二硫二乙醇、二异氰酸酯和氯代烷的质量比为（75~80）:（160~270）:（1000~1500）；步骤（3）中，双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷、二异氰酸酯和氯代烷的质量比为100:（10~25）:（1000~1500）；步骤（4）中，线性聚二甲基硅氧烷、含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯和氯代烷的质量比为50:（3~6）:（10~15）:（100~150）。

[权利要求 5] 根据权利要求1或者2所述的方法，其特征在于：步骤（1）中，混合的温度为室温，反应的温度为60~80℃，反应的时间为4~6h；步骤（2）中，混合的温度为室温，反应的温度为60~80℃，反应的时间为2~4h；步骤（3）中，混合的温度为室温，反应的温度为60~80℃，反应的时间为4~6h；步骤（4）中，混合的温度为室温。

[权利要求 6] 根据权利要求1或者2所述的方法，其特征在于：步骤（1）中，反应结束后减压蒸除溶剂，得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷；步骤（2）中，反应结束后减压蒸除溶剂，得到含二硫醚的异氰酸酯；步骤（3）中，反应结束后减压蒸除溶剂，得到线性聚二甲基硅氧烷。

[权利要求 7] 根据权利要求2所述受损的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的自修复方法，其特征在于：所述受损为断裂。

[权利要求 8] 根据权利要求1所述透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的制备方法制备的透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。

- [权利要求 9] 末端含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯以及线性聚二甲基硅氧烷在制备透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜中的应用，其特征在于，末端含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯以及线性聚二甲基硅氧烷的制备方法如下：
- 将 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、水和醇溶剂混合后，反应得到末端含氨基的超支化聚硅氧烷；
- 将2,2'-二硫二乙醇、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到含二硫醚的异氰酸酯；
- 将双(3-氨基丙基)封端聚二甲基硅氧烷、二异氰酸酯和氯代烷混合后，反应得到线性聚二甲基硅氧烷。
- [权利要求 10] 根据权利要求9所述的应用，其特征在于：末端含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯以及线性聚二甲基硅氧烷制备透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜的方法为，将线性聚二甲基硅氧烷、含氨基的超支化聚硅氧烷、含二硫醚的异氰酸酯和氯代烷混合后，倒入模具，烘干得到透明可卷曲折叠聚硅氧烷膜。

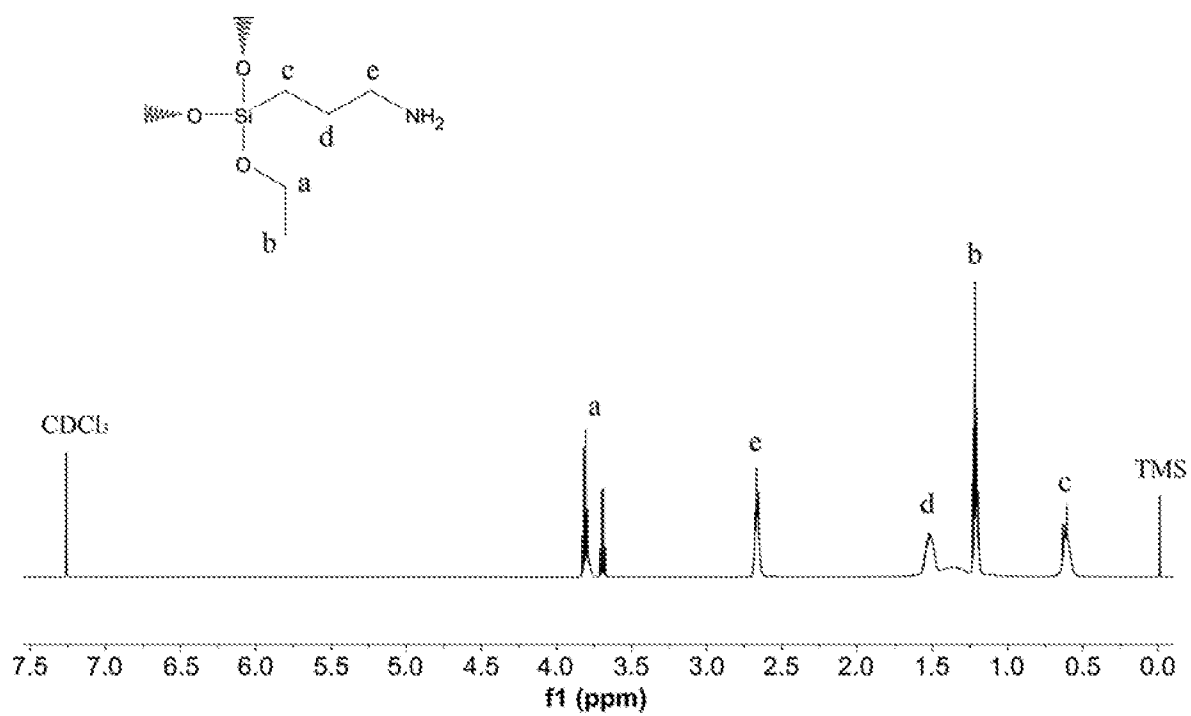


图 1

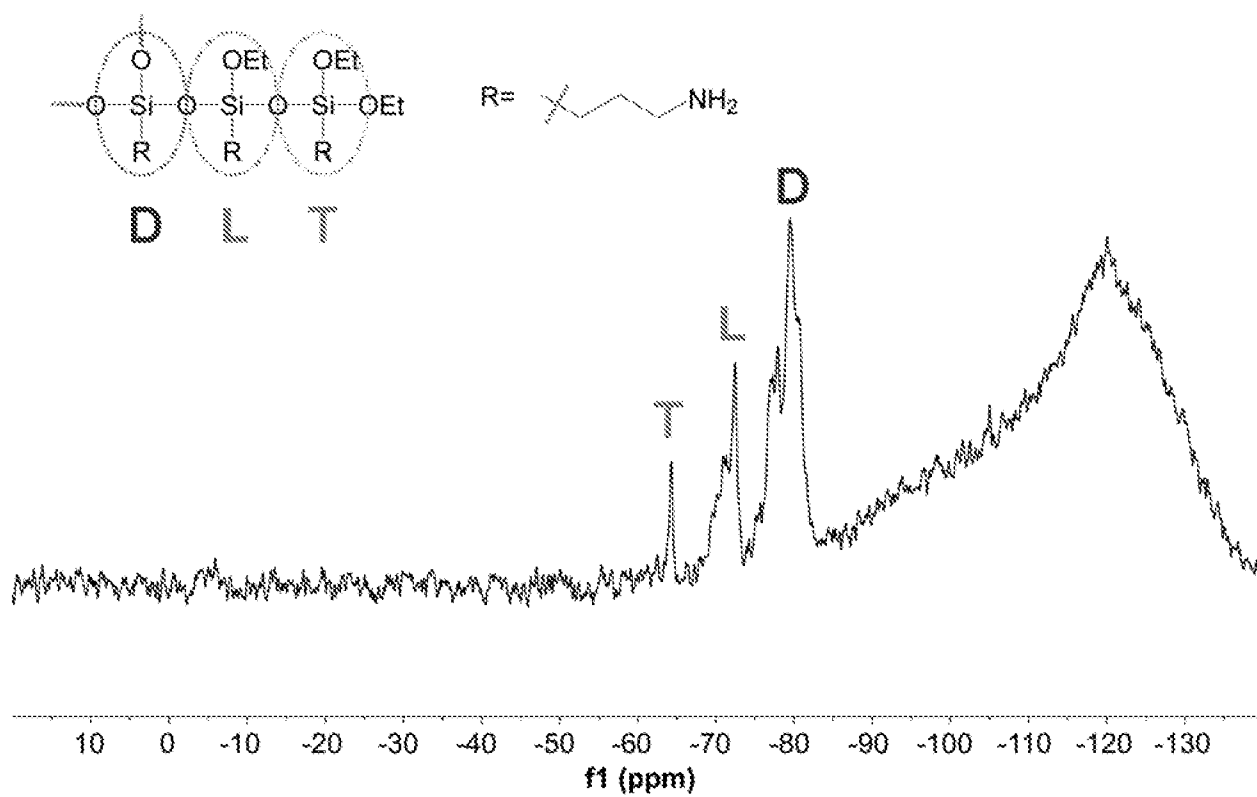


图 2

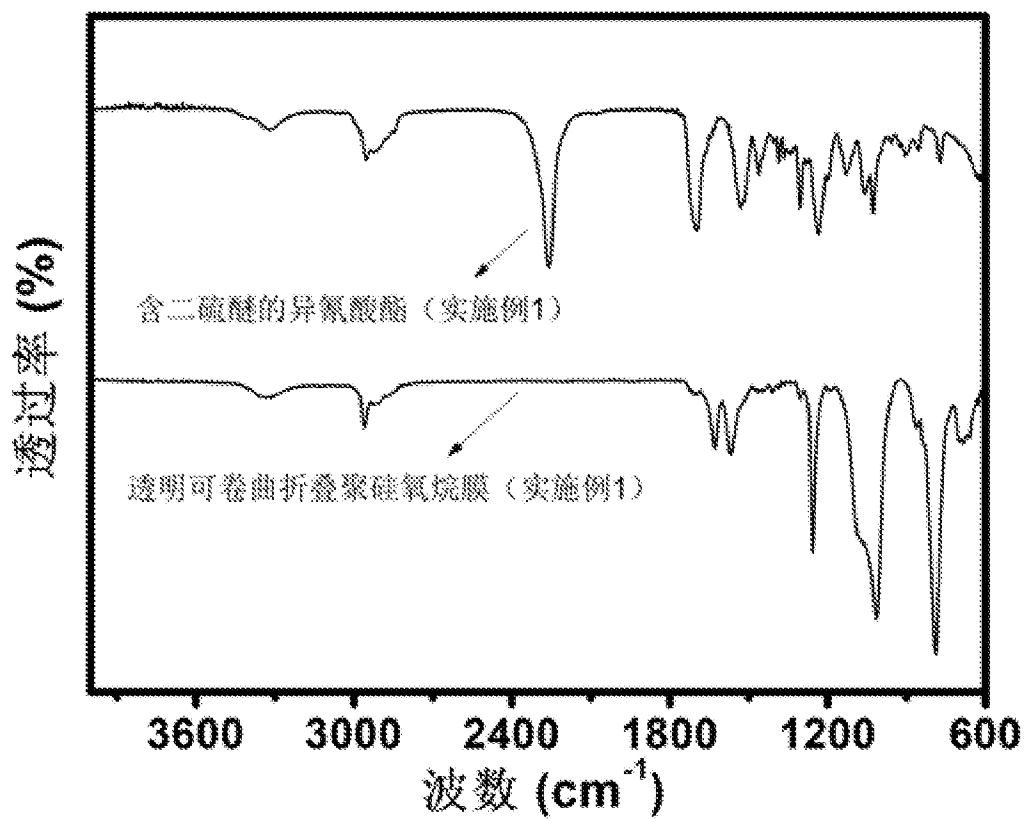


图 3

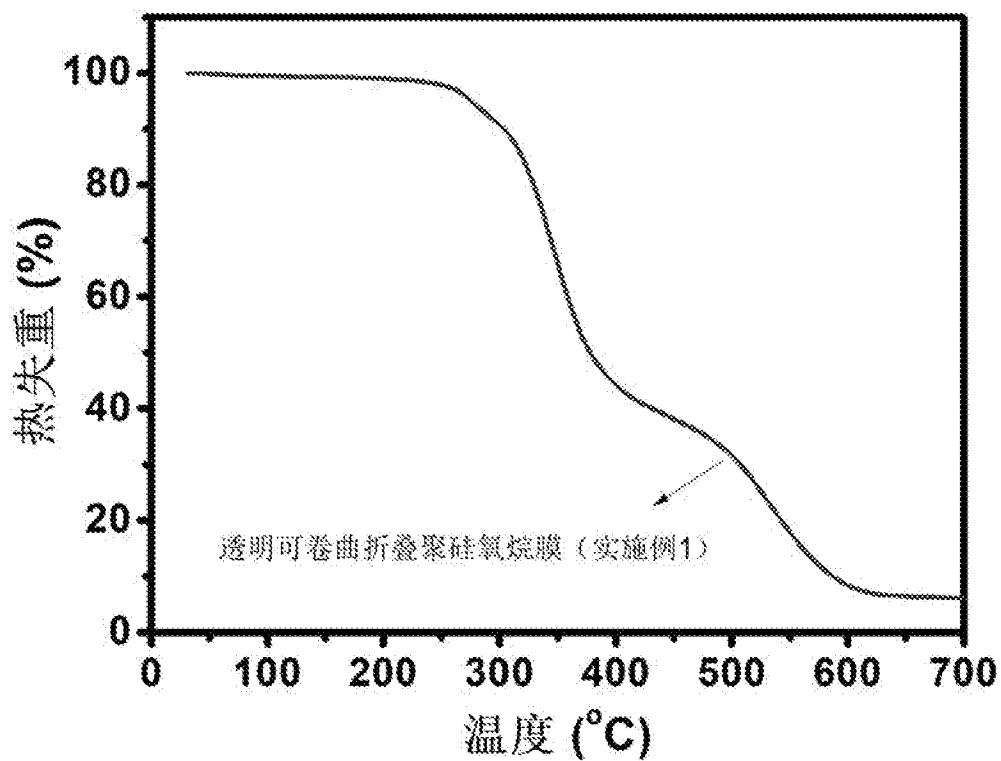


图 4

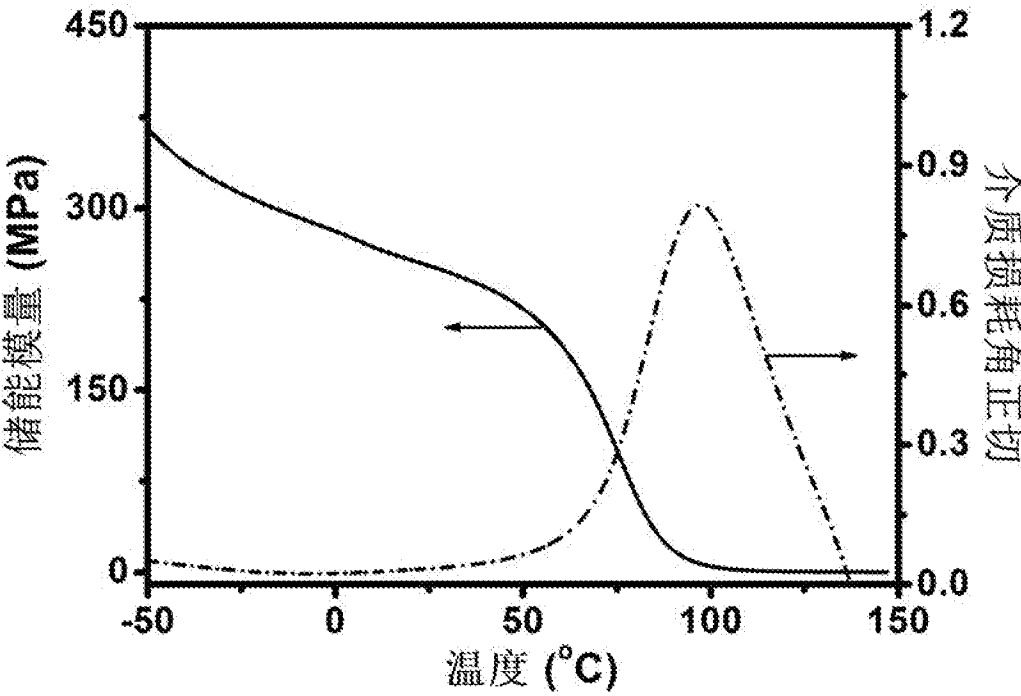


图 5

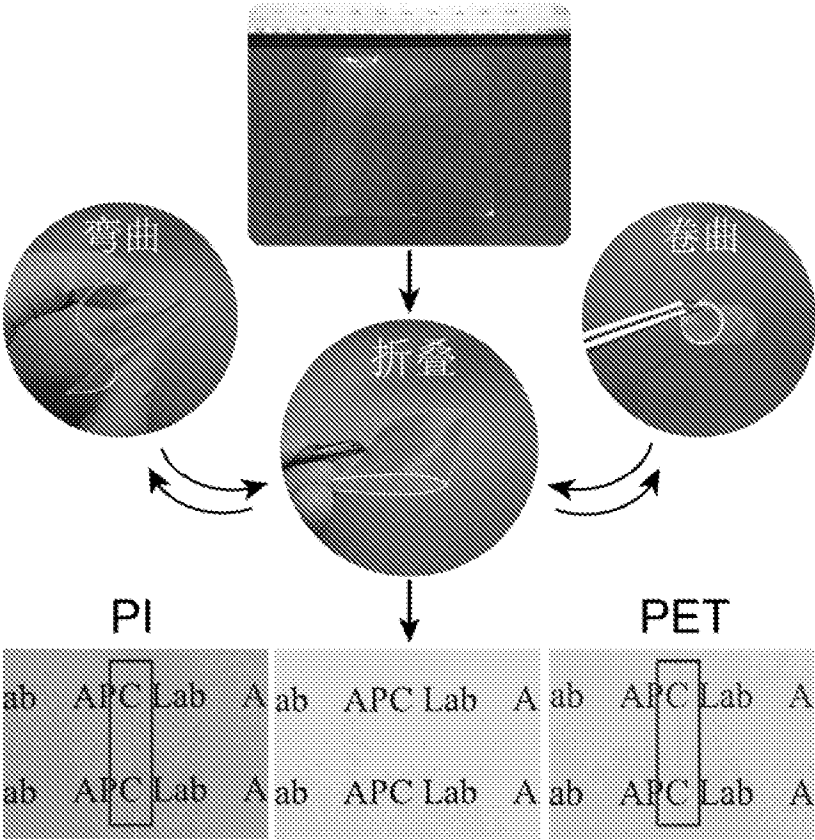


图 6

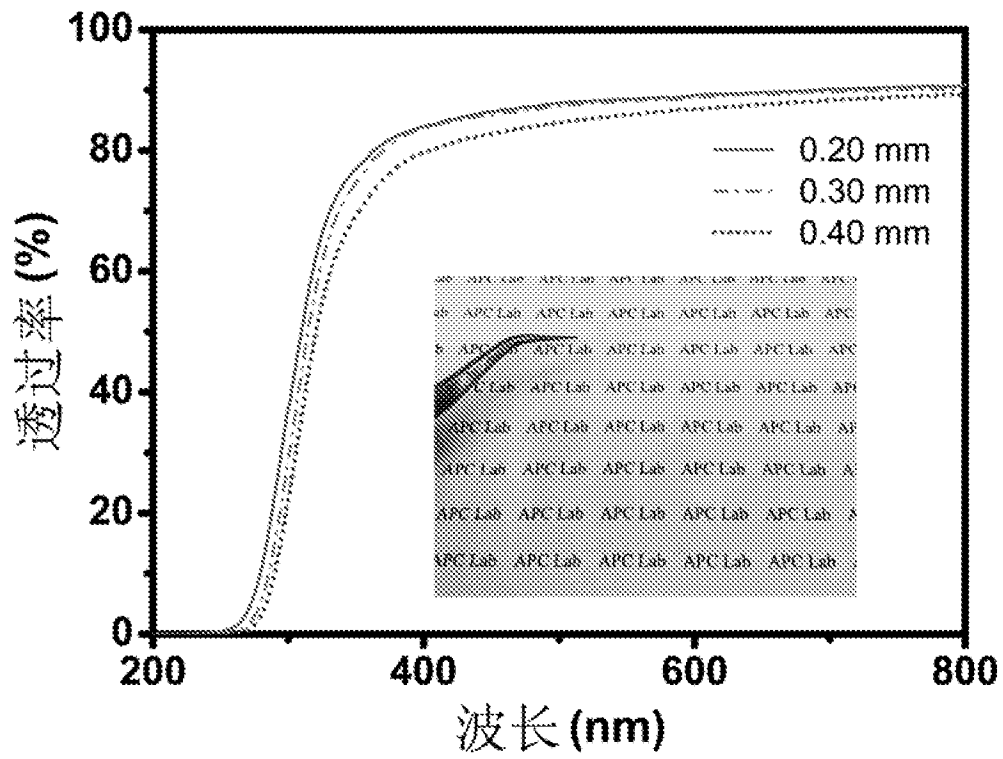


图 7

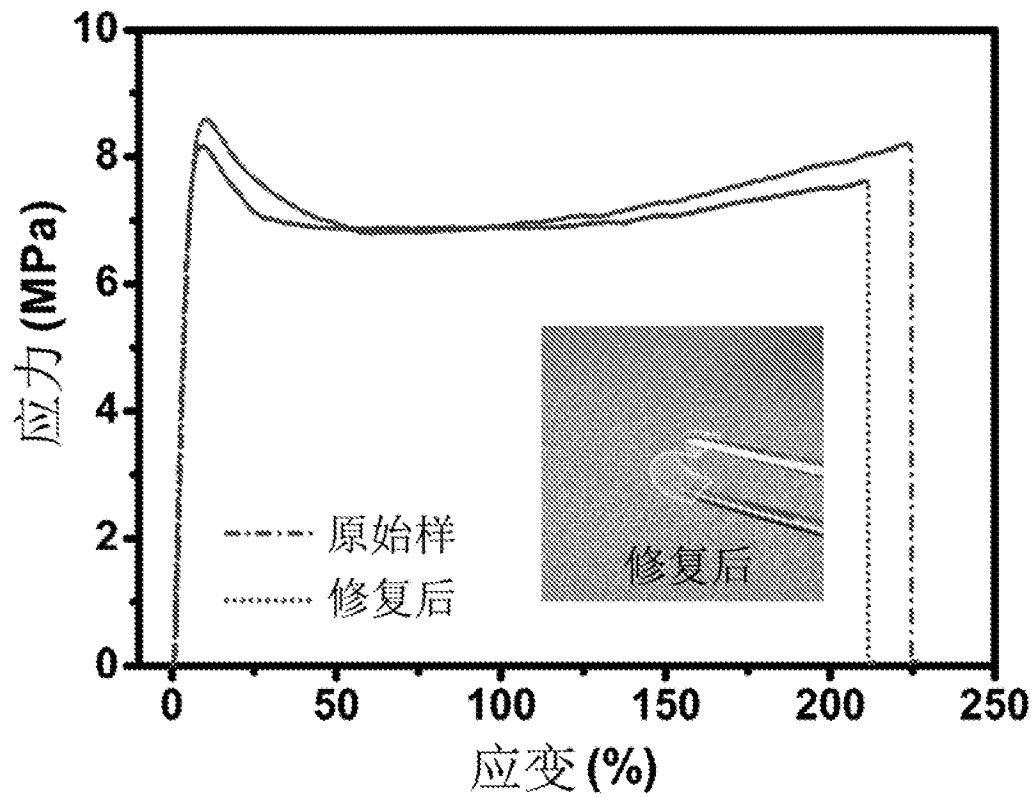


图 8

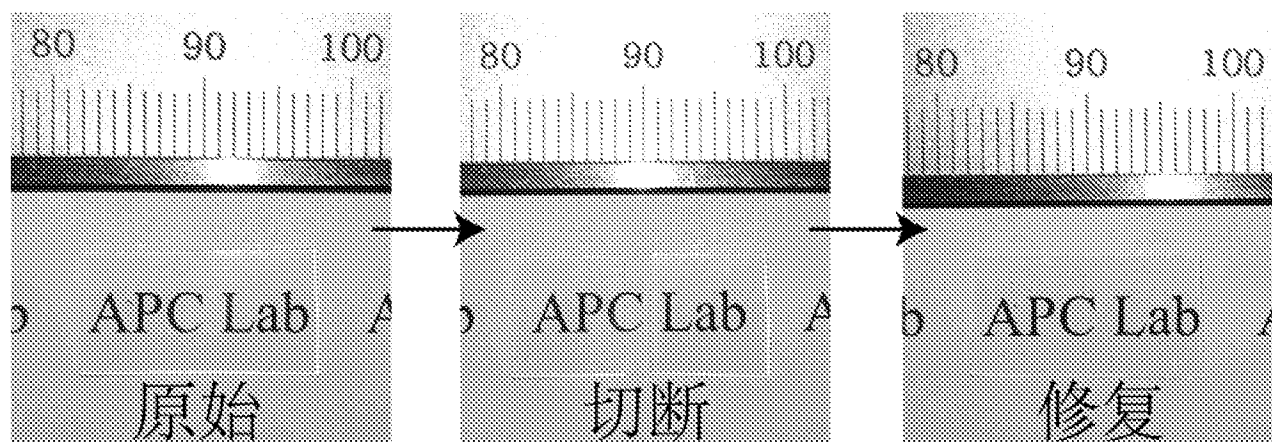


图9

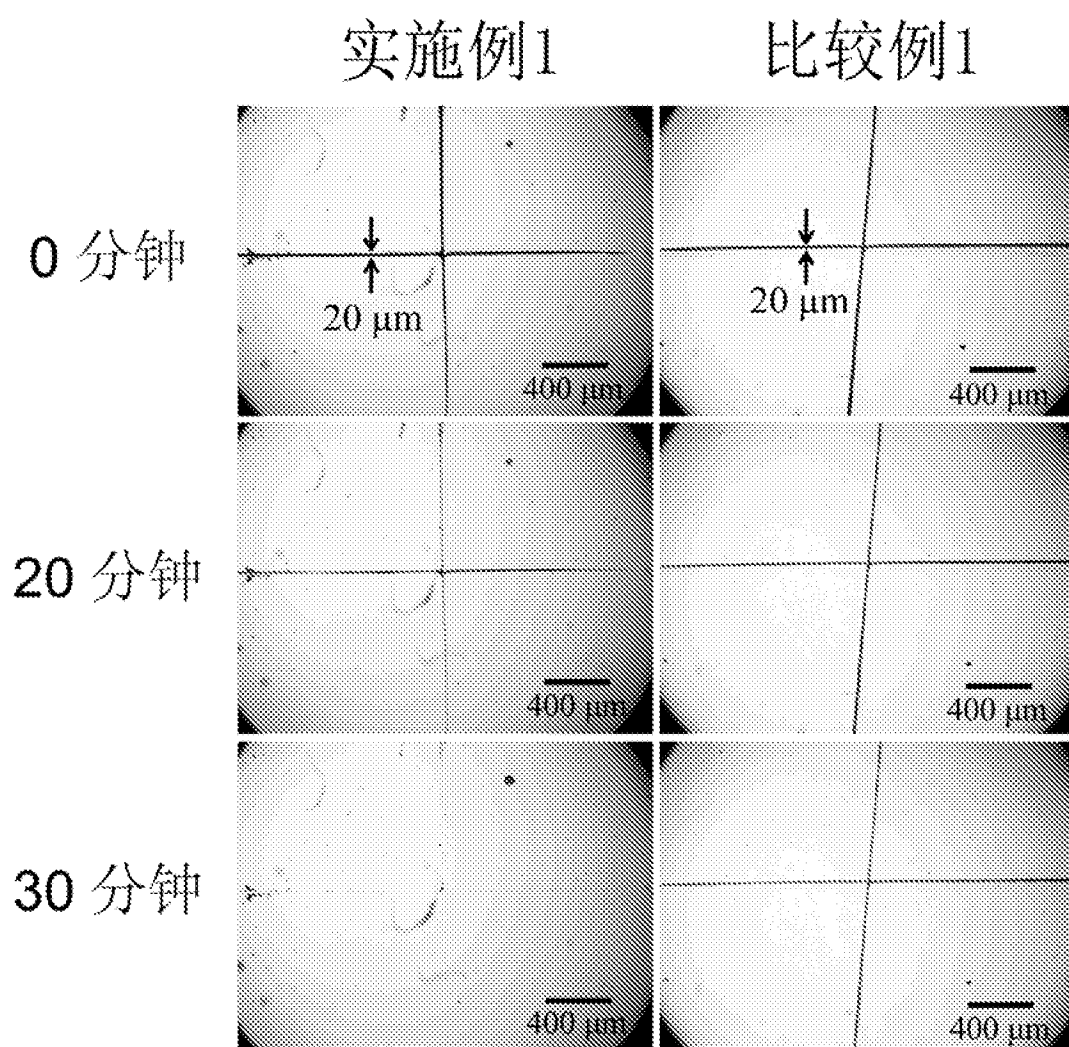


图10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/094572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i; C08L 75/02(2006.01)i; C08L 83/08(2006.01)i; C08K 5/36(2006.01)i; C08G 77/26(2006.01)i;
C08G 18/61(2006.01)i; C08J 7/00(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)

C08J5, C08L75, C08L83, C08K5, C08G77, C08G18, C08J7

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)

CNABS, CNTXT, CNKI: 苏州大学, 梁国正, 张又豪, 顾媛娟, 袁莉, 透明, 卷曲, 折叠, 自修复, 修复, 聚二甲基硅氧烷, 聚硅氧烷, 硅氧烷, Si-O-Si, 氨基丙基三乙氧基硅烷, 氨基, 氨, 超支化, 硅烷, 水, 醇, 反应, 聚合, 二硫二乙醇, 硫, 醇, 异氰酸酯, DI, NH=C=O, NCO, 硫醚; VEN, USTXT, WOTXT, EPTXT, Web of Science: +transparent+, self+ s +heal+, roll+, fold+, crimp+, polysiloxane, polydimethylsiloxane, +siloxane+, +amino+, water, dithiodiethanol, hyperbranch+, +sulfide+, +isocyanate+.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 108794781 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 13 November 2018 (2018-11-13) claims 1-10	1-10
A	CN 107082862 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 22 August 2017 (2017-08-22) entire document	1-10
A	CN 104140675 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 12 November 2014 (2014-11-12) entire document	1-10
A	CN 105400405 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 16 March 2016 (2016-03-16) entire document	1-10
A	CN 106928797 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 07 July 2017 (2017-07-07) entire document	1-10
A	CN 107814937 A (SICHUAN UNIVERSITY) 20 March 2018 (2018-03-20) 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

07 March 2019

Date of mailing of the international search report

20 March 2019

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/CN2018/094572**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108003317 A (SICHUAN UNIVERSITY) 08 May 2018 (2018-05-08) entire document	1-10
A	CN 108102531 A (HANDAN FUAO NEW MATERIAL CO., LTD.) 01 June 2018 (2018-06-01) entire document	1-10
A	WO 2018108950 A1 (REPSOL, S.A.) 21 June 2018 (2018-06-21) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/094572

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	108794781	A	13 November 2018	None	
CN	107082862	A	22 August 2017	None	
CN	104140675	A	12 November 2014	CN 104140675	B 08 June 2016
CN	105400405	A	16 March 2016	CN 105400405	B 22 June 2018
CN	106928797	A	07 July 2017	CN 106928797	B 19 February 2019
CN	107814937	A	20 March 2018	None	
CN	108003317	A	08 May 2018	None	
CN	108102531	A	01 June 2018	None	
WO	2018108950	A1	21 June 2018	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/094572

A. 主题的分类

C08J 5/18(2006.01)i; C08L 75/02(2006.01)i; C08L 83/08(2006.01)i; C08K 5/36(2006.01)i; C08G 77/26(2006.01)i; C08G 18/61(2006.01)i; C08J 7/00(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)

C08J5, C08L75, C08L83, C08K5, C08G77, C08G18, C08J7

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))

CNABS、CNTXT、CNKI: 苏州大学、梁国正、张又豪、顾媛娟、袁莉、透明、卷曲、折叠、自修复、修复、聚二甲基硅氧烷、聚硅氧烷、硅氧烷、Si-O-Si、氨丙基三乙氧基硅烷、氨基、氨、超支化、硅烷、水、醇、反应、聚合、二硫二乙醇、硫、醇、异氰酸酯、DI、NH=C=O、NCO、硫醚; VEN、USTXT、WOTXT、EPTXT、Web of Science:+transparent+, self+ s +heal+, roll+, fold+, crimp+, polysiloxane, polydimethylsiloxane, +siloxane+, +amino+, water, dithiodiethanol, hyperbranch+, +sulfide+, +isocyanate+.

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
E	CN 108794781 A (苏州大学) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13) 权利要求1-10	1-10
A	CN 107082862 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2017年 8月 22日 (2017 - 08 - 22) 全文	1-10
A	CN 104140675 A (苏州大学) 2014年 11月 12日 (2014 - 11 - 12) 全文	1-10
A	CN 105400405 A (华南理工大学) 2016年 3月 16日 (2016 - 03 - 16) 全文	1-10
A	CN 106928797 A (苏州大学) 2017年 7月 7日 (2017 - 07 - 07) 全文	1-10
A	CN 107814937 A (四川大学) 2018年 3月 20日 (2018 - 03 - 20) 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

2019年 3月 7日

国际检索报告邮寄日期

2019年 3月 20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

受权官员

王敏莲

电话号码 86- (20) -28950779

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 108003317 A (四川大学) 2018年 5月 8日 (2018 - 05 - 08) 全文	1-10
A	CN 108102531 A (邯郸市富奥新材料有限公司) 2018年 6月 1日 (2018 - 06 - 01) 全文	1-10
A	WO 2018108950 A1 (REPSOL, S.A.) 2018年 6月 21日 (2018 - 06 - 21) 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/CN2018/094572

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	108794781	A	2018年 11月 13日	无	
CN	107082862	A	2017年 8月 22日	无	
CN	104140675	A	2014年 11月 12日	CN 104140675	B 2016年 6月 8日
CN	105400405	A	2016年 3月 16日	CN 105400405	B 2018年 6月 22日
CN	106928797	A	2017年 7月 7日	CN 106928797	B 2019年 2月 19日
CN	107814937	A	2018年 3月 20日	无	
CN	108003317	A	2018年 5月 8日	无	
CN	108102531	A	2018年 6月 1日	无	
WO	2018108950	A1	2018年 6月 21日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)