

(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
2016年6月30日 (30.06.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/101704 A1

- (51) 国际专利分类号:
B29C 70/84 (2006.01) B29C 45/14 (2006.01)
B29C 70/78 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/093244
- (22) 国际申请日: 2015年10月29日 (29.10.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410821592.3 2014年12月25日 (25.12.2014) CN
- (71) 申请人: 比亚迪股份有限公司 (BYD COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。
- (72) 发明人: 章晓 (ZHANG, Xiao); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。陶乐天 (TAO, Letian); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118

(CN)。孙剑 (SUN, Jian); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。陈梁 (CHEN, Liang); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。

(74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理事务所 (普通合伙) (TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROPERTY LLC); 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼301室, Beijing 100084 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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。

[见续页]

(54) Title: COMPOSITE OF HYPERELASTIC NICKEL-TITANIUM ALLOY AND ELASTIC RESIN, HYPERELASTIC NICKEL-TITANIUM ALLOY SUBSTRATE, PREPARATION METHOD THEREOF AND ELECTRONIC PRODUCT HOUSING

(54) 发明名称: 超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体和超弹性镍钛合金基材及其制备方法以及电子产品外壳

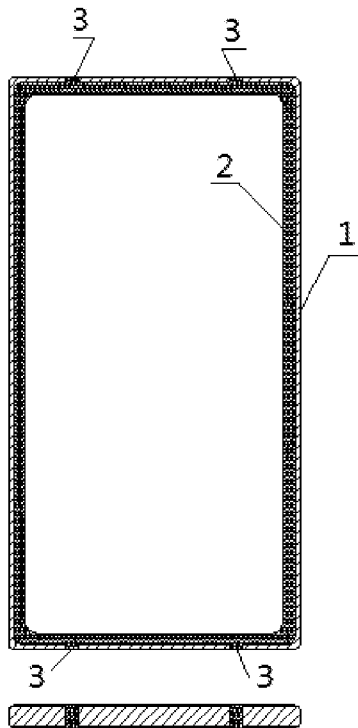


图1 / Fig. 1

(57) Abstract: Disclosed are a composite of a hyperelastic nickel-titanium alloy and an elastic resin and a preparation method, the composite comprising a hyperelastic nickel-titanium alloy substrate and an elastic resin layer adhered to at least a portion of a surface of the substrate; the substrate surface having the elastic resin layer adhered thereto is distributed with recesses, and the recesses are filled with a part of the resin of the elastic resin layer. The disclosure also relates to a surface-treated hyperelastic nickel-titanium alloy and a preparation method thereof, and the method comprises etching the hyperelastic nickel-titanium alloy with an acid and a base sequentially. The disclosure further relates to an electronic product housing. By using the method in the present disclosure to perform a surface treatment to the hyperelastic nickel-titanium alloy, densely-distributed recesses can be formed on the surface of the hyperelastic nickel-titanium alloy, such that a higher binding force exists between the resin layer and the hyperelastic nickel-titanium alloy substrate in the prepared composite of the hyperelastic nickel-titanium alloy and the elastic resin suitable for housings of various electronic products.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2016/101704 A1



(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))。

本公开是关于一种超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体及制备方法, 该复合体包括超弹性镍钛合金基材以及附着于基材的至少部分表面上的弹性树脂层, 附着有弹性树脂层的基材表面分布有凹坑, 弹性树脂层中的部分树脂填充于凹坑中。本公开还关于一种经表面处理的超弹性镍钛合金及其制备方法, 包括将超弹性镍钛合金先后用酸和碱进行蚀刻。本公开还关于一种电子产品外壳。采用本公开的方法对超弹性镍钛合金进行表面处理, 能够在超弹性镍钛合金表面形成密集分布的凹坑, 制备的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体中, 树脂层与超弹性镍钛合金基材之间具有较高的结合力, 适于作为各种电子产品的外壳。

超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体和超弹性镍钛合金基材及其制备方法 以及电子产品外壳

5 相关申请的交叉引用

本申请基于申请号为 201410821592.3、申请日为 2014/12/25 的中国专利申请提出，并要求该中国专利申请的优先权，该中国专利申请的全部内容在此引入本申请作为参考。

技术领域

10 本发明涉及一种超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体及其制备方法，本发明还涉及一种超弹性镍钛合金基材表面处理方法及由该方法得到的经表面处理的超弹性镍钛合金基材，本发明进一步涉及一种电子产品外壳。

背景技术

15 在汽车、家用电器制品、工业机器等的零件制造领域中，需要金属与树脂一体化成型技术。

目前常用的将金属和树脂相结合的方法是胶粘剂法。该方法通过化学胶粘剂将金属与已成型树脂结合在一起得到复合体。但是，由该方法得到的复合体中，金属与树脂的结合力较差，且胶粘剂结合层不耐酸碱，影响复合体的使用场合。另外，由于胶粘剂结合层具有一定的厚度，因而会影响最终产品的尺寸。

20 针对胶粘剂法存在的上述不足，研究人员开发了多种用于将金属与树脂结合的方法。

CN101578170B 公开了一种金属和树脂的复合体及其制造方法，该方法采用化学蚀刻的方法对钛合金基材进行表面处理，并向经表面处理的基材表面注射树脂组合物，从而得到复合体。其中，化学蚀刻剂可以为卤酸、硫酸、高温的磷酸水溶液、氢氟酸以及氟化氢铵，优选为氟化氢铵。

发明内容

30 将超弹性镍钛合金基材与弹性树脂结合而形成的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体可以用于需要经常进行弯折的场合，因而要求基材与树脂层之间具有高的结合力，否则极易造成树脂层脱落，影响产品使用寿命。

但是，本发明的发明人在实践过程中发现，单纯采用酸性蚀刻液对超弹性镍钛合金基材表面进行化学蚀刻后注塑弹性树脂形成的复合体中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的结合力较低，无法应用于对结构稳定性要求较高的使用场合。

35 本发明的目的在于克服采用现有的制备方法很难获得具有较高结构稳定性的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体的技术问题，提供一种超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体及其制备方法。

根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体，该复合体包括超弹性镍钛合金基材以及附着于所述基材的至少部分表面上的弹性树脂层，附着有所述弹性树脂层的基材表面分布有凹坑，所述弹性树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于所述凹坑中。

5 根据本发明的第二个方面，本发明提供了一种超弹性镍钛合金基材表面处理方法，该方法包括第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤：

在第一蚀刻步骤中，将超弹性镍钛合金基材浸泡于第一蚀刻液中，所述第一蚀刻液为盐酸；

10 在第二蚀刻步骤中，将经第一蚀刻的超弹性镍钛合金基材浸泡于第二蚀刻液中，得到经表面处理的超弹性镍钛合金基材，所述第二蚀刻液含有至少一种碱金属氢氧化物。

根据本发明的第三个方面，本发明提供了一种经表面处理的超弹性镍钛合金基材，该超弹性镍钛合金基材的至少部分表面为采用根据本发明的第二个方面提供的方法进行蚀刻而形成的表面。

15 根据本发明的第四个方面，本发明提供了一种超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体的制备方法，该方法包括向根据本发明的第三个方面提供的超弹性镍钛合金基材的经处理的表面注入一种含弹性树脂的组合物并使部分组合物填充在所述凹坑中，成型后形成弹性树脂层。

根据本发明的第五个方面，本发明提供了一种由根据本发明的第四方面所述方法制备的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体。

20 根据本发明的第六个方面，本发明提供了一种电子产品外壳，该外壳包括金属壳本体以及附着于所述金属壳本体的至少部分内表面和/或至少部分外表面的至少一个树脂件，所述金属壳本体的材质为超弹性镍钛合金，所述树脂件的材质为弹性树脂，其中，附着有所述树脂件的金属壳本体表面分布有凹坑，所述树脂件中的部分树脂向下延伸并填充于所述凹坑中。

25 本发明提供的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体具有较高的结构稳定性，能够满足对结构稳定性要求较高的使用场合的要求。

30 采用本发明的方法对超弹性镍钛合金进行表面处理，能够在超弹性镍钛合金基材表面形成密集分布的凹坑，不会对超弹性镍钛合金基材产生破坏性腐蚀，得到的经表面处理的超弹性镍钛合金基材表面仍然较为致密，具有较高的强度。并且，采用本发明的方法对超弹性镍钛合金进行表面处理，然后注塑弹性树脂进行一体化成型而得到的复合体中，金属基材与树脂层之间具有较高的结合强度，其原因可能在于：采用本发明的方法对超弹性镍钛合金进行表面处理得到的经表面处理的超弹性镍钛合金表面不仅密集分布有尺寸较为均一的凹坑，从而能将树脂层锚定在基材中；而且，经表面处理的超弹性镍钛合金表面具有较高的氧含量，这些氧元素并不完全以金属氧化物的形式存在，其中的一部分以氢氧根的形式存在，在与树脂结合时能与树脂发生相互作用，使得最终制备的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体中金属

35 基材与树脂层之间具有更高的结合强度，适于作为各种电子产品的外壳。

本发明的表面处理方法中所使用的蚀刻剂的来源广泛且价格低廉，同时所使用的蚀刻剂

的毒性不高，操作安全性好。因而，本发明的表面处理方法适于大规模使用。

附图说明

图 1 为用于示意性地说明根据本发明的手机外壳的剖视图，包括主视图和俯视图；

5 图 2 为用于示意性地说明根据本发明的智能表外壳的剖视图。

<附图标记说明>

- | | |
|------------|-------------|
| 1: 手机金属壳本体 | 2: 树脂层 |
| 3: 开口 | 4: 智能表金属壳本体 |
| 5: 树脂内衬层 | 6: 信号元件开口 |

10

具体实施方式

本发明提供了一种超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体，该复合体包括超弹性镍钛合金基材以及附着于所述基材的至少部分表面上的弹性树脂层，附着有所述弹性树脂层的基材表面分布有凹坑，所述弹性树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于所述凹坑中。

15 本文中，镍钛合金的超弹性是指处于母相或 R 相状态的镍钛形状记忆合金在外力作用下产生远大于其弹性极限应变量的应变，卸载后应变可自动恢复的现象。所述超弹性镍钛合金可以商购得到，也可以采用常规方法制备得到，本文不再详述。

所述超弹性镍钛合金基材的附着有弹性树脂层的表面分布有凹坑。所述凹坑在基材表面呈密集分布，可以通过对超弹性镍钛合金基材的表面进行化学蚀刻而形成。所述弹性树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于所述凹坑中，将弹性树脂层锚定于超弹性镍钛合金基材中。

20 所述凹坑的宽度各自优选为 10-100000nm，深度各自优选为 10-5000nm，在所述凹坑的尺寸处于上述范围之内时，能将弹性树脂层稳固地锚定在超弹性镍钛合金基材中，使弹性树脂层与超弹性镍钛合金基材之间具有较高的结合力，从而使得超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体具有较高的结构稳定性。从进一步提高弹性树脂层与超弹性镍钛合金基材之间的结合力的角度出发，所述凹坑的宽度各自更优选为 300-30000nm，所述凹坑的深度各自更优选为 100-3000nm。本发明中，“凹坑的宽度”是指由凹坑位于基材表面的端口确定的轮廓线上的两个点之间的最大距离，“凹坑的深度”是指凹坑位于基材表面的端口至凹坑底部的垂直距离。所述凹坑的宽度和深度可以采用电镜法测定。

25 根据本发明的复合体，所述超弹性镍钛合金基材的表层氧元素的含量为 1-10 重量%。与超弹性镍钛合金基材的表层氧元素含量为低于 1 重量%相比，在超弹性镍钛合金基材的表层氧元素的含量为 1 重量%以上时，能明显提高复合体中弹性树脂层与金属基材之间的结合强度。优选地，所述超弹性镍钛合金基材表层氧元素的含量为 1-6 重量%。更优选地，所述超弹性镍钛合金基材表层氧元素的含量为 2-5 重量%。进一步优选地，所述超弹性镍钛合金基材表层氧元素的含量为 3-4 重量%。可以通过采用能谱分析法测定超弹性镍钛合金基材表面的元素组成，并将氧元素占表层元素总量的百分比作为表层氧元素含量。

35 所述弹性树脂层含有弹性树脂。所述弹性树脂能发生弹性形变，以使弹性树脂层具有与

超弹性镍钛合金相匹配的弹性。所述弹性树脂可以根据超弹性镍钛合金的弹性大小进行选择，以能够使得弹性树脂层具有与超弹性镍钛合金相适应的弹性变形能力为准。具体地，所述弹性树脂可以为至少一种橡胶和/或至少一种弹性体，所述弹性体可以为热塑性弹性体和/或热固性弹性体。具体地，所述弹性树脂可以为橡胶、聚酰胺型弹性体、聚烯烃型弹性体、
5 聚氨酯型弹性体、有机硅型弹性体和聚酯型弹性体中的一种或两种以上，优选为橡胶和/或聚酰胺型弹性体。

所述弹性树脂层还可以含有至少一种填料。所述填料的种类可以根据具体的使用要求进行选择。所述填料可以为纤维型填料和/或粉末型填料。所述纤维型填料可以为选自玻璃纤维、碳纤维和芳族聚酰胺纤维中的一种或两种以上。所述粉末型填料可以为选自碳酸钙、碳酸镁、二氧化硅、重质硫酸钡、滑石粉、玻璃和粘土中的一种或两种以上。所述填料的含量
10 可以为常规选择。一般地，以 100 重量份弹性树脂为基准，所述填料的含量可以为 10-150 重量份，优选为 15-100 重量份，更优选为 20-50 重量份。

所述超弹性镍钛合金基材和所述弹性树脂层的厚度可以根据该超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体的具体应用场合进行选择，以能满足使用要求为准。一般地，所述弹性树脂层的厚度
15 可以为 0.5-10mm。

所述超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体可以通过对超弹性镍钛合金基材进行蚀刻，在基材表面形成凹坑，然后将弹性树脂注塑在基材表面进行一体化成型而制备。本发明的发明人发现：先用酸性蚀刻液对超弹性镍钛合金基材进行蚀刻，然后再用碱性蚀刻液进行蚀刻，将该超弹性镍钛合金基材与弹性树脂一体化成型而得到的复合体中，弹性树脂层与超弹性镍钛
20 合金基材之间具有较高的结合力，结构稳定性好。

因此，本发明提供了一种超弹性镍钛合金基材表面处理方法，该方法包括第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤：

在第一蚀刻步骤中，将超弹性镍钛合金基材浸泡于第一蚀刻液中，所述第一蚀刻液为盐酸；

25 在第二蚀刻步骤中，将经第一蚀刻的超弹性镍钛合金基材浸泡于第二蚀刻液中，得到经表面处理的超弹性镍钛合金基材，所述第二蚀刻液含有至少一种碱金属氢氧化物。

根据本发明的方法，经过第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤后形成的经表面处理的超弹性镍钛合金基材表面形成有凹坑，所述凹坑在基材表面为密集分布。所述凹坑的宽度各自可以为 10-100000nm，优选为 300-30000nm；所述凹坑的深度各自可以为 10-5000nm，优选为
30 100-3000nm。根据本发明的方法，经过第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤后形成的经表面处理的超弹性镍钛合金基材表层氧元素的含量为 1-10 重量%，这样能够明显提高由该经表面处理的超弹性镍钛合金基材与弹性树脂形成的复合体中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的结合强度。优选地，经过第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤后形成的，经表面处理的超弹性镍钛合金基材表层氧元素的含量为 1-6 重量%。更优选地，经过第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤后形成的，
35 经表面处理的超弹性镍钛合金基材表层氧元素的含量为 2-5 重量%。进一步优选地，经过第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤后形成的，经表面处理的超弹性镍钛合金基材表层氧元素

的含量为 3-4 重量%。

所述第一蚀刻液为盐酸，可以为浓度为 1-30 重量%的盐酸。优选地，所述第一蚀刻液为浓度为 5-20 重量%的盐酸，这样最终得到的经表面处理的超弹性镍钛合金与弹性树脂一体化成型而得到的复合体中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间具有更高的结合强度，同时也能获得较高的蚀刻速度。

所述第一蚀刻液的溶剂可以为常规选择，一般为水。

所述第一蚀刻液的温度可以根据第一蚀刻液的浓度进行选择，以能够获得满足使用要求的蚀刻速度，同时又不会造成过度腐蚀为准。一般地，所述第一蚀刻液的温度可以为 15-50℃，优选为 15-40℃。

所述超弹性镍钛合金基材在所述第一蚀刻液中的浸泡时间可以为 5-300 分钟，优选为 30-240 分钟，更优选为 60-240 分钟。另外，还可以根据第一蚀刻液的浓度对浸泡时间进行优化。具体地，在所述第一蚀刻液的浓度较低时，可以采用较长的浸泡时间；反之，在所述第一蚀刻液的浓度较高时，可以相应缩短浸泡时间。

所述第二蚀刻液含有至少一种碱金属氢氧化物。所述碱金属氢氧化物优选为氢氧化钠和/或氢氧化钾。

所述第二蚀刻液中碱金属氢氧化物的含量可以根据预期的蚀刻速度进行选择。优选地，所述第二蚀刻液中，碱金属氢氧化物的浓度为 1-10mol/L。在所述第二蚀刻液中碱金属氢氧化物的浓度处于上述范围之内时，不仅最终得到的经表面处理的超弹性镍钛合金基材的蚀刻表面具有密集分布的凹坑，而且经表面处理的超弹性镍钛合金基材的蚀刻表面仍然较为致密。更优选地，所述第二蚀刻液中，碱金属氢氧化物的浓度为 5-8mol/L。

优选地，所述第二蚀刻液还可以含有至少一种缓冲剂。尽管所述第二蚀刻液不含缓冲剂也可以实现本发明的目的，但是在所述第二蚀刻液含有缓冲剂时，能够将第二蚀刻液中氢氧根离子的浓度在较长的时间内稳定在一定范围内，从而获得稳定的蚀刻效果，不仅能够满足大规模生产的需求，而且能够进一步提高最终制备的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的结合力。

所述缓冲剂可以为常见的各种能够稳定氢氧根离子浓度的物质。优选地，所述缓冲剂为选自硼酸、硼酸钠、碳酸钠、碳酸二氢钠、磷酸三钠、磷酸氢二钠和柠檬酸钠中的一种或两种以上。

所述缓冲剂的含量以能够将氢氧根离子浓度稳定在预期范围内为准。优选地，所述缓冲剂的浓度为 0.1-1.5mol/L。更优选地，所述缓冲剂的浓度为 0.2-1mol/L。

所述第二蚀刻液的溶剂可以为常规选择，一般为水。

所述第二蚀刻液的温度可以为 15-70℃。从进一步提高得到的经表面处理的超弹性镍钛合金基材与弹性树脂一体化成型而得到的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的结合强度的角度出发，所述第二蚀刻液的温度为 15-35℃。从进一步提高蚀刻速度，缩短超弹性镍钛合金基材在蚀刻液中的浸泡时间的角度出发，所述第二蚀刻液的温度优选为 40-70℃。

经第一蚀刻的超弹性镍钛合金基材在第二蚀刻液中的浸泡时间可以为 0.5-24 小时, 优选为 0.5-12 小时, 更优选为 0.5-5 小时, 进一步优选为 0.5-2 小时。

所述第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤中, 浸泡次数可以为 1 次, 也可以为多次, 例如 2-10 次。每次浸泡的时间可以根据浸泡次数进行选择, 只要总的浸泡时间满足上述要求即可。

5 无论是第一蚀刻步骤, 还是第二蚀刻步骤, 每次浸泡后, 一般对超弹性镍钛合金基材进行清洗 (一般用水, 优选去离子水), 以除去附着在超弹性镍钛合金基材表面上的蚀刻液。清洗的次数可以为 2 到 10 次。清洗的方式可以是将超弹性镍钛合金基材浸泡于水中, 浸泡的时间可以为 1-5 分钟; 也可以用水对超弹性镍钛合金基材进行冲洗, 冲洗的时间可以为 1-5 分钟。

10 根据本发明的方法可以对超弹性镍钛合金基材的整个表面进行处理, 也可以对超弹性镍钛合金基材的部分表面进行处理。在将超弹性镍钛合金基材的部分表面进行处理时, 可以仅将需要进行处理的表面浸泡于蚀刻液液中, 也可以在无需进行处理的表面形成掩模后, 将超弹性镍钛合金基材整体浸泡于蚀刻液中。

15 采用本发明的方法得到的经表面处理的超弹性镍钛合金基材与蚀刻前相比, 仅表面分布有凹坑且表面的颜色有所加深, 尺寸在蚀刻前后则变化不大。并且, 采用本发明的方法得到的经表面处理的超弹性镍钛合金基材的腐蚀深度浅, 易于消除无需形成凹坑的表面区域内的凹坑及变色, 使最终得到的产品具有较好的外观。更重要的是, 采用本发明的方法得到的经表面处理的超弹性镍钛合金基材与弹性树脂一体化成型而得到的复合体中, 超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间具有较高的结合强度, 因而复合体具有较高的结构稳定性, 能满足多种场合的使用要求。

20 由此, 本发明还提供了一种经表面处理的超弹性镍钛合金基材, 该超弹性镍钛合金基材的至少部分表面为采用本发明提供的表面处理方法进行蚀刻而形成表面。

25 由本发明的表面处理方法得到的经表面处理的超弹性镍钛合金基材的蚀刻表面分布有密集分布的凹坑。所述凹坑的宽度一般各自为 10-100000nm, 优选条件下各自为 300-30000nm; 所述凹坑的深度一般各自为 10-5000nm, 优选条件下各自为 100-3000nm。

由本发明的表面处理方法得到的经表面处理的超弹性镍钛合金基材表层氧元素的含量一般为 1-10 重量%, 优选为 1-6 重量%, 更优选为 2-5 重量份, 进一步优选为 3-4 重量%。

30 本发明进一步提供了一种超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体的制备方法, 该方法包括向本发明提供的经表面处理的超弹性镍钛合金基材的经处理的表面注入一种含弹性树脂的组合物并使部分组合物填充于所述凹坑中, 成型后形成弹性树脂层。

所述经表面处理的超弹性镍钛合金基材及其制备方法在前文已经进行了详细地描述, 此处不再详述。

35 所述含弹性树脂的组合物中的弹性树脂的种类可以根据超弹性镍钛合金基材的弹性大小进行选择, 以能够使得弹性树脂层具有与超弹性镍钛合金基材相适应的弹性变形能力为准。具体地, 所述弹性树脂可以为至少一种橡胶和/或至少一种弹性体, 所述弹性体可以为热塑性弹性体和/或热固性弹性体。具体地, 所述弹性树脂可以为橡胶、聚酰胺型弹性体、

聚烯烃型弹性体、聚氨酯型弹性体、有机硅型弹性体和聚酯型弹性体中的一种或两种以上，优选为橡胶和/或聚酰胺型弹性体。

所述含树脂的组合物除含有弹性树脂外，还可以含有至少一种填料和/或至少一种流动性改进剂。

5 所述填料的种类可以根据具体的使用要求进行选择。所述填料可以为各种纤维型填料和/或粉末型填料。所述纤维型填料可以为选自玻璃纤维、碳纤维和芳族聚酰胺纤维中的一种或两种以上。所述粉末型填料可以为选自碳酸钙、碳酸镁、二氧化硅、重质硫酸钡、滑石粉、玻璃和粘土中的一种或两种以上。

10 所述填料的含量可以为常规选择。优选地，以 100 重量份弹性树脂为基准，所述填料的含量可以为 10-150 重量份，优选为 15-100 重量份，更优选为 20-50 重量份。

所述流动性改进剂用于提高弹性树脂的流动能力，进一步提高超弹性镍钛合金基材与弹性树脂之间的结合力以及弹性树脂的加工性能。所述流动性改进剂可以为各种能够实现上述效果的物质，优选为环状聚酯。

15 所述流动性改进剂的用量以能够提高弹性树脂的流动能力为准。优选地，相对于 100 重量份弹性树脂，所述流动性改进剂的含量为 1-5 重量份。

所述含弹性树脂的组合物根据具体使用要求还可以含有常见的各种助剂，如着色剂和/或抗氧剂，以改善最终形成的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体中弹性树脂层的性能或者赋予所述弹性树脂层以新的性能。

20 所述含弹性树脂的组合物可以通过将作为主体树脂的弹性树脂、任选的填料、任选的流动性改进剂以及任选的助剂混合均匀而获得。一般地，可以将弹性树脂、任选的填料、任选的流动性改进剂以及任选的助剂混合均匀，并进行挤出造粒而得到。

25 可以采用常用的各种方法向经表面处理的超弹性镍钛合金基材的蚀刻表面注入所述含弹性树脂的组合物。在本发明的一种优选的实施方式中，将所述经表面处理的超弹性镍钛合金基材置于模具中，通过注塑的方法向经表面处理的超弹性镍钛合金基材的蚀刻表面注入所述含弹性树脂的组合物。

所述注塑的条件可以根据含弹性树脂的组合物中弹性树脂的种类进行选择。

所述含弹性树脂的组合物注入量可以根据预期的树脂层厚度进行选择。一般地，所述含弹性树脂的组合物注入量使得形成的弹性树脂层的厚度为 0.5-10mm。

30 根据本发明的方法，仅在经表面处理的超弹性镍钛合金基材的部分表面形成树脂层时，可以对无需形成树脂层的蚀刻表面进行处理，以除去表面凹坑以及由于蚀刻而引起的表面颜色变化，该处理可以在注塑成型步骤之前进行，也可以在注塑成型步骤之后进行，没有特别限定。

采用本发明的方法制备的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体中，弹性树脂层与超弹性镍钛合金基材之间的结合力高，具有较高的结构稳定性。

35 由此，本发明还提供了一种由根据本发明的方法制备的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体。该复合体包括超弹性镍钛合金基材以及附着于所述基材的至少部分表面上的弹性树脂

层，附着有所述弹性树脂层的基材表面分布有凹坑，所述弹性树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于所述凹坑。

5 根据本发明的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体可以用于各种需要将超弹性镍钛合金与弹性树脂一体成型的场合，例如电子产品的外壳。在具体应用时，可以将超弹性镍钛合金成型为各种形状，并对需要形成树脂层的表面进行表面处理，然后注塑弹性树脂，形成弹性树脂层。

10 由此，本发明还提供了一种电子产品外壳，该外壳包括金属壳本体以及附着于所述金属壳本体的至少部分内表面和/或至少部分外表面的至少一个树脂件，所述金属壳本体的材质为超弹性镍钛合金，所述树脂件的材质为弹性树脂，其中，附着有所述树脂件的金属壳本体表面分布有凹坑，所述树脂件中的部分树脂向下延伸并填充于所述凹坑中。本发明中，所述外壳不仅包括为片状结构的外壳，也包括各种框架结构，如外框。

所述凹坑的宽度可以为 10-100000nm，优选为 300-30000nm；所述凹坑的深度可以为 10-5000nm，优选为 100-3000nm。

15 附着有所述树脂件的金属壳本体的表层氧元素的含量可以为 1-10 重量%，优选为 1-6 重量%，更优选为 2-5 重量份，进一步优选为 3-4 重量%。

20 根据本发明的电子产品外壳，根据具体需要，所述金属壳本体上可以设置有至少一个开口，以在该开口的对应位置安装电子产品的需要避开金属壳本体的元件。在一种实施方式中，由于金属对电磁信号具有屏蔽作用，因此至少部分开口的位置可以对应于发射和/或接受信号（如电磁信号）的元件的安装位置，此时所述开口位置优选设置树脂件，并使所述树脂件中的部分树脂填充于所述开口中，发射和/或接受信号的元件可以安装在所述树脂件上。

根据本发明的电子产品外壳，所述金属壳本体可以为一体结构，也可以为拼接结构。所述拼接结构是指所述金属壳本体包括相互断开的至少两个部分，两个部分相互拼接在一起形成金属壳本体。

25 在所述金属壳本体为拼接结构时，相邻两个部分可以用胶粘剂粘结在一起。在一种优选的实施方式中，相邻两部分的拼接位置设置有所述树脂件，该树脂件分别与相邻两部分搭接并覆盖所述拼接位置（即该树脂件桥接该相邻两部分），这样能够提高拼接位置的结合强度；并且，可以根据电子产品的内部结构，将金属壳本体分成多个部分，所述树脂件在起到使金属壳本体成为一个整体的作用的同时，还能用作一些电子元件的安装基体。

30 根据本发明的电子产品外壳，所述金属壳本体的至少部分外表面可以附着有树脂件，所述树脂件可以覆盖整个外表面，也可以覆盖金属壳本体的部分外表面以形成图案，例如装饰性图案。

35 根据本发明的电子产品外壳，所述金属壳本体的内表面附着有树脂件时，所述树脂件可以设置在需要的一个或多个位置。在一种优选的实施方式中，所述树脂件附着于所述金属壳本体的整个内表面，此时所述树脂件优选为一体结构。根据该优选的实施方式，特别适用于金属壳本体为拼接结构的场合。

根据本发明的电子产品外壳，可以为各种需要以金属作为外壳的电子产品外壳，例如：

移动终端的外壳或者外框，可穿戴电子设备的外壳或者外框。所述移动终端是指可以处于移动状态且具有无线传输功能的设备，例如：移动电话、便携式电脑（包括笔记本电脑和平板电脑）。所述可穿戴电子设备是指智能化的穿戴设备，例如：智能表、智能手环。所述电子产品具体可以为但不限于移动电话、便携式电脑（如笔记本电脑和平板电脑）、智能表和智能手环中的一种或两种以上。

图 1 示出了所述电子产品外壳为手机外壳时的一种实施方式的主视图和俯视图。如图 1 所示，在手机金属壳本体 1 上开设有多个开口 3，开口 3 的位置可以对应于安装天线的位置以及安装各种按键的位置。树脂层 2 附着在手机金属壳本体 1 的整个内表面，树脂层 2 为一体结构并且树脂层 2 中的部分树脂填充于开口 3 中。

图 2 示出了所述电子产品外壳为智能表的外壳的一种实施方式的主视图。如图 2 所示，智能表金属壳本体 4 上设置有对应于安装信号发射元件和/或信号接收元件的信号元件开口 6，智能表金属壳本体 4 的内表面附着有树脂内衬层 5，树脂内衬层 5 中的部分树脂填充在信号元件开口 6 中，信号元件可以安装在树脂内衬层 5 上的相应位置。

以下结合实施例详细说明本发明，但并不因此限制本发明的目的。

以下实施例和对比例中，在购自英斯特的型号为 3369 的万能试验机上以拉伸模式测定超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体中超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的平均剪切强度，其中，将复合体发生断裂时测得的拉伸应力与结合面积之间的比值作为平均剪切强度，结合面积为金属基材与树脂层之间的结合面的面积。

以下实施例和对比例中，采用金相显微镜观察经表面处理的超弹性镍钛合金基材的表面和断面并确定形成的凹坑的宽度和深度，所使用的金相显微镜购自蔡司，型号为 Axio Imager A1m。

以下实施例和对比例中，采用场发射扫描电镜及附件能谱仪测试表层元素含量，能谱仪购自日本电子株式会社，型号为 JSM-7600F，其中，在被测样品表面选择 10 个点进行能谱分析，10 个点分布在样品表面的不同位置，将由这 10 个点得到的氧元素含量的平均值作为该样品的表层氧元素含量。

实施例 1-5 用于说明本发明。

实施例 1

(1) 前处理

将厚度为 0.8mm 的 SMA 超弹性镍钛形状记忆合金板（购自东莞广升达五金有限公司），切成 15mm×80mm 的长方形片，将其放入抛光机内打磨抛光，再依次进行除油、水洗和烘干，得到超弹性镍钛合金片。

(2) 表面处理

(2.1) 第一蚀刻步骤

将步骤 (1) 得到的超弹性镍钛合金片置于 500mL 蚀刻液中于 25℃ 浸泡 120 分钟后，将超弹性镍钛合金片取出，用去离子水洗涤 3 次。其中，蚀刻液为浓度为 10 重量%的盐酸。

(2.2) 第二蚀刻步骤

将步骤 (2.1) 得到的超弹性镍钛合金片置于 500mL 蚀刻液中于 25℃ 浸泡 60 分钟后，将超弹性镍钛合金片取出，用去离子水洗涤 3 次。然后放入烘箱中于 65℃ 烘干，得到经表面处理的超弹性镍钛合金片。其中，蚀刻液为氢氧化钠和硼酸的混合水溶液，氢氧化钠的浓度为 7mol/L，硼酸的浓度为 0.5mol/L。

采用金相显微镜对经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行观察，确定得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片表面形成有密集分布的凹坑，所述凹坑的宽度各自在 300-30000nm 的范围内，深度各自在 100-3000nm 的范围内。采用扫描电镜对该经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行能谱分析，测定各元素含量并确定氧元素含量，结果见表 1。

(3) 注入成型

将步骤 (2.2) 得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片放入模具中，然后向模具中注塑含聚酰胺弹性树脂（购自东莞市基石工程塑料有限公司，牌号为 TR90）和玻璃纤维的组合物，在超弹性镍钛合金片的一个表面形成树脂层，从而得到超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体（弹性树脂层的厚度为 3mm）。其中，相对于 100 重量份聚酰胺弹性树脂，玻璃纤维的含量为 20 重量份。该复合体中，超弹性镍钛合金基材与树脂层之间的平均剪切强度在表 2 中列出。

对比例 1

(1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法进行前处理。

(2) 采用与实施例 1 步骤 (3) 相同的方法向经前处理的超弹性镍钛合金片的表面注塑含聚酰胺弹性树脂的组合物并进行成型，以得到超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体，其中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的平均剪切强度在表 2 中列出。

对比例 2

(1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法进行前处理。

(2) 采用与实施例 1 步骤 (2.1) 相同的方法对步骤 (1) 得到的超弹性镍钛合金片进行表面处理，得到经表面处理的镍钛合金片。

采用金相显微镜对经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行观察，确定得到的经表面处理的镍钛合金片表面形成有密集分布的凹坑，所述凹坑的宽度各自在 300-30000nm 的范围内，深度各自在 100-3000nm 的范围内。采用扫描电镜对该经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行能谱分析，测定各元素含量并确定氧元素含量，结果见表 1。

(3) 采用与实施例 1 步骤 (3) 相同的方法向步骤 (2) 得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面注塑含聚酰胺弹性树脂和玻璃纤维的组合物并进行成型，以得到超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体，其中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的平均剪切强度在表 2 中列出。

对比例 3

(1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法进行前处理。

(2) 采用与实施例 1 步骤 (2.2) 相同的方法对步骤 (1) 得到的超弹性镍钛合金片进行表面处理, 得到经表面处理的镍钛合金片。

5 采用金相显微镜对该超弹性镍钛合金片的表面进行观察, 在经表面处理的超弹性镍钛合金片表面没有发现明显的凹坑。

(3) 采用与实施例 1 步骤 (3) 相同的方法向步骤 (2) 得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面注塑含聚酰胺弹性树脂的组合物并进行成型, 以得到超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体, 其中, 超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的平均剪切强度在表 2 中列出。

10

对比例 4

(1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法进行前处理。

(2) 采用与实施例 1 步骤 (2.1) 相同的方法对步骤 (1) 得到的超弹性镍钛合金片进行表面处理, 得到经表面处理的超弹性镍钛合金片, 不同的是, 浸泡时间为 320 分钟。

15 采用金相显微镜对该超弹性镍钛合金片的表面和断面进行观察, 确定得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片表面形成有密集分布的凹坑, 所述凹坑的宽度各自在 100000-150000nm 的范围内, 深度各自在 40000-80000nm 的范围内。采用扫描电镜对该超弹性镍钛合金片表面进行能谱分析, 测定各元素含量并确定氧元素含量, 结果见表 1。

(3) 采用与实施例 1 步骤 (3) 相同的方法向步骤 (2) 得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面注塑含聚酰胺弹性树脂和玻璃纤维的组合物并进行成型, 以得到超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体, 其中, 超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的平均剪切强度在表 2 中列出。

实施例 2

25 (1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法进行前处理。

(2) 表面处理

(2.1) 第一蚀刻步骤

将步骤 (1) 得到的超弹性镍钛合金片置于 500mL 蚀刻液中于 15°C 浸泡 240 分钟后, 将超弹性镍钛合金片取出, 用去离子水洗涤 3 次。其中, 蚀刻液为浓度为 5 重量%的盐酸。

30 (2.2) 第二蚀刻步骤

将步骤 (2.1) 得到的超弹性镍钛合金片置于 500mL 蚀刻液中于 25°C 浸泡 45 分钟后, 将超弹性镍钛合金片取出, 用去离子水洗涤 3 次。然后放入烘箱中于 65°C 烘干, 得到经表面处理的超弹性镍钛合金片。其中, 蚀刻液为氢氧化钠和磷酸氢二钠的混合水溶液, 氢氧化钠的浓度为 7mol/L, 磷酸氢二钠的浓度为 1mol/L。

35 采用金相显微镜对经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行观察, 确定得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片表面形成有密集分布的凹坑, 所述凹坑的宽度各自在 300-30000nm

的范围内，深度各自在 100-3000nm 的范围内。采用扫描电镜对该经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行能谱分析，测定各元素含量并确定氧元素含量，结果见表 1。

(3) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法向步骤 (2) 得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面注塑含聚酰胺弹性树脂和玻璃纤维的组合物并进行成型，以得到超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体（弹性树脂层的厚度为 3mm），其中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的平均剪切强度在表 2 中列出。

实施例 3

(1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法进行前处理。

10 (2) 表面处理

(2.1) 第一蚀刻步骤

将步骤 (1) 得到的超弹性镍钛合金片置于 500mL 蚀刻液中于 35°C 浸泡 90 分钟后，将超弹性镍钛合金片取出，用去离子水洗涤 3 次。其中，蚀刻液为浓度为 15 重量%的盐酸。

(2.2) 第二蚀刻步骤

15 将步骤 (2.1) 得到的超弹性镍钛合金片置于 500mL 蚀刻液中于 35°C 浸泡 90 分钟后，将超弹性镍钛合金片取出，用去离子水洗涤 3 次。然后放入烘箱中于 65°C 烘干，得到经表面处理的超弹性镍钛合金片。其中，蚀刻液为氢氧化钠和碳酸钠的混合水溶液，氢氧化钠的浓度为 6mol/L，碳酸钠的浓度为 0.2mol/L。

20 采用金相显微镜对经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行观察，确定得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片表面形成有密集分布的凹坑，所述凹坑的宽度各自在 300-30000nm 的范围内，深度各自在 100-3000nm 的范围内。采用扫描电镜对该经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行能谱分析，测定各元素含量并确定氧元素含量，结果见表 1。

(3) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法向步骤 (2) 得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面注塑含聚酰胺弹性树脂和玻璃纤维的组合物并进行成型，以得到超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体，其中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的平均剪切强度在表 2 中列出。

实施例 4

(1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法进行前处理。

30 (2) 表面处理

(2.1) 采用与实施例 1 步骤 (2.1) 相同的方法对步骤 (1) 得到的超弹性镍钛合金片进行蚀刻。

(2.2) 采用与实施例 1 步骤 (2.2) 相同的方法对步骤 (2.1) 得到的经盐酸蚀刻的超弹性镍钛合金片进行蚀刻，不同的是，蚀刻液为氢氧化钠水溶液，氢氧化钠的浓度为 7mol/L。

35 采用金相显微镜对经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行观察，确定得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片表面形成有密集分布的凹坑，所述凹坑的宽度各自在 10-100000nm

的范围内，深度各自在 10-5000nm 的范围内。采用扫描电镜对该经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行能谱分析，测定各元素含量并确定氧元素含量，结果见表 1。

(3) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法向步骤 (2) 得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面注塑含聚酰胺弹性树脂和玻璃纤维的组合物并进行成型，以得到超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体，其中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的平均剪切强度在表 2 中列出。

实施例 5

(1) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法进行前处理。

10 (2) 采用与实施例 1 步骤 (2) 相同的方法对步骤 (1) 得到的超弹性镍钛合金片进行表面处理，不同的是，步骤 (2.2) 中，蚀刻液的温度为 45℃，浸泡时间为 40 分钟。

15 采用金相显微镜对经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行观察，确定得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片表面形成有密集分布的凹坑，所述凹坑的宽度各自在 300-30000nm 的范围内，深度各自在 100-3000nm 的范围内。采用扫描电镜对该经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面进行能谱分析，测定各元素含量并确定氧元素含量，结果见表 1。

(3) 采用与实施例 1 步骤 (1) 相同的方法向步骤 (2) 得到的经表面处理的超弹性镍钛合金片的表面注塑含聚酰胺弹性树脂和玻璃纤维的组合物并进行成型，以得到超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体，其中，超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之间的平均剪切强度在表 2 中列出。

20

表 1

镍钛合金表面氧元素含量 (重量%)	实施例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
未经表面处理的镍钛合金	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
经表面处理的镍钛合金	3.63	0.24	0.43	0.28	3.57	3.48	3.32	3.53

表 2

编号	平均剪切强度/MPa
实施例 1	17.65
对比例 1	/*
对比例 2	1.19
对比例 3	/*
对比例 4	1.68
实施例 2	16.72
实施例 3	16.24
实施例 4	15.06
实施例 5	16.39

*: 脱模时, 弹性树脂层从超弹性镍钛合金表面脱落。

从表 2 的结果可以看出, 根据本发明的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体中, 超弹性镍
5 钛合金基材与弹性树脂层之间的平均剪切强度高, 表明超弹性镍钛合金基材与弹性树脂层之
间具有较高的结合强度, 因而本发明的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体的结构稳定性好。

权利要求书

1、一种超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体，该复合体包括超弹性镍钛合金基材以及附着于所述基材的至少部分表面上的弹性树脂层，附着有所述弹性树脂层的基材表面分布有凹坑，所述弹性树脂层中的部分树脂向下延伸并填充于所述凹坑中。

5 2、根据权利要求 1 所述的复合体，其中，所述凹坑的宽度为 10-100000nm，优选为 300-30000nm；所述凹坑的深度为 10-5000nm，优选为 100-3000nm。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的复合体，其中，所述超弹性镍钛合金基材表层氧元素的含量为 1-10 重量%，优选为 1-6 重量%，更优选为 2-5 重量份，进一步优选为 3-4 重量%。

10 4、根据权利要求 1 所述的复合体，其中，所述弹性树脂层中的树脂为至少一种橡胶和/或至少一种弹性体。

5、一种超弹性镍钛合金基材表面处理方法，该方法包括第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤：在第一蚀刻步骤中，将超弹性镍钛合金基材浸泡于第一蚀刻液中，所述第一蚀刻液为盐酸；

15 在第二蚀刻步骤中，将经第一蚀刻的超弹性镍钛合金基材浸泡于第二蚀刻液中，得到经表面处理的超弹性镍钛合金基材，所述第二蚀刻液含有至少一种碱金属氢氧化物。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述盐酸的浓度为 1-30 重量%，优选为 5-20 重量%。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的方法，其中，所述第一蚀刻液的温度为 15-50℃，优选为 15-40℃。

20 8、根据权利要求 7 所述的方法，其中，第一蚀刻步骤中，在第一蚀刻液中的浸泡时间为 5-300 分钟。

9、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述碱金属氢氧化物为氢氧化钠和/或氢氧化钾。

10、根据权利要求 6 或 9 所述的方法，其中，所述第二蚀刻液中，碱金属氢氧化物的浓度为 1-10mol/L，优选为 5-8mol/L。

25 11、根据权利要求 6、9 和 10 中任意一项所述的方法，其中，所述第二蚀刻液还含有至少一种缓冲剂，所述缓冲剂能够稳定第二蚀刻液中氢氧根离子的浓度。

12、根据权利要求 11 所述的方法，其中，所述缓冲剂为选自硼酸、硼酸钠、碳酸钠、碳酸二氢钠、磷酸三钠、磷酸氢二钠和柠檬酸钠中的一种或两种以上。

13、根据权利要求 11 或 12 所述的方法，其中，所述缓冲剂的浓度为 0.1-1.5mol/L。

30 14、根据权利要求 9-13 中任意一项所述的方法，其中，所述第二蚀刻液的温度为 15-70℃。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其中，第二蚀刻步骤中，在第二蚀刻液中的浸泡时间为 0.5-24 小时。

16、根据权利要求 5-15 中任意一项所述的方法，其中，经过第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤后形成的经表面处理的超弹性镍钛合金基材表面形成有凹坑，所述凹坑的宽度为 10-100000nm，优选为 300-30000nm；所述凹坑的深度为 10-5000nm，优选为 100-3000nm。

17、根据权利要求 5-16 中任意一项所述的方法，其中，经过第一蚀刻步骤和第二蚀刻

步骤后形成的经表面处理的超弹性镍钛合金基材表层氧元素的含量为 1-10 重量%，优选为 1-6 重量%，更优选为 2-5 重量份，进一步优选为 3-4 重量%。

18、一种经表面处理的超弹性镍钛合金基材，该超弹性镍钛合金基材的至少部分表面为采用权利要求 5-17 中任意一项所述的方法进行蚀刻而形成的表面。

5 19、一种超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体的制备方法，该方法包括向权利要求 18 所述超弹性镍钛合金基材的经处理的表面注入一种含弹性树脂的组合物并使部分组合物填充于所述凹坑中，成型后形成弹性树脂层。

20、根据权利要求 19 所述的方法，其中，所述弹性树脂为至少一种橡胶和/或至少一种弹性体。

10 21、一种由权利要求 19 或 20 所述的方法制备的超弹性镍钛合金-弹性树脂复合体。

22、一种电子产品外壳，该外壳包括金属壳本体以及附着于所述金属壳本体的至少部分内表面和/或至少部分外表面的至少一个树脂件，所述金属壳本体的材质为超弹性镍钛合金，所述树脂件的材质为弹性树脂，其特征在于，附着有所述树脂件的金属壳本体表面分布有凹坑，所述树脂件中的部分树脂向下延伸并填充于所述凹坑中。

15 23、根据权利要求 22 所述的电子产品外壳，其中，所述凹坑的宽度为 10-100000nm，优选为 300-30000nm；所述凹坑的深度为 10-5000nm，优选为 100-3000nm。

24、根据权利要求 22 或 23 所述的电子产品外壳，其中，附着有所述树脂件的金属壳本体的表层氧元素的含量为 1-10 重量%，优选为 1-6 重量%，更优选为 2-5 重量份，进一步优选为 3-4 重量%。

20 25、根据权利要求 22-24 中任意一项所述的电子产品外壳，其中，所述金属壳本体上设置有至少一个开口。

26、根据权利要求 25 所述的电子产品外壳，其中，至少部分开口的位置对应于发射和/或接受信号的元件的安装位置。

25 27、根据权利要求 25 或 26 所述的电子产品外壳，其中，所述开口位置设置有树脂件，所述树脂件中的部分树脂填充于所述开口中。

28、根据权利要求 22-27 中任意一项所述的电子产品外壳，其中，所述金属壳本体包括相互断开的至少两个部分，相邻两部分的拼接位置设置有所述树脂件，该树脂件分别与相邻两部分搭接并覆盖所述拼接位置。

30 29、根据权利要求 22-28 中任意一项所述的电子产品外壳，其中，所述金属壳本体的至少部分外表面附着有树脂件，所述树脂件在金属壳本体的外表面形成图案。

30 30、根据权利要求 22-29 中任意一项所述的电子产品外壳，其中，所述树脂件附着于所述金属壳本体的整个内表面。

31、根据权利要求 30 所述的电子产品外壳，其中，附着于所述金属壳本体的树脂件为一体结构。

35 32、根据权利要求 22-31 中任意一项所述的电子产品外壳，其中，所述电子产品为移动终端或者可穿戴电子设备。

33、根据权利要求 22-31 中任意一项所述的电子产品外壳，其中，所述电子产品为移动电话、便携式电脑、智能表或者智能手环。

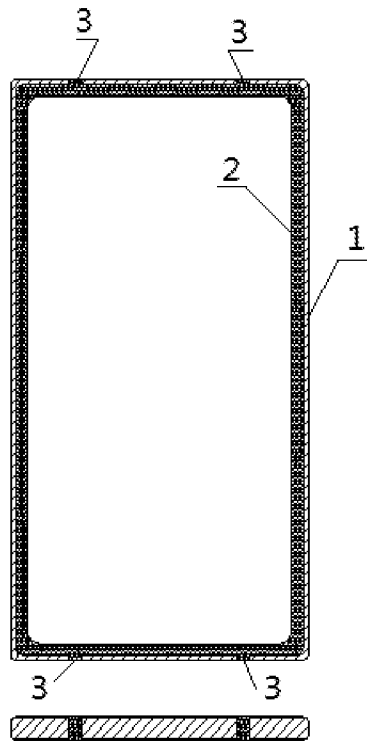


图 1

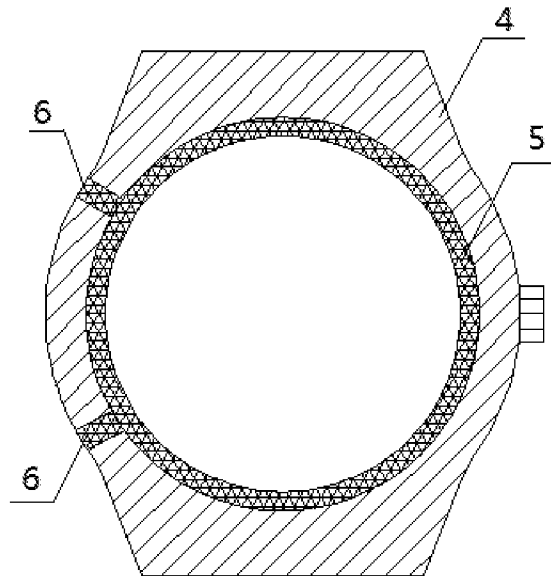


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/093244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C 70/84 (2006.01) i; B29C 70/78 (2006.01) i; B29C 45/14 (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)

B29C

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; VEN; CNKI; Google scholar: nickel, titanium, alloy?, composit+, resin?, drop+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101260193 A (GM GLOBAL TECHNOLOGIES OPERATIONS INC.) 10 September 2008 (10.09.2008) description, embodiments and figures 1-5	1-21
Y	CN 101260193 A (GM GLOBAL TECHNOLOGIES OPERATIONS INC.) 10 September 2008 (10.09.2008) description, embodiments and figures 1-5	22, 23
Y	CN 101578170 A (TAISEI PLAS CO., LTD.) 11 November 2009 (11.11.2009) claims 1-12, example 1, and figures 1 and 2	22, 23
A	US 2011003102 A1 (SHENZHEN FUTAIHONG PRECISION IND CO., LTD. et al.) 6 January 2011 (06.01.2011) the whole document	1-33
A	US 6131788 A (WORKTOOLS INC.) 17 October 2000 (17.10.2000) the whole document	1-33

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search

13 January 2016

Date of mailing of the international search report

02 February 2016

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

XIONG, Yanbing

Telephone No. (86-10) 62084082

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/093244

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101260193 A	10 September 2008	CN 101260193 B	30 May 2012
		DE 102008010038 A1	11 September 2008
		US 2008202637 A1	28 August 2008
		DE 102008010038 B4	29 October 2015
CN 101578170 A	11 November 2009	US 7993537 B2	09 August 2011
		EP 2123421 A4	07 March 2012
		CN 10284517 A	02 January 2013
		JP 4927871 B2	09 May 2012
		CN 10284517 B	23 September 2015
		US 2015108088 A1	23 April 2015
		EP 2123421 A1	25 November 2009
		WO 2008078714 A1	03 July 2008
		CN 101578170 B	01 May 2013
		KR 101271839 B1	07 June 2013
		EP 2123421 B1	28 January 2015
		KR 20090088409 A	19 August 2009
US 2011003102 A1	06 January 2011	US 2010304083 A1	02 December 2010
		JPW 02008078714 A1	22 April 2010
US 6131788 A	17 October 2000	CN 101945546 A	12 January 2011
		TW 443193 U	23 June 2001
		EP 1095740 A1	02 May 2001
		CN 1324711 A	05 December 2001
		CN 1192860 C	16 March 2005
		EP 1095740 B1	15 November 2006
		DE 60031822 E	28 December 2006
		DE 60031822 T2	13 September 2007
		JPW 02008078714S X	16 March 2005

<p>A. 主题的分类</p> <p>B29C 70/84(2006.01)i; B29C 70/78(2006.01)i; B29C 45/14(2006.01)i</p> <p>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</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B29C</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS;VEN;CNKI;Google scholar:镍钛, 钛, 合金, 复合, 树脂, 凹坑, nickle, titanium, alloy?, composit+, resin?, drop+</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 101260193 A (通用汽车环球科技运作公司) 2008年 9月 10日 (2008 - 09 - 10) 说明书具体实施方式和图1-5</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101260193 A (通用汽车环球科技运作公司) 2008年 9月 10日 (2008 - 09 - 10) 说明书具体实施方式和图1-5</td> <td>22-33</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101578170 A (大成普拉斯株式会社) 2009年 11月 11日 (2009 - 11 - 11) 权利要求1-12、实施例1和图1-2</td> <td>22-33</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2011003102 A1 (SHENZHEN FUTAIHONG PREC IND CO等) 2011年 1月 6日 (2011 - 01 - 06) 全文</td> <td>1-33</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6131788 A (WORKTOOLS INC) 2000年 10月 17日 (2000 - 10 - 17) 全文</td> <td>1-33</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 101260193 A (通用汽车环球科技运作公司) 2008年 9月 10日 (2008 - 09 - 10) 说明书具体实施方式和图1-5	1-21	Y	CN 101260193 A (通用汽车环球科技运作公司) 2008年 9月 10日 (2008 - 09 - 10) 说明书具体实施方式和图1-5	22-33	Y	CN 101578170 A (大成普拉斯株式会社) 2009年 11月 11日 (2009 - 11 - 11) 权利要求1-12、实施例1和图1-2	22-33	A	US 2011003102 A1 (SHENZHEN FUTAIHONG PREC IND CO等) 2011年 1月 6日 (2011 - 01 - 06) 全文	1-33	A	US 6131788 A (WORKTOOLS INC) 2000年 10月 17日 (2000 - 10 - 17) 全文	1-33
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 101260193 A (通用汽车环球科技运作公司) 2008年 9月 10日 (2008 - 09 - 10) 说明书具体实施方式和图1-5	1-21																		
Y	CN 101260193 A (通用汽车环球科技运作公司) 2008年 9月 10日 (2008 - 09 - 10) 说明书具体实施方式和图1-5	22-33																		
Y	CN 101578170 A (大成普拉斯株式会社) 2009年 11月 11日 (2009 - 11 - 11) 权利要求1-12、实施例1和图1-2	22-33																		
A	US 2011003102 A1 (SHENZHEN FUTAIHONG PREC IND CO等) 2011年 1月 6日 (2011 - 01 - 06) 全文	1-33																		
A	US 6131788 A (WORKTOOLS INC) 2000年 10月 17日 (2000 - 10 - 17) 全文	1-33																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td>“&” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“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	“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)	“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	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件	“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									
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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																			
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“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																			
“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)	“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																			
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件																			
“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																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2016年 1月 13日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 2月 2日</p>																			
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>授权官员</p> <p>熊燕兵</p> <p>电话号码 (86-10)62084082</p>																			

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/093244

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	101260193	A	2008年 9月 10日	CN	101260193	B	2012年 5月 30日
				DE	102008010038	A1	2008年 9月 11日
				US	2008202637	A1	2008年 8月 28日
				DE	102008010038	B4	2015年 10月 29日
				US	7993537	B2	2011年 8月 9日
CN	101578170	A	2009年 11月 11日	EP	2123421	A4	2012年 3月 7日
				CN	102848517	A	2013年 1月 2日
				JP	4927871	B2	2012年 5月 9日
				CN	102848517	B	2015年 9月 23日
				US	2015108088	A1	2015年 4月 23日
				EP	2123421	A1	2009年 11月 25日
				WO	2008078714	A1	2008年 7月 3日
				CN	101578170	B	2013年 5月 1日
				KR	101271839	B1	2013年 6月 7日
				EP	2123421	B1	2015年 1月 28日
				KR	20090088409	A	2009年 8月 19日
				US	2010304083	A1	2010年 12月 2日
				JPW	02008078714	A1	2010年 4月 22日
US	2011003102	A1	2011年 1月 6日	CN	101945546	A	2011年 1月 12日
US	6131788	A	2000年 10月 17日	TW	443193	U	2001年 6月 23日
				EP	1095740	A1	2001年 5月 2日
				CN	1324711	A	2001年 12月 5日
				CN	1192860	C	2005年 3月 16日
				EP	1095740	B1	2006年 11月 15日
				DE	60031822	E	2006年 12月 28日
				DE	60031822	T2	2007年 9月 13日
				JPW	02008078714S	X	2005年 3月 16日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)