

(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
2021 年 5 月 27 日 (27.05.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/098656 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 13/16 (2006.01) *C09K 5/06* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/129170
- (22) 国际申请日: 2020 年 11 月 16 日 (16.11.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201911129330.X 2019 年 11 月 18 日 (18.11.2019) CN
- (71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。
- (72) 发明人: 刘海生 (LIU, Haisheng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号,

Guangdong 518055 (CN)。喻学锋 (YU, Xuefeng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京中巡通大知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONG XUN TONG DA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市海淀区杏石口路 50 号中间建筑 1 区 148 号, Beijing 100195 (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, IT, 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:** PHASE-CHANGE ENERGY STORAGE MICROCAPSULE USING ORGANIC SILAZANE POLYMER RESIN AS SHELL MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊及其制备方法

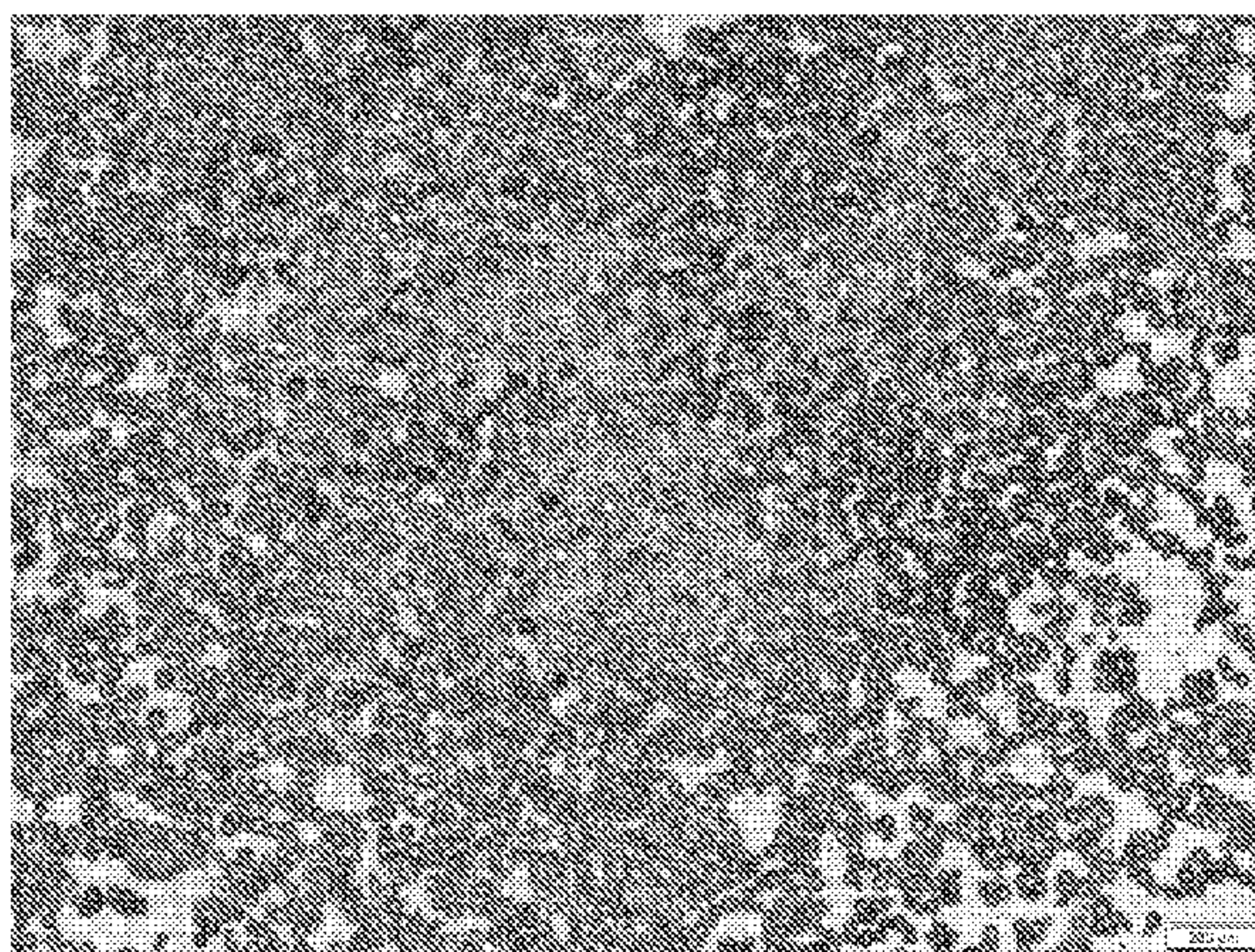


图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to a phase-change energy storage microcapsule using an organic silazane polymer resin as a shell material and a preparation method therefor, and specifically discloses that the preparation method comprises the following steps: 1) formulating an aqueous phase: formulating an aqueous solution of an emulsifier to obtain the aqueous phase; 2) formulating an oil phase: uniformly mixing silazane polymer, an organic solvent, a phase-change energy storage material and a catalyst to obtain the oil phase; 3) preparing an emulsion: mixing the aqueous phase and the oil phase, and mechanically dispersing same to obtain an oil-in-water emulsion; and 4) heating the emulsion to 55 - 75°C, adding a catalyst, heating same to 80 - 95°C, and maintaining the temperature, until obtaining the phase-change energy storage microcapsule having the organic silazane polymer resin shell. The phase-change material microcapsule has excellent properties such as good sealing property, high mechanical strength, high heat resistance and heat storage property, good stability, flexibility, organic solvent resistance, flame retardancy (non-flammability), light transmittance, and ultraviolet resistance.

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, 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))。

(57) 摘要：本发明涉及一种有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊及其制备方法，具体公开了，制备方法包括如下步骤：1) 配制水相：配制乳化剂的水溶液，得到水相；2) 配制油相：硅氮烷聚合物、有机溶剂、相变储能材料以及催化剂混合均匀得到油相；3) 制备乳液：将水相和油相混合，并通过机械分散获得水包油型乳液；4) 在使乳液升温至55~75℃，加入催化剂，升温至80~95℃恒温至获得有机硅氮烷聚合物树脂壳的相变储能微胶囊。该相变材料微胶囊具有密封性好、机械强度高、耐热性及储热性能高、稳定性好，并且具有柔韧性、耐有机溶剂性、阻燃性（不可燃）、透光性、抗紫外线等优异的性能。

一种有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于相变储能材料技术领域，具体涉及一种有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊及其制备方法。

背景技术

[0002] 界面聚合法是将两种亲疏水性不同的单体或聚合物分别溶解在互不相溶的水相和有机相（油相）中，当一相溶液被分散到另一相溶液（乳化）后，两相溶液中的单体在油水界面处发生聚合反应来制备微胶囊的一种方法。界面聚合具有反应速度快、条件温和、对单体纯度和配比要求较低等优点。

[0003] 现有专利技术公布的界面聚合法制备的相变储能微胶囊壳材较薄，致密性不好，机械强度及热稳定性较差，不适合包覆要求密闭性良好的相变储能材料。微胶囊的密封性跟壳材结构紧密相关。有机硅氮烷聚合物是一类以Si-NH-Si为主链的有机聚合物，由于其特殊的化学结构，使得有机硅氮烷聚合物成膜性优良，可聚合固化形成超薄、致密性、耐热性及机械强度优良的微胶囊壳材。有机硅氮烷聚合物可室温固化，固化过程中，主要反应为Si-NH-Si键的水解和氧化，常用其制成的阻隔性涂料涂布于OLED显示屏、有机太阳能光伏和量子材料等各种组件表面而形成高质量的超薄膜材，能够隔离水分和氧气，对这些组件起到无与伦比的保护效果。有机硅氮烷聚合物树脂，还具有优良的柔韧性、耐有机溶剂性、阻燃性（不可燃）、透光性（可见光透过率：>90%）、抗紫外线等性能。

发明概述

技术问题

[0004] 为了克服现有技术的缺陷，本发明以有机硅氮烷聚合物树脂为相变储能微胶囊的壳材，以正烷烃类相变材料为相变储能微胶囊的芯材，采用界面聚合法制备得到有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊，壳材超薄，致密性、机

械强度及热稳定性好，粒径可控，相变潜热值高，在电子器件热界面材料、纺织服装、太阳能储能等行业领域具有广阔的应用前景。为了实现上述发明目的，本发明采取了以下技术方案。将有机硅氮烷聚合物树脂作为壳材应用于相变储能微胶囊，利用界面聚合法制备的相变储能微胶囊，在壳材超薄的前提下，还能保持微胶囊的致密性、机械强度及耐热性等优异性能，弥补了现有专利技术公布的界面聚合法所制备的相变储能微胶囊的不足，具有重要应用价值。

问题的解决方案

技术解决方案

[0005] 本发明一个方面提供了一种有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊的制备方法，其包括如下步骤：

[0006] 1) 配制水相：配制乳化剂的水溶液，得到水相；

[0007] 2) 配制油相：硅氮烷聚合物、有机溶剂、相变储能材料以及催化剂混合均匀得到油相；

[0008] 3) 制备乳液：将水相和油相混合，并通过机械分散获得水包油型乳液；

[0009] 4) 在使乳液升温至55~75℃，加入催化剂，升温至80~95℃恒温至获得有机硅氮烷聚合物树脂壳的相变储能微胶囊。

[0010] 在本发明的技术方案中，所述的乳化剂选自水包油型乳化剂，优选乳化剂的HLB值为8-15更优选地，乳化剂为苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、OP-10、吐温80、椰油酰胺丙基二甲胺乙内酯、聚氧乙烯(16)失水山梨醇单妥尔油酸酯、聚氧乙烯(10)失水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯(20)失水山梨醇二油酸酯、松香酸钠、C14-18烷基硫酸钠、二烷基磺基琥珀酸盐或它们的复配物。

[0011] 在本发明的技术方案中，所述的步骤1) 中水相中乳化剂的浓度为1-10%，优选为2.5%-6.0%，更优选为4%-5%。

[0012] 在本发明的技术方案中，所述的步骤2) 中硅氮烷聚合物和相变储能材料的配比为1:2-1:5，优选为1:2.8-1:4.5。

[0013] 在本发明的技术方案中，相变储能材料选自正烷烃中的一种或几种，优选地，所述的正烷烃为十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷

、二十一烷、二十二烷、二十三烷、二十四烷、二十五烷、二十六烷。

[0014] 在本发明的技术方案中，所述的步骤2) 中有机溶剂选自能溶解硅氮烷聚合物的有机溶剂，优选为乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、环己酮、甲苯、二甲苯。

[0015] 在本发明的技术方案中，所述的步骤2) 和3) 中催化剂选自铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物、有机锡催化剂，优选地，有机锡催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、二醋酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二氯化二丁基锡、三氯化甲基锡和氯化三甲基锡、二癸酸二丁基锡、异辛酸锌、新癸酸铋。

[0016] 在本发明的技术方案中，所述的步骤2) 中催化剂加入量为硅氮烷聚合物：催化剂=1:0.001-0.005，优选为1:0.001-0.003。

[0017] 在本发明的技术方案中，所述的步骤3) 中催化剂加入量为硅氮烷聚合物：催化剂=1:0.002-0.01，优选为1:0.002-0.006。

[0018] 在本发明的技术方案中，步骤2) 在相变储能材料融化的温度下混合，优选为20~50℃。

[0019] 在本发明的技术方案中，步骤3) 为将水相在55~75℃下保温5~30分钟，将油相加入到水相中，高速分散形成稳定的水包油型乳液；

[0020] 本发明另一个方面提供了本发明所述方法制备得到的机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊。

[0021] 本发明再一个方面提供了一种机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊，其包括硅氮烷聚合物的外壳，以及相变储能材料的内核，所述相变储能材料为正烷烃；所述硅氮烷聚合物与相变储能材料的质量比为1:2-1:5。优选地，所述的正烷烃为十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷、二十一烷、二十二烷、二十三烷、二十四烷、二十五烷、二十六烷。

[0022] 在本发明的技术方案中，所述的硅氮烷聚合物与相变储能材料的质量比为1:2.8-1:4.5。

[0023] 在本发明的技术方案中，所述相变储能微胶囊的粒径为300nm-100 μm。

[0024] 本发明的一种有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊，包括：

[0025] (1) 配制水相；将4.0~65.0克乳化剂或乳化剂水溶液和10.0~75.0克去离子

混匀，得到水相；

[0026] (2) 将5.0~15.0克有机硅氮烷聚合物和10.0~40.0克乙酸乙酯混合，搅拌至完全互溶后，加入5.0~60.0克相变储能材料，在20~50℃条件下完全互溶，再添加0.025~1.0克催化剂，搅拌混匀，制得油相；

[0027] (3) 将水相在55~75℃下保温5~30分钟，将油相加入到水相中，1000~10000rpm高速分散5~30分钟，形成稳定的水包油型乳液；

[0028] (4) 将向上述乳液，在55~75℃下保温15~30分钟后，再次滴加0.05~1.5克催化剂，升温至80~95℃恒温2.0~6.0小时，即得具有超薄的有机硅氮烷聚合物树脂壳的相变储能微胶囊。

[0029] 本发明所应用的界面聚合法原理如下：

[0030] 界面聚合法是将两种亲疏水性不同的单体或聚合物分别溶解在互不相溶的水相和有机相（油相）中，当一相溶液被分散到另一相溶液（乳化）后，两相溶液中的单体在油水界面处发生聚合反应来制备微胶囊的一种方法。界面聚合具有反应速度快、条件温和、对单体纯度和配比要求较低等优点。本发明以水作为水溶性反应单体，以有机硅氮烷聚合物作为油溶性反应单体，主要反应为有机硅氮烷聚合物Si-NH-Si键的水解和氧化，添加适当催化剂又可以促进Si-H和Si-NH-Si的反应，固化之后形成三维交联结构的超薄超硬有机硅氮烷聚合物树脂壳材。

[0031] 本发明以有机硅氮烷聚合物树脂作为壳材，以正烷烃类相变储能材料作为芯材，利用界面聚合法制备具有超薄的有机硅氮烷聚合物树脂壳的相变储能微胶囊。其中水相是乳化剂水溶液以及去离子水，油相是有机硅氮烷聚合物、乙酸乙酯和相变储能材料混合物。水相、油相混合后高速分散形成乳液，有机硅氮烷聚合物在水油界面上发生水解和氧化以及缩聚加成反应形成有机硅氮烷聚合物树脂外壳，将相变储能材料包覆在其中。

发明的有益效果

有益效果

[0032] (1) 本发明所要解决的技术问题是提供一种有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊及其制备方法，本发明利用界面聚合法制备有机硅氮烷聚合物

树脂为壳材的相变储能微胶囊，在壳材超薄的前提下，还能保持微胶囊的致密性、机械强度及耐热性等优异性能，该相变储能微胶囊解决了现有专利技术公布的界面聚合法所制备的相变储能微胶囊存在致密性，机械强度及热稳定性较差的问题。

[0033] (2) 本发明的制备方法条件温和，工艺简单易控，制备出的相变材料微胶囊具有密封性好、机械强度高、耐热性及储热性能高、稳定性好，并且具有柔韧性、耐有机溶剂性、阻燃性（不可燃）、透光性（可见光透过率：>90%）、抗紫外线等优异的性能。

对附图的简要说明

附图说明

[0034] 图1是本发明实施例1的普通光学显微镜照片图；

[0035] 图2是本发明实施例1的偏光显微镜照片图；

[0036] 图3是本发明实施例2的普通光学显微镜照片图；

[0037] 图4是本发明实施例1的扫描电子显微镜照片图；

[0038] 图5是本发明实施例1正二十二烷的差示扫描量热法曲线；

[0039] 图6是本发明实施例1的差示扫描量热法曲线；

[0040] 图7是本发明实施例1的热重分析曲线。

[0041] 图8为市售的界面聚合法制备的聚脲树脂为壳材的相变微胶囊样品在超声振荡15分钟后，取样的扫描电镜图。

[0042] 图9为本发明界面聚合法制备的聚硅氮烷为壳材的相变微胶囊样品在超声振荡30分钟后，取样的扫描电镜图。

实施该发明的最佳实施例

本发明的最佳实施方式

[0043] 为了使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0044] 本发明中，所述机硅氮烷聚合物为安徽艾约塔硅油有限公司生产的有机硅聚硅氮烷OPSZ-9150。

[0045] 实施例1有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊的制备

[0046] (1) 水相的配制

[0047] 称取60克10%苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐(SMA-Na)水溶液于烧杯中，加去离子水至100克，搅拌，使乳化剂完全溶解，用冰醋酸调节pH: 4.0~5.0，配制成5%的乳化剂水溶液，得到水相；

[0048] (2) 油相的配制

[0049] 在烧杯中加入14克有机硅氮烷聚合物和40克乙酸乙酯混合，搅拌至完全互溶后，加入60克正二十二烷，在20~30℃条件下完全互溶，再添加0.025克铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物，搅拌混匀，制得油相；

[0050] (3) 乳液的形成

[0051] 将水相在70℃下保温10分钟后，将油相加入到水相中，2000rpm高速分散15分钟，形成稳定的水包油型乳液；

[0052] (4) 微胶囊的形成

[0053] 乳化结束，降低转速，向上述乳液加入0.05克的铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物，在70℃下保温30分钟后，升温至85℃，继续反应4小时结束反应，得到具有超薄的有机硅氮烷聚合物树脂壳的相变储能微胶囊浆料，将浆料用适量的去离子水稀释，静置陈化48小时后，再用去离子水洗涤，减压过滤，得到滤饼，置于70℃烘箱中干燥5~8小时，即得粒径为14~30 μm (平均粒径为26 μm) 有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊粉末。

[0054] 实施例2有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊的制备

[0055] (1) 水相的配制

[0056] 称取6克十二烷基苯磺酸钠于烧杯中，加去离子水至100克，搅拌，使乳化剂完全溶解，，配制成6%的乳化剂水溶液，得到水相；

[0057] (2) 油相的配制

[0058] 在烧杯中加入15克有机硅氮烷聚合物和40克乙酸乙酯混合，搅拌至完全互溶后，加入60克正十八烷，在20~30℃条件下完全互溶，再添加0.03克辛酸亚锡，搅拌混匀，制得油相；

[0059] (3) 乳液的形成

[0060] 将水相在70℃下保温10分钟后，将油相加入到水相中，5000rpm高速分散15分钟，形成稳定的水包油型乳液；

[0061] (4) 微胶囊的形成

[0062] 乳化结束，降低转速，向上述乳液加入0.05克的辛酸亚锡，在70℃下保温30分钟后，升温至85℃，继续反应6小时结束反应，得到具有超薄的有机硅氮烷聚合物树脂壳的相变储能微胶囊浆料，将浆料用适量的去离子水稀释，静置陈化48小时后，再用去离子水洗涤，减压过滤，得到滤饼，置于70℃烘箱中干燥5~8小时，即得粒径为900nm~2.4 μm（平均粒径为1.5 μm）有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊粉末。

[0063] 实施例3有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊的制备

[0064] (1) 水相的配制

[0065] 称取60克10%苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐(SMA-Na)水溶液于烧杯中，加去离子水至100克，搅拌，使乳化剂完全溶解，用冰醋酸调节pH: 4.0~5.0，配制成5%的乳化剂水溶液，得到水相；

[0066] (2) 油相的配制

[0067] 在烧杯中加入20克有机硅氮烷聚合物和40克乙酸乙酯混合，搅拌至完全互溶后，加入60克正十六烷，在20~30℃条件下完全互溶，再添加0.035克铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物，搅拌混匀，制得油相；

[0068] (3) 乳液的形成

[0069] 将水相在70℃下保温10分钟后，将油相加入到水相中，1000rpm高速分散15分钟，形成稳定的水包油型乳液；

[0070] (4) 微胶囊的形成

[0071] 乳化结束，降低转速，向上述乳液加入0.08克的铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物，在70℃下保温30分钟后，升温至95℃，继续反应6小时结束反应，得到具有超薄的有机硅氮烷聚合物树脂壳的相变储能微胶囊浆料，将浆料用适量的去离子水稀释，静置陈化48小时后，再用去离子水洗涤，减压过滤，得到滤饼，置于70℃烘箱中干燥5~8小时，即得240nm~560nm（平均粒径为510nm）有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊粉末。

[0072] 实施例4有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊的制备

[0073] (1) 水相的配制

[0074] 称取4克十二烷基硫酸钠于烧杯中，加去离子水至100克，搅拌，使乳化剂完全溶解，配制成4%的乳化剂水溶液，得到水相；

[0075] (2) 油相的配制

[0076] 在烧杯中加入18克有机硅氮烷聚合物和40克乙酸乙酯混合，搅拌至完全互溶后，加入60克正二十烷，在20~30℃条件下完全互溶，再添加0.035克二月桂酸二丁基锡，搅拌混匀，制得油相；

[0077] (3) 乳液的形成

[0078] 将水相在70℃下保温10分钟后，将油相加入到水相中，8000rpm高速分散15分钟，形成稳定的水包油型乳液；

[0079] (4) 微胶囊的形成

[0080] 乳化结束，降低转速，向上述乳液加入0.075克二月桂酸二丁基锡，在70℃下保温30分钟后，升温至90℃，继续反应6小时结束反应，得到具有超薄的有机硅氮烷聚合物树脂壳的相变储能微胶囊浆料，将浆料用适量的去离子水稀释，静置陈化48小时后，再用去离子水洗涤，减压过滤，得到滤饼，置于70℃烘箱中干燥5~8小时，即得570nm~860nm（平均粒径为774nm）有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊粉末。

[0081] 实施例5有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊的制备

[0082] (1) 水相的配制

[0083] 称取60克10%苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐(SMA-Na)水溶液于烧杯中，加去离子水至100克，搅拌，使乳化剂完全溶解，用冰醋酸调节pH: 4.0~5.0，配制成5%的乳化剂水溶液，得到水相；

[0084] (2) 油相的配制

[0085] 在烧杯中加入14克有机硅氮烷聚合物和40克乙酸乙酯混合，搅拌至完全互溶后，加入60克正二十二烷，在20~30℃条件下完全互溶，再添加0.03克铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物，搅拌混匀，制得油相；

[0086] (3) 乳液的形成

[0087] 将水相在70℃下保温10分钟后，将油相加入到水相中，5500rpm高速分散15分钟，形成稳定的水包油型乳液；

[0088] (4) 微胶囊的形成

[0089] 乳化结束，降低转速，向上述乳液加入0.06克的铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物，在70℃下保温30分钟后，升温至85℃，继续反应6小时结束反应，得到具有超薄的有机硅氮烷聚合物树脂壳的相变储能微胶囊浆料，将浆料用适量的去离子水稀释，静置陈化48小时后，再用去离子水洗涤，减压过滤，得到滤饼，置于70℃烘箱中干燥5~8小时，即得粒径为480nm~2.0 μm（平均粒径为1.1 μm）有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊粉末。

[0090] 效果例1

[0091] 光学显微镜和扫描电子显微镜观察微胶囊的形貌为表面光滑、致密的球形；差示扫描量热法测定本发明实施例1的微胶囊的熔化峰温度为44.56℃，熔化吸热焓为200.0J/g，结晶放热焓为194.9J/g，显示其具有较高的热储存能力；热重法分析本发明实施例1在237.73℃以下微胶囊具有良好的稳定性。

[0092] 效果例2 微胶囊机械强度测试

[0093] 利用超声波振荡器产生高频机械振荡，在介质中形成超声波，以正压和负压高频交替变化在介质中疏密相间地向前辐射传播，使介质中不断产生无数小气泡并不断破裂，即所谓的“空化效应”，从而产生一连串的爆炸释放出巨大能量，对周围形成巨大冲击，对微胶囊壳材表面不断进行冲击，造成机械强度较弱的微胶囊破裂。在超声振荡下，每隔一段时间，取样进行扫描电镜观察微胶囊样品破损情况，来达到测试微胶囊机械强度的目的。

[0094] 将同等质量的两种微胶囊粉末分散到同等质量的去离子水中，分别装入两个规格一样的锥形瓶中，置于超声波振荡器中，超声振荡，每隔15分钟取样观察微胶囊破损情况。

[0095] 测试结果：（1）图8为市售的界面聚合法制备的聚脲树脂为壳材的相变微胶囊样品，在超声振荡15分钟后，取样的扫描电镜图，观察到有50%以上出现微胶囊破裂。

[0096] （2）图9为本申请专利的界面聚合法制备的有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相

变微胶囊样品（本发明实施例5）在超声振荡30分钟后，取样的扫描电镜图，观察到几乎无微胶囊破裂。

[0097] 效果例3 微胶囊的密封性能测试

[0098] 利用微胶囊的聚脲树脂壳材和有机硅氮烷聚合物树脂壳材，都不溶于无水乙醇，而微胶囊的芯材正二十二烷，溶于乙醇，不溶于水的特性，可将一定量的微胶囊样品浸泡于无水乙醇中，机械搅拌15分钟，后加入两倍乙醇的水，继续搅拌15分钟后，静置分层，收集上层微胶囊浆料平铺于吸油纸上，置于烘箱70℃干燥2小时后取出样品，用洗耳球吹掉吸油纸的微胶囊粉末，观察吸油纸面沾有油渍情况。通过无水乙醇将带有裂纹及细孔壳的微胶囊的芯材正二十二烷溶出来，加入水后，使得比重较轻的微胶囊和溶出来的芯材正二十二烷浮于醇水溶液上层，溶出来的芯材正二十二烷于70℃会熔化成油，粘在吸油纸上形成油渍，从而达到检测微胶囊的密封性能。

[0099] （1）将一定量的市售的界面聚合法制备的聚脲树脂为壳材，正二十二烷为芯材的相变微胶囊样品，按照上述微胶囊的密封性能测试方法进行测试，观察到吸油纸面有油渍现象。将超声振荡15分钟后的此微胶囊样品，按照上述微胶囊的密封性能测试方法进行测试，观察到整张吸油纸面上星罗密布般地沾满油渍。说明市售的界面聚合法制备的聚脲树脂为壳材，正二十二烷为芯材的相变微胶囊样品的密封性很差，有些微胶囊壳材存在裂纹或细孔等破损情况。

[0100] （2）将一定量的本专利的界面聚合法制备的有机硅氮烷聚合物树脂为壳材，正二十二烷为芯材的相变微胶囊样品（本发明实施例5），按照上述微胶囊的密封性能测试方法进行测试，观察到吸油纸面没有油渍现象。将超声振荡30分钟后的此微胶囊样品，按照上述微胶囊的密封性能测试方法进行测试，观察到吸油纸面上几乎没有油渍。说明本专利的界面聚合法制备的有机硅氮烷聚合物树脂为壳材，正二十二烷为芯材的相变微胶囊样品的密封性优良，微胶囊壳材几乎不存在裂纹或细孔等破损情况。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊的制备方法，其包括如下步骤：
- 1) 配制水相：配制乳化剂的水溶液，得到水相；
 - 2) 配制油相：硅氮烷聚合物、有机溶剂、相变储能材料以及催化剂混合均匀得到油相；
 - 3) 制备乳液：将水相和油相混合，并通过机械分散获得水包油型乳液；
 - 4) 在使乳液升温至55~75℃，加入催化剂，升温至80~95℃恒温至获得有机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的制备方法，所述的乳化剂选自水包油型乳化剂，优选乳化剂的HLB值为8-15更优选地，乳化剂为苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、OP-10、吐温80、椰油酰胺丙基二甲胺乙内酯、聚氧乙烯(16)失水山梨醇单妥尔油酸酯、聚氧乙烯(10)失水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯(20)失水山梨醇二油酸酯、松香酸钠、C14-18烷基硫酸钠、二烷基磺基琥珀酸盐或它们的复配物。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的制备方法，所述的步骤1) 中水相中乳化剂的浓度为1-10%，优选为2.5%-6.0%，更优选为5%。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的制备方法，在本发明的技术方案中，所述的步骤2) 中硅氮烷聚合物和相变储能材料的配比为1:2-1:5，优选为1:2.8-1:4.5。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的制备方法，在本发明的技术方案中，相变储能材料选自正烷烃中的一种或几种，优选地，所述的正烷烃为十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷、二十一烷、二十二烷、二十三烷、二十四烷、二十五烷、二十六烷。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的制备方法，所述的步骤2) 和3) 中催化剂选自铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物、有机锡催化剂，优选地，

有机锡催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、二醋酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二氯化二丁基锡、三氯化甲基锡和氯化三甲基锡、二癸酸二丁基锡、异辛酸锌、新癸酸铋。

[权利要求 7] 根据权利要求1所述的制备方法，所述的步骤2) 中催化剂加入量为硅氮烷聚合物：催化剂=1:0.001-0.005，优选为1:0.001-0.003。

[权利要求 8] 根据权利要求1所述的制备方法，所述的步骤3) 中催化剂加入量为硅氮烷聚合物：催化剂=1:0.002-0.01，优选为1:0.002-0.006。

[权利要求 9] 根据权利要求1-8任一项所述的制备方法制备得到的机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊。

[权利要求 10] 一种机硅氮烷聚合物树脂为壳材的相变储能微胶囊，其包括硅氮烷聚合物的外壳，以及相变储能材料的内核，所述相变储能材料为正烷烃；所述硅氮烷聚合物与相变储能材料的质量比为1:2-1:5；
优选地，所述相变储能微胶囊的粒径为300nm-100 μm。

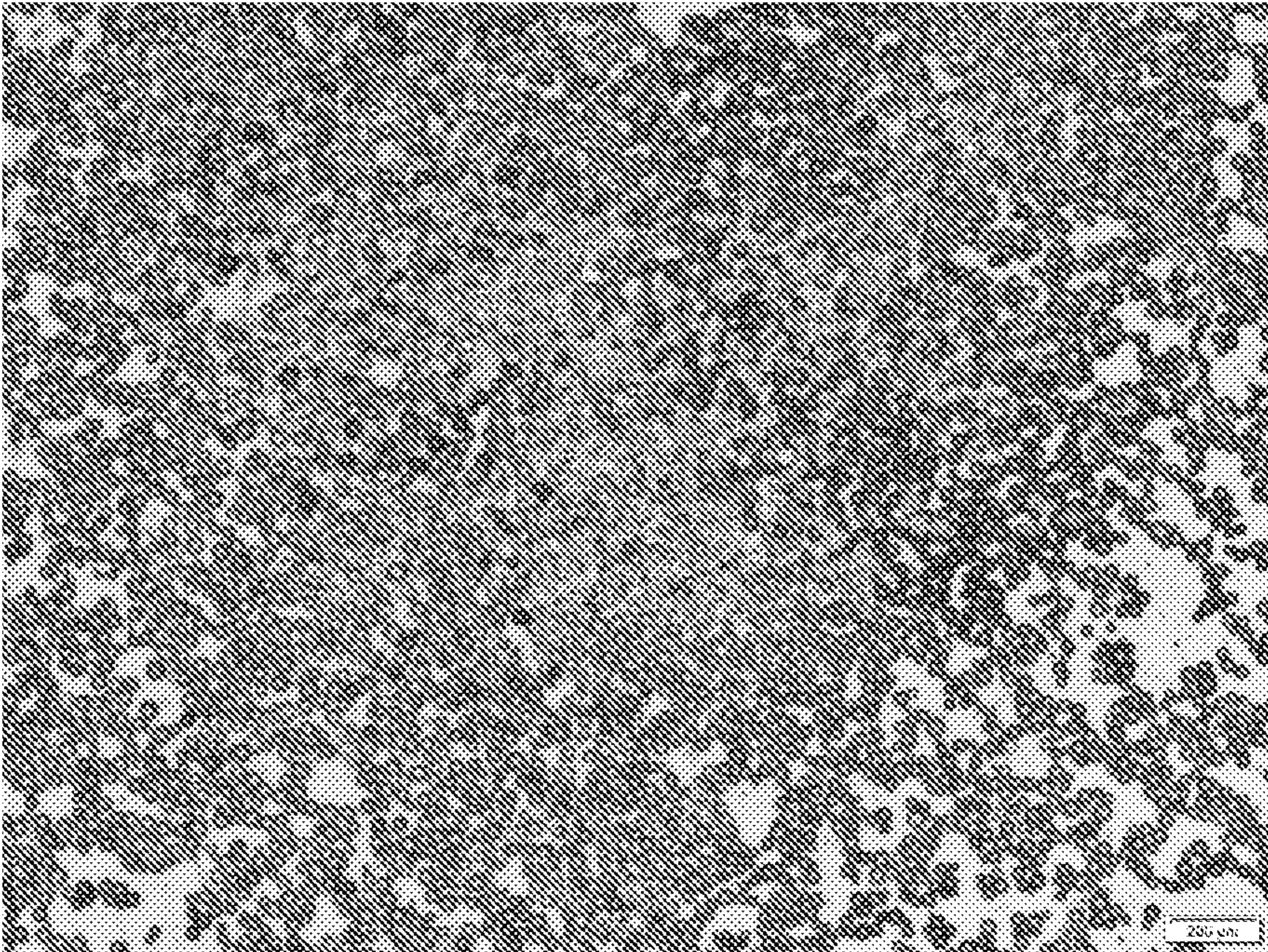


图 1

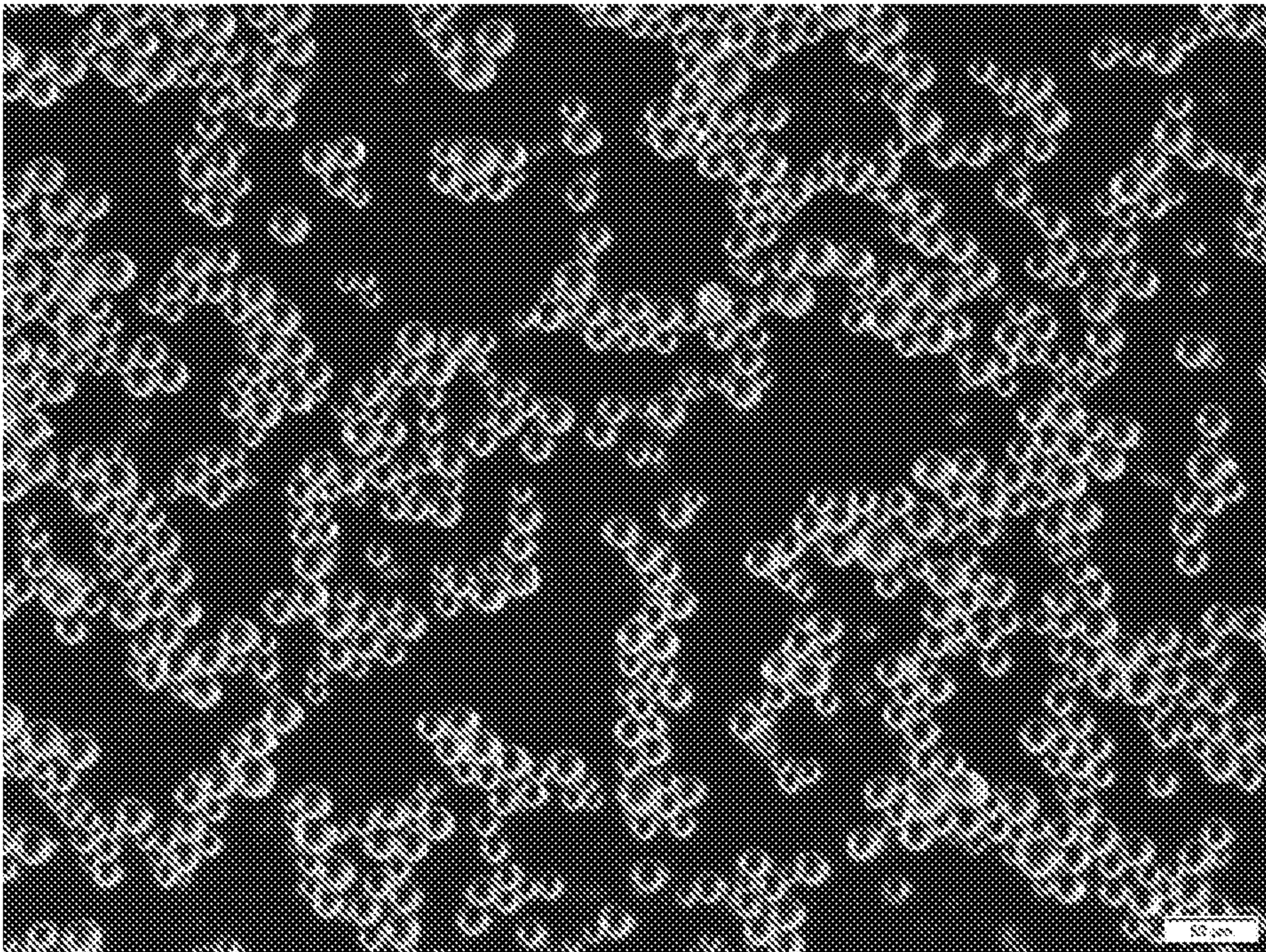


图 2

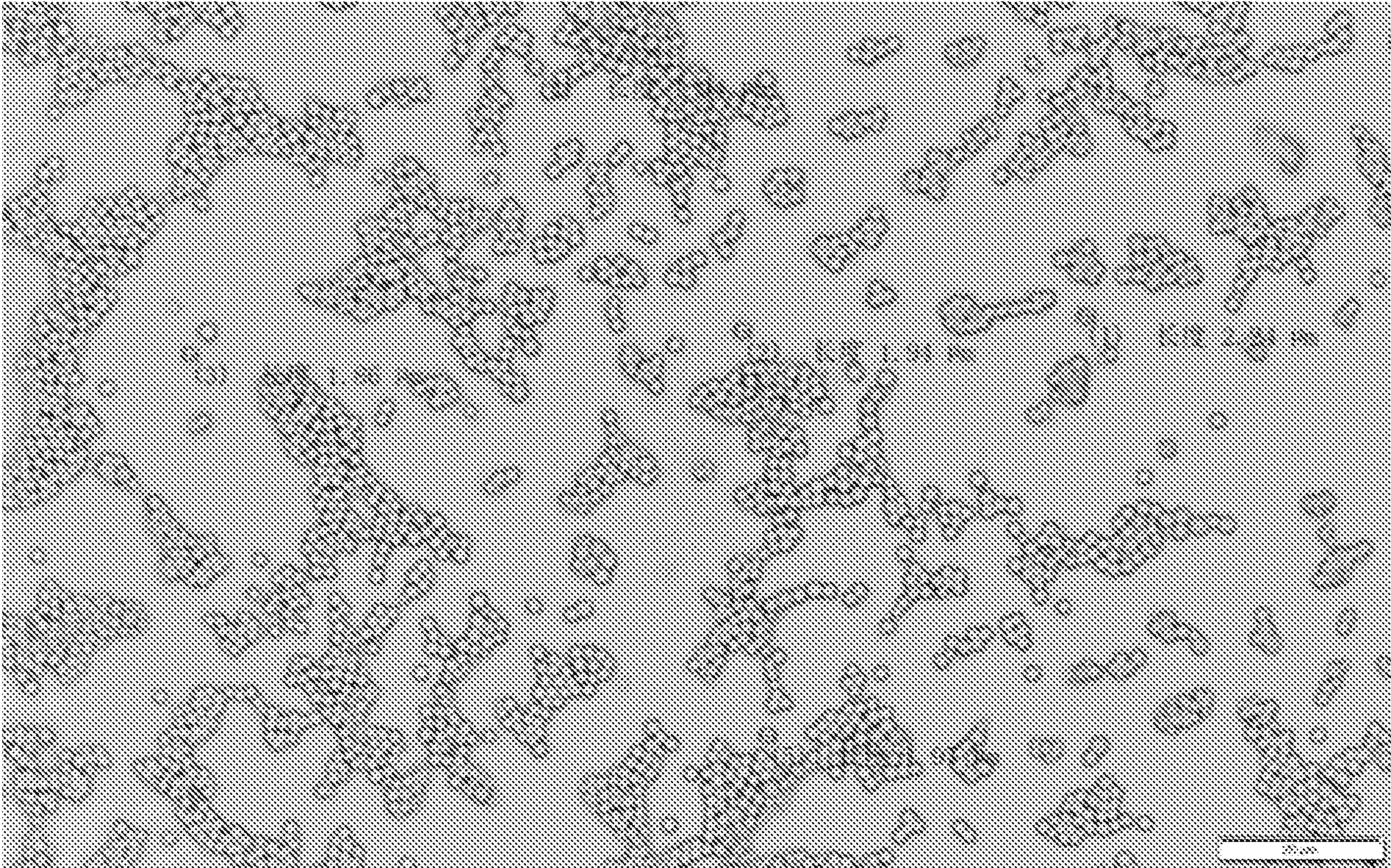


图 3

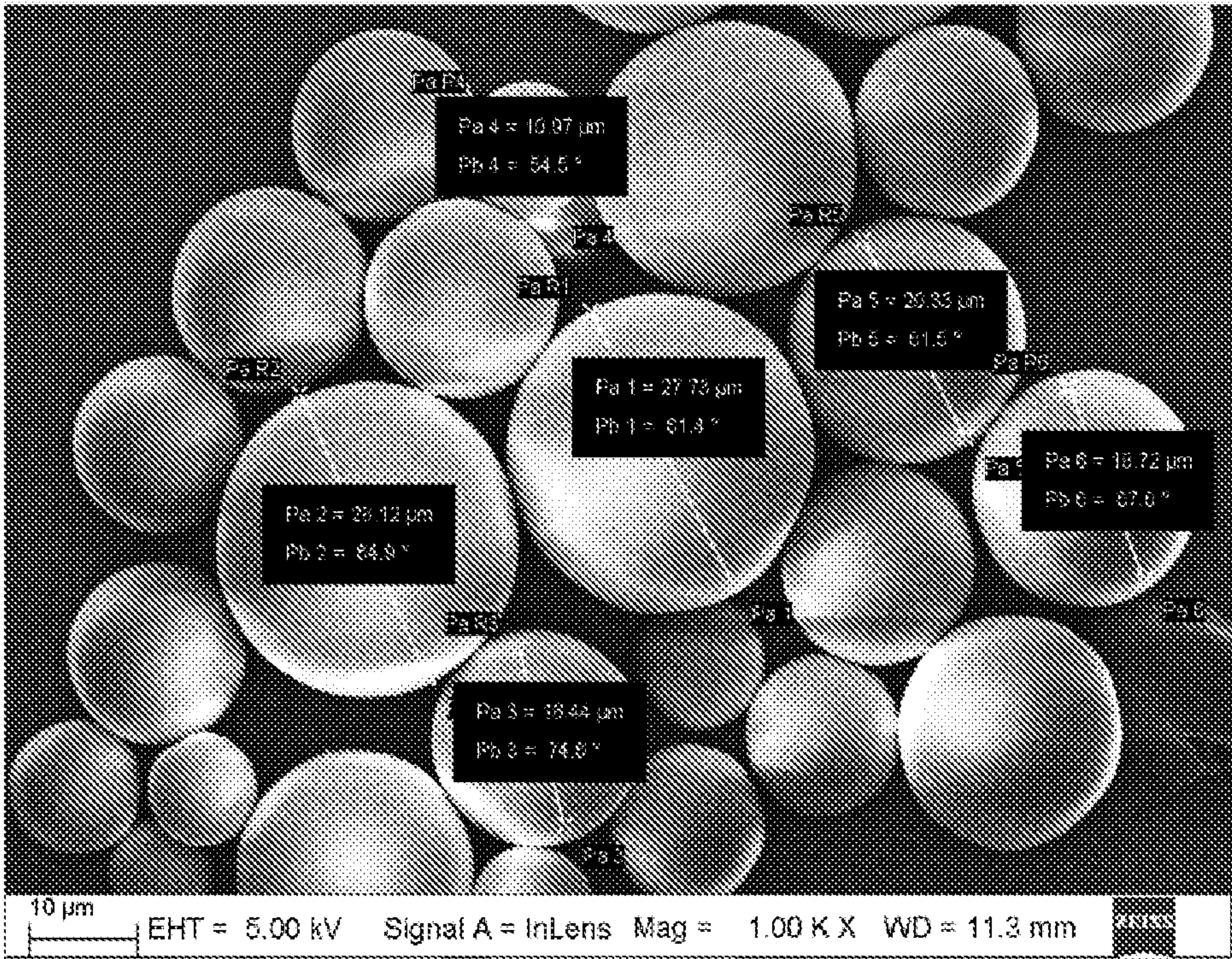


图 4

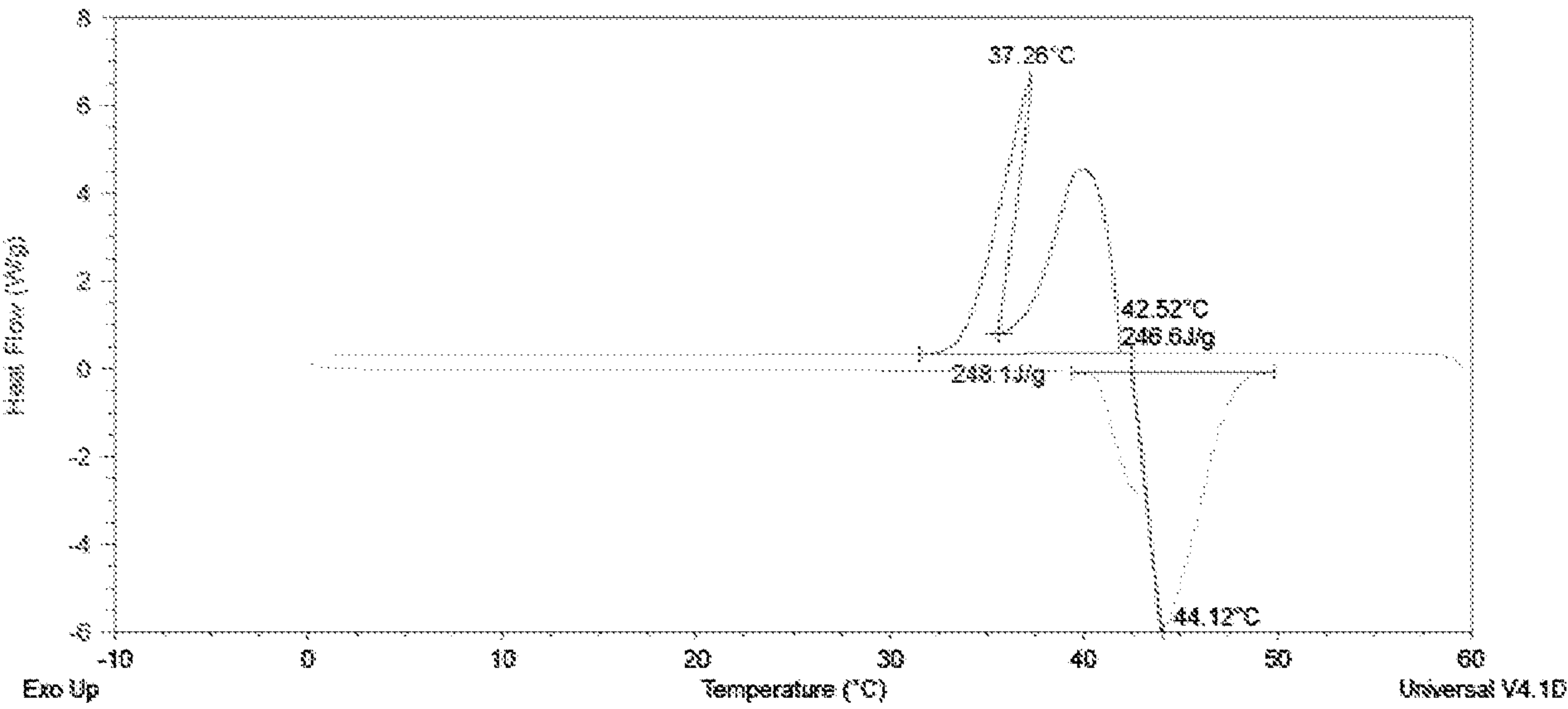


图 5

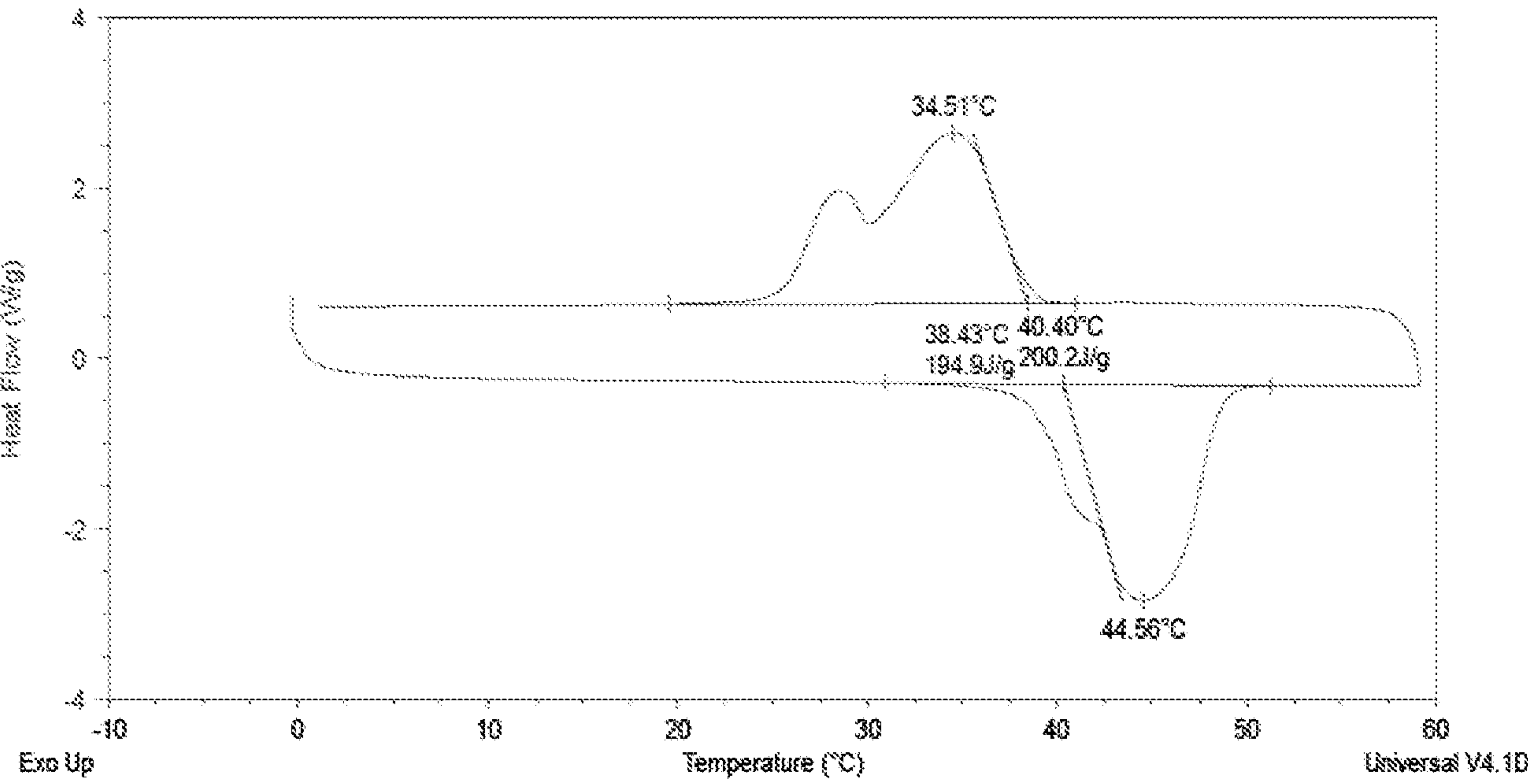


图 6

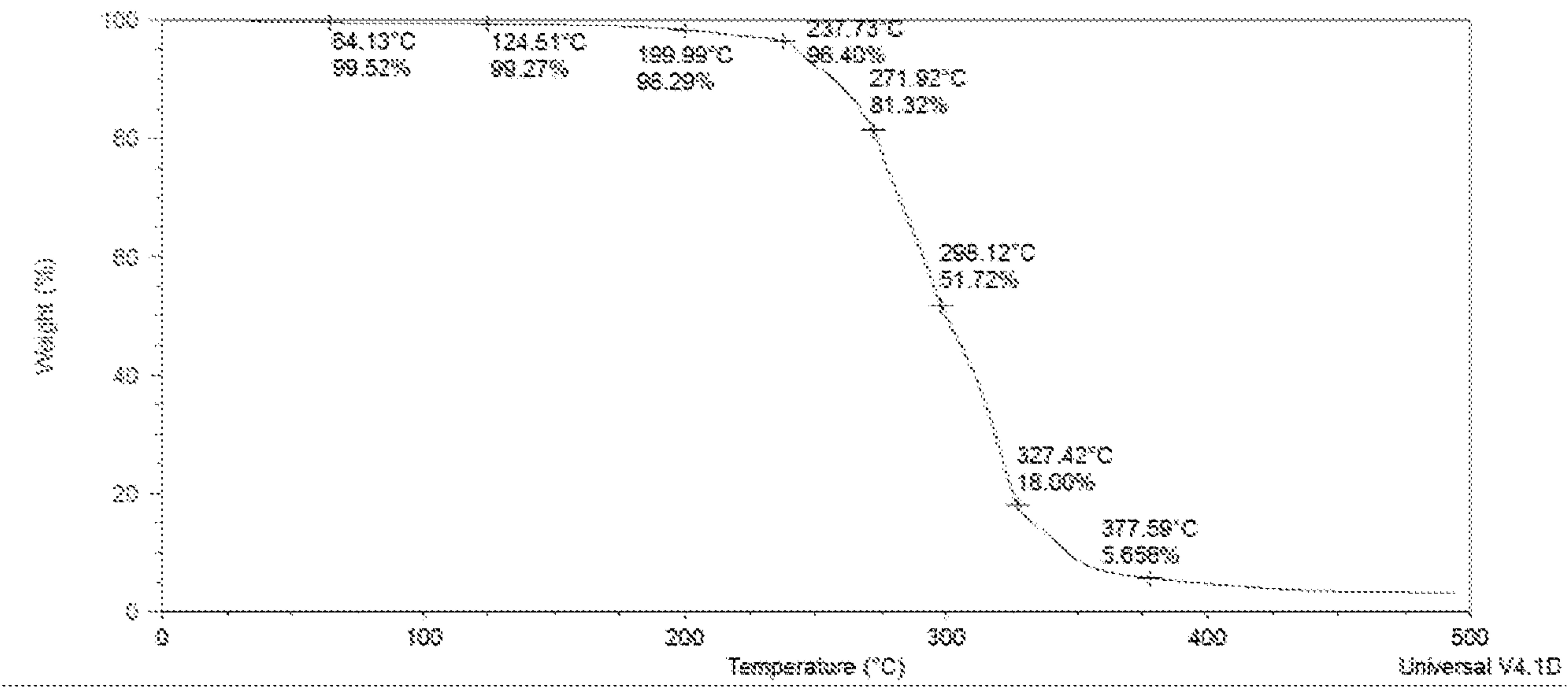


图 7

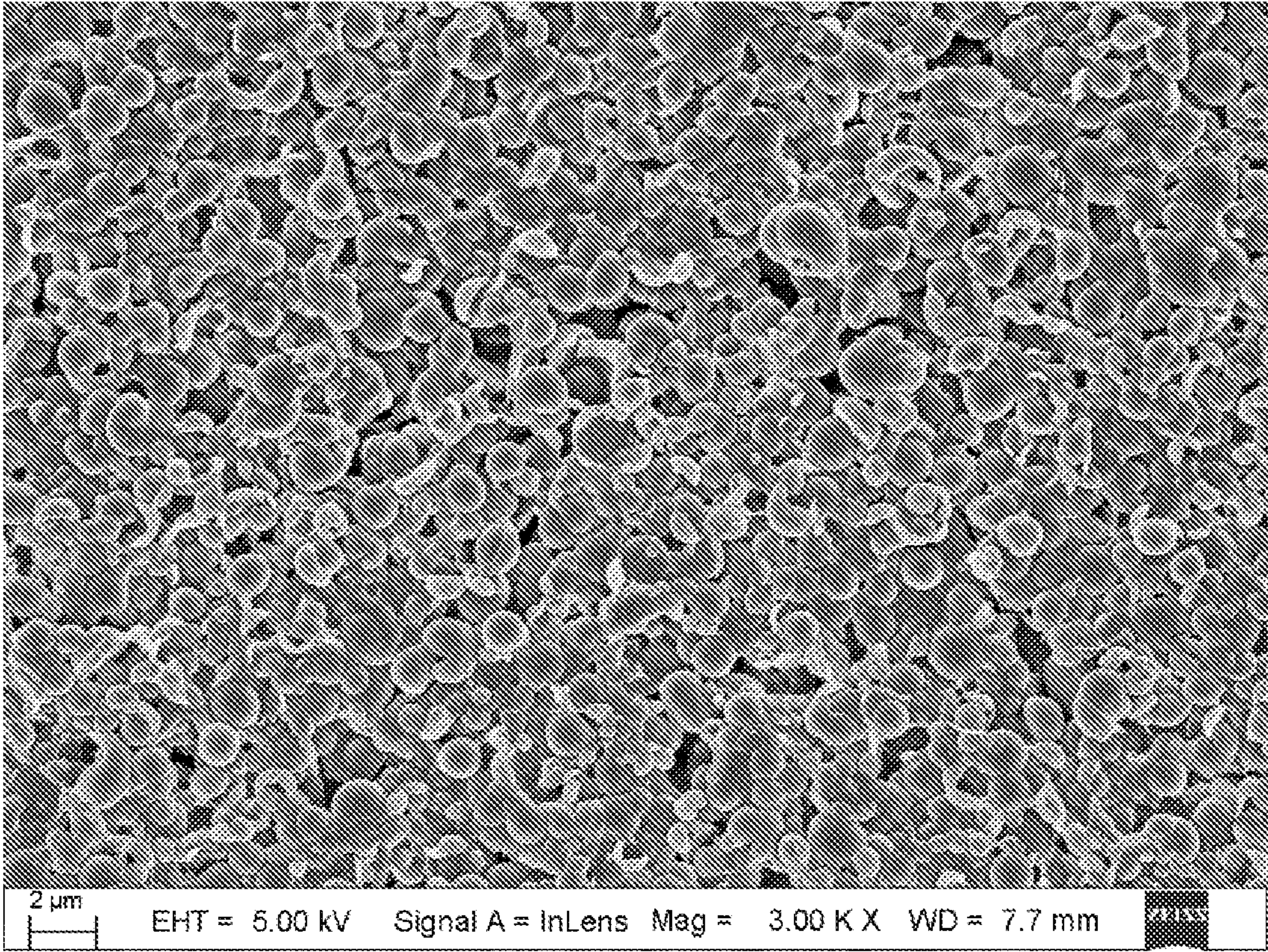


图 8

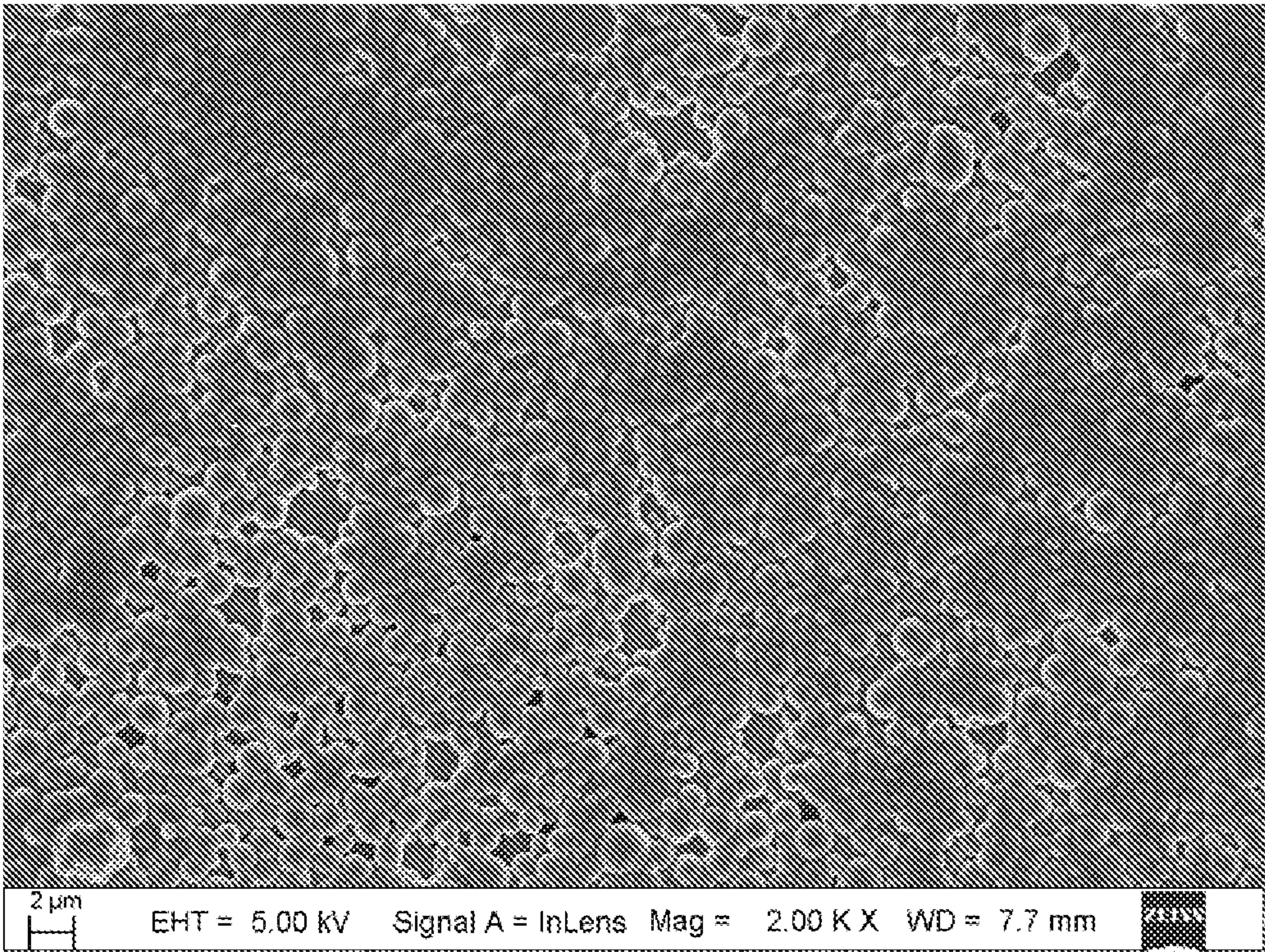


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/129170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 13/16(2006.01)i; C09K 5/06(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)

B01J, C09K

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, VEN, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI, Web of Science: 深圳先进技术研究院, 刘海生, 喻学锋, 微球, 微囊, 微胶囊, 硅氮烷聚合物, 聚硅氮烷, 硅氮, 壳, 有机, 聚合, Si?N, 硅, Si, 氮, N, 锡, Sn, 铂, Pt, 相变, 储能, 蓄热, 储热, 贮热, 烷, 乳化, 催化, 石蜡, 界面聚合, 水相, 油相, +silazane+, +poly+, interfac+, phase+, chang+, trans+, +microcapsule+, emuls+, catal+, oil+, water+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109054767 A (AEROSPACE RESEARCH INSTITUTE OF MATERIALS & PROCESSING TECHNOLOGY et al.) 21 December 2018 (2018-12-21) description, paragraphs 4-17	10
Y	CN 109054767 A (AEROSPACE RESEARCH INSTITUTE OF MATERIALS & PROCESSING TECHNOLOGY et al.) 21 December 2018 (2018-12-21) description, paragraphs 4-17	1-9
Y	CN 103805143 A (DONGHUA UNIVERSITY) 21 May 2014 (2014-05-21) description, paragraphs [0018]-[0034]	1-9
X	Junfeng Li et al. "Synthesis and thermal properties of novel sodium nitrate microcapsules for high-temperature thermal energy storage" 《Solar Energy Materials & Solar Cells》, Vol. vol. 159, 07 October 2016 (2016-10-07), ISSN: 0927-0248, abstract, page 441 left-hand column column paragraph 3 to right paragraph 2	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

03 February 2021

Date of mailing of the international search report

23 February 2021

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/CN2020/129170

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Junfeng Li et al. "Synthesis and thermal properties of novel sodium nitrate microcapsules for high-temperature thermal energy storage" 《 <i>Solar Energy Materials & Solar Cells</i> 》, Vol. vol. 159, 07 October 2016 (2016-10-07), ISSN: 0927-0248, abstract, page 441, left-hand column, paragraph 3 to right-hand column, paragraph 2	1-9
PX	CN 110711545 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 21 January 2020 (2020-01-21) claims 1-10	1-10
A	CN 101555401 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 14 October 2009 (2009-10-14) entire document	1-10
A	CN 108329794 A (GUANGDONG INSTITUTE OF ANALYSIS (CHINA NAT ANALYTICAL CENTER GUANGZHOU)) 27 July 2018 (2018-07-27) entire document	1-10
A	CN 102268238 A (PU, Yingkui) 07 December 2011 (2011-12-07) entire document	1-10
A	US 2018079944 A1 (ASPEN TECHNOLOGY, INC.) 22 March 2018 (2018-03-22) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/129170

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109054767	A	21 December 2018	None			
CN	103805143	A	21 May 2014	CN	103805143	B	03 May 2017
CN	110711545	A	21 January 2020	None			
CN	101555401	A	14 October 2009	CN	101555401	B	21 December 2011
CN	108329794	A	27 July 2018	CN	108329794	B	18 August 2020
CN	102268238	A	07 December 2011	CN	102268238	B	06 November 2013
US	2018079944	A1	22 March 2018	None			

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2020/129170
A. 主题的分类 B01J 13/16(2006.01)i; C09K 5/06(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) B01J, C09K 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, VEN, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI, Web of Science; 深圳先进技术研究院, 刘海生, 喻学锋, 微球, 微囊, 微胶囊, 硅氮烷聚合物, 聚硅氮烷, 硅氮, 壳, 有机, 聚合, Si?N, 硅, Si, 氮, N, 锡, Sn, 铂, Pt, 相变, 储能, 蓄热, 储热, 贮热, 烷, 乳化, 催化, 石蜡, 界面聚合, 水相, 油相, +silazane+, +poly+, interfac+, phase+, chang+, trans+, +microcapsule+, emuls+, catal+, oil+, water+		
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 109054767 A (航天材料及工艺研究所等) 2018年 12月 21日 (2018 - 12 - 21) 说明书第4-17段	10
Y	CN 109054767 A (航天材料及工艺研究所等) 2018年 12月 21日 (2018 - 12 - 21) 说明书第4-17段	1-9
Y	CN 103805143 A (东华大学) 2014年 5月 21日 (2014 - 05 - 21) 说明书第18-34段	1-9
X	Junfeng Li等. "Synthesis and thermal properties of novel sodium nitrate microcapsules for high-temperature thermal energy storage" 《Solar Energy Materials & Solar Cells》, 第159卷, 2016年 10月 7日 (2016 - 10 - 07), ISSN: 0927-0248, 摘要、第441页左栏第3段至右栏第2段	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 2021年 2月 3日		国际检索报告邮寄日期 2021年 2月 23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 朱晨 电话号码 86-(20)-28950633

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	Junfeng Li等. "Synthesis and thermal properties of novel sodium nitrate microcapsules for high-temperature thermal energy storage" 《Solar Energy Materials & Solar Cells》，第159卷，2016年 10月 7日（2016 - 10 - 07）， ISSN：0927-0248， 摘要、第441页左栏第3段至右栏第2段	1-9
PX	CN 110711545 A（深圳先进技术研究院）2020年 1月 21日（2020 - 01 - 21） 权利要求1-10	1-10
A	CN 101555401 A（中国科学院化学研究所）2009年 10月 14日（2009 - 10 - 14） 全文	1-10
A	CN 108329794 A（广东省测试分析研究所中国广州分析测试中心）2018年 7月 27日（2018 - 07 - 27） 全文	1-10
A	CN 102268238 A（朴英奎）2011年 12月 7日（2011 - 12 - 07） 全文	1-10
A	US 2018079944 A1（ASPEN AEROGELS INC）2018年 3月 22日（2018 - 03 - 22） 全文	1-10

国际申请号
PCT/CN2020/129170

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	109054767	A	2018年 12月 21日	无	
CN	103805143	A	2014年 5月 21日	CN	103805143 B 2017年 5月 3日
CN	110711545	A	2020年 1月 21日	无	
CN	101555401	A	2009年 10月 14日	CN	101555401 B 2011年 12月 21日
CN	108329794	A	2018年 7月 27日	CN	108329794 B 2020年 8月 18日
CN	102268238	A	2011年 12月 7日	CN	102268238 B 2013年 11月 6日
US	2018079944	A1	2018年 3月 22日	无	