

(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
2022 年 1 月 20 日 (20.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/011814 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 13/02 (2006.01) *C09D 167/08* (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01) *C09D 163/00* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *C09D 5/08* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/114606

(22) 国际申请日: 2020 年 9 月 10 日 (10.09.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010690443.3 2020 年 7 月 17 日 (17.07.2020) CN

(71) 申请人: 香港科技大学 (THE HONG KONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国香港特别行政区九龙清水湾香港科技大学机械及航空航天工程学系, Hong Kong 999077 (CN)。

(72) 发明人: 杨晶磊 (YANG, Jinglei); 中国香港特别行政区九龙清水湾香港科技大学机械及航空航天工程学系, Hong Kong 999077 (CN)。 郭晔

(GUO, Ye); 中国广东省广州市南沙区南沙资讯科技园科技楼, Guangdong 510000 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西 100 号富力盈泰广场 A 栋 910, Guangdong 510627 (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, 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,

(54) Title: DOUBLE-SHELL SELF-REPAIRING MICROCAPSULE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种双壳层自修复微胶囊及其制备方法和应用

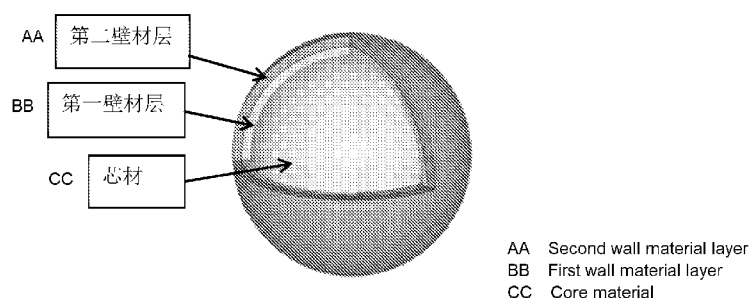


图 1

(57) Abstract: Provided in the present invention are a double-shell self-repairing microcapsule, and a preparation method therefor and use thereof. The double-shell microcapsule comprises a core material, a first wall material layer wrapping the core material, and a second wall material layer wrapping the first wall material. The double-shell microcapsule of the present invention has two wall material layers, has high mechanical strength, and is a single component repair system. After a coating is damaged, the microcapsule ruptures and releases an isocyanate core material that reacts with the moisture in the air and cures, thereby intelligently repairing damage; and in a high humidity environment, the isocyanate core material in the microcapsule can also absorb the moisture that slowly permeates into the coating so as to enhance the waterproof performance of the coating material.

(57) 摘要: 本发明提供一种双壳层自修复微胶囊及其制备方法和应用。该双壳层微胶囊包括芯材、包裹芯材的第一壁材层和包裹第一壁材的第二壁材层。本发明的双壳层微胶囊具备两层壁材层, 机械强度高, 为单组分修复系统, 在涂层受损后, 微胶囊破裂释放出异氰酸酯芯材同空气中的水分反应固化, 智能修复损伤, 同时在高湿度环境中, 微胶囊中的异氰酸酯芯材可以吸收缓慢渗入涂层中的水分, 增强涂层材料中的防水性能。

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)。

根据细则4.17的声明：

- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种双壳层自修复微胶囊及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于涂料技术领域，尤其涉及一种双壳层自修复微胶囊及其制备方法和应用。

背景技术

金属锈蚀是一个长期困扰人们的难题，往往涉及非常大的经济成本及人工成本，据美国金属学会统计英国近年来腐蚀造成损失平均达 100 亿英镑，占 GDP 的 3.5%；德国的损失约为 450 亿欧元，占 GDP 的 3.0%，美国年腐蚀损失达 3000 多亿美元，占 GDP 的 4.2%。而中国的损失约为 GDP 的 3-5%，2018 年全国总 GDP 总量为 11.94 万亿美元，换句话说就是约有 3582-5970 亿美元金属被腐蚀，而这其中约有三分之一是可以通过有效的防腐手段避免的，防腐产品的市场份额巨大且具有很大的发展前景。

防腐防锈涂料是防腐蚀保护应用的最多最便捷的方法之一。防腐涂料是现代工业、交通、能源、海洋工程等部门应用极为广泛的一种涂料。按其涂料膜层的耐腐蚀程度和使用要求，通常分为常规型和重防腐型两类。目前，我国的防腐涂料主要应用在化工和石油行业、铁路、公路桥梁、冶金行业、电力和能源工业、机械及纺织行业、工业产品领域、汽车、船舶及集装箱、海军装备等行业。

但是涂装好的结构在运输、装配、服务过程中，或者安装好的结构涂覆后的使用过程中，都会不可避免的经受碰撞、刮擦、甚至低速冲击等意外，从而导致漆面产生难以检测的微裂纹。在随后的服役过程中，微裂纹的存在会导致不被察觉的底层结构的腐蚀直至十分严重的锈迹产生或者结构性失效。为解决这一问题，市面上已出现部分具有自修复功能的涂层材料，如本征类自修复材料，PET 或 PVC 基的光固化和热固化自修复涂层材料，在受到外力破坏后，涂层在自身的弹力或化学键作用下，会自动恢复到破坏前状态，另外还有将环氧树脂等高分子材料和催化剂分别制备成微胶囊而形成的双胶囊修复体系，再受到外力破坏后分别释放出树脂和催化剂，在裂痕处发生交联反应固化，从而达到修复的目的。

但是本征类自修复材料通过材料自身弹性或化学键的相互作用，仅能修复一些非常细微的划痕，对于因为刮蹭一起的大面积涂层损伤无法修复，要引发修复作用往往需要加热或光照等外力干预，无法适应复杂多样化的使用环境。而双胶囊修复体系需要将液体树脂类修复基材和催（固）化剂分别制备成微胶囊，催（固）化剂类材料往往种类繁多，多为固体材料，

制备成微胶囊工艺复杂，成本高昂，两种微胶囊粒径难以达到统一，另外需要保证两种微胶囊实际破损过程中，在破损处释放树脂修复基材和催化剂达到最佳的反应配比才能实现良好的修复效果。

传统聚氨酯/聚脲和聚脲醛为双层壳微胶囊合成过程中，通常需要在形成第一层壳的反应结束后进行清洗，除去反应溶液中的乳化剂及成壳剂，避免与下一层壁材的原料发生副反应，但只有一层聚氨酯/聚脲外壳的微胶囊机械强度往往较弱，很容易在清洗过程中破裂，造成微胶囊粘结成块，影响产率。

发明内容

本发明的目的在于提供一种双壳层自修复微胶囊及其制备方法和应用。当该双壳层微胶囊收到损失产生划痕或裂纹时，微胶囊破裂释放出异氰酸酯类芯材，与空气中的水分反应固化，无需外部因素介入即可实现自修复过程，可以有效延长涂层及被保护设备的使用寿命，减少维护成本，具有良好的经济效益。

本发明所采取的技术方案为：

本发明的第一个方面，提供：

一种双壳层微胶囊，包括芯材、包裹芯材的第一壁材层和包裹第一壁材的第二壁材层。

优选的，以双壳层微胶囊质量计，上述芯材的质量分数为 20%~70%，上述第一壁材层的质量分数为 10%~30%，上述第二壁材层的质量分数为 20%~50%。

优选的，上述双壳层微胶囊的粒径为 5 μ m~200 μ m。该双壳层微胶囊外观呈现圆球状。

优选的，上述芯材为选自含两个或两个以上异氰酸根的异氰酸酯中的至少一种，上述第一壁材层为选自聚氨酯层、聚脲层中的至少一种，上述第二壁材层为聚脲醛树脂层。

优选的，上述芯材为选自异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯中的至少一种。

优选的，上述聚氨酯层包括油溶性聚氨酯前驱体和水溶性聚氨酯前驱体，上述聚脲层包括油溶性聚脲前驱体和水溶性聚脲前驱体。

优选的，上述聚氨酯层中油溶性聚氨酯前驱体和水溶性聚氨酯前驱体的质量比为 1：（1~2），上述聚脲层中油溶性聚脲前驱体和水溶性聚脲前驱体的质量比为 1：（1~2）。

优选的，上述油溶性聚氨酯前驱体为选自六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的三聚体、二苯基甲烷二异氰酸酯预聚体中的至少一种；上述油溶性聚脲前驱体为选自六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的三聚

体、二苯基甲烷二异氰酸酯预聚体中的至少一种。

优选的，上述二苯基甲烷二异氰酸酯预聚体为选自亨斯迈 Suprasec2644、Suprasec2244、Suprasec2344 中的至少一种。

优选的，上述六亚甲基二异氰酸酯的三聚体为选自科思创 Desmodur N 3390、万华 WANNATE HT-100 中的至少一种。

优选的，上述水溶性聚氨酯前驱体为选自含两个或两个以上羟基的水溶性化合物中的至少一种，上述水溶性聚脲前驱体为选自含两个或两个以上胺基的水溶性化合物中的至少一种。

优选的，上述水溶性聚氨酯前驱体为选自 1,4-二丁醇、1,6-己二醇、丙三醇、1,3-丙二醇、聚丙烯醇中的至少一种。

优选的，上述水溶性聚脲前驱体为选自三乙烯四胺、四乙烯五胺、分子量为 200-2000 的聚乙烯亚胺中的至少一种。

优选的，上述聚脲醛树脂层的交联度为 5%~20%；聚脲醛树脂的官能度为 2.0~2.5。

本发明的第二个方面，提供：

一种双壳层微胶囊的制备方法，包括如下步骤：

(1) 乳化剂溶液中加入芯材和油溶性的前驱体混合液，搅拌反应，得到水包油乳液；

(2) 水包油乳液中加入水溶性的前驱体和改性偶联剂混合液，搅拌反应，得到单壳层微胶囊；水溶性的前驱体与油溶性的前驱体在芯材的表面发生界面聚合反应，从而形成第一壁材层。

(3) 分散剂与脲醛树脂改性剂的混合溶液中加入单壳层微胶囊和尿素-甲醛预聚物，调节 pH，搅拌反应，得到上述组成的双壳层微胶囊。

优选的，当步骤 (1) 中上述油溶性的前驱体为油溶性聚氨酯前驱体时，步骤 (2) 中上述水溶性的前驱体为水溶性聚氨酯前驱体。无需清洗即可直接加入后续反应物进行反应。

优选的，当步骤 (1) 中上述油溶性的前驱体为油溶性聚脲前驱体时，步骤 (2) 中上述水溶性的前驱体为水溶性聚脲前驱体，步骤 (2) 中上述搅拌反应后还包括水洗的步骤。采用离心水洗的步骤，能洗去溶液中残留的水溶性聚脲前驱体，再加入后续反应物。

优选的，上述步骤 (1) 中乳化剂为选自阿拉伯胶、聚乙烯醇 1788、聚乙烯醇 2488、聚乙烯醇 124、十二烷基硫酸酸钠、十二烷基苯磺酸钠、聚氧乙烯辛基苯酚醚-10 中的至少一种。

优选的，上述步骤 (2) 中改性偶联剂为选自山梨醇、甘露醇、三乙醇胺中的至少一种。

优选的，上述步骤 (3) 中分散剂为选自乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚乙烯醇中的至少一种。

优选的，上述步骤（3）中脲醛树脂改性剂为选自双酚 A、间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、间苯三酚、邻苯三酚、蒽三酚中的至少一种。尿素与甲醛直接聚合得到的脲醛树脂交联度较低，导致产品偏软，耐溶性能差，机械强度较低，因此加入脲醛树脂改性剂提升脲醛树脂交联度和官能度，从而调控双壳层微胶囊的表面微纳米结构，增强聚脲醛树脂层壁材的强度。

优选的，上述步骤（3）中尿素-甲醛预聚物中尿素与甲醛的质量比为（1~10）：（1.5~65）。

优选的，上述步骤（3）中尿素-甲醛预聚物的制备方法为：尿素与甲醛混合，pH 调节至 7.5~9.0，转速 100rpm~600rpm 搅拌，50℃~80℃反应 30min~90min，得到尿素-甲醛预聚物。

优选的，上述步骤（1）中以水包油乳液的质量计，乳化剂的质量分数为 0.35%~5.0%。

优选的，上述步骤（2）中以单壳层微胶囊的质量计，改性偶联剂的质量分数为 0.10%~1.0%。

优选的，上述步骤（3）中以双壳层微胶囊的质量计，分散剂的质量分数为 0.5%~2.0%，脲醛树脂改性剂的质量分数为 5.0%~30%。

优选的，上述步骤（1）中搅拌反应的反应温度为 30℃~70℃，搅拌的速度为 200rpm~2000rpm，搅拌的时间为 5min~60min。

优选的，上述步骤（2）中搅拌反应的反应温度为 40℃~70℃，搅拌的速度为 200rpm~1200rpm，搅拌的时间为 60min~150min。

优选的，上述步骤（3）中搅拌反应的反应温度为 45℃~70℃，搅拌的速度为 100rpm~600rpm，搅拌的时间为 30min~300min。

优选的，上述步骤（3）中 pH 为 2.5~3.5。

本发明的第三个方面，提供：

一种双壳层微胶囊在制备涂料和/或粘接剂中的应用，所述双壳层微胶囊为上述双壳层微胶囊，或者为上述双壳层微胶囊的制备方法制得。

本发明的有益效果为：

1. 本发明的双壳层微胶囊具备两层壁材层，机械强度高，为单组分修复系统，在涂层受损后，微胶囊破裂释放出异氰酸酯芯材同空气中的水分反应固化，智能修复损伤，同时在高湿度环境中，微胶囊中的异氰酸酯芯材可以吸收缓慢渗入涂层中的水分，增强涂层材料中的防水性能。

2. 本发明的双壳层微胶囊外观呈标准圆球状，呈现出单个圆球分散，分散性良好，并且

具有良好的耐高温、耐溶剂稳定性。

3. 本发明中的双壳层微胶囊具有良好的耐高温、耐溶剂性能，升温至 150℃ 以上，微胶囊的芯材才出现挥发的情况，在水、正己烷、二甲苯和乙酸乙酯等溶剂中连续浸泡 20 天后，微胶囊相变材料的芯材损失率仅为 5%~10%，证明该自修复微胶囊具有良好的耐溶剂性能，在掺入涂料到涂布的过程中，微胶囊不会因涂料中的溶剂浸泡而损坏。

4. 本发明的双壳层微胶囊的制备方法中，公开了一种属于连续合成的制备方法，通过引入一定的改性偶联剂可以实现合成第一壁材层后直接在反应溶液中加入第二壁材层的原料进行外层壁材的反应，无需中间清洗过程，生产工艺简单，提升产品质量和生产效率。

5. 本发明的双壳层微胶囊的制备方法中，通过引入改性偶联剂，既能在不增加壁材厚度的前提下增强第一壁材层的机械强度，提高其致密性，保证微胶囊具有较高芯材率，又能增加第一壁材层外壳表面的官能度，从而在后续第二壁材层反应过程中起到偶联作用，实现第一壁材层和第二壁材层的有效充分偶联。

附图说明

图 1 为本发明双壳层微胶囊的结构示意图。

图 2 为实施例 1 制得的双壳层微胶囊电镜扫描图。

图 3 为实施例 2 制得的双壳层微胶囊电镜扫描图。

图 4 为实施例 3 制得的双壳层微胶囊电镜扫描图。

图 5 为对比例制得的双壳层微胶囊电镜扫描图。

图 6 为实施例 1 制得的双壳层微胶囊的热失重分析曲线。

图 7 为实施例 2 制得的双壳层微胶囊的热失重分析曲线。

图 8 为实施例 3 制得的双壳层微胶囊的热失重分析曲线。

图 9 为对比例制得的双壳层微胶囊的热失重分析曲线。

图 10 为实施例 1 制得的双壳层微胶囊在不同溶剂中浸泡 20 天后的芯材损失率。

图 11 为实施例 1 中双壳层微胶囊制得的涂层与对照组涂层的防锈性能测试图，其中 a 为实施例 1 中双壳层微胶囊制得涂层的防锈性能测试图，b 为对照组涂层的防锈性能测试图。

图 12 为实施例 3 中双壳层微胶囊制得的涂层与对照组涂层的防锈性能测试图，其中 a 为实施例 3 中双壳层微胶囊制得涂层的防锈性能测试图，b 为对照组涂层的防锈性能测试图。

具体实施方式

为了使本发明的发明目的、技术方案及其技术效果更加清晰，以下结合具体实施方式，对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的具体实施方式仅仅是为了解释本发明，并非为了限定本发明。

本发明双壳层微胶囊的结构示意图如图 1 所示。

试剂说明：

亨斯迈 Suprasec2644，生产厂家：亨斯迈；NCO：20.1%±0.5%；粘度（@25℃）：850mPa.s~1150mPa.s；平均官能度：2.0。

实施例 1：一种双壳层微胶囊及其制备方法：

（1）在烧杯中加入 100g 水，3g 阿拉伯胶，40℃恒温，500rpm 搅拌 10min，得到乳化剂溶液；

（2）在烧杯中加入 14g 的 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和 1g 亨斯迈 Suprasec2644，室温 500rpm 搅拌均匀，得到油相；

（3）将上述的油相加入乳化剂溶液中，40℃下，1200rpm 搅拌 20min 后，加入 3g 1,4-丁二醇，1g 丙三醇和 0.5g 山梨醇，调节搅拌速度至 500rpm，升温到 60℃反应 100min 后得到单壳层的微胶囊，将反应体系降温至 30℃以下；

（4）将 3g 间苯二酚和 3g 聚乙烯-马来酸酐共聚物溶于 100g 水中混合均匀，加入到上述单壳层微胶囊中；

（5）将 8g 尿素同 20g 的质量分数为 37%甲醛溶液混合，400rpm 搅拌，并调节 pH=8.5，65℃反应 50min 形成尿素-甲醛预聚物后加入到步骤（4）的单壳层微胶囊中，将 pH 调节到 3.0，升温到 52℃，反应 150min，反应结束后对产物进行洗涤-过滤-干燥，得到双壳层微胶囊。

实施例 2：一种双壳层微胶囊及其制备方法：

（1）在烧杯中加入 100g 水，2g 聚乙烯醇 1788，45℃恒温，500rpm 搅拌 10min，得到乳化剂溶液；

（2）在烧杯中加入 13g 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯，40℃加热，加入 2g 六亚甲基二异氰酸酯，500rpm 搅拌均匀，得到油相；

（3）将上述的油相加入乳化剂溶液中，45℃下，1000rpm 搅拌 15min 后，加入 6g 四乙烯五胺，1g 分子量 1800 的聚乙烯亚胺，调节搅拌速度至 400rpm，升温到 65℃反应 70min，得到的产物离心并用水清洗 5 次除去溶液中的胺类和乳化剂备用，得到单壳层微胶囊；

(4) 将 5g 尿素同 13g 质量分数为 37% 甲醛溶液混合, 500rpm 搅拌, 并调节 pH=8.2, 75℃ 反应 45min, 得到尿素-甲醛低聚物;

(5) 将 1.5g 聚乙烯-马来酸酐共聚物和 1g 苯乙烯-马来酸酐共聚物溶于 120g 水中, 加入 3.5g 间苯二酚, 并加入步骤 (4) 得到的尿素-甲醛低聚物, 将 pH 调节到 2.9, 随后加入步骤 (3) 中的单壳层微胶囊, 升温到 58℃, 反应 120min, 反应结束后对产物进行洗涤-过滤-干燥, 得到双壳层微胶囊。

实施例 3: 一种双壳层微胶囊及其制备方法:

(1) 在烧杯中加入 200g 水, 1.5g 聚乙烯醇 1788, 0.5g 聚氧乙烯辛基苯酚醚-10, 40℃ 恒温, 500rpm 搅拌 60min, 得到乳化剂溶液;

(2) 在烧杯中加入 26g 的 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯, 2g 亨斯迈 Suprasec2644, 2g 的万华 HT-10, 室温下 500rpm 搅拌均匀, 得到油相;

(3) 将上述油相加入乳化剂溶液中, 40℃ 下, 1200rpm 搅拌 20min 后, 加入 4g 的 1,3-丙二醇, 1g 三乙醇胺和 0.6g 山梨醇, 调节搅拌速度至 500rpm, 升温到 60℃ 反应 100min 后得到单壳层微胶囊, 将反应体系降温至 30℃ 以下;

(4) 将 4g 间苯二酚和 2.5g 聚乙烯-马来酸酐共聚物溶于 200g 水中混合均匀, 加入到步骤 (3) 的溶液中;

(5) 将 7.5g 尿素同 19g 质量分数为 37% 甲醛溶液混合, 400rpm 搅拌, 并调节 pH=8.5, 65℃ 反应 50min 形成尿素-甲醛预聚物后加入到步骤 (4) 的溶液中, 将 pH 调节到 3.2, 升温到 56℃, 反应 150min, 反应结束后对产物进行洗涤-过滤-干燥, 得到双壳层微胶囊。

对比例: 一种微胶囊及其制备方法:

(1) 在烧杯中加入 200g 水, 1.5g 聚乙烯醇 1788, 0.5g 聚氧乙烯辛基苯酚醚-10, 40℃ 恒温, 500rpm 搅拌 60min, 得到乳化剂溶液;

(2) 在烧杯中加入 26g 的 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯, 2g 亨斯迈 Suprasec2644, 2g 万华 HT-10, 室温 500rpm 搅拌均匀, 得到油相;

(3) 将上述的油相加入乳化剂溶液中, 40℃ 下, 1200rpm 搅拌 20min 后, 加入 6g 的 1,3-丙二醇, 调节搅拌速度至 500rpm, 升温到 60℃ 反应 100min 后得到单壳层微胶囊, 将反应体系降温至 30℃ 以下;

(4) 将 4g 间苯二酚和 2.5g 聚乙烯-马来酸酐共聚物溶于 200g 水中混合均匀, 加入到步

骤（3）的溶液中；

（5）将 7.5g 尿素同 19g 的质量分数为 37% 甲醛溶液混合，400rpm 搅拌，并调节 pH=8.5，65℃ 反应 50min 形成尿素-甲醛预聚物后加入到步骤（4）的溶液中，将 pH 调节到 3.2，升温到 56℃，反应 300min，反应结束后对产物进行洗涤-过滤-干燥，得到微胶囊。

测试例：

对实施例 1~3 和对比例制得的微胶囊进行电镜扫描，结果对应如图 2~图 5 所示。

由图 2~图 5 可得，如图 2 所示，实施例 1 制得的双壳层微胶囊呈规则的圆球状，分散性良好，无粘连，双壳层微胶囊的粒径为 10μm~50μm；如图 3 所示，实施例 2 制得的双壳层微胶囊呈圆球状，分散性良好，绝大部分无粘连，双壳层微胶囊粒径为 5μm~60μm；如图 4 所示，实施例 3 制得的双壳层微胶囊呈规则的圆球状，分散性良好，无粘连；如图 5 所示，对比例制得的微胶囊粘连严重，在反应 300min 后仍无法得到与实施例 3 分散性相近的产品，图中圈圈标记部分可以明显看出微胶囊芯材溢出导致的粘结。表明本发明制得的双壳层微胶囊具有良好的圆球状和分散性，无粘连，粒径均匀。

对实施例 1~3 和对比例制得的微胶囊进行热失重分析，所用测试仪器为 TA-Q50 热重分析仪，测试温度区间为 25℃~800℃，升温速率 10℃/min，结果对应如图 6~图 9 所示。

由图 6~图 9 可得，如图 6 所示，实施例 1 制得的双壳层微胶囊中相变材料芯材含量约为 47.8%，双壳层微胶囊芯材在加热到 150℃ 左右才开始损失；如图 7 所示，实施例 2 制得的双壳层微胶囊中相变材料芯材含量约为 39%，双壳层微胶囊芯材在加热到 150℃ 左右才开始损失，升温至 219℃ 时芯材也仅损失 5% 的质量；如图 8 所示，实施例 3 制得的双壳层微胶囊中相变材料芯材含量约为 64%，双壳层微胶囊芯材在加热到 150℃ 左右才开始损失，升温至 210℃ 时芯材也仅损失 5% 的质量；如图 9 所示，对比例制得的微胶囊中相变材料芯材含量约为 28%，升温至 194℃ 时芯材已经损失 5% 的质量，升温至 100℃ 时已经开始出现质量损失。可见，本发明制得的双壳层微胶囊相变材料芯材含量高，相同质量的微胶囊中含有更多的修复型芯材，具有良好的耐高温性能，升温至 150℃ 以上，微胶囊的芯材才出现挥发的情况。

对实施例 1 制得的微胶囊在室温下水、正己烷、二甲苯、乙酸乙酯 4 种不同溶剂中浸泡 20 天，测定其芯材损失率，结果如图 10 所示。

由图 10 可得，本发明中的双壳层微胶囊具有良好的耐溶剂性能，在水、正己烷、二甲苯和乙酸乙酯等溶剂中连续浸泡 20 天后，微胶囊相变材料的芯材损失率仅为 5%~10%，证明该自修复微胶囊具有良好的耐溶剂性能，在掺入涂料到涂布的过程中，微胶囊不会因涂料中的

溶剂浸泡而损坏。

应用例 1：自修复防锈涂层及其制备方法：

将 10g 实施例 1 制得的双壳层微胶囊同 90g 市售水性醇酸树脂面漆加入到塑料杯中，500rpm 机械搅拌 10min，装入喷枪中喷涂到铁板表面，室温放置 6h 涂层表干后再次进行喷涂，共进行 3-4 次喷涂，涂层厚度 100 μ m-150 μ m，待涂层完全固化后，用刀片在表面划刻“十”字划痕，浸入 10%氯化钠溶液中浸泡 35 天，结果如图 11（a）所示。取市售水性醇酸树脂面漆，不添加微胶囊进行相同的喷涂和浸泡操作，作为对照组，结果如图 11（b）所示。

由图 11 可看出，应用本发明双壳层微胶囊制得的自修复防锈涂层在 10%氯化钠溶液中浸泡 35 天后，未发生锈蚀和损伤，仍能为设备提供良好的保护作用，而对照组涂层划痕严重锈蚀，涂层表面起泡破裂。

应用例 2：自修复防锈涂层及其制备方法：

将市售环氧树脂漆 A 组分和 B 组分按产品说明混合得到 90g 环氧漆，加入 10g 实施例 3 制得的双壳层微胶囊，600rpm 机械搅拌 10min，刷涂到铁板表面，涂层厚度 100 μ m $\pm$ 20 μ m，待涂层完全固化后，用刀片在表面划刻“一”字划痕，按照 GBT 1771-2007 进行中性盐雾测试，经过 1000h 盐雾性能测试，结果如图 12（a）所示。取市售环氧树脂漆 A 组分和 B 组分按产品说明混合得到 90g 环氧漆，进行相同的刷涂和盐雾测试操作，作为对照组，结果如图 12（b）所示。

由图 12 可看出，应用本发明双壳层微胶囊制得的自修复防锈涂层经 1000h 中性盐雾性能测试后，未发生锈蚀和损伤，仍能为设备提供良好的保护作用，而对照组涂层已经严重起泡，并发生脱落。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

1. 一种双壳层微胶囊，其特征在于：包括芯材、包裹所述芯材的第一壁材层和包裹所述第一壁材的第二壁材层。

2. 根据权利要求 1 所述的双壳层微胶囊，其特征在于：以双壳层微胶囊质量计，所述芯材的质量分数为 20%~70%，所述第一壁材层的质量分数为 10%~30%，所述第二壁材层的质量分数为 20%~50%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的双壳层微胶囊，其特征在于：所述芯材为选自含两个或两个以上异氰酸根的异氰酸酯中的至少一种，所述第一壁材层为选自聚氨酯层、聚脲层中的至少一种，所述第二壁材层为聚脲醛树脂层。

4. 根据权利要求 3 所述的双壳层微胶囊，其特征在于：所述聚氨酯层包括油溶性聚氨酯前驱体和水溶性聚氨酯前驱体，所述聚脲层包括油溶性聚脲前驱体和水溶性聚脲前驱体。

5. 根据权利要求 4 所述的双壳层微胶囊，其特征在于：所述油溶性聚氨酯前驱体为选自六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的三聚体、二苯基甲烷二异氰酸酯预聚体中的至少一种；所述油溶性聚脲前驱体为选自六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的三聚体、二苯基甲烷二异氰酸酯预聚体中的至少一种。

6. 根据权利要求 4 所述的双壳层微胶囊，其特征在于：所述水溶性聚氨酯前驱体为选自含两个或两个以上羟基的水溶性化合物中的至少一种，所述水溶性聚脲前驱体为选自含两个或两个以上胺基的水溶性化合物中的至少一种。

7. 一种双壳层微胶囊的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

(1) 乳化剂溶液中加入芯材和油溶性的前驱体混合液，搅拌反应，得到水包油乳液；
(2) 水包油乳液中加入水溶性的前驱体和改性偶联剂混合液，搅拌反应，得到单壳层微胶囊；

(3) 分散剂与脲醛树脂改性剂的混合溶液中加入单壳层微胶囊和尿素-甲醛预聚物，调节 pH，搅拌反应，得到如权利要求 1~6 任一项组成的双壳层微胶囊。

8. 根据权利要求 7 所述的双壳层微胶囊的制备方法，其特征在于：当步骤 (1) 中所述油溶性的前驱体为油溶性聚氨酯前驱体时，步骤 (2) 中所述水溶性的前驱体为水溶性聚氨酯前驱体；优选的，当步骤 (1) 中所述油溶性的前驱体为油溶性聚脲前驱体时，步骤 (2) 中所述水溶性的前驱体为水溶性聚脲前驱体，步骤 (2) 中所述搅拌反应后还包括水洗的步骤。

9. 根据权利要求 7 所述的双壳层微胶囊的制备方法，其特征在于：步骤 (2) 中所述改性偶联剂为选自山梨醇、甘露醇、三乙醇胺中的至少一种。

10. 一种双壳层微胶囊在制备涂料和/或粘接剂中的应用，其特征在于：所述双壳层微胶囊为权利要求 1~6 任一项所述双壳层微胶囊，或者为权利要求 7~9 任一项所述双壳层微胶囊的制备方法制得。

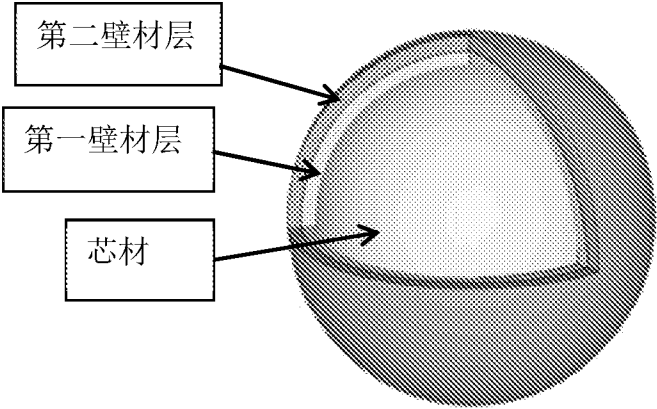


图 1

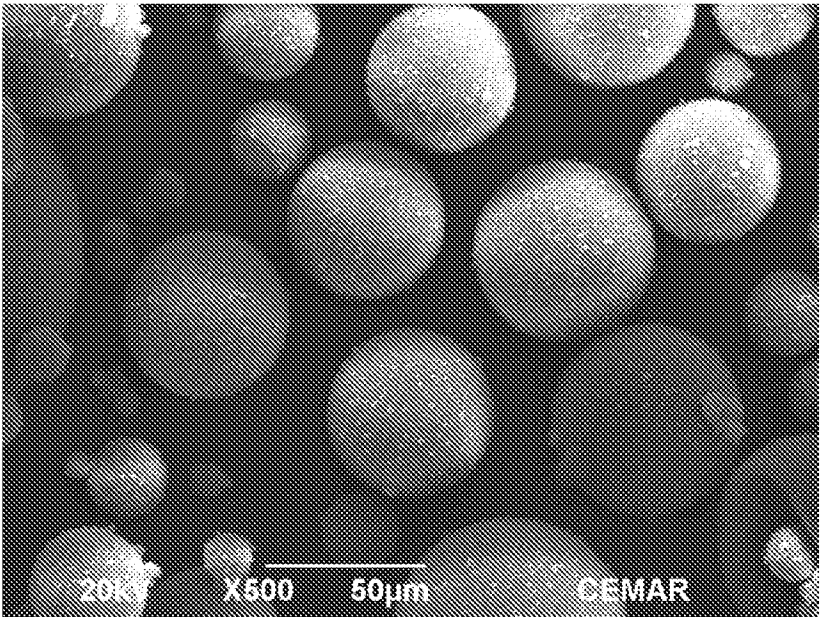


图 2

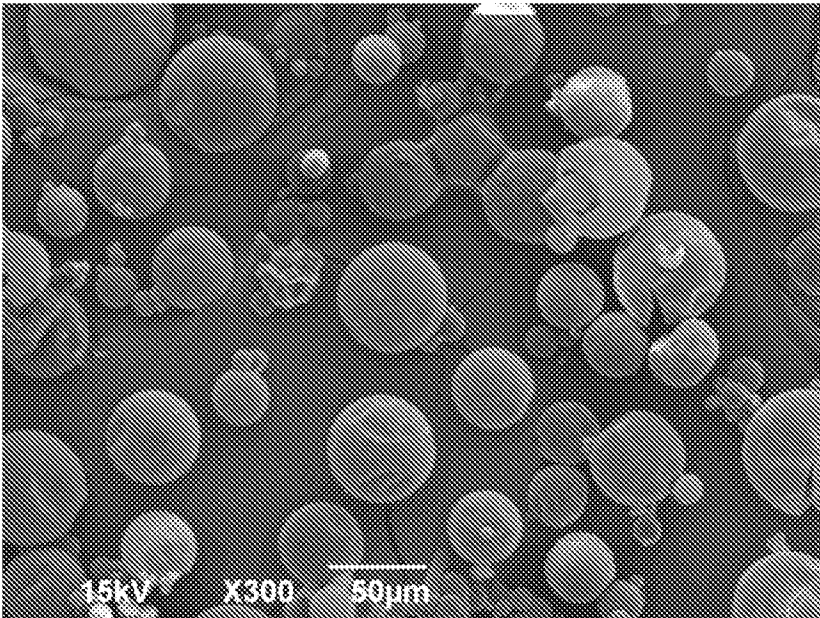


图 3

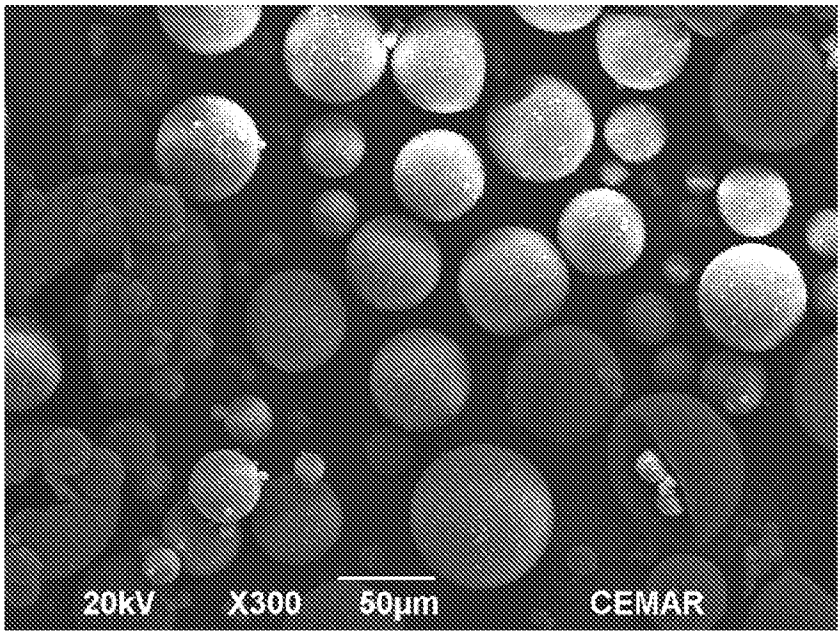


图 4

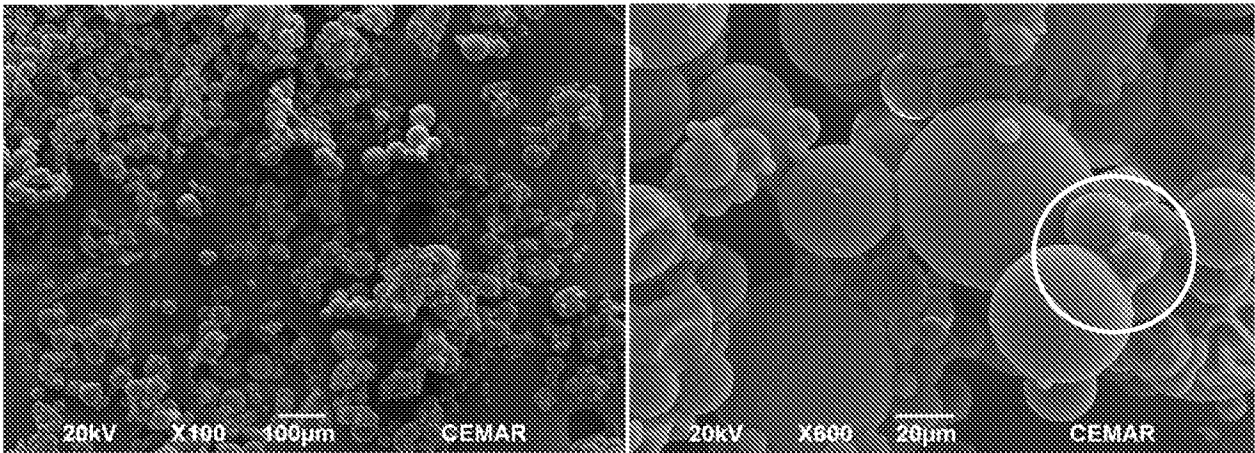


图 5

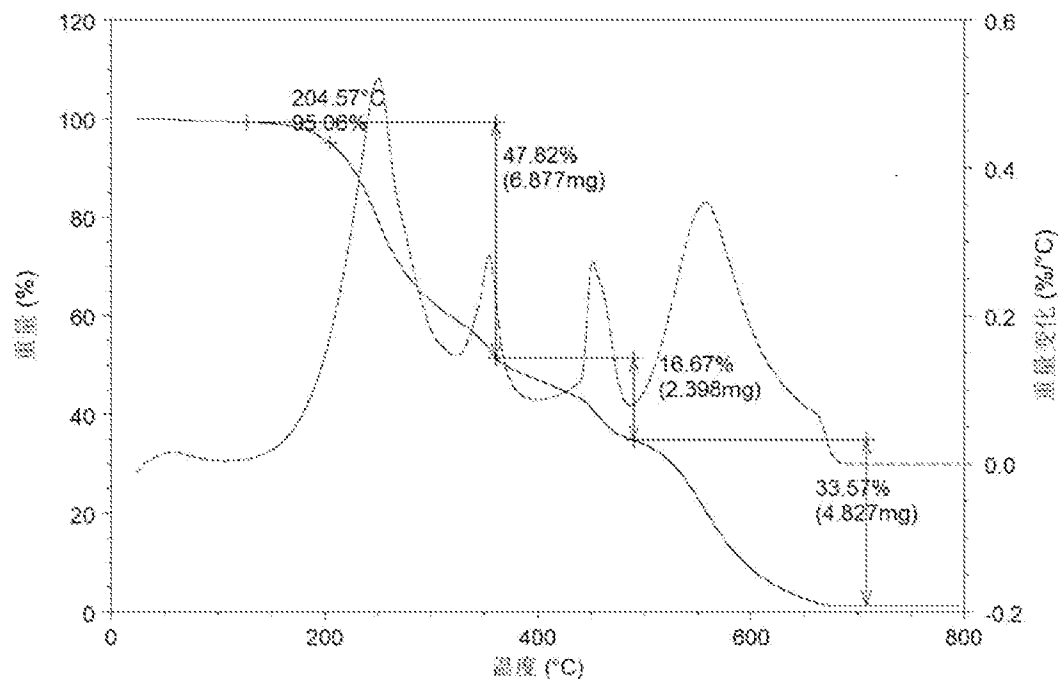


图 6

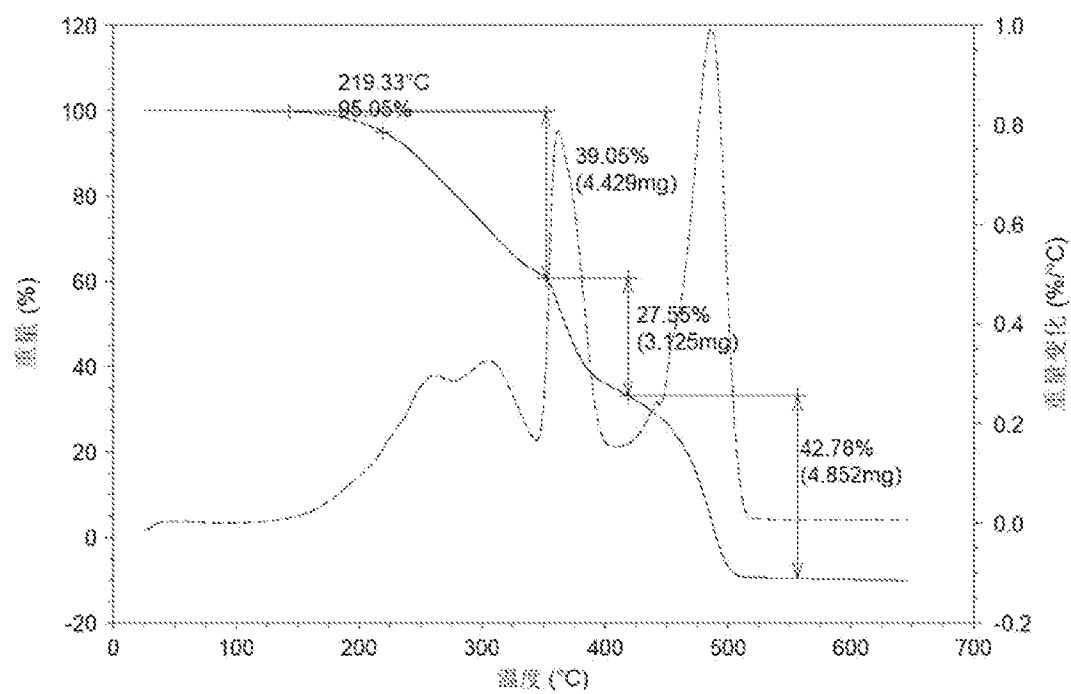


图 7

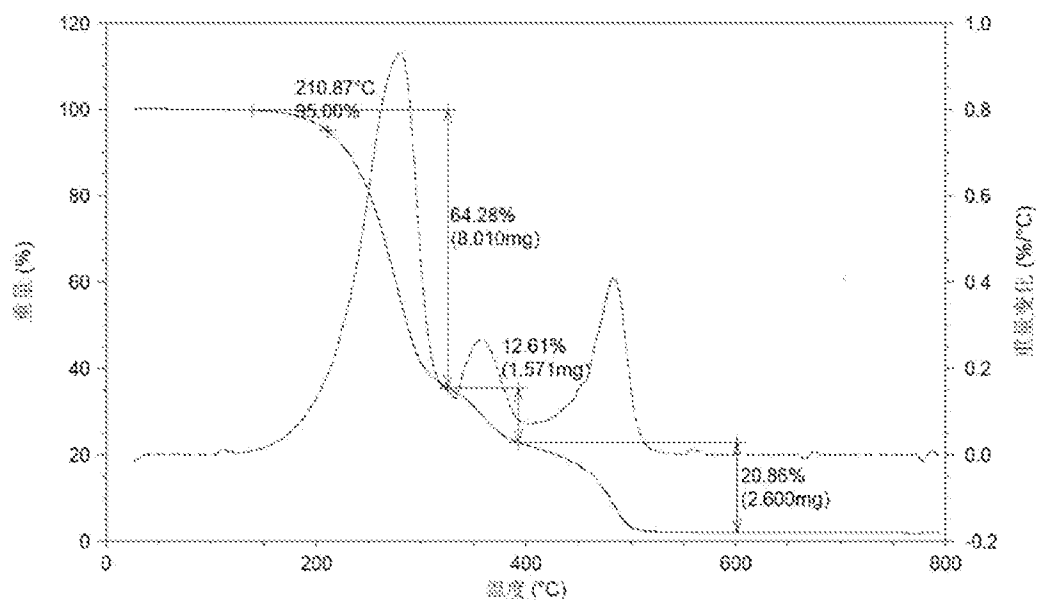


图 8

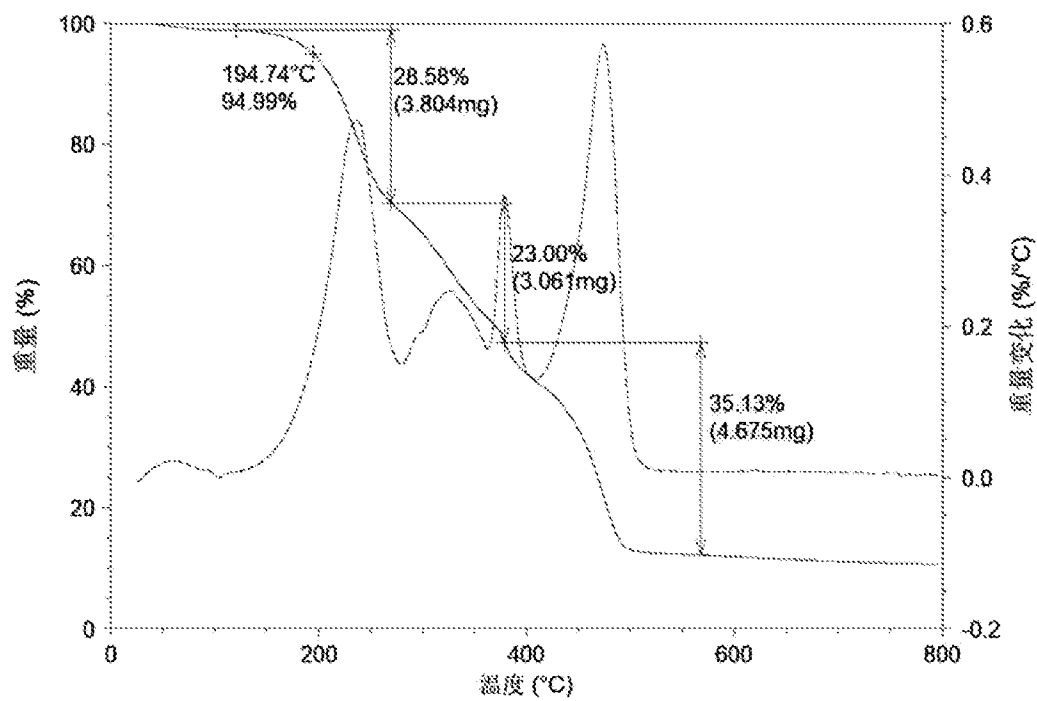


图 9

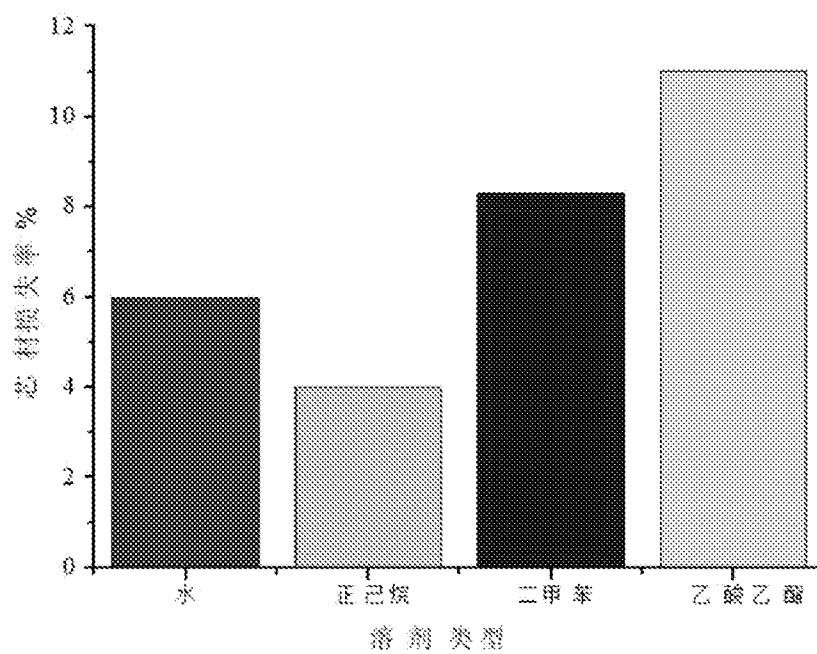


图 10

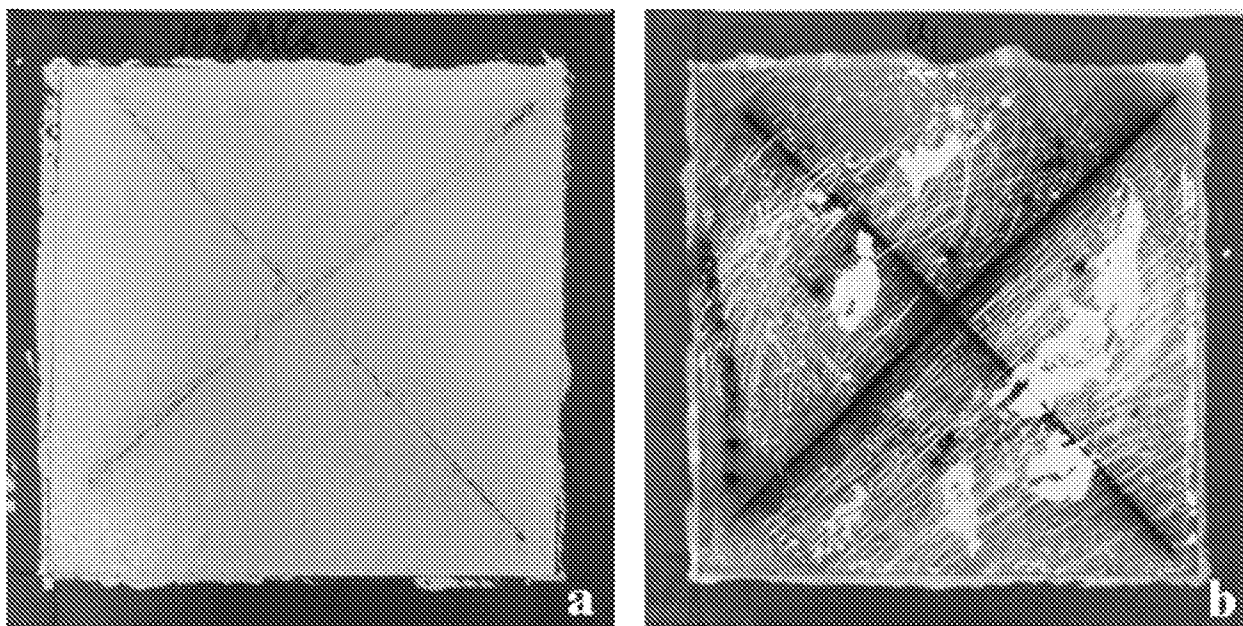


图 11

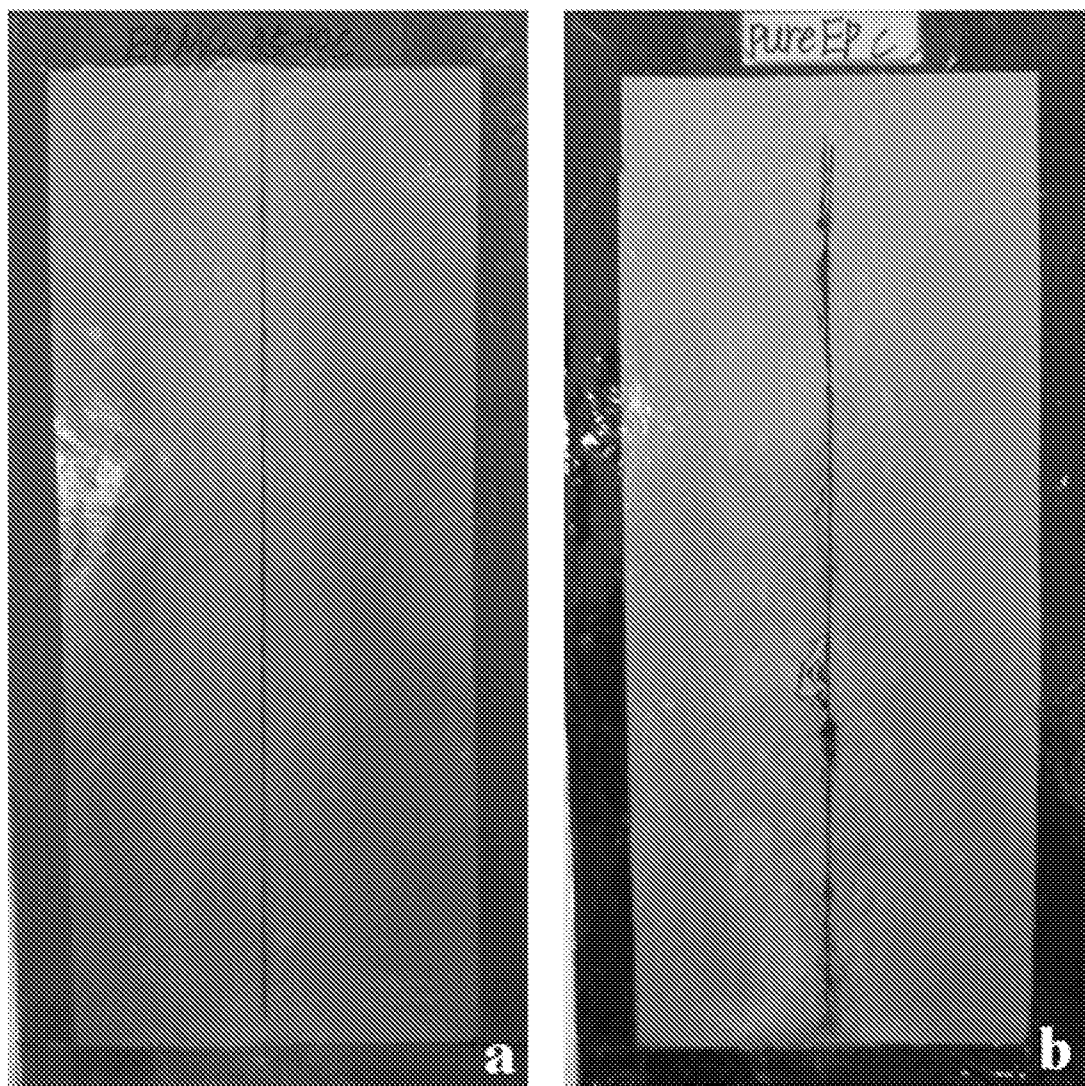


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/114606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 13/02(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09D 167/08(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C09D 5/08(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; C09D; C09J

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; EPTXT; USTXT; WOTXT; VEN; ISI Web of Science: 双层, 双壳层, 防腐, 防锈, 修复, 聚氨酯, 聚脲, 异氰酸, 微球, 胶囊, 脲醛, 核, 芯, PU, PUF, repair, capsule, anticorrosion, polyurethane, isocyanate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109206971 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY et al.) 15 January 2019 (2019-01-15) description, paragraphs 0008-0022	1-10
X	CN 109082193 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 December 2018 (2018-12-25) description, paragraphs 0007-0043	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

18 March 2021

Date of mailing of the international search report

06 April 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/114606

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109206971	A	15 January 2019	None	
CN	109082193	A	25 December 2018	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/114606

A. 主题的分类

B01J 13/02(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09D 167/08(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C09D 5/08(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; C09D; C09J

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;EPTXT;USTXT;WOTXT;VEN;ISI Web of Science: 双层, 双壳层, 防腐, 防锈, 修复, 聚氨酯, 聚脲, 异氰酸, 微球, 胶囊, 脲醛, 核, 芯, PU, PUF, repair, capsule, anticorrosion, polyurethane, 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
X	CN 109206971 A (西安交通大学 等) 2019年 1月 15日 (2019 - 01 - 15) 说明书第0008-0022段	1-10
X	CN 109082193 A (中国科学院过程工程研究所) 2018年 12月 25日 (2018 - 12 - 25) 说明书第0007-0043段	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

2021年 3月 18日

国际检索报告邮寄日期

2021年 4月 6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

徐燕

电话号码 86-(0512)-88997624

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/114606

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	109206971	A	2019年 1月 15日	无	
CN	109082193	A	2018年 12月 25日	无	