

(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 3 月 5 日 (05.03.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/042266 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01L 3/00 (2006.01) **C09K 5/06** (2006.01)
B01J 13/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/107925
- (22) 国际申请日: 2018 年 9 月 27 日 (27.09.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811008829.0 2018 年 8 月 31 日 (31.08.2018) CN
- (71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510062 (CN)。
- (72) 发明人: 陈颖(CHEN, Ying); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510062 (CN)。

李俊(LI, Jun); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510062 (CN)。 贾莉斯(JIA, Lisi); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510062 (CN)。 李亦昂(LI, Yiang); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510062 (CN)。

(74) 代理人: 广东广信君达律师事务所(ETR LAW FIRM); 中国广东省广州市天河区珠江新城珠江东路 6 号周大福金融中心 (广州东塔) 29 层、10 层, Guangdong 510623 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) Title: DOUBLE EMULSION GLASS CAPILLARY MICROFLUIDIC CHIP, AND PHASE CHANGE MICROCAPSULE PREPARED THEREFROM

(54) 发明名称: 一种双重乳化玻璃毛细管微流控芯片及其制成的相变微胶囊

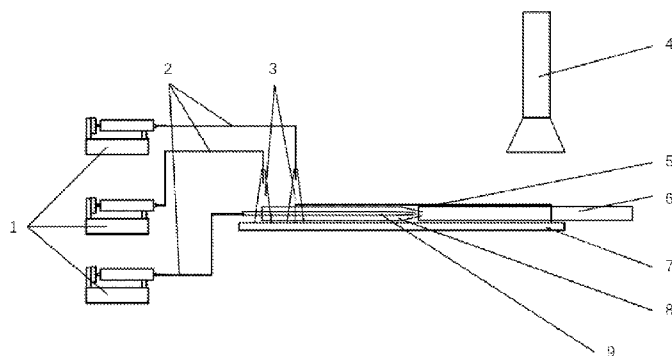


图 1

(57) Abstract: A double emulsion glass capillary microfluidic chip, and a phase change microcapsule prepared therefrom. A multiple emulsion droplet microfluidic chip is used for preparing a phase change material microemulsion, which significantly improves the controllability of the prepared capsule, and the practical value thereof. A high precision injection pump (1) is used for precisely controlling the emulsion process of a core material and a wall material in the microfluidic chip to obtain a phase change material microemulsion having good monodispersity and high sphericity. An ultraviolet light is used for curing the wall material, which reduces the preparation time and cost, and improves the controllability of the wall material. The preparation process has advantages that the device is simple, the operation is simple, the utilization rate of a raw material is high, it is easy to control the particle size, the sphericity, the thickness of a shell, and the size of the core material, it is noise-free, no hazardous waste is produced, the energy consumption is low and the like, and is suitable for scientific research and popularization and application of industrially producing different phase change microcapsules.

(57) 摘要: 一种双重乳化玻璃毛细管微流控芯片及其制成的相变微胶囊, 使用多重乳化液滴微流控芯

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))。

片制备相变材料微乳液, 极大的增强了对所制备的胶囊的可控性, 增加了胶囊的实用价值; 使用高精度的注射泵 (1) 精确控制芯材和壁材在微流控芯片中的乳化过程, 得到单分散性好, 球形度高的相变材料微乳液。使用紫外光固化壁材, 降低了制备时间和成本, 也提高了壁材的可控性。制备过程具有设备简单, 操作简易, 原材料利用率高, 易于控制产品粒径、球形度、壳层厚度和芯材大小, 无噪音, 无有害废弃物, 能耗低等优点, 适合于科研和工业生产各种相变微胶囊的推广应用。

一种双重乳化玻璃毛细管微流控芯片及其制成的相变微胶囊

技术领域

本发明属于相变微胶囊材料的制备技术领域，具体涉及一种双重乳化玻璃毛细管微流控芯片及其制成的相变微胶囊。

背景技术

近年来，热能储存技术（TES）已经成为一项重要的节能新技术，在提高能源利用效率方面起到了十分显著的作用，成为能源科学领域中一个十分活跃的研究热点。相变材料是一类可以储存和释放出大量潜热的储能材料，被广泛应用于热量储存和温度控制方面，但是由于相变材料普遍具有腐蚀性、换热效率低以及固液转变等原因，限制了相变材料的使用。微胶囊化相变材料是一种将胶囊技术应用到相变材料中制备出相变微胶囊的新技术。通常相变微胶囊由两部分组成：相变材料核心和高分子材料外壳，高分子材料外壳将相变材料完全包覆在内部形成粒径为微米甚至纳米的胶囊结构。相变微胶囊具有纯相变材料所不具有的优点，例如更大的比表面积，更大的导热系数，隔绝芯材与外界环境的接触提高相变材料的稳定性，芯材不易泄漏。由于这些优异的特性，使得相变微胶囊目前已经广泛应用于建筑节能，电子散热，衣物纺织，传热工质，军事，农业等领域中。

目前常用的制备相变微胶囊的方法包括物理法和化学法以及物理化学法，如界面聚合法，复乳法，凝胶溶胶法，悬浮法，原位聚合法等。这些传统方法具有工艺成熟，产量大的优点，有些方法已经应用于工业上胶囊的大批量生产。但是，这些方法大多数使用的是机械搅拌和喷雾

等机械方法对相变材料进行乳化,导致制备出的胶囊具有粒径难以控制,多分散性较大,包覆率低,易破损等缺点。制备过程中对于决定相变微胶囊使用性能的囊性和囊壁的控制不足,使得相变微胶囊的使用受到限制。

近年来微流控技术在乳液制备领域的发展逐渐成熟,使用微流控芯片已经可以制备出如单层、双层甚至多层的单分散液滴。通过集成其它化学物理方法,可以在微流控芯片中进行各种材料的合成制备。双重液滴制备技术是一种通过控制三相流体的相互作用力来制备出稳定的双重液滴的新技术,通过改变三相流体在微芯片中的流速可以对双重液滴的结构和尺寸进行精确控制,目前使用双重液滴制备技术结合紫外光固化制备囊芯和囊壁尺寸可控的相变微胶囊还鲜有报道。

发明内容

为了克服现有技术中存在的粒径不可控,粒径分布大,囊芯和囊壁不可控的不足,本发明的首要目的在于提供一种双重乳化玻璃毛细管微流控芯片,使用该芯片可以控制制备出来的相变微胶囊的壳层厚度和芯材大小。

本发明的又一目的在于提供一种利用上述双重乳化玻璃毛细管微流控芯片制备相变微胶囊的方法。

本发明的再一目的在于提供一种上述方法制备而成的相变微胶囊。

本发明目的通过以下技术方案实现:

一种双重乳化玻璃毛细管微流控芯片,包括大玻璃毛细管、小玻璃毛细管、大尖嘴玻璃毛细管、小尖嘴玻璃毛细管、2个锥形离心管和载玻片基台;

所述大尖嘴玻璃毛细管和小尖嘴玻璃毛细管只有出口端为尖嘴,小尖嘴玻璃毛细管的尖嘴同轴插入大尖嘴玻璃毛细管内部,并且两者尖嘴位于同一侧,两者尖端的距离为10-500微米;大尖嘴玻璃毛细管以尖嘴

方向从大玻璃毛细管的入口插入，小玻璃毛细管从大玻璃毛细管的出口插入，大尖嘴玻璃毛细管的尖嘴伸入小玻璃毛细管内 10-100 微米；大玻璃毛细管置于载玻片基台上；

所述 2 个锥形离心管分别倒扣于大尖嘴玻璃毛细管和大玻璃毛细管的入口处，锥形离心管、大尖嘴玻璃毛细管、小尖嘴玻璃毛细管和载玻片基台之间用密封胶形成第一封闭蓄液槽，锥形离心管、大玻璃毛细管、大尖嘴玻璃毛细管和载玻片基台之间用密封胶形成第二封闭蓄液槽；

所述小尖嘴玻璃毛细管和 2 个锥形离心管的入口分别通过特氟龙导管连接三个注射泵。

所述大玻璃毛细管的外径为 500-1000 微米，内径为 400-900 微米；小玻璃毛细管和大尖嘴玻璃毛细管的外径为 300-800 微米，内径为 200-700 微米；小尖嘴玻璃毛细管的外径为 100-600 微米，内径为 50-500 微米；所述大尖嘴玻璃毛细管的本身内径与尖嘴内径比大于 1 且小于 10，小尖嘴玻璃毛细管的本身内径与尖嘴内径比大于 1 且小于 10。

所述密封胶为环氧树脂胶。

一种利用上述的双重乳化玻璃毛细管微流控芯片制备相变微胶囊的方法，包括以下步骤：

(1) 将分散相 1、分散相 2 和连续相分别从注射泵推入特氟龙导管，通入双重乳化玻璃毛细管微流控芯片中，其中分散相 1 是从小尖嘴玻璃毛细管通入微流控芯片，分散相 2 是从第一封闭蓄液槽通入微流控芯片，连续相是从第二封闭蓄液槽通入微流控芯片；

(2) 使用紫外灯光源在微流控芯片的小玻璃毛细管的末端进行照射，并在小玻璃毛细管的出口处收集固化后的胶囊；

(3) 将步骤 (3) 中得到的胶囊进行过滤，使用去离子水和无水乙醇反复清洗，常温干燥，得到厚度和囊芯可控的相变微胶囊。

步骤 (1) 所述的分散相 1 为相变材料；所述分散相 2 为光固化剂单

体,表面活性剂 1 和光引发剂的混合物,表面活性剂 1 质量分数为 0-3%,光引发剂质量分数为 1-2%;所述连续相为表面活性剂 2 和水混合物,表面活性剂 2 质量分数为 1-10%。

所述相变材料为烷烃类或烷烃卤代物;光固化剂单体为不饱和聚酯树脂;所述表面活性剂 1 为油溶性离子型或非离子型表面活性剂;所述光引发剂为德牢固 1173 (Darocur 1173);所述表面活性剂 2 为水溶性离子型或非离子型表面活性剂。

所述相变材料为十七烷;所述光固化剂单体为 1,6-己二醇双丙烯酸酯(HDDA);所述表面活性剂 1 为司盘 80 (Span-80);所述表面活性剂 2 为聚乙烯醇。

步骤(1)所述的注射泵分别控制三相的流入微流控芯片中的流速,其中分散相 1 的流速为 2-30 $\mu\text{l}/\text{min}$,分散相 2 的流速为 5-50 $\mu\text{l}/\text{min}$,连续相的流速为 50-500 $\mu\text{l}/\text{min}$ 。

步骤(2)所述的紫外灯光源的紫外光波长为 360 nm,对小玻璃毛细管的末端的辐照强度大于 100 mW/cm^2 。

一种根据上述的方法制备得到的相变微胶囊,所述的相变微胶囊是由聚酯树脂作为壁材,烷烃类或烷烃卤代物作为芯材构成,其囊芯尺寸在30-500 μm 范围内可控,其囊壁厚度在1- 200 μm 范围内可控,胶囊整体尺寸范围为30-600 μm ,相变微胶囊粒径偏差小于4 μm ,目标制备尺寸的相变微胶囊比重大于70%,芯材质量含量为50-90%。

本发明的原理是:

采用多重乳化液滴微流控和紫外光固化技术,在微流控芯片中进行相变材料的乳化和胶囊化过程。通过调节微流控芯片中三相流速比控制胶囊大小,囊芯大小和囊壁厚度,通过紫外光照射生成的双重液滴使得囊壁材料固化最终包裹囊芯形成相变微胶囊。本发明使用多重乳化液滴微流控芯片制备相变材料微乳液,极大的增强了对所制备的胶囊的可控

性，增加了胶囊的实用价值；使用高精度的注射泵精确控制芯材和壁材在微流控芯片中的乳化过程，得到单分散性好，球形度高的相变材料微乳液。使用紫外光固化壁材，降低了制备时间和成本，也提高了壁材的可控性。

与现有技术相比，本发明具有以下优点及有益效果：

本发明可以简便有效的控制相变微胶囊的囊芯大小和囊壁厚度，使得制备出的胶囊的机械性能和储能性能可以得到有效控制，得到适合各种使用需求的相变微胶囊材料，同时实现相变微胶囊的大小可控，粒径的低分散度等。制备过程具有设备简单，操作简易，原材料利用率高，易于控制产品粒径、壳层厚度和芯材大小，无噪音，无有害废弃物，能耗低等优点，适合于科研和工业生产各种相变微胶囊的推广应用。

附图说明

图 1 是利用双重乳化玻璃毛细管微流控芯片制备相变微胶囊的系统，其中 1 为注射泵；2 为特氟龙导管；3 为锥形离心管；4 为紫外灯光源；5 为大玻璃毛细管；6 为小玻璃毛细管；7 为载玻片基台；8 为大尖嘴玻璃毛细管；9 为小尖嘴玻璃毛细管。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

以下实施例使用的双重乳化玻璃毛细管微流控芯片结构如图 1 所示，包括大玻璃毛细管 5、小玻璃毛细管 6、大尖嘴玻璃毛细管 8、小尖嘴玻璃毛细管 9、2 个锥形离心管 3 和载玻片基台 7；

所述大尖嘴玻璃毛细管 8 和小尖嘴玻璃毛细管 9 只有出口端为尖嘴，小尖嘴玻璃毛细管 9 的尖嘴同轴插入大尖嘴玻璃毛细管 8 内部，并且两者尖嘴位于同一侧，两者尖端的距离为 10-500 微米；大尖嘴玻璃毛细管

8 以尖嘴方向从大玻璃毛细管 5 的入口插入，小玻璃毛细管 6 从大玻璃毛细管 5 的出口插入，大尖嘴玻璃毛细管 8 的尖嘴伸入小玻璃毛细管 6 内 10-100 微米；大玻璃毛细管 5 置于载玻片基台上；

所述 2 个锥形离心管 3 分别倒扣于大尖嘴玻璃毛细管 8 和大玻璃毛细管 5 的入口处，锥形离心管 3、大尖嘴玻璃毛细管 8、小尖嘴玻璃毛细管 9 和载玻片基台 7 之间用密封胶形成第一封闭蓄液槽，锥形离心管 3、大玻璃毛细管 5、大尖嘴玻璃毛细管 8 和载玻片基台 7 之间用密封胶形成第二封闭蓄液槽；

所述小尖嘴玻璃毛细管 9 和 2 个锥形离心管 3 的入口分别通过特氟龙导管 2 连接三个注射泵 1。

所述大玻璃毛细管的外径为 500-1000 微米，内径为 400-900 微米；小玻璃毛细管和大尖嘴玻璃毛细管的外径为 300-800 微米，内径为 200-700 微米；小尖嘴玻璃毛细管的外径为 100-600 微米，内径为 50-500 微米；所述大尖嘴玻璃毛细管的本身内径与尖嘴内径比大于 1 且小于 10，小尖嘴玻璃毛细管的本身内径与尖嘴内径比大于 1 且小于 10。

所述密封胶为环氧树脂胶。

实施例 1：

一种利用上述的双重乳化玻璃毛细管微流控芯片制备相变微胶囊的方法，包括以下步骤：

(1) 用 10ml 注射器取 9ml 十七烷作为分散相 1，用 10ml 注射器取 9ml 含有 2%质量分数司盘 80 和 2%质量分数光固化剂的 HDDA 作为分散相 2，用 20ml 注射器取 15ml 的 2%质量分数的聚乙烯醇水溶液作为连续相；将分散相 1、分散相 2 和连续相分别从注射泵推入特氟龙导管，通入双重乳化玻璃毛细管微流控芯片中，其中分散相 1 是从小尖嘴玻璃毛细管通入微流控芯片，分散相 2 是从第一封闭蓄液槽通入微流控芯片，

连续相是从第二封闭蓄液槽通入微流控芯片；调节注射泵的流速依次分别为 150 $\mu\text{l}/\text{min}$ 、50 $\mu\text{l}/\text{min}$ 和 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ ；

(2) 使用紫外灯光源在微流控芯片的小玻璃毛细管的末端进行照射，并在小玻璃毛细管的出口处收集固化后的胶囊；（紫外灯光源的紫外光波长为 360 nm，对小玻璃毛细管的末端的辐照强度大于 100 mW/cm^2 ）

(3) 将步骤 (3) 中得到的胶囊进行过滤，使用去离子水和无水乙醇反复清洗 3 次，常温干燥，得到外壳厚度约为 100 μm ，囊芯直径约为 300 μm ，总直径约为 500 μm ，多分散系数小于 3% 的相变微胶囊。

实施例 2：

调节注射泵的流速依次分别为 150 $\mu\text{l}/\text{min}$ 、20 $\mu\text{l}/\text{min}$ 和 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ ，其他步骤同实施例 1。最后所得的胶囊外壳厚度约为 50 μm ，囊芯直径约为 240 μm ，胶囊总直径约为 340 μm ，多分散系数小于 3%。

实施例 3

调节注射泵的流速依次分别为 800 $\mu\text{l}/\text{min}$ 、5 $\mu\text{l}/\text{min}$ 和 5 $\mu\text{l}/\text{min}$ ，其他步骤同实施例 1。最后所得的胶囊外壳厚度约为 10 μm ，囊芯直径约为 20 μm ，胶囊总直径约为 60 μm ，多分散系数小于 3%。

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。

权 利 要 求 书

1、一种双重乳化玻璃毛细管微流控芯片，其特征在于：包括大玻璃毛细管、小玻璃毛细管、大尖嘴玻璃毛细管、小尖嘴玻璃毛细管、2 个锥形离心管和载玻片基台；

所述大尖嘴玻璃毛细管和小尖嘴玻璃毛细管只有出口端为尖嘴，小尖嘴玻璃毛细管的尖嘴同轴插入大尖嘴玻璃毛细管内部，并且两者尖嘴位于同一侧，两者尖端的距离为 10-500 微米；大尖嘴玻璃毛细管以尖嘴方向从大玻璃毛细管的入口插入，小玻璃毛细管从大玻璃毛细管的出口插入，大尖嘴玻璃毛细管的尖嘴伸入小玻璃毛细管内 10-100 微米；大玻璃毛细管置于载玻片基台上；

所述 2 个锥形离心管分别倒扣于大尖嘴玻璃毛细管和大玻璃毛细管的入口处，锥形离心管、大尖嘴玻璃毛细管、小尖嘴玻璃毛细管和载玻片基台之间用密封胶形成第一封闭蓄液槽，锥形离心管、大玻璃毛细管、大尖嘴玻璃毛细管和载玻片基台之间用密封胶形成第二封闭蓄液槽；

所述小尖嘴玻璃毛细管和 2 个锥形离心管的入口分别通过特氟龙导管连接三个注射泵。

2、根据权利要求 1 所述的一种双重乳化玻璃毛细管微流控芯片，其特征在于：所述大玻璃毛细管的外径为 500-1000 微米，内径为 400-900 微米；小玻璃毛细管和大尖嘴玻璃毛细管的外径为 300-800 微米，内径为 200-700 微米；小尖嘴玻璃毛细管的外径为 100-600 微米，内径为 50-500 微米；所述大尖嘴玻璃毛细管的本身内径与尖嘴内径比大于 1 且小于 10，小尖嘴玻璃毛细管的本身内径与尖嘴内径比大于 1 且小于 10。

3、根据权利要求 1 所述的一种双重乳化玻璃毛细管微流控芯片，其特征在于：所述密封胶为环氧树脂胶。

4、一种利用权利要求 1 所述的双重乳化玻璃毛细管微流控芯片制备

相变微胶囊的方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 将分散相 1、分散相 2 和连续相分别从注射泵推入特氟龙导管，通入双重乳化玻璃毛细管微流控芯片中，其中分散相 1 是从小尖嘴玻璃毛细管通入微流控芯片，分散相 2 是从第一封闭蓄液槽通入微流控芯片，连续相是从第二封闭蓄液槽通入微流控芯片；

(2) 使用紫外灯光源在微流控芯片的小玻璃毛细管的末端进行照射，并在小玻璃毛细管的出口处收集固化后的胶囊；

(3) 将步骤 (2) 中得到的胶囊进行过滤，使用去离子水和无水乙醇反复清洗，常温干燥，得到厚度和囊芯可控的相变微胶囊。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：步骤 (1) 所述的分散相 1 为相变材料；所述分散相 2 为光固化剂单体，表面活性剂 1 和光引发剂的混合物，表面活性剂 1 质量分数为 0-3%，光引发剂质量分数为 1-2%；所述连续相为表面活性剂 2 和水混合物，表面活性剂 2 质量分数为 1-10%。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于：所述相变材料为烷烃类或烷烃卤代物；光固化剂单体为不饱和聚酯树脂；所述表面活性剂 1 为油溶性离子型或非离子型表面活性剂；所述光引发剂为德牢固 1173；所述表面活性剂 2 为水溶性离子型或非离子型表面活性剂。

7、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于：所述相变材料为十七烷；所述光固化剂单体为 1,6-己二醇双丙烯酸酯；所述表面活性剂 1 为司盘 80；所述表面活性剂 2 为聚乙烯醇。

8、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：步骤 (1) 所述的注射泵分别控制三相的流入微流控芯片中的流速，其中分散相 1 的流速为 2-30 $\mu\text{l}/\text{min}$ ，分散相 2 的流速为 5-50 $\mu\text{l}/\text{min}$ ，连续相的流速为 50-500 $\mu\text{l}/\text{min}$ 。

9、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：步骤 (2) 所述的紫

外灯光源的紫外光波长为 360 nm，对小玻璃毛细管的末端的辐照强度大于 100 mW/cm^2 。

10、一种根据权利要求 4-9 任一项所述的方法制备得到的相变微胶囊，其特征在于：所述的相变微胶囊是由聚酯树脂作为壁材，烷烃类或烷烃卤代物作为芯材构成，其囊芯尺寸在 $30\text{-}500 \mu\text{m}$ 范围内可控，其囊壁厚度在 $1\text{-}200 \mu\text{m}$ 范围内可控，胶囊整体尺寸范围为 $30\text{-}600 \mu\text{m}$ ，相变微胶囊粒径偏差小于 $4 \mu\text{m}$ ，目标制备尺寸的相变微胶囊比重大于 70%，芯材质量含量为 50-90%。

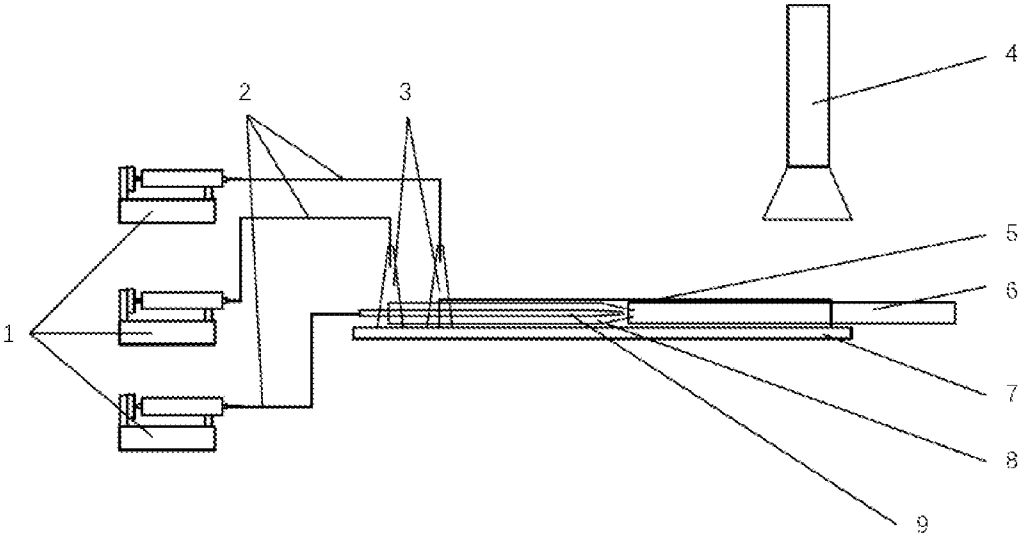


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/107925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01L 3/00(2006.01)i; B01J 13/04(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; B01L; 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)

DWPI; SIPOABS; CNABS; CNTXT; CNKI; ISI WEB OF KNOWLEDGE; GOOGLE SCHOLAR: 李亦昂, 李俊, 陈颖, 贾莉斯, 广东工业大学, 微流控, 多重乳化, 双重乳化, 双重乳液, 多重乳液, 双重液滴, 紫外灯, 引发, 微胶囊, 微流控芯片, 固化, 注射泵, 油相, 水相, 连续相, 分散相, 相变, 毛细, 玻璃; double emulsified, dual, capillary, glass, microfluidic, microcapsule, phase change

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104371688 A (SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY) 25 February 2015 (2015-02-25) description, paragraphs [0005]-[0016], and figure 1	1-10
Y	CN 105921188 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 07 September 2016 (2016-09-07) the abstract, description, paragraphs [0023] and [0024], and figure 3	1-10
Y	CN 103933907 A (LASER FUSION RESEARCH CENTER, CHINA ACADEMY OF ENGINEERING PHYSICS) 23 July 2014 (2014-07-23) the abstract, and description, paragraphs [0006]-[0024]	1-10
A	CN 106938861 A (THE UNIVERSITY OF NOTTINGHAM NINGBO CHINA) 11 July 2017 (2017-07-11) entire document	1-10
A	CN 108159976 A (SOUTHWEST JIAOTONG UNIVERSITY) 15 June 2018 (2018-06-15) 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 May 2019

Date of mailing of the international search report

22 May 2019

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/CN2018/107925

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 9278350 B1 (KING ABDULAZIZ CITY SCIENCE & TECHNOLOGY (KACST)) 08 March 2016 (2016-03-08) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/107925

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104371688	A	25 February 2015	None			
CN	105921188	A	07 September 2016	None			
CN	103933907	A	23 July 2014	CN	103933907	B	25 November 2015
CN	106938861	A	11 July 2017	None			
CN	108159976	A	15 June 2018	None			
US	9278350	B1	08 March 2016	EP	3009190	B1	19 July 2017
				EP	3009190	A1	20 April 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/107925

A. 主题的分类 B01L 3/00(2006.01)i; B01J 13/04(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; B01L; 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)) DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, CNKI, ISI WEB OF KNOWLEDGE, GOOGLER SCHOLAR; 李亦昂, 李俊, 陈颖, 贾莉斯, 广东工业大学; 微流控, 多重乳化, 双重乳化, 双重乳液, 多重乳液, 双重液滴, 紫外灯, 引发, 微胶囊, 微流控芯片, 固化, 注射泵, 油相, 水相, 连续相, 分散相, 相变, 毛细, 玻璃, double emulsified, dual, capillary, glass, microfluidic, microcapsule, hase change																							
C. 相关文件 <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>Y</td> <td>CN 104371688 A (西南石油大学) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第5-16段, 图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105921188 A (东南大学) 2016年 9月 7日 (2016 - 09 - 07) 摘要, 说明书第23-24段, 图3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103933907 A (中国工程物理研究院激光聚变研究中心) 2014年 7月 23日 (2014 - 07 - 23) 摘要, 说明书第6-24段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106938861 A (宁波诺丁汉大学) 2017年 7月 11日 (2017 - 07 - 11) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108159976 A (西南交通大学) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 9278350 B1 (KING ABDULAZIZ CITY SCIENCE & TECHNOLOGY) 2016年 3月 8日 (2016 - 03 - 08) 全文</td> <td>1-10</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	Y	CN 104371688 A (西南石油大学) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第5-16段, 图1	1-10	Y	CN 105921188 A (东南大学) 2016年 9月 7日 (2016 - 09 - 07) 摘要, 说明书第23-24段, 图3	1-10	Y	CN 103933907 A (中国工程物理研究院激光聚变研究中心) 2014年 7月 23日 (2014 - 07 - 23) 摘要, 说明书第6-24段	1-10	A	CN 106938861 A (宁波诺丁汉大学) 2017年 7月 11日 (2017 - 07 - 11) 全文	1-10	A	CN 108159976 A (西南交通大学) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 全文	1-10	A	US 9278350 B1 (KING ABDULAZIZ CITY SCIENCE & TECHNOLOGY) 2016年 3月 8日 (2016 - 03 - 08) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 104371688 A (西南石油大学) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第5-16段, 图1	1-10																					
Y	CN 105921188 A (东南大学) 2016年 9月 7日 (2016 - 09 - 07) 摘要, 说明书第23-24段, 图3	1-10																					
Y	CN 103933907 A (中国工程物理研究院激光聚变研究中心) 2014年 7月 23日 (2014 - 07 - 23) 摘要, 说明书第6-24段	1-10																					
A	CN 106938861 A (宁波诺丁汉大学) 2017年 7月 11日 (2017 - 07 - 11) 全文	1-10																					
A	CN 108159976 A (西南交通大学) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 全文	1-10																					
A	US 9278350 B1 (KING ABDULAZIZ CITY SCIENCE & TECHNOLOGY) 2016年 3月 8日 (2016 - 03 - 08) 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		国际检索报告邮寄日期																					
2019年 5月 7日		2019年 5月 22日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																					
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		金婷																					
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)53962751																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/107925

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	104371688	A	2015年 2月 25日	无			
CN	105921188	A	2016年 9月 7日	无			
CN	103933907	A	2014年 7月 23日	CN	103933907	B	2015年 11月 25日
CN	106938861	A	2017年 7月 11日	无			
CN	108159976	A	2018年 6月 15日	无			
US	9278350	B1	2016年 3月 8日	EP	3009190	B1	2017年 7月 19日
				EP	3009190	A1	2016年 4月 20日