

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02F 1/167 (2006.01)

B01J 13/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410039223.5

[45] 授权公告日 2007年2月7日

[11] 授权公告号 CN 1299159C

[22] 申请日 2004.2.9

[21] 申请号 200410039223.5

[73] 专利权人 中国乐凯胶片集团公司

地址 071054 河北省保定市建设南路1号

[72] 发明人 李华锋 李路海 邹竞

[56] 参考文献

US20040012839A 2004.1.22

US6262833B 2001.7.17

US3516846A 1970.6.23

JP2003290647A 2003.10.14

JP2003315993A 2003.11.6

审查员 马彩霞

[74] 专利代理机构 北京金富邦专利事务所有限责任公司

代理人 蔡志勇 黄雪梅

权利要求书1页 说明书17页 附图2页

[54] 发明名称

一种微胶囊的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种微胶囊的制备方法，该制备方法包括如下步骤：(1)把颜料、背景染料、电荷控制剂分散于有机溶剂中形成油相电泳液；(2)制备第一种囊壁材料水溶液和第二种囊壁材料水溶液；(3)先将油相电泳液加入到第二种囊壁材料水溶液中进行分散，然后在一定的反应温度、搅拌速度、pH值下，使第二种囊壁材料沉积在油滴表面，并加入第一种囊壁材料水溶液，通过滴加方式加入交联剂，使第一种囊壁材料的分子在第二种囊壁材料的分子间隙聚合形成不溶于水相的聚合物，得到微胶囊；采用本发明方法制备出的微胶囊，囊形圆整、囊壁透明、密闭性好、容易分离，其能够满足电泳显示电子纸的要求。

1. 一种微胶囊制备方法，其特征是，其制备方法包括如下步骤：

(1) 把颜料、背景染料、电荷控制剂分散于有机溶剂中形成油相电泳液；

(2) 制备第一种囊壁材料水溶液和第二种囊壁材料水溶液；

(3) 先将油相电泳液加入到第二种囊壁材料水溶液中进行分散，然后在反应温度为 0~40℃、搅拌速度为 100~150 转/分钟、PH=3~6 的条件下，使第二种囊壁材料沉积在油滴表面，并加入第一种囊壁材料水溶液，通过滴加方式加入交联剂，其中，交联剂滴加速度为 0.2~1 毫升/分钟，使第一种囊壁材料的分子在第二种囊壁材料的分子间隙聚合形成不溶于水相的聚合物，得到微胶囊。

2. 根据权利要求 1 所述的微胶囊制备方法，其特征是，其中所述的第一种囊壁材料是聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、聚苯乙烯或尿素-甲醛预聚体。

3. 根据权利要求 2 所述的微胶囊制备方法，其特征是，其中所述的第一种囊壁材料是尿素-甲醛预聚体。

4. 根据权利要求 1 所述的微胶囊制备方法，其特征是，其中所述的第二种囊壁材料是明胶、血红蛋白多糖、褐藻酸钠、藻酸钠、琼脂、聚乙吡咯烷酮与亚甲基双萘磺酸钠的水溶液、阿拉伯树胶、羧甲基纤维素钠或邻苯二甲酸醋酸纤维素酯。

5. 根据权利要求 4 所述的微胶囊制备方法，其特征是，其中所述的第二种囊壁材料是明胶或阿拉伯树胶。

一种微胶囊的制备方法

技术领域

本发明涉及一种微胶囊的制备方法。

技术领域

微胶囊技术研究大约开始于上世纪30年代,50年代进入高潮,现已广泛地运用于生物医学、制药、印染、食品加工、胶粘剂等领域。微胶囊技术是指将固体颗粒、液体微滴或气体作为胶囊的芯料,在其外形成一层连续且薄的包囊的过程。微胶囊是由囊芯材料和囊壁材料组成的,其中囊芯可以是液体、固体或气体,囊壁可以是无机材料和有机材料,但最常用的是高分子材料,如水溶性聚合物、油溶性聚合物、热固性聚合物、热塑性聚合物、聚脲、聚胺及其衍生物、聚乙烯醇等。微胶囊的制造方法很多,从原理上大致可分为化学法、物理法和化学物理法,较常用的有原位聚合法、复凝聚法、界面聚合法、单凝聚法、喷雾法、减压干燥法等。

电子纸,作为一种新型的显示材料,它具有宽视角、高亮度、高反差、低能耗、不刺激眼睛等特点,可与计算机相连,任意更新显示的内容,可翻动、可书写,同时具备纸张和电子器件特性,既符合人们的视觉习惯,又方便、快捷,能够数字化控制。可应用于展示,显示,书写,印刷和复制等。电泳显示电子纸的原理,是将颜料、染料和电荷控制剂等,分散在透明的有机溶剂中,并将染料的颜色作为背景色,把混合溶液封装在电极之间构成显示器件,在外加电场作用下,带电粒子向反电性的电极移动,置换该电极附近的彩色粒子,从而显示出一定的颜色。

与技术和制作工艺都很成熟的已经商业化的液晶显示技术相比较,电泳显示具有高亮度、高反差、宽视角、双稳态、低能耗等特点,但是,消除外加电场后,随着时间的延长,其显示出的色彩往往发生褪变,这一缺陷极大地局限了电泳显示技术的应用。

造成色彩褪变的原因主要有两个：第一，彩色的电泳粒子往往粒径很小，通常是几微米到几十微米，还有纳米细度的，这些粒子具有很高的比表面积，处于动力学不稳定状态，粒子之间非常容易自发聚集成团，这时电泳显示图像的密度和亮度变得不匀，视觉效果粗糙；第二，粒子的密度或直径过大，在重力作用下粒子慢慢沉降，造成电泳显示图像的密度和亮度变得不匀或者褪色。

微胶囊技术的引入是电泳显示技术的重要突破：（1）把颗粒分散、禁锢在有限范围内，使微粒的扩散和聚集得到限制，解决了电泳显示的不稳定问题。（2）电泳液制成微胶囊后，还可以直接涂布或印刷在柔软、轻薄的（与纸接近）材料上，正是由于这一特点，电泳图像显示才可以用于制作电子书。

美国专利 USP6262833 中公开了一种通过复凝聚法制造微胶囊的方法，按照该专利介绍的方法，可以实现对油溶性芯料的微胶囊包覆，但是，这种方法存在在微胶囊之间存在大量已经交联的混合胶的缺点，无法将微胶囊从中分离，因而无法应用在电泳显示电子纸的制作上。

美国专利 US3516846 中介绍了一种通过原位聚合法来实现微胶囊包覆的方法，但是，在这种方法中，无法保证所有的聚合都在液体微球的表面发生，这种方法制取的微胶囊囊壁表面粗糙，密闭性不好且微胶囊分布在聚合而成的块状聚合物中，无法使之相互分离或均匀分散，使微胶囊的后续使用或制造产品相当困难。

另外，美国专利 US3985840、US3577517、US4046741 中都公开了微胶囊的制备方法，但根据这些专利提供的方法制取的微胶囊都存在囊壁表面粗糙、密闭性不好等缺点。

发明内容

本发明的目的是，提供一种微胶囊制备方法，按照该方法制备出的微胶囊囊形圆整、囊壁透明、密闭性好、容易分离，能够满足电泳显示电子纸的要求。

本发明的技术方案是：

一种微胶囊制备方法，其特征是，其制备方法包括如下步骤：

(1) 把颜料、背景染料、电荷控制剂分散于有机溶剂中形成油相电泳液；

(2) 制备第一种囊壁材料水溶液和第二种囊壁材料水溶液；

(3) 先将油相电泳液加入到第二种囊壁材料水溶液中进行分散，然后在反应温度为 0~40℃、搅拌速度为 100~150 转/分钟、pH 值 pH=3~6 下，使第二种囊壁材料沉积在油滴表面，并加入第一种囊壁材料水溶液，通过滴加方式加入交联剂，第一种囊壁材料的分子在第二种囊壁材料的分子间隙聚合形成不溶于水相的聚合物，得到微胶囊。

一种优选方案，其中所述的第一种囊壁材料是聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、聚苯乙烯或尿素-甲醛预聚体，优选尿素-甲醛预聚体。

一种优选方案，其中所述的第二种囊壁材料是明胶、血红蛋白多糖、褐藻酸钠、藻酸钠、琼脂、聚乙吡咯烷酮与甲醛-萘磺酸缩聚物（亚甲基双萘磺酸钠）的水溶液、阿拉伯树胶、羧甲基纤维素钠（CMC）或邻苯二甲酸醋酸纤维素酯，优选明胶和阿拉伯树胶。

本发明中，制备微胶囊的步骤为：

1. 制备油相电泳液

油相电泳液，其组分包括颜料、有机溶剂、背景染料、电荷控制剂。

颜料

颜料是电泳液的重要组成部分之一，它稳定分散在有机溶剂中，本身带有电荷或者在电荷控制剂作用下带电，并在外加电场作用下发生电泳，实现显示。颜料可以是有机颜料，也可以是无机颜料或有机/无机颜料复合颜料。

有机颜料主要包括 C. I. PY14 颜料系列, 有时使用某一品种, 有时多个颜料复配使用。

无机颜料包括二氧化钛、钛黑、钛黄和硅的氧化物, 以及镉黄、锌钡白、氧化铁黄、钛钡黄、镉银黄、镉红、镉锌钡白橙、镉锌钡白红、钼酸橙、氧化铁红、铅红、银橙、镉橙、琥珀、氧化铁棕、锌铬铁棕、铬绿、氧化铬、钴绿、钴铬绿、钴钛绿、普鲁士蓝、钴蓝、天青石蓝、天蓝、钴铝镉蓝、钴紫、矿物紫、碳黑、铁黑、锰铁黑、钴铁黑、铜铬黑、铜铬锰黑、铜粉、铝粉、锡粉、锌粉等, 其中, 深色颜料主要用于吸收光线, 浅色颜料反射光线。

颜料有如下基本性能要求:

光学特性	高散射率、高反射率
电学特性	荷电稳定、不导电
溶解特性	差
表面特性	化学惰性
粒径	0.01~5 微米
形状	球型最好
密度	与悬浮液相匹配
有机溶剂	

有机溶剂用作颜料的悬浮介质, 其中含有吸光染料、稳定剂、抗氧化剂等助剂。

有机溶剂应符合如下特性:

介电常数	≈ 2
电阻率	$>10^{12} \Omega \text{ cm}$, 非导体
粘度	$< 5 \text{ cPs}$, 适于粒子迁移
毒性	无毒或低毒, 无环保问题
水溶解度	$< 10 \text{ ppm}$
折射率	< 1.2 , 与电泳粒子相匹配
密度	> 1.5 , 与电泳粒子相匹配

温度的要求。操作温度： $-10^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ ；存储温度： $-40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

有机溶剂主要包括：四氟二溴乙烯、四氯乙烯、三氟乙烯、1, 2, 4, 三氯苯、四氯化碳、十二烷、十四烷、脂肪族烃系列、硅烷类，癸烷基硅氧烷和高分子量环硅氧烷、多酚基硅氧烷、庚基硅氧烷等，此外，橄榄油以及其他食用油也可以用作悬浮介质，特点是无毒。

悬浮介质可以是单一组分的液体，但通常是混合物。

背景染料

有机溶剂中溶解的背景染料，可以有效减少光线反射，提高显示反差。染料性能要求：在有机溶剂中易溶解，化学性能稳定，在电极和颜料上不吸附，高光学密度，高耐光牢度、色彩适中、成本低。一般选择偶氮、蒽醌和三芳甲烷类染料，可以是黑染料、荧光染料，光敏染料（紫外光照射变成无色或其他颜色），这些染料也可以聚合在胶囊壳上，形成固体吸收型聚合物。

已知的适用背景染料有：偶氮染料，油溶红、苏丹红和苏丹黑系列；蒽醌染料，油溶蓝，Macrolex Blue 系列；三芳甲烷染料，孔雀绿，结晶紫等。

电荷控制剂

电荷控制剂给予颜料好的电泳特性，它可以是低分子化合物、低聚物或高聚物。电荷控制剂一般分为正电荷控制剂、负电荷控制剂等。

正电荷控制剂一般是酸性化合物；负性电荷控制剂一般是碱性特征的表面活性剂。例如己二酸二壬酯（萘酯酸）、聚乙烯咪啉、咪啉、季铵盐、聚异丁烯二酸酐、辛酸锌、辛酸钙、PVA、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚氯乙烯、聚乙烯乙酸乙酯、聚异丁基琥珀酰亚胺、聚 N-乙烯吡咯啉酮、磺酸钡、二壬基萘酚、磺酸钡等。

其他电荷控制剂还有，嵌段聚合物，有机磷酸盐和磷酸脂，例如，二（2-乙基己基）琥珀磺酸钠，十二烷基苯磺酸钙，石油磺酸钙，中性或者碱性二壬基萘酚磺酸钡/钙。十二烷基苯磺酸盐，

月桂氨基硫酸盐。脂肪酸盐，环烷酸的钴、钙、铜、锰、镍、锌和铁盐。硬脂酸的钡、铝、锌、铜、铅盐等。聚合物有 AB 两段聚合物 (A) 2-(N, N) 二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的甲基对苯磺酸季铵盐, (B) 2-乙基己基甲基丙烯酸酯, 带有侧链的十二羟基硬脂酸的接枝聚合物和分子量 1800, 带有下垂基团的聚甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸。

2. 制备第一种囊壁材料水溶液和第二种囊壁材料水溶液

微胶囊是由囊芯材料和囊壁材料组成的, 囊壁材料可以是无机材料和有机材料, 但最常用的是高分子材料。为了解决微胶囊囊壁表面粗糙、密闭性不好且微胶囊分布在聚合而成的块状聚合物中等缺点, 使之相互分离或均匀分散, 本发明中采用了两种囊壁材料, 适合本发明的第一种囊壁材料可以是聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、聚苯乙烯或尿素-甲醛预聚体, 优选尿素-甲醛预聚体; 适合本发明的第二种囊壁材料可以是明胶、血红蛋白多糖、褐藻酸钠、藻酸钠、琼脂、聚乙吡咯烷酮与甲醛-萘磺酸缩聚物(亚甲基双萘磺酸钠)的水溶液、阿拉伯树胶、羧甲基纤维素钠(CMC)或邻苯二甲酸醋酸纤维素酯, 优选明胶和阿拉伯树胶。

本发明中, 将第一种囊壁材料均匀分散于水中, 得到第一种囊壁材料水溶液, 备用; 将第二种囊壁材料均匀分散于水中, 得到第二种囊壁材料水溶液, 备用。

3. 微胶囊的制备

胶囊壁应该有高的电阻率, 虽然低电阻率的材料也可以用作胶囊壁, 但会使驱动电压增高, 美国专利 US4, 605, 284 对胶囊壁电性能作了详尽的讨论; 胶囊壁还应该具有足够的机械强度, 能够承受离心、水洗、过滤、涂布等一系列后处理过程中的机械力; 胶囊壁应该透明, 其折射率接近悬浮液和涂布时所用的胶粘剂; 此外, 胶囊壁还应该是密闭性的, 以防止电泳液外泄, 在某些情况下还要求胶囊具有单分散粒径。

本发明中, 先将油相电泳液加入到第二种囊壁材料水溶液中进行分散, 然后在一定的反应温度、搅拌速度、PH 值和囊壁浓度

下，使第二种囊壁材料沉积在油滴表面，并加入第一种囊壁材料水溶液，通过滴加方式加入交联剂，使第一种囊壁材料的分子在第二种囊壁材料的分子间隙聚合形成不溶于水相的聚合物，得到微胶囊。其中，反应温度为 0~40℃；搅拌速度为 100~150 转/分钟；PH=3~6。适合本发明的交联剂可以是甲醛、乙醛、乙二醛、戊二醛、明矾、锆盐、聚异氰酸盐等，交联剂的滴加速度为 0.2~1 毫升/分钟。

在本发明中，微胶囊制备的具体操作是：先将油相电泳液加入到第二种囊壁材料水溶液中进行分散，在反应温度为 0~40℃、搅拌速度为 100~150 转/分钟、PH=3~6 的反应条件下，使第二种囊壁材料沉积在油滴表面，加入第一种囊壁材料水溶液，滴加交联剂，控制滴加速度为 0.2~1 毫升/分钟，使第一种囊壁材料的分子在第二种囊壁材料的分子间隙聚合形成不溶于水相的聚合物，得到微胶囊。

通过以上方法制取的微胶囊，可以达到本专利的发明目的，用肉眼观察大粒径的微胶囊，外形圆满光洁，分散性良好；在显微镜下观察，可看到微胶囊的外层为透明发亮的囊壁，囊形饱满，制作电子纸显示层后，可以按照控制程序显示内容，且显示内容可以保存三个月以上，表明微胶囊的强度、耐久性较好。

附图说明

附图 1 为比较例 1 的微胶囊电镜照片；

附图 2 为比较例 2 的微胶囊电镜照片；

附图 3 为实施例 1 分离出的单个微胶囊电镜照片；

附图 4 为实施例 2 的微胶囊电镜照片；

附图 5 为用实施例 2 的微胶囊制作的微胶囊涂层的电镜照片；

附图 6 为实施例 2 的微胶囊涂层实现电泳显示的照片；

附图 7 为实施例 3 的微胶囊电镜照片；

附图 8 为实施例 3 的微胶囊涂层实现电泳显示的照片；

附图 9 为实施例 4 的微胶囊电镜照片。

具体实施方法

下面通过具体实施例对本发明做进一步的说明。

比较例 1 (常规复凝聚法)

I. 制备油相电泳液

向 1 升烧瓶中加入 0.5 克 7B 型苏丹红染料(萧山胜达化工厂), 417.25 克二甲苯 (天津新通精细化工有限公司)以及 73.67 克四氯乙烯(天津大学化工实验厂), 将上述组分在 60℃搅拌 6 小时, 然后冷却到室温, 取 50.13 克混合物, 向其中加入 1.8 克二氧化钛 R-900(北京东方昊灵科技发展有限公司), 0.78 克 8%1292 溶液 (中国乐凯精细化学品公司)和 0.15 克 Span 80 (浙江利民有限公司), 将上述混合物用超声波(型号: 4710 Ultrasonic Homogenizer, Cole-Parmer instrument co.Chicago)在 30℃、5000 转/分钟条件下处理 5 分钟后, 用 400 目不锈钢分样筛过滤, 除去机械杂质, 得到油相电泳液, 备用。

II. 制备明胶—阿拉伯树胶溶液

取明胶 5 克加入到 45 毫升去离子水中, 常温下溶胀 40 分钟, 然后搅拌、加热到 40° C, 直至明胶全部溶解;

取阿拉伯树胶 5 克加入到 45 毫升去离子水中, 然后搅拌、加热到 40° C, 直至阿拉伯树胶全部溶解;

将两种胶液用尼龙布过滤后混合备用。

III. 制备微胶囊

将溶解好的明胶水溶液和阿拉伯树胶水溶液加入到带有恒温水浴的 500 毫升三口瓶中, 开动搅拌, 搅拌速度 100 转/分钟, 在持续搅拌下加入上述制备的油相电泳液 25 毫升, 在 40° C、搅拌速度 100 转/分钟条件下, 搅拌 30 分钟后, 加入 250 毫升去离子水, 用 1% 的盐酸调节体系的 PH 值为 4, 然后加入 37%浓度的甲醛溶液 8 毫升 (天津化学试剂二厂) 继续反应 2 小时, 用 10%的氢氧化钠溶液调

节体系的 PH 值为 10，继续反应 30 分钟，自然降温到室温后，得到微胶囊。

比较例 2（常规原位聚合法）

I. 制备油相电泳液

向 1 升烧瓶中加入 0.5 克 7B 型苏丹红染料(萧山胜达化工厂)，417.25 克二甲苯（天津新通精细化工有限公司）以及 73.67 克四氯乙烯(天津大学化工实验厂)，将上述组分在 60℃搅拌 6 小时，然后冷却到室温，取 50.13 克混合物放入一个 50 毫升的聚丙烯离心试管中，向其中加入 1.8 克二氧化钛 R-900(北京东方昊昊科技发展有限公司)，0.78 克 8%的 1292 溶液（中国乐凯精细化学品公司）和 0.15 克 Span 80（浙江利民有限公司），将上述混合物用超声波（型号：4710 Ultrasonic Homogenizer, Cole-Parmer instrument co.Chicago)在 30℃处理 5 分钟后，用 400 目不锈钢分样筛过滤，除去机械杂质，得到油相电泳液，备用。

II. 制备尿素-甲醛预聚体

把 37%浓度的甲醛溶液 245 克(含甲醛 3mol,天津化学试剂二厂)与 120 克尿素（北京化工厂）在室温下搅拌混合 30 分钟，然后将混合液转移到带有恒温水浴的 500 毫升三口瓶中，在 100 转/分钟的搅拌速度下，加入三乙醇胺调节 pH=8，并在 20 分钟内将温度升至 70℃，保温持续搅拌反应 3 小时，得到粘稠的液体，用 1200 毫升去离子水稀释，得到尿素-甲醛预聚体，30℃保温 2000 转/分钟离心 10 分钟除去预聚体中的杂质，备用。

III. 制备微胶囊

取上述尿素-甲醛预聚体溶液 100 毫升，加入到 500 毫升的三口烧瓶中，在 200 转/分钟的搅拌速度下，将 20 毫升上述制备的电泳液在 30 秒内匀速缓慢加入到预聚体溶液中，并加入 5 毫升 8%的 1283 水溶液(中国乐凯胶片集团公司精细化学品公司)，继续搅拌 20 分钟，将温度升到 50℃，用 1%盐酸水溶液调节乳液 pH=4，保持温度和搅拌速度恒定，3 小时后搅拌冷却到室温，用水漂洗 3 次除去残

余的未反应组分，再用 100 目分样筛过滤去除絮凝的大胶囊团块，得到微胶囊。

实施例 1

I. 制备油相电泳液

向 1 升烧瓶中加入 0.5 克 7B 型苏丹红染料(萧山胜达化工厂)，417.25 克二甲苯 (天津新通精细化工有限公司)以及 73.67 克四氯乙烯(天津大学化工实验厂)，将上述组分在 60℃搅拌 6 小时，然后冷却到室温，取 50.13 克混合物，向其中加入黄颜料 PY-14 (萧山胜达化工厂)，0.78 克 8%1292 水溶液 (中国乐凯精细化学品公司)和 0.15 克 Span 80 (浙江利民有限公司)，将上述混合物用超声波(型号：4710 Ultrasonic Homogenizer, Cole-Parmer instrument co.Chicago)在 30℃、5000 转/分钟条件下处理 5 分钟后，用 400 目不锈钢分样筛过滤，除去机械杂质，得到油相电泳液，备用。

II. 制备第一种囊壁材料水溶液和第二种囊壁材料水溶液

(1) 制备明胶—阿拉伯树胶水溶液

取明胶 3.5 克加入到 46.5 毫升去离子水中，常温下溶涨 40 分钟，然后搅拌加热到 40° C，直至明胶全部溶解；

取阿拉伯树胶 3.5 克加入到 46.5 毫升去离子水中，然后搅拌加热到 40° C，直至阿拉伯树胶全部溶解；

将两种胶液用尼龙布过滤后混合，得到明胶—阿拉伯树胶水溶液，备用。

(2) 制备尿素-甲醛预聚体水溶液

把 37%浓度的甲醛溶液 245 克(含甲醛 3mol,天津化学试剂二厂)与 120 克尿素 (2mol,北京化工厂)在室温下搅拌混合 30 分钟，然后将混合液转移到带有恒温水浴的 500 毫升三口瓶中，搅拌速度 100 转/分钟，持续搅拌下加入三乙醇胺调节 pH=8，并在 20 分钟内将温度升至 70℃，保温持续搅拌反应 3 小时，得到粘稠的液体，用 2500 毫升去离子水稀释，得到尿素-甲醛预聚体，30℃保温 2000 转/分钟离心 10 分钟除去预聚体中的杂质，备用。

III. 制备微胶囊

将明胶—阿拉伯树胶混合液转移到带有恒温水浴的 500 毫升三口瓶中，在 100 转/分钟的搅拌速度下，加入油相电泳液 25 毫升，然后在 40℃、100 转/分钟的搅拌速度下，继续搅拌 30 分钟，再加入 250 毫升去离子水，用 1%的盐酸调节体系的 PH 值为 3，继续反应 2 小时，用 10%的氢氧化钠溶液调节体系的 PH 值为 10，继续反应 30 分钟，加入尿素-甲醛预聚体水溶液 120 毫升，继续用 1%的盐酸调节体系的 PH 值为 3，保持体系的温度和搅拌速度不变，然后以 0.2 毫升/分钟的速度滴加 37%浓度的甲醛溶液 8 毫升（天津化学试剂二厂），反应 60 分钟后，自然降温到室温，得到已包覆好的微胶囊。

取 30 克微胶囊悬浮液加入到 30 克 5%的聚乙烯醇（北京有机化工厂）水溶液中混合均匀，将得到的混合物涂布到厚 0.7 毫米的透明导电玻璃上，玻璃涂片在 60℃干燥 30 分钟后与另一导电玻璃贴合成一体。加电测试电泳效果，测试结果见表中。

实施例 2

I. 制备油相电泳液

向 1 升烧瓶中加入 0.5 克 7B 型苏丹红染料（萧山胜达化工厂），417.25 克二甲苯（天津新通精细化工有限公司）以及 73.67 克四氯乙烯（天津大学化工实验厂），将上述组分在 60℃搅拌 6 小时，然后冷却到室温，取 50.13 克混合物，向其中加入黄颜料 PY-14（萧山胜达化工厂），0.78 克 8%1292 水溶液（中国乐凯精细化学品公司）和 0.15 克 Span 80（浙江利民有限公司），将上述混合物用超声波（型号：4710 Ultrasonic Homogenizer, Cole-Parmer instrument co. Chicago）在 30℃、5000 转/分钟条件下处理 5 分钟后，用 400 目不锈钢分样筛过滤，除去机械杂质，得到油相电泳液，备用。

II. 制备第一种囊壁材料水溶液和第二种囊壁材料水溶液

（1）制备聚乙吡咯烷酮与甲醛-萘磺酸缩聚物（亚甲基双萘磺酸钠）的水溶液

取 10 克聚乙吡咯烷酮（型号：K-30，上海化学试剂采购站）加入到 40 毫升去离子水中，然后搅拌加热到 50℃，直至其全部溶解；

取 10 克甲醛-萘磺酸缩聚物（北京纺织研究所）加入到 40 毫升去离子水中，然后搅拌加热到 40℃，直至其全部溶解；

将两种溶液用尼龙布过滤后混合，得到聚乙吡咯烷酮与甲醛-萘磺酸缩聚物（亚甲基双萘磺酸钠）的水溶液，备用。

（2）制备尿素-甲醛预聚体水溶液

把 37%浓度的甲醛溶液 245 克（含甲醛 3mol，天津化学试剂二厂）与 120 克尿素（2mol，北京化工厂）在室温下搅拌混合 30 分钟，然后将混合液转移到带有恒温水浴的 500 毫升三口瓶中，搅拌速度 100 转/分钟，持续搅拌下加入三乙醇胺调节 pH=8，并在 20 分钟内将温度升至 70℃，保温持续搅拌反应 3 小时，得到粘稠的液体，用 1200 毫升去离子水稀释，得到尿素-甲醛预聚体，30℃保温 2000 转/分钟离心 10 分钟除去预聚体中的杂质，备用。

III. 制备微胶囊

将聚乙吡咯烷酮与甲醛-萘磺酸缩聚物的水溶液移到带有恒温水浴的 500 毫升三口瓶中，搅拌速度 120 转/分钟，持续搅拌下加入油相电泳液 25 毫升，保持（20℃、搅拌速度 120 转/分钟）30 分钟，加入 100 毫升去离子水，用 1%的盐酸调节体系的 PH 值为 5，继续反应 2 小时，用 10%的氢氧化钠溶液调节体系的 PH 值为 10，继续反应 30 分钟，加入尿素-甲醛预聚体水溶液 200 毫升，继续用 1%的盐酸调节体系的 PH 值为 5，保持体系的温度和搅拌速度，然后以 0.5 毫升/分钟的速度滴加加入 37%浓度的甲醛溶液 8 毫升（天津化学试剂二厂）调节体系的 PH 值为 5，继续保持体系的温度和搅拌速度反应 60 分钟，自然降温到室温后，得到已包覆微胶囊。

取 30 克微胶囊悬浮液加入到 30 克 5%的聚乙烯醇（北京有机化工厂）水溶液中混合均匀，将得到的混合物涂布到厚 0.7 毫米的透明导电玻璃上，玻璃涂片在 60℃干燥 30 分钟后与另一导电玻璃贴合成一体。加电测试电泳效果，测试结果见表中。

实施例 3

I. 制备油相电泳液

向 1 升烧瓶中加入 0.5 克 7B 型苏丹红染料(萧山胜达化工厂), 417.25 克二甲苯 (天津新通精细化工有限公司)以及 73.67 克四氯乙烯(天津大学化工实验厂), 将上述组分在 60℃搅拌 6 小时, 然后冷却到室温, 取 50.13 克混合物, 向其中加入黄颜料 PY-14(萧山胜达化工厂), 0.78 克 8%1292 水溶液 (中国乐凯精细化学品公司)和 0.15 克 Span 80 (浙江利民有限公司), 将上述混合物用超声波 (型号: 4710 Ultrasonic Homogenizer, Cole-Parmer instrument co.Chicago)在 30℃、5000 转/分钟条件下处理 5 分钟后, 用 400 目不锈钢分样筛过滤, 除去机械杂质, 得到油相电泳液, 备用。

II. 制备第一种囊壁材料水溶液和第二种囊壁材料水溶液

(1) 制备明胶—阿拉伯树胶水溶液

取明胶 10 克加入去离子水 40 克中, 常温下溶胀 40 分钟, 然后搅拌加热到 40℃, 直至明胶全部溶解;

取阿拉伯树胶 10 克加入去离子水 40 克中, 然后搅拌加热到 40℃, 直至阿拉伯树胶全部溶解;

将两种胶液用尼龙布过滤后混合, 得到明胶—阿拉伯树胶水溶液, 备用。

(2) 制备尿素-甲醛预聚体水溶液

把 37%浓度的甲醛溶液 245 克(含甲醛 3mol, 天津化学试剂二厂)与 120 克尿素 (2mol, 北京化工厂) 在室温下搅拌混合 30 分钟, 然后将混合液转移到带有恒温水浴的 500 毫升三口瓶中, 搅拌速度 100 转/分钟, 持续搅拌下加入三乙醇胺调节 pH=8, 并在 20 分钟内将温度升至 70℃, 保温持续搅拌反应 3 小时, 得到粘稠的液体, 用 2000 毫升去离子水稀释, 得到尿素-甲醛预聚体, 30℃保温 2000 转/分钟离心 10 分钟除去预聚体中的杂质, 备用。

III. 制备微胶囊

将明胶—阿拉伯树胶水溶液转移到带有恒温水浴的 500 毫升三口瓶中，在 40℃、150 转/分钟的搅拌速度的搅拌下，加入油相电泳液 35 毫升，继续搅拌 30 分钟，用 1%的盐酸调节体系的 PH 值为 6，将反应体系的温度降至 0℃，保持搅拌速度 150 转/分钟，继续反应 2 小时，用 10%的氢氧化钠溶液调节体系的 PH 值为 10，继续反应 30 分钟，加入尿素-甲醛预聚体水溶液 150 毫升，用 1%的盐酸调节保持体系的 PH 值为 6，然后以 1.0 毫升/分钟的速度滴加 3%乙二醛水溶液 150 毫升(天津化学试剂二厂)，保持温度为 0℃和搅拌速度 150 转/分钟，反应 60 分钟，自然升温到室温后，得到已包覆好的微胶囊。

取 30 克微胶囊悬浮液加入到 30 克 5%的聚乙烯醇(北京有机化工厂)水溶液中混合均匀，将得到的混合物涂布到厚 0.2 毫米的透明 PET 膜上(已预涂 ITO 层)，涂片在 60℃干燥 30 分钟后与另一导电玻璃贴合成一体。加电测试电泳效果，测试结果见表中。

实施例 4

I. 制备油相电泳液

向 1 升烧瓶中加入 0.5 克 7B 型苏丹红染料(萧山胜达化工厂)，417.25 克二甲苯(天津新通精细化工有限公司)以及 73.67 克四氯乙烯(天津大学化工实验厂)，将上述组分在 60℃搅拌 6 小时，然后冷却到室温，取 50.13 克混合物，向其中加入黄颜料 PY-14(萧山胜达化工厂)，0.78 克 8%1292 水溶液(中国乐凯精细化学品公司)和 0.15 克 Span 80(浙江利民有限公司)，将上述混合物用超声波(型号：4710 Ultrasonic Homogenizer, Cole-Parmer instrument co.Chicago)在 30℃、5000 转/分钟条件下处理 5 分钟后，用 400 目不锈钢分样筛过滤，除去机械杂质，得到油相电泳液，备用。

II. 制备第一种囊壁材料水溶液和第二种囊壁材料水溶液

(1) 制备明胶—阿拉伯树胶水溶液

取明胶 8 克加入到 42 毫升去离子水中，常温下溶胀 40 分钟，然后搅拌加热到 40℃，直至明胶全部溶解；

取阿拉伯树胶 8 克加入到 42 毫升去离子水中, 然后搅拌加热到 40℃, 直至阿拉伯树胶全部溶解;

将两种胶液用尼龙布过滤后混合, 得到明胶—阿拉伯树胶水溶液, 备用。

(2) 制备尿素-甲醛预聚体水溶液

把 37%浓度的甲醛溶液 245 克(含甲醛 3mol, 天津化学试剂二厂)与 120 克尿素(2mol, 北京化工厂)在室温下搅拌混合 30 分钟, 然后将混合液转移到带有恒温水浴的 500 毫升三口瓶中, 搅拌速度 100 转/分钟, 持续搅拌下加入三乙醇胺调节 pH=8, 并在 20 分钟内将温度升至 70℃, 保温持续搅拌反应 3 小时, 得到粘稠的液体, 用 1200 毫升去离子水稀释, 得到尿素-甲醛预聚体, 30℃保温 2000 转/分钟离心 10 分钟除去预聚体中的杂质, 备用。

III. 制备微胶囊

将明胶—阿拉伯树胶水溶液转移到带有恒温水浴的 500 毫升三口瓶中, 搅拌速度 150 转/分钟, 持续搅拌下加入油相电泳液 35 毫升, 保持(10° C、搅拌速度 150 转/分钟) 30 分钟, 加入 400 毫升去离子水, 用 1%的盐酸调节体系的 PH 值为 4, 继续反应 2 小时, 用 10%的氢氧化钠溶液调节体系的 PH 值为 12, 继续反应 30 分钟, 加入尿素-甲醛预聚体水溶液 200 毫升, 用 1%的盐酸调节体系的 PH 值为 4, 保持温度为 10℃和搅拌速度 150 转/分钟, 然后以 0.6 毫升/分钟的速度滴加 37%浓度的甲醛溶液 8 毫升(天津化学试剂二厂), 继续保持体系的 PH 值和温度, 反应 60 分钟, 自然升温到室温后, 得到已包覆好的微胶囊。

取 30 克微胶囊悬浮液加入到 30 克 5%的聚乙烯醇(北京有机化工厂)水溶液中混合均匀, 将得到的混合物涂布到厚 0.2 毫米的透明 PET 膜上(已预涂 ITO 层), 涂片在 60℃干燥 30 分钟后与另一导电玻璃贴合成一体。加电测试电泳效果, 测试结果见表中。

各实施例结果比较

实施例	白色自聚微块	平滑度、透明度	胶囊机械强度	胶囊密闭性	备注
比较例 1	★	●	▲	◆	见图 1
比较例 2	★★	●●	▲▲	◆◆	见图 2
实施例 1	---	○	---	◆	见图 3
实施例 2	---	○	---	◆	见图 4
实施例 3	---	○	---	◆	见图 7
实施例 4	---	○	---	◆	见图 9

白色自聚微块

★★：副反应程度很高，白色微块很多；★：副反应程度高，白色微块多；☆有副反应发生，仅有少量微块；---：无副反应发生，没有白色微块。

平滑度和透明度

用光学显微镜观察微胶囊表面平滑度和透明度，显微镜型号：LEICA DMR.评价方法：●●：微胶囊表面粗糙多刺，呈白色，胶囊之间粘连严重；●：微胶囊表面粗糙，浅白色，有粘连但不严重；○：微胶囊表面不够平滑，白色和透明区域相间，胶囊之间基本无粘连；---：微胶囊颗粒性强，相互之间无粘连，表面平滑且透明。

胶囊机械强度

- ▲▲：水洗处理时微胶囊破，电泳液外漏；
▲：水洗处理时未破，但过滤时被筛网刮破；
△：水洗处理和过滤时未破，配制涂布液过程中有少量破裂；
---：后处理过程中微胶囊无破裂现象。

胶囊密闭性

有两种评价方法。

一. 加热烘烤法，将水洗过滤后的无其余组分的微胶囊在表面皿中均匀平铺成约 1mm 厚的一层，放入干燥箱，在 55℃ 无风的状态下对其进行烘烤，根据微胶囊受热后完全失去颜色所用的时间来评价其密闭性。

二. 乙醇浸泡法，将 20 克微胶囊放入 100ml 无水乙醇中进行静止浸泡，胶囊壳密闭性不好的样品，其胶囊芯里与水互不相溶的有机溶剂和背景染料会通过胶囊壁上的微缝隙渗透到无水乙醇中，使无色透明的乙醇变为电泳液的颜色，根据乙醇变色快慢来评价其密闭性。

◆◆：密闭性很差，电泳液外渗快；◆：电泳液外渗较慢；◇：电泳液外渗很慢；---：电泳液无外渗。

有益效果

由表中数据可以看出：采用本发明方法制备出的微胶囊，囊形圆整、囊壁透明、密闭性好、容易分离。其表观平滑度和透明度、机械强度都令人满意，克服了公开方法得到的微胶囊微囊壁表面粗糙，密闭性不好、不易分离的缺点，使其能够满足电泳显示电子纸的要求。

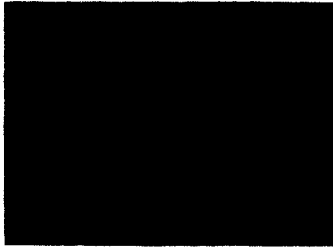


图 1

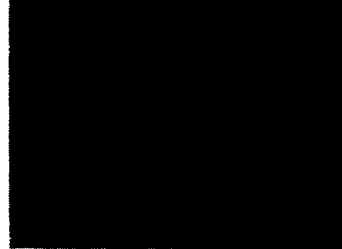


图 2



图 3



图 4

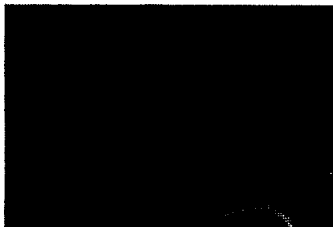


图 5



图 6



图 7

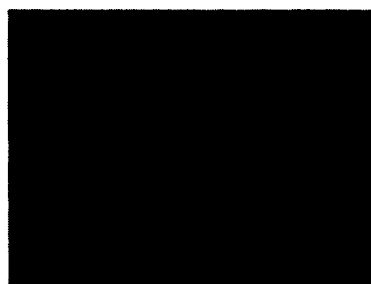


图 8



图 9