

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 33/148 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02803534.8

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1305765C

[22] 申请日 2002.1.8 [21] 申请号 02803534.8

[30] 优先权

[32] 2001.1.9 [33] FR [31] 01/00219

[32] 2001.10.16 [33] FR [31] 01/13328

[86] 国际申请 PCT/IB2002/000038 2002.1.8

[87] 国际公布 WO2002/055434 英 2002.7.18

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.8

[73] 专利权人 AZ 电子材料美国公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 E·亚奎诺特 M·-L·佩拉德

U·法尔克 T·亨宁

[56] 参考文献

CN1051709A 1991.5.29

CN1261860A 2000.8.2

CN1262648A 2000.8.9

CN86106739A 1987.9.16

WO0015552A1 2000.3.23

WO9962628A1 1999.12.9

WO0066491A1 2000.11.9

CN1208248A 1999.2.17

CN1155514A 1997.7.30

审查员 刘会英

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 健

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

具有中性 pH 的阴离子胶态二氧化硅含水悬浮
液的制备方法和其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种具有中性 pH 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液的制备方法，所述的悬浮液在整个时间内是稳定的，并且包括不通过硅氧烷键彼此键合的单个互不相同胶态二氧化硅颗粒。该悬浮液具有高的储存稳定性并特别适用于澄清啤酒、制备化妆配制剂、制备打印机用油墨、涂料和防蚀处理剂。

1. 一种制备 pH 值为 6-8 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液的方法，所述的悬浮液随时间是稳定的，并且包括不通过硅氧烷键彼此键合的单个互不相同的胶态二氧化硅颗粒，其中，使具有碱性 pH 值为 8.5 至 11、比表面积是 20 平方米/克至 700 平方米/克、颗粒直径是 4 纳米至 150 纳米并且二氧化硅的百分含量大于或等于 5 重量%的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液与具有酸性 pH 值为 2 至 3.5、比表面积是 20 平方米/克至 700 平方米/克、颗粒直径是 4 纳米至 150 纳米并且二氧化硅的百分含量大于或等于 5 重量%的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液反应。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于，所述具有碱性 pH 值的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液含有以干重表示的 5 至 200 份二氧化硅，而所述具有酸性 pH 值的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液含有以干重表示的 100 份二氧化硅。

3. 权利要求 1 或 2 的方法获得的 pH 值为 6-8 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液的用途，其用于澄清发酵的未过滤啤酒。

4. 权利要求 1 或 2 的方法获得的 pH 值为 6-8 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液的用途，其用于澄清未发酵的未过滤啤酒。

5. 权利要求 3 的用途，其特征在于，将所述胶态二氧化硅的含水悬浮液加入发酵的未过滤啤酒中，使其进行絮凝，然后分离形成的沉积物，并获得具有良好稳定性且钠含量等于未精制啤酒的透明啤酒。

6. 权利要求 5 的用途，其特征在于，在聚乙烯吡咯烷酮的存在下，将所述胶态二氧化硅的含水悬浮液加入发酵的未过滤啤酒中。

7. 权利要求 5 的用途，其特征在于，将 5 至 500 克/百升所述胶态二氧化硅的含水悬浮液加入发酵的未过滤啤酒中。

8. 权利要求 7 的用途，其特征在于，所述发酵的未过滤啤酒含有量为 5 至 50 克/百升的聚乙烯吡咯烷酮。

9. 权利要求 5 的用途，其特征在于，在啤酒精制之前，加入所述的胶态二氧化硅的含水悬浮液。

10. 权利要求 5 的用途，其特征在于，在啤酒精制之后并在其过

滤之前加入所述的胶态二氧化硅的含水悬浮液。

11. 权利要求 7 的用途, 其特征在于, 在将所述胶态二氧化硅的含水悬浮液加入发酵的未过滤啤酒之前, 将 1 份所述胶态二氧化硅的含水悬浮液在 2 至 100 份含 0.1 克至 10 克 CO_2 /升的水中稀释。

12. 通过权利要求 1 或 2 的方法获得的 pH 值为 6-8 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液的用途, 其用于制备化妆品乳霜或用于制备保护人皮肤免受紫外线辐射的制剂。

13. 保护人皮肤免受紫外线辐射的制剂, 其包含通过权利要求 1 或 2 的方法获得的 pH 值为 6-8 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液。

14. 权利要求 13 的制剂, 其包括作为另一组分的对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯、水杨酸乙基己酯、氰双苯丙烯酸辛酯、二苯酮-3、二苯酮-4、二苯酮-5、N,N-二甲基氨基苯甲酸乙基己酯、4-氨基苯甲酸、乙基己基二甲基对氨基苯甲酸、苯基苯并咪唑磺酸、水杨酸高薄荷酯、水杨酸三甲环己酯、甲氧基肉桂酸异戊酯、4-甲基苄叉樟脑、3-苄叉樟脑、苯-1,4[双(3-甲叉樟脑甲基磺)]酸、樟脑硫酸二甲苄烷铵、苯基苯并咪唑磺酸、对苯二亚甲基二樟脑磺酸、丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷、亚苄基樟脑磺酸、聚丙烯酰胺甲基苄叉樟脑、PEG-25 对氨基苯甲酸、乙基己基三嗪酮、苯并三唑基甲基苯酚三硅氧烷、亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基苯酚、二辛基丁酰胺三嗪酮、苯基二苯并咪唑四磺酸二钠、双乙基己氧基苯酚甲氧基苯酚三嗪、水杨酸-4-异丙基苄酯、对苯二亚甲基二樟脑磺酸、表面处理或未处理的二氧化钛、表面处理或未处理的氧化铁、表面处理或未处理的氧化锌或它们的混合物。

15. 通过权利要求 1 或 2 的方法获得的 pH 值为 6-8 的胶态二氧化硅的含水悬浮液的用途, 其用于制备喷墨打印用油墨。

16. 通过权利要求 1 或 2 的方法获得的 pH 值为 6-8 的胶态二氧化硅的含水悬浮液的用途, 其用于涂料或防蚀处理。

具有中性 pH 的阴离子胶态二氧化硅含水悬浮液的 制备方法和其应用

本发明涉及具有中性 pH 的阴离子胶态二氧化硅含水悬浮液的制备方法和其应用。

EP-A-0 878 838 公开了通过酸性溶液（硝酸、盐酸或硫酸溶液）中和碱性硅溶胶或者通过碱性溶液（钾碱或氨溶液）中和酸性硅溶胶可以获得具有中性 pH 的胶态二氧化硅的含水悬浮液。然而，根据操作条件，获得的胶态悬浮液的时间稳定性在大多数情况下是有限的，这限制了它们的商业开发，尤其是对稳定性最差的具有高比面积的胶态悬浮液来说。

令人惊奇地，申请人发现通过在特殊条件下将酸性硅溶胶与碱性硅溶胶混合可以获得中性硅溶胶，并且该获得的溶胶具有优良的性能，值得注意地是具有显著的随时间的储存稳定性。

此外，借助于本发明的方法，可以制备具有中性 pH 且具有至少 5 重量%或者甚至最高达 25 至 30 重量%并且任选地高于 30 重量%的高二氧化硅含量的阴离子胶态二氧化硅的悬浮液，同时保持优异的时间稳定性，并且这点尤其是对于未通过硅氧烷键彼此键合的单个互不相同的胶态二氧化硅颗粒的悬浮液而言。

出于该原因，本发明提供一种具有中性 pH（pH 6 至 8）的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液的制备方法，所述的悬浮液随时间是稳定的，并且包括未通过硅氧烷键彼此键合的单个互不相同的胶态二氧化硅颗粒，其特征在于，将包含未通过硅氧烷键彼此键合的单个互不相同的胶态二氧化硅颗粒并具有碱性 pH 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液和包含未通过硅氧烷键彼此键合的单个互不相同的胶态二氧化硅颗粒并具有酸性 pH 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液混合。

具有中性 pH 的阴离子胶态二氧化硅的悬浮液的颗粒优选是未通过硅氧烷键彼此键合的单个互不相同的胶态二氧化硅颗粒，有利地其颗粒直径是 4 纳米至 150 纳米，特别是 4 纳米至 100 纳米，优选是 4 纳米至 50 纳米，特别优选是 5 纳米至 50 纳米，更优选是 9 纳米至 50 纳米。

本发明中使用的二氧化硅的颗粒的比表面积有利地是 20 平方米/克至 700 平方米/克。

本发明特别地提供一种制备具有中性 pH (pH 值是 6 至 8) 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液的方法, 所述的悬浮液在整个时间内是稳定的, 并且包括未通过硅氧烷键彼此键合的单个互不相同的胶态二氧化硅颗粒, 其中使 pH 值是 8.5 至 11、比表面积是 20 平方米/克至 700 平方米/克、颗粒直径是 4 纳米至 150 纳米并且二氧化硅的百分含量大于或等于 5 重量% 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液与 pH 值是 2 至 3.5、比表面积是 20 平方米/克至 700 平方米/克、颗粒直径是 4 纳米至 150 纳米并且二氧化硅的百分含量大于或等于 5 重量% 的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液反应。

在上述方法的优选条件下, 使包含 5 至 200 份二氧化硅 (以干重表示) 的碱性阴离子胶态二氧化硅的悬浮液与包含 100 份二氧化硅 (以干重表示) 的酸性阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液反应。

本发明的方法使得制备具有中性 pH 值 (pH 为 6-8)、小的颗粒尺寸 (4 纳米至 150 纳米) 并且二氧化硅浓度最高达 30 重量% 的胶态二氧化硅的含水悬浮液成为可能。

出于此原因, 用于实施上述方法的起始的胶态二氧化硅碱性和酸性悬浮液优选包含至少 5 重量%, 有利地至少 10 重量%, 特别地至少 15 重量%, 优选地至少 20 重量% 和更优选至少 30 重量% 的二氧化硅。

使用碱性胶态二氧化硅的含水悬浮液代替常规的碱溶液可以以更少侵蚀和更为控制的方式进行酸性胶态二氧化硅的含水悬浮液的中和, 在以工业规模制备胶态二氧化硅的中性含水悬浮液中这是非常重要的。

通过本发明的方法获得的具有中性 pH 值的阴离子二氧化硅的悬浮液表现出下面实验部分说明的显著性能。

虽然由小的颗粒组成并因此具有高的比表面积, 但是它们在整个时间内具有优异的稳定性。然而, 已知不在碱性 pH 下, 如果该胶态二氧化硅颗粒具有高的比表面积并因此具有小的颗粒直径, 那么胶态二氧化硅的悬浮液在整个时间内的稳定性是更加难以获得的。

它们在整个时间内的稳定性相当于具有碱性 pH 值的胶态二氧化硅的含水悬浮液的稳定性。这点是特别值得注意的。

在整个时间内的稳定性首先反映在具有中性 pH 值的阴离子胶态二氧化硅的含水悬浮液在储存期间粘度恒定，并且因此反映在整个时间内不形成凝胶或沉淀。

在整个时间内的稳定性还反映在具有中性 pH 值的阴离子胶态悬浮液在储存期间密度均匀，即在整个时间内不存在沉降。

这些性能使可通过本发明的方法获得的该二氧化硅的含水悬浮液是特别吸引人的，特别是对于啤酒的澄清。

出于该理由，本发明还提供上述中性胶态二氧化硅的含水悬浮液用于澄清发酵的未过滤啤酒和澄清未发酵的未过滤啤酒的用途。

更确切地说，本发明提供一种澄清发酵的未过滤啤酒的方法，其特征在于，将上述具有中性 pH 值的胶态二氧化硅的含水悬浮液加入发酵的未过滤啤酒中，进行絮凝，然后分离形成的沉积物，并获得具有好的稳定性和钠含量等于非精制啤酒的透明啤酒。

本发明还提供一种澄清上述啤酒的方法，其特征在于，在聚乙烯吡咯烷酮的存在下，如上所述，将具有中性 pH 值的胶态二氧化硅的含水悬浮液加入发酵的未过滤的啤酒中。

本发明还提供澄清上述发酵的未过滤啤酒的方法，其特征在于，将 2 至 500 克/百升、特别地 5 至 500 克/百升、优选 20 至 100 克/百升、更优选 25 至 75 克/百升和最优选 50 克/百升的上述具有中性 pH 值的胶态二氧化硅的含水悬浮液加入发酵的未过滤的啤酒中。

优选将该悬浮液事先在 2 至 100 份含 0.1 克至 10 克 CO_2 /升的水中稀释。

本发明还提供澄清上述发酵的未过滤啤酒的方法，其特征在于，在 5 克至 50 克/百升、优选 5 克至 10 克/百升和更优选约 10 克/百升的聚乙烯吡咯烷酮的存在下将本发明的具有中性 pH 值的胶态二氧化硅的含水悬浮液加入发酵的未过滤啤酒中。

在实施上述方法的优选条件下，在对啤酒进行精制之前加入所述的具有中性 pH 值的胶态二氧化硅的含水悬浮液。

在使用的其它条件下，将具有中性 pH 值的胶态二氧化硅的悬浮液在啤酒已被精制后并在其过滤之前加入。

令人惊奇地，并且是本领域专业人员意想不到地，现在已经发现，使用中性 pH 值的阴离子胶态二氧化硅可以获得在皮肤上具有好的涂抹

性并防止皮肤上具有通常产生的发粘感觉的制剂。

在与人体接触的制剂中使用该胶态二氧化硅的基本的先决条件是相适应的 pH。迄今为止还不能将胶态二氧化硅加入具有相适应的 pH 的制剂中，因为由于中和而使二氧化硅沉淀出。

只有制备中性 pH 的阴离子胶态二氧化硅的可能性才能使这样的制剂成为可能。

US5,827,508 描述了二苯甲酰甲烷遮光剂组分与氧化锌一起用于防护 UV 辐射。正如其中所述的一样，人皮肤在未防护下暴露在 UV 辐射下可以造成短期的不利效果，例如红斑（晒斑），以及长期损害，例如肤色产生变化并导致皮癌。

出于该目的，市场上大量供应在日光浴之前和期间针对性使用的遮光剂制剂，但是也日益增多地供应日常使用的防止太阳辐射的长期作用的产品。

这里存在的一个问题是通常足以防护 UVB 辐射（290 至 320 纳米波长），但是不足以 UVA 辐射（320 至 400 纳米波长）。使用二苯甲酰甲烷遮光剂组分和使用其它的有机 UVA 过滤剂和/或无机过滤剂例如氧化锌在这方面还存在缺陷。

遮光剂配制品通常的不利性能是在皮肤上的涂抹性差，并在使用后有非常粘的感觉。

最后，本发明还提供上述中性胶态二氧化硅的含水悬浮液用于制备化妆护肤霜的用途。

本发明的制剂适合于保护人的皮肤，特别是适合于防护 UV 辐射的不利作用。可以将它们配制成各种不同的产品形式，例如乳液、凝胶、液体、洗液、膏体、喷射液、棒状物、油状物、泡沫、唇膏、浸湿的清洁和护理擦剂等。

实施本发明方法的优选条件也适用于本发明的其它主题，特别是适合于因此获得的悬浮液的用途。

本发明的制剂包含 0.01 至 20 重量%、优选 0.1 至 10 重量%、特别优选 0.2 至 7 重量%的于悬浮液中的中性 pH 的胶态二氧化硅。为了防止增白作用，该二氧化硅的颗粒尺寸是 4 纳米至 150 纳米，优选是 4 纳米至 50 纳米。

本发明的制剂可以包含一种或多种其它的能够散射、反射或吸收

UV 辐射的组分。该制剂与单个组分本身相比具有协同的更高的 UV 吸收。

适合于该目的的尤其是对甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯、水杨酸乙基己酯、氰双苯丙烯酸辛酯、氧苯酮 (oxybenzone) / 二苯酮-3、二苯酮-4、二苯酮-5、N, N-二甲基氨基苯甲酸乙基己酯、4-氨基苯甲酸/PABA、乙基己基二甲基 PABA、苯基苯并咪唑-磺酸、水杨酸高薄荷酯、水杨酸三甲环己酯 (homosalate)、甲氧基肉桂酸异戊酯、4-甲基苄叉樟脑、3-苄叉樟脑、苯-1, 4[双(3-甲叉樟脑 (methylenecamphor) -甲基磺)] 酸、樟脑硫酸二甲苄烷铵 (camphor benzalkonium methosulphate)、苯基苯并咪唑磺酸、对苯二亚甲基二樟脑磺酸、丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷、亚苄基樟脑磺酸、聚丙烯酰胺甲基苄叉樟脑、PEG-25 PABA、乙基己基三嗪酮、苯并三唑基甲基苯酚三硅氧烷、亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基苯酚、二辛基丁酰氨基三嗪酮、苯基二苯并咪唑四磺酸二钠、双乙基己氧基苯酚甲氧基苯酚-三嗪、水杨酸-4-异丙基苄酯、对苯二亚甲基二樟脑磺酸和其混合物。

可以使用的颜料/微颜料是表面处理或未处理的二氧化钛、氧化铁和/或氧化锌和其混合物。

至于其它的辅助剂和添加剂，本发明的制剂可以包含自行晒黑剂、乳化剂、增稠剂、富脂剂、脂肪、蜡、稳定剂、生物源的活性成分、抗氧化剂、水溶助长剂、增溶剂、基础剂、表面活性剂、阳离子聚合物、甘油、防腐剂、分散剂以及蛋白质衍生物，例如明胶、骨胶原水解产物、天然或者合成基的多肽、蛋黄、卵磷脂、羊毛脂和羊毛脂衍生物、脂肪醇、硅氧烷、脱臭剂、具有溶角蛋白作用和皮肤角质层增生作用 (keratoplastic) 的物质、酶和载体物质以及润湿物质、染料和香料。此外，在本发明的制剂中也可以加入具有抗菌作用的试剂。

可以使用的自行晒黑剂是二羟基丙酮。

可以使用的阴离子乳化剂是： C_{10} - C_{20} -烷基和亚烷基羧酸盐、烷基醚羧酸盐、脂肪醇硫酸盐、脂肪醇醚硫酸盐、烷基酰胺硫酸盐和磺酸盐、脂肪酸烷基酰胺聚乙二醇醚硫酸盐、链烷硫酸盐、链烷磺酸盐和羟基链烷磺酸盐、烯属磺酸酯、羟乙基磺酸的酰基酯、磺基脂肪酸酯、烷基苯磺酸盐、烷基苯酚乙二醇醚磺酸盐、磺基琥珀酸盐、磺基琥珀

酸一酯和二酯、脂肪醇醚磷酸盐、蛋白质脂肪酸缩合产物、烷基单酸甘油酯硫酸盐和磺酸盐、烷基甘油酯醚磺酸盐、脂肪酸甲氨基乙磺酸盐、脂肪酸肌氨酸酯、磺基蓖麻酸盐、amphoacetates 或者 amphoglycinates、酰基谷氨酸盐。这些化合物和其混合物可以其水溶性或者水分散性盐例如钠盐、钾盐、镁盐、铵盐、单-、二-和三乙醇铵盐和类似的烷基铵盐形式使用。

适合的阳离子乳化剂是季铵盐例如二-(C₁₀-C₂₄-烷基)二甲基氯化铵或溴化铵, 优选二-(C₁₂-C₁₈-烷基)-二甲基氯化铵或溴化铵; C₁₀-C₂₄-烷基二甲基乙基-氯化铵或溴化铵; C₁₀-C₂₄-烷基三甲基氯化铵或溴化铵, 优选十六烷基三甲基氯化铵或溴化铵和 C₂₀-C₂₂-烷基三甲基氯化铵或溴化铵; C₁₀-C₂₄-烷基二甲基苄基-氯化铵或溴化铵, 优选 C₁₂-C₁₈-烷基二甲基苄基-氯化铵; N-(C₁₀-C₁₈-烷基)-氯化吡啶𬍇或溴化吡啶𬍇, 优选 N-(C₁₂-C₁₆-烷基)-氯化吡啶𬍇或溴化吡啶𬍇; N-(C₁₀-C₁₈-烷基)异喹啉𬍇氯化物、溴化物或单烷基磺酸盐; N-(C₁₂-C₁₈-烷基 polyoyl 氨基甲酰基甲基)-氯化哌啶𬍇; N-(C₁₂-C₁₈-烷基)-N-甲基吗啉𬍇氯化物、溴化物或单烷基硫酸盐; N-(C₁₂-C₁₈-烷基)-N-乙基吗啉𬍇氯化物、溴化物或单烷基硫酸盐; C₁₆-C₁₈-烷基五氧乙基氯化铵二异丁基苯氧基乙氧基乙基二甲基苄基氯化铵; N, N-二乙基氨基乙基硬脂酰胺和-油酰胺与盐酸、乙酸、乳酸、柠檬酸、磷酸的盐; N-酰基氨基乙基-N, N-二乙基-N-甲基铵的氯化物、溴化物或单烷基硫酸盐和 N-酰基氨基乙基-N, N-二乙基-N-苄基铵的氯化物、溴化物或单烷基硫酸盐, 其中酰基优选是硬脂酰基或油酰基。

可以作为亲水组分使用的适合的非离子乳化剂的实例是脂肪醇乙氧基化物(烷基聚乙二醇); 烷基苯酚聚乙二醇; 烷基硫醇聚乙二醇; 脂肪胺乙氧基化物(烷基氨基聚乙二醇); 脂肪酸乙氧基化物(酰基聚乙二醇); 聚丙二醇乙氧基化物(poloxoamers); 脂肪酸酰胺聚乙二醇; N-烷基-、N-烷氧基多羟基脂肪酸酰胺, 特别是脂肪酸 N-甲基葡萄糖酰胺、蔗糖酯; 聚乙二醇醚、烷基多苷、磷酸酯(乙氧基化的和未乙氧基化的单-、二-和三磷酸酯); 氧化胺, 例如 C₁₂-C₁₈-烷基二甲基氧化胺、脂肪酸酰胺烷基二甲基氧化胺。

两性乳化剂是: 作为碱金属和单-、二-和三烷基铵盐的 N-(C₁₂-C₁₈-烷基)-3-氨基丙酸盐和 N-(C₁₂-C₁₈-烷基)-3-亚氨基二丙酸盐; N-酰基

氨基烷基-N,N-二甲基乙酰甜菜碱, 优选 N-(C₈-C₁₈-酰基)氨基丙基-N,N-二甲基乙酰甜菜碱; C₁₂-C₁₈-烷基二甲基磺基丙基甜菜碱; 基于咪唑啉的两性表面活性剂(商品名: Miranol®、Steinapon®), 优选 1-(羧基甲氧基乙基)-1-(羧基甲基)-2-月桂基咪唑啉鎓和酰基谷氨酸盐的钠盐。

适合的非离子化 O/W 助乳化剂是 2 至 30 摩尔环氧乙烷和/或 0 至 5 摩尔的环氧丙烷与具有 8 至 22 个碳原子的直链脂肪醇、与具有 12 至 22 个碳原子的脂肪酸和与在烷基中具有 8 至 15 个碳原子的烷基苯酚的加成产物; 1 至 30 摩尔的环氧乙烷与甘油的加成产物的 C₁₂-C₁₈-脂肪酸单-和二酯; 具有 6 至 22 个碳原子的饱和和不饱和脂肪酸及其环氧乙烷加成产物的甘油单-和二酯和脱水山梨醇单-和二酯; 15 至 60 摩尔环氧乙烷与蓖麻油和/或氢化蓖麻油的加成产物; 多元醇以及特别是聚甘油酯, 例如多聚蓖麻酸聚甘油酯和聚-12-羟基硬脂酸聚甘油酯。二种或多种这类物质的混合物也是适合的。环氧乙烷和/或环氧丙烷与脂肪醇、脂肪酸、烷基苯酚、脂肪酸的甘油单-和二酯和脱水山梨醇单-和二酯或者与蓖麻油的加成产物是已知的、商业上可获得的产品。这些是其平均烷氧基化程度相当于环氧乙烷和/或环氧丙烷与加成反应进行时的底物的含量比的同系混合物。

被称作“去污聚合物”的聚合物同样也适合作为亲水组分, 这些聚合物特别是通过 40 至 52、优选 45 至 50 摩尔%的一种或多种二元羧酸或其酯、10 至 40、优选 20 至 35 摩尔%乙二醇和/或丙二醇、3 至 20、优选 10 至 15 摩尔%聚乙二醇、0 至 10 摩尔%的 5 至 80 摩尔烯化氧与 1 摩尔 C₁-C₂₄-醇、C₆-C₁₈-烷基苯酚或 C₈-C₂₄-烷基胺的水溶性加成产物和 0 至 10 摩尔%的一种或多种具有 3 至 6 个羟基的多元醇的缩聚反应获得的低聚酯。

适合的油状物质的实例是具有 6 至 18、优选 8 至 10 个碳原子的格尔伯特醇、直链 C₆-C₁₃-脂肪酸与直链 C₆-C₂₀-脂肪醇的酯、支链 C₆-C₁₃-羧酸与直链 C₆-C₂₀-脂肪醇的酯、直链 C₆-C₁₈-脂肪酸与支链醇特别是 2-乙基己醇的酯、直链和/或支链脂肪酸与多元醇(例如二聚二醇或三聚三醇)和/或格尔伯特醇的酯、基于 C₆-C₁₀-脂肪酸的三酸甘油酯、植物油、支链伯醇、取代的环己烷、格尔伯特羧酸酯、二烷基醚、脂族或芳族的。

可以作为富脂剂使用的物质的实例是聚乙氧基化的羊毛脂衍生物、卵磷脂衍生物、多元醇脂肪酸酯、单酸甘油酯和脂肪酸链烷醇酰胺，后者也作为泡沫稳定剂。典型的脂肪实例是甘油酯，而适合的蜡特别是蜂蜡、石蜡或微晶蜡，任选地与亲水蜡例如十六烷基十八烷醇混合。

适合的抗氧化剂是过氧化物歧化酶、生育酚（维生素 E）和抗坏血酸（维生素 C）。

特别适合的增稠剂和分散剂是具有 14 至 22、特别优选 16 至 22 个碳原子的脂肪酸的乙二醇酯，特别是硬脂酸单-和二乙二醇酯、同样优选的是硬脂精单乙醇酰胺、硬脂精二乙醇酰胺、硬脂精异丙醇酰胺、硬脂精单乙醇酰胺硬脂酸酯、硬脂酸十八酯、棕榈酸十六烷基酯、甘油硬脂酸酯、硬脂酰胺二乙醇酰胺二硬脂酸酯、硬脂酰胺单乙醇酰胺硬脂酸酯、N,N-二烷基（ $C_{12}-C_{22}$ ，特别是 $C_{16}-C_{18}$ ）-氨基苯甲酸和其可溶性盐、N,N-二（ $C_{16}-C_{18}$ ）-酰胺苯甲酸和衍生物。特别适合的是聚丙烯酸酯、carbomers，特别是基于丙烯酰胺烷基磺酸和 N-乙烯基酰胺的水溶性或水溶胀性的共聚物。

原则上，适合的增溶剂是所有一元醇或多元醇和乙氧基化的醇类。优选使用具有 1 至 4 个碳原子的醇类，例如乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇和异丁醇、丙三醇和所述醇的混合物。其它优选的醇类是具有相对分子量低于 2000 的聚乙二醇。特别优选的是使用相对分子量是 200 至 600 的并且含量最高达 45 重量%的聚乙二醇和相对分子量为 400 至 600 的含量为 0.5 至 15 重量%的聚乙二醇。其它适合的溶剂例如是三醋精（三乙酸甘油酯）和 1-甲氧基-2-丙醇。

适合的载体材料是植物油、天然和氢化的油、蜡、脂肪、水、醇类、多羟基化合物、丙三醇、甘油酯、液体石蜡、液体脂肪醇、甾醇、聚乙二醇、纤维素和纤维素衍生物。

可以使用的杀真菌活性成分是酮康唑、醋苯苄唑、特比萘芬、联苯苄唑、氯苯硫丁唑、氯康唑、克霉唑、益康唑、恩康唑、芬替康唑、异康唑、咪康唑、硫康唑、噻康唑、氟康唑、依他康唑、特康唑、纳呋替芬、硫氧吡啶锌和羟甲辛吡酮。

可以使用的护理物质是用量为 0.0001 至 10 重量%的尿囊素和没药醇。

适合的阳离子聚合物例如是阳离子纤维素衍生物、阳离子淀粉、二烯丙基铵盐和丙烯酰胺的共聚物、季铵化乙烯吡咯烷酮/乙烯咪唑聚合物、聚乙二醇和胺的缩合产物、季铵化的胶原多肽、季铵化的小麦多肽、聚乙烯亚胺、阳离子硅氧烷聚合物例如酰胺甲聚硅氧烷、己二酸和二甲基氨基-羟基丙基二亚乙基三胺的共聚物、聚氨基聚酰胺、阳离子甲壳质衍生物例如脱乙酰壳多糖。

适合的硅氧烷化合物的实例是聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、环状硅氧烷和氨基-、脂肪酸-、醇-、聚醚-、环氧-、氟-和/或烷基改性的硅氧烷化合物和聚烷基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、聚醚硅氧烷共聚物（如在 US5,104,645 及其中引述的出版物中描述的），它们在室温可以呈液态或者也可以树脂形式存在。

本发明的制剂可以与常规神经酰胺、假神经酰胺、脂肪酸 N-烷基聚羟基烷基酰胺、胆甾醇、胆甾醇脂肪酸酯、脂肪酸、三酸甘油酯、脑苷脂、磷脂和类似物质混合。

可得到的增湿物质的实例是棕榈酸异丙酯、甘油和/或山梨糖醇，其用量是 0.1 至 50 重量%。

助剂和添加剂的总量可以是 1 至 10，优选是 2 至 5 重量%，以该组合物计。

本发明的另一目的是上述中性胶态二氧化硅的含水悬浮液的用途，用于制备喷墨打印用的油墨。

本发明的另一目的是上述中性胶态二氧化硅的含水悬浮液的用途，用于涂料和防蚀处理。

下面的实施例用于说明本发明。

实施例 1

制备 pH 是 7.0 和平均颗粒直径是 9 纳米的胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A)

使 pH 是 9、含 30 重量%的二氧化硅、平均颗粒直径是 9 纳米并用钠稳定的胶态二氧化硅的含水悬浮液 (B) 通过酸形式的含磺基的阳离子交换树脂以便使其去离子。

获得 pH 是 2.2 并含 30 重量%二氧化硅、平均颗粒直径是 9 纳米的胶态二氧化硅的含水悬浮液 (C)。该悬浮液 (C) 是非常不稳定的，因此必须迅速使用。

然后,在搅拌下,将 30.5 克的碱性胶态二氧化硅的含水悬浮液(B)加入 145.1 克的酸性胶态二氧化硅的含水悬浮液(C)中。

获得的中性胶态二氧化硅的含水悬浮液(A)具有下列特性:

- pH: 7.0
- 密度: 1.200
- 可滴定的 Na_2O %: 0.095 %
- Na_2O 总量 %: 0.19 %
- 比表面积: 280 平方米/克
- 平均颗粒直径: 9 纳米
- 二氧化硅 %: 30 重量%。

该中性胶态二氧化硅的含水悬浮液(A)的储存稳定性与碱性胶态二氧化硅的含水悬浮液(B)的储存稳定性相当。

储存稳定性	中性悬浮液 A	碱性悬浮液 B	酸性悬浮液 C
25℃	> 6 个月	> 6 个月	24 小时
50℃	> 6 个月	> 6 个月	10 小时
75℃	> 6 个月	> 6 个月	1 小时

实施例 2

制备 pH 是 7.0 和平均颗粒直径是 12 纳米的胶态二氧化硅的含水悬浮液(D)

使 pH 是 9、含 30 重量%的二氧化硅、平均颗粒直径是 12 纳米并用钾稳定的胶态二氧化硅的含水悬浮液(E)通过酸形式的含磺基的阳离子交换树脂以便使其去离子。获得 pH 是 2.3 并含 30 重量%二氧化硅、平均颗粒直径是 12 纳米的胶态二氧化硅的含水悬浮液(F)。该悬浮液(F)是非常不稳定的,因此必须迅速使用。

然后,在搅拌下,将 45 克的碱性胶态二氧化硅的含水悬浮液 E 加入 150 克的酸性胶态二氧化硅的含水悬浮液 F 中。获得的中性胶态二氧化硅的含水悬浮液(D)具有下列特性:

- pH: 7.0
- 密度: 1.202
- 可滴定的 K_2O %: 0.3 %
- 比表面积: 200 平方米/克
- 平均颗粒直径: 12 纳米

- 二氧化硅%：30 重量%。

测试该中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (D) 的储存稳定性，其与 (E) 型碱性胶态二氧化硅的含水悬浮液的稳定性相当。

储存稳定性	中性悬浮液 D	碱性悬浮液 E	酸性悬浮液 F
25℃	> 6 个月	> 6 个月	8 小时
50℃	> 6 个月	> 6 个月	1 天
75℃	> 6 个月	> 6 个月	4 小时

实施例 3

制备 pH 是 7.0 和平均颗粒直径是 25 纳米的胶态二氧化硅的含水悬浮液 (G)

使 pH 是 9、含 30 重量%的二氧化硅、平均颗粒直径是 25 纳米并用钠稳定的胶态二氧化硅的碱性含水悬浮液 (H) 通过酸形式的含磺基的阳离子交换树脂以便使其去离子。

获得 pH 是 2.3 并含 30 重量%二氧化硅、平均颗粒直径是 25 纳米的胶态二氧化硅的酸性含水悬浮液 (I)。该悬浮液 (I) 是非常不稳定的，因此必须迅速使用。

然后，在搅拌下，将 51 克胶态二氧化硅的碱性含水悬浮液 (H) 加入 68.5 克胶态二氧化硅的酸性含水悬浮液 (I) 中。

然后获得中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (G)，其具有下列特性：

- pH: 7.0
- 密度: 1.197
- 可滴定的 Na_2O : 0.3 %
- 比表面积: 115 平方米/克
- 平均颗粒直径: 25 纳米
- 二氧化硅%：30 重量%。

测定该中性胶态二氧化硅的悬浮液 (G) 的储存稳定性，其与 (H) 型碱性胶态二氧化硅的悬浮液的稳定性相当。

储存稳定性	中性悬浮液 G	碱性悬浮液 H
25℃	> 6 个月	> 6 个月
50℃	> 6 个月	> 6 个月
75℃	> 6 个月	> 6 个月

对比例 1

制备 pH 是 7.0 和平均颗粒直径是 9 纳米并用钠稳定的胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A')

在搅拌下, 将 15 克的 1N 硫酸加入 100 克实施例 1 中描述的碱性含水悬浮液 (B) 中, 以使 pH 为 7。

获得中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A'), 其具有下列储存稳定性:

储存稳定性	中性悬浮液 A'	碱性悬浮液 B
25℃	2 小时	> 6 个月
50℃	20 分钟	> 6 个月
75℃	迅速凝胶化	> 6 个月

发现通过酸中和碱性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (B) 获得的中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A') 在商业上不能使用, 因为其稳定性特别差。

实施例 4

中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 用于澄清发酵的未过滤啤酒的用途

将 50 克/百升或 100 克/百升实施例中描述的中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 加入未精制的啤酒 (J) (其已经在 8℃ 下经历了 7 天主发酵)。

将其中已经加入中性胶态二氧化硅含水悬浮液 (A) 的该啤酒在 3℃ 下在罐中储存 4 周。

然后在硅藻土过滤器上过滤。之后将过滤的试样通过啤酒厂装桶以确保将加压试验中氧气的影响降低至最低。

通过加压试验测定啤酒的稳定性 (0℃/40℃/0℃), 通过 Ross 和 Clark 试验测试泡沫, 并通过欧洲啤酒条约 (EBC) 试验测定色度。

获得的结果总结在下表中：

	中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 的加入量		
	0 克/百升	50 克/百升	100 克/百升
稳定性 (热天)	8	≥ 25	≥ 25
色度 (EBC)	4.4	4.4	4.4
泡沫	105	65	55
pH	4.29	4.36	4.38
Na mg/l	7.9	8.3	8.1
Ca mg/l	29.7	30.9	29.9
K mg/l	460	490	477
Mg mg/l	81.8	85.7	84.5
类鞣质 mg/l	55	52	51
白色花素 mg/l	55	58	55
黄烷类 mg/l	40	28	30

可以看出，加入 50 克/百升或者 100 克/百升中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 在不明显改变钠、钙、钾和镁含量下显著改善了啤酒的稳定性。此外，可以看出加入 50 克/百升或者 100 克/百升中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 可以降低啤酒中存在的多酚类（类鞣质、白色花素、黄烷类）。

加入 50 克/百升中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 与不含这种含水悬浮液的啤酒相比将使大多数所需的特性获得明显改善。

实施例 5

在聚乙烯吡咯烷酮的存在下使用中性胶态二氧化硅的含水悬浮液澄清发酵的未过滤啤酒的用途

将 50 克/百升和 100 克/百升实施例 1 中描述的中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 加入未精制的啤酒 (J)（其已经在 8℃ 下经历了 7 天主发酵）。

将其中已经加入中性胶态二氧化硅含水悬浮液 (A) 的该啤酒在 3℃ 下在罐中储存 4 周。

加入 10 克/百升聚乙烯吡咯烷酮，然后在接触 1 小时之后，在硅藻土过滤器上过滤。

之后将过滤的试样通过啤酒厂装桶以确保将加压试验中氧气的影响降低至最低。

获得的结果总结在下表中：

	0 克/百升悬浮液 (A) + 0 克/百升聚乙烯吡咯烷酮	50 克/百升悬浮液(A)+ 10 克/百升聚乙烯吡咯烷酮	100 克/百升悬浮液(A)+ 10 克/百升聚乙烯吡咯烷酮
稳定性 (热天)	11	13	15
色度 (EBC)	4.5	4.5	4
泡沫	110	95	85
pH	4.25	4.29	4.32
Na mg/l	7.3	7.5	7.0
Ca mg/l	29.4	29	29.4
K mg/l	456	455	473
Mg mg/l	82.4	83.7	85
类鞣质 mg/l	36	29	30
白色花素 mg/l	54	46	53
黄烷类 mg/l	35	21	31

与实施例 4 相比，在 50 或 100 克/百升中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 A 中加入 10 克/百升聚乙烯吡咯烷酮可以更显著地降低多酚类（类鞣质、白色花素、黄烷类）含量，并且使泡沫更稳定，同时还保持恒定的钠、钙、钾和镁含量。

对比例 2

碱性胶态二氧化硅的含水悬浮液用于澄清发酵的未过滤啤酒的用途

将 25、50、75 和 100 克/百升实施例 1 中描述的碱性胶态二氧化硅的悬浮液 (B) 加入未精制的啤酒 (K)（其已经在 8℃ 下经历了 7 天主发酵）。

将其中已经加入碱性胶态二氧化硅含水悬浮液 (B) 的该啤酒在 3℃ 下在罐中储存 4 周。

然后在硅藻土过滤器上过滤。之后将过滤的试样通过啤酒厂装桶以确保将加压试验中氧气的影响降低至最低。

获得的结果总结在下表中:

	0 克/百升 悬浮液 (B)	25 克/百升 悬浮液 (B)	50 克/百升 悬浮液 (B)	75 克/百升 悬浮液 (B)
稳定性 (热天)	0.3	2	3	3.5
色度 (EBC)	2.8	1.9	1.4	1.2
泡沫	107	116	122	118
Na mg/l	5.8	8.1	8.1	8.5
Ca mg/l	30	27	27	25
Mg mg/l	100	101	95	90

可以看出, 在发酵的未过滤啤酒中加入碱性胶态二氧化硅含水悬浮液 (B) 可以提高前者的稳定性。另一方面, 可以明显提高过滤啤酒中的钠含量, 其不是 Rheinheitsgebot (德国纯化法) 许可的。

实施例 6

在 8℃ 下主发酵 7 天之后, 将 0 至 100 克/百升实施例 1 中描述的中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 加入未精制的啤酒 (在 8℃ 下发酵 7 天之后来自同一批麦芽的啤酒) 中。

将其中已经加入中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 的该啤酒在 3℃ 下在罐中储存 4 周。

然后在硅藻土过滤器上进行过滤。之后将过滤的试样通过啤酒厂装桶以确保将加压试验中氧气的影响降低至最低。

获得的结果总结在下表中:

中性胶态二氧化硅含水悬浮液 (A) 的加入量 (克/百升)	稳定性 (热天)	色度 (EBC')	泡沫	pH
0	8	4.4	105	4.29
10	> 20	4.4	102	4.30
20	> 20	4.4	100	4.32
50	> 20	4.4	65	4.36
100	> 20	4.4	55	4.38

*欧洲啤酒条约

加入少量中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 可以明显改善啤酒的稳定性, 而不会改变色度和泡沫值。

实施例 7

将 1 份中性胶态二氧化硅 (A) 用 10 份充了碳酸气的水 (0.5g CO₂/L) 稀释。该稀释对所述的中性胶态二氧化硅 (A) 未产生不稳定的影响。

在 8℃ 下主发酵 7 天之后, 将 0 至 100 克/百升胶态二氧化硅加入未精制啤酒 (在 8℃ 下发酵 7 天之后来自同一批麦芽的啤酒) 中。

将其中已经加入中性胶态二氧化硅 (A) 的该啤酒在 3℃ 下在罐中储存 4 周。然后加入 10 克 PVPP, 1 小时之后, 在硅藻土过滤器上进行过滤。然后将过滤的试样通过啤酒厂装桶以确保将加压试验中氧气的影响降低至最低。

借助于加压试验 (0℃/40℃/0℃) 测定啤酒的稳定性。通过 Ross 和 Clark 试验评价泡沫。

获得的结果表明, 同实施例 1 中的一样, 稳定性得到改善, 同时保持低的钠含量, 并且不会改变色度、钙、钾和镁值。

实施例 8

将 1 份中性胶态二氧化硅 (A) 用 100 份充了碳酸气的水 (0.5g CO₂/L) 稀释。

在 8℃ 下主发酵 7 天之后, 将 0 至 100 克/百升的中性胶态二氧化硅 (A) 加入未精制啤酒 (在 8℃ 下发酵 7 天之后来自同一批麦芽的啤酒) 中。

将其中已经加入中性胶态二氧化硅 (A) 的该啤酒在 3℃ 下在罐中储存 4 周。然后加入 10 克 PVPP, 1 小时之后, 在硅藻土过滤器上进行过滤。然后将过滤的试样通过啤酒厂装桶以确保将加压试验中氧气的影响降低至最低。

借助于加压试验 (0℃/40℃/0℃) 测定啤酒的稳定性。通过 Ross 和 Clark 试验评价泡沫。

获得的结果表明, 同实施例 1 中的一样, 稳定性得到改善, 同时保持低的钠含量, 并且不会改变色度、钙、钾和镁值。

实施例 9

使用中性胶态二氧化硅的含水悬浮液制备水包油防晒霜的用途

1) 在 80℃ 下将下列组分混合:

- 5% ®Hostaphat CS120 Clariant (磷酸硬脂醇酯)

- 2.5 % ®Tegin M (甘油硬脂酸酯)
- 2 % 硬脂酸
- 1 % 鲸蜡醇
- 2 % Abil 100 (聚二甲基硅氧烷)
- 3 % 低粘度矿物油
- 3 % ®Cetiol 868 (硬脂酸辛酯)
- 3 % Myritol 318 (辛/癸酸甘油三酯)
- 5 % ®Eusolex 6300 (樟脑-4-亚甲基二甲苯胺)

2) 然后加入下列组分:

- 0.2 % ®Pemulen TR1 (交联的聚合物丙烯酸酯/丙烯酸 C₁₀₋₃₀

烷基酯)

- 12.5 % 中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A)

3) 将第 1) 部分中的组分搅匀在第 2) 部分中。

4) 将下列组分加热至 80℃:

- 0.6 % ®Hostapon CL g (月桂酰谷氨酸钠)
- 4 % ®Eusolex 232 (苯基苯并咪唑酮磺酸)
- 2.21 % tromethamine (三(羟基羟甲基)氨基甲烷)
- 0.2 % 尿囊素 Clariant
- 5 % 甘油
- 防腐剂: 90
- 水: 49.49 %
- 香料: 0.30 %

5) 在 30℃ 下将第 4) 部分加入第 3) 部分中。

6) 将该乳化液搅匀。

获得的防晒霜可以避免由二氧化钛引起的白度, 并且在涂覆到皮肤上时感觉更柔软和更怡人。

下面实施例的目的在于更详细地说明本发明的主题, 但不是对本发明的限定。在该表中, % 是重量%。

实施例 10具有 UV 防护功能的日霜

INCI	商品名 (示例)	%
矿物油	低粘度石蜡油	7
棕榈酸异丙酯	Tegosoft P, Crodamol IPP	6
甘油硬脂酸酯	Tegin M, Cutina GMS	0.5
Cetearyl Alcohol	Lanette 0	0.5
癸/辛酸甘油三酯	Myritol 318	2
二苯酮-3	Neo Heliopan BB, Eusolex 4360	1
亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基苯酚	Tinosorb M	3
二氧化硅	Neutral Klebosol	0 至 5
磷酸十六酯	Hostaphat CC 100	0.5
辛酰聚甲基硅氧烷	SilCare 41M15	1
丙烯酸酯而甲基牛磺酸铵/VP 共聚物	Aristoflex AVC	1
生育酚乙酸酯	维生素 E 乙酸酯	1
椰油基谷氨酸钠	Hostapon CCG	1
水	水	补足至 100
甘油	甘油	5
柠檬酸/柠檬酸三钠	柠檬酸/柠檬酸盐缓冲液	适量

实施例 11

中性胶态二氧化硅的含水悬浮液用于制备喷墨打印的油墨。

实施例 11'

将 5 % 实施例 1 中描述的中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A) 加入 Hostafine Black T 油墨 (80 份水/20 份二甘醇) 中。在混合之后, 在 1 微米的过滤器上进行过滤。

实施例 11''

将 2.5 % 实施例 1 中描述的中性胶态二氧化硅的含水悬浮液 (A)

加入 Duasyn Acid Yellow XX-SF 油墨（80 份水/20 份二甘醇）。

混合之后，在 0.45 微米过滤器上进行过滤。

将实施例 11' 和 11'' 中获得的油墨的物理/化学性能总结在下表中。

在 Hewlett Packard 420 打印机上进行打印试验并目测评价：

	pH	表面张力 (mN/m)	粘度 (mPas)
Hostafine Black T	7.7	42.0	4.337
Hostafine Black T + 5% 中性胶态二氧化硅 (A)	7.8	40.6	3.294
Duasyn Acid Yellow XX-SF	4.0	62.0	2.442
Duasyn Acid Yellow XX-SF + 2.5% 中性胶态二氧化硅 (A)	5.8	59.5	2.261

加入少量的中性胶态二氧化硅 (A) 可以降低粘度，这对喷墨打印用油墨是有利的。

此外，采用实施例 11' 和 11'' 获得的打印是无缺陷的。