

公 告 本

申請日期	88.12.2.
案 號	881>1057
類 別	C04B 49/00

A4
C4

458951

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	供斥水應用之非極性矽烷之水性乳化液
	英 文	"AQUEOUS EMULSIONS OF NONPOLAR SILANES FOR WATER REPELLENCE APPLICATIONS"
二、發明 創作人	姓 名	1. 保羅 大衛 菲瑟 2. 羅納德 保羅 齊
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國密西根州密蘭市阿奇亞東路3767號 2. 美國密西根州密蘭市史尊克里克帕威路6109號
	姓 名 (名稱)	美商道康寧公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密蘭市
	代 表 人 姓 名	羅勃 L. 麥克勒

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利, 申請日期:	案號:	, <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
美國	1998年12月10日	09/209,521	<input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
美國	1999年06月01日	09/323,325	<input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於：, 寄存日期：, 寄存號碼：

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明提供用於斥水應用之水性矽烷乳化液。此等乳化液不會隨老化而相分離，且彼等具有不會顯著地隨老化而增加之平均粒子大小。

以前已使用溶於有機溶媒之有機矽烷及有機矽化合物，使圻工及其他基質斥水。例如美國專利 3,772,065 揭示防止圻工結構之方法，其包括將圻工結構以水解之烷基三烷氧基矽烷之醇性或煙溶液或彼等之較低寡聚物浸漬。歐洲公告 0 075 962 描述供含四烷氧基矽烷、烷基三烷氧基矽烷或芳基三烷氧基矽烷、界面活性劑、脂族溶媒及視情況使用之縮合反應觸媒之多孔性建材用之浸漬劑。美國專利 4,937,104 聲明一種賦予礦物基質疏水性之方法，其包括將至少一種矽烷、矽烷之水解產物、縮合產物或其之混合物，與界面活性劑及水/有機醇混合物混合。將所得之乳化液應用於礦物質基質。然而，有機溶媒如醇及煙為可燃性、昂貴且具討厭之環境或生理上之影響。

美國再公告版 RE 33,759 亦提供含矽烷之水性乳化液供圻工表面斥水。此系統主要包括可水解之矽烷或其寡聚物；具 4 至 15 之親水-親脂平衡(HLB)之界面活性劑及水。該矽烷具式 $R_nSiR'_{(4-n)}$ 其中 n 為 1 或 2，R 分別選自 1 至 20 個 C 之煙或鹵煙基及 R' 選自 1 至 3 個 C 原子之烷氧基、鹵化物原子、胺基及羧基。前述之界面活性劑為非離子、兩性離子、離子性或其混合。較佳之界面活性劑為思盼 (SPAN®)，具 4.3 至 8.6 之範圍之 HLB 值及吐恩

五、發明說明 (2)

(TWEEN®)61 或吐恩 81，分別具 9.6 與 10.0 之 HLB 值。然而，乳化液之 pH 及粒子大小並無揭示而且，並未揭示粒子大小隨時間改變(老化)。

美國專利 4,877,654 及 4,990,377 教示使多孔性基質斥水之水性乳化液。此等乳化液包含可水解之矽烷，具 1.5 至 20 之 HLB 之乳化劑、緩衝劑及水。矽烷具式 $R_nSiR'_{4-n}$ ，其中 R 分別選自 1 至 30 個 C 原子之烴或鹵烴基；n 為 1 或 2 及 R' 為 1 至 6 個 C 原子之烷氧基，鹵化物原子、胺基或羧基。非離子性、陽離子性、陰離子性及兩性之乳化劑為適宜。乳化液具 6-8 之 pH。然而，此等乳化液之穩定性及粒子大小並未揭示。粒子大小隨時間之改變並未揭示。

美國專利 5,226,954 顯示含一烷基三烷氧基矽烷及/或其縮合物、陰離子乳化劑及非離子乳化劑之乳化劑混合物及水之有機矽組合物。此組合物進行乳化形成乳化液。其中定義之"乳化"，之達成係當將烷基烷氧基矽烷與乳化劑混合得不透明之上層，且另外地小量之水分離形成比上層透明之下層之時。再度地，乳化液之粒子大小並無揭示，粒子大小隨時間之增加未揭示。

美國專利 5,746,810 詳述烷基烷氧基矽烷、界面活性劑及水之水性乳化液。報告所得之乳化液為穩定的且具 2 至 10 微米範圍之粒直徑。其中定義之"穩定"意即貯存後，一些分離成矽烷濃縮乳化液之不透明層及無色透明之水層，若此材料易於再乳化則為可接受的。乳化液具 7.5-9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明(3)

之 pH。

GB 2 301 102 A 具水性乳化液其製備係藉由將選自烷氧基矽烷或烷基鹵矽烷於酸觸媒及少量水存在下加熱水解形成該矽烷與其寡聚物之混合物，隨後將此混合物以水及乳化劑乳化。烷氧基矽烷具式 $R_nSiR'_{4-n}$ ，其中 R 分別選自烷基、取代之烷基及芳基；n 為 1 或 2 及 R' 為 1 至 6 個 C 原子之烷氧基。乳化劑為非離子、陰離子或陽離子性。所述之乳化液之粒子大小為 1 微米或更小。提示具粒子大小大於 1 微米製備之乳化液為不穩定的且易於相分離。

美國專利 5,458,923 及 5,314,533 顯示包含烷氧基矽烷、離子性界面活性劑、有機矽界面活性劑及水之有機矽化合物之水性乳化液。報告乳化液可穩定於 pH 6 至 9 歷幾週。'穩定'定義為(1)無相分離及無形成乳油層之乳化液，或(2)若形成乳油層，則可藉簡單攪拌再構成乳化液而無不利之影響。

然而，此等專利並無一者討論粒子隨時間增加之問題。此一般歸因於稱為奧氏熟成(Ostwald Ripening)之過程，其中低分子量之乳化矽烷於水中具充分溶解度引起較小之粒子擴散通過水相進入較大之粒子。此產生平均粒子大小隨時間之淨增加。因此，於商業用途中，由於改變乳化液隨老化之性質可得乳化液不一致之行為或性能。

另外地，當將烷氧基矽烷用為乳化液中之矽烷組份時，當烷氧基矽烷與水相接觸時，其超過時間可反應。而且，烷氧基矽烷可進行水解及縮合，因此形成矽氧烷及釋放

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明(4)

醇，其任一者皆可破壞乳化液。

因此，本發明之目的為提供預防或減輕隨老化而增加粒子大小之方法，因此提供產生低分子量矽烷之穩定乳化液之能力。"低分子量"亦即少於 1000 之數量平均分子量(MWn)。

增加大小之粒子更加快形成乳油，根據乳化液中粒子乳油化之速率之 Stokes 定律。相反地，若粒子充分小，則由於布朗運動之隨機粒子移動之速度足夠防止乳油化。使用添加物於矽烷或水相中以降低矽烷化合物與水之間之密度差至接近零為減少乳油化之一種技術。然而，由於其增加製造費用，且對一些應用中乳化液之使用有害之作用所以此通常為不想要的。為減少乳油化，亦可以增稠劑如揭示於美國專利 5,746,810 之褐藻酸鹽，或使用相對於油粒與水相之間之界面活性劑之量為大量之乳化劑，增加水相之黏性。使用此大量乳化劑致成乳化劑結構之形成，如於粒表面上及水相中之液晶其產生黏性水相。使用過量之乳化劑一般有害於藉由矽烷乳化液可提供之整個斥水性質。

因此，本發明之另外目的為製造具足夠小之粒子大小之矽烷乳化液，以合宜地抑制顯著之乳油化及促進矽烷濃度隨老化之穩定性。為此目的，本發明之另外目的為提供其平均粒子大小少於 10 微米之乳化液。

若乳化液於分散之油粒中如此濃縮以致其在容器內早已從頂至底為乳油，則乳化液不會由於乳油化而改變均一性。同一直徑之剛性球之最大充填一般為 74% 體積比。於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

是理論上，當於多分散粒子尺寸之乳化液中之矽烷相之濃度達到或超過此濃度，則乳化液變成很黏且不可能顯現由於乳油化之不均一性，因為其早已成乳油化之狀態。由於此等乳化液之黏性，糊狀性質，彼等於商業用途很難以泵吸或處理。

因此，本發明之最後目的為提供恆定粒子尺寸之穩定，亦具有易於處理之低黏性之矽烷乳化液。本發明提出申請之乳化液具矽烷濃度 65% 以下重量比，且易於處理，如藉由倒或泵抽，由於彼等之低黏性。

本發明為水性矽烷乳化液及製備方法，乳化液包含烷氧基矽烷、主要由至少 2 種乳化劑及水組成之乳化劑系統。一種乳化劑為主要乳化劑且其為具 HLB 大於 13 之非離子性界面活性劑。第二種乳化劑為非離子性界面活性劑且具少於 11 之 HLB 值。所得之乳化液具增進之穩定性在於吾等之烷氧基矽烷之乳化液無顯示隨老化之相分離。其亦具令人驚異之均一性在於不連續相無顯示，或只有很小之隨年代而增加粒子尺寸。

本發明之水性矽烷乳化液為穩定的且具恆定之粒子尺寸。"穩定的"意即乳化液超過時間而不會相分離成水層及矽烷(油)層。"恆定"意即乳化液之粒子尺寸不會隨老化而顯著增加。較佳地，乳化液貯於 25 °C 歷至 14 天後，粒子尺寸不會增加超過 10%。此等乳化液易於處理，如藉由倒出或泵吸，由於其之低黏性。典型地，吾等之乳化液之黏性不大於 5 毫升^{1/2}s。然而，於高於 50% 之矽烷濃度，乳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(6)

化液之黏性將超過 5 且可高達 1,000 毫米²s。於本文製備之具黏性於 5 至 1,000 毫米²s 之範圍之乳化液，易於倒出及泵吸。

本發明提供包含下列之水性矽烷乳化液：

A) 含水之連續相；

B) 含至少一種非極性矽烷之非連續相，其中非連續相形成分相於連續相中之粒子；及

C) 實質上由下列組成之乳化劑系統

(i) 主要界面活性劑；及

(ii) 輔助界面活性劑。

此乳化液具顯著之優點，即使低分子量矽烷，於此可乳化形成具恆定粒子尺寸之穩定乳化液。然而，本發明並不限於只有低分子量之非極性矽烷。吾等提出申請之乳化液可含具數量平均分子量高於 1,000 之非極性矽烷。"非極性矽烷"意即至少一個非極性有機官能基結合於矽原子。

非極性矽烷較好為非極性烷氧基矽烷。正常地，非極性矽烷之量為吾等之乳化液之 1 至 65 重量%。當該乳化液用於斥水應用時，非極性矽烷之量較好由 10 至 60 重量%。然而，更稀之乳化液(亦即，其中非極性矽烷之量由 5 至 10 重量%)，於一些應用中為合宜的。

本文適宜之非極性烷氧基矽烷具通式 $R_nSiR'_{4-n}$ ，其中各 R 分別選自烷基、鹵化烷基、芳基及取代芳基，R' 為 1 至 10 個 C 原子之烷氧基及 n 為 1 或 2。R 較好分別選自烷基或芳基及 R' 較好為 1 至 5 個 C 原子之烷氧基。然而，當

五、發明說明(7)

最後之乳化液係用於斥水應用時，R 較好分別為 1 至 20 個 C 原子之烷基，R' 且 1 至 6 個 C 原子。

適宜之組份(B)之烷基烷氧基矽烷或鹵化烷基烷氧基矽烷揭示於美國 Reissue 33,759。較佳地，烷基烷氧基矽烷選自異丁基三乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、正辛基三乙氧基矽烷為正辛基三甲氧基矽烷。當吾等之乳化液用於斥水應用時，烷基烷氧基矽烷較好為正辛基三乙氧基矽烷。適宜之鹵化烷基烷氧基矽烷包括 3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷及 6,6,6-三氟己基三甲氧基矽烷。

另人驚異地，吾等之乳化液優於上述再公告專利之乳化液，由於本文之高純度矽烷可乳化形成具恆定粒子尺寸之穩定乳化液。此等高純度矽烷典型地含 5 重量% 以下之雜質。另外，具雜質含量低至 2.50 重量% 以下，0.63 重量% 以下，甚至 0.1 重量% 以下之矽烷，合宜地用來形成吾等所提出申請之乳化液。"雜質"意即該矽烷之二聚物、三聚物或寡聚物，且包括存在於此矽烷中之任何其他之矽氧烷聚合物或高分子量油。

本發明之乳化液合宜地以少於 10 微米之粒子尺寸製造。較佳地，粒子尺寸少於 1 微米，且更較佳地，粒子尺寸少於 0.5 微米。

吾等之乳化劑系統亦抑制隨老化之粒子尺寸增加。此系統包含主要界面活性劑及輔助界面活性劑。主要界面活性劑藉由粒子之間之立體或離子斥力防止粒子之聚結。輔助界面活性劑防止矽烷自粒子擴散出，其可造成奧氏熟成。

五、發明說明(8)

於吾等之乳化劑系統中之各界面活性劑之量足以提供與水相接觸之外層混合單層及實質上不溶於水之輔助界面活性劑之第二內層單層。全部單層為兩界面活性劑之混合。此雙層界面活性劑提供顯著之屏障阻碍或防止矽烷自粒子擴散出。乳化劑系統因此出乎意料地賦予吾等之乳化液穩定性及恆定之粒子尺寸。

主要界面活性劑為具 HLB 高於 13.0，較好地高於 15.0 之非離子性界面活性劑。於吾等之乳化液中之主要界面活性劑之濃度為矽烷粒子每 1.0 平方毫微米之表面積，0.5 至 3 個分子。然而，對於具相對高之粒子尺寸之極稀乳化液(其中主要界面活性劑之濃度藉由此等壓制而變低)，可能必要藉由乳化劑之臨床微胞濃度(CMC)增加此量，調整可能溶於水相中之量。

適宜之非離子性主要界面活性劑選自乙氧基化辛基酚、乙氧基化脂肪酯及油、乙氧基化醇及其混合物。

適宜之非離子性主要界面活性劑具 HLB 高於 13.0 者，商業上可得。例如，可使用於室溫下為固體之界面活性劑，且彼等之例示為 BRIJ® 700 (HLB 18.8)，其為聚氧乙烯硬脂基醚，可得自 Wilmington, Delaware 之 ICI Americas; MAPEG® S-40K (17.2)，其為聚氧乙烯-硬脂酸酯可得自 Gurnee Illinois 之 PPG/Mazer; MACOL® SA-40 (17.4)，其為 steareth-40 亦可得自 PPG/Mazer; MACOL® SA-20(15.4)，其為 steareth-20 亦可得自 PPG/Mazer；及 TERGITOL® 15-S-20 (16.3)，其為具 11 至 15 個 C 原子之第二醇乙氧醇酯，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

可得自 Union Carbide Chem. & Plastics 公司 Industrial Chemicals Division, Danbury Connecticut.

供主要界面活性劑用之其他適宜之非離子性界面活性劑包括 TERGITOL® 15-S-40 (18.0)，乙氧基化醇可得自 Union Carbide 公司； HETSORB® O-20 (15.0)，山梨糖醇酐月桂酯可得自 Heterene Chemical; TWEEN® 80 (15.0)，聚氧乙烯山梨糖醇酐-油酸酯，可得自 ICI Americas; APG 325 CS® Glycoside (13.0)，9 至 11 個 C 之烷基聚糖醚可得自 Henkel 公司， Ambler, Pennsylvania; BRIJ® 35L (16.9)，其為由 ICI Surfactant 製造之聚氧乙烯月桂醚；及 TRITON® X-100 (13.5), TRITON® X-305 (17.3) 及 TRITON® X-705 (17.9)，其全部為由 Union Carbide 公司製造之乙氧基化辛基酚。於本文 BRIJ® 35L 作為較佳之主要界面活性劑。

吾等之輔助界面活性劑必須具少於 11 之 HLB。適宜之輔助界面活性劑及其 HLB 值之實例包括：ALDO® MS (3.8-3.9)，其為一硬脂酸甘油酯及 LONZEST® GMO (3.0)，其為乙氧基化脂肪酯；其兩者皆由 Lonza 公司， Fairlawn, New Jersey 製造； S-MAZ® 60K (4.7)，其為一硬脂酸山梨糖醇酐酯。可得自 PPG Industries, Gurnee, Illinois; ARLACEL® 60 (4.7)，其為硬脂酸山梨糖醇酐可得自 ICI Americas；油酸酯如一油酸山梨糖醇酐酯 (4.3)，三油酸山梨糖醇酐酯 (1.8)，一油酸聚氧乙烯山梨糖醇酐酯 (10.0)；ALDO PGHMS® (3.0)，其為一硬脂酸丙二醇酯可得自 Lonza; MAPEG® EGMS (2.9)，其為一硬脂酸乙二醇酯可得自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

PPG/Mazer; HODAG® DGS (4.7)，其為一硬脂酸二乙二醇酯；ETHOX® SAM-2 (4.9)，其為聚氧乙烯硬脂基胺可得自 Ethox Chemicals 公司，Greenville, South Carolina; MACOL® SA-2 (4.9)，其為聚氧乙烯硬脂基酯，可得自 PPG/Mazer；及聚氧乙烯醚，如 BRIJ® 72 (4.9)，其為聚氧乙烯月桂醚；及 BRIJ® 52 (4.9)，其為聚氧乙烯十六基醚，其兩者可得自 ICI Americas; SPAN® 20 (8.6)，其為一月桂酸山梨糖醇酐酯可得自 ICI Americas；及 CALGENE® GML (3.0)，其為一硬脂酸甘油醇酯可得自 Calgene Chemical 公司。

具 HLB 值於 4.3 至 8.6 之範圍內之山梨糖醇酐脂肪酸酯或具 HLB 值於 9.6 至 10 之範圍內之聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯為較佳之非離子性界面活性劑。對山梨糖醇酐脂肪酸酯，具 HLB 值於 4.3 至 8.6 之範圍內者，以下列為佳：SPAN® 20，一月桂酸山梨糖醇酐酯，HLB 為 8.6；SPAN® 40, HLB 為 6.7；SPAN® 60，一月桂酸山梨糖醇酐酯，HLB 為 4.7；SPAN® 80, HLB 為 4.3。於此，SPAN® 20 特佳。對於，HLB 值於 9.6 至 10.0 之範圍內，下列者為佳：TWEEN® 61, HLB 為 9.6；及 TWEEN® 81, HLB 為 10.0；SPAN® 及 TWEEN® 產品，商業上可得自 ICI Americas。

於吾等之乳化液中之輔助界面活性劑之濃度為矽烷粒子每 1.0 平方毫微米之表面積 1.5 至 15 較好 4 至 15 個分子。更高量之輔助界面活性劑為必要的且可導致乳化液不穩定性。本文之乳化液粒子尺寸，藉由動態光散射(光子相關

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

光譜術)測定為"強度"加權直徑。用 NICOMP® 粒子填充器儀供此測定。

吾等之水性矽烷乳化液至 100% 之餘量包括水及任何視情況使用之組份。正常地，乳化液中之水量為 30~99 重量百分比。吾等之乳化液可另含 1 種以上之下列之視情況之組份(D)緩衝劑，(E)殺生物劑，(F)增稠劑(G)芳香劑(H)著色劑，(I)發泡劑，(J)抗發泡劑及/或(K)抑生銹劑。

組份(D)為視情況之緩衝劑，用來維持提出申請之乳化液之 pH 於所須範圍內。緩衝劑典型地為有機或無機酸及鹼，包括其鹽。加至吾等之乳化液中之緩衝劑之量典型地為 0.01 至 5 重量%。適宜之緩衝劑揭示於美國專利 4,877,654，其更完全地描述此緩衝劑及其用途。當吾等之乳化液用於斥水應用時，緩衝劑較好選自 NaHCO_3 、本甲酸鈉、 Na_2HPO_4 或 NH_4OH 與乙酸之混合物，緩衝劑較好加至吾等之乳化液中，當有殺生物劑，或當乳化液 pH 在 6 至 9 之範圍外時。

組份(E)為視情況之殺生物劑，一般以乳化液之 0.1 至 5 重量%添加。殺生物劑已知於技藝且為商業可得。例如，由 Guvaudan 公司，USA 所出售之 6-乙醯氧基-2,4-二甲基-間二噁烷(GIV-GARD DXN®)適宜本發明。另外之殺生物劑另揭示於美國專利 4,877,654。

組份(F)為視情況之增稠劑，其適度增加水相之黏性。組份(F)亦可用來防止具較大粒子尺寸之乳化液乳油化。使增稠劑必須不影響乳化液之穩定性及粒子尺寸。適宜之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (12)

增稠劑之例示為水溶性聚合物如聚丙烯酸及聚丙烯酸鹽，褐藻酸鹽、褐藻酸酯、聚乙烯醇、聚醚、酪蛋白、甘露聚糖、澱粉、殼聚糖、羧甲基纖維素及甲氧甲基纖維素。美國專利 5,746,810 描述其他適宜之增稠劑。增稠劑典型地以本文之乳化液之 0.1 至 1 重量% 加入。

組份(G)為視情況之芳香劑。組份(H)為視情況使用之著色劑。組份(I)係視情況之發泡劑。組份(J)為視情況使用之抗發泡劑。組份(K)為視情況之抑生鏽劑。組份(K)為例如苯甲酸鈉。

本發明之乳化液可用於廣泛之各種應用，包括斥水應用。本發明另提供使基質斥水之方法，吾等之方法包括以水性烷氧基矽烷乳化液浸漬基質，再水解並將該烷氧基矽烷縮合。基質可為木頭，但通常為圻工。"圻工"意即多孔性無機基質，如建材。圻工包括結構之陶瓷、水泥、絕緣產物、石頭及混凝土。適宜之基質之實例另揭示於美國專利 4,877,654。以吾等之水性烷氧基矽烷乳化液浸漬基質之方法並不重要。例如，可藉油刷塗、輥塗或噴霧將乳化液塗敷於基質。替代地將吾等之水性烷氧基矽烷乳化液首先與組合物如未熟化之混凝土混合，之後熟化形成具斥水性之基質。於基質中浸漬之乳化液之量依基質之孔率及表面情況而定，但典型地於 0.05 至 2.0 公斤/平方米之範圍內。

本發明另介紹製備吾等之乳化液之方法。此方法包括將含下列之組合物乳化：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

(A) 水；

(B) 1 至 65 重量%之至少一種非極性矽烷，其中該非極性矽烷形成分散於水中之粒子之非連續相；及

(C) 緩衝劑系統，其基本上由下列組成：

(i) 主要界面活性劑，其中主要界面活性劑為具 HLB 高於 13 之非離子化緩衝劑且其中主要界面活性劑係以矽烷粒子每 1.0 平方毫微米之表面積 0.5 至 3 個分子之濃度存在於乳化液，及

(ii) 輔助界面活性劑，其中輔助界面活性劑為具 HLB 少於 11 之非離子性乳化劑，且其中該輔助界面活性劑以足以提供矽烷粒子每 1.0 平方毫微米 1.5 至 15 個分子之濃度存在於該乳化液中。

吾等之乳化液可製成於非連續相中具所須之粒子尺寸 (亦即少於 0.5 微米)，以得粒子上所須之界面活性劑覆蓋之範圍。粒子尺寸可藉由變化剪切條件如藉由酯化時之聲納處理壓力而異。例如，若粒子尺寸及表面覆蓋太大，則可使用增加之剪切或聲納處理壓力來合宜地調整此等參數。若該參數太小，亦即粒子尺寸太低，可減少剪切之強度，可加另外之輔助界面活性劑，若須要，兩者皆可。精於此道者會了解如何藉簡單地變化剪切條件做此等調節。此方法無須練習本發明之技術。

實例中所有百分比為重量百分比，除非另外指示。對於此等實例 'n-Otes' 意即正辛基三乙氧基矽烷及 'i-Btes' 意即異丁基三乙氧基矽烷。所用之非離子性界面活性劑由此等實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (14)

例中之商品名顯示。 BRIJ® 35L 為聚氧乙烯月桂基醚具 16.9 之 HLB。 TRITON® X-100 為乙氧基化辛酚具 13.5 之 HLB。 TRITON® X-305 為乙氧基化辛酚具 17.3 之 HLB。 SPAN® 為一月桂酸山梨糖醇酐酯具 8.6 之 HLB。 LONZEST® GMO 為乙氧基化脂肪酯具 3.0 之 HLB。

用來計算 Γ 之式子，其為每 1.0 平方毫微米之粒子表面積之界面活性劑分子之數目，示於下：

$$\Gamma = \%S \times D \div (9.96 \times 10^{-3} \times M \times \% \text{矽烷}),$$

其中 S 為乳化液中乳化劑之重量百分比，D 為矽烷粒子之最初粒子尺寸(直徑)以毫微米表示，及 M_n 為乳化劑之數量平均分子量。

參考實例 1

製備非極性矽烷之乳化液，藉由混合 12 份水與主要界面活性劑直至該界面活性劑完全與水混合。然而混合 40 份之矽烷之輔助界面活性劑並加至上述水混合物中。所得之混合物以 3.81 公分(1.5 英寸)直徑 Cowls® 葉片，以 2000 RPM 攪拌 30 分。放置 30 分後，再加 58.3 份水，所得混合物經由 2 階段勻漿機於 51.7/10.3 Mpa (7500/1500 psi) 處理。使此混合物均一後，加 0.001 份之 NaHCO_3 至混合物維持 pH 7.0。

最後乳化液之最初粒子尺寸藉由 NICOMP® 粒子尺寸分析儀測量。粒子尺寸以毫微米報告，除非另外指示。基於所加之主要界面活性劑之量及最初之粒子尺寸，依提供於上之式子可達到每 1.0 平方毫微米之粒子尺寸，主要界面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (15)

活性劑之覆蓋。類似地，基於輔助界面活性劑之量及最初粒子尺寸，亦產生每 1.0 平方毫微米之粒子尺寸，輔助界面活性劑之覆蓋。

於室溫貯存後，再測量乳化液之粒子尺寸。當於乳化液之底上目視觀察澄清水層時，乳化液被視為具失敗之穩定性預期。

表 1~3 顯示所用之主要界面活性劑及量，所用之輔助界面活性劑及量，所用之非極性矽烷量及所用之水量。表 4 顯示對於各檢品於時間內所測量之主要界面活性劑及輔助界面活性劑之覆蓋及粒子尺寸，直至觀察到檢品穩定性失敗。

比較實例 1

藉參考實例 1 之方法製備 N-辛基三乙氧基矽烷之乳化液。所用之界面活性劑如同用於美國專利 4,877,654 中者。對此實驗，TRITON® X-305 (HLB=17.3) 為主要界面活性劑，及 TRITON® X-100 (HLB=13.5) 為輔助界面活性劑。TRITON® X-305 為 0.48 重量百分比。TRITON® X-100 之量為 1.12 重量百分比。所得乳化液具最初粒子尺寸為 402 nm。基於所加之 TRITON® X-100 之量及最初粒子尺寸，產生每 1.0 平方毫微米之粒子尺寸，1.8 個輔助界面活性劑分子之覆蓋。此乳化液討厭地增加粒子尺寸直至於室溫貯存 21 天後，測得 1232 nm 之粒子尺寸。而且，於乳化液之底上觀察到澄清水層，及決定乳化液具失敗之穩定性。比較檢品 1 之配方報告於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (16)

比較實例 1 顯示當於矽烷粒子上之輔助界面活性劑不充分地覆蓋，且該輔助界面活性劑亦具高於 11 之 HLB 值時，產生不穩定之乳化液。

比較實例 2

用參考實例 1 之方法製備乳化液，除了使用異丁基三乙氧基矽烷代替 N-辛基三乙氧基矽烷外。TRITON® X-305 為主要界面活性劑及 TRITON® X-100 為輔助界面活性劑。TRITON® X-305 之量為 0.48 重量百分比。TRITON® X-100 之量為 1.12 重量百分比。所得之乳化液具最初粒子尺寸為 924 nm。24 小時內，乳化液粒子尺寸增至 1918 nm。24 小時後，觀察到乳化液之底上之澄清水層及乳化液失敗之穩定性。比較性檢品 2 之配方亦報告於表 1。

比較實例 2 亦顯示當矽烷粒子上之輔助界面活性劑不充分覆蓋及該輔助界面活性劑之 HLB 值高於 11 時，產生不穩定之乳化液。

比較實例 3

如參考實例 1 製備比較實例 3，除了主要界面活性劑為 1.4 份之 BRIJ® 35L 外。輔助界面活性劑為 0.59 份之 SPAN® 20。乳化液具最初粒子尺寸為 335 nm。基於粒子尺寸及所用之 SPAN 20 之量，產生粒子每 1.0 平方毫微米，有 1.4 個分子之輔助界面活性劑覆蓋。

14 天後，此乳化液具 1247 nm 之粒子尺寸及觀察到澄清水層，指示乳化液具失敗之穩定性。比較性檢品 3 之配方提供於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

備

五、發明說明 (17)

比較實例 4

如比較實例 3 製備比較實例 4，除了只有 0.25 份之 SPAN® 加入外。所得乳化液具最初粒子尺寸為 342 nm。基於所用之粒子尺寸及 SPAN® 20 之量，產生每 1.0 平方毫微米之粒子尺寸，有 0.62 個分子之輔助界面活性劑覆蓋。

於室溫 14 天後，此乳化液具粒子尺寸為 1619 nm。於底上觀察澄清水層，指示乳化液亦具失敗之穩定性。比較性檢品 4 之配方亦提供於表 2。

比較實例 3 及 4 顯示當矽烷粒子上之輔助界面活性劑之覆蓋不充分時，數週後乳化液失去穩定性。

比較實例 5

如比較實例 1 製備比較檢品 5，除了正辛基三乙氧基矽烷含 0.63 重量%之其二聚物為雜質外。所得乳化液具 396 nm 之最初粒子尺寸。

於室溫下 14 天後，粒子尺寸為 428 nm。無發生相分離。比較實例 5 之配方列示於表 5 及所達到之粒子尺寸提供於表 6。

比較實例 6

如比較實例 1 製備比較檢品 6，除了正辛基三乙氧基矽烷含 2.50 重量%之其二聚物為雜質外。

於室溫 14 天後，粒子尺寸為 330 nm。無發生相分離。比較檢品 6 之配方列示於表 5 及所達之粒子尺寸提供於表 6。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

比較實例 1，配方及其結果亦包含在內供分別於表 5 與 6 中比較，證明當使用高純度之非極性矽烷(例如含 0.1 重量%以下之雜質)而無本發明之乳化系統時，產物乳化液不具恆定之粒子尺寸。比較實例 1, 5 及 6 亦顯示該矽烷之純度對穩定性及粒子尺寸之影響。於比較實例 1 中，正辛基三乙氧基矽烷含少於 0.1 重量%之雜質且乳化液為不穩定的粒子尺寸亦隨時間顯著增加，比較實例 1, 5 及 6 另證明矽烷之雜質含量增加，乳化液之粒子尺寸之恆定性亦增加。

實例 1

如比較實例 3 製備檢品 1，除了加 1.0 份之 SPAN® 20 外。乳化液具最初粒子尺寸為 392 nm。基於最初之粒子尺寸及所用之 SPAN® 20 之量，達到每 1.0 平方毫微米之粒子尺寸，有 2.8 個輔助界面活性劑覆蓋。

於室溫 63 天後，平均粒子尺寸為 437 nm。無發生分離。實例 1 之配方列示於表 2。

實例 1 顯示本發明之乳化劑系統合宜地用來產生具恆定粒子尺寸之穩定乳化液。

實例 2

如比較實例 3 製備實例 2，除了加 2.5 份之 SPAN® 20 外。所得乳化液具最初粒子尺寸為 319 nm。基於最初粒子尺寸及所用之 SPAN® 20 之量，產生每 1.0 平方毫微米之粒子尺寸有 5.8 個分子覆蓋。

於室溫下 63 天，平均粒子尺寸為 324 nm。無發生分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

離。實例 2 之配方亦列示於表 2。

實例 2 顯示使用本發明之乳化劑系統，產生具粒子尺寸於室溫下歷至少 14 天不會增加多於 10%。另外，實例 1 及 2 證明，當輔助界面活性劑之量增加，粒子尺寸變化之速率減少。

實例 2 之結果已包含於表 6 供比較。實例 2 及比較實例 6 顯示本發明之乳化劑系統，產生具穩定性與恆定之粒子尺寸可與具有高得多之雜質含量之非極性矽烷之乳化液可比較之乳化液。比較實例 1 及 6 及實例 2 顯示當使用高純化之矽烷時，然而本發明之乳化劑系統必須用來產生具恆定粒子尺寸之穩定乳化液。

實例 3

實例 3 藉由參考實例 1 之方法製備。矽烷為正辛基三乙氧基矽烷。主要界面活性劑為 1.4 份之 BRIJ® 35L。輔助界面活性劑為 2.0 份之 LONZEST® GMO。所得乳化劑具最初粒子尺寸為 276 nm。

於室溫 34 天後，粒子尺寸為 279 nm。無發生分離。檢品 3 之配方提供於表 3。

實例 3 顯示吾等之乳化劑系統產生當貯於室溫歷至少 14 天時，粒子尺寸不增加超過 10% 之乳化液。實例 3 亦證明可使用不同之輔助界面活性劑來產生根據吾等提出申請之發明之具恆定粒子尺寸之穩定乳化液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

表 1	比較實例				
	HLB 值	比較檢品 1		比較檢品 2	
矽烷		n-Otes	40.00%	i-Btes	40.00%
"主要"	17.3	TRITON®	0.48%	TRITON®	0.48%
界面活性劑		X-305		X-305	
"輔助"	13.5	TRITON®	1.12%	TRITON®	1.12%
界面活性劑"		X-100		X-100	
水			58.40%		58.40%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

實例：變化輔助界面活性劑之量										
表 2	矽烷 "主要"界面活性劑 "輔助界面活性劑" 水	HLB 值	比較檢品 3		比較檢品 4		檢品 1		檢品 2	
			n-Oles	40.00%	n-Oles	40.00%	n-Oles	40.00%	n-Oles	40.00%
		16.9	BRIJ® 35L	1.40%	BRIJ® 35L	1.40%	BRIJ® 35L	1.40%	BRIJ® 35L	1.40%
		8.6	SPAN® 20	0.59%	SPAN® 20	0.25%	SPAN® 20	1.00%	SPAN® 20	2.50%
				58.01%		58.35%		57.60%		56.10%

表 3				實例：不同輔助界面活性劑			
矽烷 "主要"界面活性劑 "輔助界面活性劑" 水	HLB 值	檢品 3		檢品 2			
		n-Oles	40.00%	n-Oles	40.00%		
	16.9	BRIJ® 35L	1.40%	BRIJ® 35L	1.40%		
	3.0	LONZEST® GMO	2.00%	LONZEST® GMO	2.00%		
			56.60%		56.60%		

表 4 粒子尺寸及穩定性

	Γ	Γ	最初粒 子尺寸	24小時 粒子尺寸	3天 粒子尺寸	7天 粒子尺寸	14天 粒子尺寸	21天 粒子尺寸	28天 粒子尺寸	35天 粒子尺寸	42天 粒子尺寸	49天 粒子尺寸	56天 粒子尺寸	63天 粒子尺寸
比較實例 1	0.32	1.8	402	360	517	559	785.6	1232	失敗					
比較實例 2	0.73	4.2	924	1918	3031	失敗								
比較實例 3	0.71	1.4	335	330	357	379	1247	失敗						
比較實例 4	0.72	0.62	342	403	562	658	1619	失敗						
檢品 1	0.83	2.8	392	386	402	424	435	447		438 (36D)	421.2	420	468 (60D)	437
檢品 2	1.5	5.8	319	316	329	311	331	327	328 (30D)	322	313.8	333	321	324
檢品 3	0.58	3.9	276	277.6	271.7	266.7	274.7	252	271 (27D)	279 (34D)				

'NR' 意即無記錄。

括弧 () 中之數目指示當檢品與表 6 第 1 欄之日之最初粒子尺寸不同時，測試檢品之日。
粒子尺寸之單位為 nm。

五、發明說明 (22)

A7
B7

458951

表 5		實例：變化輔助界面活性劑之量					
矽烷 Impurity Content "主要"界面活性劑 "輔助界面活性劑" 水	HLB 值	比較檢品 1		比較檢品 5		比較檢品 6	
		n-Otes Dimer	40.00% <0.1%	n-Otes Dimer	39.37% 0.63%	n-Otes Dimer	37.5% 2.50%
17.3	13.5	TRITON® X-305	0.48%	TRITON® X-305	0.48%	TRITON® X-305	0.48%
		TRITON® X-100	1.12%	TRITON® X-100	1.12%	TRITON® X-100	1.12%
			58.40%		58.40%		58.40%

表 6		粒子尺寸及穩定性				
比較實例 1	最初 粒子尺寸	402	6 天	14 天	20 天	84 天
			粒子尺寸	粒子尺寸	粒子尺寸	粒子尺寸
比較實例 5	396	559 (7D)	785.6	1232 (21D)	失敗	失敗 (28D)
比較實例 6	318	393	428	588	失敗 (28D)	失敗 (28D)
檢品 2	319	313	330	341	314	314
		311 (7D)	331	327 (21D)	324	63(D)

括弧 () 中之數目指示當檢品與表 6 第 1 欄之日之最初粒子尺寸不同時，測試檢品之日。
 粒子尺寸之單位為 nm。

五、發明說明 (23)

A7
B7

四、中文發明摘要(發明之名稱：供斥水應用之非極性矽烷之水性
乳化液)

本發明提供具一定之粒子大小之含連續之水相、不連續之矽烷相及乳化劑系統之穩定之水性乳化液。本文之乳化劑系統含主要界面活性劑及輔助界面活性劑。其中，主要界面活性劑供作防止粒子聚結，藉由粒子間之立體或離子排斥。輔助界面活性劑防止矽烷擴散進入水相。主要界面活性劑與輔助界面活性劑之混合，於矽烷與水相接觸之兩界面活性劑之混合物之外層之間造成吸附之輔助界面活性劑之內層。此主要界面活性劑與輔助界面活性劑之混合亦提供一防止矽烷擴散進入水相之屏障。亦提出申請一種製備乳化液之方法。

英文發明摘要(發明之名稱："AQUEOUS EMULSIONS OF NONPOLAR SILANES FOR WATER REPELLENCE APPLICATIONS")

This invention provides a stable, aqueous silane emulsion with constant particle size comprising a continuous water phase, a discontinuous silane phase and an emulsifier system. The emulsifier system herein contains a primary surfactant and a cosurfactant. Therein, the primary surfactant functions to prevent coalescence of particles, by steric or ionic repulsion between particles. The cosurfactant prevents diffusion of the silane into the aqueous phase. The combination of primary surfactant and cosurfactant results in an adsorbed inner layer of cosurfactant between the silane and an outer layer of a mixture of both surfactants which

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

英文發明摘要(發明之名稱:)

contacts the water phase. This combination of primary surfactant and cosurfactant also provides a barrier which prevents diffusion of silane into the water phase. A method for preparing the emulsion is also claimed.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種水性乳液，其包含：

(A) 含水之連續相；

(B) 含至少 1 種非極性矽烷之非連續相，其中非連續相形成分散於連續相中之粒子；及

(C) 乳化劑系統其基本上由下列組成：

(i) 主要界面活性劑，其中主要界面活性劑為具 HLB 高於 13 之非離子性乳化劑，且其中主要界面活性劑係以矽烷粒子每 1.0 平方毫微米之表面積有 0.5 至 3 個分子之濃度存在；及

(ii) 輔助界面活性劑，其中該輔助界面活性劑為具 HLB 少於 11 之非離子性乳化劑，及其中該輔助界面活性劑以足以提供矽烷粒子每 1.0 平方毫微米之表面積有 1.5 至 15 個分子之濃度存在於該乳液中。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之乳液，其中該非極性矽烷係以乳液之 1 至 65 重量% 存在。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之乳液，其中該非極性矽烷具 1,000 以下之數量平均分子量。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之乳液，其中該非極性矽烷具 1,000 以上之數量平均分子量。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之乳液，其中該非極性矽烷為具通式 $R_nSiR'_{4-n}$ ，其中各 R 分別選自烷基、鹵化烷基、芳基及取代芳基；R' 為 1 至 10 個 C 原子之烷氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

及 n 為 1 或 2。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之乳液，其中非極性烷氧基矽烷含 2.50 重量% 以下之量之雜質。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之乳液，其中粒子具 10 微米以下之平均直徑。
8. 一種減少矽烷粒子尺寸隨乳液之老化而增加之方法，其包括：
 - I) 製備根據申請專利範圍第 1 項之乳液；及
 - II) 形成吸附之內層其實質上由非連續相與實質上由主要界面活性劑與輔助界面活性劑之混合組成之外層之間之輔助界面活性劑組成，其中之外層與水相接觸。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中乳液於 25°C 下貯存至少 14 天後，粒子尺寸之增加不多於 10%。
10. 一種使圪工基質斥水之方法，其包括：
 - (I) 將該基質以根據申請專利範圍第 1 項之乳液浸漬；及
 - (II) 將非極性矽烷水解及縮合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

1. 一種水性乳液，其包含：

(A) 含水之連續相；

(B) 含至少 1 種非極性矽烷之非連續相，其中非連續相形成分散於連續相中之粒子；及

(C) 乳化劑系統其基本上由下列組成：

(i) 主要界面活性劑，其中主要界面活性劑為具 HLB 高於 13 之非離子性乳化劑，且其中主要界面活性劑係以矽烷粒子每 1.0 平方毫微米之表面積有 0.5 至 3 個分子之濃度存在；及

(ii) 輔助界面活性劑，其中該輔助界面活性劑為具 HLB 少於 11 之非離子性乳化劑，及其中該輔助界面活性劑以足以提供矽烷粒子每 1.0 平方毫微米之表面積有 1.5 至 15 個分子之濃度存在於該乳液中。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之乳液，其中該非極性矽烷係以乳液之 1 至 65 重量% 存在。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之乳液，其中該非極性矽烷具 1,000 以下之數量平均分子量。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之乳液，其中該非極性矽烷具 1,000 以上之數量平均分子量。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之乳液，其中該非極性矽烷為具通式 $R_nSiR'_{4-n}$ ，其中各 R 分別選自烷基、鹵化烷基、芳基及取代芳基；R' 為 1 至 10 個 C 原子之烷氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂