



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106604971 B

(45)授权公告日 2020.10.27

(21)申请号 201580041667.9

K • L • 菲尔特 M • 默格特

(22)申请日 2015.07.24

S • 舒斯特 E • 泽尔贝尔廷格尔

(65)同一申请的已公布的文献号

M • R • 西维科 N • D • 费特尔

申请公布号 CN 106604971 A

P • B • 怀廷 F • X • 维默尔

(43)申请公布日 2017.04.26

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(30)优先权数据

代理人 过晓东

14178762.2 2014.07.28 EP

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 83/08(2006.01)

2017.01.26

C08J 3/03(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/EP2015/067059 2015.07.24

CN 1737061 A,2006.02.22

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 103228734 A,2013.07.31

W02016/016145 EN 2016.02.04

CN 103119104 A,2013.05.22

(73)专利权人 瓦克化学股份公司

CN 101506274 A,2009.08.12

地址 德国慕尼黑

审查员 刘晓波

(72)发明人 R • 贝克尔 H • W • 布勒宁

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

额外地以制备所需乳液浓度的量加入一种水性载体;以及可通过该方法制备的纳米乳液。

制备氨基硅氧烷聚合物纳米乳液的方法

(57)摘要

B
CN 106604971 B

本发明提供了制备纳米乳液的方法,包含以下步骤:a)将有机硅树脂溶解于有机溶剂体系中以得到80%以下的有机硅树脂溶液浓度,其中所述有机溶剂体系包含二乙二醇单丁醚和至少一种选自一元醇、多元醇、一元醇的醚、多元醇的醚、脂肪酯、支链醇、异链烷烃、萘酚类化合物、二醇醚或其混合物的额外的溶剂,条件是如果额外的溶剂是二醇醚,其不是二乙二醇单丁醚;b)使来自a)的有机硅树脂溶液与氨基硅氧烷聚合物混合以获得具有约20:1比例的氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物;c)允许氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物在周围温度下老化至少约6小时;d)将氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物加入一个容器;e)任选地向氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物搅拌加入额外的有机溶剂;f)混合直至均匀;g)加入质子化试剂;h)

1.一种制备纳米乳液的方法,包含以下步骤:

a) 将有机硅树脂溶解于有机溶剂体系中以得到80%或更低的有机硅树脂溶液浓度,其中所述有机溶剂体系包含二乙二醇单丁醚以及至少一种选自以下组中的额外的溶剂:一元醇、多元醇、一元醇的醚、多元醇的醚、脂肪酯、支链醇、异链烷烃、萘酚类化合物、二醇醚或其混合物,条件是如果所述额外的溶剂是二醇醚,其不是二乙二醇单丁醚;

b) 使来自a)的有机硅树脂溶液与氨基硅氧烷聚合物混合以获得具有20:1比例的氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物;

c) 使氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物在周围温度下老化至少6小时;

d) 将氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物加入一个容器;

e) 任选地向氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物中搅拌加入额外的有机溶剂;

f) 混合直至均匀;

g) 加入质子化试剂,其中所述质子化试剂是一元或多元,水溶性或水不溶性的有机或无机酸;

h) 额外地以制备所需乳液浓度的量加入一种水性载体。

2.根据权利要求1的制备乳液的方法,其中所述乳液不含表面活性剂。

3.根据权利要求1的制备乳液的方法,其中所述有机硅树脂选自包含至少80mol%选自通式3、4、5、6的单元的单元的有机硅树脂;

i) $R_3SiO_{1/2}$ (3),

ii) $R_2SiO_{2/2}$ (4),

iii) $RSiO_{3/2}$ (5),

iv) $SiO_{4/2}$ (6),

其中R选自H、-OR¹⁰或-OH基团或具有1-40个碳原子任选被卤素取代的单价烃基团,其中至少20mol%的单元选自通式5和6的单元,其中R¹⁰为具有1-10个碳原子的单价烃基基团,并且最多10wt%的R基团为-OR和-OH基团。

4.根据权利要求1-3任一项的制备乳液的方法,其中所述氨基硅氧烷聚合物化合物为含有氨基烷基的聚有机硅氧烷(P),其包含至少80mol%的选自通式7、8、9和10单元的单元,

$R^1_2SiO_{(4-a-b)/2}$ (7),

$R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (8),

$R^3_3SiO_{(1/2)}$ (9),

$R^3_2R^4SiO_{(1/2)}$ (10),

其中

a具有0或1的值,

b具有1或2的值,

a+b具有2的值,

R^1 表示具有1-40个碳原子并且任选被卤素取代的单价烃基,

R^2 表示醚

a) 通式11的氨基烷基,

$-R^5-NR^6R^7$ (11)

其中

R⁵表示具有1-40个碳原子的二价烃基，

R⁶表示具有1-40个碳原子的单价烃基、H、羟甲基或酰基，和

R⁷表示通式12的基团，

- (R⁸-NR⁶)_xR⁶ (12)

其中

x具有值0或1-40的整数值，和

R⁸表示通式13的二价基团，

- (CR⁹)₂- (13)

其中

y具有1-6的整数值，和

R⁹表示H或具有1-40个碳原子的烃基，或

b) 在通式11中，R⁶和R⁷与氮原子结合形成具有3-8个-CH₂-单元的环状有机基团，但非相邻的-CH₂-单元可以被选自-C(=O)-、-NH-、-O-和-S-的单元替代，

R³表示具有1-40个碳原子并且任选被卤素取代的烃基，

R⁴表示-OR或-OH基团，和

其中，在聚有机硅氧烷(P)中，

通式7和8单元的总和与通式9和10单元的总和的平均比例为0.5-500，单元9与10的平均比例为1.86-100，以及聚有机硅氧烷(P)具有至少0.01毫当量/g的平均胺数。

5. 根据权利要求1-3任一项的制备乳液的方法，其中所述支链醇选自2-乙基己醇、2-丁基辛醇或2-己基癸醇或其混合物。

6. 根据权利要求1-3任一项的制备乳液的方法，其中所述脂肪酯选自月桂酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、硬脂酸异丙酯、油酸异丙酯、亚油酸异丙酯和其混合物。

7. 根据权利要求1-3任一项的制备乳液的方法，其中所述二醇醚选自单乙二醇烷基醚、二乙二醇烷基醚或三乙二醇烷基醚，其具有含最多8个碳原子的醚基团，或单丙二醇烷基醚、二丙二醇烷基醚或三丙二醇烷基醚，其具有含最多8个碳原子的醚基团。

8. 根据权利要求1-3任一项的制备乳液的方法，其中所述有机硅树脂为MQ树脂，具有0.67:1的M单元与Q单元的比例。

9. 根据权利要求1-3任一项的制备乳液的方法，其中所述质子化试剂选自甲酸、乙酸、硫酸、磷酸、盐酸、柠檬酸和其混合物。

10. 可通过根据权利要求1-9任一项的方法制备的纳米乳液。

制备氨基硅氧烷聚合物纳米乳液的方法

[0001] 本发明涉及制备氨基硅氧烷聚合物纳米乳液的方法以及可通过所述方法制备的纳米乳液。

[0002] 已经做出许多努力以研发通过由表面排斥水基和油基污物而提供表面保护的处理组合物。含氟聚合物，例如在3M的Scotchguard[®]中使用的那些，已经成为完善的驱污分子。然而，由于环境、健康和安全考虑，例如持久的生物体内聚集和毒性的潜力和可能性，含氟聚合物不是优选的。

[0003] 含有氨基改性有机硅和高浓度的乙二醇单烷基醚和非离子表面活性剂(例如聚氧化烯文化癸基醚)的氨基改性的有机硅微乳液是已知的，并且通常被描述为透明的外观并且具有小颗粒直径。然而，这些组合物具有将最大疏水性传递到表面的挑战，因为它们掺入相当大量的非离子表面活性剂以获得所需的稳定性和粒径。不幸的是，至今，在非含氟聚合物表面保护方面的尝试继续证明了缺点，包括低效率、在可负担的成本和优选的形式下难以实现所需的益处、加工和制剂挑战、以及产品不稳定性。对于以方便且稳定的形式以及高效率向表面提供可沉积的益处，例如水和油基污物的排斥性的非含氟聚合物技术存在持续的需求。

[0004] 即使由于一般不能认识到在制备方法期间添加材料顺序以及加工条件本身的重要性，以及溶剂体系的优化，可以提供性能的附属成分的添加和相等地可以阻碍性能的附属物的移除，在使用非含氟聚合物技术的尝试非常不成功。申请人已经发现通过在乳液制备和使用所述乳液最终产物配方期间优化原料的添加顺序，乳液和最终产物的整体稳定性可以得到极大的增强。此外，沉积效率和整个污物排斥益处可以最大化，同时最小化含有有机硅组合物常见的负面结果的潜力，所述负面结果例如是织物的染色或沾上污渍、洗衣机残留和产品脱色。

[0005] 本发明提供制备纳米乳液的方法，包括以下步骤：

[0006] a) 将有机硅树脂溶解于有机溶剂体系中以得到80%或更低的有机硅树脂溶液浓度，其中所述有机溶剂体系包含二乙二醇单丁醚和至少一种选自以下组中的额外的溶剂：一元醇、多元醇、一元醇的醚、多元醇的醚、脂肪酯、支链醇、异链烷烃、萘酚类化合物、二醇醚或其混合物，条件是如果所述额外的溶剂是二醇醚，则其不是二乙二醇单丁醚；

[0007] b) 使来自a)的有机硅树脂溶液与氨基硅氧烷聚合物混合以获得具有约20:1比例的氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物；

[0008] c) 允许氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物在周围温度下老化至少约6小时；

[0009] d) 将氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物加入一个容器；

[0010] e) 任选地向氨基硅氧烷聚合物:有机硅树脂的混合物搅拌加入额外的有机溶剂；

[0011] f) 混合直至均匀；

[0012] g) 加入质子化试剂；

[0013] h) 额外地以制备所需乳液浓度的量加入一种水性载体。

[0014] 在本发明的一个方面，本发明通过提供一种制备氨基有机硅纳米乳液的方法解决另一个需求，其中所述氨基有机硅纳米乳液能够掺入表面处理组合物中。

[0015] 如本文所使用的,当用于权利要求或说明书中的冠词,包括“所述(该)”、“一”和“一个”被理解为是指一个或多个要求保护或描述的物质。

[0016] 如本文所使用的,术语“包括(include)”、“包括/includes)”和“包括(including)”是指非限制性的。

[0017] 如本文所使用的,术语“基本不含”或“基本不含有”是指所指材料以最小量,不故意加入到组合物中以形成其的部分,或,优选,不以分析可检测的水平存在。意欲包括组合物,由此所指材料仅作为杂质存在于故意包括的其它材料之一中。优选地,基本不含表面活性剂是指所述乳液最多包含1wt%的表面活性剂,更优选最多包含0.1wt%的表面活性剂。

[0018] 如本文所使用的,术语纳米乳液是指热力学稳定的水包油乳液,其具有极其小的液滴尺寸(小于750nm,或通常小于250nm)。这些材料具有特殊的性能,包括光学半透明性,非常大地分散相表面与体积比以及长期动力学稳定性。由于外观上的相似性,半透明纳米乳液有时会与微乳液混淆,所述微乳液属于另一类稳定(热力学)并且光学透明胶体体系。微乳液通过使油分子与表面活性剂、助表面活性剂和助溶剂的混合物“溶解”自发形成。在微乳液中所需表面活性剂的浓度通常比纳米乳液中的表面活性剂浓度高若干倍并且显著超出了分散相的浓度(通常为油)。由于表面活性剂引起的许多不希望的副作用,对于许多应用这是不利的或禁止的。另外,微乳液的稳定性容易被稀释、加热或改变pH水平而损害。相对照,根据本发明的纳米乳液通过明智地选择溶剂体系而形成,其提供所述硅氧烷足够的溶解并且也显示出对于水一定水平的混溶性,从而可以在不使用表面活性剂的情况下获得稳定的水乳液。不希望被理论束缚,申请人相信选择溶剂或溶剂体系,其中所述溶剂展现出双极性,选择的这些溶剂可以在溶剂中表现类似于表面活性剂,而不引入表面活性剂通常带来的润湿效应。因此,可以在没有表面活性剂存在的情况下产生一种水包油乳液,并且能够为目标表面提供最大的疏水性。

[0019] 在相关部分,所有引用的专利和其它文献通过参考并入,如同在本文中完全重新叙述。任何专利或其它文献的引用并不是承认引用的专利或其它文献是相对于本申请的现有技术。

[0020] 在本说明书中,所有的浓度和比例是基于总纳米乳液组合物的重量,所有的压力等于0.10MPa(绝对)和所有温度等于20℃,除非另有指出。

[0021] 已知的氨基有机硅微乳液和制备氨基有机硅微乳液的方法采用了高水平的溶剂和非离子表面活性剂(例如,12%的乙二醇单己基醚/100%的氨基有机硅和40%的聚氧化烯支化癸基醚/100%的氨基有机硅),和/或需要高的以热形式的能量或高剪切力以获得所需的纳米颗粒尺寸。不希望被理论束缚,据信在乳液中高水平溶剂和表面活性剂的存在阻碍了氨基有机硅在待处理的表面上的沉积;在高溶剂和高表面活性剂乳液中氨基有机硅液滴趋于停留在乳液中,而不是沉积于表面上。这导致很差的产生任何益处,例如对于表面增加的排水性或排油性。这种益处可以作为以下测量:在处理织物上吸液增加的时间,对于处理织物降低的干燥时间和/或对于硬表面增加的接触角。

[0022] 相比于常规氨基有机硅微乳液,本发明的氨基有机硅纳米乳液包含降低水平的溶剂和非有意添加的表面活性剂并且不用输入高能量以处理乳液就可以获得。然而,本文中公开的氨基有机硅纳米乳液在目标表面上提供了高度有效的沉积。由本说明书衍生的益处可以通常应用于水和/或基于水的组合物和/或油和/或基于油的组合物,例如基于水的污

迹和油质污物的排斥领域。不被理论所束缚，据信本文公开的氨基有机硅纳米乳液包含自组装、球型、带正电荷的氨基有机硅纳米颗粒(其含有降低水平的溶剂和表面活性剂)。这些自组装、球型、带正电荷的氨基有机硅纳米颗粒展现出有效的沉积和受控的铺展，据信在提供排斥益处的表面上形成了结构化的膜，其通过以下具体吸液时间方法测量。

[0023] 所公开的纳米乳液的平均粒径为20nm-750nm,或20nm-500nm,或50nm-350nm,或80nm-200nm,或90nm-150nm(如通过Malvern Zetasizer Nano Series仪器测量)。所公开的纳米乳液通常外观上是透明的或略微乳白色。

[0024] 通常本发明的氨基硅氧烷聚合物纳米乳液包含有机硅树脂。有机硅树脂的一个实例是聚有机硅氧烷-有机硅树脂的混合物，其中聚有机硅氧烷-有机硅树脂混合物的一种或多种有机硅树脂的每一种含有至少约80mol%的选自通式3、4、5、6的单元的单元：

[0025] $R_3SiO_{1/2}$ (3) ,

[0026] $R_2SiO_{2/2}$ (4) ,

[0027] $RSiO_{3/2}$ (5) ,

[0028] $SiO_{4/2}$ (6) ,

[0029] 其中R选自H、-OR¹⁰或-OH基团或具有1-40个碳原子任选被卤素取代的单价烃基团，其中至少20mol%的单元选自通式5和6的单元，并且最多10wt%的R基团为-OR¹⁰和-OH基团。

[0030] 所述有机硅树脂可以优选为MQ硅树脂(MQ)，其包含至少80mol%的通式3和6的单元，优选包含至少95mol%、特别至少97mol%的通式3和6的单元。通式3与6的单元的平均比例优选为至少0.25，特别是至少0.5，优选最多4和最优选最多1.5。

[0031] 所述硅树脂还可以优选为DT有机硅树脂(DT)，其包含至少80mol%的通式4和5的单元，优选包含至少95mol%、特别至少97mol%的通式4和5的单元。通式4与5的单元的平均比例优选为至少0.01，特别是至少0.2，优选最多3.5和最优选最多0.5。

[0032] 烃基团R的优选的卤素取代基为氟和氯。优选的单价烃基R为甲基、乙基、苯基。

[0033] 优选的单价烃基R¹⁰为甲基、乙基、丙基和丁基。

[0034] 合适的氨基硅氧烷聚合物通过一个或多个液体含氨基烷基的聚有机硅氧烷(P)表示，其包含至少80mol%的选自通式7、8、9和10的单元的单元

[0035] $R^1_2SiO_{2/2}$ (7) ,

[0036] $R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (8) ,

[0037] $R^3_3SiO_{(1/2)}$ (9) ,

[0038] $R^3_2R^4SiO_{(1/2)}$ (10) ,

[0039] 其中

[0040] a具有0或1的值，

[0041] b具有1或2的值，

[0042] a+b具有2的值，

[0043] R¹表示具有1-40个碳原子并且任选被卤素取代的单价烃基，

[0044] R²表示醚

[0045] a) 通式11的氨基烷基，

[0046] $-R^5-NR^6R^7$ (11)

[0047] 其中

- [0048] R^5 表示具有1-40个碳原子的二价烃基，
- [0049] R^6 表示具有1-40个碳原子的单价烃基、H、羟甲基或酰基，和
- [0050] R^7 表示通式12的基团，
 $-(R^8-NR^6)_xR^6 \quad (12)$
- [0052] 其中
- [0053] x 具有0的值或1-40的整数值，和
- [0054] R_8 表示通式13的二价基团，
 $-(CR^9_2)_y \quad (13)$
- [0056] 其中
- [0057] y 具有1-6的整数值，和
- [0058] R^9 表示H或具有1-40个碳原子的烃基，或
- [0059] b) 在通式11中， R^6 和 R^7 与氮原子结合形成具有3-8个-CH₂-单元的环状有机基团，但非相邻的-CH₂-单元可以被选自-C(=O)-、-NH-、-O-和-S-的单元替代，
- [0060] R^3 表示具有1-40个碳原子并任选被卤素取代的烃基，
- [0061] R^4 表示-OR或-OH基团，和
- [0062] 其中，在聚有机硅氧烷(P)中，
- [0063] 通式7和8单元的总和与通式9和10单元的总和的平均比例为0.5-500，单元9与10的平均比例为1.86-100，并且聚有机硅氧烷(P)具有至少0.01毫当量/g的平均胺数。
- [0064] 一元烃基R、R¹、R³、R⁶、R⁹和R¹⁰可以是卤素取代的、线性、环状、支化、芳香、饱和或不饱和的。优选地，单价烃基R、R¹、R³、R⁶、R⁹和R¹⁰各自具有1-6个碳原子，并且特别优选烷基和苯基。优选的卤素取代基是氟和氯。特别优选的单价烃基R、R¹、R³、R⁶、R⁹和R¹⁰为甲基、乙基、苯基。
- [0065] 二价烃基R⁵可以是卤素取代的、线性、环状、支化、芳香、饱和或不饱和的。优选地，R⁵具有1-10个碳原子，和特别优选1-6个碳原子的亚烷基，特别是亚丙基。优选的卤素取代基为氟和氯。
- [0066] 优选的R⁶基团为烷基和酰基。优选的卤素取代基为氟和氯。优选的酰基为-C(=O)R¹¹，其中R¹¹具有R¹的含义和优选含义。特别优选的取代基R⁶为甲基、乙基、环己基、乙酰基和H。对于R⁶和R⁷基团特别优选具有含义H。
- [0067] 由通式11中的R⁶和R⁷与附带的氮原子一起形成的优选的环状有机基团为五元环和六元环，特别是吡咯烷、吡咯烷-2-酮、吡咯烷-2,4-二酮、吡咯烷-3-酮、吡唑-3-酮、噁唑烷、噁唑烷-2-酮、噻唑烷、噻唑烷-2-酮、哌啶、哌嗪、哌嗪-2,5-二酮和吗啉。
- [0068] 特别优选的R²基团为-CH₂NR⁶R⁷、-(CH₂)₃NR⁶R⁷和-(CH₂)₃N(R⁶)(CH₂)₂N(R⁶)₂。特别优选的R²的实例为氨基乙基氨基丙基和环己基氨基丙基。
- [0069] 对于混合物(M)还优选的是，其中至少1mol%，更优选至少5mol%，特别是至少20mol%并最多90mol%，更优选最多70mol%，和特别最多60mol%的R⁶和R⁷基团为乙酰基，而剩余的R⁶和R⁷基团具有含义H。
- [0070] 优选地，b为1。优选地，a+b具有1.9-2.2的平均值。
- [0071] 优选地，x具有值0或1-18的值，更优选1-6。
- [0072] 优选地，y具有1、2或3的值。

- [0073] 优选地，聚二有机硅氧烷(P)包含至少3个、并特别至少10个通式7和8的单元。
- [0074] 优选地，液体的含氨基烷基的聚有机硅氧烷(P)包含至少95mol%，更优选地至少98mol%和特别是至少99.5mol%的选自通式7、8、9和10的单元的单元。
- [0075] 聚有机硅氧烷(P)的另外的单元可以是选自例如通式3、4、5、6的单元的单元。
- [0076] 选择a与b的比例使得聚有机硅氧烷(P)优选具有至少0.1，特别是至少0.3毫当量/g聚有机硅氧烷(P)的胺数。聚有机硅氧烷(P)的胺数优选为最多7，更优选最多4.0和特别是最多3.0毫当量/g的聚有机硅氧烷(P)。
- [0077] 所述胺数指的是中和1g聚有机硅氧烷(P)所需的1N HCl的ml数。
- [0078] 在25℃下聚有机硅氧烷(P)的粘度优选为至少1和特别是至少10mPa·s和优选地最多100 000mPa·s和特别是最多10000mPa-s。
- [0079] 通式7和8与通式9和10的总和的单元的比例优选为至少10，特别是至少50和优选最多250，特别是最多150。
- [0080] 单元9与10的比例优选为至少1.9、特别是至少2.0并优选最多70、特别是最多50。
- [0081] 聚有机硅氧烷(P)可通过已知的化学方法，例如水解或平衡来获得。
- [0082] 以氨基硅氧烷聚合物的重量计，本发明的氨基硅氧烷聚合物纳米乳液包含0.1-50%的一种或多种溶剂。在某些方面，以氨基硅氧烷聚合物的重量计，氨基硅氧烷聚合物纳米颗粒包含5%-30%的一种或多种溶剂。在一些方面，以氨基硅氧烷聚合物的重量计，氨基硅氧烷聚合物纳米乳液包含10-25%的一种或多种溶剂。在其它方面，以氨基硅氧烷聚合物的重量计，氨基硅氧烷聚合物纳米乳液包含15-23%或18-21%的一种或多种溶剂。
- [0083] 在本发明的一个方面，所述溶剂体系含有至少两种溶剂，其中一个是二乙二醇单丁醚，例如Dow Chemical (Midland, MI) 以商品名丁基卡必醇TM销售的那些，以及额外的溶剂选自一元醇、多元醇、一元醇的醚、多元醇的醚、脂肪酯、支链醇、异链烷烃、萘酚、二醇醚或其混合物，条件是如果该额外的溶剂是二醇醚，则其不是二乙二醇单丁醚。
- [0084] 在一些方面，所述溶剂选自单乙二醇单烷基醚、二乙二醇单烷基醚或三乙二醇单烷基醚，其包含具有1-12个碳原子的烷基，或其混合物。合适的烷基基团包括甲基、乙基、丙基、丁基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、苯基和十二烷基以及各自的乙酸酯基团。
- [0085] 合适的单乙二醇单烷基醚的实例包括乙二醇甲基醚、乙二醇乙基醚、乙二醇丙基醚、乙二醇丁基醚、乙二醇丁基醚乙酸酯、乙二醇苯基醚、乙二醇己基醚和其组合。
- [0086] 合适的二乙二醇单烷基醚的实例包括二乙二醇甲基醚、二乙二醇乙基醚、二乙二醇丙基醚、二乙二醇丁基醚、二乙二醇苯基醚、二乙二醇己基醚和其组合。
- [0087] 在一些方面，溶剂选自单丙二醇单烷基醚、二丙二醇单烷基醚或三丙二醇单烷基醚，其包含具有1-12个碳原子的烷基，或其混合物。合适的烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、苯基和十二烷基以及各自的乙酸酯基团。
- [0088] 合适的单丙二醇单烷基醚的实例包括丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚二乙酸酯、丙二醇丙基醚、丙二醇丁基醚、丙二醇苯基醚和其组合。
- [0089] 合适的二丙二醇单烷基醚的实例包括二丙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇丙基醚、二丙二醇丁基醚和其组合。
- [0090] 合适的三丙二醇单烷基醚的实例包括三丙二醇甲基醚、三丙二醇丙基醚、三丙二醇丁基醚和其组合。

[0091] 在一些方面中,所述溶剂选自脂肪酯,例如具有8-21个碳原子的长链脂肪酸的异丙酯。合适的脂肪酯的实例包括月桂酸异丙酯、肉豆蔻酸异丙基酯、棕榈酸异丙基酯、硬脂酸异丙基酯、油酸异丙基酯、亚油酸异丙基酯和其组合。

[0092] 在一些方面,所述溶剂包括线性或支化的单元醇或多元醇、或支链醇,例如2-乙基己醇、2-丁基辛醇或2-己基癸醇,或其混合物。在一些方面,所述溶剂包含具有约8-约16个碳原子的萘酚或异链烷烃,例如以商品名Isopar ETM、Isopar LTM、Isopar GTM或Isopar MTM销售的异链烷烃(可获自ExxonMobile Chemicals, Houston, TX)。

[0093] 所述质子化试剂通常为一元或多元、水可溶或水不可溶的有机或无机酸。合适的质子化试剂包括例如甲酸、乙酸、丙酸、丙二酸、柠檬酸、盐酸、硫酸、磷酸、硝酸或其混合物。在一些方面,质子化试剂选自甲酸、乙酸或其混合物。在一些方面,质子化试剂是乙酸。通常,所述酸以酸的水溶液的形式添加。质子化试剂以实现纳米乳液3.5-7.0的pH所需的量添加。在某些方面,所述氨基硅氧烷聚合物纳米乳液包含实现3.5-6.5或4.0-6.0pH所需的量的质子化试剂。在其它方面,所述氨基硅氧烷聚合物纳米乳液包含实现最优先选3.5-5.0的pH所需量的质子化试剂。

[0094] 可以通过添加水稀释本发明的氨基有机硅纳米乳液以制备任何所需浓度的纳米乳液。

[0095] 氨基硅氧烷聚合物纳米乳液可以额外地包括其它物质,例如防腐剂、香料、腐蚀抑制剂、UV吸收剂、结构剂、遮光剂、光学增亮剂和染料。防腐剂的实例为醇、甲醛、对羟基苯甲酸酯、苄醇、丙酸及其盐以及异噻唑啉酮。所述纳米乳液还可以进一步包括其它添加剂,例如不含硅的油和蜡。其实例为油菜籽油、橄榄油、矿物油、石蜡油或不含硅的蜡,例如巴西棕榈蜡和月见草蜡,初始氧化的合成石蜡、聚乙烯蜡、聚乙烯基醚蜡和含金属皂的蜡。在一些方面,氨基硅氧烷聚合物纳米乳液进一步包含巴西棕榈蜡、石蜡、聚乙烯蜡或它们的混合物。所述纳米乳液可以包含至多约5wt%的纳米乳液或0.05-2.5wt%的这种进一步物质的纳米乳液。

[0096] 用于制备本发明之氨基有机硅纳米乳液的方法包括以下步骤:将所述有机硅树脂溶解在有机溶剂或有机溶剂的混合物中以得到80%以下、优选70%以下、更优选60%以下或最优先选55%以下的树脂溶液浓度,之后将所述树脂溶液与氨基硅氧烷聚合物混合以获得约20:1、优选约10:1、更优选约7:1、最优先选约5.8:1的氨基硅氧烷聚合物:树脂比例,并且允许混合物在室温下老化至少约6小时;随后通过将氨基硅氧烷聚合物:树脂混合物搅拌添加到含有少量水的容器制备乳液,任选地之后添加第二有机溶剂以帮助氨基硅氧烷聚合物:树脂混合物在水性载体中的分散;一旦溶剂、有机硅和载体混合物变得均匀,随后加入质子化试剂,之后加入额外量的载体以制备所需的浓度下的纳米乳液。随后将任选的附属材料加入到混合物中,搅拌直至充分混合。

[0097] 可以将本发明的氨基硅氧烷聚合物纳米乳液掺入处理组合物或清洁组合物中,例如但不限于织物护理组合物、硬表面护理组合物或家居护理组合物。

[0098] 处理组合物的实例包括但不限于洗衣喷雾处理产品、洗衣预处理产品、织物增强产品、硬表面处理组合物(硬表面包括外部表面,例如乙烯基壁板、窗户和甲板)、地毯处理组合物和家用处理组合物。适用于本公开内容的织物护理组合物的实例包括但不限于洗衣喷雾处理产品、洗衣预处理产品、洗衣浸泡产品和冲洗添加剂。合适的家居护理组合物的实

例包括但不限于小地毯(rug)或地毯处理组合物、硬表面处理组合物、地板处理组合物和窗户处理组合物。

[0099] 在一些方面,所述处理组合物可以与作为处理工具的非织物基板组合提供。

[0100] 在某些方面,所述组合物向处理的表面提供水和/或油排斥性,从而降低了处理表面通过沉积水或油基污物变得染色的倾向。

[0101] “表面”是指任何表面。这些表面可以包括多孔或无孔,吸收或非吸收性基板。表面可以包括但不限于纤维素、纸张、天然和/或合成纺织纤维和织物、仿皮和皮革。将本发明所选的方面施加到天然和/或合成纺织纤维和织物上。

[0102] “处理表面”是指将所述组合物施加到表面上。所述施加可以直接进行,例如将所述组合物喷涂或擦到硬表面上。取决于期望的益处,所述组合物可以或不可以被冲洗掉。

[0103] 测试方法

[0104] 吸液时间(T2W)测量方法:

[0105] 织物吸液时间性能是织物斥水性的量度,其中越长的时间表面越大的排斥性。当将一滴水施加到织物上时测量斥水性,所述织物例如为白色6.1oz (165-200gsm) Gildan Ultra 100%棉T恤(大号,物品号2000,Gildan USA,Charleston,SC)。所述Gildan T恤通过在标准上开门,北美风格的洗衣机,例如Kenmore 600Model 110.28622701中脱浆两个循环洗涤制备,使用AATCC2003标准参考液体洗涤剂清洁冲洗,而无光学增白剂(AATCC-American Association of Textile Chemists and Colorists,Research Triangle Park,NC,USA)。为了处理,将12件T恤添加到标准洗衣机的鼓中,设置在重负荷洗涤循环,水量等于17加仑(超负荷尺寸),温水,选择单次冲洗选择。调节水以使洗涤温度标准化为90°F,冲洗至60°F,和水硬度至6粒/加仑。将洗涤剂加入到洗涤水中,例如Tide液体洗涤剂(50.0g剂量),清洁微风香味。织物在洗衣机中,允许冲洗水填充筒。在搅拌之前,将苯酚买那个的织物处理组合物(40g)等分散并且加入到冲洗水中,随后完成冲洗循环。随后将衣物置于标准烘干机,例如Kenmore standard 80系列,棉循环(高热),三十分钟或直至干燥。随后将织物由烘干机移出并且置于阴凉、通风良好的房间24-48小时,受控的湿度设置于50%RH和温度调节于70°F。使进行Time to Wick测量的织物部分经受UV光,例如标准高处实验室照明,24-48小时,之后测量。比较处理的测试织物和以测试织物类似的方式制备但未添加织物处理组合物的未处理的对照织物的吸液时间值。

[0106] 如下测量吸液时间值:在一个偏平硬表面上(例如台式),将至少10cm x 10cm大小的新鲜方形纸巾置于制备的T恤中,使得测量一层织物。随后将300μL的DI水滴由校准移液器分散到织物表面上。视觉监控并且记录液滴的吸收过程,以秒计数经过的时间。每个T恤施用八滴,每滴置于与所有相邻的滴剂分开的不同位置。

[0107] 对于每一滴,计算并且以秒记录当施加液滴和当吸收时之间的时间差别。在液滴吸收时的时间被定义为当在织物的表面上未观察到液滴部分剩余的最早时间点。如果液滴在10分钟后仍然存在,不继续观察。这种液滴被记录为具有600秒的时间差别。给定液体对于织物的吸液时间值是8滴该液体记录的时间差异的平均。为了测定处理效果,在由处理织物获得的吸液平均时间值和使用相同液体由其未处理的对照织物获得的平均值之间做出比较,其中越长的时间表明更大的排斥性。

[0108] 通过使用Malvern Zetasizer Nano ZS的粒径测量方法

[0109] 在进行粒径测量之前,量出含有纳米乳液的有机硅纳米乳液终产物,纯的或用DI水稀释至特定浓度(1:10,1:500或1:1000),使用过滤的DI水(使用Gelman acrodisc LC PVDF 0.45pm)。在样品完全分散在水中之后,立即进行粒径测量。作为三次读数的平均报告数据。

[0110] 样品制备:

[0111] 所使用的稀释将取决于样品的类型:有机硅乳液以1:500和1:1000的浓度稀释并且终产物作为纯的和在DI水中稀释至1:10的浓度测量。

[0112] • 在稀释样品之前,轻轻倒转几次以混合好。

[0113] • 用过滤的DI水冲洗10ml小瓶以移除任何灰尘,随后吸取特定量的过滤的DI水和样品至小瓶以弥补正确的浓度(1:10,1:500或1:1000)。倒转小瓶几次以保证样品完全分散在水中。

[0114] • 将1ml稀释的样品或纯的样品加入到清洁的比色皿中,保证在样品中不存在气泡。

[0115] 仪器设置条件:

[0116] 对于有机硅乳液和终产物经由Malvern Zetasizer Nano Series ZS(型号#ZEN3600,固定的参数设定)进行粒径测量:

[0117] 材料:有机硅

[0118] 折射率(RI)1.400

[0119] 吸收率0.001

[0120] 分散体:水

[0121] 温度.25°C

[0122] 粘度0.8872cP

[0123] RI 1.33

[0124] 一般选项:使用分散剂粘度作为样品粘度

[0125] 温度:25°C

[0126] 老化时间:0秒

[0127] 单元类型:DTS0012-一次性上胶试管

[0128] 测量:角度173°反向散射(NIBS默认值)

[0129] 测量持续时间 手动

[0130] 运行数 3

[0131] 运行持续时间 60s

[0132] 测量数 3

[0133] 测量之间延迟 0s

[0134] 定位方法 寻找最佳位置

[0135] 自动衰减选择 是

[0136] 数据处理:分析模型 一般目的(正常分辨率)

[0137] 干燥时间测试方法:

[0138] 使用低温透射电子显微镜(cryo-TEM)测量纳米颗粒典型直径的范围和纳米颗粒聚集体存在/不存在的测试方法

[0139] 制备待测试的液体组合物的样品用于显微镜分析以观察可能悬浮在组合物中的纳米颗粒。样品制备涉及用移液器吸取大约5 μ L的液体组合物至多孔碳网格(例如在300目铜网格上的Lacey Formvar碳,P/N 01883-F,可获自Ted Pella Inc.,Redding,California,U.S.A等)。使用滤纸由网格的边缘吸走多余的液体(例如Whatman brand#4,70mm直径,GE Healthcare/General Electric Company制造,Fairfield,Connecticut,U.S.A等)。使用能够产生缺少结晶冰的样品的速冻玻璃态薄膜的冷冻装置(例如控制环境玻璃化系统(Controlled Environment Vitrification System)(CEVS设备)或类似装置)将安装在网格上的样品快速投入到液体乙烷中。CEVS设备的装置设置和使用描述于Journal of Electron Microscopy Technique第10卷(1988)第87-111页。液体乙烷可以通过使用液氮填充一个绝缘容器并且将第二个较小容器置于液氮中制备。通过注射针吹入第二容器的气体乙烷将冷凝成液体乙烷。使用在液氮中预冷却的镊子以快速处理冷冻网格,同时非常小心地保持样品的玻璃状非结晶状态并且使样品上的霜的形成最小化。在快速冷却之后,使安装在网格上的样品在液氮下储存直至经由低温转移支架(例如Gatan model 626低温支架,可获自Gatan Inc.,Warrendale,Pennsylvania,U.S.A.,连接至TEM仪器例如型号Tecnai G²20可获自FEI Company,Hillsboro,Oregon,U.S.A.等)装载在cryo-TEM中。所述cryo-TEM配备有照相机例如Gatan型号994UltraScan 1000XP(可获自Gatan Inc.,Warrendale,Pennsylvania,U.S.A.)。使用低光束剂量(例如以低剂量模式中200KV)在cryo-TEM中成像安装在网格上冷冻的样品以最小化样品破坏。选择合适的放大倍数以观察可能存在的纳米颗粒的尺寸。这可以包括5000x-25000x范围的放大倍数。在成像期间,保持样品尽可能的冷,通常在液氮的温度或接近液氮的温度(大约零下175°C)。小心检查样品的图像以检测伪影的存在。如果有结晶冰,则丢弃安装在网格上的样品。如果观察到破坏,则观察图像的光束损伤伪影并且拒绝。对于每一个网格安装的样品,代表性图像是捕获大约40个样品代表性的视场。使用这些图像以测定纳米颗粒典型直径的范围并且测量存在或不存在纳米颗粒聚集体。在各个图像中,直径有图像的典型的纳米颗粒测量。对于组合物报道的典型直径值的范围是由该组合物捕获的所有图像测量的直径的范围。在每一个图像中,观察纳米颗粒之间的间隔。纳米颗粒聚集体被定义为含有至少10个聚集在一起的纳米颗粒的簇,而不是单独分散。如果在至少一个由该组合物捕获的图像中观察到至少一个纳米颗粒聚集体,那么就报道纳米颗粒聚集体存在。

实施例

[0140] 溶剂实施例

[0141] 以下溶剂选择的清单是用于制备以下示例性制备2的有机硅树脂溶液解释说明书的目的,并且被视为是非限制性的:

[0142] 表I.示例性溶剂

[0143]

	A	B	C
支链醇	2-乙基己醇 ¹	2-丁基辛醇 ²	2-己基癸醇 ³
	D	E	F
二醇醚	丙二醇正丁基醚 ⁴	二丙二醇正丁基醚 ⁵	三丙二醇正丁基醚 ⁶
	G	H	I

脂肪酯	月桂酸异丙酯 ⁷	肉豆蔻酸异丙酯 ⁸	棕榈酸异丙酯 ⁹
-----	---------------------	----------------------	---------------------

[0144] 1. 树脂溶液的制备

[0145] 在400ml的烧杯中,根据以下表II加入指定量的MQ树脂粉末({[Me₃SiO_{1/2}]_{0.373}[SiO₂]_{0.627}})₄₀,Mn=2700g/mol,树脂含有0.2%OH和3.1%OEt[对应于OR¹⁰] ;缓慢添加溶剂并且使用Ika[®]R A-20混合器并且使用合适水平的搅拌开始混合,所述混合器具有4叶搅拌器(2英寸直径尖端到尖端),其在各个叶片上具有45°的间距。继续温柔搅拌直至所有树脂粉末完全溶解,允许溶液沉降至少24小时以允许完全脱气。

[0146] 表II:示例性树脂溶液组合物

组分	树脂溶液实施例										
	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
树 脂 粉 末 ¹⁰	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7
总 溶 剂 重 量(g)	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3	44.3
丁 基 卡 必 醇 ¹¹	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	14.0	16.0	18.0	19.0
溶 剂 A-I	44.3	42.3	40.3	38.3	36.3	34.3	32.3	30.3	28.3	26.3	25.3

[0148] 2. 树脂-氨基有机硅油混合物的制备

[0149] 向6oz玻璃容器添加76.3g的氨基有机硅流体和23.7g的根据以下表III的树脂溶液。在25°C下,胺油U具有约1000mm²/s的粘度[对应于式7+8+9+10的单元=230],官能团-(CH₂)₃NH(CH₂)NH₂[对应于R²],胺数0.5mmol/g,92%SiMe₃端基,和8%的SiMe₂OH端基[对应于式9/10的单元=11.5]。在25°C下,胺油V具有约1000mm²/s的粘度[对应于式7+8+9+10的单元=230],官能团-(CH₂)₃NH(CH₂)NH₂[对应于R²],胺数0.5mmol/g,85%SiMe₃端基,和15%的SiMe₂OH端基[对应于式9/10的单元=5.7]。在25°C下,胺油W具有约1000mm²/s的粘度[对应于式7+8+9+10的单元=230],官能团-(CH₂)₃NH(CH₂)NH₂[对应于R²],胺数0.5mmol/g,80%SiMe₃端基,和20%的SiMe₂OH端基[对应于式9/10的单元=4.0]。使用Ika[®]RWA-20混合器并且使用合适水平的搅拌混合流体直至完全均匀,所述混合器具有4叶搅拌器,其在各个叶片上具有45°的间距。将容器盖盖并且允许油混合物在室温老化至少72小时。

[0150] 表III:示例性树脂-氨基有机硅油混合物溶液

		树脂-氨基有机硅油混合物溶液		
实施例		U	V	W
[0151]	氨基有机硅端基	8%-OH 封端	15%-OH 封端	20%-OH 封端
	氨基有机硅 (g)	76.3	76.3	76.3
	树脂溶液, 实施例 J-T (g)	23.7	23.7	23.7

[0152] 3. 氨基有机硅-树脂乳液的制备

[0153] 在250ml的烧杯中,加入78.0g的来自以上实施例U-W的油混合物,随后加入根据以下表IV的额外的溶剂。使用Ika®RWA-20混合器并且使用合适水平的搅拌开始混合溶液,所述混合器具有4叶片搅拌器,所述搅拌器在每一个叶片上具有45°间距。继续混合;一旦溶剂完全掺入,向混合物加入指定的质子化试剂,缓慢添加剩余的水并且以三次单独等增量,在加入下一次之前允许每次添加完全掺入。继续搅拌以保证混合物完全乳化。

[0154] 表IV:示例性氨基有机硅-树脂乳液

		有机硅-树脂乳液实施例				
组分 (g)	AA	BB	CC	DD	EE	FF
油混合物实施例 U-W	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0
实施例 A-I ¹⁹ 的溶剂	-	1.5	1.2	0.8	9.75	19.5
丁基卡必醇 ¹¹	19.5	18.0	18.3	18.7	9.75	0.0
表II的树脂组合物	T	J, T	T	T	T	J-T
质子化试剂 ¹²	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
水 (13.5g*3)	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6
总量 (g)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0156] 4. 终产物配方实施例

[0157] 在400mL烧杯中,加入指定量的来自实施例AA-FF的乳液,然后加入香料;使用Ika®RWA-20混合器并且使用合适水平的搅拌开始混合溶液,所述混合器具有4叶片搅拌器,所述搅拌器在每一个叶片上具有45°间距。继续搅拌下向混合物加入溶剂,允许溶剂完全掺入。加入助沉积聚合物,随后加入水;继续混合直至完全掺入。加入防腐剂,随后加入表面活性剂,随后加入质子化试剂并且允许混合物完全掺入。继续搅拌下通过遵循以下表V的添加指定顺序添加染料得到终产物:

[0158] 表IV:示例性氨基有机硅-树脂乳液

	有机硅-树脂乳液实施例					
组分(g)	AA	BB	CC	DD	EE	FF
油混合物实施例 U-W	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0
实施例 A-I ¹⁹ 的溶剂	-	1.5	1.2	0.8	9.75	19.5
丁基卡必醇 ¹¹	19.5	18.0	18.3	18.7	9.75	0.0
表 II 的树脂组合物	T	J, T	T	T	T	J-T
质子化试剂 ¹²	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
水 (13.5*3)	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6
总量(g)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0159] [0160] 5. 终产物配方实施例

[0161] 在400mL烧杯中,加入指定量的来自实施例AA-FF的乳液,然后加入香料;使用Ika[®] RWA-20混合器并且使用合适水平的搅拌开始混合溶液,所述混合器具有4叶片搅拌器,所述搅拌器在每一个叶片上具有45°间距。继续搅拌下向混合物加入溶剂,允许溶剂完全掺入。加入助沉积聚合物,随后加入水;继续混合直至完全掺入。加入防腐剂,随后加入表面活性剂,随后加入质子化试剂并且允许混合物完全掺入。继续搅拌下通过遵循以下表V的添加指定顺序添加染料得到终产物:

[0162] 表V:示例性终产物配方

	终产物实施例配方								
组分(g)	对比实施 例GG	添加顺序	HH	添加顺序	对比实施 例II	添加顺序	对比实施 例JJ	添加顺序	
实施例 AA-FF 的 乳液	25.8	1	25.8	1	25.8	1	25.8	2	
香料	0.8	2	0.8	2	0.8	2	0.8	3	
丁基卡必 醇	4.0	3	4.0	3	-	-	4.0	4	
[0163] 溶剂实施 例 A-I	-	-	-		4.0	3	-	-	
表面活性 剂 ¹²	0.1	4	0.1	7	0.1	7	0.1	5	
质子化试 剂 ¹³	0.25	5	0.25	8	0.25	8	0.25	6	
水	62.65	6	62.65	5	62.65	5	62.65	1	
助沉积聚 合物 ¹⁴	6.35	7	6.35	4	6.35	4	6.35	7	
防腐剂 ¹⁵	0.1	8	0.1	6	0.1	6	0.1	8	
染料 ¹⁶	0.004	9	0.004	9	0.004	9	0.004	9	

[0164] ¹2-乙基己醇:可获自Sigma-Aldrich, St.Louis, MO

[0165] ²2-丁基辛醇:可获自Sasol Chemical, Johannesburg, 南非

[0166] ³2-己基癸醇:可获自Sigma-Aldrich, St.Louis, MO

[0167] ⁴丙二醇n-丁基醚:可获自Dow Chemical, Midland MI

[0168] ⁵二丙二醇n-丁基醚:可获自Dow Chemical, Midland MI

[0169] ⁶三丙二醇n-丁基醚:可获自Dow Chemical, Midland MI

[0170] ⁷月桂酸异丙酯:可获自Sigma-Aldrich, St.Louis, MO

[0171] ⁸肉豆蔻酸异丙酯:可获自Evonik Corporation, Hopewell, VA.

[0172] ⁹棕榈酸异丙酯:可获自Evonik Corporation, Hopewell, VA.

[0173] ¹⁰有机硅MQ树脂:Wacker MQ 803TF, 可获自Wacker Chemie, AG; Burghausen, 德国

[0174] ¹¹丁基卡必醇:可获自Dow Chemical, Midland MI

[0175] ¹²表面活性剂:TAE-80, 牛油烷基乙氧基酯, 可获自Akzo-Nobel

[0176] ¹³质子化试剂:冰醋酸, 97%, 可获自Sigma-Aldrich, St.Louis, MO

[0177] ¹⁴助沉积聚合物:丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵的三元聚合物, 可获自Nalco Chemicals, Naperville, IL

[0178] ¹⁵防腐剂:Proxel GXL,可获自Lonza Group,Basel,瑞士

[0179] ¹⁶染料:Liquitint Blue AH;可获自Milliken,Spartanburg,SC

[0180] 数据:

[0181] 表VI:终产物外观和粒径的表征

终产物 (FP) 配方实施例				
	GG	HH	II	JJ
Cyro-TEM 视觉外 观	产物相分离	均匀的颗粒,没有空 体积	产物相分离	颗粒尺寸分布,明显 的空体积
平均粒径 (nm); FP	未测试		未测试	

[0183] 表VII:终产物的稳定性和性能

[0184] 性能

终产物 (FP) 配方实施例				
	GG	HH	II	JJ
初始产物稳定性	未通过	通过	未通过	通过
初始TTW 性能*	未测试	_% 通过, 平均. TTW=_秒	未测试	_% 通过, 平均. TTW=_秒
8周稳定性	未测试	通过	未测试	未通过
8周TTW 性能	_% 通过, 平均. TTW=_秒	_% 通过, 平均. TTW=_秒	_% 通过, 平均. TTW=_秒	_% 通过, 平均. TTW=_秒

[0186] 本文公开的尺寸和值不被理解为严格限制于叙述的精确值。相反,除非另有说明,各个这种尺寸旨在是指所叙述的值和围绕该值的功能等效范围。例如,作为“40mm”公开的尺寸旨在是指“约40mm”。