[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C04B 41/49

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99813908.4

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183060C

[22] 申请日 1999.11.19 [21] 申请号 99813908.4
[30] 优先权
[32] 1998.12.10 [33] US [31] 09/209,521
[32] 1999. 6. 1 [33] US [31] 09/323,325
[86] 国际申请 PCT/US1999/027459 1999.11.19
[87] 国际公布 WO2000/034206 英 2000.6.15
[85] 进入国家阶段日期 2001.5.30
[71] 专利权人 道·康宁公司
地址 美国密执安州
[72] 发明人 保罗·D·费希尔 罗纳德·P·吉
审查员 卫 军

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 林 潮 王维玉

权利要求书 1 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 适用于防水的,具有恒定颗粒大小的非极性硅烷稳定水乳化液

[57] 摘要

本发明涉及具有恒定颗粒大小的稳定含水硅烷的乳化液。 该乳化液含有连续水相、非连续硅烷相和乳化剂体系。 该乳化剂体系含有主要表面活性剂和辅助表面活性剂。 主要表面活性剂的功能是通过空间或离子排斥防止颗粒聚集。 辅助表面活性剂防止硅烷扩散到水相中。 主要表面活性剂和辅助表面活性剂的结合产生了辅助表面活性剂的可吸附内层，该内层处于硅烷和两种表面活性剂混合物的外层之间，所述外层与水相接触。 主要表面活性剂和辅助表面活性剂的结合形成了防止硅烷扩散到水相的屏障。 本发明还公开了制备该乳化液的方法。

ISSN1008-4274

1. 包含下述组分的含水乳化液：

A) 含水的连续相；

B) 至少含一种非极性烷氧基硅烷的非连续相，其中非连续相在连续相中形成分散的颗粒；和

C) 基本上由下述组分组成的乳化剂体系：

(i) 主要表面活性剂，其中的主要表面活性剂是 HLB 大于 13 的非离子型乳化剂，其中主要表面活性剂在乳化液中存在的浓度足以提供每 100 平方 Å 颗粒表面积有 0.5-3 个主要表面活性剂分子；

(ii)辅助表面活性剂，其中的辅助表面活性剂是非离子型乳化剂，HLB 值小于 11，辅助表面活性剂在乳化液中存在的浓度足以提供每 100 平方 Å 颗粒表面积有 1.5-15 个分子；以及其中所述非极性烷氧基硅烷含有 2.50 重量百分数以下的杂质。

适用于防水的，具有恒定颗粒大小的非极性硅烷稳定水乳化液

本发明涉及可用于防水的含水硅烷乳化液。更具体地说，本发明涉及随储存时间变化不发生相分离和平均颗粒大小无明显增加的含水硅烷乳化液。

在有机溶剂中溶解的有机硅烷和有机硅氧烷化合物在过去一直被用来为砖石建筑和其他基质提供防水性。例如，Seiler 的美国专利 3,772,065 公开了砖石建筑物防水的方法。该方法包括用水解的烷基三烷氧基硅烷及其低聚物的醇或烃溶液浸渍砖石建筑物。Pühringer 的欧洲专利 0 075 962 公开了用于多孔建筑材料的浸渍剂，包含四烷氧基硅烷、烷基三烷氧基硅烷或芳基三烷氧基硅烷、表面活性剂、脂肪族溶剂和任意的缩合反应催化剂。Pühringer 的美国专利 4,937,104 公开了为矿材基质提供疏水性的方法。该方法包括将至少一种硅烷、硅烷的水解产品、缩聚产品或其结合物同表面活性剂和水/有机醇的混合物相混合。但是，像醇和烃这样的有机溶剂易燃，价高，并有有害的环境影响和生理学影响。

DePasquale 等人的美国专利 RE33,759 公开了为砖石建筑表面提供防水性的包含硅烷的水乳化液。该体系主要是由可水解的硅烷和它们的低聚物、具有亲水亲油(HLB)值 4-15 的表面活性剂和水组成的。可水解硅烷的分子式是 $R_nSiR'_{(4-n)}$，其中 n 是 1 或 2，R 独立地选自 1-20 个碳原子的烃基或卤代烃基，R'选自 1-3 个碳原子的烷氧基、卤化物基、氨基和羧基。表面活性剂可以是非离子型的、两性的、离子型的或它们的结合物。优选的表面活性剂是 HLB 值为 4.3-8.6 的 SPAN®

表面活性剂和 HLB 值分别为 9.6 和 10.0 的 TWEEN®61 和 TWEEN®81。但是，乳化液的颗粒大小并未公开。颗粒大小随时间的变化没有公开。

Wilson 等人的美国专利 4,877,654 和 4,990,377 公开了为多孔基质提供防水性的水乳化液。该乳化液包含可水解的硅烷、HLB 值 1.5-2.0 的乳化剂、缓冲剂和水。该硅烷的分子式是 $R_nSiR'_{4-n}$，其中 R 是独立地选自 1-30 个碳原子的烃基或卤代烃基，n 是 1 或 2， R'选自 1-6 个碳原子的烷氧基、卤化物基、氨基和羧基。非离子型的、阳离子型、阴离子型、两性的乳化剂都是适用的。该乳化液的 pH 值是 6-8。但是，乳化液的稳定性和颗粒大小并未公开。颗粒大小随时间的变化没有公开。

Suzuki 的美国专利 5,226,954 公开了包含单烷基三烷氧基硅烷和/或其缩聚物、阴离子乳化剂和/或非离子乳化剂的乳化剂混合物和水的有机硅氧烷组合物。该组合物进行乳化形成乳化液。这里所定义的‘乳化’是在烷基烷氧基硅烷和乳化剂混合时完成的，所得到的上层是不透明的，而有少量水分离出来形成的下层比上层透明。Suzuki 的‘954 未公开该乳化液的颗粒大小。Suzuki 的‘954 未公开颗粒大小随时间的增加。

Suzuki 的美国专利 5,746,810 公开了烷基烷氧基硅烷、表面活性剂和水的水乳化液。Suzuki‘810 公开了该乳化液是稳定的，颗粒直径 2-10 微米。Suzuki‘810 定义的‘稳定’是指：在储存后，某种程度地分离成浓硅烷乳化液的不透明层和无色透明的水层是可接受的，此时该材料易于再乳化。该乳化液的 pH 值是 7.5-9。

Toagosei Co.,Ltd 的英国专利公开 GB 2 301 102 公开了通过在酸催化剂和少量水存在下，加热水解选自烷氧硅烷和烷基卤代硅烷的硅烷，形成硅烷及其低聚物的混合物，接着用水和乳化剂乳化该混合物。

烷氧基硅烷的分子式是 $R_nSiR'_{4-n}$，其中 R 独立地选自烷基、取代的烷基和芳基，n 是 1 或 2， R'是 1-6 个碳原子的烷氧基。乳化剂可以是非离子型的、阴离子型或阳离子型。该乳化液的颗粒是 1 微米或更小。按照 Toagosei 的方法制备的，颗粒大小大于 1 微米的乳化液倾向于不稳定，易于出现相分离。

Goebel 等人的美国专利 5,458,923 和 5,314,533 公开了有机硅氧烷化合物的水乳化液。该乳化液包含烷氧基硅烷、离子型表面活性剂、有机硅氧烷表面活性剂和水。该乳化液在 pH 值为 6-9 可稳定数周。‘稳定’定义为：1.不发生相分离和不形成乳化液分层的乳化液，或 2.如果出现乳化液分层，经简单搅拌能重新获得乳化液而又不失效。

但是，这些专利没有一个涉及颗粒大小随时间增加的问题。这一般是由于被称作 Ostwald Ripening 的过程引起的，在这个过程中，乳化的低分子量的硅烷化合物在水中有足够的溶解度，就使得它通过水相由较小的颗粒扩散为较大的颗粒。这就导致乳化液的平均颗粒大小随时间的净增加。这可能由于乳化液随时间性质的改变而导致商用乳化液的行为和性能的不一致性。

另外，当烷氧基硅烷用作乳化液中的硅烷化合物时，该烷氧基硅烷同水相接触时，会随着时间而发生反应。该烷氧基硅烷可发生水解和缩合，因而形成硅氧烷并放出醇，结果使该乳化液遭到破坏。

因此，本发明的一个目的是提供防止或减小乳化液的颗粒大小随存储时间而增加的方法；由此提供了制备低分子量硅烷稳定乳化液的能力。“低分子量”指分子量(MW)小于 1000。

根据乳化液中颗粒乳油化速率的 Stokes 定律，增大尺寸的颗粒将比较迅速地破乳化。相反，如果颗粒足够小，由于布朗运动颗粒无规运动的速度将足以防止破乳化。在硅烷化合物相或水相使用添加剂以

使硅烷化合物和水相之间的密度差减少到近于零，是一种减少乳化液分层的技术。但是，这常常是不理想的，因为它增加了乳化液的制造费用，在某些应用中对乳化液的使用会有不利影响。为减少乳化液分层，也可像美国专利 5,746,810 公开的那样，用藻酸盐这样的增稠剂，或使用相对于油颗粒和水相间的界面面积相关量而言为大量的乳化剂，以增加水相的粘度。大量乳化剂的使用，导致形成乳化剂结构，如在颗粒表面和水相中形成产生粘稠水相的液晶。过量乳化剂的使用一般有损于由硅烷乳化液提供的防水性。

因此，本发明的另一个目的是提供具有足够小颗粒的硅烷乳化液，它们随存储时间的增加并不表现出明显的乳化液分层，基本保持着硅烷浓度的稳定性。为此，提供平均颗粒尺寸小于 10 微米乳化液是本发明的一个目的。

如果乳化液被浓缩为分散的油颗粒，以至从容器的顶到底都是乳油，那么乳化液的均匀性就不因破乳而变化。相同直径的刚性球的最大填充量以容积计为 74%。因而，当多分散微粒乳化液中硅烷相的浓度接近或超过这个浓度时，该乳化液就变得相当粘稠，不因破乳而表现出不均匀性，因为实质上它已处于破乳状态。由于这些乳化液粘性、糊状特性，它们在商业应用中难以泵送或处理。

因而，本发明的进一步的目的是提供粘度低，易于处理的稳定和具有恒定颗粒大小的硅烷乳化液。本发明的乳化液硅烷浓度以重量计大约是 65%或更低，由于其粘度低，易于进行灌注或泵送这样的处理。

从而，本发明涉及含水硅烷乳化液和它们的制备方法。该乳化液含有烷氧基硅烷，其基本组成是至少有两种乳化剂的乳化剂体系，和水。一种乳化剂是主要的乳化剂，它是 HLB 大于 13 的非离子型乳化剂，第二乳化剂是非离子型的辅助表面活性剂，其 HLB 值小于 11。该乳化

液具有较好的稳定性，该因烷氧基硅烷乳化液随存储时间不发生相分离。该乳化液具有均匀性，其中的非连续相随存储时间不显示或很少显示颗粒大小的增加。

本发明的含水硅烷乳化液稳定且具有固定的颗粒大小。“稳定”指乳化液不随存储时间相分离为水层和硅烷（油）层。“固定”指乳化液的颗粒大小随存储时间变化而无明显增加。优选地，乳化液在大约 25°C 存储至少 14 天后，颗粒大小的增加不超过 10%。这些乳化液由于粘度低，易于进行灌注或泵送处理。具体地说，乳化液的粘度不大于大约 5 sq mm/s。但是，在硅烷浓度大于 50%时，乳化液的粘度将大于 5，或许高达 1,000 sq mm/s。粘度范围在 5-1,000 sq mm/s 的乳化液易于被灌注或泵送。

本发明特别涉及含水硅烷乳化液，其中含有：

A) 含水的连续相；

B) 至少含一种非极性硅烷的非连续相，其中非连续相在连续相中形成分散的颗粒；和

C) 基本上由(i)主要表面活性剂，和(ii)辅助表面活性剂组成的乳化剂体系。

这种乳化液的优点是：即使低分子量的硅烷也可被乳化形成具有恒定颗粒大小的稳定乳化液。但是，这并不意味着本发明仅局于低分子量的非极性硅烷。这种乳化液可包含分子量大于 1,000 的非极性硅烷。‘非极性硅烷’指至少有一个有机官能团连结到硅原子上。

非极性硅烷优选非极性烷氧基硅烷。具体地说，非极性烷氧基硅烷的量是乳化液的 1-65wt%。当乳化液用于防水时，优选非极性烷氧基硅烷的量是 10-60wt%，但是，对某些应用而言，更稀的乳化液，即非极性硅烷为 5-10%也是适宜的。

适用的非极性烷氧基硅烷的通式为 $R_nSiR'_{4-n}$，其中每个 R 独立地是烷基、卤代烷基、芳基和取代的芳基基团， R'是 1-10 个碳原子的烷氧基，以及 n 是 1 或 2。优选 R 独立地选自烷基和芳基，以及优选 R'是 1-5 个碳原子的烷氧基。当该乳化液用于防水时，优选 R 独立地是 8-20 个碳原子的烷基，和 R'具有 1-6 个碳原子。但是，具有 1-7 个碳原子的烷基 R 也适合这种乳化液的应用。

适用于组分(B)的烷基烷氧基硅烷和卤代烷基烷氧基硅烷由 DePasquale 等人的美国专利 RE33,759 公开，因此引用于此以作为公开的适用烷氧基硅烷的参考。优选地，烷基烷氧基硅烷选自异丁基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷和正辛基三甲氧基硅烷。当乳化液用于防水时，优选的烷基烷氧基硅烷是正辛基三乙氧基硅烷。适用的卤代烷基烷氧基硅烷包括 3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷和 6,6,6-三氟己基三甲氧基硅烷。

但是，本发明的乳化液比 DePasquale 等人公开的乳化液更好，因为高纯硅烷可被乳化形成具有恒定颗粒大小的稳定乳化液。具体地说，高纯硅烷含有 5wt%或更少的杂质。因此，也可以使用杂质含量低到 2.5wt%或更少，0.63wt%或更少，甚至是 0.1wt%或更少的硅烷生产本发明的乳化液。“杂质”指硅烷的二聚体、三聚体或低聚物；也包括在硅烷中存在的其他任何硅氧烷聚合物或高分子量的油。

本发明的乳化液可被制成其颗粒大小小于 10 微米。优选的是小于 1 微米，更优选的是小于 0.5 微米。

乳化剂体系抑制颗粒大小随存储时间而增加。该乳化剂体系包括主要表面活性剂和辅助表面活性剂。主要表面活性剂通过颗粒间的离子排斥防止颗粒的聚结。辅助表面活性剂防止硅烷由颗粒中扩散出来，因为这会导致 Ostwald 熟化（Ripening）。

在乳化剂体系中每一种乳化剂的量都要足以提供与水相接触的外部混合单层和基本上是水不溶性的辅助表面活性剂的第二个内部单层。混合单层是两种表面活性剂的组合。此表面活性剂的双层提供了阻挡或防止硅烷扩散出颗粒的明显阻挡层。该乳化剂使本发明的乳化液具有稳定性和固定的颗粒大小。

主要表面活性剂是 HLB 大于 13.0 左右,优选大于 15.0 的非离子型表面活性剂。主要表面活性剂在乳化液中的浓度是每 100 平方 Å 硅烷颗粒表面积有 0.5-3 个分子。但是，对于具有相当大颗粒的非常稀的乳化液来说，由于这些限制主要表面活性剂的浓度变得较低，因而有必要按照乳化剂的临界胶束浓度(CMC)使其量增加，以调整水相中能够溶解的表面活性剂的量。

适用于作为主要表面活性剂的非离子型表面活性剂选自乙氧基化的辛基苯酚、乙氧基化的脂肪酸酯和油，乙氧基化的醇，及其结合。适当的非离子表面活性剂的实例如下，在名称后面的括号中给出的是 HLB 值。

HLB 大于 13.0 左右的适当的主要表面活性剂是可以买到的。例如可以使用室温下为固体的表面活性剂，其实例是 BRIJ®700（18.8），是购自 ICI Americas Inc.，Wilmington,Delaware 的聚氧乙烯硬脂酰醚；MAPEG®S-40K（17.2），是购自 PPG/Mazer，Gurnee Illinois 的聚氧乙烯单硬脂酸酯；MACOL®SA-40（17.4），是购自 PPG/Mazer，Gurnee Illinois 的 Steareth-40；MACOL®SA-20（15.4），是购自 PPG/Mazer，Gurnee Illinois 的 Steareth-20；以及 TERGITOL®15-S-20（16.3），是购自 Union Carbide Chem. & Plastics Co.，Industrail Chemicals Division，Danbury Connecticut 的具有 11-15 个碳原子的乙氧基化仲醇。

其它适当的主要表面活性剂包括 TERGITOL®15-S-40（18.0），

是购自 Union Carbide Corporation 的乙氧基化的醇；HETSORB ®0-20（15.0），是购自 Heterene Chemical 的山梨糖醇月桂酸酯；TWEEN®80（15.0），是购自 ICI Americas Inc.，Wilmington,Delaware 的聚氧乙烯山梨糖醇单油酸酯；APG 32 CS® Glycoside（13.0），是购自 Henkel Corporation Ambler，Pennsylvania 的 9-11 碳烷基多糖醚；BRIJ®35L（16.9），是 ICI Surfactant 生产的聚氧乙烯月桂基醚，以及 TRITON®X-100（13.5）、TRITON®X-305（17.3）和 TRITON®X-705（17.9），它们都是 Union Carbide Corporation 生产的乙氧基化的辛基苯酚。BRIJ®35L 是优选的。

辅助表面活性剂的 HLB 值必须小于 11。某些适用的辅助表面活性剂的实例和它们的 HLB 值包括 ALDO®MS(3.8-3.9)，为甘油单硬脂酸酯和 LONZEST®GMO(3.0)，为乙氧基化脂肪酸酯，它们都是由 Lonza Inc.,Fairlawn,New Jersey 生产的；S-MAZ®60K(4.7)，为失水山梨糖醇单硬脂酸酯，可由 PPG Industries,Gurnee,Illinois 买到；ARLACEL®60(4.7)，为失水山梨糖醇硬脂酸酯，可由 ICI Americans Inc.,Wilmington,Delaware 买到；油酸酯如失水山梨糖醇单油酸酯(4.3)、失水山梨糖醇三油酸酯(1.8)、聚氧乙烯失水山梨糖醇单油酸酯(10.0)；ALDO PGHMS®(3.0)，为丙二醇单硬脂酸酯，可由 Lonza Inc.,Fairlawn,New Jersey 买到；MAPEG®EGMS(2.9)，为乙二醇单硬脂酸酯，可由 PPG /Mazer Gurnee,Illinois 买到；HODAG®DGS(4.7)，为二乙二醇单硬脂酸酯；ETHOX®SAM-2(4.9)，为聚氧乙烯硬脂酰胺，可由 Ethox Chemicals Inc., Greenville, South Carolina 买到；MACOL®SA-2(4.9)，为聚氧乙烯硬脂酸酯，可由 PPG /Mazer Gurnee,Illinois 买到；和聚氧乙烯醚如 BRIJ®72(4.9)，为聚氧乙烯月桂基醚和 BRIJ®52(4.9)，为聚氧乙烯十六烷基醚，它们都可由 ICI Americas Inc.买到；SPAN®20(8.6)，为失水山梨糖醇单月桂酸酯，可由 ICI Surfactants 买到；CALGENE®GML(3.0)，为甘油单月桂酸酯，可由 Calgene Chemical, Inc.买到。

HLB 值为 4.3-8.6 的失水山梨糖醇脂肪酸酯和 HLB 值为 9.6-10 的聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯是优选的非离子型表面活性剂。优选的 HLB 值为 4.3-8.6 的失水山梨糖醇脂肪酸酯，以商品名称 SPAN®在市场上有售，是由 ICI Americas 生产的。SPAN®20，为失水山梨糖醇单月桂酸酯，HLB 值为 8.6，SPAN®40， HLB 值为 6.7，SPAN®60，为失水山梨糖醇单硬脂酸酯，HLB 值为 4.7，SPAN®80， HLB 值为 4.3。SPAN®20 为最优选者。HLB 值为 9.6-10 的聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯，以商品名称 TWEEN®在市场上有售，是由 ICI Americas 生产的。最优选的是 TWEEN®61, HLB 值为 9.6 和 TWEEN®81, HLB 值为 10。

辅助表面活性剂在乳化液中的浓度是以每 100 平方 Å 硅烷颗粒表面积有 1.5-15，优选 4-15 个分子存在。更高的辅助表面活性剂浓度是是不必要的，这会导致乳化液的不稳定。这里所引用的乳化液颗粒大小是“强度”加权直径，通过动态光散射测定(光子相关波谱法)。使用 NICOMP®颗粒大小测定仪。

平衡的，高达 100%的含水硅烷乳化液包含水和任意组分。具体地说，水在乳化液中的量是 30-99wt%。含水硅烷乳化液还可包含一种或多种以下的任意组分：(D)缓冲剂，(E)杀生物剂，(F)增稠剂，(G)香料，(H)着色剂，(I)起泡剂，(J)抗起泡剂，(K)防锈剂。

组分(D)是用来维持含水硅烷乳化液的 pH 在所希望范围的任意缓冲剂。缓冲剂一般是有机和无机的酸和碱，包括它们的盐。添加到乳化液中的缓冲剂的量一般是 0.01-5wt%。适用的缓冲剂公开于美国专利 4,877,654，引用于此作为描述适用缓冲剂的参考。当乳化液用作防水时，缓冲剂优选选自碳酸氢钠、苯甲酸钠、磷酸氢二钠和氢氧化铵同乙酸的混合物。当杀生物剂存在时，或乳化液的 pH 在 6-9 的范围以外时，优先向乳化液加入缓冲剂。

组分(E)是任意的杀生物剂，一般加入的量为 0.1-5wt%的乳化液。杀生物剂在本领域内是众所周知的，市场上有售。例如，由 Guvaudan Corp.出售的 6-乙酸基-2,4-二甲基-m-二噁烷(GIV-GARD DXN®)就适用于本发明。适用的缓冲剂公开于美国专利 No.4,877,654，引用于此作为描述适用杀生物剂的参考。

组分(F)是适当增加水相粘度的任意增稠剂。组分(F)可用来防止较大颗粒乳化液的破乳。增稠剂必须不影响乳化液的稳定性和颗粒大小。适用的增稠剂以水溶性聚合物为例，如聚丙烯酸和聚丙烯酸盐、藻酸盐、藻酸酯、聚乙烯醇、聚醚、酪蛋白、甘露聚糖、淀粉、脱乙酰壳多糖、羧基甲基纤维素和甲氧基甲基纤维素。这里引用美国专利 5,746,810 作为描述适用增稠剂的参考。增稠剂一般以乳化液 0.1-1wt%的量加入。

组分(G)是任意的香料。组分(H)是任意的着色剂。着色剂可以是水基的，或可以是油溶性的染料。组分(I)是任意的起泡剂。组分(J)是任意的抗起泡剂。组分(K)是任意的防锈剂。例如，组分(K)是苯甲酸钠。

本发明的乳化液可有广泛的应用，包括防水应用。本发明还涉及为基质提供防水性的方法。该方法包括用含水烷氧基硅烷乳化液浸渍基质，并水解和凝聚烷氧基硅烷。基质可以是木材，但优选砖瓦建材。‘砖瓦建材’指任何多孔无机基质，如建筑材料。砖瓦建材包括建筑陶瓷、水泥、绝缘产品、石头、片石和混凝土。适用的基质公开于美国专利 4,877,654 中，因而引用于此以作为描述适用基质的参考。用含水烷氧基硅烷乳化液浸渍基质的方法是无关紧要的。例如，可用刷涂、辊涂或喷洒的方法将乳化液施用于基质的表面。另外，含水烷氧基硅烷乳化液可与另一种组合物如未熟化的混凝土混合，之后再使该组合物熟化，形成具有排水性的基质。浸渍基质的乳化液的量取决于基质的孔隙率和表面条件，但一般的范围是 0.05-2.0Kg/sq m。

本发明还涉及制备本发明乳化液的方法。该方法包括：

乳化包含下述组分的组合物：

(A) 水；

(B) 5-65wt%的至少一种烷氧基硅烷，其中烷氧基硅烷形成在水中分散颗粒的非连续相；和

(C) 基本组成为以下组分的乳化剂体系：

(i) 主要表面活性剂，这里的主要表面活性剂是 HLB 值大于 13 的非离子型的乳化剂，以及主要表面活性剂在乳化液中的浓度是每 100 平方 Å 颗粒物表面积为 0.5-3 分子；和

(ii) 辅助表面活性剂，这里的辅助表面活性剂是 HLB 值小于 11 的非离子型的乳化剂，以及辅助表面活性剂在乳化液中的浓度足以在每 100 平方 Å 颗粒物表面积上提供 1.5-15 分子。

该乳化液可按照非连续相中所需的颗粒大小(即小于 0.5 微米)来制备，以在颗粒的表面得到准确的表面活性剂覆盖度。颗粒大小可通过改变剪切条件来控制，如乳化期间的声波压力。例如，如果颗粒大小和表面覆盖度太大，增加剪切力或增加声波压力可减小颗粒大小。如表面覆盖度太低，即由于颗粒太小，可依需要减小剪切强度，或增加辅助表面活性剂，或双管齐下。本领域内专业技术人员知道怎样改变剪切条件来调整颗粒大小。

实施例

这些实施例旨在向本领域内专业技术人员解释本发明，而不应认为是对权利要求书中提出的本发明范围的限制。在这些实施例中，所有的百分数都是重量百分数，除非另有说明。对于这些实施例来说，‘n-Otes’表示正辛基三乙氧基硅烷，和‘i-Btes’表示异丁基三乙氧基硅烷。在实施例中使用的表面活性剂用商品名表示。BRIJ®35L 为 HLB 值为 16.9 的聚氧乙烯月桂基醚。TRITON®X-100 是 HLB 值为 17.3 的乙氧基化辛基苯酚。TRITON®X-305 是 HLB 值为 17.3 的乙氧基化

辛基苯酚。SPAN®20 是 HLB 值为 8.6 的失水山梨糖醇单月桂酸酯。LONZEST®GMO 是 HLB 为 3.0 的乙氧基化脂肪酸酯。

下述方程用来计算(Γ)，它表示每 100 平方 Å 硅烷颗粒表面积所拥有的表面活性剂分子数：

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

式中 S 乳化液中乳化剂的重量百分数，D 是硅烷颗粒的初始颗粒大小(直径)，以纳米表示，M 是乳化剂的分子量。

参考实施例 1

硅烷乳化液是通过将 12 份的水同主要表面活性剂混合，直到主要表面活性剂完全同水混合为止来制备。而后将 40 份的硅烷同辅助表面活性剂混合，并加入到上述水混合物中。所得到的混合物用直径 1.5 英寸的鱼鳞叶片在 2000RPM 的速度搅拌 30 分钟。30 分钟后加入另外的 58.3 份水，并将所得混合物在 7500/1500psi 的压力下通过两级均化器。在混合物均化后，向该混合物加入 0.001 份的碳酸氢钠，以维持 pH 在 7 左右。

所得乳化液的初始颗粒大小由 NICOMP®颗粒尺寸分析仪测定。颗粒大小以纳米表示，除非后面另有说明。根据所加入的主要表面活性剂的量和初始颗粒大小，按照上述公式计算每 100 平方 Å 颗粒大小的主要表面活性剂的覆盖度。同样，根据所加入的辅助表面活性剂的量和初始颗粒大小，按照上述公式计算每 100 平方 Å 颗粒大小的辅助表面活性剂的覆盖度。

在室温下储存后测定乳化液的颗粒大小。当乳化液的底部能直观地看到透明水层时，就认为该乳化液失去了稳定性。

表 1-3 给出了主要表面活性剂及其用量、辅助表面活性剂及其用量、使用的硅烷和水的使用量。表 4 给出了在样品失去稳定性前的时间内对每个样品所测定的主要表面活性剂和辅助表面活性剂的覆盖度和颗粒大小。

比较实施例 1

正辛基三乙氧基硅烷乳化液按照参考实施例 1 的方法制备。所使用表面活性剂同于 Wilson 等人的美国专利 4,877,654 中实施例所使用的。为进行这个实验，TRITON®X-305(HLB=17.3)作为主要表面活性剂，TRITON®X-100(HLB=13.5)作为辅助表面活性剂。TRITON®X-305 用量以重量计为 0.48 份。TRITON®X-100 用量以重量计为 1.12 份。所得到的乳化液初始颗粒大小为 402nm。根据所加入的 TRITON®X-100 的量和初始颗粒大小，计算出的每 100 平方 Å 颗粒大小有 1.8 个辅助表面活性剂覆盖。在室温下保存 21 天后，乳化液的颗粒大小增加直到测定点的颗粒大小为 1232nm 止。在 21 天后，在乳化液的底部视察到透明水层，乳化液失去稳定性。比较样品 1 的组成列于表 1。

比较实施例 1 表明，当颗粒表面没有足够的辅助表面活性剂覆盖度和辅助表面活性剂 HLB 值大于 11 时，则产生不稳定的乳化液。

比较实施例 2

采用参考实施例 1 相同的方法制备乳化液。所不同的是用异丁基三乙氧基硅烷代替正辛基三乙氧基硅烷。TRITON®X-305(HLB=17.3)作为主要表面活性剂，TRITON®X-100(HLB=13.5)作为辅助表面活性剂。TRITON®X-305 用量以重量计为 0.48 份。TRITON®X-100 用量以重量计为 1.12 份。所得到的乳化液初始颗粒大小为 924nm。在 24 小时内乳化液颗粒大小增加到 1918nm。24 在小时后，在乳化液的底部视察到透明水层，乳化液失去稳定性。比较样品 2 的组成列于表 1。

比较实施例 2 表明，当颗粒表面没有足够的辅助表面活性剂覆盖

度和辅助表面活性剂 HLB 值大于 11 时，则产生不稳定的乳化液。

比较实施例 3

比较样品 3 按照参考实施例 1 相同的方法制备。所不同的是主要表面活性剂是 1.4 份的 BRJI35®L。辅助表面活性剂是 0.59 份 SPAN®20。乳化液的初始颗粒大小为 335nm。根据颗粒大小和 SPAN®20 用量，计算出的每 100 平方 Å 颗粒大小有 1.4 个辅助表面活性剂分子覆盖。

在 14 天后，乳化液的颗粒大小为 1247nm，并视察到透明水层，表明乳化液失去稳定性。比较样品 3 的组成列于表 2。

比较实施例 4

比较样品 4 按照比较样品 3 相同的方法制备。所不同的是仅加入 0.25 份 SPAN®20。所得乳化液的初始颗粒大小为 342nm。根据颗粒大小和 SPAN®20 用量，计算出的每 100 平方 Å 颗粒大小有 0.62 个辅助表面活性剂分子覆盖。

在室温下 14 天后，乳化液的颗粒大小为 1619nm。在底部视察到透明水层，表明乳化液失去稳定性。比较样品 4 的组成列于表 2。

比较实施例 3 和 4 表明，当颗粒表面没有足够的辅助表面活性剂覆时，数周后该乳化液则失去稳定性。

比较实施例 5

比较样品 5 按比较实施例 1 的方法制备，所不同的是，正辛基三乙氧基硅烷含有 0.63wt%的二聚体杂质。所得到的乳化液初始颗粒大小为 396nm。

在室温下 14 天后，乳化液的颗粒大小为 428nm。没有出现分离。

比较样品 5 的组成列于表 5，颗粒大小列于表 6。

比较实施例 6

比较样品 6 按比较实施例 1 的方法制备，所不同的是，正辛基三乙氧基硅烷含有 2.50wt%的二聚体杂质。

在室温下 14 天后，乳化液的颗粒大小为 330nm。没有出现分离。比较样品 6 的组成列于表 5，颗粒大小列于表 6。

比较实施例 1 的组成和结果分别在表 5 和表 6 进行了比较，它表明，当使用本发明乳化剂体系外的高纯烷氧基硅烷(如含 0.1wt%或更低的杂质)时，乳化液不具有稳定的颗粒尺寸。比较实施例 1,5 和 6 表明，烷氧硅烷的纯度影响颗粒的稳定性。在比较实施例 1 中，正辛基三乙氧基硅烷含小于 0.1wt%的杂质，乳化液是不稳定的。颗粒大小也随时间明显增加。比较实施例 1,5 和 6 表明，随着硅烷杂质含量的增加，乳化液颗粒大小恒定性也增加。

实施例 1

样品 1 按照比较实施例 3 相同的方法制备，所不同的是加入 1.0 份的 SPAN®20。乳化液的初始颗粒大小为 392nm。根据初始颗粒大小和 SPAN®20 用量，计算出的每 100 平方 Å 颗粒大小有 2.8 个辅助表面活性剂分子覆盖。

在室温下 63 天后，平均颗粒大小为 437nm。没有分离出现。样品 1 的组成列于表 2。

实施例 1 表明，本发明的乳化剂体系可用来制备具有恒定颗粒大小的稳定乳化液。

实施例 2

样品 2 按照比较实施例 3 相同的方法制备，所不同的是加入 2.5 份的 SPAN®20。所得乳化液的初始颗粒大小为 319nm。根据初始颗粒大小和 SPAN®20 用量，计算出的每 100 平方 Å 颗粒大小有 5.8 个分子覆盖。

在室温下 63 天后，颗粒大小为 324nm。没有分离出现。样品 2 的组成列于表 2。

实施例 2 表明，使用本发明的乳化剂体系制备的乳化液，在大约室温下保存 14 天时颗粒大小的增加不超过 10%。而且，实施例 1 和 2 就表明，随辅助表面活性剂量的增加，颗粒大小变化的速率下降。

为进行比较已将实施例 2 的结果纳入表 6 中。实施例 2 和比较实施例 6 表明，本发明的乳化剂体系制备具有稳定性和恒定颗粒大小的乳化液，它可与高于适合于本发明使用的烷氧基硅烷杂质含量的烷氧基硅烷乳化液相比较。比较实施例 1 和 6 以及实施例 2 表明，当使用高纯度硅烷时，为制备具有恒定颗粒大小的稳定乳化液，必须使用本发明的乳化剂体系。

实施例 3

样品 3 按照参考实施例 1 的方法制备。硅烷是正辛基三乙氧基硅烷。主要表面活性剂是 1.4 份的 BRJI®35L。辅助表面活性剂是 2.0 份的 LONZEST®GMO。所得乳化液的初始颗粒大小为 276nm。

在室温下 34 天后，颗粒大小为 279nm。没有分离出现。样品 3 的组成列于表 3。

实施例 3 表明，使用本发明的乳化剂体系制备的乳化液，在大约室温下保存 14 天时颗粒大小的增加不超过 10%。实施例 3 还表明，可使用不同的辅助表面活性剂来制备具有固体颗粒大小的稳定乳化液。

表 1		比较实施例			
	HLB 值	比较样品 1		比较样品 2	
硅烷		n-Otes	40.00%	i-Bes	40.00%
“主要”	17.3	TRITON®	0.48%	TRITON®	0.48%
表面活性剂		X-305		X-305	
“辅助表面活性剂”	13.5	TRITON®	1.12%	TRITON®	1.12%
		X-100		X-100	
水			58.40%		58.40%

表 2		实施例：改变辅助表面活性剂用量							
	HLB 值	比较样品 3		比较样品 4		样品 1		样品 2	
硅烷		n-Otes	40.00%	n-Otes	40.00%	n-Otes	40.00%	n-Otes	40.00%
主要	16.9	BRIJ®35L	1.40%	BRIJ®35L	1.40%	BRIJ®35L	1.40%	BRIJ®35L	1.40%
表面活性剂									
辅助表面活性剂	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%
水									

表 3		实施例:不同的辅助表面活性剂	
	HLB 值	样品 3	
硅烷		n-Otes	40.00%
主要	16.9	BRIJ®35L	1.40%
表面活性剂			
辅助表面活性剂	3.0	LONZEST®GMO	2.00%
水			56.60%

表 4	颗粒大小和稳定性													
	Γ 主要表面活性剂	Γ 辅助表面活性剂	Initial 初始颗粒大小	24 小时 颗粒 大小	3 天 颗粒 大小	7 天 颗粒 大小	14 天 颗粒 大小	21 天 颗粒 大小	28 天 颗粒 大小	35 天 颗粒 大小	42 天 颗粒 大小	49 天 颗粒 大小	56 天 颗粒 大小	63 天 颗粒 大小
比较样品 1	0.32	1.8	402	360	517	559	785.6	1232	失去稳定性					
比较样品 2	0.73	4.2	924	1918	3031	失去稳定性								
比较样品 3	0.71	1.4	335	330	357	379	1247	失去稳定性						
比较样品 4	0.72	0.62	342	403	562	658	1619	失去稳定性						
样品 1	0.83	2.8	392	386	402	424	435	447		438 (36D)	421.2	420	468 (60D)	437
样品 2	1.5	5.8	319	316	329	311	331	327	328 (30D)	322	313.8	333	321	324
样品 3	0.58	3.9	276	277.6	271.7	266.7	274.7	252	271 (27D)	279 (34D)				

'NR'表示未记录。

括弧（）内的数字表示样品测试的天数，与表 4 第 1 行列出的天数不同。

表 5		实施例:改变杂质含量					
	HLB 值	比较样品 1		比较样品 5		比较样品 6	
硅烷杂质含量		n-Otes	40.00%	n-Otes	39.37%	n-Otes	37.50%
		二聚体	<0.1%	二聚体	0.63%	二聚体	2.50%
“主要表面活性剂”	17.3	TRITON® X-305	0.48%	TRITON® X-305	0.48%	TRITON® X-305	0.48%
“辅助表面活性剂”	13.5	TRITON® X-100	1.12%	TRITON® X-100	1.12%	TRITON® X-100	1.12%
水			58. 40%		58.40%		58.40%

表 6	颗粒大小和稳定性				
	初始颗粒大小	6 天颗粒大小	14 天颗粒大小	20 天颗粒大小	84 天颗粒大小
比较样品 1	402	559 (7D)	785.6	1232 (21D)	失去稳定性
比较样品 5	396	393	428	588	失去稳定性（28D）
比较样品 6	318	313	330	341	314
样品 2	319	311 (7D)	331	327 (21D)	324 (63D)

括弧由（）内的数字表示样品测试的天数，与表 6 第一行列出的天数不同。