

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5385370号
(P5385370)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl. F I
GO 1 N 13/02 (2006.01) GO 1 N 13/02

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-501275 (P2011-501275)	(73) 特許権者	508076598
(86) (22) 出願日	平成21年3月24日 (2009.3.24)		ロディア オペレーションズ
(65) 公表番号	特表2011-515693 (P2011-515693A)		RHODIA OPERATIONS
(43) 公表日	平成23年5月19日 (2011.5.19)		フランス国 エフ93306 オーベルビ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/050498		リエール リュー ド ラ アイ コク
(87) 国際公開番号	W02009/125119		40
(87) 国際公開日	平成21年10月15日 (2009.10.15)		40 rue de la Haie C
審査請求日	平成24年3月7日 (2012.3.7)		oq F-93306 Aubervil
(31) 優先権主張番号	0801601		liers FRANCE
(32) 優先日	平成20年3月25日 (2008.3.25)	(73) 特許権者	506256242
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		ユニヴェルシテ ドゥ ボルドー アン
			フランス国 エフ-33400 タランス
			, クール ドゥ ラ リベラシオン 3
			51

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2つの液体間の界面張力を決定するための方法および設備、並びに、様々な液体を選別する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2つの液体間における界面活性剤の動的界面張力を決定するための方法であって、以下のステップ、

- 内側液体 (L_i) と呼ばれる第1の液体を内側フロー部材 (2) 内に流し、外側液体 (L_o) と呼ばれる第2の液体を外側フロー部材 (4) 内に流し、前記第1及び第2の液体の一方及び/又は他方に界面活性剤を加えて流すことであって、それぞれの前記内側フロー部材および前記外側フロー部材が同軸であり、前記内側フロー部材を前記外側フロー部材の内容積中へ開口させることと、

- 外側流速と呼ばれる前記外側液体の流速の複数の異なる値 ($Q_o(1)$ 、 $Q_o(2)$ 、 \dots) それぞれに対し、前記外側フロー部材内における前記内側フロー部材の出口 (2') の下流側で、前記内側液体の複数の液滴 (G) が前記外側液体により形成されるキャリア相 (P) 中に形成されるようにし、これらの液滴の形成時間の値 (t_1 、 t_2 、 \dots 、 t_n) を決定するように状態をまず設定し、次いで内側流速 (Q_i) と呼ばれる流速を変化させ、前記外側液体内に前記内側液体の連続噴流が形成されるような前記内側流量の遷移値と呼ばれる値 ($Q_i(1)$ 、 $Q_i(2)$ 、 \dots) を特定した後に、これらの2つの液体間の界面張力の値 (γ_1 、 γ_2 、 \dots 、 γ_n) をそれらから推定することと、

- 液滴形成時間に応じてこの界面張力値の変化を表す曲線を生成させ、前記液滴生成時間に応じてこの界面張力の値がほぼ一定な第1領域 (I) とこの形成時間が減少するにつれてこの界面張力が増大する第2領域 (II) との間の遷移に対応する界面活性剤の特性

10

20

時間 (t_k) を特定すること

を含む方法。

【請求項 2】

前記内側フロー部材 (2) の直径 (D_i) が、10 ミクロン ~ 2 ミリメートルであり、前記外側フロー部材 (4) の直径 (D_e) が、50 ミクロン ~ 4 ミリメートルであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記内側フロー部材の直径に対する前記外側フロー部材の直径の比率が 1.2 ~ 1.0 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 2 つの液体 (L_i 、 L_e) が、1 マイクロリットル / 時 ~ 100 ml / 時の流速 (Q_i 、 Q_e) で流されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記外側流速 (Q_e) の値 ($Q_e(1)$ 、 $Q_e(2)$ 、 \dots) のそれぞれに対し、液滴形成の頻度 () の逆数 ($\frac{1}{f_1}$ 、 $\frac{1}{f_2}$ 、 \dots) に対応する液滴の形成時間の値 (t_1 、 t_2 、 \dots 、 t_n) を測定することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

それぞれの界面張力値 (γ_1 、 γ_2 、 \dots 、 γ_n) の値が、外側流速の値、内側流速の遷移の値、外側毛細管の直径、並びに、内側液体および外側液体の粘度から推定されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

それぞれの界面張力値を推定するために、以下の方程式が使用されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

10

20

【数 1】

$$Kax^3 E(x, \lambda) = CF(x, \lambda) \quad \text{ここで}$$

$$C = \frac{5 + \sqrt{7}}{18} \sqrt{\frac{24}{\sqrt{7} - 1}},$$

$$E(x, \lambda) = -4x + (8 - 4\lambda^{-1})x^3 + 4(\lambda^{-1} - 1)x^5,$$

$$F(x, \lambda) = x^4(4 - \lambda^{-1} + 4\ln(x)) + x^6(-8 + 4\lambda^{-1}) + x^8(4 - 3\lambda^{-1} - (4 - 4\lambda^{-1})\ln(x)),$$

$$\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e},$$

$$\alpha = \sqrt{(1 + \lambda^{-1} \frac{Q_i}{Q_e})},$$

$$x = \frac{2rj}{De} = \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\lambda^{-1} + \alpha - 1}},$$

10

20

$$Ka = \frac{\Delta P D_e^2}{\gamma^4}, \quad \text{で}$$

$$\Delta P = \frac{128\eta_e Q_e}{\pi D_e^4 (1 - x^2)}$$

【請求項 8】

前記内側フロー部材(2)の出口(2')の下流側で前記外側フロー部材(4)の両側にレーザ放射体(6)とフォトダイオード(8)とを配置することにより、複数の液滴(G)の存在を特定することを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

複数の液滴の形成の頻度()がレーザ放射体(6)及びフォトダイオード(8)とにより測定される請求項5又は8に記載の方法。

【請求項 10】

様々な界面活性材を選別する方法であって、2つの混合しない塩基液体を調合し、それらを前記様々な界面活性材中に連続して加え、これらの界面活性剤のそれぞれに関連する動的界面張力値を請求項1~9のいずれか1項に記載の方法を用いて決定し、少なくとも1の好適な界面活性剤を前記様々な界面活性剤の中からその特性時間(t_k)により同定することを含む方法。

【請求項 11】

前記2つの塩基液体が油と水であり、選別された界面活性剤がスルホン酸塩系又は非イオン性界面活性剤である請求項10に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2つの液体間の界面張力を決定するための方法、この方法を実施するための設備、および、そのような決定方法を含む選別方法に関する。

30

40

50

【背景技術】

【0002】

2つの非混合液体が互いに接触される場合には、それらの接触面積を増大させるためのエネルギーを供給する必要がある。このエネルギーの大きさが小さい場合には、これらの2つの液体が2つのそれぞれの噴流の形態で流れる。このエネルギーが徐々に増大されれば、これらの2つの液体は最終的に液滴を形成するようになる。そのような液滴を形成するために供給する必要がある単位面積当たりのエネルギーは、その2つの液体間の界面張力と呼ばれる。

【0003】

この界面張力を知ることは、多くの技術分野において非常に重要である。したがって、非限定的な例として、以下の技術、すなわち、化学プロセス、インクジェット印刷、噴霧乾燥、乳化プロセス、および、ポリマーの押出しを挙げることができる。

【0004】

従来技術は、この界面張力を決定するための幾つかの方法を既に開示している。

【0005】

重み液滴法と呼ばれる方法を使用する第1の解決策は、特定数の液滴を毛細管から容器内に収集することから成る。その後、容器の重さを量ることにより、各液滴の平均重量が推定された後、この重量と使用される毛細管の半径とから、界面張力が計算される。

【0006】

スピニングドロップ法と呼ばれる別の解決策は、液滴を容器内に注いだ後に、それを回転させて、液滴を遠心力に晒すことにある。界面張力は、特に液滴が回転される間に液滴によってとられる形状などの様々なパラメータから推定される。

【0007】

しかしながら、これらの既知の解決策はある欠点を有する。すなわち、それらの解決策は、しばしばその実施が煩雑であることが分かる。また、それぞれの決定方法は、比較的狭い測定範囲に制限される。

【0008】

この点において、重み液滴法は、特に、一般に5 mN/mを超える高い界面張力を有する液体の研究を扱う。一方、スピニングドロップ法は、一般に0.1 mN/m未満の非常に低い界面張力のみに適している。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

このような状況であるため、本発明は様々な欠点を改善することを目的とする。本発明の目的は、特に、2つの液体間の界面張力を信頼できる簡単な態様で決定するための方法を提供することである。本発明の他の目的は、非常に幅広い範囲の界面張力に関して実施できるそのような方法を提供することである。本発明の最終的な目的は、特に上記液体の組成の急速な変化のおかげにより多くの液体対に関して界面張力を決定できるようにするそのようなプロセスを提供することである。

【0010】

この目的のため、本発明の1つの主題は、2つの液体間の界面張力の少なくとも1つの値を決定するための方法であって、

- 内側液体と呼ばれる第1の液体が内側フロー部材内に流されるとともに、外側液体と呼ばれる第2の液体が外側フロー部材内に流され、それぞれの内側フロー部材および外側フロー部材が同軸であり、内側フロー部材が外側フロー部材の内容積中へ開口するステップと、

- 外側フロー部材内における内側フロー部材の出口の下流側で、
i) 内側液体の液滴が外側液体により形成されるキャリア相P中に形成されるように、

ii) または、内側液体の連続噴流が外側液体中に形成されるように、

10

20

30

40

50

状態が最初に設定されるステップと、

- 2つの液体の少なくとも一方の流速が変えられるステップと、
- 遷移値と呼ばれる液体流速値の対が特定され、その値から、
 - i) その後内側液体の連続噴流が外側液体中に形成され、
 - ii) または、その後内側液体の液滴が外側液体中に形成される、

ステップと、

- そこから、これらの2つの液体間の界面張力が推定されるステップと、を含む方法である。

【0011】

他の特徴によれば、

- 内側フロー部材の直径が10ミクロン～2ミリメートル、特に10～200ミクロンであり、一方、外側フロー部材の直径が50ミクロン～4ミリメートル、好ましくは100～500ミクロンであり、
- 内側フロー部材の直径に対する外側フロー部材の直径の比率が1.2～10、好ましくは1.5～5であり、
- 2つの液体が1マイクロリットル/時～100ml/時、好ましくは10～10000マイクロリットル/時の流速で流され、
- 外側流速と呼ばれる外側液体の流速が固定され、内側流速と呼ばれる内側液体の流速が変えられ、
- 固定された外側液体流速、内側液体の遷移流速、外側毛細管の直径、並びに、内側液体および外側液体の粘度から、界面張力の値が推定され、
- この界面張力値を推定するために、以下の方程式が使用され、

10

20

【数 1】

$$Kax^3 E(x, \lambda) = CF(x, \lambda) \quad \text{ここで}$$

$$C = \frac{5 + \sqrt{7}}{18} \sqrt{\frac{24}{\sqrt{7} - 1}},$$

$$E(x, \lambda) = -4x + (8 - 4\lambda^{-1})x^3 + 4(\lambda^{-1} - 1)x^5,$$

$$F(x, \lambda) = x^4(4 - \lambda^{-1} + 4\ln(x)) + x^6(-8 + 4\lambda^{-1}) + x^8(4 - 3\lambda^{-1} - (4 - 4\lambda^{-1})\ln(x)),$$

$$\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e},$$

$$\alpha = \sqrt{(1 + \lambda^{-1} \frac{Q_i}{Q_e})},$$

$$x = \frac{2rj}{De} = \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\lambda^{-1} + \alpha - 1}},$$

10

20

$$Ka = \frac{\Delta P D_e^2}{\gamma^4}, \quad \text{で}$$

$$\Delta P = \frac{128\eta_e Q_e}{\pi D_e^4 (1 - x^2)}$$

- 同じ 2 つの液体間の界面張力の幾つかの値が、様々な外側流速を連続的に固定することによって、その後、このように固定されたこれらの値のそれぞれ毎に内側流速を変えることによって決定され、

30

- 界面活性剤が 2 つの液体に加えられ、液滴の形成の時間が変えられ、異なる液滴形成時間に関して、これらの 2 つの同じ液体間の界面張力の幾つかの値が決定され、液滴形成時間の関数としてのこれらの界面張力値の変化を表わす曲線が生成され、および、界面張力が形成時間に応じてほぼ一定な領域とこの形成時間が減少するにつれてこの界面張力が増大する隣接する領域との間の遷移に対応する界面活性剤の特性時間が特定され、

- 内側フロー部材の出口の下流側で外側フロー部材の両側にレーザー放射体とフォトダイオードとを配置することにより、液滴の存在または噴流の存在が特定される。

【0012】

40

本発明の他の主題は、前述した方法を実施するための設備であり、

- 同軸な内側フロー部材および外側フロー部材であって、内側フロー部材が外側フロー部材の内容積中に開口する、内側フロー部材および外側フロー部材と、

- 2 つのフロー部材に 2 つの液体をそれぞれ供給するための手段と、

- 少なくとも一方の液体の流速を変えるための手段と、

- 第 2 の液体中での第 1 の液体の流れを観察するための手段と、

を備える設備である。

【0013】

本発明の最終的な主題は、様々な液体対を選別する方法であって、これらの様々な液体対が生成され、これらの液体対のそれぞれに関する少なくとも 1 つの界面張力が上記方法

50

を使用して決定され、上記幾つかの液体対から少なくとも1つの好ましい液体対が特定される、方法である。

【0014】

他の特徴によれば、

- 様々な液体対は、少なくとも1つの物質を少なくとも一方の液体に対して加えることにより生成され、この物質は特に界面活性剤および/またはポリマーおよび/または固体粒子であり、

- 様々な液体対は、少なくとも一方の液体の少なくとも1つの状態、特に液体のpHおよび/または温度および/または圧力を変えることにより生成される。

以下、単なる非限定的な例として与えられる添付図面を参照して、本発明について説明する。

10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明にしたがって2つの液体間の界面張力を決定する方法を実施するための設備を示す側面図である。

【図2】この方法を実施するための様々なステップを示す図1に類似する側面図である。

【図3】フォトダイオードからの信号の変化を時間の関数として示すグラフである。

【図4】この方法を実施するための様々なステップを示す図1に類似する側面図である。

【図5】この方法を実施するための様々なステップを示す図1に類似する側面図である。

【図6】本発明にしたがって得られる様々な遷移流速を示す曲線である。

20

【図7】表面張力の変化を液滴形成時間の関数として示すグラフである。

【図8】本発明にしたがって得られる様々な遷移流速を示す曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

図1に示される本発明に係る設備は、2つのフロー部材、すなわち、内側フロー部材2と外側フロー部材4とを備える。これらのフロー部材は、例えば、特にガラス、処理ガラス、PTFE、または、他のプラスチックから形成される毛細管である。

【0017】

これらの2つの毛細管2、4は、有利には同軸であり、したがって、Aによって示される共通の主軸を有する。また、内側毛細管2の外径が D_i によって示されており、この外径は毛細管壁を含む。外側毛細管4の内径が D_o によって示されているが、この内径は毛細管4の壁を含まない。

30

【0018】

有利には、 D_i は、10ミクロン(すなわち、マイクロメートル)~2ミリメートル、好ましくは10ミクロン~200ミクロンであり、一方、 D_o は、50ミクロン~4ミリメートル、好ましくは100ミクロン~500ミクロンである。また、比率 D_o/D_i は、有利には1.2~10、好ましくは1.5~5である。

【0019】

外側毛細管4の内容積における内側毛細管2の出口が2'で示されている。この出口2'の直ぐ下流には、毛細管4の第1の側にレーザ放射体6が設けられ、このレーザ放射体は、この放射体6の反対側に配置されるフォトダイオード8と関連付けられる。以下において分かるように、この放射体およびこのフォトダイオードは、液滴形成およびこの形成の頻度に関する情報を得るための信号を供給することができる。

40

【0020】

図1に関する上述した設備により、2つの液体間の界面張力を決定するための本発明に係る方法を実施することができる。この目的のため、毛細管2、4は、検査されるべき2つの非混和液を供給するための手段と連通される。従来のタイプのこれらの供給手段は図示されていない。通常、これらの手段は例えばマイクロ流体シリンジおよびコネクタである。

【0021】

50

方法は、外側毛細管内を流れる液体 L_o の $Q_o(1)$ によって示される外側流速を設定することによって始まる。この外側流速は、有利に 1 マイクロリットル/時 ~ 100 ml/時、好ましくは 10 マイクロリットル/時 ~ 10000 マイクロリットル/時である。また、内側毛細管内を流れる液体 L_i の Q_i によって示される外側流速は非常に低い値に設定される。これらの条件下で、2つの非混和液が互いに接触すると、内側液体の液滴 G が、外側液体によって作られるキャリア相 P 内に形成される(図2参照)。

【0022】

次に、同じ外側流速 $Q_o(1)$ において、流速 Q_i は、時間の関数としての所定の関数 $Q_i = f(t)$ にしたがって徐々に増大される。そのとき、時間の関数としてフォトダイオードによって発せられる信号が観察される。

10

【0023】

液滴の形成に対応する2つの液体の流れの初めにおいて、信号は周期的である。すなわち、信号が2つの値 s_1 、 s_2 のそれぞれの間で振動する(図3参照)。値 s_1 は、レーザとフォトダイオードとが内側液体および外側液体の両方によって分離される位置に対応し(図4)、一方、信号 s_2 は、レーザとフォトダイオードとが外側液体のみによって分離される位置に対応する(図2)。

【0024】

なお、流速 Q_i の特定の値を上回ると、最初に形成された液滴が外側液体中で内側液体の連続噴流 J に置き換えられる(図5)ことに留意されたい。この閾値に達した後、フォトダイオードによって発せられる信号が値 s_1 に安定する。これは、レーザおよびフォトダイオードが内側液体および外側液体の両方によって永久に分離されるからである。

20

【0025】

図3に示される曲線は、連続噴流の出現に対応する $t(1)$ によって示される瞬間を特定する。前述したように、流速 Q_i の変化が時間の関数として知られていれば、噴流形成のこの瞬間 $t(1)$ に対応する流速 $Q_i(1)$ を得ることができる。連続噴流が出現する外側流速 $Q_o(1)$ および内側流速 $Q_i(1)$ を知れば、そこから、2つの液体間の界面張力 (1) を推定できる。

【0026】

この目的のため、以下の方程式が使用される。

【数2】

$$Ka x^3 E(x, \lambda) = CF(x, \lambda), \quad \text{ここで}$$

$$C = \frac{5 + \sqrt{7}}{18} \sqrt{\frac{24}{\sqrt{7} - 1}},$$

$$E(x, \lambda) = -4x + (8 - 4\lambda^{-1})x^3 + 4(\lambda^{-1} - 1)x^5,$$

$$F(x, \lambda) = x^4(4 - \lambda^{-1} + 4\ln(x)) + x^6(-8 + 4\lambda^{-1}) + x^8(4 - 3\lambda^{-1} - (4 - 4\lambda^{-1})\ln(x)),$$

10

$$\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e},$$

$$\alpha = \sqrt{\left(1 + \lambda^{-1} \frac{Q_i}{Q_e}\right)}, \quad \text{および}$$

$$x = \frac{2rj}{De} = \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\lambda^{-1} + \alpha - 1}}.$$

20

【0027】

上記方程式(1)を解くことにより、Kaの値を得ることができ、その結果、以下の方程式を使用して の値を得ることができる。

【数3】

$$Ka = \frac{\Delta P D_e^2}{\gamma^4}, \quad \text{avec}$$

$$\Delta P = \frac{128\eta_e Q_e}{\pi D_e^4 (1 - x^2)}$$

30

【0028】

以上から明らかのように、この界面張力は、所定の外側液体流速 Q_e 、遷移内側液体流速 Q_i 、外側毛細管直径 D_e 、および、内側および外側の液体の粘度 η_i および η_e のみを知ることによって推定できる。したがって、この界面張力を簡単且つ迅速に決定できる。

【0029】

前述した演算は、外側流速 Q_e を $Q_e(2) \sim Q_e(n)$ により示される異なる値に設定する度に繰り返されてもよい。これにより、液滴と噴流との間の遷移が起こる $Q_i(2) \sim Q_i(n)$ によって示される対応する内側流速値を得ることができる。 j が1から n まで変化する流速 $Q_i(j)$ および $Q_e(j)$ の各グループ毎に、(1)～(n)によって示される n 個の界面張力を推定することもできる。内側流速 Q_i は、一般に、1マイクロリットル/時～100ml/時、特に10マイクロリットル/時～10000マイクロリットル/時である。

40

【0030】

また、図6は、様々な流速 Q_e および Q_i 、すなわち、一方では設定される流速、他方では前述したステップにしたがって決定される流速を示している。曲線Cは、内側流速の様々な実験的に決定される値を繋ぎ合わせている。したがって、この曲線の左側において、

50

内側流速および外側流速は、2つの液体の流れが外側液体中で内側液体の液滴の形成をもたらすようになっている。一方、この曲線の右側では、上記流れが外側液体中で内側液体の連続噴流の形成をもたらす。この曲線Cを得ることは、それが測定の不確実性をチェックできるようにするため有利である。

【0031】

変形例として、所定の外側流速に関して、2つの液体間の接触が噴流の形成をもたらすように非常に高い初期内側流速を選択することができる。言い換えると、最初の状況は、図6の曲線Cの右側に対応し、第1の実施形態の場合のように左側に対応しない。

【0032】

その後、内側流速は、液滴が得られるまで次第に減少される。前述したと同様に、求められる内側流速は、噴流 - 液滴遷移が特定される内側流速に対応し、図2に示される第1の実施形態の場合のように液滴 - 噴流遷移が特定される内側流速に対応しない。

【0033】

変形例として、外側流速を固定せずに内側流速を固定し、それにより、このケースではその後に変化されるのが外側流速となるようにすることが考えられる。これは、特に、同じ液体に関して、最初に外側流速を固定した状態で第1の一連の測定を行ない、その後、内側流速を固定した状態で第2の一連の測定を行なうことにより測定誤差を減らすのに有利であることができる。この場合、これらの2つの一連の測定から得られる値の平均値を有利に得ることができる。

【0034】

本発明の有利な変形例によれば、前述したように表面張力を決定する方法を使用することにより様々な液体の対を選別することができる。

【0035】

この目的のため、毛細流管2、4は、少なくとも1つの物質を少なくとも一方の液体に対して付加するための手段と接続され、および/または、これらの液体のうちの少なくとも一方の流れ状態を変えるための手段と接続される。この付加手段は、界面活性剤、ポリマー、固体粒子、塩、酸、または、塩基などの様々なタイプの物質を液体の一方または両方に対して付加するために使用される。流れ状態を変更するための手段は、例えば、pH、温度、または、圧力を変えることができる。

【0036】

次に、その間の表面張力が上述した方法にしたがって決定される塩基液体と呼ばれる一対の液体が生成される。この場合、少なくとも1つの物質を少なくとも一方の液体に対して加えることによりおよび/またはこれらの塩基液体のうちの少なくとも一方の少なくとも1つの状態を変えることにより塩基対が改質される。

【0037】

その後、このように生成された様々な液体対に関する様々な表面張力が決定される。最後に、1つ以上の好ましい液体対、例えばその間の表面張力が最も小さい液体対が決定される。

【0038】

図7は、液滴形成の速度の関数としての界面張力の様々な値が測定される本発明の有利な変形例を示している。後に示すように、これにより、液体間の界面での界面活性剤の吸着速度、すなわち、動的界面張力を決定できる。

【0039】

図1に描かれる設備と同じ設備が使用されるが、その特性を決定するのが望ましい界面活性剤が当該設備内に流されることに留意されたい。この界面活性剤は、通常通り、液体の一方または両方に対して加えられる。

【0040】

この実施変形例の第1のステップでは、外側流速 Q_o が $Q_o(1)$ により示される非常に低い値に設定される。このようにすると、界面活性剤が2つの液体間の界面で吸収されるために必要な時間を持つようにすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

その後、内側液体が非常に低い初期流速で流され、この流速が前述した手順にしたがって徐々に増大される。液滴が連続噴流へと変換される内側流速が $Q_i(1)$ によって示される。

【 0 0 4 2 】

また、これらの液滴の形成の頻度は、非常に低い流速 $Q_e(1)$ に起因して非常に低く、 γ_1 によって示される。この形成頻度は、例えばフォトダイオード 8 と関連付けられるレーザ放射体 6 によって測定される。最後に、上記流速 $Q_e(1)$ および $Q_i(1)$ から方程式 (1) を使用して界面張力 γ_1 が計算される。

【 0 0 4 3 】

第 2 のステップでは、外側流速が上記 $Q_e(1)$ よりも大きい値 $Q_e(2)$ に設定される。その結果、液滴形成頻度 f_2 は上述した頻度 f_1 よりも大きい。次に、第 1 のステップと同様に、流速 Q_i は、液滴と連続噴流との間の遷移に対応する値 $Q_i(2)$ が特定されるまで変えられる。これにより、 γ_2 によって示される第 2 の界面張力を得ることができる。

【 0 0 4 4 】

これら 2 つのステップは n 個の流速値に関して反復して繰り返され、それにより、 n 個の液滴形成頻度値と n 個の界面張力値とを得ることができる。

【 0 0 4 5 】

界面張力 γ の変化が液滴形成時間 t の関数として図 7 にプロットされており、これは頻度 f の逆数に対応する。この図には、値 t_1 、 t_2 、 t_{n-1} 、 t_n および f_1 、 f_2 、 f_{n-1} 、 f_n が示されている。

【 0 0 4 6 】

図示のように、このように得られる曲線 C' は 2 つの主要な領域に分けられる。つまり、第 1 の領域 I は、界面張力 γ がほぼ一定である、長い形成時間に対応し、その結果、短い生成頻度に対応する。言い換えると、曲線のこの部分では、液体が十分にゆっくりと形成し、それにより、界面活性剤を 2 つの液体間の界面に吸着させることができる。

【 0 0 4 7 】

その後、高い形成頻度、すなわち、短い形成時間に対応する領域 II が存在する。最小形成時間 t_n に近づくと、界面張力 γ が増大することに気付く。すなわち、液滴が高い頻度で形成すればするほど、界面活性剤が吸着されなければならない時間が短くなり、その結果、界面張力が増大する。

【 0 0 4 8 】

t_k によって示される遷移点は領域 I、II 間の交差点で特定され、この遷移点は、2 つの液体間の界面で界面活性剤が吸着されるために必要とされる最小特性時間に対応する。すなわち、時間 t_k は、2 つの液体間の界面でこの界面活性剤が吸着されるために必要とされる最小継続時間に対応するという点において検討されるべき界面活性剤の特性である。

【 0 0 4 9 】

直前で説明したこの実施形態に基づき、様々な界面活性剤を選別する方法を実施することができる。この目的のため、毛細管 2、4 内に流される 2 つの非混合塩基液体が使用される。その後、前述したステップを使用してその特性時間 t_k が測定される様々な界面活性剤が非混合塩基液体に対して連続的に加えられる。好ましい (1 または複数の) 界面活性剤は、特に、散布の特性時間よりも短い特性時間を有する界面活性剤である。一般に、スプレー添加剤のための特性時間は 1 ミリ秒程度であるのに対し、洗浄添加剤のための特性時間は 1 秒程度である。

【 0 0 5 0 】

界面活性剤のこの選別は、洗浄添加剤またはスプレー添加剤の分野などの多くの技術分野で有利に行なうことができる。したがって、洗浄剤の場合には、流される 2 つの液体が例えば油と水であり、一方、検討される界面活性剤はスルホン酸塩系または非イオン性の

10

20

30

40

50

界面活性剤である。

【0051】

本発明により、上述した目的を達成することができる。

【0052】

具体的には、界面張力を決定する本発明に係る方法を簡単且つ迅速に行なうことができる。また、関連する様々なステップを、少なくともそれらのステップの殆どに関して自動的に行なうことができる。

【0053】

また、本発明の方法により、幅広い範囲の界面張力値を測定することができる。更に、2つの液体の性質、すなわち、決定することが望まれる液体間の界面張力を非常に急速に変えることができる。

10

【0054】

最後に、前述した方法を実施するための本発明に係る設備は、少数の構成要素を含み且つ簡単な構造を有するため、安価である。

【0055】

以下、後述する実施形態を考慮して、単なる非限定的な例として本発明を説明する。

【0056】

2つの同軸毛細管が使用される。この場合、外側毛細管は500ミクロンの直径を有し、一方、内側毛細管は300ミクロンの直径を有する。2つの非混合液、すなわち、外側液体としてのドデカンと、内側液体としての水とが2つの毛細管内に流される。上記液体のそれぞれの粘度は $1.29 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ および $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

20

【0057】

外側毛細管内の様々なドデカン流速が0.001~100マイクロリットル/秒に設定される。これらの各流速毎に、前述したプロセスにしたがって水の内側流速が増大される。低い内側流速では水滴がドデカン中に形成し、その後、遷移内側流速を上回ると、これらの液滴がドデカン中で連続噴流へと変換される。

【0058】

これから、図8に示される曲線上にプロットされるように様々な遷移内側流速が推定される。図8中には、遷移内側流速が正方形によって示されている。これから、先に与えられた方程式を使用して、30~50 mN/mの表面張力が推定される。

30

【0059】

上述した動作形態が繰り返されるが、Rhodia社により販売されるリン酸エステルタイプのAにより示される界面活性剤が2%重量の量で水およびドデカンに加えられ状態が繰り返される。これにより、三角形によって特定される様々な点を得ることができる。特定された表面張力は3~6 mN/mである。

【0060】

その後、上記プロセスが繰り返され、このとき、界面活性剤の性質が変えられる。上記で使用された界面活性剤Aは、2%重量の上記界面活性剤に対して4%重量のsec-ブタノールが加えられて成る混合物と置き換えられる。先と同じプロセスを行なうことにより、菱形記号により特定される様々な遷移流速が得られる。特定された表面張力は0.06~0.08 mN/mである。

40

【0061】

最後に、同じ実験が繰り返される。この場合も先と同様に界面活性剤の性質が変えられる。したがって、上記Aと、界面活性剤Aとは異なるが類似の性質を有する界面活性剤Bとの50/50混合物が最初に使用される。2%重量のこの混合物と4%重量のsec-ブタノールとが加えられる。したがって、円によって特定される様々な遷移流速が得られる。抽出された表面張力は約0.008 mN/mである。

【0062】

図8は、先に与えられた実験から得た点とは別に、文字通り入手できる様々な理論曲線を示している。図示のように、実験から得た点がこれらの曲線に比較的近接しており、し

50

たがって、行なわれた測定の整合性が裏付けられることができる。適切な場合には、これらの実験曲線は、そこから1つ以上の表面張力値を推定するために調整されてもよい。

【符号の説明】

【 0 0 6 3 】

2 ... 内側フロー部材

2' ... 出口

4 ... 外側フロー部材

6 ... レーザ放射体

8 ... フォトダイオード

【 図 1 】

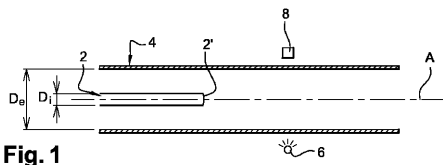


Fig. 1

【 図 2 】

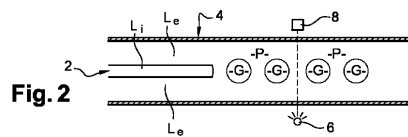


Fig. 2

【 図 3 】

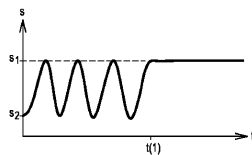


Fig. 3

【 図 4 】

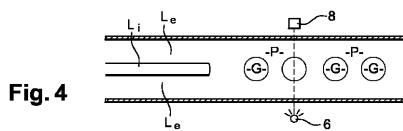


Fig. 4

【 図 5 】

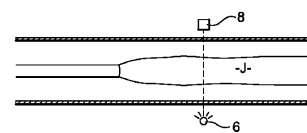


Fig. 5

【 図 6 】

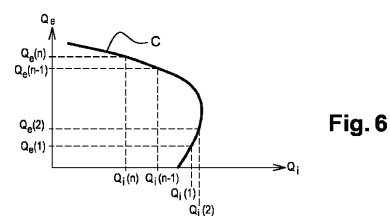


Fig. 6

【 図 7 】

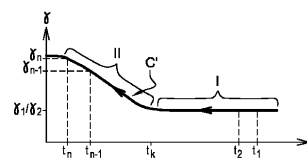


Fig. 7

【 8 】

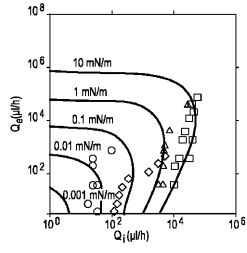


Fig. 8

フロントページの続き

- (74)代理人 110000523
アクセス国際特許業務法人
- (72)発明者 アニー・コリン
フランス国エフ33000ボルドー、リュ・ド・ウルタン、24
- (72)発明者 ピエール・グイヨ
フランス国エフ38920クロル、リュ・デ・リベリユル、93
- (72)発明者 アルマン・アジダリ
フランス国エフ75014パリ、プールパール・ラスパイユ、246

審査官 高見重雄

- (56)参考文献 米国特許第05559284(US,A)
米国特許第03030802(US,A)
米国特許出願公開第2003/0205079(US,A1)
英国特許出願公開第01317200(GB,A)
英国特許出願公開第02408572(GB,A)
米国特許第04874426(US,A)
GUILLOT, STABILITY OF A JET IN CONFINED PRESSURE-DRIVEN BIPHASIC FLOWS AT LOW REYNOLDS NUMBERS, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2007年9月7日, V99 N10, P104502-1~104502-4
UTADA, ABSOLUTE INSTABILITY OF LIQUID JET IN A COFLOWING STREAM, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2008年1月11日, V100 N1, P014502-1~014502-4
RONAY, DETERMINATION OF THE DYNAMIC SURFACE TENSION OF INKS FROM THE CAPILLARY INSTABILITY OF JETS, JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 米国, ACADEMIC PRESS, 1978年8月1日, V66 N1, P55-67
MASAYUKI SATO, SURFACE TENSION REDUCTION OF LIQUID BY APPLIED ELECTRIC FIELD USING VIBRATING JET METHOD, IEEE TRANSACTION ON INDUSTRY APPLICATIONS, 米国, IEEE SERVICE CENTER, 1998年4月1日, V34 N2, P294-300

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 13/00 - 13/04

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)