



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1964778 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 19

(21) 申请号 200580018350. X

(22) 申请日 2005. 03. 29

(30) 优先权数据

110915/2004 2004. 04. 05 JP

254384/2004 2004. 09. 01 JP

257363/2004 2004. 09. 03 JP

327915/2004 2004. 11. 11 JP

024794/2005 2005. 02. 01 JP

024792/2005 2005. 02. 01 JP

091081/2005 2005. 03. 28 JP

091080/2005 2005. 03. 28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 12. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/005795 2005. 03. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02005/096711 JA 2005. 10. 20

(73) 专利权人 学校法人神奈川大学

地址 日本神奈川县

(54) 发明名称

乳化分散剂及使用其的乳化分散方法、乳化物及乳液燃料

(57) 摘要

本发明提供相对于功能性油剂与水或功能性颗粒与水等的表面,可形成热稳定性与长期稳定性优异的乳化分散体系、以及与功能性油剂所需要的HLB或功能性颗粒的表面状态无关,可以进行乳化分散的乳化技术。使用由具有自组装性能的两亲性物质形成的封闭小泡体作为主成分的乳化分散剂、经过单粒子化的生物聚合物作为主成分的乳化分散剂。作为具有自组装性能的两亲性物质,使用下述通式(化学式1)所示的聚氧化乙烯硬化蓖麻子油的衍生物中,氧化乙烯的平均加成摩尔数为5~15的衍生物;二烷基二甲基铵中,烷基链长为8~22的烷基或链烯基的卤盐;用磷脂以及磷脂衍生物制成的粒子。在乳液表面形成水相~乳化分散剂相~油相的三相结构,可以形成热稳定性、长期稳

(72) 发明人 田岛和夫 今井洋子 堀内照夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 孙秀武 李炳爱

(51) Int. Cl.

B01F 17/42(2006. 01)

B01F 17/14(2006. 01)

B01F 17/18(2006. 01)

B01F 17/38(2006. 01)

C10L 1/32(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6080211 A, 2000. 06. 27,

JP 49-8503 A, 1974. 01. 25,

US 5700397 A, 1997. 12. 23,

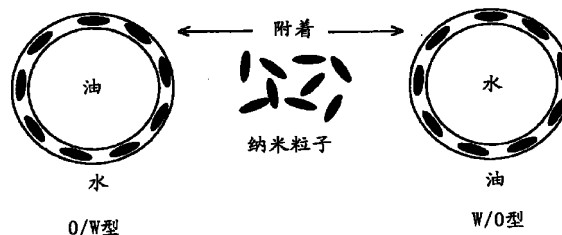
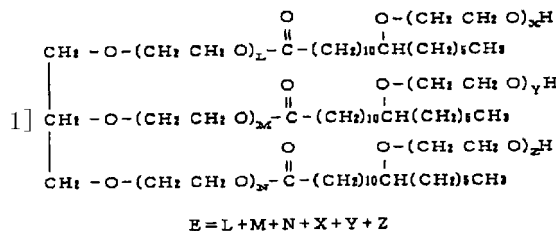
JP 9-234357 A, 1997. 09. 09,

JP 7-70574 A, 1995. 03. 14,

审查员 王辉

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 12 页

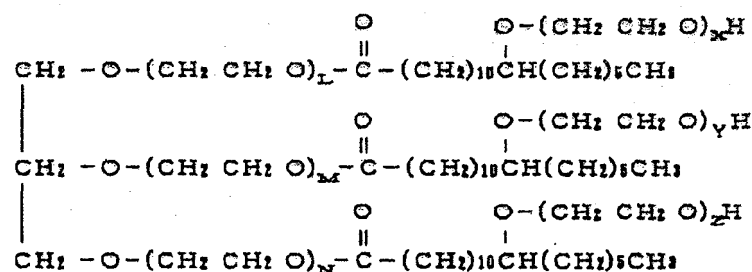
定性优异的乳化物(乳液燃料等)。[化学式



1. 乳化分散剂,其特征为由自发地形成封闭小泡体的两亲性物质形成并附着于油性基质表面的封闭小泡体作为主成分,所述封闭小泡体的平均粒径在形成乳液时为 8nm ~ 500nm,在分散剂调制时,在分散液中的浓度范围 5 ~ 20wt%的情况下,为 200nm ~ 800nm。

2. 如权利要求 1 所述的乳化分散剂,其中,所述两亲性物质是下述通式(化学式 1)所示的聚氧化乙烯硬化蓖麻子油的衍生物中氧化乙烯的平均加成摩尔数(E)为 5 ~ 15 的衍生物,

[化学式 1]

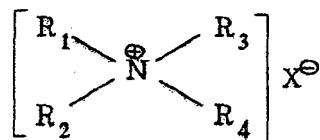


$$E = L + M + N + X + Y + Z。$$

3. 如权利要求 2 所述的乳化分散剂,其中,所述聚氧化乙烯硬化蓖麻子油的衍生物还进一步加成以摩尔比率 Xs 计在 $0.1 \leq Xs \leq 0.33$ 范围的表面活性剂。

4. 如权利要求 1 所述的乳化分散剂,其中,所述两亲性物质是下述通式(化学式 2)所示的二烷基铵衍生物、三烷基铵衍生物、四烷基铵衍生物、二链烯基铵衍生物、三链烯基铵衍生物或四链烯基铵衍生物的卤盐,

[化学式 2]



R_1, R_2 : $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ 的烷基或链烯基;

R_3, R_4 : $\text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基;

X : $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的乳化分散剂,其中,所述两亲性物质是用磷脂以及磷脂衍生物制成的粒子。

6. 乳化分散方法,在使用权利要求 1 所述的乳化分散剂的乳化分散方法中,其特征为以被乳化油性成分和前述乳化分散剂之比为 1 ~ 1000 进行接触、混合。

7. 乳化分散剂的制造方法,其特征为包括下述步骤:由自发地形成封闭小泡体的两亲性物质形成封闭小泡体的步骤或使选自由微生物产生的多糖类、磷脂、聚酯类、和来自生物的淀粉的多糖类、壳聚糖的 1 种或 2 种以上的生物聚合物单粒子化的步骤,和将封闭小泡体或经过单粒子化的两亲性物质滴入到规定温度以下的水中进行微细化的步骤。

8. 乳化物,其特征为使权利要求 1、2 ~ 5 任意一项中所述的乳化分散剂和被乳化油性成分接触混合而成。

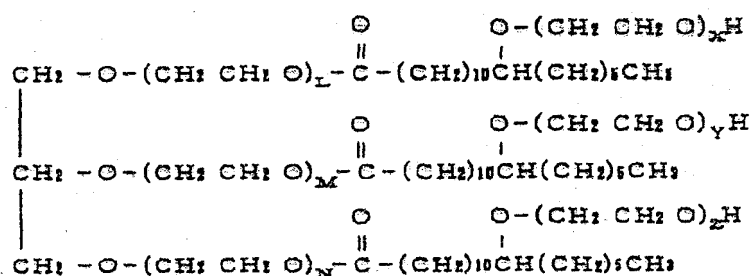
9. 乳液燃料,其特征为,在添加水的重油或轻油中,由自发地形成封闭小泡体的两亲性物质形成,以在油性基材表面附着的封闭小泡体为主要成分,形成乳液时上述封闭小泡体

的平均粒径为 8nm ~ 500nm, 分散调制时在分散液中的浓度范围 5 ~ 20wt% 的情况下, 为 200nm ~ 800nm。

10. 乳液燃料, 其特征为, 在添加水的、实施了粘度调节的重质油中, 由自发地形成封闭小泡体的两亲性物质形成, 以在油性基材表面附着的封闭小泡体为主要成分, 形成乳液时上述封闭小泡体的平均粒径为 8nm ~ 500nm, 分散调制时在分散液中的浓度范围 5 ~ 20wt% 的情况下, 为 200nm ~ 800nm。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的乳液燃料, 所述两亲性物质是下述通式 (化学式 3) 所示的聚氧化乙烯硬化蓖麻子油的衍生物中氧化乙烯的平均加成摩尔数 (E) 为 5 ~ 15 的衍生物,

[化学式 3]



$$E = L + M + N + X + Y + Z。$$

12. 如权利要求 9 所述的乳液燃料, 其中, 所述两亲性物质为 HCO-10, 所述的乳液燃料由 5 ~ 14.25wt% 的 HCO-10、所述重油 5 ~ 60wt%、平衡量的水组成。

13. 如权利要求 9 所述的乳液燃料, 其中, 所述两亲性物质为 HCO-10, 所述的乳液燃料由 0.8 ~ 10.0wt% 的 HCO-10、所述轻油 5 ~ 60wt%、平衡量的水组成。

14. 如权利要求 10 所述的乳液燃料, 其中, 所述两亲性物质为 HCO-10, 所述的乳液燃料由 0.3 ~ 9wt% 的 HCO-10、所述实施了粘度调节的重质油 10 ~ 80wt%、平衡量的水组成。

乳化分散剂及使用其的乳化分散方法、乳化物及乳液燃料

技术领域

[0001] 本发明涉及与被乳化物的种类无关,其长期稳定性均优异的乳化分散剂及使用其的乳化分散方法、乳化物以及乳液燃料。

背景技术

[0002] 迄今为止,在使功能性油性基质或功能性颗粒乳化分散在水中时,要根据功能性油性基质所需的 HLB 或颗粒表面性质选择表面活性剂,进行乳化分散。另外作为乳化剂使用的表面活性剂所需的 HLB 值,还必须根据制作 O/W 型乳液和制作 W/O 型乳液时的不同情况分开使用,并且由于热稳定性和长期稳定性不充分,因此混合使用了多种多样的表面活性剂(参照非专利文献 1~4 等)。

[0003] 另外,以往来自以轻油等作为燃料的热动力装置(汽车、发电、船舶、飞机等)所排出的气体中除了 PM(碳微粒)和 VOC(α -联苯等)以外,还存在伴随燃烧必然产生的 CO 和 NO_x 的问题。因此各自的体系中,均特别设定了严格的规定值(例如 100~110ppm 或以下),有报告指出通过在燃料中添加 50% 水的乳液燃料有可能成为解决该问题的技术对策(非专利文献 5,非专利文献 6 等)。另外,所谓高粘度重质油是指蒸馏残渣油(煤焦油、人造沥青、沥青等)、油砂、天然沥青、オリノクタール等常温下不能使用的高粘性油,为了使它们流动化,通过使用低粘度石油馏分等进行调节,还有通过表面活性剂对该调节重质油进行乳化的方法也已为人所知(专利文献 7)。

[0004] 非专利文献 1:“Emulsion Science”Edited by P.Sherman,Academic Press Inc.(1969);

[0005] 非专利文献 2:“Microemulsions-Theory and Practice-Edited by Leon M. Price,Academic Press Inc(1977);

[0006] 非专利文献 3:「乳化・可溶化の技術」辻薦,工学図書出版(1976);非专利文献 4:「機能性表面活性剤の開発技術」シー・エム・シー出版(1998);

[0007] 非专利文献 5:“水エマルジョン燃料による排気ガスの窒素酸化物および黒煙の低減効果”[平成 16 年 8 月 25 日検索]、internet URL:

[0008] <http://www.naro.affrc.go.jp/top/seika/2002/kanto/kan019.html>;

[0009] 非专利文献 6:“水エマルジョン燃料のディーゼル機関への適用化研究”川崎重工技報第 132 号、[平成 16 年 8 月 25 日検索]、internet URL:

[0010] <http://www.khi.co.jp/tech/nj132g05.htm>

[0011] 专利文献 7:特开平 07-70574 号公报。

发明内容

[0012] 然而,由于表面活性剂的生物降解性低,成为产生起泡的原因,因此造成了环境污染等严重问题。另外,作为功能性油性基质乳化制剂的配制方法,通常进行 HLB 法、转相乳化法、转相温度乳化法、凝胶乳化法等物理化学的乳化方法。这些方法都是以降低油/水表

面的表面能,以对体系进行热力学上的稳定化作用作为配制乳液的基本思想,所以为了选择最佳乳化剂,是非常复杂的,并且需要花费大量的人力,更何况如果夹杂多种油类,则稳定进行乳化几乎是不可能的。

[0013] 另外轻油等燃料,是多种烃油的混合物,因此通过以往的表面活性剂很难对添加水的燃料进行乳化,以往尚未开发通过表面活性剂而得到长期稳定性的乳液燃料。

[0014] 通过用低粘度石油馏分等进行流动化调节的重质油,由于在输送线中的沉降、附着或因不完全燃烧而产生环境污染等原因,还未达到广泛应用的阶段。而通过表面活性剂对调节重质油进行乳化的乳液燃料,在成分性状方面有明显差异,所以即使采用大量不同的表面活性剂,仍无法获得满意的稳定性。

[0015] 因此,本发明的主要课题为,提供相对于功能性油性基质和水或功能性颗粒和水等的表面,形成热稳定性和长期稳定性优异的乳化分散体系、以及不论功能性油性基质所需要的 HLB 值或功能性颗粒的表面状态如何,均可使其乳化分散的乳化分散剂、及使用其的乳化分散法以及乳化物。另外作为乳化物的应用例,还以提供可以降低对环境负担的影响的、长期稳定性优异的乳液燃料。

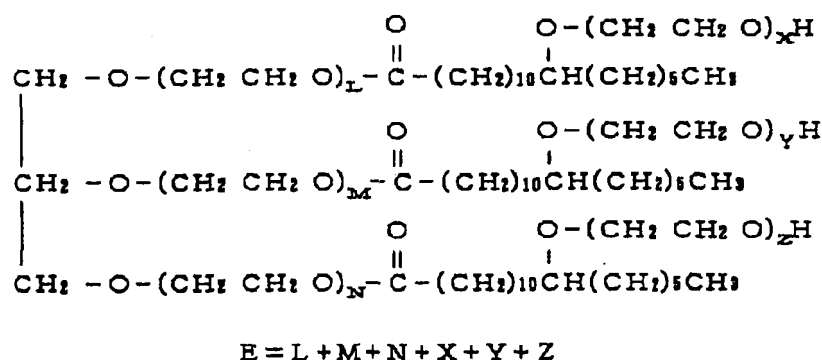
[0016] 在以往的使用表面活性剂的乳化法中,以在油和水的表面吸附表面活性剂,以降低该表面能作为乳化・分散法的基本思想,因此为了降低表面张力,必须用大量的乳化剂。针对于此,为了开发新型乳化技术,本发明人反复进行了深入研究,结果发现了三相乳化法,即在油/两亲性化合物/水系中,通过范德华力可以使作为独立相存在的两亲性化合物的纳米粒子附着在油性基质表面而进行乳化的三相乳化法,另外还发现按照该乳化方法,不论油性成分所需要的 HLB 值如何,油性成分/水性表面的表面张力大小对于乳化剂纳米粒子的附着都是非常重要的。本发明人还发现与一般的 O/W 型或 W/O 型等两相乳液相比,该三相乳化乳液显示出相当高的稳定性,基于上述发现完成了本发明。

[0017] 为了完成上述课题,有关本发明的乳化分散剂的特征为,其以封闭小泡体作为主成分,所述封闭小泡体由自发地形成封闭小泡体的两亲性物质形成并附着于油性基质表面。

[0018] 封闭小泡体,其平均粒径在形成乳液时优选为 8nm ~ 500nm;在分散剂调节时,在分散液中的浓度范围 5 ~ 20wt% 的情况下,优选为 200nm ~ 800nm。另外作为上述具有自组装性能的两亲性物质,可以采用如下述通式(化学式 1)所示的聚氧化乙烯硬化蓖麻子油衍生物中氧化乙烯的平均加成摩尔数(E)为 5 ~ 15 的衍生物、和通式(化学式 2)所示的二烷基铵衍生物、三烷基铵衍生物、四烷基铵衍生物、二链烯基铵衍生物、三链烯基铵衍生物或四链烯基铵衍生物的卤盐衍生物。另外还可以使用磷脂以及磷脂衍生物制成的粒子。

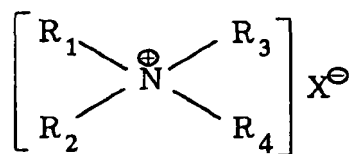
[0019] [化学式 1]

[0020]



[0021] [化学式 2]

[0022]



[0023] R_1, R_2 : $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ 的烷基或链烯基;

[0024] R_3, R_4 : $\text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基;

[0025] X : $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 。

[0026] 此处, 对于聚氧化乙烯硬化蓖麻子油的衍生物, 还可以摩尔比率为 $0.1 \leq \text{Xs} \leq 0.33$ 范围内进一步添加离子性表面活性剂, 对封闭小泡体进行离子化(阳离子化或阴离子化)。

[0027] 作为使用上述乳化分散剂的乳化分散方法, 优选以被乳化油性成分和前述乳化分散剂之比为 $1 \sim 1000$ 进行接触、混合。

[0028] 另外为了完成上述课题, 本发明采用的乳化分散剂, 可以是经过单粒子化的生物聚合物作为主成分的分散剂。

[0029] 生物聚合物, 可以考虑选自由微生物产生的多糖类、磷脂、聚酯类和来自生物的淀粉等多糖类、壳聚糖中的 1 种、2 种或 2 种以上的生物聚合物。例如, 作为微生物产生的多糖类, 可以列举以选自核糖、木糖、鼠李糖、岩藻糖、葡萄糖、甘露糖、葡萄糖醛酸、葡萄糖酸等单糖类中的几种糖作为构成单元, 由微生物产生的多糖类。以往已经知道几种可以产生特定结构多糖类的微生物种, 可以是任意的多糖类, 还可以是混合物。

[0030] 作为来源于生物的淀粉, 有马铃薯粉、糯米粉、食用淀粉、海带粉等, 然而并不局限于此, 只要以单体或复合结构显示两亲性的均可。

[0031] 作为使用该乳化分散剂的乳化分散方法, 优选以被乳化油性成分和前述乳化分散剂之比为 $50 \sim 2000$ 进行接触、混合。

[0032] 作为制造上述乳化分散剂的方法, 优选包括以下步骤: 由自发地形成封闭小泡体的两亲性物质形成封闭小泡体的步骤或对具有自组装性能的两亲性物质进行单粒子化的步骤, 和将封闭小泡体或经过单粒子化的两亲性物质滴入到规定温度或规定温度以下的水中进行微细化的步骤。使具有自组装性能的两亲性物质分散成封闭小泡体的步骤或使其单粒子化的步骤, 必须根据使用材料进行安排, 如果使用蓖麻子油衍生物, 则通过一边搅拌一

边滴入到 60℃或 60℃以下的水中即可。

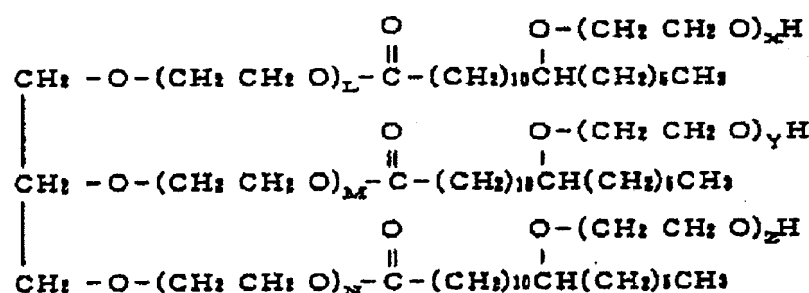
[0033] 使上述乳化分散剂和油脂接触混合得到的乳化物,在油和水的表面形成乳化分散剂相,所以不容易引起合并,不依赖油脂种类,热稳定性和长期稳定性非常优异。

[0034] 作为这种乳化物的一例,可以举出乳液燃料。该乳液燃料的特征是在添加水的燃料中,含有由具有自组装性能的两亲性物质形成的封闭小泡体作为主成分的乳化分散剂作为其必要成分。

[0035] 此处,燃料,假设为轻油、重油(A-重油、C-重油)、煤油、汽油等、或实施过粘度调节的高粘度重质油(蒸馏残渣油、油砂、天然沥青、オリノコタール等);作为具有自组装性能的两亲性物质,可以使用下述通式(化学式3)所示的聚氧化乙烯硬化蓖麻子油衍生物中氧化乙烯的平均加成摩尔数(E)为5~15的衍生物。

[0036] [化学式3]

[0037]



[0038] $E = L + M + N + X + Y + Z$

[0039] 为了使燃烧气体的CO和NO_x的值在上述规定值或上述规定值以下,以重量比计,优选两亲性物质为0.1~15.0%、前述燃料为1~95%、平衡量的水组成。

[0040] 使用A-重油作为燃料,使用上述衍生物中氧化乙烯的平均加成摩尔数(E)为10的衍生物(HCO-10)作为两亲性物质时,可以是HCO-10为0.1~14.25%、A-重油为5~95%、平衡量的水组成;更优选HCO-10为5~14.25%、A-重油为5~60%、平衡量的水组成。

[0041] 另外如果使用轻油作为燃料,使用前述HCO-10作为两亲性物质时,可以是HCO-10为0.4~10.0%、轻油为5~95%、平衡量的水组成;更优选HCO-10为0.8~10.0%、轻油为5~60%、平衡量的水组成。

[0042] 使用重质油作为燃料,经过用粘度调节剂进行流动化的步骤,使用前述HCO-10作为两亲性物质时,可以是HCO-10为0.3~9%、调节重质油为80~10%、平衡量的水组成;更优选HCO-10为0.3~9%、调节重质油为70~30%、平衡量的水组成。

[0043] 另外在上述乳液燃料中,根据需要还可以任意配合防锈剂、阻燃剂、防腐剂等添加剂。上述三相乳化技术,也适用于除轻油、重油以外的与合成油、植物油等的混合油。

[0044] 作为制造上述乳液燃料的方法,可以包括下述步骤:对原料油进行流动化调节的步骤;对经过流动化调节的原料油进行降温,使其温度达到规定温度或规定温度以下的温度调节步骤;把在前述温度调节步骤中进行过温度调节的原料油滴入到前述乳化分散剂液中进行微细化的步骤。特别在重质油中,温度控制是非常重要的。加热到重质油可以流动的80℃左右,除此之外还要添加所需量的粘度调节用油使其均化。这时的粘度,可以通过调节

用油的量进行控制。但是当同时与乳化分散剂一起使用时,必须降低温度至 60℃左右。如此调节的重质油或轻油、重油等,以每次较少的量逐渐加入到与乳液燃料组成相应的水和乳化分散剂液体中,经过搅拌形成乳液燃料。

[0045] 如上所述,通过使用本发明的乳化分散剂,相对于功能性油性基质和水或功能性颗粒和水等的表面,可以形成热稳定性和长期稳定性优异的乳化分散体系。因此,虽然用以往的烃类表面活性剂不容易形成稳定的乳化物,但是如果使用本发明的乳化分散剂,则可以实现长时间、并且在较宽温度范围实现乳化稳定。

[0046] 并且,能使用 1 种乳化分散剂使油脂成分乳化分散,而与乳化油剂所需的 HLB 值或功能性颗粒的表面状态无关,因此也使得烃系油剂和硅系油剂的乳化成为可能。所以能够将选择乳化剂的繁琐的步骤和所需的劳动力降低至最低限度,还使得同时对混杂多种类的油进行乳化成为可能。

[0047] 乳化中必需的乳化分散剂浓度,可以是以往类型的表面活性剂的 1/10 ~ 1/1000,故能够明显降低对环境的负担。

[0048] 使用本发明的燃料乳液,由于在添加水的轻油或在重油中含有乳化分散剂作为其必要成分,所述乳化分散剂由自发地形成封闭小泡体的两亲性物质形成并附着于油性基质表面的封闭小泡体作为主成分,因此可以形成长期稳定性相当优异的燃料乳液,另外还可以降低 NO、CO、SO₂ 的产生浓度。

[0049] 通过使用本发明的乳液燃料,还可以期待提高燃烧动力装置的耐久年限。通过使用有关本发明的乳液燃料,可以产生超过由燃料成分重量比预测的 CO₂,并且可以增加氧浓度,因此能够促进完全燃烧,减少由不完全燃烧产生的碳微粒 (PM)。

[0050] 图 1 为说明乳化机理的示意图,图 1(a) 为说明以往的表面活性剂的单分子膜吸附机理的示意图,图 1(b) 为说明纳米粒子附着机理的示意图。

[0051] 图 2(a) 为说明在以往的吸附分子类型中由热碰撞引起的现象的示意图,图 2(b) 为说明在乳化剂相附着类型中由热碰撞引起的现象的示意图。

[0052] 图 3 为 DMPC-C14TAB 类乳化剂粒子的 TEM 照片 (Xs = 0.5、等摩尔混合)。

[0053] 图 4 为 DMPC-C14TAB 类乳化剂粒子的平均粒径为 390.0nm 时 (A) 和 2097.8nm 时 (B) 的散射强度分布和 TEM 照片。

[0054] 图 5 为表示相对于水在 0.5wt% 的 DMPC-TTAB 的混合液晶中添加油进行乳化时的 XRD 峰观测结果的示意图。

[0055] 图 6 为说明乳化分散剂的制造方法的方框图。

[0056] 图 7 为描绘由油相分量引起的乳化状态的区分的模式图。

[0057] 图 8 为说明乳液燃料制造方法的方框图。

[0058] 图 9(a) 为表示使用以往的表面活性剂配制轻油和 A- 重油的乳液后,放置 2 天的状态示意图,图 9(b) 为表示使用三相乳化法配制轻油和 A- 重油的乳液后,放置 30 天的状态示意图。

[0059] 图 10 为表示表 2 的乳化状态的照片。

[0060] 图 11 为表示表 5 的乳化状态的照片。

[0061] 图 12 为表示表 6 的乳化状态的照片。

[0062] 图 13 表示用煤油、轻油、A- 重油、液体石蜡进行粘度调节的结果。

[0063] 图 14 表示测定从轻油燃烧转移到轻油乳液燃烧,排放气体各成分的浓度变化的试验结果。

[0064] 具体实施方式

[0065] 图 15 表示测定从 A- 重油燃烧转移到 A- 重油乳液燃烧,排放气体各成分的浓度变化的试验结果。

[0066] 以下说明本发明的最佳方案。

[0067] 在图 1 中示出了用以往的表面活性剂进行的乳化法和采用这次的三相乳化法的概念图。

[0068] 在采用以往的表面活性剂进行的乳化法中,如图 1(a) 所示,表面活性剂在同一分子内具有性质不同的亲水基团和亲油基团。亲水性乳化剂,对于油性粒子,是表面活性剂的亲油基团与油相溶,另外亲水基团在油粒子外侧以取向状态排列,变得容易与水亲合,均匀地相互混合在水介质中,生成 O/W 型乳液。另外亲油性表面活性剂,对于水的粒子,使表面活性剂的亲水基团取向,亲油基团以面向外侧的状态排列,变得容易与油亲合,均匀地相互混合在油介质中,生成 W/O 型乳液。

[0069] 但是如果按照以往的这种乳化方法,由于表面活性剂吸附在油表面,形成单分子膜状的乳化膜,所以存在着随着表面活性剂种类不同,表面物性变化的不妥之处。另外,如图 2(a) 所示,由油滴热碰撞引起合并,油滴尺寸逐渐变大,最终分离成油与表面活性剂的水溶液。为了防止这种分离,必须形成微乳液,这样就必须使用大量的表面活性剂,存在着不便之处。

[0070] 于是在本发明方案中,如图 1(b) 所示,对于油和水的粒子,使乳化剂相的纳米粒子附着,由此形成水相-乳化分散剂相-油相的三相结构,与以往的表面活性剂不同,不会降低由相容性引起的表面能,如图 2(b) 所示,不容易产生由热碰撞引起的合并,可以实现使乳化物长期稳定。另外根据上述的机理,可以采用通过少量乳化分散剂就能形成乳液的新型乳化法(三相乳化法)。

[0071] 作为实现这种三相乳化的乳化分散剂,可以考虑由自发地形成封闭小泡体的两亲性物质形成并附着于油性基质表面的封闭小泡体作为主成分的乳化分散剂和以经单粒子化的生物聚合物作为主成分的乳化分散剂。

[0072] 此处,由两亲性物质形成的封闭小泡体,在形成乳液时,其平均粒径优选为 8nm ~ 500nm。如果粒径小于 8nm,则起因于范德华力的吸引作用变小,封闭小泡体不容易附着在油滴表面;而如果粒径大于 500nm,则不能维持稳定的乳液。图 3 示出粒径显示 8nm 的 TEM 照片。另外如果粒径大于 500nm,则容易产生针状粒子,不能形成稳定的乳液。图 4 示出平均粒径为 390.0nm 时(500nm 以下时:图中(A)侧)和平均粒径为 2087.8nm 时(大于 500nm 时:图中(B)侧)的散射强度分布和 TEM 照片。

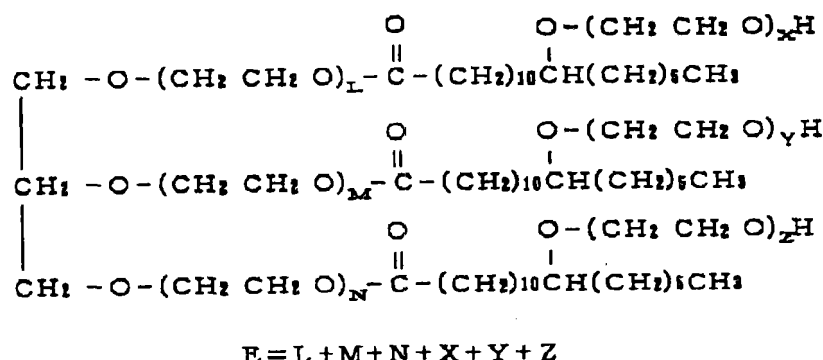
[0073] 在形成乳液时,为了使封闭小泡体的粒径达到该范围,在分散剂调节时,在分散液中的浓度范围 5 ~ 20wt% 的情况下,可以是 200nm ~ 800nm。这是为了在乳液形成步骤中,使封闭小泡体细微化。在该步骤中,封闭小泡体没有受到破坏,可以通过观察图 5 的 XRD 峰进行确认。图中 X_0 表示油相相对于乳化剂的摩尔比率。

[0074] 作为上述可以形成封闭小泡体的两亲性物质,可以采用下述通式(化学式 4)所示的聚氧化乙烯硬化蓖麻子油的衍生物、或通式(化学式 5)所示的二烷基铵衍生物、三烷基

铵衍生物、四烷基铵衍生物、二链烯基铵衍生物、三链烯基铵衍生物、或四链烯基铵衍生物的卤盐衍生物。

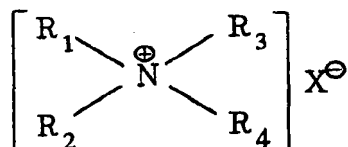
[0075] [化学式 4]

[0076]



[0077] [化学式 5]

[0078]



[0079] R_1, R_2 : $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ 的烷基或链烯基;

[0080] R_3, R_4 : $\text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基;

[0081] X : $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 。

[0082] 作为硬化蓖麻子油的衍生物,可以使用氧化乙烯的平均加成摩尔数(E)为5~15的衍生物。表1中示出氧化乙烯的平均加成摩尔数在5~20变化的例子。虽然可在5~15范围稳定,并在20时可以形成短时间的乳液,但不能保持稳定。为了提高附着力,也可以对这样得到的封闭小泡体进行离子化。在形成这种离子化小泡体过程中,为了进行阳离子化,可以使用烷基或链烯基三甲基铵盐(碳链长12~22),优选碳链长16的十六烷基三甲基溴化铵(以下称为CTAB)作为离子性表面活性剂;为了进行阴离子化,可以使用烷基硫酸酯盐($\text{CnSO}_4^- \text{M}^+$ 碳链长8~22, M :碱金属、碱土金属、铵盐等)、烷基磺酸盐($\text{CnSO}_3^- \text{M}^+$ 碳链长8~22, M :碱金属、碱土金属、铵盐等)等。离子化方法,例如可以使用乙醇溶剂混合HCO-10和CTAB,然后除去乙醇,形成HCO-10和CTAB的混合物质,然后,在该混合物质中添加蒸馏水搅拌,使HCO-10含量达到10wt%,并且在恒温槽中进行熟化。HCO-10和CTAB的混合小泡体中的CTAB的摩尔比率(X_s),在 $X_s < 0.1$ 时,混合小泡体的阳离子性不能保持稳定;在 $0.33 < X_s$ 时,则不能得到稳定的混合小泡体,因此为了进行阳离子化,优选 $0.1 \leq X_s \leq 0.33$ 的范围。

[0083] [表 1]

[0084] 使用 HCO-5 的 A-重油乳化例 数值:重量%

[0085]

No.	1	2	3	4	5
HCO-5	2	2	2	2	2
水	78	58	38	18	8
A重油	20	40	60	80	90
乳化稳定性(1天后)	○	○	△	△	△
乳化稳定性(7天后)	○	△	△	△	△
乳化状态	W/O型乳液				

[0086] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚);×:分离

[0087] 使用 HCO-15 的 A-重油乳化例 数值:重量%

[0088]

No.	1	2	3	4	5
HCO-15	2	2	2	2	2
水	78	58	38	18	8
A重油	20	40	60	80	90
乳化稳定性(1天后)	○	○	○	○	○
乳化稳定性(7天后)	○	○	○	△	△
乳化状态	O/W型乳液			W/O型乳液	

[0089] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚);×:分离

[0090] 使用 HCO-20 的 A-重油乳化例 数值:重量%

[0091]

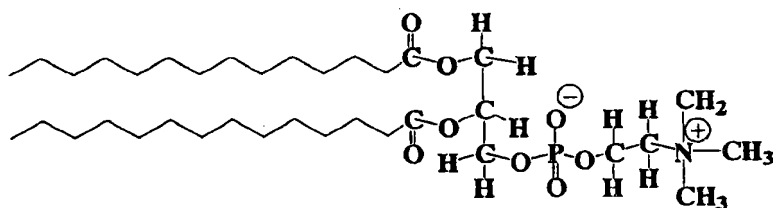
No.	1	2	3	4	5
HCO-20	2	2	2	2	2
水	78	58	38	18	8
A重油	20	40	60	80	90
乳化稳定性(1天后)	△	△	×	×	×
乳化稳定性(7天后)	×	×	×	×	×
乳化状态	O/W型乳液			W/O型乳液	

[0092] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚);×:分离

[0093] 另外作为形成封闭小泡体的两亲性物质,还可以采用磷脂和磷脂衍生物等。作为磷脂,可以采用下述通式(化学式6)所示结构中,碳链长为12的DLPC(1,2-二十二酰基-sn-甘油-3-磷酸-rac-1-胆碱)、碳链长为14的DMPC(1,2-二-十四酰基-sn-甘油-3-磷酸-rac-1-胆碱)、碳链长为16的DPPC(1,2-二-十六酰基-sn-甘油-3-磷酸-rac-1-胆碱)。

[0094] [化学式6]

[0095]

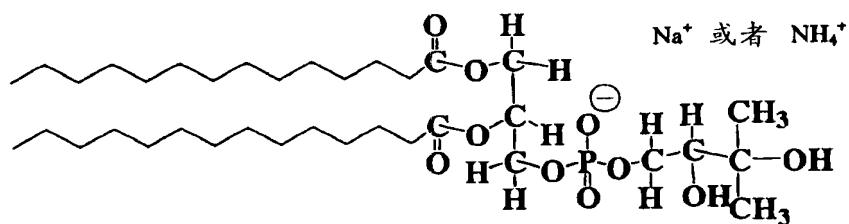


[0096] 另外还可以使用下述通式(化学式7)所示结构中碳链长为12的DLPG(1,2-二月桂酰基-sn-甘油-3-磷酸-rac-1-甘油)的Na盐或NH₄盐,碳链长为14的DMPG(1,

2-二-十四酰基-sn-甘油-3-磷酸-rac-1-甘油)的Na盐或NH₄盐或碳链长为16的DPPG(1,2-二-十六酰基-sn-甘油-3-磷酸-rac-1-甘油)的Na盐或NH₄盐。

[0097] [化学式7]

[0098]



[0099] 作为磷脂还可以采用蛋黄卵磷脂或大豆卵磷脂。另外,使用由上述封闭小泡体形成的乳化分散剂对被乳化油性成分进行乳化分散时,可以被乳化油性成分和前述乳分散剂以重量比为4~200进行接触、混合。

[0100] 与此相对,作为经过单粒子化的生物聚合物,可以列举以来自核糖、木糖、鼠李糖、岩藻糖、葡萄糖、甘露糖、葡糖醛酸、葡糖酸等单糖类中的几种糖作为构成单元,由微生物产生的生物聚合物。作为产生特定结构多糖类的微生物种,已知有产碱菌属(アルカリゲネス属)、黄单胞杆菌属(キサントモナス属)、节杆菌属(アースロバクター属)、芽胞杆菌属(バチルス属)、汉逊酵母属(ハンゼネラ属)和布鲁纳利亚属,可以使用任意多糖类,也可以形成混合物。还可以使用明胶和嵌段共聚物替代生物聚合物。

[0101] 使用经过单粒子化的生物聚合物作为主成分的乳化分散剂对被乳化油性成分进行乳化分散时,可以被乳化油性成分和前述乳分散剂以重量比为50~2000进行接触、混合。

[0102] 作为制造上述乳化分散剂的方法,使具有自组装性能的两亲性物质分散成封闭小泡体(小泡体化)的步骤或进行单粒子化的步骤(步骤I)是必需的。该步骤必须根据所使用的材料进行安排。为了进行单粒子化和小泡体化,则如图6所示,可以通过对两亲性物质进行水分散或水溶胀的步骤(步骤I-1)、加热调节到80℃左右的步骤(步骤I-2)、为了破坏氢键添加尿素等切断剂的步骤(步骤I-3)、把pH调节到5或5以下的步骤(步骤I-4)中的任一步骤或上述步骤的组合而完成。特别是对于蓖麻子油衍生物,可以通过在60℃或60℃以下的水中一边进行搅拌一边滴入的方法完成。

[0103] 然后经过滴入到规定温度或规定温度以下(60℃或60℃以下)的水中,调节到设定浓度的步骤(步骤II)、为了对粒子进行微细化而进行搅拌的步骤(步骤III)即可生成乳化分散剂。搅拌优选高速搅拌(~16000rpm),如果是实验装置,可以用至1,200rpm左右的搅拌进行短时间处理。另外向水中滴入和粒子微细化的步骤,优选同时实施。为了破坏生物聚合物等的网状结构进行单粒子化,步骤将变得复杂,这些内容将在各实施例中分别记述(实施例6、实施例8、实施例9、实施例10)。

[0104] 以下示出由两亲性物质形成的封闭小泡体作为主成分的乳化分散剂的实施例和经过单粒子化的生物聚合物作为主成分的乳化分散剂的

[0105] 实施例。

[0106] 实施例1

[0107] (使用由蓖麻子油形成的小泡体作为乳化分散剂)

[0108] 作为由蓖麻子油形成的小泡体,使用聚氧化乙烯硬化蓖麻子油的衍生物中氧化乙烯(EO)的平均加成摩尔数(E)为10的衍生物(以下称为HCO-10,分子量1380g/mol)。

[0109] 已经了解到该HCO-10在水中几乎没有溶解性,可判断其在水中自组装形成封闭小泡体(参照「ポリ(オキシエチレン)硬化ひまし油系非イオン系表面活性剤のベシクル形成性について」油化学,41卷,第12号,P1191~1196,(1992);「ポリ(オキシエチレン)硬化ひまし油ベシクル分散溶液の熱的性質」油化学,41卷,第12号,P1197~1202,(1992)),平均粒径如表2所示,随浓度不同而异,在水分散阶段为200nm~800nm。考虑到在分散液中的稳定性,设定浓度范围为5~20wt%。

[0110] [表2]

[0111] 由HCO-10浓度引起的平均粒径的变化

[0112]

浓度 (wt%)	平均粒径 / nm	分布个数最多的粒径 / nm	分布个数第二的粒径 / nm
1	243.17	88.43	
3	321.13	205.63	
6	440.8	449.67	136.47
7	443.33	160.7	
8	473.33	136.1	
9	513.3	92.73	256.2
10	760.5	37.7	313.8
15	775	64.73	415.3
20	735.57	41.5	192.8

[0113] 为了研究使用这样的乳化分散剂,是否具有与普通表面活性剂同等或同等以上的乳化性能,采用A-重油和水的系统,以HCO-10相对于水的浓度为10wt%,水:使用自来水,在室温下以8000rpm使用均质混合器搅拌约5分钟进行乳化。变化A-重油的重量比,研究其乳化状态。在表3中示出乳化成乳液后的硬化蓖麻子油(HCO-10)~水~A重油的各组成比率和乳化状态的结果。

[0114] [表3]

[0115] 使用HCO-10的乳化例① 数值:重量%

[0116]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HCO-10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0.5
水	81	72	63	54	45	36	27	18	9	4.5
A重油	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
乳化稳定性(1个月/室温)	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×
乳化状态	①					②		③		

[0117] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚);×:分离

[0118] ① O/W型乳液;② W/O型乳液;③ W/O微乳液和分离水相

[0119] 从该结果分析可知,可以用少量的HCO-10对重量比达到70wt%的A-重油进行乳

化。此处,如果模式地表示变化 A 重油和水的比率时的乳化状态的变化,则如图 7 所示,如果增加 A 重油相对于水的比率,则形成从 (a) 的稀 O/W 型乳液状态变成 (b) 的浓 O/W 型乳液状态,经过 (c) 的过渡状态,形成 (d) 的沉降 W/O 乳液状态;如果 A 重油的比率过多,则形成 (e) 的反微乳液状态和分离水相。上述 No. 1 ~ No. 5 为 (a) 至 (b) 的状态, No. 6 和 No. 7 为 (d) 的状态, No. 8 ~ No. 10 对应于 (e) 的状态。另外具有特点的是 No. 6, 7 在外观上可以观察到部分由重力引起的凝聚(乳液分层),但是通过轻柔搅拌,可以再分散。另外乳霜化的乳液,与用表面活性剂乳化的乳液的乳霜化状态不同,即使长期放置,也观察不到油滴凝集。

[0120] 实施例 2

[0121] 为了研究对于液体石蜡等各种油剂和水体系,使用 HCO-10 形成的乳化状态,设定乳化分散剂 HCO-10 相对于水的浓度为 10wt%, 相对整个体系的浓度为 7% 固定不变, 水:使用自来水,在室温下用普通搅拌机搅拌约 5 分钟,在各油剂中对搅拌后的乳化状态进行研究,则可以得到表 4 中所示的结果。

[0122] [表 4]

[0123] 使用 HCO-10 的乳化例② 数值:wt% 油分:30wt%

[0124]

油种类	HCO-10	水	乳化稳定性 (1 个月 / 室温)	乳化状态
液体石蜡	7	63	○	O/W 型
橄榄油	7	63	○	O/W 型
硅油 2CS	7	63	○	O/W 型
硅油 5CS	7	63	○	O/W 型
硅油 100CS	7	63	○	O/W 型
十四烷酸异丙酯	7	63	○	O/W 型
十六碳烷	7	63	○	O/W 型
柠檬烯	7	63	○	O/W 型
生育酚(维生素 E)	7	63	○	O/W 型

[0125] 由该结果分析可知,不依赖于油剂的种类,得到了良好的乳化状态。并且即使在室温下经过 1 个月,该乳化状态也不会发生变化,可以得到优异的乳化物。

[0126] 实施例 3

[0127] (使用二硬脂基二甲基氯化铵作为乳化分散剂)

[0128] 下面对使用二硬脂基二甲基氯化铵作为乳化分散剂的实施例进行说明。如表 5 所示,使用该乳化分散剂,对液体石蜡的乳化状态进行研究。大约用 0.5wt% 或 0.5wt% 以上,就可以得到良好的乳化状态。另外对于硅油的情况,如表 6 所示,也可以得到良好的乳化状态。

[0129] [表 5]

[0130]

No.	1	2	3
乳化剂	0.5	2.5	5
水	49.5	47.5	45
液体石蜡	50	50	50
乳化状态	O/W 型	O/W 型	O/W 型
乳化稳定性 (1 个月 / 室温)	△	○	○

[0131] ○ : 无相分离 ; × : 分离 数值 : wt %

[0132] △ : 由比重差引起的分离 (凝聚) ;

[0133] [表 6]

[0134]

乳化剂	3.1
水	59
硅油 (2cs)	37.9
乳化状态	O/W 型
乳化稳定性 (1 个月 / 室温)	○

[0135] ○ : 无相分离 数值 : wt %

[0136] 实施例 4

[0137] (使用磷脂作为乳化分散剂)

[0138] 下面对使用磷脂作为乳化分散剂的实施例进行说明。

[0139] 使用前述磷脂 (DMPC、DMPG、DPPC), 变化油剂的种类研究乳化状态, 结果如表 7 所示。在各种油剂之中, 设油分为 0.1 ~ 35wt% 范围, 水 : 使用自来水, 在室温下用普通搅拌机搅拌约 5 分钟。另外磷脂浓度设定在 0.005 ~ 0.5wt% 范围内。

[0140] [表 7]

[0141]

油的种类	磷脂	水	乳化稳定性 (1个月/ 室温)	乳化状态
液体石蜡	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
橄榄油	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
硅油 2CS	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
硅油 5CS	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
硅油 100CS	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
辛烷	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
癸烷	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
十二碳烷	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
十四碳烷	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
十六碳烷	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
十八碳烷	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
苯	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
壬基苯	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
柠檬烯	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型
生育酚(维生素E)	0.005~0.5	64.5~99	○	O/W 型

[0142] 数值:wt% 油分:0.1~35wt%

[0143] 由该结果分析可知,用磷脂(DMPC、DMPG、DPPC)进行乳化时,也不依赖于磷脂的种类,以少量磷脂就可以得到良好的乳化状态。并且得到的乳化物,其热稳定性优异,即使在室温下经过1个月,乳化状态也不会发生变化,长期稳定性优异。

[0144] 实施例5

[0145] 另外使用蛋黄卵磷脂作为磷脂,对于蛋黄卵磷脂和硅油、蛋黄卵磷脂和十六碳烷,研究了它们的乳化状态。结果在表8中示出。表中,(1)为添加氢,(2)为不添加氢时的情况。此时也可以得到热稳定性、长期稳定性优异的乳化物。

[0146] [表8]

[0147]

油的种类	磷脂	油分量	水	乳化稳定性 (1 个月 / 室温)	乳化状态
硅油 2CS	(1) 0.3	33.8	65.9	○	O/W 型
十六碳烷	(2) 0.9	33	66.1	○	O/W 型

[0148] 实施例 6

[0149] (使用经过单粒子化的生物聚合物作为乳化分散剂)

[0150] 以下示出以经过单粒子化的生物聚合物作为主成分的乳化剂的实施例。

[0151] 作为生物聚合物,使用前述由微生物产生的生物聚合物中的由产碱菌属产生的多糖类。该多糖类,如果分散在水中,会形成网状结构,成为粘稠的液体,所以必须对网状结构实施单粒子化。因此,把生物聚合物 0 的粉体分散在规定量的水中,放置 1 天使其溶胀后,在 80℃ 下加热 30 分钟配制生物聚合物水溶液,在其中添加尿素破坏生物聚合物的氢键,完成单粒子化。达到 0.1wt% 的生物聚合物,可以通过 4mol/dm³ 尿素水溶液进行单粒子化。

[0152] 为了研究经过单粒子化的生物聚合物水分散液对于油剂是否具有与普通表面活性剂相同的乳化能,使用烃油之一的液体石蜡,研究由生物聚合物分散浓度引起的乳化性能,结果如表 9 所示,用生物聚合物 0.05wt% 水分散液就可以使至 70wt% (水 30wt%) 液体石蜡乳化。并且经过一定时间后,看不到溶液状态的变化,非常稳定。另外设定生物聚合物为 0.04wt%、液体石蜡为 30% 固定不变,而在 25 ~ 75℃ 范围变化乳化时的温度,结果表明,在任何温度下,配制的乳化状态 都是稳定的。

[0153] [表 9]

[0154]

		液体石蜡含量 (wt%)					
		10	30	50	60	70	80
生物 聚合物 (wt%)	0.01	×	×	×	×	×	×
	0.05	○	○	○	○	○	×
	0.09	○	○	○	○	×	×

[0155] 进一步设油剂液体石蜡的浓度为 30% 固定不变,变化生物聚合物的浓度研究生物聚合物的乳化性能,可知用 0.04wt% 就可以进行乳化。

[0156] 实施例 7

[0157] 接着,设定生物聚合物的浓度为 0.04wt%、油剂的浓度为 30% 固定不变,变化油剂的种类,研究了乳化状态。结果在表 10 中示出。此处使用的油剂是十六碳烷、聚硅氧烷、十四烷酸异丙酯、异三十烷、橄榄油、霍霍巴油、十六醇十八醇混合物、油醇、油酸。油酸经过一段时间后会分离,但是其它油剂可以进行乳化。

[0158] [表 10]

[0159]

油种类	生物 聚合物	水	乳化稳定性 (1个月/室温)	乳化状态
十六碳烷	0.04	69.96	○	O/W 型
聚硅氧烷	0.04	69.96	○	O/W 型
十四烷酸异丙酯	0.04	69.96	○	O/W 型
异三十烷	0.04	69.96	○	O/W 型
橄榄油	0.04	69.96	○	O/W 型
霍霍巴油	0.04	69.96	○	O/W 型
十六醇十八醇混合物	0.04	69.96	○	O/W 型
油醇	0.04	69.96	○	O/W 型
油酸	0.005~0.5	64.5~99	×	O/W 型

[0160] 数值:wt% 油分:30wt%

[0161] 上述结果表明,生物聚合物具有优异的乳化性能,即使是在 0.04wt% 的低浓度,乳液也是稳定的,可以认为这是由于生物聚合物的单粒子附着在油滴的周围,形成乳化分散剂相,在乳液表面会形成水相~乳化分散剂相~油相三相的原因。

[0162] 实施例 8

[0163] 以下示出使用来源于生物的淀粉作为生物聚合物的例子。

[0164] 使用马铃薯淀粉、糯米粉、食用淀粉(木薯粉)作为淀粉种类;使用液体石蜡、十六碳烷作为油。

[0165] 在乳化剂的配制中,为了使淀粉形成单粒子,把淀粉分散在水中,一边搅拌一边加热至 90℃,然后冷却至室温,得到良好的分散状态,使用经该操作得到的糖聚合物分散液作为乳化剂。

[0166] 另外在乳液的配制中,在室温下对于单粒子化操作后的淀粉水分散液,添加油相,经搅拌配制乳液。

[0167] 在表 11 至表 13 中示出结果。

[0168] [表 11]

[0169] 使用淀粉的乳化状态① 数值:重量%

[0170]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
马铃薯淀粉	0.18	0.16	0.14	0.12	0.1	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.02
水	89.82	79.84	69.86	59.88	49.9	39.92	34.93	29.94	24.95	19.96	9.98
液体石蜡	10	20	30	40	50	60	65	70	75	80	90
乳化稳定性(1个月/室温)	△	△	△	△	△	△	○	○	○	▽	×

[0171] ○:无相分离;△:O/W 型乳液,由比重差引起的分离(凝聚);

[0172] ▽:W/O 型乳液,由比重差引起的分离(凝聚);

[0173] ×:W/O 型乳液与水的分离状态

[0174] [表 12]

[0175] 使用淀粉的乳化状态② 数值:重量%

[0176]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
糯米粉淀粉	0.18	0.16	0.14	0.12	0.1	0.08	0.06	0.04	0.02
水	89.82	79.84	69.86	59.88	49.9	39.92	29.94	19.96	9.98
液体石蜡	10	20	30	40	50	60	70	80	90
乳化稳定性(1个月/室温)	△	△	△	△	▽	▽	▽	×	×

[0177] △:O/W 型乳液,由比重差引起的分离(凝聚);

[0178] ▽:W/O 型乳液,由比重差引起的分离(凝聚);

[0179] ×:W/O 型乳液与水的分离状态

[0180] [表 13]

[0181] 不同种类淀粉的乳化状态③

淀粉种类	乳化剂量	水	乳化状态
马铃薯淀粉	0.1	49.9	○
糯米粉	0.1	49.9	○
食用淀粉(木薯粉)	0.5	49.5	○

[0183] 数值:重量% 油:大豆油 50wt%

[0184] 实施例 9

[0185] 以下示出使用壳聚糖作为生物聚合物例子。

[0186] 使用液体石蜡作为油。

[0187] 在乳化剂的配制中,为了使壳聚糖形成单粒子,把壳聚糖分散在水中,并调节到 pH 为 5 或 5 以下的酸性。通过该操作,用肉眼观察时变得透明,壳聚糖形成单粒子,可以得到良好的分散液。如变化 pH 配制乳液时,可在此之后进行 pH 调节。

[0188] 另外在乳液的配制中,对经过单粒子化操作后的壳聚糖分散液添加油相,通过搅拌配制乳液。

[0189] 把结果出示在表 14 中。另外,在表 15 中示出将 pH 调节到 4,7,10 的结果。

[0190] [表 14]

[0191] 使用壳聚糖的乳化状态 数值:重量%

[0192]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
壳聚糖	0.45	0.4	0.35	0.3	0.25	0.2	0.175	0.15	0.125	0.1	0.05
水	89.55	79.6	69.65	59.7	49.75	39.8	34.83	29.85	24.88	19.9	9.95
液体石蜡	10	20	30	40	50	60	65	70	75	80	90
乳化稳定性(1个月/室温)	△	△	△	△	△	△	○	○	○	▽	×

[0193] ○:无相分离;△:O/W 型乳液,由比重差引起的分离(凝聚);

[0194] ▽:W/O 型乳液,由比重差引起的分离(凝聚);

[0195] ×:W/O 型乳液与水的分离状态

[0196] [表 15]

[0197] 在使用壳聚糖的乳化中 pH 的影响

[0198]	No.	1	2	3
	pH	4	7	10
	乳化状态	△	△	○

[0199] △ :O/W 型乳液,由比重差引起的分离(凝聚);

[0200] ○ :无相分离

[0201] 实施例 10

[0202] 以下示出使用生物来源的多糖类的海带粉作为生物聚合物的例子。

[0203] 使用海带粉中所含的岩藻多糖作为糖聚合物成分。

[0204] 在乳化剂的配制中,为了对岩藻多糖进行单粒子化,把海带粉分散在水中,并调节到 pH5 或 pH5 以下的酸性。

[0205] 另外在乳液的配制中,在单粒子化操作后的海带粉分散液中添加油相,通过搅拌配制乳液。

[0206] 在表 16 中示出结果。

[0207] [表 16]

[0208] 使用海带粉的乳化状态 数值:重量%

[0209]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
海带粉	0.45	0.4	0.35	0.3	0.25	0.2	0.15	0.1	0.05
水	89.55	79.6	69.65	59.7	49.75	39.8	29.85	19.9	9.95
液体石蜡	10	20	30	40	50	60	70	80	90
乳化稳定性(1个月/室温)	△	△	△	△	△	△	▽	▽	×

[0210] △ :O/W 型乳液,由比重差引起的分离(凝聚);

[0211] ▽ :W/O 型乳液,由比重差引起的分离(凝聚);

[0212] × :W/O 型乳液与水的分离状态

[0213] 将以上所示的使用由两亲性物质形成的封闭小泡体和经单粒子化的生物聚合物作为主成分的乳化分散剂的乳化法(三相乳化法)与以往采用的表面活性剂进行的乳化法相比,一致认为有如下特征。

[0214] 首先,在以往的乳化法中,以通过在油和水的表面吸附表面活性剂,降低油/水表面的表面能进行乳化为基本思想。而在三相乳化法中,是以纳米粒子通过范德华力附着在油和水的表面,形成乳化分散剂相为特征,所以与被乳化油性基质所需要的 HLB 值无关,可以不改变表面能而进行乳化。

[0215] 结果,在以往通过表面活性剂进行的乳化中,油滴的热碰撞会诱发凝聚。而通过三相乳化时,由于油滴表面附着作为乳化剂相的纳米粒子,所以即使碰撞,也极不容易引起凝聚,因此无论在热或长期方面均可实现稳定化。

[0216] 另外在以往的通过表面活性剂进行的乳化中,必须根据油滴的性质随时选择适当的表面活性剂。而在用三相乳化法的乳化中,一旦选定了纳米粒子,就与油滴的种类无关,

可以利用相同的乳化剂,因此不同种类的油剂乳液可以实现共存、混合。

[0217] 另外在以往的乳化法中,为了使油滴形成微乳液,必须使用大量的表面活性剂。而在三相乳化法中,使用低浓度的乳化分散剂就可以进行乳化。

[0218] 另外上述三相乳液,1) 可以稳定形成任意形状的大油滴;2) 乳液分层是根据比重不同而产生不平衡,即使除去连续外相乳化状态也没有变化。另外,3) 即使在水相或油相中加入添加物,也可以形成三相乳化型乳液。

[0219] 以下对将可实现上述三相乳化的乳化分散剂应用到乳液燃料中的例子进行说明。

[0220] 本发明的乳液燃料为,在添加水的轻油、重油(A-重油、C-重油)、重质油、煤油、或汽油等燃料中,含有前述乳化分散剂作为必要成分而成。

[0221] 这此处,由两亲性物质形成的封闭小泡体,优选其平均粒径为 8nm ~ 500nm。这是因为如果粒径小于 8nm,则起因于范德华力的吸引作用变小,封闭小泡体不容易附着在油滴表面;而如果粒径大于 500nm,则如前所述不能维持稳定的乳液。

[0222] 为了使封闭小泡体的粒径在形成乳液时达到该范围,在调节分散剂时,可以为 200nm ~ 800nm,这是因为在形成乳液的过程中,封闭小泡体还会微细粒化。

[0223] 作为形成这种封闭小泡体的两亲性物质,可以采用前述通式(化学式 4)所示的(聚氧化乙烯)硬化蓖麻子油衍生物。

[0224] 作为硬化蓖麻子油的衍生物,可以使用氧化乙烯的平均加成摩尔数(E)为 5 ~ 15 的衍生物。另外根据需要,为了提高上述封闭小泡体的热稳定性,还可以把上述乳化分散剂同时与其它离子性表面活性剂·两亲性表面活性剂以及其它非离子表面活性剂一起使用。

[0225] 另外,在制造上述乳液燃料的方法中,特别是对于重质油,温度控制是非常重要的。也就是对于利用重质油等高粘性油的乳液燃料,将流动化调节的步骤(步骤 IV)和对经流动化调节的高粘性油降温至规定温度或规定温度以下(60℃或 60℃以下)的温度调节步骤(步骤 V)是必要的。

[0226] 流动化调节步骤(步骤 IV),如图 8 所示,可以通过加热至使原料油可以流动的 80℃左右进行调节的步骤(步骤 IV-1)、此外还有添加所需量的粘度调节用油的步骤(步骤 IV-2)、搅拌均匀化的步骤(步骤 IV-3)来完成。进行均化时的粘度,可以通过调节用油的添加量进行控制。另外步骤 IV-1 的加热调节温度,只要可以与调节用油混合,也可不是 80℃,但对于重质油等高粘性油,当与乳化分散剂一起使用时,必须降低温度至 60℃或 60℃以下。因此为高粘性油时,在流动化调节步骤之后,必须有使经过流动化调节的原料油达到规定温度或规定温度以下(60℃或 60℃以下)的温度调节步骤(步骤 V)。随着原料油不同,可以省略该步骤 IV 以及步骤 V 的步骤。

[0227] 然后经过将进行过流动化调节的原料油滴入到乳化分散剂液中的步骤(步骤 VI)、以及为了使粒子微细化进行搅拌的步骤(VII)生成乳液燃料。也就是通过经流动化调节的重质油或轻油、重油等每次以较少的量逐渐添加到与乳液燃料组成相应的水和乳化分散剂液体中,经搅拌形成乳液燃料。搅拌优选采用高速搅拌(~16000rpm),关于搅拌,只要是用观察不到温度上升程度的速度即可。另外优选同时实施滴入到水中和使粒子微细化的步骤。

[0228] 实施例 11

[0229] 以下示出使用以通过两亲性物质形成的封闭小泡体作为主成分的乳化分散剂对

水和轻油以及 A- 重油进行乳化, 配制乳液燃料的实施例。

[0230] 尝试了用自来水对市售的轻油、A- 重油进行乳化。乳化分散剂, 使用如下的分散液, 它是用水使在可以形成亲水性纳米微粒的聚氧化乙烯硬化蓖麻子油的衍生物中氧化乙烯 (EO) 的平均加成摩尔数 (E) 为 10 的衍生物 (以下称为 HCO-10; 分子量 1380g/mol) 分散而成的分散液。该 HCO-10, 如前所述可知在水中几乎没有溶解性, 在水中可以进行自聚集成封闭小泡体, 平均粒径如前述表 2 所示, 随浓度不同而异, 在水分散液阶段为 200nm ~ 800nm。考虑到在分散液中的稳定性, 设定为 5 ~ 20wt% 的浓度范围。完全不使用表面活性剂。

[0231] 乳化机使用通常的均化器, 燃烧试验使用采用煤油规格喷灯的燃烧试验装置, 自动监控燃烧排气中的 5 种成分 (NO、CO、SO₂、CO₂、O₂)。

[0232] 把燃料添加在 HCO-10 水分散液中, 用均化器以 16000rpm 搅拌 10 分钟, 配制乳液。乳液的组成, 以重量比计为 HCO-10 : 5% ; 油相 : 50% ; 水 : 45%。

[0233] 图 9 示出配制以往的使用表面活性剂得到的轻油和 A- 重油的乳液与通过本发明三相乳化法得到的轻油和 A- 重油的乳液后, 通过表面活性剂得到的乳液经过 2 天的状态和通过三相乳化法得到的乳液经过 30 天的状态 (即使经过 2 个月, 该状态也是相同的)。正如该图所示, 以往的使用表面活性剂得到的乳液的相完全分离, 而用三相乳化法得到的乳液中, 即使不使用除了 HCO-10 乳化分散剂以外的添加物, 随着时间的经过, 该乳液也相当稳定。

[0234] 接着, 变化 HCO-10、油相 (A- 重油、轻油)、水的重量比, 通过搅拌配制乳液后, 观测在室温下经过 1 周以及 1 个月的状态。

[0235] 把 A- 重油的乳化例子在表 17 至表 19 中表示。另外, 表 18 的乳化状态照片在图 10 中示出。如果是短时间, 即使是 HCO-10 : 0.5%、油相 : 95% 也可以形成乳液, 但是当油相在 80% 或 80% 以上时可以看到长期变化。

[0236] [表 17]

[0237] 使用 10Wt% HCO-10 水分散液的 A- 重油乳化例① 数值 : 重量%

[0238]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HCO-10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0.5
水	81	72	63	54	45	36	27	18	9	4.5
A重油	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
乳化稳定性 (7天/室温)	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
乳化稳定性 (1个月/室温)	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×
乳化状态	①						②	③		

[0239] ○ : 无相分离 ; △ : 由比重差引起的分离 (凝聚) ; × : 分离

[0240] ① O/W 型乳液 ; ② W/O 型乳液 ; ③ W/O 微乳液

[0241] [表 18]

[0242] 使用 15Wt% HCO-10 水分散液的 A- 重油乳化例② 数值 : 重量%

[0243]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
HCO-10	14.3	13.5	12	10.5	9	7.5	6	4.5	3	1.5	0.75
水	80.8	76.5	68	59.5	51	42.5	34	25.5	17	8.5	4.25
A重油	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
乳化稳定性(7天/室温)	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
乳化稳定性(1个月/室温)	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×
乳化状态	①							②	③		

[0244] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚);×:分离

[0245] ① O/W 型乳液;② W/O 型乳液;③ W/O 微乳液

[0246] [表 19]

[0247] 变化 HCO-10 浓度的 A-重油乳化例③ 数值:重量%

HCO-10 浓度	水	A 重油	乳化状态	
			1 日后	20 日后
0.1	39.9	60	○	△
0.2	39.8	60	○	△
0.4	39.6	60	○	△
0.6	39.4	60	○	○
0.8	39.2	60	○	○
1	39	60	○	○
2	38	60	○	○
4	36	60	○	○
6	34	60	○	○
10	30	60	○	○

[0249] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚)

[0250] 如上述结果表明,可以是由 HCO-10 为 0.1 ~ 14.25wt%、A-重油 5 ~ 95wt%、平衡量的水组成;更优选由 HCO-10 为 5 ~ 14.25wt%、A-重油 5 ~ 60wt%、平衡量的水组成。

[0251] 轻油的乳化例子在表 20 至表 23 中示出。另外,表 22 的乳化状态照片在图 11 中示出,把表 23 的乳化状态照片出示在图 12 中。这时,没有稳定形成油相在 80% wt 或 80wt% 以上的乳液。但是观察不到长期变化。

[0252] [表 20]

[0253] 使用 10wt% HCO-10 水分散液的轻油乳化例① 数值:重量%

[0254]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HCO-10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0.5
水	81	72	63	54	45	36	27	18	9	4.5
轻油	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
乳化稳定性(7天/室温)	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×
乳化稳定性(90天/室温)	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×
乳化状态	①						②	③		

[0255] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚);×:分离

[0256] ① O/W 型乳液;② W/O 型乳液;③ W/O 微乳液和分离水相

[0257] [表 21]

[0258] 使用 5Wt% HCO-10 水分散液的轻油乳化例② 数值:重量%

[0259]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HCO-10	4.5	4	3.5	3	2.5	2	1.5	1	0.5
水	85.5	76	66.5	57	47.5	38	28.5	19	9.5
轻油	10	20	30	40	50	60	70	80	90
乳化稳定性(7天/室温)	○	○	○	○	○	○	×	×	×
乳化稳定性(90天/室温)	○	○	○	○	○	○	×	×	×
乳化状态	①						③		

[0260] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚);×:分离

[0261] [表 22]

[0262] 使用 1Wt% HCO-10 水分散液的轻油乳化例③ 数值:重量%

[0263]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
HCO-10	0.95	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05
水	94.1	89.1	79.2	69.3	59.4	45.5	39.4	29.7	19.8	9.9	4.95
轻油	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
乳化稳定性(7天/室温)	○	○	○	△	△	△	△	×	×	×	×
乳化稳定性(90天/室温)	○	○	○	△	△	△	△	×	×	×	×
乳化状态	①			②				③			

[0264] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚);×:分离

[0265] [表 23]

[0266] 变化 HCO-10 浓度的轻油乳化例④ 数值:重量%

[0267]

HCO-10 浓度	水	轻油	乳化状态
0.5	49.5	50	△
1	49	50	△
2.5	47.5	50	○
5	45	50	○
10	40	50	○

[0268] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚)

[0269] 如上述结果表明,可以是由 HCO-10 为 0.4 ~ 10.0wt%、轻油 5 ~ 95wt%、平衡量的水组成,更优选由 HCO-10 为 0.8 ~ 10.0wt%、轻油 5 ~ 60wt%、平衡量的水组成。

[0270] 另外,以上还示出了使用轻油和 A-重油作为油的种类时的情况,但是对于汽油、煤油、C-重油进行乳化时,如表 24 所示,可以确认只用少量乳化剂,也能够获得稳定的乳化状态。

[0271] [表 24]

[0272] 不同种类油的乳化状态例

[0273]

油的种类	HCO-10	水	乳化状态
汽油	5	45	○
煤油	5	45	○
C-重油	5	45	○

[0274] 数值:wt%;油分:50%

[0275] 对高粘度重质油进行乳化时,要经过调节粘度的步骤。这时使用的粘度调节剂,优选从石油精炼等步骤中所得馏分中低粘度油的轻油和 A 重油,不过只要是能与重质油均匀混合,并无特别限定。表 25 以及图 13 中示出用煤油、轻油、A 重油和液体石蜡进行粘度调节的结果。

[0276] [表 25]

[0277] 各种调节重质油的粘度 - 表示不能测定(20℃,B-型粘度计,使用 No.3 旋转子)

[0278] 煤油调节重质油的粘度

[0279]

煤油	10	20	30	40	50	60	70	80	90
残渣油	90	80	70	60	50	40	30	20	10
粘度(mPa)	-	33383	2250	341	122	76	65	61	61

[0280] 轻油调节重质油的粘度

[0281]

轻油	10	20	30	40	50	60	70	80	90
残渣油	90	80	70	60	50	40	30	20	10
粘度(mPa)	-	98980	7005	922	230	112	71	61	61

[0282] A-重油调节重质油的粘度

[0283]

A-重油	10	20	30	40	50	60	70	80	90
残渣油	90	80	70	60	50	40	30	20	10
粘度(mPa)	-	16900	6536	1794	317	147	92	75	66

[0284] 液体石蜡调节重质油的粘度

	10	20	30	40	50	60	70	80	90
[0285] 液体石蜡	90	80	70	60	50	40	30	20	10
残渣油	-	-	-	95064	19788	10384	1461	849	339
粘度 (mPa)									

[0286] [0284] 图 13 表明直至 3 万 mPa 时,对后面步骤中的使用操作没有妨碍。使用 40 重量份液体石蜡作为粘度调节剂时的乳化例子中,乳化本身是可以进行的,但是由于流动性不好,因此使用操作很困难。

[0287] 另外,作为粘度调节剂,添加 30% A 重油的调节重质油和 10wt% HCO-10 水分散液进行乳化的结果在表 26 和表 27 中示出。

[0288] [表 26]

[0289] 使用 10wt% HCO-10 分散液的调节重质油 (A- 重油 30%) 乳化剂 数值:重量%
[0290]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HCO-10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0.5
水	81	72	63	54	45	36	27	18	9	4.5
调节重质油	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
乳化稳定性 (1个月 / 室温)	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×

[0291] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚);×:分离

[0292] [表 27]

[0293] 变化 HCO-10 浓度的调节重质油乳化剂数值:重量%

[0294]

HCO-10 浓度	水	调节重质油	乳化状态
0.5	49.5	50	○
1	49	50	○
2.5	47.5	50	○
5	45	50	○
0.3	29.7	70	○
1.5	28.5	70	○
3	27	70	○

[0295] ○:无相分离;△:由比重差引起的分离(凝聚);

[0296] 粘度调节剂:A- 重油、A- 重油 / 重质油质量比 = 3/7

[0297] 使用煤油、轻油、液体石蜡作为粘度调节剂时的乳化实验例在表 28、表 29、表 30 中示出。

[0298] [表 28]

[0299] 使用 10wt% HCO-10 分散液的各种调节重质油的乳化例① 数值:重量%

[0300]

油的种类	煤油 / 重质油	轻油 / 重质油	A-重油 / 重质油	液体 石蜡 / 重质 油
粘度调节剂 / 重质油	30/70	30/70	30/70	40/60
调节重质油	50	50	50	50
水	45	45	45	45
HCO-10	5	5	5	5
乳化稳定性 (1个月 / 室温)	○	○	○	△

[0301] ○ :无相分离 (流动性好);△ :无相分离 (流动性不好)

[0302] [表 29]

[0303] 使用 10wt% HCO-10 分散液的各种调节重质油的乳化例② 数值:重量%

[0304]

油的种类	煤油 / 重质油	轻油 / 重质油	A-重油 / 重质油	液体 石蜡 / 重质 油
粘度调节剂 / 重质油	30/70	30/70	30/70	40/60
调节重质油	70	70	70	70
水	27	27	27	27
HCO-10	3	3	3	3
乳化稳定性 (1个月 / 室温)	○	○	○	△

[0305] ○ :无相分离 (流动性好);△ :无相分离 (流动性不好)

[0306] [表 30]

[0307] 使用 10wt% HCO-10 分散液的各种调节重质油的乳化例③ 数值:重量%

[0308]

油的种类	煤油/ 重质油	轻油/ 重质油	A-重油/ 重质油
粘度调节剂 / 重质油	50/50	50/50	50/50
调节重质油	70	70	70
水	27	27	27
HCO-10	3	3	3
乳化稳定性 (1个月 / 室温)	○	○	○

[0309] ○ :无相分离 (流动性好);△ :无相分离 (流动性不好)

[0310] 如上述结果表明,可以是由 HCO-10 为 0.3 ~ 9wt%、调节重质油为 80 ~ 10wt%、平衡量的水组成;更优选由 HCO-10 为 0.3 ~ 9wt%、调节重质油为 70 ~ 30wt%、平衡量的水组成。

[0311] 接着分别进行轻油乳液和 A-重油乳液的燃烧实验。使用煤油规格的燃烧装置,即使不实施喷灯改造,乳液燃料也不会熄火而燃烧。

[0312] 把对轻油燃烧时排出气体的测定结果出示在图 14 中,对 A-重油燃烧时排出气体的测定结果出示在图 15 中。

[0313] 如图 14 表明,把燃料从轻油替换成其乳液时,排出气体中的 NO_x 浓度明显降低,如果燃烧稳定,约为通常的 $1/10$ 。另外虽然 CO 浓度一度增加,但是可以看到它与 SO_2 浓度一起减少的倾向。与此相对,排出气体中的氧浓度增加,从燃料成分是 50% 的角度比较, CO_2 浓度也是增加的,所以可以认为比单独的轻油燃料更能够完全燃烧。轻油和其乳液的燃烧温度分别约为 1150 度和 950 度,降低约 200 度。

[0314] 另外如图 15 所示,把燃料从 A- 重油替换成其乳液时,排出气体中的 NO_x 浓度也明显降低,如果燃烧稳定,约为通常的 $1/6$ 。虽然 CO 浓度一度增加,但是可以看到它与 SO_2 浓度一起减少的倾向。与此相对,排出气体中的氧浓度增加,从燃料成分为 50% 的角度比较, CO_2 的浓度也是增加的,所以可以认为比单独的 A- 重油燃料更能够完全燃烧。A- 重油和其乳液的燃烧温度分别约为 1050 度和 900 度,降低约 150 度。

[0315] 因此通过使用上述乳液燃料,可以期待改善大气污染,明显降低环境负担。

[0316] 产业上的实用性

[0317] 本发明也可适用于使化妆品、医药品、食品、农药、油漆、燃料乳液、土壤改良剂等功能性油性基质和颗粒微粒进行乳化分散的乳化制剂以及分散液等的用途之中。

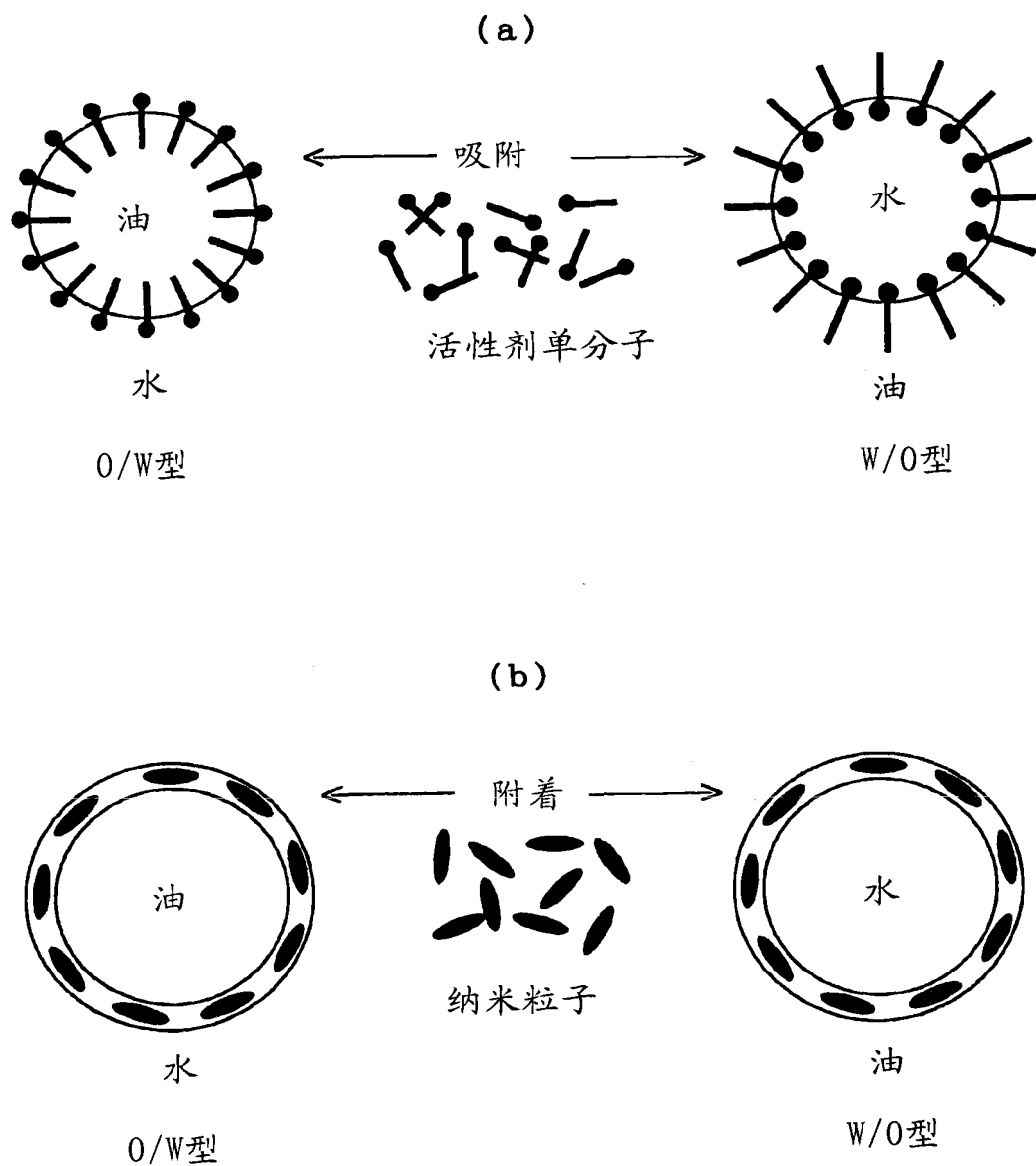
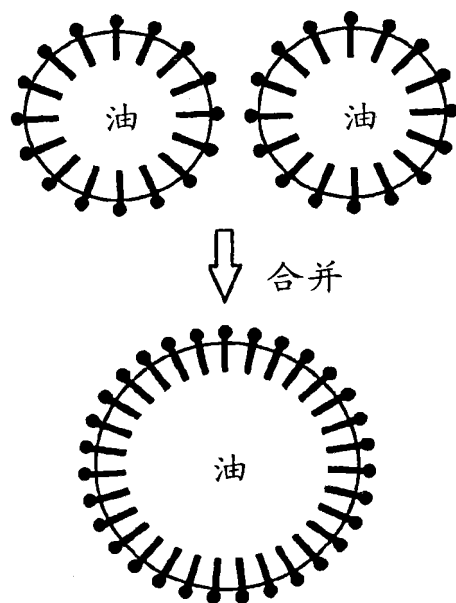


图 1

(a)



(b)

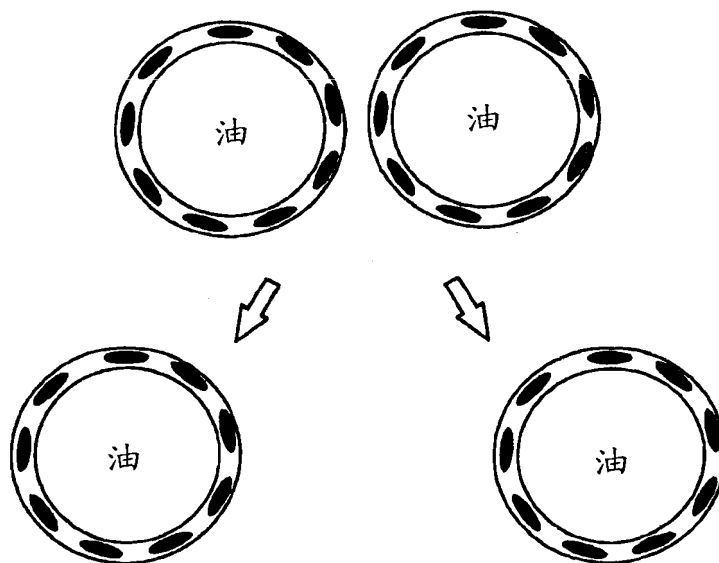


图 2

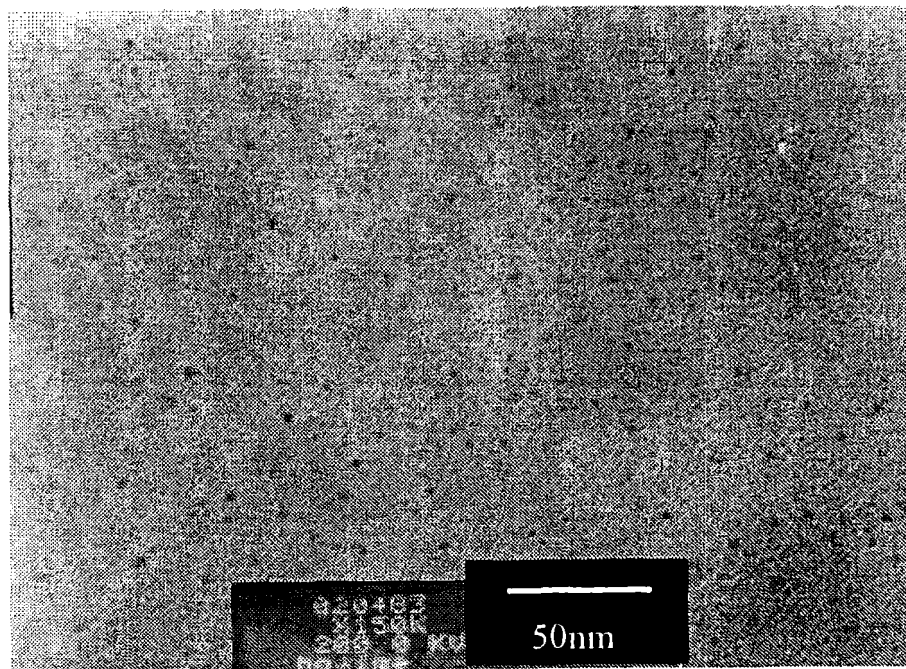
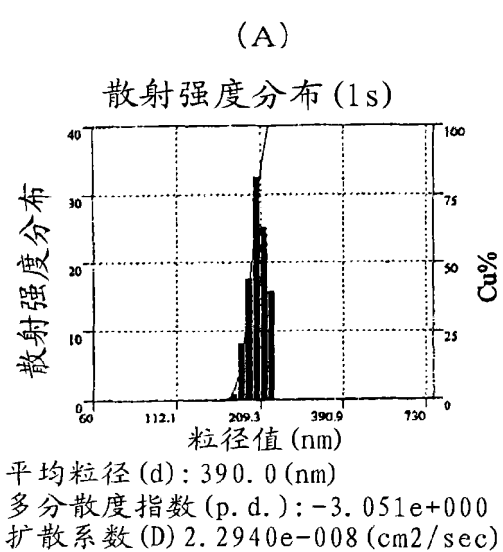
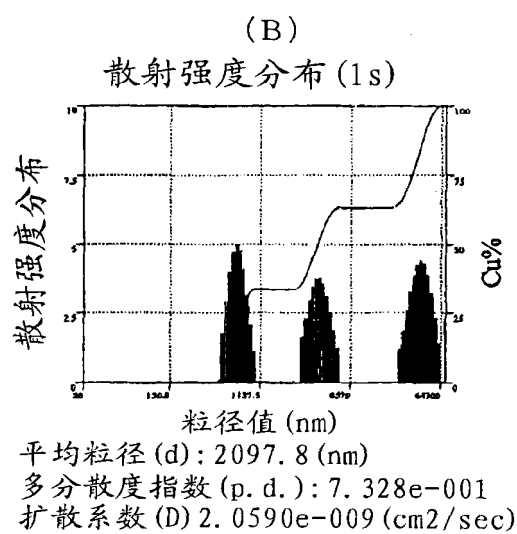
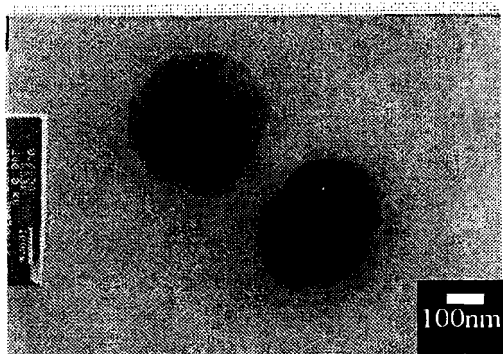


图 3



HCO-10 5wt% 配制后立即



HCO-10 5wt% 配制10天后



图 4

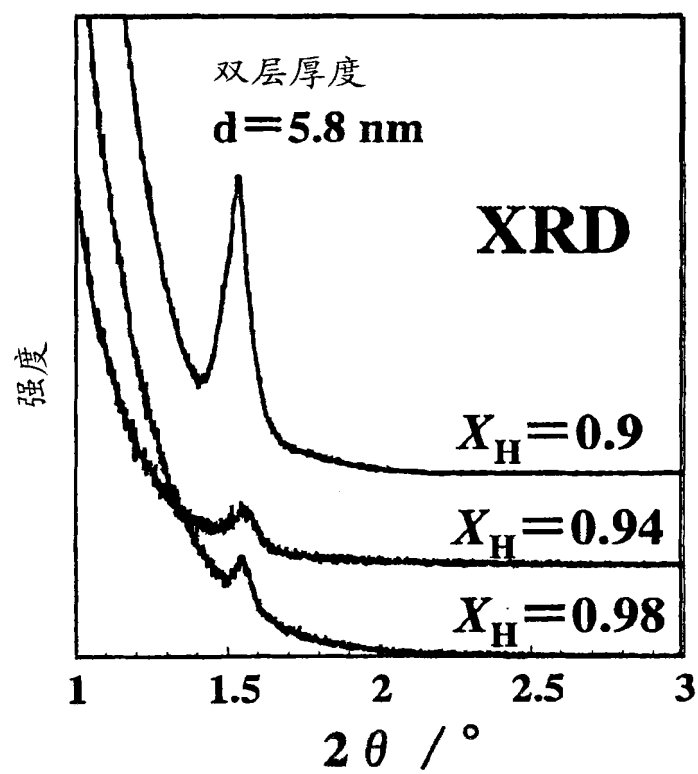


图 5

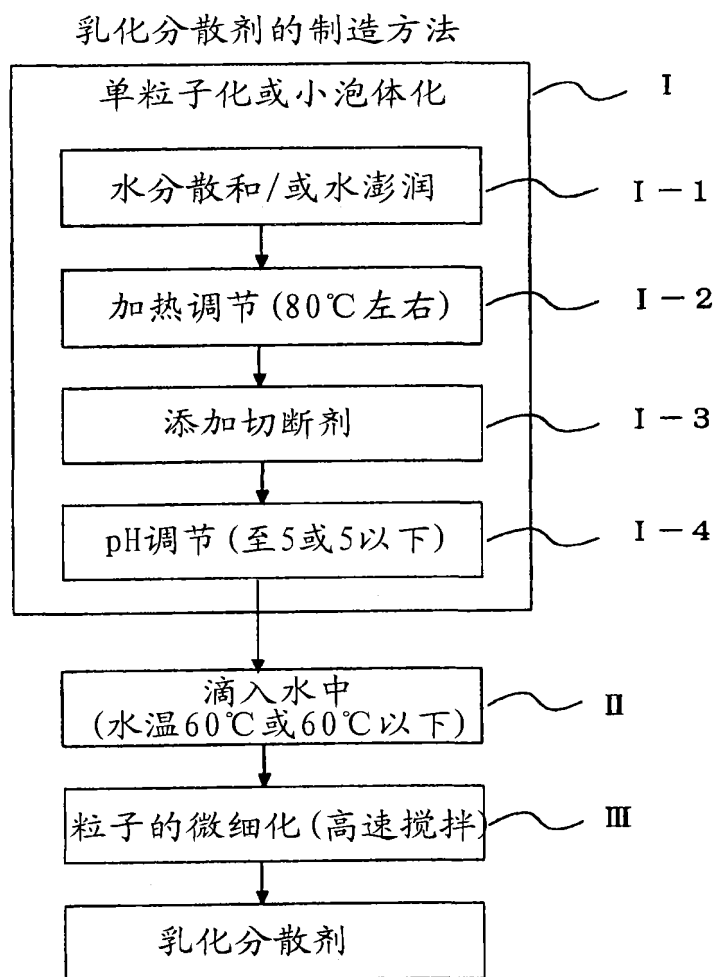


图 6

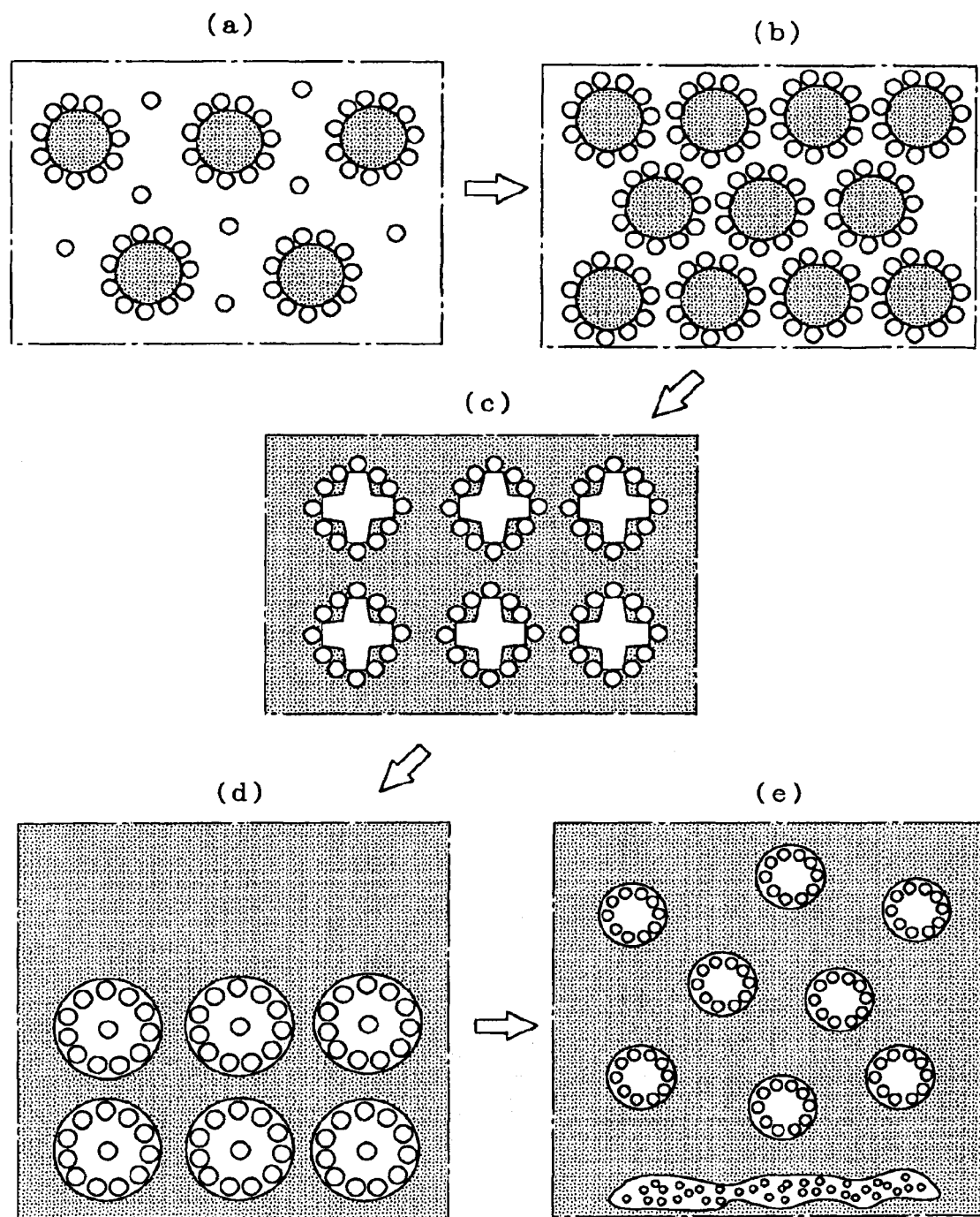


图 7

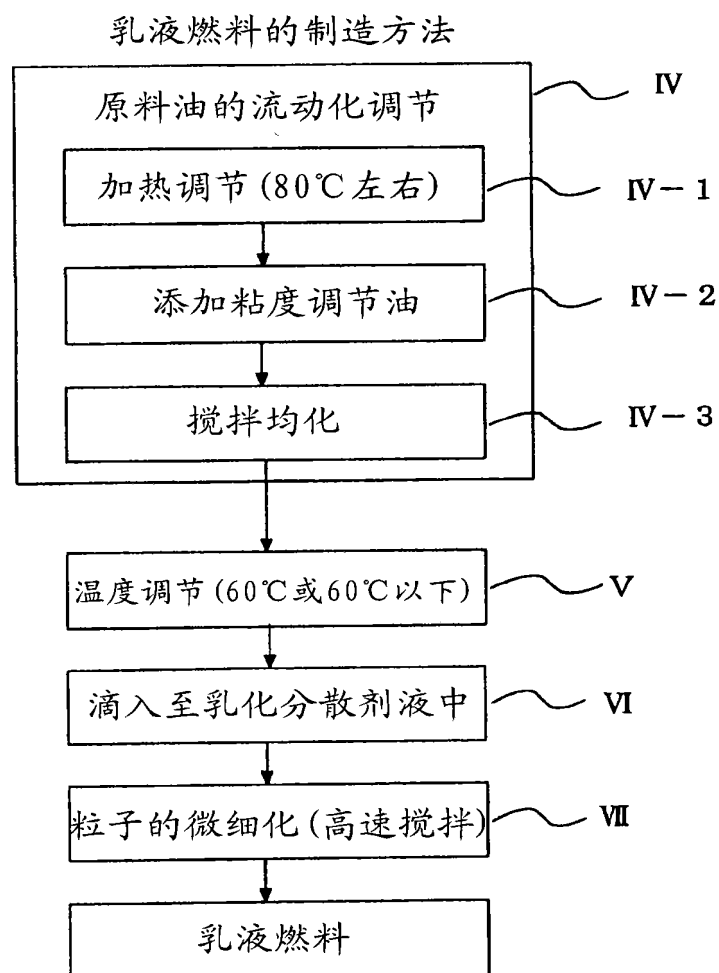


图 8

(a)

使用表面活性剂的乳液



(b)

使用三相乳化法的乳液

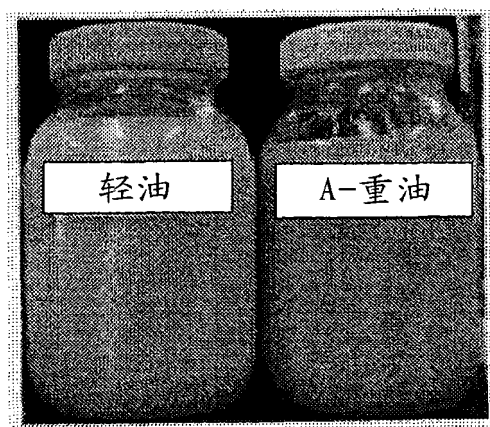
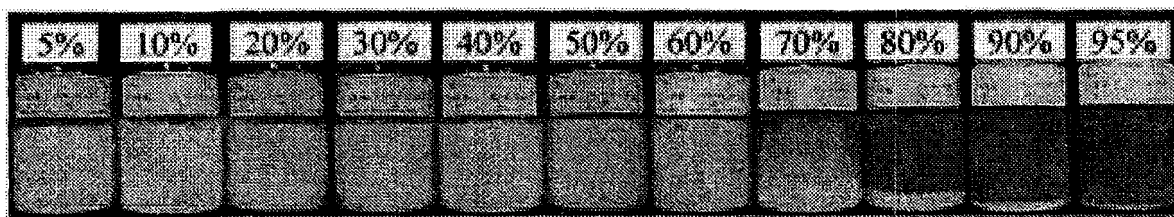


图 9

使用HC0-10的A-重油乳化例②的照片



数值为油相的浓度

图 10

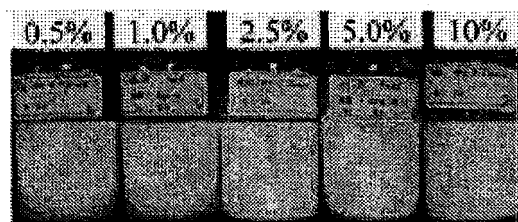
使用HC0-10的轻油乳化例⑤的照片



数值为油相的浓度

图 11

变化HC0-10浓度的轻油乳化例⑥的照片



数值为乳化剂分散液中的HC0-10浓度

图 12

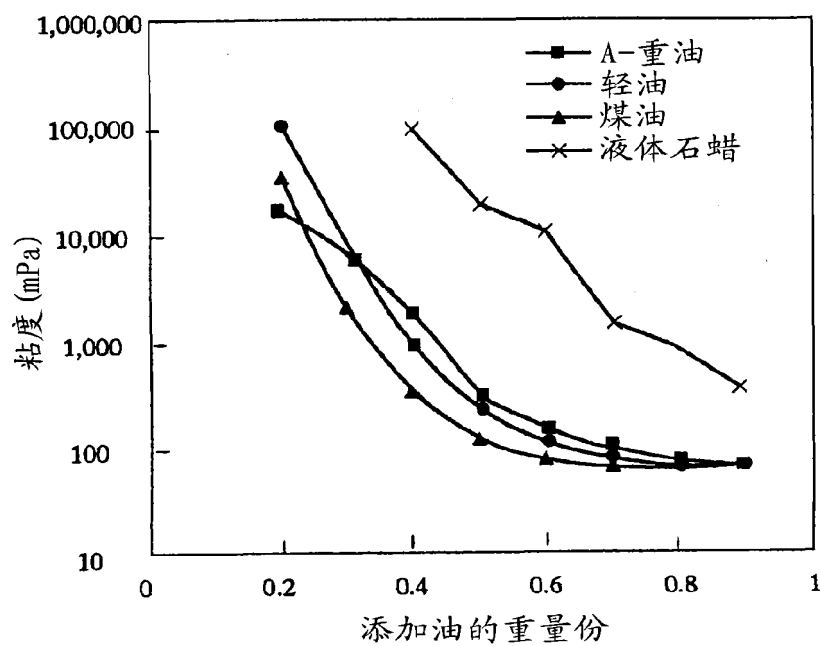


图 13

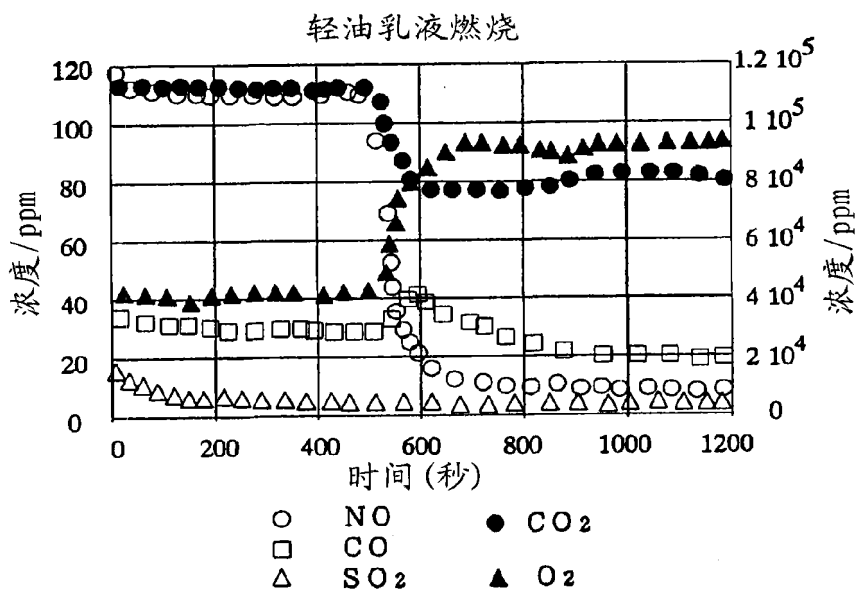


图 14

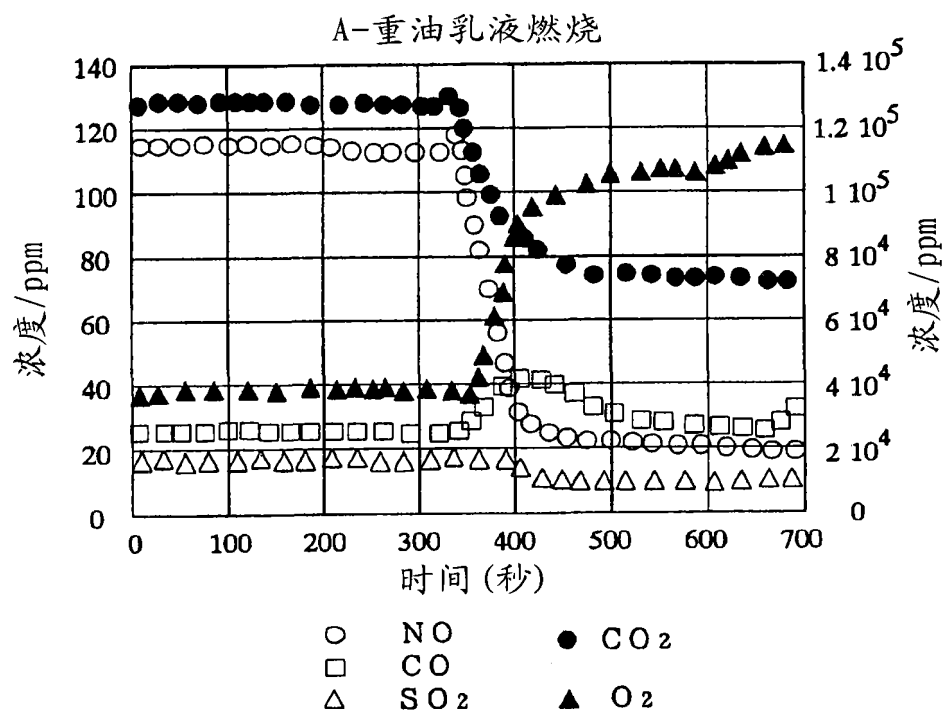


图 15