

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93138736

※申請日期：93.12.14.

※IPC 分類：C01B 3/00

一、發明名稱：(中文/英文)

單分散氣泡之產生方法

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 宮崎縣

MIYAZAKI PREFECTURE

2. 小濱泰昭

KOHAMA, YASUAKI

代表人：(中文/英文)

1. 安藤忠恕/ANDO, TADAHIRO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國宮崎縣宮崎市橘通東 2 丁目 10 番 1 號

10-1, TACHIBANADORI HIGASHI 2-CHOME, MIYAZAKI-SHI,

MIYAZAKI-KEN, JAPAN

2. 日本國宮城縣仙台市太白區羽黑台 37-10

37-10, HAGURODAI, TAIHAKU-KU, SENDAI-SHI, MIYAGI-KEN, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 久木崎雅人/KUKIZAKI, MASATO

2. 中島忠夫/NAKASHIMA, TADAO

3. 小濱泰昭/KOHAMA, YASUAKI

國 籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本； 2003.12.15； 特願 2003-416945

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於單分散氣泡之產生方法。

【先前技術】

5 以往，已有各種氣泡之產生方法。例如，a) 經由散氣管之微細孔將氣體通氣到液體中之送氣法、b) 通過多孔質體將氣體送到液體內之際，賦予多孔質體頻率 1kHz 以下之震動之方法、c) 利用超音波產生氣泡之方法、d) 攪拌液體並切斷氣體以產生氣泡之震動攪拌方法、e) 在加壓下使氣體溶解於液體後
10 減壓，從過飽和狀態之溶解氣體產生氣泡之方法、f) 藉化學反應使液體中產生氣體起泡之化學性發泡法等（例如，參考非專利文獻 1 及 2）。

 然而，除了利用超音波之微細氣泡產生法之外，上述其他方法不僅難以獲得氣泡徑為奈米級之極細微氣泡，且由於氣泡
15 徑不均勻，因此欠缺安定性。又，上述方法中，要任意調節氣泡徑是非常困難的。

 【非專利文獻 1】Clift, R et al.”Bubbles, Drops, and Particles”, Academic Press (1978)

 【非專利文獻 2】拓殖秀樹：「化學工學之進步 16 氣泡液
20 滴分散工學」，槓書店，1 (1982)

【發明內容】

發明所欲解決之課題

本發明之主要目的是提供單分散性優異之氣泡產生方法。

解決課題之方法

本發明人反覆精研之結果，發現到，對氣體施加壓力，使其經由特定之多孔質體分散於液體中，可達到上述目的，而完成了本發明。

亦即，本發明是有關於下述之氣泡產生方法。

- 5 1.一種氣泡產生方法，係藉由使氣體經由多孔質體壓入分散於液體中而產生氣泡者，其中該多孔質體在其相對累積細孔分布曲線中，佔細孔容積全體 10%時之細孔徑除以佔細孔容積全體之容積之 90%時之細孔徑之值為 1~1.5。

- 2.如第 1 項之氣泡產生方法，其中至少該多孔質體與液體
10 接觸之面，相對於該液體之接觸角大於 0° 而小於 90° 。

- 3.如第 1 項之氣泡產生方法，係利用多孔質玻璃作為多孔質體。

- 4.如第 1 項之氣泡產生方法，其中前述液體含有選自於由
15 乳化劑、乳化安定劑、發泡劑及醇類所構成之群之至少 1 種添加劑。

- 5.一種氣泡，係以前述第 1 項之氣泡產生方法而獲得者。

- 6.如第 5 項之氣泡，係在氣泡之累計體積分布中，(1) 氣泡體積佔氣泡體積全體 10%時之直徑為佔 50%時之直徑之 0.5 倍以上，且 (2) 氣泡體積佔氣泡體積全體 90%時之直徑為佔
20 50%時之直徑之 1.5 倍以下。

【發明效果】

藉本發明之方法，可確實得到單分散性優異之氣泡。尤其可提供氣泡直徑為奈米尺寸之細微單分散氣泡（單分散奈米氣泡）。又，本發明方法中，藉由改變多孔質體之細孔徑等，即

可任意調節該氣泡直徑。

藉本發明方法所得到之單分散氣泡，特別是奈米氣泡或微氣泡（氣泡直徑為微米尺寸之細微單分散氣泡），可使用在水耕栽培、魚貝類養殖、含氣泡之食品、微膠囊、醫藥製劑及化妝品、各種發泡材料、利用氣泡進行之泡沫分離或浮選法之分離過程等廣泛領域。

【實施方式】

本發明之氣泡產生方法，係藉由使氣體經由多孔質體壓入分散於液體中而產生氣泡之方法，其中該多孔質體在其相對累積細孔分布曲線中，佔細孔容積全體 10% 時之細孔徑除以佔細孔容積全體之容積之 90% 時之細孔徑之值為 1~1.5。

以下，本發明中，該多孔質體在其相對累積細孔分布曲線中，佔細孔容積全體 10% 時之細孔徑稱為「10%直徑」，而佔細孔容積全體之容積之 90% 時之細孔徑稱為「90%直徑」。

15 （多孔質體）

本發明方法中所使用之多孔質體，在其相對累積細孔分布曲線中，10%直徑除以 90%直徑之值宜為 1~1.5，又宜為 1.2~1.4。藉由使用具有該範圍之細孔分布之（細孔徑均勻之）多孔質體，可確實得到具有優異單分散性之氣泡。

20 多孔質之細孔徑並無特別限定，一般可在平均細孔徑 0.02~25 μm （又以 0.05~20 μm 為佳）之範圍內適當決定。藉由調整細孔徑，可在尤其 0.2~200 μm 之範圍內任意調節單分散氣泡之平均氣泡徑。

多孔質體如以上所定義地為細孔徑均勻者即可。又，細孔

之形狀只要是貫通細孔，皆無特別限定，例如圓柱狀、方柱狀等任何形狀皆可。又，細孔可相對於多孔質體之表面而垂直貫通，或傾斜貫通亦可，更可互相纏繞。多孔質體係以細孔之水力學直徑均勻為佳。這種細孔構造，適宜使用於本發明。

- 5 多孔質體之形狀也沒有限定，只要可使氣體在液體中分散即可。可舉膜狀、塊狀、圓盤狀、方柱狀、圓柱狀等。這當中可因應使用目的、用途等來適當選擇。通常以使用膜狀之多孔質體為佳。膜狀之多孔質體可為管狀、平膜型等任一形狀。又，對稱膜或非對稱膜任一者皆可。又，均質膜或不均質膜任一者
- 10 皆可。這些形狀及構造可因應所使用之液體種類、作為目的之氣泡等來適當選擇。

又，關於多孔質體之大小也無限定，可因應氣泡產生之用途、多孔質體之使用方法等適當選擇。

- 構成多孔質體之材料也無限定，可適當選擇。適當之材料
- 15 可舉例如玻璃、陶瓷、矽、高分子等。本發明特別適合使用玻璃（多孔質玻璃）。多孔質玻璃可適當使用例如利用玻璃之微相分離所製造之多孔質玻璃。這種多孔質玻璃可使用眾所周知者，可適當使用例如利用玻璃之微相分離所製造者。具體可舉特許第 1504002 號中所揭示之 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系多孔質
- 20 玻璃、特許第 1518989 號及美國特許第 4657875 號所揭示之 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaO}_2$ 系多孔質玻璃、 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaO}_2\text{-MgO}$ 系多孔質玻璃等。又，亦可使用特開 2002-160941 所記載之 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaO}_2\text{-CaO}$ 系多孔質玻璃等。

本發明中，多孔質體最好可與所使用之液體浸潤良好。若為難以或無法浸潤到所使用之液體之多孔質體，可利用已知方法進行表面處理或表面改質後再使用。與液體之浸潤方面，液體相對於多孔質體表面之接觸角宜為大於 0° 而小於 90° ，尤其以大於 0° 而小於 45° 為佳，更以大於 0° 而在 30° 以下為佳。

(氣體)

本發明中所使用之氣體並無特別限制，可適當使用所希望之氣體。例如，選自於由空氣、氮氣、氧氣、臭氧氣體、二氧化碳氣體、甲烷、氫氣、氨、硫化氫等在常溫下為氣體之物質；及乙醇、水、己烷等常溫下為液體物質之蒸氣；所構成之群之至少 1 種。

(液體)

本發明中所使用之液體並無特別限制，可使用各種液體。例如，可舉水；油脂、有機溶劑等之油劑等。

本發明中，為了使所得到之氣泡安定化，亦可於液體中加入添加劑。添加劑可使用選自於乳化劑、乳化安定劑、氣泡劑及醇類之至少 1 種。

乳化劑可使用具有減低液體界面張力之效果者，可使用已知者或市售品。又，乳化劑可使用水溶性乳化劑或油性乳化劑之任一種。

水溶性乳化劑可使用已知之親水性乳化劑。例如，非離子系乳化劑可例舉丙三醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚丙三醇脂肪酸、聚羥乙烯硬化蓖麻油、聚羥乙烯聚羥丙二醇、卵磷脂、高分子乳化劑等。陰離子系乳化劑可例

舉羧酸鹽、硫酸鹽、硫酸酯鹽等。這些親水性乳化劑之 HLB 宜在 8.0 以上，而 10.0 以上更佳。這些親水性乳化劑可因應所希望之乳化特性單獨使用或混合 2 種以上來使用。這些親水性乳化劑之添加量只要是可得到充分乳化效果，皆無特別限制，

5 而通常為相對於乳化物而為 0.05~1 重量%。

油性乳化劑可使用例如非離子系乳化劑。更具體來說，可舉丙三醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、聚丙三醇脂肪酸酯、聚羥乙烯硬化蓖麻油、聚羥乙烯聚羥丙二醇、卵磷脂等。這些可使用 1 種或 2 種以上。

10 其中尤其以聚丙三醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯等為佳。油性乳化劑之添加量可因應所使用之油性乳化劑之種類等適當決定，而通常可為液體中 0.05~30 重量%。

乳化安定劑只要是可被覆所產生之氣泡之氣液界面，使氣泡安定化者即可，可舉例如聚乙醇醇、聚乙二醇等合成高分子

15 等。添加量只要可得到充分之氣泡產生效果即可，並無特別限制，而通常為液體中 0.05~50 重量%。

發泡劑可無限定地使用容易使氣泡產生者。可舉例如皂苷等配糖體；褐藻酸鈉、鹿角菜膠等多糖體；白蛋白、酪蛋白等蛋白質等。添加量只要可得到充分之氣泡產生效果即可，並無

20 限制，通常可為液體中 0.05~50 重量%。

醇類可舉例如乙醇、丙醇、丁醇等。藉由添加醇類，可減低液體界面張力 γ ，而得到氣泡容易產生之效果。醇類之添加量只要可得到充分之氣泡產生效果即可，並無特別限制，而通常為液體中 0.05~50 重量%。

可。連續式之情況可如下所示地進行。例如，當多孔質體為平板狀膜時，可藉攪拌機等攪拌液體。又，例如若多孔質體為管狀膜時，可利用泵使液體循環。又，所得到之單分散氣泡，可藉由利用市售粒度計測機之習知方法，進行粒度測定。

5 (氣泡)

藉本發明方法所得到之氣泡（本發明氣泡），一般氣泡徑小且為單分散。尤其在氣泡之累計體積分布中，可發揮氣泡體積佔氣泡體積全體 10% 時之徑為佔 50% 時之徑之 0.5 倍以上（以 0.6~0.8 倍為佳），且氣泡體積佔氣泡體積全體 90% 時之徑為佔 50% 時之徑之 1.5 倍以下（以 0.2~1.4 倍為佳）之高單分散性。

本發明之氣泡，平均氣泡徑並無限定，而通常為 0.2~200 μm ，可因應其用途等適當設定。尤其在本發明方法中，藉由改變所使用之多孔質體之細孔徑，可在任意範圍內控制氣泡之氣泡徑。又，本發明方法中，亦可形成例如 400nm~900nm 之奈米氣泡。

本發明氣泡可使用於醫療領域、農藥、化妝品、食品等各種用途。醫療用途具體可使用於造影劑、DDS（供藥系統）用製劑等。在用於超音波診斷之造影劑中封入氣泡，氣泡可展現對超音波特異之增感作用，藉此使造影劑之感度躍升。又，可使微膠囊中含有氣泡，並在目的部位藉由照射衝擊波使膠囊崩解，放出膠囊中之藥物。

食品可使用在藉著單分散奈米氣泡或單分散微氣泡之安定性，來改善慕斯食品等之食感、食味。又，藉由將氮氣等不活性氣體之奈米氣泡吹入寶特瓶或包裝之茶、牛乳等飲料中，

可有效率地除去導致飲料低劣化原因之溶解氧，抑制品質低劣化。

化妝品用途上，可藉由單分散奈米氣泡或單分散微氣泡之安定性，得到品質優良之幕斯（整髮料、肌膚用霜等）而加以
5 使用。

生物、化學性用途方面，可利用奈米氣泡或微氣泡之超大表面積使氧溶解於水中，藉此適當使用在水耕栽培、氫氧養殖等。又，使用臭氧之奈米氣泡，可效率良好地進行水等之殺菌。更，由於奈米氣泡或微氣泡在液體中具有對物質之吸附作用，
10 因此可藉大表面積效率良好地抑制微生物之增殖（抗菌作用）、效率良好地進行浮游物質之分離回收（泡沫分離法、浮選法）。

其他，在澡堂、溫泉等中，藉由使奈米氣泡或微氣泡接觸身體，可更提高促進血液循環效果、保溫效果、醒膚效果等。

15 【實施例】

以下，藉實施例更詳細說明本發明。唯，本發明之範圍並不限定於這些實施例。

實施例 1

利用第 1 圖所示之裝置，經由平均細孔徑 85nm 之管狀多孔質玻璃膜（SPG テクノ（株）製；SPG 膜），將空氣壓入分散於含 0.1 重量%陰離子性乳化劑（月桂硫酸鈉）之水溶液中。
20 使空氣與水溶液之差壓 ΔP 為 3.0MPa，液溫為 25°C。水溶液在膜內之管內流速設定為 4.0m/s，以泵送液。

將所產生之氣泡直接導入粒度分布計（製品名

第 4 圖是顯示多孔質玻璃膜之平均細孔徑與平均氣泡徑之關係。

第 5 圖是顯示臨界壓力與多孔質玻璃膜之平均細孔徑之關係。

5 【主要元件符號說明】

a…多孔質玻璃膜及膜組件

e…泵

b…氣體鋼瓶

f…壓力計

c…液體

g…粒度分布計

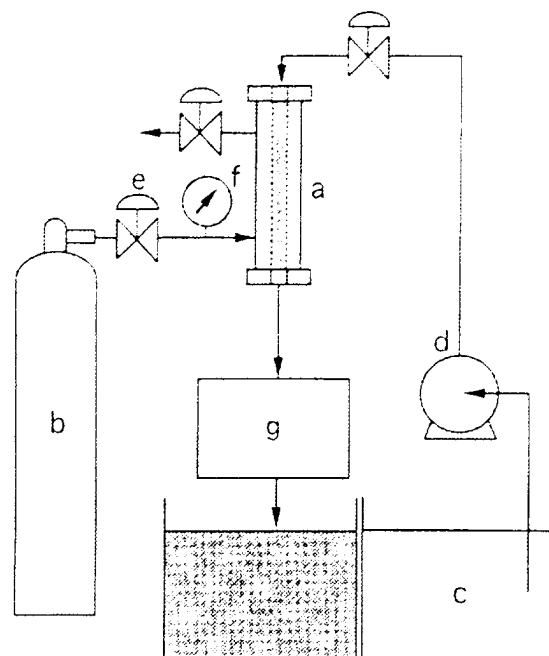
d…泵

五、中文發明摘要：

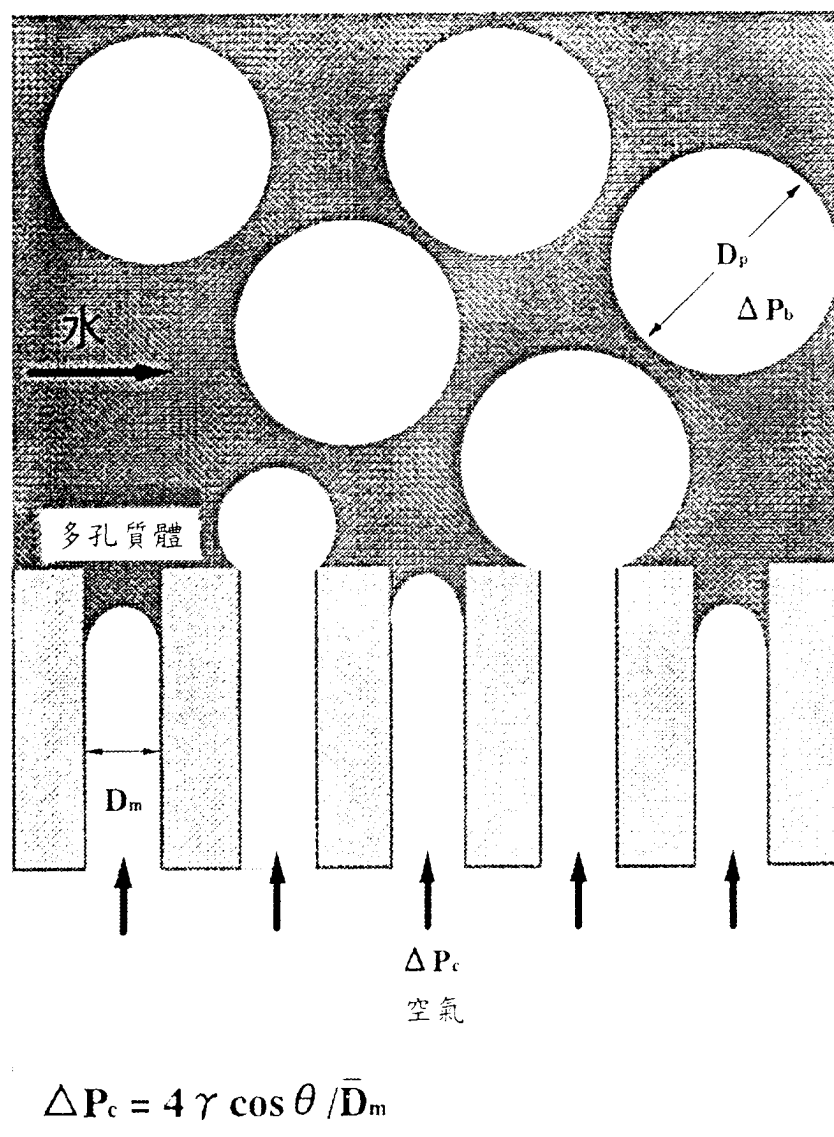
本發明係提供單分散性優異之氣泡之產生方法。本發明係一種藉由使氣體經由多孔質體壓入分散於液體中而產生氣泡之方法，其中該多孔質體在其相對累積細孔分布曲線中，佔細孔容積全體 10% 時之細孔徑除以佔細孔容積全體之容積之 90% 時之細孔徑之值為 1~1.5。

六、英文發明摘要：

第 1 圖

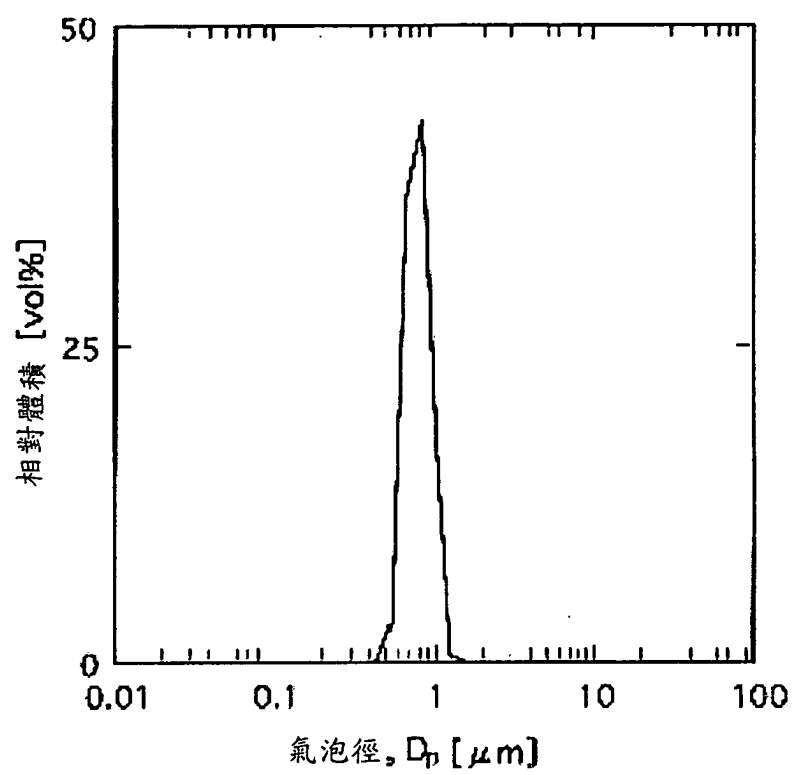


第 2 圖

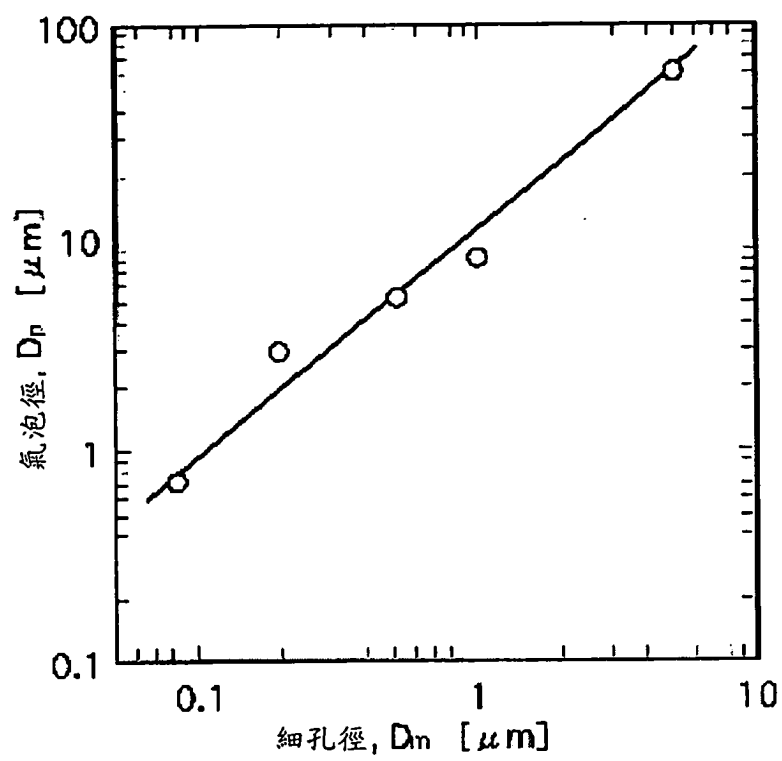


藉多孔質體產生氣泡之概念圖

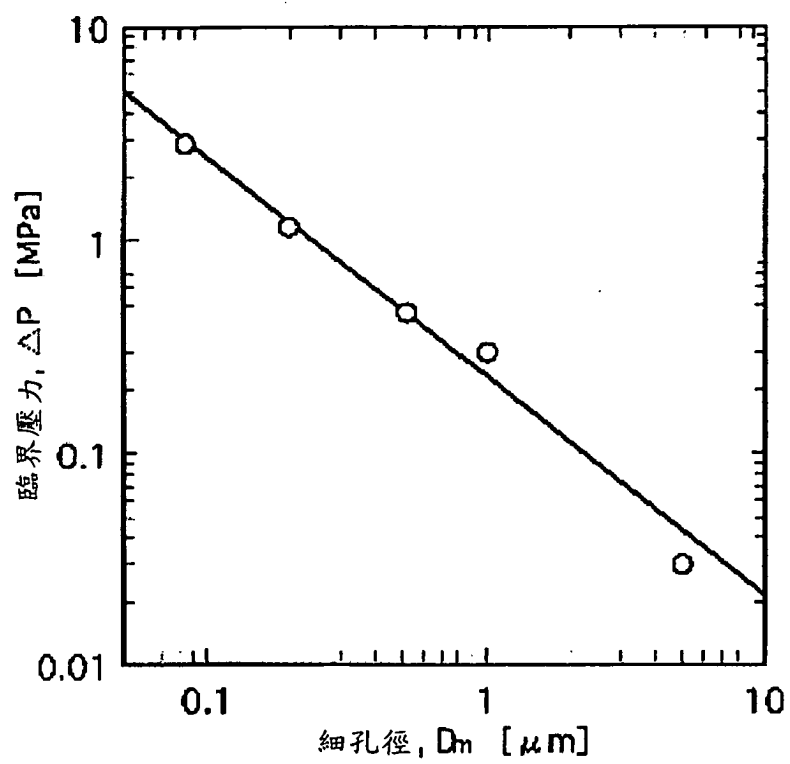
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

a…多孔質玻璃膜及膜組件

b…氣體鋼瓶

c…液體

d…泵

e…泵

f…壓力計

g…粒度分布計

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

(單分散氣泡之產生方法)

本發明方法中，係藉由使氣體經由上述多孔質體在液體中壓入分散，使氣泡產生。

壓入分散之方法並無特別限定。例如，可如下所述地實施。首先，使多孔質體之一側接觸液體，使另一側接觸氣體。接著，藉由對氣體加壓，氣體會通過多孔質體之貫通細孔而在液體中分散。加壓氣體之方法，可舉例如在密閉空間裡強制充填氣體之方法、在密閉空間裡充填氣體後藉活塞等壓縮空氣之方法等。

以下，例示實施本發明方法時之適當態樣。藉泵 (d) 將液體 (c) 送到多孔質玻璃膜及膜組件 (a)。另一方面，一面注視壓力計 (f) 以調整泵 (e)，一面將氣體鋼瓶 (b) 中之氣體送到多孔質玻璃膜及膜組件 (a)。如此，可使氣泡在液體中分散。所得到之氣泡粒度可藉粒度分布計 (g) 測定。

加壓氣體時於多孔質體之氣泡產生概念圖顯示於第 2 圖。開始生成氣泡的最小壓力 ΔP_c (臨界壓力) 一般可以下式來表示。

$$\Delta P_c = 4 \gamma \cos \theta / D_m$$

(唯， γ 係表示液體相對於氣體之表面張力， θ 係表示存在於多孔質體表面之液體相對於空氣之接觸角， D_m 係表示多孔質體之平均細孔徑。)

本發明中，為了進一步得到平均氣泡徑小之單分散氣泡，故加壓氣體時之氣體壓力 P_A 與液體壓力 P_L 之壓力差 $\Delta P (= P_A - P_L)$ 宜控制在 0.2~10MPa，尤其以 1~5MPa 為佳。

「SALD2000」島津製作所製)之測定槽中，測定氣泡徑分布。所得之氣泡徑顯示於第 3 圖。從第 3 圖中可清楚得知，所得之氣泡為單分散性優異之平均氣泡徑 750nm 之奈米氣泡。

實施例 2

- 5 實施例 1 中，改變多孔質玻璃膜之平均細孔徑，調查多孔質玻璃膜之細孔徑與所得氣泡之平均氣泡徑之關係。結果顯示於第 4 圖。從第 4 圖可清楚得知，平均氣泡徑 D_p 與膜之平均細孔徑 D_m 存在有以 $D_p=8.6D_m$ 表示之直線關係。

實施例 3

- 10 實施例 1 中，改變多孔質玻璃膜之平均細孔徑，以調查當改變多孔質玻璃膜之平均細孔徑時，與氣泡開始產生之最小壓力 ΔP_c (臨界壓力) 之關係。結果顯示於第 5 圖。 ΔP_c 與 D_m 之關係，係與前述 $\Delta P_c=4\gamma\cos\theta/D_m$ (1) 所示之式幾乎一致。

實施例 4

- 15 藉浸透速度法 (Yazawa, T., H. Nakamichi, H. Tanaka and K. Eguchi; "Permeation of Liquid through Porous Glass Membrane with Surface Modification," *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**,18-23 (1988)) 測定實施例 1 中所使用之多孔質玻璃膜與水相之接觸角 θ 。結果，接觸角係 $\theta=28^\circ$ 。

20 【圖式簡單說明】

第 1 圖是顯示用以實施本發明方法之裝置之一例之概略圖。

第 2 圖是顯示氣泡產生裝置之概念圖。

第 3 圖是顯示實施例 1 中所得之奈米氣泡之氣泡徑分布。

十、申請專利範圍：

1. 一種氣泡產生方法，係藉由使氣體經由多孔質體壓入分散於液體中而產生氣泡者，其中該多孔質體在其相對累積細孔分布曲線中，佔細孔容積全體10%時之細孔徑除以佔細孔容積全體之容積之90%時之細孔徑之值為1~1.5，

其中至少該多孔質體與液體接觸之面，相對於該液體之接觸角大於 0° 而小於 90° ，

其中加壓氣體時之氣體壓力係在開始生成氣泡的最小壓力 $\Delta P_c = 4 \gamma \cos \theta / D_m$ （唯， γ 係表示液體相對於氣體之界面張力， θ 係表示存在於多孔質體表面之液體相對於空氣之接觸角， D_m 係表示多孔質體之平均細孔徑。）以上，且，氣體壓力與液體壓力之壓力差 ΔP 為0.2~10MPa。

2. 如申請專利範圍第1項之氣泡產生方法，係利用多孔質玻璃作為多孔質體。
3. 如申請專利範圍第1項之氣泡產生方法，其中前述液體含有選自於由乳化劑、乳化安定劑、發泡劑及醇類所構成之群之至少1種添加劑。
4. 一種氣泡，係以申請專利範圍第1項之氣泡產生方法而獲得者，且其平均氣泡徑為400nm~900nm。
5. 如申請專利範圍4項之氣泡，係在氣泡之累計體積分布中，
（1）氣泡體積佔氣泡體積全體10%時之直徑為佔50%時之直徑之0.5倍以上，且（2）氣泡體積佔氣泡體積全體90%時之直徑為佔50%時之直徑之1.5倍以下。