

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-268029  
(P2004-268029A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B01F 5/06

F I

B01F 5/06

テーマコード(参考)

4G035

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-39989 (P2004-39989)  
 (22) 出願日 平成16年2月17日(2004.2.17)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-39220 (P2003-39220)  
 (32) 優先日 平成15年2月18日(2003.2.18)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000000044  
 旭硝子株式会社  
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
 (72) 発明者 片山 肇  
 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社社内  
 (72) 発明者 山田 兼士  
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社社内  
 Fターム(参考) 4G035 AB40 AC26

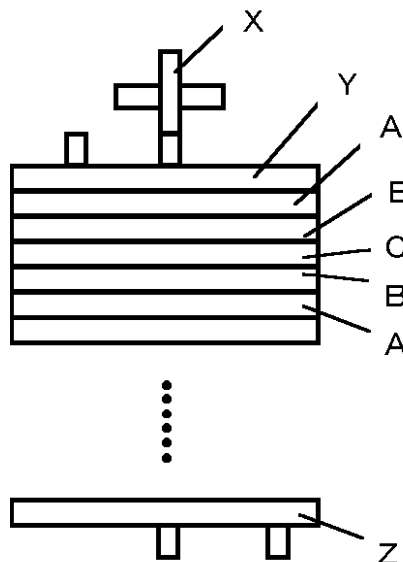
(54) 【発明の名称】 積層型エマルジョン製造装置

(57) 【要約】

【課題】均質なエマルジョンを長期間にわたって効率よく、大量に、かつ安定に製造できる装置の提供。

【解決手段】分散相が微小孔を通して連続相中に押し出されてエマルジョンが生成されるように構成されるエマルジョン製造装置であって、前面板と、背面板とを有し、前記前面板と前記背面板との間に、連続相が供給され、エマルジョンが形成される流路を有する層A / 厚さ方向に貫通した微小孔を有する層B / 分散相の流路を有する層Cが連続して積層された積層単位を含むことを特徴とする積層型エマルジョン製造装置。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

分散相が微小孔を通して連続相中に押し出されてエマルションが生成されるように構成されるエマルション製造装置であって、前面板と、背面板とを有し、前記前面板と前記背面板との間に、下記層 A ~ C が連続して積層された積層単位を複数含むことを特徴とする積層型エマルション製造装置。

層 A : 連続相が供給され、エマルションが形成される流路を有する層。

層 B : 厚さ方向に貫通した微小孔を有する層。

層 C : 分散相の流路を有する層。

**【請求項 2】**

前記層 A / 前記層 B / 前記層 C / 前記層 B / 前記層 A の順に積層された積層単位を含む請求項 1 に記載の積層型エマルション製造装置。

**【請求項 3】**

前記層 A と前記層 B とが一体型の部材、前記層 B と前記層 C とが一体型の部材、又は前記層 A と前記層 B と前記層 C とが一体型の部材である請求項 1 又は 2 に記載の積層型エマルション製造装置。

**【請求項 4】**

前記積層単位がしきい層を介して積層される請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層型エマルション製造装置。

**【請求項 5】**

前記層 A に複数の連続相 - エマルション流路が形成される請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層型エマルション製造装置。

**【請求項 6】**

前記層 A、前記層 B 又は前記層 C の厚さが  $10 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$  である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の積層型エマルション製造装置。

**【請求項 7】**

前記前面板、前記背面板、前記層 A、前記層 B 及び前記層 C からなる群より選ばれる、隣接して積層された 2 層の間にガasket を備える請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の積層型エマルション製造装置。

**【請求項 8】**

前記前面板に、フィルターを備えた分散相導入口を有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の積層型エマルション製造装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、エマルションの製造装置に関する。

**【背景技術】****【0002】**

水相と油相のように熱力学的には分離している状態が安定状態な二液相系を、乳化によって準安定な状態なエマルションとする技術が従来から知られている。

**【0003】**

エマルションの製造方法としては、ミキサー、コロイドミル、ホモジナイザー等を用いる方法や超音波等で分散させる方法などが知られている（非特許文献 1）。ただし、これらの製造方法では連続相中の分散相粒子（マイクロスフィア）の粒径分布の幅が広がり、均一なエマルションが得られないという欠点がある。

**【0004】**

そこで、均一な細孔を持つ各種膜を用いて繰り返しの過を行う方法が提案されている。ポリカーボネート（非特許文献 2）、ポリテトラフルオロエチレン（非特許文献 3）、多孔質ガラス膜（特許文献 1）などを用いる方法が知られているが、これらの方法によっても粒径分布の狭い、均質なエマルションを得ることは困難であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

また、連続的にエマルションを製造する方法として、マイクロチャネルを利用する方法も提唱されている（特許文献2）。この方法では流路が小さいため、一度に大量に液体もしくは気体を流動させるためには大きな圧力を安定してかけることが必要になるが、容器の耐圧の制限や、均質なエマルションの生成条件から外れてくるなどの問題が生じ、高生産速度を達成できなかった。また、小さな貫通孔を介して分散相を供給することが必要なため、長時間の製造に際し、貫通孔が閉塞したり、粒径が小さくなるという問題もあり、マイクロチャネルを利用したエマルション製造方法は生産効率の点で問題があった。

## 【 0 0 0 6 】

近年、歪みをもった形状の微小孔を通して、加圧された分散相を連続相中に押し出して均質なエマルションを製造する方法とそのための装置が提案されている（特許文献3）。最近ではさらに、均質なエマルションを長期間にわたって効率よく、大量に、かつ安定に製造することが可能なエマルション製造装置の開発が求められている。

## 【 0 0 0 7 】

【特許文献1】特開平2-95433号公報（特許請求の範囲、第1図）

【特許文献2】特開平9-225291号公報（特許請求の範囲、図2）

【特許文献3】特開2002-119841号公報（特許請求の範囲、図1）

【非特許文献1】「エマルションの化学」（朝倉書店：1971）

【非特許文献2】*Biochimica et Biophysica Acta*, 557(1), 9-23 (North-Holland Biochemical Press: 1979)

【非特許文献3】化学工学会第26回秋期大会講演要旨集（1993年）

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 8 】

そこで本発明は、上述の従来技術の問題点を解決し、均質なエマルションを長期間にわたって効率よく、大量に、かつ安定に製造することが可能なエマルション製造装置を提供することを目的とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、分散相が微小孔を通して連続相中に押し出されてエマルションが生成されるように構成されるエマルション製造装置であって、前面板と、背面板とを有し、前記前面板と前記背面板との間に、下記層A～Cが連続して積層された積層単位を含むことを特徴とする積層型エマルション製造装置を提供する。

層A：連続相が供給され、エマルションが形成される流路を有する層。

層B：厚さ方向に貫通した微小孔を有する層。

層C：分散相の流路を有する層。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の積層型エマルション製造装置によれば、各層が効率よく積層されてエマルションが生成されるように構成されるため、装置の小型化を実現でき、また、上記の各層間の圧力差を小さくできることから均質なエマルションを長期間にわたって効率よく、大量に、かつ安定に得ることができる。特に、本発明の積層型エマルション製造装置によれば、分解能が高く、かつ、平均粒径が同一のものと比較して圧力損失が小さいクロマト充填剤用シリカが得られる。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 1 】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。まず、本発明の積層型エマルション製造装置を構成する各層について説明する。

## 【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

図1は本発明の積層型エマルション製造装置を構成する各層の平面図である。各層にはそれぞれ、液体を供給、運搬するための流路となる孔が設けられている。図1において、前面板Yは分散相導入口1Y及び連続相導入口2Yを、背面板Zはガス抜き口6Z及びエマルション出口4Zをそれぞれ備える。また、層Aは分散相流路1A、連続相流路2A、連続相 - エマルション流路3A、エマルション流路4A及びガス抜き口6Aを備え、2A、3A、4Aは連通し、1A、6Aはそれらと連通していない。層Bは分散相流路1B、連続相流路2B、エマルション流路4B、微小孔5B及びガス抜き口6Bを備え、それらは互いに連通していない。層Cは分散相流路1C、連続相流路2C及びエマルション流路4Cを備え、それらは互いに連通していない。しきい層Eは分散相流路1E、連続相流路2E、エマルション流路4E及びガス抜き口6Eを備え、それらは互いに連通していない。

10

## 【0013】

次に、上記各層を積層して積層型エマルション製造装置を構成する。図2は本発明の積層型エマルション製造装置の一態様例を模式的に示した構造図である。図2に示すように、本発明の積層型エマルション製造装置では前面板Yと背面板Zとの間に、層A、層B及び層Cがこの順に連続して積層された積層部分を含むことにより、エマルションの製造が可能になる。ここで、積層の順序は、前面板Yの方向からみて層A/層B/層Cの順でも、層C/層B/層Aの順でもよい。

## 【0014】

本発明の積層型エマルション装置では層A、層B及び層Cが連続して積層された積層単位が複数含まれるため、効率よく、大量にエマルションを製造できる。なかでも、図1のように層A/層B/層C/層B/層Aのように積層すると、層Cから供給された分散相が2方向の微小孔5Bに流れ込み、エマルションの生成場が2箇所になるため好ましい。特に好ましくは、(層A/層B/層C/層B/層A)<sub>n</sub>のように積層する。ここで、nは2以上の整数である。

20

## 【0015】

本発明において、積層部分を構成する各層をそれぞれ1つの部材とする場合には、それぞれの層の製造が容易であるので好ましいが、1つの部材に複数の層を設けることもできる。本発明では、前記層Aと前記層Bとが一体型の部材、前記層Bと前記層Cとが一体型の部材、又は前記層Aと前記層Bと前記層Cとが一体化の部材であってもよい。例えば、図3では層Aと層Bとが一体型の部材からなる微小孔 - 連続相 - エマルション層Dを形成している。図3において、微小孔 - 連続相 - エマルション層Dは分散相流路1D、連続相流路2D、連続相 - エマルション流路3D、エマルション流路4D、微小孔5D及びガス抜き口6Dを備え、2D、3D、4D、5Dは連通し、1D、6Dはそれらと連通していない。

30

## 【0016】

上記の積層単位をしきい層Eを介してさらに複数積層すると、各液体が互いに混合することなく、効率よくエマルションを製造でき、エマルションの製造効率が向上するため特に好ましい。例えば、(層A/層B/層C/層B/層A/しきい層E)<sub>n</sub>や(微小孔 - 連続相 - エマルション層D/層C/しきい層E)<sub>n</sub>のように積層すると大量に、高速度でエマルションを製造でき好ましい(ここで、nは上記と同じ)。

40

## 【0017】

本発明の積層型エマルション製造装置を用いてエマルションを製造する場合、装置内の気体成分をあらかじめ排出してから、液体成分を導入して装置内部を置換すると好ましい。この際、気体成分の排出をガス抜き口6Zから行うと、作業性を向上でき好ましい。微小孔5B、5Dを通して気体成分を排出する場合、気体成分と液体成分とが十分に置換されにくくなり、また、微小孔5B、5Dの周辺に気泡が発生して均一なエマルションが得られなくなるおそれがあるため好ましくない。

## 【0018】

分散相導入口1Yから装置内に導入された分散相は、分散相流路1A、1B、1C、1

50

D、1 Eの内部を満たす。連続相導入口2 Yから装置内に導入され、連続相流路2 A、2 B、2 C、2 D、2 Eの内部を流れる連続相中に、微小孔5 B、5 Dを介して前記分散相の一部が押し出され、連続相 - エマルション流路3 A、3 D上でエマルションが生成する。生成したエマルションはエマルション流路4 A、4 B、4 C、4 D、4 Eの内部で合流し、エマルション出口4 Zから装置外に取り出される。

【0019】

層A又は微小孔 - 連続相 - エマルション層D上に、連続相 - エマルション流路3 A又は3 Dを複数流路設けるとエマルション生成の場が増え、製造効率が高まるため好ましい。

【0020】

本発明の積層型エマルション製造装置を構成する層A、層B又は層Cの厚さは厚さ10  $\mu\text{m}$  ~ 1 mmであることが好ましい。厚さが1 mm以下であると、積層する際に装置を小型化でき、また、各層間における圧力差を小さくできるため、均質なエマルションを得やすくなり好ましい。ただし、厚さを10  $\mu\text{m}$ 未満とすると加工が難しくなるほか、繰り返し使用時に安定性が低下するため好ましくない。

【0021】

また、各層の材料としては、樹脂を主体とする板を用いると加工性に優れるほか、長期間にわたって使用しても寸法的、熱的及び化学的な安定性に優れるため好ましい。特に、樹脂としてポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリエステル及びフッ素樹脂からなる1種以上を用いると微細加工しやすく、また繰り返し使用時の寸法安定性に優れるため好ましい。同様に、フッ素ゴムを主体とする板も寸法的、熱的及び化学的な安定性に優れるため好ましく用いられる。

【0022】

本発明の積層型エマルション製造装置において、前面板、背面板、層A、層B、層C、微小孔 - 連続相 - エマルション層D及びしきい層Eからなる群より選ばれる、隣接して積層された2層の間に図示しないガスケットを備えると、液体の漏洩を防止でき、特に繰り返し使用時の安定性が向上するため好ましい。ガスケットは、上記の各層の構成材料よりも軟質の材料を主体とするシートを加工したものであると安定性の観点から好ましく、前記軟質の材料がフッ素樹脂又はフッ素ゴムであると化学的な安定性に優れるため特に好ましい。また、本発明の積層型エマルション製造装置を構成する各層の材料として、フッ素樹脂又はフッ素ゴムを主体とする軟質な材料を用いれば、隣接して積層された2層の間から液体が漏洩しにくくなり、ガスケットを備える必要がなくなることから装置を簡素化でき、特に好ましい。

【0023】

なお、分散相導入口1 Yに図2のようにフィルターXを設けると、異物の混入による微小孔の閉塞を防げるほか、微小孔の径が小さい場合にも均質なエマルションを長期間にわたり安定に製造できるため好ましい。フィルターXとして連続相に親和性のある材質のものを用いると、圧力が上昇しにくくなるため好ましい。また、フィルターXのろ過径を微小孔5 B、5 Dの円換算径の1/4未満とすると、微小孔5 B、5 Dが閉塞しにくくなり好ましい。

【0024】

本発明の積層型エマルション製造装置により製造されるエマルションの粒子径は、連続相 - エマルション流路3 A、3 Dに流れ込む分散相及び連続相の流速により決定される。そのため、分散相流路1 A、1 B、1 C、1 D、1 Eと、連続相流路2 A、2 B、2 C、2 D、2 Eの断面積を、各層の厚さに応じて圧力損失を無視できる程度に広く確保することが好ましい。かかる構成により、連続相 - エマルション流路3 A、3 Dに流れ込む分散相と連続相の流速が等しくなり、均質なエマルションが得られる。

【0025】

また、本発明の積層型エマルション製造装置により製造されるエマルションの粒子径は、微小孔5 B、5 Dの形状によっても影響を受ける。微小孔5 B、5 Dの円換算径はエマルションの目標径よりも小さい方が好ましい。また、微小孔5 B、5 Dの先端部が連続相

- エマルション流路 3 A、3 D 側に突出していると、均質なエマルションが得られやすくなり好ましい。

【0026】

本発明の積層型エマルション製造装置は、クロマト充填剤用シリカの製造に応用できる。分散相としてケイ酸ナトリウム水溶液、連続相としてケイ酸ナトリウム水溶液と混和しない有機液体を使用してエマルションを形成し、さらにケイ酸ナトリウム水溶液の液滴を炭酸ガスなどでゲル化させることにより、球状のシリカゲルが得られる。

【実施例】

【0027】

以下、本発明の積層型エマルション製造装置を実施例により具体的に説明する。

10

【0028】

[例1]

(1) (液体の調製)

分散相として、 $\text{SiO}_2$  濃度 24.4 質量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  濃度 8.14 質量% ( $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  モル比 = 3.09) のケイ酸ナトリウム水溶液を調製した。連続相として、直鎖飽和炭化水素  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  に、界面活性剤としてソルピタンモノオレイン酸エステルを 5000 ppm 溶解したものを調製した。

【0029】

(2) (装置作製)

厚さ 2 mm、1 辺 50 mm の正方形のアクリル樹脂製の板に対し、直径 6 mm の円柱状の貫通孔からなる分散相導入口 1 Y と連続相導入口 2 Y とを図 1 のように設けて前面板 Y を作製した。前記アクリル板に、直径 6 mm の円柱状の貫通孔からなるエマルション出口 4 Z とガス抜き口 6 Z とを図 1 のように設けて背面板 Z を作製した。前記アクリル板に、幅約 10 mm、長さ 30 mm の I 型の貫通孔からなる分散相流路 1 C を図 1 のように設け、さらに幅 7 mm、長さ 25 mm の貫通孔からなる連続相流路 2 C とエマルション流路 4 C とを図 1 のように設けて層 C を作製した。前記アクリル板に、幅 7 mm、長さ 25 mm の貫通孔からなる分散相流路 1 E、連続相流路 2 E 及びエマルション流路 4 E を図 1 のように設けてしきい層 E を作製した。

20

【0030】

次に、厚さ 100  $\mu\text{m}$ 、1 辺 50 mm の正方形のエチレン - テトラフルオロエチレン共重合体フィルム (旭硝子社製、商品名: アフレックス 100 N - 1250 - NT) に対し、幅 7 mm、長さ 25 mm の貫通孔からなる分散相流路 1 A、幅 7 mm、長さ 25 mm の貫通孔からなる連続相流路 2 A、幅 500  $\mu\text{m}$ 、長さ 30 mm の貫通孔からなる連続相 - エマルション流路 3 A 及び幅 7 mm、長さ 25 mm の貫通孔からなるエマルション流路 4 A を図 1 のように設けて層 A を作製した。

30

【0031】

さらに、厚さ 50  $\mu\text{m}$ 、1 辺 50 mm の正方形のポリフェニレンサルファイドフィルムに対し、直径 40  $\mu\text{m}$  の円柱状の微小孔 5 B が図 1 のように、連続相の流れに垂直な方向に 140  $\mu\text{m}$  ピッチで 10 個並ぶように設けて層 B を作製した。

【0032】

上記の各層を前面板 Y / 層 A / 層 B / 層 C / 層 B / 層 A の順に積層した後、しきい層 E を介し、層 A / 層 B / 層 C / 層 B / 層 A / 背面板 Z からなる積層単位をさらに積層した。図示しない固定具により前面板 Y 及び背面板 Z の 4 辺を固定し、4 辺を均等な力で締め付けて各層を固定し、装置を構成した。

40

【0033】

なお、分散相導入口 1 Y には、フィルター X (アドバンテック社製、HP045) を設置した。

【0034】

(3) (エマルション製造)

(2) で作製した積層型エマルション製造装置を使用し、(1) で調製した分散相を分

50

散相導入口 1 Y より供給し、(1) で調製した連続相を連続相導入口 2 Y より供給することで、エマルションを連続的に製造した。このとき、分散相の供給量は 0.4 mL/h であり、また、微小孔 5 B において、1 孔あたりの分散相の供給量は 0.01 mL/h/孔であった。また、連続相の供給量は 120 mL/h とし、各連続相 - エマルション流路 3 A での連続相の流速がそれぞれ 30 mL/h となるように、シリンジポンプにて 10 時間供給した。製造は常温で行い、このとき、連続相の流れのレイノルズ数は約 27 であり、層流状態であると推測される。

**【0035】****(4) (形状観察)**

エマルション出口 4 Z から取り出された液滴の一部を 1 時間ごとに時計皿に採取し、光学顕微鏡にて観察したところ、10 時間にわたって 95% 以上の粒子が 30 μm ~ 60 μm の範囲内の粒子径を有する均質なエマルションであった。 10

**【0036】****[例 2]****(1) (液体の調製)**

例 1 と同様にして調製した。

**【0037】****(2) (装置作製)**

厚さ 250 μm、1 辺 50 mm の正方形のポリフェニレンサルファイド製のフィルムに、幅 7 mm、長さ 25 mm の貫通孔からなる分散相流路 1 D、幅 7 mm、長さ 25 mm の貫通孔からなる連続相流路 2 D、幅 7 mm、長さ 25 mm の貫通孔からなるエマルション流路 4 D、深さ 200 μm、幅 500 μm、長さ 30 mm の溝が平行に 4 本形成された連続相 - エマルション流路 3 D、及び直径 40 μm の円柱状の微小孔 5 D を、連続相 - エマルション流路 3 D の各々に対して 10 個ずつ、図 3 のように設けて微小孔 - 連続相 - エマルション層 D を作製した。 20

**【0038】**

微小孔 - 連続相 - エマルション層 D と、厚さを 4 mm の層 C とからなる積層単位を、しきい層 E を介して連続して 5 単位積層し、前面板 Y と背面板 Z とで挟み込んだ。さらに、厚さ 100 μm のエチレン - テトラフルオロエチレン共重合体フィルム (旭硝子社製、商品名: アフレックス 100N - 1250 - NT) 製のガスを、隣接する各層の間に挟んだ。図示しない固定具により前面板 Y 及び背面板 Z の 4 辺を固定し、4 辺を均等な力で締め付けて各層を固定して装置を構成した。 30

**【0039】****(3) エマルション製造**

(2) で作製した積層型エマルション製造装置を使用し、(1) で調製した分散相を分散相導入口 1 Y より供給し、(1) で調製した連続相を連続層導入口 2 Y より供給することで、エマルションを連続的に製造した。このとき、分散相の供給量は 2 mL/h であった。また、連続相は、供給量が 600 mL/h となるようにギアポンプ (MICROPUMP 社製、商品名: HGA 185 - 0024) にて 12 時間供給した。製造は常温で行い、このとき、連続相の流れのレイノルズ数は連続相 - エマルション流路 3 D の各々において約 23 であり、層流状態と推測される。 40

**【0040】****(4) (形状観察)**

エマルション出口 4 Z から取り出された液滴の一部を 1 時間ごとに時計皿に採取し、光学顕微鏡にて観察したところ、12 時間にわたって重量換算で 95% 以上の粒子が 30 μm ~ 60 μm の範囲内の粒子径を有する均質なエマルションであった。

**【産業上の利用可能性】****【0041】**

本発明の積層型エマルション製造装置によれば、均質なエマルションを長期間にわたって効率よく、大量に、かつ安定に製造できる。なかでも分解能が高く、かつ、平均粒径が 50

同一のものと比較して圧力損失が小さいクロマト充填剤用シリカが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明の積層型エマルション製造装置の各層を示す図

【図2】本発明の積層型エマルション製造装置の一態様例を模式的に示す図

【図3】微小孔 - 連続相 - エマルション層を示す図

【符号の説明】

【0043】

D：微小孔 - 連続相 - エマルション層

E：しきい層

X：フィルター

Y：前面板

Z：背面板

1 Y：分散相供給口

1 A、1 B、1 C、1 D、1 E：分散相流路

2 Y：連続相供給口

2 A、2 B、2 C、2 D、2 E：連続相流路

3 A、3 D：連続相 - エマルション流路

4 A、4 B、4 C、4 D、4 E：エマルション流路

4 Z：エマルション出口

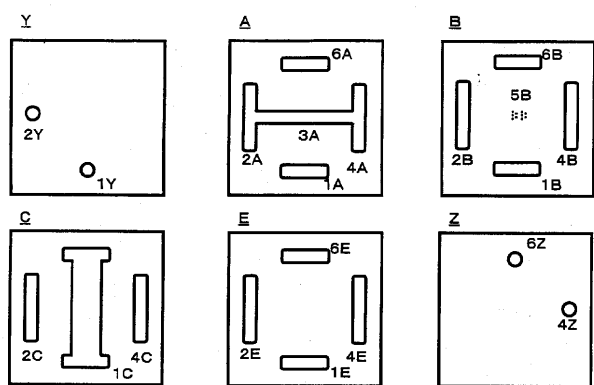
5 C、5 D：微小孔

6 A、6 B、6 D、6 E、6 Z：ガス抜き口

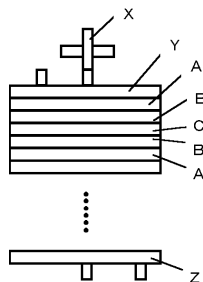
10

20

【図1】



【図2】



【図3】

