



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107574021 B

(45)授权公告日 2019.12.17

(21)申请号 201710701891.7

C11D 11/00(2006.01)

(22)申请日 2017.08.16

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107574021 A

朱正曦. 纳米乳液的瞬时高效制备及应用.《中国化学会第十六届胶体与界面化学会议》.2017,13-14.

(43)申请公布日 2018.01.12

邵川华等. 瞬时纳米制备技术在绿色纳米农药制备中的应用.《中国化学会第十六届胶体与界面化学会议》.2017,46-47.

(73)专利权人 扬州大学

地址 225002 江苏省扬州市四望亭路180号
扬州大学瘦西湖校

审查员 丁福生

(72)发明人 朱正曦 曹淑言

(74)专利代理机构 南京钟山专利代理有限公司
32252

代理人 戴朝荣

(51)Int.Cl.

C11D 1/74(2006.01)

C11D 3/20(2006.01)

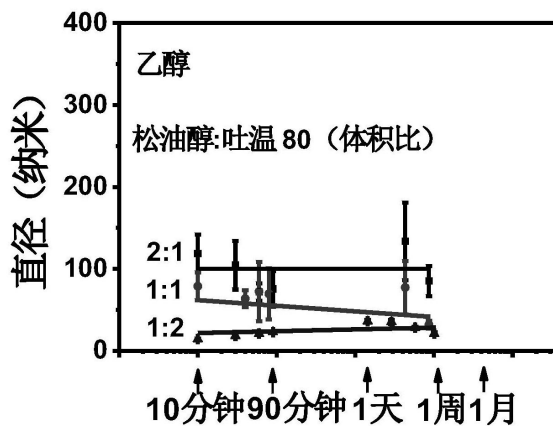
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种含松油醇类化合物的清洁剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种含松油醇类化合物的清洁剂及其制备方法,其组成成份包括松油醇类化合物、乳化剂、水溶性有机溶剂和水。将松油醇类化合物与乳化剂溶解在有机溶剂中作为油相,然后将油相与水相通过在微腔体内高速射流混合而制得尺寸随时间稳定的纳米水乳液。本发明所制备得到的松油醇纳米水乳液液滴直径小于200nm且随时间稳定、尺寸分布宽度PDI小于0.30,所有成份均易环境降解、对人畜和环境友好、无公害,该清洁剂产品对皮革上的污渍、木板上的字迹、陶瓷上的水垢以及塑料上的胶带痕迹均具有高效的去除和清洗效果,且表面清洗之后无需用水进一步冲洗。



1. 一种含松油醇类化合物的清洁剂,其特征在于:所述清洁剂为纳米水乳液,其组成成份包括松油醇类化合物、乳化剂、水溶性有机溶剂和水;所述纳米水乳液的液滴直径小于200nm且随时间稳定,其尺寸分布宽度PDI小于0.30;所述乳化剂为吐温80;所述清洁剂为将松油醇类化合物与乳化剂溶解在有机溶剂中作为油相,然后将油相与水相通过在微腔体内高速射流混合而制得尺寸随时间稳定的纳米水乳液。

2. 根据权利要求1所述的含松油醇类化合物的清洁剂,其特征在于:所述清洁剂以体积计包括以下成分:含松油醇类化合物与乳化剂共1份、水溶性有机溶剂9份和水10份。

3. 根据权利要求2所述的含松油醇类化合物的清洁剂,其特征在于:其中松油醇类化合物与乳化剂体积比为1:2 ~ 2:1。

4. 根据权利要求1所述的含松油醇类化合物的清洁剂,其特征在于:所述含松油醇类化合物为松油醇或其衍生物的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的含松油醇类化合物的清洁剂,其特征在于:所述水溶性有机溶剂为乙醇。

6. 根据权利要求1所述的含松油醇类化合物的清洁剂,其特征在于:所述乳化剂为吐温80。

7. 权利要求1-6任一项所述的含松油醇类化合物的清洁剂的制备方法,其特征在于:所述在微腔体内高速射流混合的方法为将油相与水相同时高速注入混合器的密闭微腔体中,流体在体积受限的腔体内充分湍流混合,与水互溶的溶剂进入水相,疏水的油相被水相分散为纳米乳液,同时其表面被存在的乳化剂保护以防止乳液颗粒的聚集,生成纳米乳液,从混合器出口流出。

8. 根据权利要求7所述的含松油醇类化合物的清洁剂的制备方法,其特征在于:所述的混合器为具有混合腔体的密闭非敞口的混合器,具有至少两个流体注入口和一个流出口。

9. 根据权利要求8所述的含松油醇类化合物的清洁剂的制备方法,其特征在于:所述微腔体体积小于0.1mL,其各射流口雷诺数总和大于2200。

一种含松油醇类化合物的清洁剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及日用清洁剂领域,具体涉及一种含松油醇类化合物的清洁剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 清洁剂是以各种表面活性剂和多种助剂复配而成的洗涤用品,是家居必备日用品。以石油为原料的传统洗涤剂在人类的生产和生活中得到了广泛的应用。但这类洗涤剂普遍具有下列显著缺点:1)因含磷易造成水体富营养化;2)生物降解性差,易对环境造成污染;3)生物相容性差,对皮肤有刺激性。随着石油资源的枯竭和人们对环境以及自身保护意识的增强,以天然原料为基础的温和、可持续发展的绿色清洁剂日益受到市场的欢迎。

[0003] 松油醇为单环萜醇类油性化合物,天然存在于许多植物中,纯品为无色透明液体,不溶于水。具有持久的紫丁香香味,具有抗菌和除臭的功效,可被用于清理日常顽固污渍、油脂和污垢。但目前能够直接投入使用的含松油醇类日用清洁剂较少,特别是未有松油醇类纳米水乳液型清洁剂。

[0004] 本发明的目的是提供一种含松油醇类化合物的清洁剂配方及其制备方法,本发明公开的含松油醇类化合物清洁剂为纳米水乳液型清洁剂,具有油液滴粒径小、分布窄、尺寸随时间较稳定等特点,对多种日常表面清洗效果好;所使用的有机溶剂为无公害有机溶剂;所使用的乳化剂具有对环境无公害、易生物降解等优点,对表面清洗之后无需用水进一步冲洗。

[0005] 为实现上述发明目的,本发明提供的技术方案是:

[0006] 一种含松油醇类化合物的清洁剂,所述清洁剂为纳米水乳液,其组成成份包括松油醇类化合物、乳化剂、水溶性有机溶剂和水;所述纳米水乳液的液滴直径小于200nm且随时间稳定,其尺寸分布宽度PDI小于0.30。

[0007] 所述清洁剂以体积计包括以下成分:含松油醇类化合物与乳化剂共1份、水溶性有机溶剂9份和水10份。其中松油醇类化合物与乳化剂体积比为1:2~2:1。使用时可根据需要对产品用水进一步稀释后使用。

[0008] 进一步的,所述含松油醇类化合物为松油醇或其衍生物的至少一种,具有亲油的特性,有助于去除日常顽固污渍、油脂和污垢的特性。

[0009] 清洁剂的物理存在形式为纳米水乳液,松油醇类化合物不溶于水,制备成纳米乳液有助于提高松油醇类化合物的比表面积,增加提高其效用,降低松油醇类化合物的使用量。

[0010] 进一步的,所述水溶性有机溶剂为乙醇,混合前能溶解松油醇类化合物,混合后能迁移入水相,松油醇类化合物密度约0.93g/mL小于水,传统水乳液易发生松油醇类化合物的上浮而使液滴尺寸变大。比松油醇密度小的乙醇按9:10的比例与水混合,溶于水后密度与松油醇类化合物液滴相近,有利于液滴的稳定悬浮与尺寸稳定。该比例水比乙醇多以确保形成水包油的水乳液。另外,乙醇按毒性为第四类无公害有机溶剂。

[0011] 进一步的,所述乳化剂为吐温80。吐温80为油水两亲性化合物可作乳化剂,且在乙醇中有较大的溶解度。吐温80常温下为液态,超出水中溶解度时不会以固体形式析出而影响液滴粒径的大小。另外吐温80对人畜无毒,对环境无公害,易降解。

[0012] 本发明还公布上述的含松油醇类化合物的清洁剂的制备方法,将松油醇类化合物与乳化剂溶解在有机溶剂中作为油相,然后将油相与水相通过在微腔体内高速射流混合而制得尺寸随时间稳定的纳米水乳液,制备得到的乳液液滴尺寸小($<200\text{nm}$)且随时间稳定,分布窄(PDI小于0.30)。

[0013] 所述在微腔体内高速射流混合的方法为将油相与水相同时高速注入混合器的密闭微腔体中,流体在体积受限的腔体内充分湍流混合,与水互溶的溶剂进入水相,疏水的油相被水相分散为纳米乳液,同时其表面被存在的乳化剂保护以防止乳液颗粒的聚集,生成纳米乳液,从混合器出口流出。

[0014] 混合时,松油醇类化合物与吐温80总体积:乙醇体积=1:9,且松油醇类化合物:吐温80=1:2~2:1。过多吐温80会不能完全溶解在乙醇中;过少吐温80不能充分覆盖松油醇类化合物油滴表面,使液滴会聚结而变大。过多松油醇类化合物的加入,混合前将不能完全溶解在乙醇中,且通过微腔体内高速射流混合后形成的松油醇液滴表面不能充分被吐温80覆盖;过少松油醇类化合物,在微腔体内高速射流混合后,因为大部分仍然溶解在乙醇与水混合液里而不能形成足够的乳液液滴。

[0015] 其中,在微腔体内高速射流混合前需要将吐温80溶解在乙醇中,虽然在水中也有溶解度,但不能将其溶于水中,因为在吐温80:水=1:30~1:15的浓度下,吐温80在水中会预先现成胶束,在微腔体内高速射流混合时不易使吐温80有效包裹在油滴表面。

[0016] 进一步的,所述的混合器为具有混合腔体的密闭非敞口的混合器,具有至少两个流体注入口和一个流出口。

[0017] 进一步的,所述微腔体体积小于 0.1mL ,其各射流口雷诺数总和大于2200,以确保各组分瞬间充分混合,并提供足够能量耗散为液滴表面能,从而使形成的水乳液液滴尺寸小、单分散且随时间稳定。尺寸单分散的液滴以确保液滴奥氏粗化的速度大大降低,使液滴尺寸随时间保持稳定。

[0018] 与常规配方和制备方法相比,本发明具有如下优点:

[0019] 1.所制备得到的松油醇纳米水乳液液滴直径小于 200nm 且随时间稳定、尺寸分布宽度PDI小于0.30。

[0020] 2.根据对日常多种表面的清洗效果,本发明公开所制得的松油醇纳米水乳液优于市售某畅销的松油醇类清洗产品。

[0021] 3.纳米水乳液所有成份均易环境降解、对人畜和环境友好、无公害。

附图说明

[0022] 图1.以不同浓度吐温80作乳化剂所制得的松油醇纳米水乳液液滴尺寸随时间稳定性的曲线。

[0023] 图2.以mPEG-b-PLGA作乳化剂所制得的松油醇纳米水乳液的初始粒径分布图。

[0024] 图3.以APG8-10作乳化剂所得的松油醇纳米水乳液的初始粒径分布图。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0026] 实施例1

[0027] 使用吐温80作为乳化剂,乙醇作为水溶性有机溶剂,通过微腔体内高速射流混合制备松油醇纳米水乳液。

[0028] 分别取0.33、0.25、0.17mL松油醇和0.17、0.25、0.33mL吐温80溶于4.5mL乙醇中,形成三个配比的松油醇与吐温80混合物,分别为2:1、1:1、1:2。将溶有松油醇和吐温80的乙醇溶液分别与5mL水通过微腔体内高速射流混合,腔体体积30 μ L,混合雷诺数约为7000,得到10mL松油醇纳米水乳液。利用动态光散射仪对乳液液滴大小时间稳定性测试。

[0029] 如图1可知,松油醇乳液配方中控制吐温体积大于等于松油醇体积的0.5倍,小于等于煤油体积的2倍,所得乳液粒径小于200nm且稳定至少一个月,PDI均小于0.30。说明吐温80作为乳化剂时制备的纳米水乳液粒径、随时间稳定性好、单分散性窄。

[0030] 实施例2

[0031] 本实施例为配方对比实施例:使用mPEG-b-PLGA作为乳化剂、丙酮作为水溶性有机溶剂,通过微腔体内高速射流混合制备松油醇纳米水乳液。

[0032] 取90mg mPEG-b-PLGA粉末与0.5mL松油醇完全溶于4.5mL丙酮中作为油相。将5mL水作为水相。两相通过微腔体内高速射流混合,腔体体积30 μ L,混合雷诺数约为7000,制备得到10mL纳米水乳液。

[0033] 利用动态光散射仪对乳液液滴大小和分布进行测定,如图2所示,平均直径 $d_I=699$ nm,多分散系数 $PDI=1.0$,且粒径不稳定,一天后尺寸增大到1微米以上。结果说明以mPEG-b-PLGA作乳化剂、丙酮作为水溶性有机溶剂时制得松油醇乳液液滴的初始尺寸大稳定性低。

[0034] 实施例3

[0035] 本实施例为配方对比实施例:使用APG8-10作为乳化剂、丙酮作为水溶性有机溶剂,通过微腔体内高速射流混合制备松油醇纳米水乳液。

[0036] 0.5mL松油醇溶于4.5mL丙酮的混合物作为油相,APG8-10 (2.5vol%)的水溶液作水相。将两相通过微腔体内高速射流混合,腔体体积30 μ L,混合雷诺数约为7000,得到10mL松油醇纳米水乳液。

[0037] 利用动态光散射仪对乳液液滴大小和分布进行测定,液滴大小分布如图3所示,平均直径 $d_I=341$ nm,多分散系数 $PDI=0.29$ 。但在一天后平均直径变为微米级。说明以APG8-10作为乳化剂、丙酮作为水溶性有机溶剂时制备的纳米水乳液初始尺寸大,稳定时间短。

[0038] 实施例4

[0039] 产品清洗效果对比实验:松油醇纳米水乳液、市售某松油醇类水剂清洗剂、0.9%乙醇溶液与水对不同材质上的污渍的清洗。

[0040] 以实施例1中的配方(松油醇与吐温80体积比为1:1)制备获得的松油醇纳米水乳液以及市售某松油醇类水剂清洗剂用水各稀释50倍(稀释后松油醇类化合物浓度分别为0.05vol%与0.17vol%),与0.9%乙醇溶液及水作清洗效果对比。

[0041] 使用如表1所列各类材质,在其表面往相同方向使用相同的力擦洗相同次数,室温晾干后对比效果。+++++表示能完全清洗干净;++++表示大部分污渍可以清洗干净;+++表示

约一半污渍可以清洗干净;++表示小部分污渍可清洗干净;+表示污渍几乎无变化。

[0042] 以下的表1显示了对各类表面污渍的清洗效果,试验结果证明均是本发明公开的松油醇纳米水乳液为最佳方案。

[0043] 表1

	本发明的松油醇 (0.05vol%) 纳米 水乳液型清洗剂	市售某松油醇类化 合物 (0.17vol%) 水剂清洗剂	乙醇 (0.9vol%) 水溶液	水
[0044] 玻璃表面记号笔字迹	+++++	+++	++	+
大理石地板表面污渍	++++	+++	++	++
陶瓷水池表面污垢	+++++	++++	++	++
塑料板表面胶带痕迹	+++++	+	+	+
木板桌表面字迹	+++++	++++	+++	++
皮革表面油污	+++++	+	+	+

[0045] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何形式上的限制,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,依据本发明的技术实质,对以上实施例所作的任何简单的修改、等同替换与改进等,均仍属于本发明技术方案的保护范围之内。

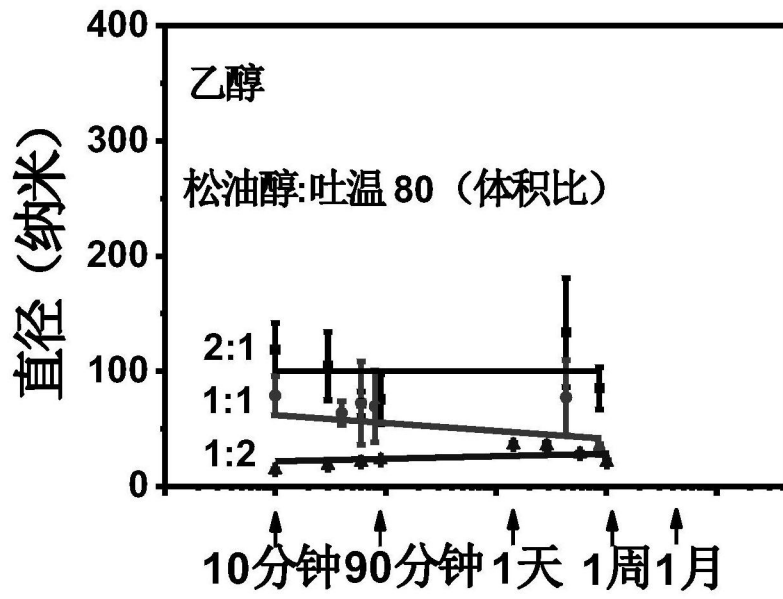


图1

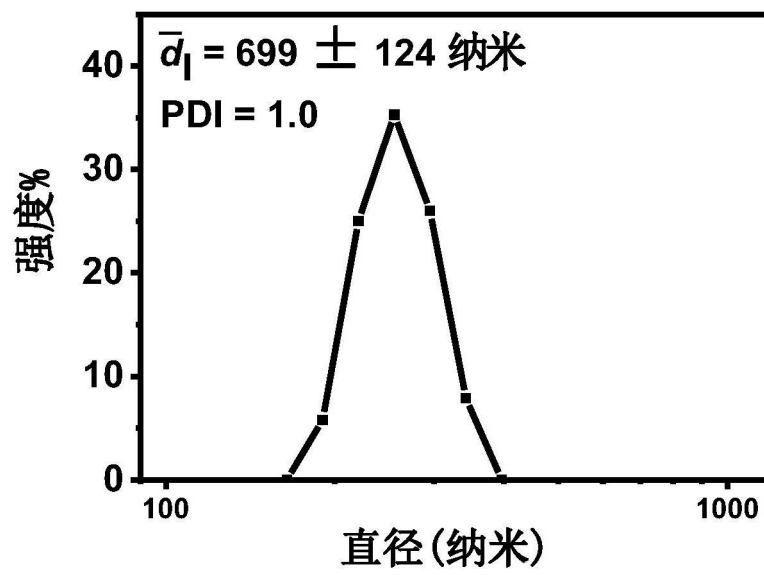


图2

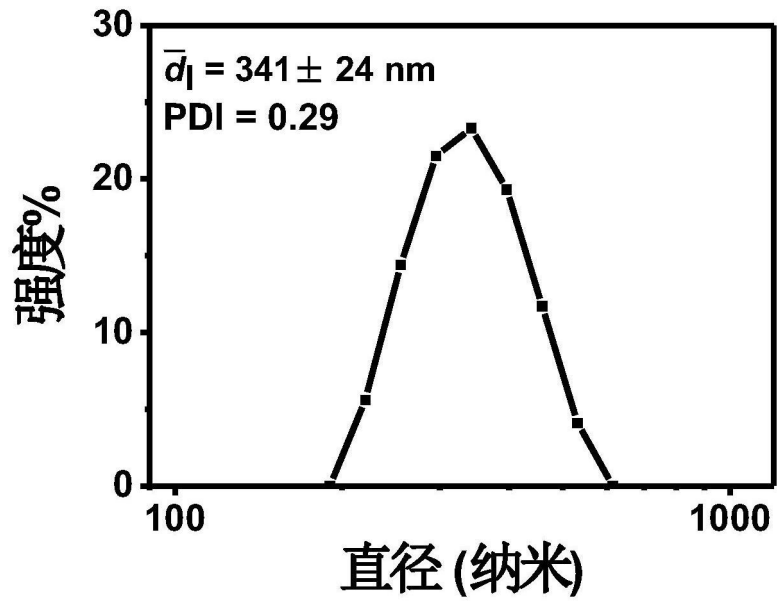


图3