大小二成分粒子懸濁液の噴霧乾燥による無機質殻 マイクロカプセルの製造と製品特性[†]

山田則行・安部英一・広末英晴

九州工業技術試験所^{††}

大きさの異なる粒子からなる懸濁液の噴霧乾燥粒子に偏析が見られることから、大小二成分の粒子を含む懸濁液を噴霧乾燥することにより大粒子集合体の周囲が小粒子で被覆された無機質殻マイクロカプセルを製造することを試みた。大粒子と小粒子の粒径比および体積分率を変えて得られるマイクロカプセルのSEM観察および細孔径分布が測定された。小粒子の体積分率が2/3以上のとき、粒径比が0.1と0.2の場合に小粒子からなる殻が形成され、粒径比が0.5の場合には小粒子による殻の形成は見られなかった。小粒子として無機質の超微粒子であるコロイダルシリカを用いると、その体積分率が0.7以上であるとき水銀圧入式ポロシメータでは細孔(10nm以上)が検出されないマイクロカプセルが得られた。このマイクロカプセルは大粒子として塩基性炭酸マグネシウムを用いたとき、pH2の緩衝溶液中で徐放性を示した。コロイダルシリカ殻からの有効成分の溶出はコロイダルシリカ中のソーダ分の溶出した後に形成される細孔を通して行われることが推定された。

緒 言

広い粒度分布を持つ粒子(以下はこの粒子を噴霧乾燥粒子に対し一次粒子という)の懸濁液を噴霧乾燥して得られる造粒物の内部に一次粒子の粒径の相違に起因する偏析、すなわち、小粒子が表面に偏在することは古くから知られた現象であり、噴霧乾燥法により均質な混合物を得ようとする場合の欠点として認識されている⁴⁾。しかし、この現象はコーティングの一つの方法としてみることができる。すなわち、大小二成分粒子からなる懸濁液を噴霧乾燥すれば、主として大粒子からなる芯部分とそれを包み込む形で小粒子からなる殻部分とで構成された一種のコーティング粒子(マイクロカプセル)が得られることが期待される。

マイクロカプセルの製造法には多くの方法⁵⁾があるが、このなかで噴霧乾燥法は工業的に活用できる技術の一つであり、本報で提案する粒子の偏析現象を利用したマイクロカプセルの製造方法の開発は、一次粒子として無機質の微粒子を選択することができるため、徐放性、耐熱性あるいは高強度のマイクロカプセルの製造を可能とすることから有意義である。

著者らは一次粒子が大小二成分粒子からなる懸濁液を噴霧乾燥することにより、偏析現象を利用した無機質殻

のマイクロカプセルを製造する方法およびその製品特性について検討したので報告する。

1. 実験試料

噴霧乾燥法により無機質殻を形成させるには芯物質、殻物質ともに分散媒に不溶性の一次粒子を選択する必要がある。ここでは分散媒として水を使用したので、殻物質には水に不溶でかつ分散性の整粒されたミクロンオーダーの炭化ケイ素(不二見研磨材工業(株)、GCシリーズ、以下GCと略称する)およびnmオーダーのコロイダルシリカ(触媒化成工業(株)、カタロイドSシリーズ)を用いた。また芯物質には上述のGCおよび水に難溶性の塩基性炭酸マグネシウム($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、徳山曹達(株)、品名:TT、以下MHCと略称する)を混合して用いた。

実験に用いた殻物質および芯物質の組合わせをTable 1に示す。なお、組合わせDにおいてコロイダルシリカとしてSi500(固形分濃度29wt%)とSi80P(固形分濃度37wt%)の混合物を用いたのは3・2節で述べるように、Si500が乾燥しにくい物質のためその一部をより大きな粒子で置き換えて乾燥を促進するためであり、また芯物質にMHCを混合したのは、酸性溶液中でのMHCの溶出過程を測定することで殻の評価を行うためである。

[†] 1992年1月8日受理; 粉体工学会第6回製剤と粒子設計シンポジウム(御前崎, 1989年10月)にて発表

^{††} 〒841 鳥栖市宿町

Table 1 Combinations of shell and core materials

	Combination				
	A	B	C	D	
Shell material	GC*	GC	GC	Colloidal silica**	
Size	(#8000) 1 μm	(#6000) 2 μm	(#3000) 5 μm	(Si500)+ <6nm	(Si80P) 80nm
Core material	GC	GC	GC	GC + MHC***	
Size	(#1500) 10 μm	(#1500) 10 μm	(#1500) 10 μm	(#4000) 3 μm	(TT) 2 μm

* GC ; Green silicon carbide, solids density 3200kg/m³
 ** Si500 ; Solids density 2500kg/m³, Si80P ; Solids density 2100kg/m³
 *** MHC ; Magnesium hydroxide carbonate, solids density 2160kg/m³

Table 2 Volume fraction of finer particles in various binary mixtures of different-sized particles

Combination	Run	Volume fraction of finer particles [-]	Porosity [-]	
			Obs.	Cal.
A (1 μm +10 μm)	A 0	0.00	0.51	—
	A 1	0.33	0.52	0.395
	A 2	0.50	0.51	0.423
	A 3	0.67	0.52	0.482
	A 4	0.75	0.53	0.507
B (2 μm +10 μm)	A 5	1.00	0.57	—
	B 1	0.67	0.54	0.481
C (5 μm +10 μm)	B 2	1.00	0.56	—
	C 1	0.67	0.54	0.512
	C 2	1.00	0.57	—

Table 3 Composition of colloidal silica systems
(GC : MHC=0.41 : 0.59, volume basis)

Run	Volume fraction of Si500 f_{500} [-]	Volume fraction of shell material F_s [-]	Specific surface area of microcapsules $\times 10^{-3}$ [m ² /kg]
D 0	—	0	3.4
D 1	1	0.81	—
D 2	0.84	0.81	0.4
D 21	↓	0.76	0.3
Washed			7.1
Released			5.2
D 22	↓	0.68	0.2
D 23	↓	0.51	2.9
D 3	0.67	0.81	
D 4	0.48	0.81	0.9
D 41	↓	0.77	2.3
D 42	↓	0.66	3.2
D 43	↓	0.52	5.0
D 5	0.34	0.81	4.8
D 6	0	0.81	22.9

2. 実験方法

2.1 マイクロカプセルの製造

2.1.1 懸濁液の調製

1) 大小二成分のGC粒子からなる懸濁液 Table

1中の組合わせA, B, Cのそれぞれの懸濁液については、結合剤として用いたポリビニルアルコールの1%水溶液にTable 2に示す組成の大小二成分粒子の所定量を投入後、スターラーで攪拌・混合して調製した。なお固体濃度は50wt%と一定にした。本報ではこの懸濁液を大小二成分粒子系と呼ぶ。

2) 超微粒子と有効成分からなる懸濁液 Table 1

1中の組合わせD, すなわち、上記、大小二成分粒子系の小粒子をコロイダルシリカで置き換え、大粒子をGCと

MHCの混合物とした場合については懸濁液を次のように調製した。まず、殻物質、コロイダルシリカSi500およびSi80Pを蒸留水で1.5倍(質量基準)に希釈し、それぞれの所定量をスターラーで混合した。つぎに、コロイド分散液に芯物質であるMHCとGCの所定量を投入しつつスターラーで混合・攪拌して懸濁液を調製した。殻物質中のSi500の体積分率 f_{500} および懸濁液中の固体のうち、殻物質の占める割合 F_s はTable 3に示すように設定した。なお芯物質のGCとMHCの混合割合は同表に示すように容積基準で0.41 : 0.59と一定にした。懸濁液の固体濃度は24wt%~38wt%の範囲であった。本報ではこの懸濁液をコロイダルシリカ系と呼ぶ。

2.1.2 噴霧乾燥

Fig. 1に実験に用いた噴霧乾燥装置の概略を示す。装

置は塔径1.6m、円筒部高さ0.9m、円錐部高さ1.3mの大きさをもち並流式である。噴霧化は直径7cmの円盤による高速回転によって行った。

前述の方法で調製した各種の懸濁液をチューブポンプを用いて12000rpmで回転している回転円盤に約70ml/minの速度で供給し、塔内へ噴霧した。噴霧滴は塔上部から塔内へ旋回流で流入する120°Cの加熱空気と接触し、乾燥した。後述する物性測定の対象とした噴霧乾燥品は塔最下部において回収した。このとき乾燥装置出口温度は約80°Cであり、塔内の温度もこれにほぼ等しかった。

2.2 乾燥速度

殻物質と芯物質の組合せDにおいては、殻物質としてコロイダルシリカを用いているが、コロイダルシリカ(特にSi500)はTable1に示すように超微粒子のためその乾燥速度が遅く、噴霧乾燥のように限られた時間(数10秒)内に乾燥を完了させるためには、殻としての性質を損なうことなく乾燥速度を速めることが必要である。そのため乾燥速度の遅いSi500の一部を比較的大きな粒子からなるSi80Pで置き換えて乾燥の促進をはかった。

乾燥速度の測定は、本来液滴について行うべきであるが、ここではSi80Pの乾燥速度の促進に及ぼす効果を知ればよいので、比較的簡単な方法によって測定を行った。すなわち、定置型の恒温乾燥器中に直径5.25cmの皿を、乾燥器の上に設置した天秤に吊しておき、その中に測定すべき組成からなる懸濁液の所定量を入れて、水分の蒸発による天秤の指示変化から乾燥速度を求めた。

2.3 噴霧乾燥品の性状

噴霧乾燥品(以下MCと略称する)の性状は比表面積、細孔径分布、有効成分の溶出速度、SEM観察による表面状態および大きさによって調べた。測定の対象としたMCは74 μ m以下のものであり、5%径は約25 μ m、50%径は約42 μ mであった。

比表面積はBET法(脱気温度100°C)で、細孔径分布は水銀圧入式ポロシメータで測定した。

溶出試験は、コロイダルシリカ系MCの徐放特性を調べるために以下の方法で行った。有効成分であるMHCは、水には難溶性であるが酸にはすみやかに溶解するので、溶出液として、pH2の緩衝溶液(HCl:0.2M, 161ml+KCl:0.2M, 125ml+水)500mlを調整し、この溶液中にMC, 100mgを浮遊懸濁させ、懸濁液約4mlを経時的に分取、汙過して検液とした。検液は希釈して原子吸光光度計により溶出した炭酸マグネシウムを定量した。なお、攪拌速度はMCが十分均一に懸濁している状態を保つよう調節した。均一に分散した懸濁液を分取するので、溶出液中の懸濁粒子の濃度は一定に保たれるため、溶出液の追加補充は行わなかった。溶出液の温度は

Fig.1 Schematic diagram of co-current spray-dryer

20°Cとした。

3. 実験結果および考察

3.1 大小二成分の粒子からなる懸濁液の噴霧乾燥

大小二成分粒子系のMCの細孔径分布をFig.2(a),(b),(c)に示す。図中のA0,A5,B2,C2は単一径粒子からなる懸濁液の場合であり、細孔径のピーク値はそれぞれ3 μ m, 0.3 μ m, 0.9 μ m, 1.4 μ mであって、一次粒子径のおよそ1/3の値となっている。これに対し大小二成分の混合粒子からなる懸濁液の噴霧乾燥から得たMCの細孔径分布は、単一径粒子の懸濁液から得たMCのそれとは異なるものの、小粒子の体積分率が0.67以上においては粒径比が0.1と0.2のとき単一径粒子の懸濁液から得たものとはほぼ同じ細孔径分布を示した(Fig.2(a)のA3,A4および(b)のB1)。しかし粒径比が0.5ではFig.2(c)のC1のように細孔径のピークが大・小粒子単独のものとの中間にある。このことは、大小それぞれの粒子が懸濁液中では完全に混合していても、噴霧滴が乾燥される過程において、大小粒子の粒径比および小粒子の体積分率に依存して、液状水の移動に伴う小粒子の表面への集積、すなわち、殻が形成されたりされなかったりすることを示している。

Fig.3に組合せAで得たMCのSEM写真を示す。同図よりFig.2(a)に示したように、小粒子の体積分率が0.33(Run A1)では小粒子による表面の被覆は不十分だが、0.67(Run A3)ではほぼ完全に被覆された粒子となっていることがわかる。

Table2には水銀ポロシメータを用いて測定した各Runの

(a) Combination A series

(c) Combination C series

(b) Combination B series

(d) Critical size of finer particles, d_f , passing through the interstices of coarser particles packed loosely

Fig. 2 Pore diameter distributions of microcapsules consisting of two different-sized particles

Fig. 3 SEM of microcapsules of combination A series

MC の空隙率の実測値と大小二成分粒子混合系の充填空隙率を推定する徳光の式⁶⁾から得られた計算値とを示している。大小二成分粒子混合系の充填において空隙率はつねに単一成分の空隙率より低くなるが^{1,2)}、表において、大小二成分粒子系の MC の空隙率の実測値は徳光の式から得た計算値よりかなり大きく、このことから、大小二成分粒子系の MC の内部では大粒子と小粒子は完全混合状態になくそれぞれが芯部と殻部にかなり偏在していることが示唆される。

大小二成分粒子系の MC における上記の偏析現象は液

滴の乾燥過程を示す概念図 Fig. 4 を用いて次のように説明される。すなわち、乾燥は滴の表面で起こるので、表面近くの固体濃度を高くしつつ滴は収縮していく。滴の外周部にある粒子は中心部に向かって移動することになるので、中心部の液体は外周部に向かって移動することになる。このとき移動する液体に伴伴される程度の大きさの粒子は滴の表面に集積していく。本報で取り扱っている一次粒子の粒度においては収縮が停止した後も液状水の移動があり、したがって同様の現象が限界含水率になるまで継続され则认为られる。限界含水率について

Fig. 4 Schematic diagram of drying process of a droplet of suspension of two different-sized particles

は測定していないが10%と見積もっても³⁾最終的に形成される空隙の2/3に相当する液は収縮停止後も液状水として表面に向かって移動するものと考えられる。その結果、完全に乾燥された粒子は表面に小粒子の殻を形成したMCになる。このとき、大粒子集合体を被覆するための小粒子が不足しておればFig. 4(a)に示すように不完全なMCとなり、小粒子が十分あればFig. 4(b)のように完全なMCとなる*。また、移動する液体に伴伴されないほど大きい粒子や粒径比(小粒子径 d_f /大粒子径 d_c)がある程度以上大きい場合には偏析は起こらないであろう。滴の表面近くでは、限界含水率に達する以前であっても粒子はほとんど接触している状態、すなわち、大粒子の最粗充填構造が形成されていると考えたとFig. 2(d)に示すように、大粒子間の空孔を通り抜けられる小粒子の大きさは大粒子のおよそ0.41倍以下である。

Fig. 2に示した実験結果からは、懸濁液中に粒径比が0.2以下でしかも小粒子の体積分率が0.67以上である大小二成分の粒子を含む場合の噴霧乾燥品は、殻に小粒子の集積したMCとなることがわかった。このことは大粒子として有効成分を、小粒子として超微粒子を用いることでより緻密な殻を持つ徐放性MCが製造されることを

* すべての小粒子がMCの表面に集積すると理想化して殻の厚みをRun A3で粒子径 $50\mu\text{m}$ の場合について推定する。小粒子、すなわち、殻物質の体積分率 F_s は、MC1個粒子の体積を V_T 、芯部の体積を V_c 、殻および芯部の空隙率をそれぞれ ϵ_s 、 ϵ_c とすると、次式で与えられる。

$$F_s = \frac{(V_T - V_c)(1 - \epsilon_s)}{V_c(1 - \epsilon_c) + (V_T - V_c)(1 - \epsilon_s)} \quad (1)$$

Fig. 3に示したようにMCは球形で直径を D_T 、芯部の直径を D_c とすると殻の厚み Δs は次式で与えられる。

$$\Delta s = (D_T - D_c)/2 \quad (2)$$

Table 2より $\epsilon_s=0.57$ 、 $\epsilon_c=0.51$ とするとEq. (1)より V_c すなわち D_c が得られるのでEq. (2)より Δs は $8.1\mu\text{m}$ と求められる。大粒子の構成する細孔径はFig. 1(a)より、およそ $3\mu\text{m}$ であることから、この場合、細孔径のおよそ2.7倍の厚さの殻が形成されていることになる。

Fig. 5 Influence of volume fraction of colloidal silica Si500 on drying rate of slurries of combination D series

示唆している。

3.2 超微粒子と有効成分とからなる懸濁液の噴霧乾燥および製品からの有効成分の溶出特性

前節で述べたように、大小二成分粒子系懸濁液を噴霧乾燥することにより、小粒子で被覆されたMCが製造できることがわかったので、本節では大小二成分系の小粒子を超微粒子であるコロイダルシリカに置き換え、大粒子をGCとMHCの混合物としたコロイダルシリカ系のMCの特性について述べる。

Table 3にすでに示したようにコロイダルシリカ系において殻物質をSi500とSi80Pの混合物としたのは、前述のように乾燥の促進をはかるためであり、コロイダルシリカ系の種々の懸濁液の乾燥速度の測定結果をFig. 5に示す。Si500のみの系(Run D1)では含水率が2程度から減率乾燥過程を示すのに対し、Si80Pのみの系(Run D6)では、含水率が0.5程度から減率乾燥過程を示すことがわかる。後述するように、芯物質である有効成分の徐放化のためにはSi500は必須な物質であるので、噴霧乾燥法による徐放性MCの製造のためには緻密な殻形成し、かつ乾燥速度の速い組成を見いだすことが必要である。

コロイダルシリカ系では徐放性MCを製造することが主目的であり、芯物質であるMHCの溶出過程を測定することでMCの徐放性を評価した。

Fig. 6はMCからの溶出過程、すなわち所定時間毎の溶出率(全溶出量に対する溶出量の比)を測定した結果である。溶出速度は殻の組成に依存することが明らかで

Fig. 6 Release profiles of magnesium hydroxide carbonate in acidic solution from microcapsules of combination D series

ある。すなわち Si80P のみの系 (Run D6) では、コロイダルシリカ殻を形成させていない Run D0 とほぼ同じ溶出過程を示しており、粒径が 80nm 程度で形成された殻では徐放効果を発揮していない。また Run D0 で得た MC には河嶋ら⁴⁾も指摘している大きな陥没孔が観察された。一方、Si500 のみの系 (Run D1) では徐放性を示しており、殻物質の体積分率を 81% としたとき、Si80P の混合率が 33% 程度 (Run D3) までは Run D1 と同じ溶出過程を示すことがわかる。これは Si80P の混合率が 33% 程度までは、Si80P 粒子が Si500 の相の中に埋め込まれて、溶出制御膜としての殻の性質が Si500 のみからなる殻とほぼ同じとみなされるためであろう。Fig. 7 は Run D2 の MC の SEM 写真である。同図より、コロイダルシリカは表面に集積していることおよび陥没孔の無い滑らかな表面となっていることがわかる。

Fig. 5 から明らかなように Run D2 または D3 は D1 に比べて、乾燥速度がかなり改善されること、および Fig. 6 から明らかなように Run D2 または D3 は D1 とほぼ同じ溶出特性を示すことの 2 点からコロイダルシリカ系での殻の最適組成は D2 または D3 である。

徐放性の MC は芯物質の溶出速度を制御できることが必要である。溶出速度は殻の組成を変えることおよび殻の組成を一定にして、殻物質と芯物質の体積分率すなわち膜厚を変化させることで制御できる。

Fig. 8(a), (b) はそれぞれ溶出時間 t_{63} (ここでは t_{63} = 全溶出量の 63% に達する時間) に及ぶコロイダルシリカの組成 f_{500} および殻物質の体積分率 F_s について調べた結果である。Fig. 8(a) において、 $f_{500} > 0.7$ のとき Si500 のみの場合と同じ膜性能を示すことから、Si80P はその添加量が 30% 程度までは Si500 膜の増量剤となることがわかる。

殻の最適組成である Run D2 または D3 の殻物質の体積分率の影響を Run D2 の組成について調べた。また

Fig. 7 SEM of microcapsules of combination D2 series

Run D4 についても比較検討のため同様の試験を行った。Fig. 8(b) によれば、溶出時間に及ぶ殻物質の体積分率の影響は Run D2, D4 とともに著しい。このことを Fig. 9(a) に示す Run D2 シリーズの MC の細孔径分布の測定結果から検討する。図中、Run D0 は芯物質のみの場合の細孔径分布であり、約 $0.8 \mu\text{m}$ にピークを示している。これに対し Run D2, D21, D22 の MC は細孔の存在をほとんど示さないが、Run D23 の MC では芯物質の形成する細孔が相当量測定されており、この体積分率では殻物質が不足して芯物質の集合体を十分に被覆していない (系は異なるが Fig. 3 中の A1 またはモデル的には Fig. 4 の (a) に示される状態にあると考えられる) ことがわかる。したがって、Fig. 8(b) の関係は、殻物質が $F_s < 0.5$ では芯物質集合体表面の被覆が不完全なため溶出時間 t_{63} があまり大きくならないこと、 $F_s = 0.5 \sim 0.7$ は細孔が完全に塞がる過程で、溶出時間 t_{63} が顕著に増大すること、 $F_s > 0.7$ では細孔が完全に塞がれ、その後、殻の厚みが増加する過程で溶出時間 t_{63} が漸増することを示しているものと考えられる。

3.3 コロイダルシリカ系からの有効成分の溶出過程

コロイダルシリカ系のうち Si500 が所定の比率で混合された組成では徐放性の MC を製造できることがわかったので、つぎに溶出過程について考える。

Table 3 中の比表面積の測定結果において Run D2, D21, D22 の場合、MC に nm オーダーの超微粒子が含まれていることを考慮すれば (構成粒子の粒径とその体積分率とから計算される比表面積は Run D2 の場合約 $280 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)、同表に示す比表面積の実測値はきわめて小さいこと、そして、この比表面積の実測値から計算される Run D2, D21, D22 の MC の平均粒径は $10 \mu\text{m}$ 程度で

(a) Volume fraction of colloidal silica (Si500)

(b) Volume fraction of shell material

Fig. 8 Influences of the volume fraction of colloidal silica and volume fraction of shell material on release time

(a) Untreated MC

(b) Washed or released MC

Fig. 9 Pore diameter distributions of microcapsules of combination D series

あり、この値はMCの実際の大きさに近いこと、さらに、Fig. 9(a)に示したように、コロイダルシリカで完全に覆われたMCにはほとんど細孔が測定されていないこと等から、これらの組成においては、コロイダルシリカは微粒子殻というよりむしろガラス状の固体殻を形成していると推察される。

しかし、Fig. 6に示したように細孔の存在しないMC

たとえばD2シリーズにおいても有効成分であるMHCが溶出していることから、溶出液に投入されたMCの殻に何らかの変化が生じていると考えられる。そこでMHCを溶出させることなく殻のみの変化を知る目的でMCの水洗(MCを10mg/mlの濃度で純水中に浮遊懸濁させ、溶出平衡に達した後—このとき液のpHはおよそ12であった—ろ過して、エチルアルコールで洗浄し、110°Cで

乾燥)を行った。ただし、本水洗処理におけるMHCの溶出量はたとえばRun D21のMCの場合 $0.08 \times 10^3 \text{ mg/kg-MC}$ であった。これは全溶出量 ($124 \times 10^3 \text{ mg/kg-MC}$) のおよそ0.07%にすぎず、水洗処理においてMHCはほとんど溶出しなことが確認された。

Fig. 9(b)にRun D21のMCの未処理、水洗処理、溶出処理品それぞれのポロシメータによる細孔径分布の測定結果を示す。図より水洗処理品の細孔径分布は未処理品のそれと同等であり、殻に何らの変化もないようにみえる。しかし、Table 3に示したBET法による比表面積の測定結果によれば、Run D21のMCの水洗品は未処理品に比べて約24倍の大きさの比表面積をもつ。このことは水洗処理によって、MCはその殻にポロシメータでは検出できない程度(10nm以下)の細孔が確実に生成していることを示唆している*。一方、溶出処理品はピーク値が30nm程度の細孔径分布をもつMCに変わっている。

Fig. 10はRun D2のMCおよびその水洗品の溶出試験において、Naの溶出割合をMHCの溶出割合に対してプロットしたものである。コロイダルシリカSi500には多量のソーダ分($\text{Na}_2\text{O}=4.4 \text{ wt\%}$)が含まれており、これがMHCの溶出と密接に関連して溶出していることがわかる。未水洗品では、Naは全溶出量の約50%がMHCの溶出に先んじて溶出し、その後は両者はほぼ比例して溶出している。これに対し水洗処理したMCからのMHCとNaのそれぞれの溶出はほぼ比例関係にあること、また水洗処理によりソーダ分がおおよそ半分に減少していることがわかる。

以上のことからSi500を主成分とするコロイダルシリカ系でのMHCの溶出過程として次のことが考えられる。すなわち、まず、水あるいは酸によってコロイダルシリカ殻中のソーダ分が溶出し、そこに形成された細孔からMC中に移動した酸がMHCを溶解し、ついで、その細孔を通してMHCが溶出するのであろう。

結 言

噴霧乾燥法により液滴の乾燥収縮に伴う粒子の偏析現象を利用した無機質殻マイクロカプセルの製造について検討した。適切な粒度構成をもつ大小二成分粒子系懸濁液の噴霧乾燥品は大粒子集合体を芯としてその周囲を小粒子で被覆された粒子となることがわかった。大粒子を有効成分とし、小粒子を水ガラス類似のコロイダルシリカとしたとき噴霧乾燥品は徐放性の粒子となることがわ

* 現在、水洗処理したMCの窒素ガス吸着等温線を測定しており、10nm以下の細孔が存在する結果を得ているが、この実験結果は溶出過程におけるMCの殻構造の変化としてまとめ、続報で述べたい。

Fig.10 Release of sodium and magnesium hydroxide carbonate from microcapsules

かった。コロイダルシリカ殻からの有効成分の溶出はコロイダルシリカ中のソーダ分の溶出した後に形成される細孔を通して行われることが推定された。

Nomenclature

D_c	= core diameter	[μm]
D_T	= diameter of microcapsule	[μm]
d_c	= diameter of coarser particle	[μm]
d_f	= diameter of finer particle	[μm]
F_s	= volume fraction of shell material in microcapsule	[-]
f_{500}	= volume fraction of Si500 in shell material	[-]
Δs	= shell thickness	[μm]
t_{63}	= release time at 63% released	[min]
V_c	= volume of core in microcapsule	[m^3]
V_T	= volume of microcapsule	[m^3]
ϵ_c	= porosity of core in microcapsule	[-]
ϵ_s	= porosity of shell in microcapsule	[-]

Literature cited

- 1) Abe, E. and H. Hirose: *J. Chem. Eng., Japan*, 15, 490 (1982)
- 2) Furnas, C.C.: U.S. Bur. Mines Rept. of Invest., No.2894 (1928)
- 3) Kagaku Kogaku Kyokai Hen: "Kagaku Kogaku

- Binran", p.659, Maruzen (1988)
- 4) Kawashima, C. and Y. Murata: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **61**, 605 (1953)
- 5) Nakahara, Y.: *Hyomen*, **25**, 578 (1987)
- 6) Tokumitsu, Z.: *J. Materials Sci., Japan*, **13**, 752 (1964)

Preparation of Inorganic-Shell Microcapsules by Spray-Drying Suspensions of Particles of Two Different-Sizes

Noriyuki Yamada, Eiichi Abe and Hideharu Hirose

Government Industrial Research Institute, Kyushu, Tosu 841

Key Words : Spray Drying, Microencapsulation, Sustained-Release, Binary Mixture, Inorganic Shell

Segregation of particles resulting from difference in size has been observed in spray-dried products consisting of particles with a wide size distribution. As an application of this segregation phenomenon to encapsulation technology, spray-drying suspensions of two particles of two different sizes was carried out for the purpose of producing microcapsules having a shell made up of fine particles. Spray-drying suspensions of SiC-SiC mixtures with a size ranging from 1 to 10 μm provided microcapsules thoroughly covered with finer SiC particles under the conditions of a volume fraction of finer particles larger than 2/3 and a particle size ratio less than 0.2. When colloidal silica of nm order was used as a shell material 2 μm magnesium hydroxide carbonate of as a core material, microcapsules free from micropores of size more than 10 nm were obtained. The microcapsules showed sustained-release behavior in an acidic solution of pH 2, which seemed to be induced by micropores in the shell formed after dissolution of the soda component.