——一般論文——

トリメリット酸無水物のマイクロカプセルトナー

(2001年8月23日受理)

手嶋勝弥*・彦坂眞一

近年, さまざまな手法によるマイクロカプセル作製が研究されている. 本研究では, 印刷分野において発泡抑制剤として使用される, トリメリット酸無水物(TMA)のマイクロカプセルトナーを, コアセルベーション法の一種である有機溶媒中での相分離(溶媒置換)法により作製した. カプセル材料を決定するために, 樹脂溶解度パラメーターを利用した. カプセル壁材料にはエチレン-メタクリル酸共重合樹脂を, 溶媒置換時の良溶媒にはトルエン(溶媒(a))を, 貧溶媒(分散媒)には枝分れ鎖脂肪族炭化水素系溶媒[Isopar-L(溶媒(b))]]を使用した. 両溶媒, カプセル壁材料およびTMA間には, 次の関係が要求される. (1)壁材料は溶媒(a)に完全に溶解する. (2)TMA粉末は溶媒(a)に分散するが, 溶解しない. (3)壁材料およびTMA粉末は溶媒(b)に溶解しない. 帯電制御剤として, レシチンおよび塩基性バリウムペトロネートあるいは塩基性カルシウムペトロネートの混合物を使用することで, 正あるいは負の任意のトナー極性にすることができた. 作製されたマイクロカプセルトナーは, 市販の印刷機で印刷可能であり, 所望の壁紙発泡抑制効果が得られた.

1 緒 言

マイクロカプセルとは, 直径がマイクロメートル級の微小容器の総称であり, しん物質とそれを封止する皮膜物質から成り立つ. 現在, このマイクロカプセルは, 医薬品^{1)~3)}, 化粧品⁴⁾, 食品⁵⁾, およびトナー⁶⁾などとして, 幅広い分野で使用され, さまざまなカプセル特性⁷⁾⁸⁾が研究されている. トナーに言及すると, 着色剤(顔料等)が樹脂により被覆される形でマイクロカプセルが形成されており, 皮膜の働きによって, 帯電物質の保持あるいは紙等の媒体への定着が可能となる. マイクロカプセル作製方法は, 皮膜の形成方式の違いにより, 化学的, 物理化学的あるいは機械的作製方法に大別される. なかでも物理化学的手法の一種である相分離法⁹⁾は, 非常に簡便な作製方法であり, 水を用いずに皮膜を形成することも可能である.

電子印刷分野を中心に幅広く研究されているトナーは, 固体(粉体)あるいは液体状の2種類に大別される. 液体トナーとは, マイクロカプセルを電気絶縁性溶媒中に分散し, 帯電制御剤を添加することで, 正または負に帯電させたものである^{9)~11)}. 液体トナーは, 固体トナーよりも粒子径を小さくできるため, 高精細印刷に適している. 現在, 印刷の小ロット化, あるいは多品種化(オンデマンド化)が進み, さまざまな特性を有する機能性トナーが求められている.

これまで, 印刷分野で発泡抑制剤として使用されるトリメリット酸無水物(以下TMAと略記する)をトナー化した報告例はなく, トナー化技術も確立していない. そこで本研究では, TMA

のマイクロカプセル化, さらにはマイクロカプセルを帯電させ, トナー化することを目的とした. マイクロカプセルは, 溶媒への樹脂溶解度差を利用した相分離法により作製された.

2 実 験

2.1 溶解度パラメーター

樹脂溶解度差は, 通常, 溶解度パラメーター(SP値(σ))と呼ばれ, 樹脂同士の相溶性, 非相溶性を表す指標として知られている. 樹脂と溶媒との関係では, 溶媒に対する樹脂の溶解性の程度をSP値により表すことができ, 樹脂のSP値と溶媒のSP値の差が小さければ溶解性が大きく, 易溶性となり, 一方, その差が大きければ溶解性が小さく, 不溶性となる. 樹脂のSP値(σ_p)測定方法には, さまざまな方法がある. 本研究では, 分子引力定数から算出する方法, すなわち, 樹脂を構成する官能基または原子団の分子引力定数(G)およびモル体積(V)から, 式(1)により算出される値を使用した¹²⁾¹³⁾.

$$\sigma_p = \Sigma G/V \quad (1)$$

さらに, 溶媒のSP値(σ_s)は, Hildebrand-Scatchardの溶液理論¹⁴⁾¹⁵⁾に基づき, 分子間引力を考慮した, 式(2)により算出される値¹³⁾を使用した.

$$\sigma_s = (\Delta E_v/\Delta V_1)^{1/2} \quad (2)$$

ここで, ΔE_v は蒸発エネルギー, ΔV_1 は分子容積であり, $\Delta E_v/\Delta V_1$ は凝集エネルギーである.

樹脂と溶媒のSP値を考慮することで, 溶媒中での樹脂状態を推定することができる. 溶媒置換法のような希薄系からのカプセル化では, 良溶媒中では単分子状かつ分子鎖が伸びた状態で存在していた樹脂が, 貧溶媒中では分子鎖が縮まって粒子化し, 析出

すると考えられる。したがって、貧溶媒として、樹脂が膨潤する程度の SP 値差を有する溶媒を使用するか、あるいは樹脂が全く溶解しないような SP 値差の大きい溶媒を使用するかが、マイクロカプセルの粒径に影響を及ぼす。

2.2 試料

溶媒置換法によるマイクロカプセル作製では、しん物質を核にして、樹脂被覆が行われる。このため、良溶媒には、しん物質を溶解しないこと、あるいは樹脂溶解性の高いことが要求される。さらに、揮発性が高いほど、溶媒置換が容易となる。上記を考慮し、良溶媒として、トルエン($\sigma_s=8.9$)を選択した。トルエンは共重合樹脂に対して溶解性が高く、かつ本研究で使用されるしん物質である TMA に対しては不溶性あるいは難溶性である。

液体トナーでは、マイクロカプセルが帯電性を有するため、電気絶縁性溶媒が貧溶媒(分散媒)として使用される。分散媒には $10^{10} \Omega \text{ cm}$ 以上の体積抵抗を有することが要求され、液状の脂肪族炭化水素が最適である。

しん物質を被覆する樹脂には、二つの特性が要求される。一つは、しん物質表面に吸着する部位を有することであり、もう一つは、分散媒に溶解あるいは膨潤する部位を有することである。前者は皮膜形成に寄与し、後者は分散媒中でのマイクロカプセルの分散性に寄与する。本研究では、貧溶媒に対する親和性が低い第一モノマー単位と、貧溶媒に対する親和性が高い第二モノマー単位から構成される共重合樹脂を選択しなければならず、貧溶媒と樹脂の間に、下記条件(1)–(3)の SP 値特性が要求される。

(1) 共重合樹脂を構成する第一モノマー単位のみから構成されたホモポリマーの SP 値(σ_{p1})と、分散媒の SP 値(σ_s)との差 $\Delta(\sigma_{p1}-\sigma_s)$ が 1.0 以上であること。

(2) 共重合樹脂を構成する第二モノマー単位のみから構成されたホモポリマーの SP 値(σ_{p2})と、分散媒の SP 値(σ_s)との差 $\Delta(\sigma_{p2}-\sigma_s)$ が 1.0 以下であること。

(3) 二つの上記ホモポリマーの SP 値(σ_{p1} , σ_{p2})の差 $\Delta(\sigma_{p1}-\sigma_{p2})$ が 0.5 以上であること。

本研究では、上記条件を考慮し、分散媒として Isopar-L(枝分れ鎖脂肪族炭化水素系溶媒)(σ_s 値: 7.3)を、皮膜物質としてエチレン(σ_{p2} : 8.1)–メタクリル酸(σ_{p1} : 9.4)共重合樹脂を選択した。下記計算式に示すように、これらの試料は上記条件(1)–(3)を十分満たしている。

$$(1) \quad \sigma_{p1}-\sigma_s=9.4-7.3=2.1 \quad \Delta(\sigma_{p1}-\sigma_s)=2.1 \geq 1.0$$

$$(2) \quad \sigma_{p2}-\sigma_s=8.1-7.3=0.8 \quad \Delta(\sigma_{p2}-\sigma_s)=0.8 \leq 1.0$$

$$(3) \quad \sigma_{p1}-\sigma_{p2}=9.4-8.1=1.3 \quad \Delta(\sigma_{p1}-\sigma_{p2})=1.3 \geq 0.5$$

エチレン:メタクリル酸共重合樹脂の共重合比は重量比で 90:10、融点は 95°C 、および ASTM D-1238(American Society for Testing and Materials)で規定されるメルトフローレート(MFR と略記)は 500 dg/min である。この MFR は重量平均分子量に換算すると、約 25 万となる。

さらに、マイクロカプセルを分散媒中で帯電させるための帯電制御剤(Charge Control Agent: 以下 CCA と略記する)としてレシチンおよび塩基性バリウムペトロネート(以下 BBP と略記する)あるいは塩基性カルシウムペトロネート(以下 BCP と略記する)の混合物を使用した。レシチンは、その分子中に疎水性の脂肪酸グリセリド基、および親水性のリン酸エステル基あるいは(2-ヒドロキシエチル)アミノ基の両者を保有しているため、両

Fig. 1 Chemical structures of raw materials.

イオン性の界面活性性を有している。レシチンを単独で使用する、マイクロカプセルは両帯電(正および負)になった。レシチンとともに BCP(カルシウムスルホネート: 約 45 wt.%, 水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムに由来するカルシウム: 約 3 wt.%, および鉱油: 約 52 wt.%)を添加すると、マイクロカプセルは負に帯電した。一方、レシチンおよび BBP を添加すると、マイクロカプセルは正帯電した。このように、添加する CCA の種類および量により、マイクロカプセル帯電を容易に制御することができる。

本研究で使用されたトナー原料(しん物質、樹脂、良溶媒、および帯電制御剤)の構造式を Fig. 1 に示す。分散媒の Isopar-L はイソパラフィン系溶媒である。

2.3 マイクロカプセルトナー作製方法

本研究では、樹脂の溶媒への溶解性(SP 値)の違いを利用したカプセル化技術を使用し、トナーを作製した。このカプセル化技術(相分離方法)を溶媒置換法と呼ぶ。溶媒置換法は、樹脂を溶解性の高い溶媒(良溶媒)中に溶解させた後、しん物質を分散させ、さらに溶解性の低い溶媒(分散媒)を徐々に添加しながら良溶媒のみを除去し、しん物質表面に樹脂を吸着・被覆させる方法である。溶媒置換法では、希薄系からマイクロカプセルを作製するため、良溶媒中で樹脂が十分に伸展し、しん物質表面への吸着が良好となる。溶媒置換法により作製されたカプセルの粒子径は非常に小さく、均一となる。しかし、希薄系からのトナー作製であるため、皮膜が薄くなるという欠点もある。

まず、TMA (3.6 g)、エチレン–メタクリル酸共重合樹脂 (3.6 g)、および CCA (0–1.2 g)の混合物をトルエン (80 g)中に添加した後、ホモジナイザーおよびペイントシェーカーを使用して、溶解・分散させた。得られた溶解・分散液中に、室温の Isopar-L (360 g)を超音波照射しながら添加し、次いで、エバポレーターを使用してトルエンのみを除去し、マスタートナーを得た。最終的に、得られたマスタートナーを Isopar-L で希釈して、トナー濃度を 4 wt.%に調整した。

2.4 マイクロカプセル評価方法

マイクロカプセルの極性および帯電量を以下の方法で測定した。間隔 1.0 cm の黄銅製電極板 (5.0 cm × 4.5 cm)の間に、24 時間静置後のマイクロカプセルトナーを満たし、高電圧発生装置 (KEITHLEY 社製)を使用して、両電極間に 1000 V の電圧を印加し、通電開始から 60 秒間の電流値を経時的に測定した。まず、通電開始時の初期電流量(I_0)から 60 秒経過後の電流値(I_{60})までを積分して、通電開始から 60 秒経過するまでに費やした初

Fig. 2 Illustration of TMA microcapsule toner.

Table 1 Dependence of polarity of microcapsule on CCA

CCA	Polarity	CCA	Polarity
①Lecithin	+	①+②	+
②BBP (Basic Barium Petronate)	+	①+③	-
③BCP (Basic Calcium Petronate)	+	①+④	+
④Sulfate system	+	①+⑤	+
⑤Aminoalcohol system	×	③+⑤	±

期総電荷量(Q_0)を算出した。次に、通電開始から 60 秒後の電流値に基づいて、定常状態の 60 秒間に費やされる電荷量(Q_{60})を算出し、両電荷量の差を算出することで、マイクロカプセルの総電荷量(Q_t)を算出した式(3)。

$$Q_t = Q_0 - Q_{60} = Q_0 - I_{60} \times 60 \text{ s} \quad (3)$$

その後、マイクロカプセルトナーが付着した電極板を電流値測定用セルから取り出し、乾燥させ、電極板上のマイクロカプセルトナー付着量を測定した。この付着量(M)と総電荷量(Q_t)に基づいて、マイクロカプセルトナー比電荷、すなわち、トナー 1 g 当たりの帯電量(Q_t/M)($\mu\text{C/g}$)を算出した。

3 結果および考察

作製条件を最適化した溶媒置換法により、TMA のマイクロカプセル化およびトナー化が可能となった。TMA マイクロカプセルトナーの構造モデルを、Fig. 2 に示す。溶媒置換法によるマイクロカプセル化では、メタクリル酸部位が TMA 表面に吸着し、溶媒親和性のあるエチレン鎖が溶媒中に分散する形で、薄いカプセル壁を形成する。さらに、この皮膜樹脂に CCA が吸着し、帯電すると考えられる。このマイクロカプセル粒径は約 3.0 μm であり、TMA 粒径とはほぼ同じであった。CCA とマイクロカプセル帯電の関係を Table 1 に示す。CCA を選択することで、帯電を任意に制御でき、所望のトナー極性が得られることがわかった。本研究では、印刷評価装置の特性上、マイクロカプセルを負帯電させる必要があるため、CCA としてレシチンおよび BCP の混合物を選択し、トナー帯電特性を評価した。

3.1 マイクロカプセルトナー初期電流値の CCA 添加量依存性

CCA 添加量と通電開始時の初期電流値(I_0)の関係を Fig. 3 に

Fig. 3 Dependence of initial current on the amount of CCA.

Fig. 4 Dependence of initial current on keeping time.

示す。CCA として、レシチンおよび BCP の混合物を使用した。混合比は、1 : 1 とした。CCA 未添加では、マイクロカプセルは帯電せず、初期電流値もゼロであった。CCA 添加量を増加させると、 I_0 は直線的に増加した。初期電流値が 2627 nA のとき、トナー帯電量は 582 $\mu\text{C/g}$ であった。 I_0 および I_{60} は、電子写真方式の印刷での画像濃度に影響を及ぼす、トナー帯電量に直接的に影響する。例えば、 I_0 が非常に小さい場合、トナー 1 g 当たりの帯電量(Q_t/M)が非常に小さくなり、印刷時の不具合(かぶり等)が発生する。反対に、 I_0 が大きい場合、帯電量は大きくなり、画像濃度が低下する。印刷機に合わせた帯電量の調整が必要であるが、Fig. 3 からわかるように、CCA 添加量により容易に帯電量を制御することができる。

3.2 マイクロカプセルトナー初期電流値の経時変化

CCA (レシチン : BCP = 1 : 1) を 0.8 g 添加したときの、初期電流値の経時変化を Fig. 4 に示す。TMA マイクロカプセルの初期電流値は経時的に減少した。CCA と TMA が反応することにより、マイクロカプセルの帯電状態が変化すると考えられる。つまり、溶媒置換法で作製されたマイクロカプセルは、希薄系からの作製であるため、皮膜が非常に薄く、部分的に TMA 表面が露呈していると考えられる。トナー帯電を安定させるためには、被覆状態を向上させる必要があると考えられる。

4 結 論

マイクロカプセル作製技術の一種である、相分離(溶媒置換)法

により、トリメリット酸無水物のマイクロカプセル化およびトナー化に成功した。作製されたマイクロカプセルトナーは、市販の印刷機において印刷可能であり、壁紙用途として十分な発泡抑制効果を有することが確認された。樹脂溶解度パラメーターを利用し、マイクロカプセル材料を決定した。また、帯電制御剤としてレシチンおよび塩基性バリウムペトロネートあるいは塩基性カルシウムペトロネートの混合物を使用することで、正および負の任意の極性をマイクロカプセルに保有させることが可能となった。現状では、マイクロカプセル帯電の安定性が乏しいため、実用面ではさまざまな問題を有する。現在、材料あるいは作製方法の面から、マイクロカプセルの帯電安定化方法を検討中である。

- 1) F. Lim, A. M. Sun, *Science*, **210**, 908(1980).
- 2) P. R. Hari, T. Chandy, C. P. Sharma, *J. Microencapsulation*, **13**, 319(1996).
- 3) O. Gåserød, A. Sannes, G. Skjåk-Bræk, *Biomaterials*, **20**, 773(1999).
- 4) T. Sekine, K. Yoshida, F. Matsuzaki, T. Yanaki, M.

- Yamaguchi, *J. Surfact. Deterg.*, **3**, 309(1999).
- 5) R. Pedroza-Islas, E. J. Vernon-Carter, C. Durán-Domínguez, S. Trejo-Martínez, *Food Res. Inter.*, **32**, 367(1999).
 - 6) Z. Tianyong, F. Xuening, S. Jian, Z. Chunlong, *Dyes Pigm.*, **44**, 1(2000).
 - 7) K. Makino, Y. Fujita, K. Takao, S. Kobayashi, H. Ohshima, *Colloids Surf.*, **21**, 259(2001).
 - 8) N. Zydowicz, P. Chaumont, M. L. Soto-Portas, *J. Membr. Sci.*, **189**, 41(2001).
 - 9) J. R. Larson, G. A. Lane, J. R. Swanson, T. J. Trout, L. El-Sayed, *J. Imaging Technol.*, **17**, 210(1991).
 - 10) K. A. Pearlstine, *J. Imaging Sci.*, **35**, 326(1991).
 - 11) I. Chen, *J. Imaging Sci. Technol.*, **39**, 473(1995).
 - 12) P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71(1953).
 - 13) K. L. Hoy, *J. Paint Technol.*, **42**, 76(1970).
 - 14) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes", 3rd ed, Reinhold Publishing Corp., New York (1949).
 - 15) G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **8**, 321(1931).

Microcapsule Toner of Trimellitic Anhydride

Katsuya TESHIMA* and Shin-ichi HIKOSAKA

Research & Development Center, Dai Nippon Printing Co., Ltd.; 250-1 Wakashiba,
Kashiwa-shi 277-0871 Japan

There have been many studies on the fabrication of microcapsules by the use of various techniques. Among these techniques, liquid phase separation method is most promising for microencapsulation of trimellitic anhydride (TMA) since it provides TMA microcapsules without using an aqueous solution. TMA, used as foaming control agent in the field of printing, was microencapsulated by liquid phase separation (called solvent displacement method) in organic solvents. The solubility parameters were used in order to determine the raw materials of TMA microcapsules. Considering the solubility parameters of polymer, copoly (ethylene/methacrylic acid) was used as the capsule wall material. In our experiments, two kinds of solvents, toluene (solvent (a)) and Isopar-L (solvent (b)), were used. The following conditions were adopted: (1) The wall material was completely dissolved in solvent (a); (2) TMA powder was well dispersed in solvent (a) but was not dissolved in solvent (a); and (3) the wall material and TMA powder were not dissolved in solvent (b). By using the mixtures of lecithin and basic barium petronate (BBP) or basic calcium petronate (BCP) as charge control agents, TMA microcapsules were charged both positively and negatively. The liquid toner prepared in this study was applicable to a commercial printing machine. Furthermore, the foaming control effects satisfied the requirements for products in the printing industry.

~~~~~