テーマ資料

(色材, 59 [9] 552-556. 1986)

in situ 重合法によるマイクロカプセルとその利用

木 田 末 男*

1. はじめに

マイクロカプセルとは、本来は“微少な容器”を意味する言葉であるが、一般的には、この容器の中に芯物質または核物質・内包物と呼ばれる液体・固体または気体を封じ込めたものをさす。芯物質を微少な容器に封じ込める操作をマイクロカプセル化と呼ぶが、これにはまず分散媒中で芯物質を微粒化し、ついで微粒化された芯物質を包み込むという方法と、微粒化と同時に包み込むという方法がある。この点なじみの医薬用カプセルが容器を先に作ってから芯物質（薬効成分）を充テンするという方法で作られるのとは異なっている。

in situ 重合法によるカプセル化は、芯物質の内部からか、あるいは外部からか、どちらか一方のみからリアクタント（モノマー、プレポリマー、触媒など）を供給し、芯物質の周囲に膜を形成させてマイクロカプセルを作成する方法である。内部から、または外部からの一方のみからリアクタントが供給される点で、界面重合法と区別されている。*in situ* 重合法によるマイクロカプセル化の原理図を図-1 に示す¹⁾。

重合が進み、生成したポリマーが芯物質および分散媒（通常は水）に対して不溶性となり、結果として芯物質を内部に包み込んだカプセルとなる。この場合、芯物質の周囲（界面）にのみポリマーが析出（沈積）するように、リアクタント組成および分散媒の物性を決定する必要がある。

一般的な *in situ* 重合法による工程図を図-2 に示し、*in situ* 重合法によるカプセル化の特徴を次に示す²⁾。

- (1) カプセルプロセスが単純である。
- (2) カプセルサイズのコントロールがしやすい。

昭和 61.5.7 受理
Microcapsules by *in situ* Polymerization
Method and Their Applications
Sueo KIDA

* 松本油脂製薬株式会社
大阪府八尾市洪川町 2-1-3 (〒581)

- (3) 単一カプセルが得やすい。
- (4) 内包量（膜厚）を容易に変えることができる。
- (5) 膜の物理的性質をコントロールしやすい。
- (6) リアクタントとして安価なものが使用できる。
- (7) カプセル化に比較的長時間を要する。

以上のように、*in situ* 重合法によるマイクロカプセル化は多くの利点を持っているにもかかわらず工業化の例は少ない。

2. 熱膨張性マイクロカプセルとその利用

内部から重合してカプセルを形成する *in situ* 重合法を用いたカプセルとして、熱膨張性マイクロカプセルが開発され、製造販売されている³⁾。このカプセルは揮発性膨張剤を内包した粒径 10~30 μm の球状で、120°C 前後で数分加熱すると、粒径で 4~5 倍、体積で 100 倍

図-1 *in situ* 重合法によるカプセル化の原理図

〔氏名〕 きだ すえお
〔現職〕 松本油脂製薬(株)第3研究部主事
〔趣味〕 読書、囲碁、釣り、ラジコン飛行機
〔経歴〕 昭和 42 年阪大理工卒、昭和 48 年阪大大学院理修了。昭和 42 年入社。現在に至る。理博。

図-2 内部からの *in situ* 重合法によるカプセル化の概略工程図

図-3 熱膨張性マイクロカプセルの SEM 写真(×2000)

図-4 マツモトマイクロスフェアの粒径分布

前後に膨張する。マイクロカプセルが膜ポリマーの軟化点以上に加熱されると膜が軟化を始め、同時に内包剤の蒸気圧により膜が押し拡げられカプセルは膨張する。この時内包剤の大部分は膜を透過し、マイクロカプセルの外側に拡散する。加熱温度が高すぎると内包剤の透過は速く、膨張倍率は低下する。同様に、加熱時間が長すぎると、一度膨張したカプセルは収縮を起こし、膨張倍率は低下する。

商品名としては、マツモトマイクロスフェア F-30・F-50・F-60 などがある。図-3 に SEM 写真を、図-4 に粒径分布を示す。

図-5 レリーフ像作成プロセス (立体コピーシステム)

良好な熱膨張性マイクロカプセルとするには、内包物質(膨張剤)の沸点・構造、粒径、粒径分布、開始剤および膜ポリマーの軟化点、加熱時の伸度・強度・ガスバリア性などを考慮する必要がある。粒径は、分散剤・分散安定剤(保護コロイド)の種類と量および乳化分散方法によってコントロールされる。

2.1 立体コピーシステム

熱膨張性カプセルと電子写真技術を応用して、紙面上に立体(レリーフ)画像を形成する技術が開発され、“盲人用立体コピーシステム”として市販されている⁴⁾。

図-5 は、立体画像形成プロセスを示したものである。感熱発泡層は、熱膨張性マイクロカプセルとそれをベース層(上質紙)に接着させる熱可塑性樹脂とから成って

いる。前半は、通常の電子写真プロセスと同じである。電子写真用のトナーは光の吸収が大きく、ハロゲンランプのような高輝度光源の照射によりトナーの付着部のみ選択的に加熱が起こり、表面の隆起が起こる。

このシステムを使用すれば、通常の事務用コピーと同じ手軽さで、盲人用触察画像が得られ、原型の作成の手間もいらないので、盲人教育・盲人への情報伝達場で喜ばれている。

2.2 含水爆薬鋭感剤としての利用

含水爆薬中の気泡は鋭感剤として作用するが、特に、閉じ込められた気泡が良いとされている。熱膨張性カプセルは、カプセルの乾燥体を熱気流に分散させる乾式法、または、カプセルスラリー（媒体：水）を飽和水蒸気と混合する湿式法によって、マイクロバルーンとすることができる。このマイクロバルーンは、閉じ込められた気泡となっており、含水爆薬の良好な鋭感剤として利用できることが報告されている⁵⁾。特徴としては、真比重が小さく、少量の添加で比重調整ができ、したがってコストを低減できること、可燃物であるため爆力を低下させないこと、耐圧強度が強く、段発時の前段撃波による破壊が少なく効率がよいことなどがある。

2.3 自己充テン性封止材

熱膨張性マイクロカプセルを利用し、暖まった金型内でひとりでに膨張して、キャビティ内を充テンし硬化する新しいタイプの樹脂が開発された⁶⁾。フラットな形状をした偏平モーターは、巻き線の直径が 0.3 mm 以下になると絶縁性などが劣化しやすくなるという問題があった。これは、封止樹脂を金型に注入してコイルを固定する際、注入末期に注入圧が急激に高まって、コイルが金型内で動くのが原因らしい。自己充テン樹脂を用いると、注入圧力の問題は解決される。

同封止材を用いると、周辺部は密度が小さく、中心に近づくに伴って密度が大きくなるように作ることができる。モーター性能を向上させるのに最適な密度分布を与えることができる。カプセルが膨張しながらキャビティ内を充テンしていくので、遠くまで流れていった部分はカプセルの膨張率が大きく、密度が小さくなるのである。軽量化は 8% にすぎないが、密度分布の効果により、慣性モーメントが約 15% 減少し、立ち上がり時間は約 20% 高速化している。

2.4 シンタクチックフォーム

樹脂のマトリックスに規則的なキャビティをもたせた構造を、広い意味でシンタクチックフォームといい、具体的には中空微小球体を用いて作られる。熱膨張性カプセルは前述のようにマイクロバルーンとすることがで

図-6 封止材料硬化物の密度分布

き、シンタクチックフォームに利用できる⁷⁾。他の軽量フィラーに比べ、比重を著しく低下させることが可能で、比重の調整が容易に、かつ広範囲に行える。また、球体が弾性体であり、かつ気泡が緻密なため、破損を防ぎ、クグ打ちやネジの保持力にも優れている。このシンタクチックフォームとしての用途として、合成木材・合成大理石・ポート・浮き類やサンドイッチ構造の芯材やリブなど、剛性の必要な部分への使用が考えられている。

ゴムスポンジに利用した場合、緻密な完全独立気泡を構成し、一段加硫でフォーム層を形成できるほか、加硫時の臭気・金型汚れが少ないことなど、有利な点が認められている。

2.5 その他

熱膨張性マイクロカプセルは、熱可塑性樹脂たとえば塩ビオルガゾル、エチレン酢ビ・アクリルまたはウレタン樹脂エマルジョンなどと配合して、「発泡性インク」とすることができる。種々の模様をこの発泡性インクを用い印刷後加熱して、凹凸模様（レリーフ）付けた壁紙、バスローブ、トレーナー、袋物が多く市販されている。

また、パルプとともに抄紙し、加熱すれば、軽量で厚さ・不透明性が増し、剛性の大きな紙とすることができる。軽量化と剛性を生かした例として、スピーカーコーン紙（振動板）への利用がある⁸⁾。

編織布・不織布、起毛布などに発泡性インクを塗布または含浸し、加熱すれば、多孔質層を形成し、合成皮革とすることができる。さらに、サンディングを行い、スエード調とすることもできる⁹⁾。

3. カプセル化無機材粉体とその利用

3.1 静電相互作用によるカプセル化

無機粉体の表面改質法としては、カップリング剤による処理が広く行われているが、グラフト重合法・プラズ

印刷インキ基礎講座 (第IV講)

(色材, 60 [9] 488-495. 1987)

印刷インキの色

一 見 敏 男*

1. 印刷インキの色

日本工業規格 JIS-Z 8105-1982「色に関する用語」には、「色」の意味が次のように説明されている。

「(1) 色名 (たとえば灰, 赤, 黄緑, うすい青, 茶色) または色の三属性で区分または表示できる視知覚の特性。

(2) (1) により特性付けられる知覚によって認識される物体の視覚特性。

(3) (1) によって特性付けられる知覚によって認識される光自体の質的特性。

(4) (1) によって特性付けられる知覚の原因となる物理刺激を表示する三刺激値のような三つの数値の組で表される色刺激の特性。」

この(4)にある「色刺激」という言葉は、別に「目に入って有彩または無彩の色の感覚を生じる可視放射」と説明されている。これを要約すると、赤とか黄緑とかの名で呼ばれている色というものは、物体と光と目という三つの要素によって形成されるものであるということになる。

色を感じとらせる物体には、花や果物、石など有機・無機の自然物もあれば、印刷インキ、絵具、塗料などの人工の色材もある。これらの色材には、色の原料成分としての色料の一つである顔料が含まれており、特別な場合には染料も使用されている。顔料も染料も色をおびた微粉末で、水や油などに溶解するものを染料、不溶性のものを顔料という。これらの色料が、化学的な分子構造の差や、粒子の形状、結晶形などのちがいで、それに照射された白色光の中から特定の波長の色光を吸収し、残りの色光が透過または反射して目に入り、脳に刺激を伝達して色の感覚を形成させることになる。

昭和 62. 4. 20 受理

Color of Printing Inks

Toshio ICHIMI

* 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区日本橋 2-3-13 (〒104)

インキの主成分の一つであるビヒクルは、顔料粒子を版から紙その他の被印刷体の表面に運んで固着させることを主な機能としているが、顔料粒子をぬらして包み、紙面に平滑な乾燥膜を形成する度合いによって、顔料の発色を補助するはたらきもする。

印刷インキの諸機能の中で、色は最も重要なものであるということが出来る。一部の特殊インキ (芳香インキ、磁性インキ、隆起インキなど) は別にして、一般の印刷インキの使用目的は、印刷物として原稿を再現することであり、視覚に訴える印刷効果を形成する主役が色だからである。インキの流動性や乾燥性などの機能は、所要の印刷効果が十分に発揮されるために必要な、過程的な性質に過ぎない。どんなに流動性や乾燥性がすぐれていても、希望される色が出ていなかったり、色ちがいがあれば、それだけで印刷物はクレームを受けることになる。

しかも、印刷インキによる色再現は、塗料やプラスチック着色剤などの場合とちがって、後述するようにきわめて複雑で微妙な発色手法によったり、数多くの変動要因の影響を受けるものであり、最高度の技術を必要とする内容を持っているのである。

2. 色再現のしくみとインキ

印刷インキによる色再現には次の5つのタイプがあって、印刷物の種類や原稿の種類による使い分けが行われている。¹⁾

2.1 レギュラーインキによる色再現

レギュラーインキは、標準インキとも呼ばれ、各イン

〔氏名〕 いちみ としお

〔現職〕 東洋インキ製造(株)常勤顧問 [趣味] カード奇術

〔経歴〕 昭和20年 東洋インキ製造に入社、印刷インキ部長、印刷システム担当理事等を経て現在に至る。

マ重合法などの適用も知られている。しかし、適用できる無機物が限定されていたり、高度の技術を必要としたり、工程が複雑かつ繁雑なことなど、工業的製造法としてはいくつかの難点を有している。最近、無機粉体の存在下、水媒体中でビニルモノマーの重合を行うという簡単な方法で、カプセル化無機粉体が得られるようになった¹⁰⁾。この方法は、無機粉体と生成ポリマーの表面荷電を考慮して、重合条件を適宜選択すれば、ほとんどすべての粉体をほとんどすべてのビニルポリマーで、均一かつ強固にカプセル化することができ、しかも、単一カプセル化が可能である。カプセル化機構としては、反応系にわずかに溶出してくる金属イオン、界面活性作用を有する化合物などの影響も無視できないものの、重合の初期段階では、主として無機粉体表面電荷と成長中のポリマー、あるいは生成したポリマー末端基による電荷との静電的相互作用が大きな影響をおよぼしており、その後、無機粉体表面上のポリマー層にビニルモノマーが溶解して、さらに重合が進行し、良好なカプセル化がなされるものと考えられている。

表-1 に、金属酸化物のカプセル化の例を示す¹⁰⁾。中性付近で正の ζ -電位をもつアルミナの場合は、正のポリマー末端を与える開始剤 2,2'-アゾビス (2-アミノプロパン) 塩酸塩 (AIBA・2 HCl) よりも、負のポリマー末端を与える過硫酸カリウム (KPS) でカプセル化が容易に進行し、負の ζ -電位をもつシリカでは、逆に AIBA・2 HCl で容易にカプセル化が進行することが分かる。

3.2 高分子吸着層被覆無機粒子によるシード重合

無機粒子の表面を直接有機ポリマーでカプセル化する代わりに、まず無機粒子表面を、別の両親媒性ポリマーで吸着処理し、高分子吸着層で覆われた無機粒子を核にして、シード重合する方法である。無機粒子の両親媒性ポリマーによる吸着処理において、できるだけ厚く、緻密な吸着層を形成させ、この吸着層を傷つけないような条件で重合しカプセル化することが重要である。

表-1 金属酸化物粉体のカプセル化

金属酸化物	ζ -電位 mV	重合開始剤	生成全ポリマー 中のカプセル化 ポリマー/wt%
Al ₂ O ₃	+27	AIBA・2 HCl	32
		KPS	100
TiO ₂	-10	AIBA・2 HCl	73
		KPS	66
SiO ₂	-26	AIBA・2 HCl	95
		KPS	3

モノマー：MMA, 60~65°C, 0.5 h

図-7 HPC の飽和吸着量の温度依存性

単分散性 SiO₂ 粒子を用い、粒子の吸着処理にヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を使用した例がある¹¹⁾。HPC-水系は、温度の上昇で沈殿を形成する、いわゆる下限臨界共溶温度を示し、この温度は 46~52°C にある。HPC は、SiO₂ 粒子と PSt ラテックス両方に対して、温度の上昇にともなって飽和吸着量を増す (図-7)。この HPC の吸着量の増大が、無機性表面の SiO₂ 粒子と有機性表面の PSt ラテックスの両系で共通にみられることは、HPC が両表面と親和性をもつことを示している。

HPC を飽和吸着させ、十分洗浄した SiO₂ 粒子を核粒子に用い、シード重合をしたものは、カプセル化されない SiO₂ 粒子をほとんど含まず、生成した系の分散性も安定である。吸着させた HPC の吸着層は、洗浄しても粒子表面にそのまま保持され、無機粒子を含む系での重合において、媒介効果を示し、有機ポリマーによるカプセル化を促進する。

3.3 両親媒性モノマーによるカプセル化

界面活性剤は異相界面での吸着性があり、カチオン界面活性剤は無機物質に対する吸着性が高い。この性質を利用して、カチオン界面活性剤型モノマー [I] をシリカ粒体に吸着し、重合を行うと、生成ポリマーによる粒子表面の均一なカプセル化のことが見いだされている¹²⁾。

このような界面活性剤型モノマーの無機粉体への吸着性を利用した *in situ* 重合法による無機粉体の表面処理 (カプセル化) は、今後のさらなる発展が期待されることである。

3.4 カプセル化無機粉体の利用

カプセル無機粉体は表面処理の手軽な方法であり、従

来の製造工程の改善のみならず, 材料物性の向上さらには新しい複合素材としても期待できる。その利用としては, 分散性のよい顔料・フィラー・静電塗料用粉体, 樹脂成形が容易で機械的強度も大きいところから, 優れた導電性プラスチック・電磁シールド材, プラスチック磁石, 磁性爆薬, 磁性トナー, セラミック粉体, 人工骨・人工歯などの医療材料への応用, さらに圧電・焦電材などの変換機能, センサ機能, 分離機能を有する材料などへの応用が提案されている¹⁰⁾。

4. 化粧品内包カプセル

マイクロカプセルの機能のなかには, 形態の改変(みかけ上固体にできる), 隔離効果, 保護, 保存効果(不安定物質の安定化)がある。これらの機能を生かし, 化粧品動作により破壊され, 内包されている化粧油が放出されるマイクロカプセルを粉体として取り出し, 化粧品素材として利用しようと試みがなされている¹³⁾。

種々のマイクロカプセル化法が検討された結果, 無機系分散剤を用いた *in situ* 重合法により, 最も良好なカプセルが得られることが分かった。得られたカプセルは, 非透過性に優れ, 活性剤水溶液中での加熱試験, 長期保存試験においても, 変形や油もれを起こすことなく安定である。化粧品動作によるカプセルの破壊度は, 内包量と密接な関係があるが, その他に粒径, 膜ポリマー組成, 内包物組成によっても変化する。

内包油としては, 炭化水素類, 高級脂肪族エステル類, シリコーンオイルなどであるが, 脂肪酸, 高級アルコール, 高粘度オイルでは良好なカプセルは得られにくい。極性の高いものは, それ自体が油滴界面に配向し, 油滴界面に膜ポリマーの連続相が形成されているのを防いでいるものと考えられている。高粘度オイルでは, 油滴分散が完全でなく, また形成されたポリマーの界面への配向が防げられるものと考えられる。

5. あとがき

in situ 重合法によるカプセルの幾分の例を記してき

たが, その他にも, 農薬, 香料, 接着材, 素示材, 溶媒, 触媒, 感圧カプセル, トナーなどへの応用も可能である。マイクロカプセルは, 高機能性・高付加価値商品である反面, コストアップにつながるため, それに見合う機能を発揮できるような利用面, あるいは利用方法を考える必要がある。目的とする機能を十分に発現させるためには, 膜物性のみならず, カプセル形状, 粒径, 内包量(膜比)などを考慮する必要がある。さらに, カプセル使用時の工程条件をも十分に把握しておく必要がある。カプセル化には数多くの方法があり, 目的とする機能をもつカプセルに最も適当な方法が選ばれるべきである。さらに, 個々のカプセル化法のみでなく, 種々のカプセル化法を組み合わせることで, より機能性の高いカプセルが開発できることが期待できる。読者諸氏のカプセルに寄せられる熱いまな差しを熱望するものである。

文 献

- 1) 小石真純: 化学, 32 [9], 687 (1977)
- 2) マイクロカプセル研究会: “マイクロカプセル化の新技術とその用途開発・応用実例”, 経営開発センター出版部, p.65 (1978)
- 3) 特公昭 60-21770
- 4) 特公昭 54-89638, 特開昭 56-92544
- 5) U. S. P., 3, 773, 573
- 6) 山下文敏, 坂野富明: *National Technical Report*, 29 [1], 11 (1973)
- 7) 相川 潔: 工業材料, 21 [8], 55 (1973)
- 8) 特公昭 53-39130
- 9) 特開昭 56-31079
- 10) 小野堯之, 山口 格: 高分子, 34 [12], 90 (1985) 特公昭 53-4028
- 11) 古澤邦夫, 木村吉宏, 田川 徹: 高分子論文集, 40 [10], 697 (1983) 特公昭 60-58237
- 12) 長井勝利: 高分子, 33 [9], 686 (1984)
- 13) SCCJ 研究討論会講演要旨集, p.14 (1985) 特開昭 59-73510, 特開昭 60-824