微粒子応用講座 (第Ⅶ講)

色材, 71 [9], 593-598 (1998)

マイクロカプセル

田中 真人*

1. はじめに

マイクロカプセルは、大きさが数 μm から千 μm の範囲にある微小容器の総称であり、この容器内に固体、液体あるいは気体を閉じ込めることができる。微小容器であることから、マイクロカプセルの構造は、閉じ込められる物質（芯物質、コア）とこれを取り囲む物質（カプセル壁、シェル）から構成されている¹⁾。

マイクロカプセルの代表的な機能は以下のようである。

①芯物質をカプセル壁により周囲から隔離・保護する機能……芯物質が高活性物質、有害物質、高揮発性物質である場合に有効となる。

②芯物質を必要な時に瞬時に放出する機能……カプセル壁を破壊して芯物質を必要時に瞬時に放出して利用しようとする場合に有効となる。

③芯物質の放出速度を制御する機能……必要な量だけの芯物質を、必要な時間かけて放出しようとする場合に有効となる。

④芯物質の性状にかかわらず見掛け上粉体として取り扱える……芯物質が液体や気体であっても、カプセル化することにより固体粉末状にすることができることから、異種物質と任意の割合に混合することが可能となる。この際カプセル化することで、母材との親和性を調整することができる。

⑤芯物質の味や臭いをマスキングする機能……特に、医薬品や食品で不快感を与える物質である場合に有効である。

マイクロカプセルがこのような機能を有していること

平成 10. 5. 21 受理
Microcapsules
Masato TANAKA

* 新潟大学工学部
新潟県新潟市五十嵐二の町 8050 (〒950-2181)

から、医薬品、食品、土木・建築材、情報記録材料、塗料・接着剤、農薬、化粧品、飼料、トイレタリー、衣類、等あらゆる分野で利用されている。また、新たなる機能発現の可能性の期待から、種々の視野から新規なマイクロカプセルの開発とその用途開発が活発に行われている²⁾。

マイクロカプセルに関する著書、文献は多くあるので、本講では、マイクロカプセルの構造、形状、分類、調製法等のような基本的事項について述べるとともに、各種分野におけるマイクロカプセルの応用例について著者の研究結果をも交えて紹介する。

2. マイクロカプセルの構造および形態

マイクロカプセルの代表的な構造と形態を図-1 に示した³⁾。形態に関しては、球形と非球形（異形）に分類される。芯物質（核）の数および形態に関しては、単核型（一つの芯物質）、多核型（複数の芯物質）およびマトリックス型に分類される。どのような形態になるかは、マイクロカプセルの利用目的、調製法、発現させようとする機能、調製条件に依存している。例えば、O/W 型エマルション、W/O 型エマルション、あるいは複合エマルション系を利用する場合のように、芯物質の形状が単一の球形となる場合には球形単核マイクロカプセルが、また、微粒子状固体物質を芯物質として利用する場合のように、芯物質の形状が異形である場合には異

〔氏名〕 たなか まさと

〔現職〕 新潟大学工学部教授

〔趣味〕 散策

〔経歴〕 昭和 19 年 5 月新潟県生まれ、昭和 42 年 3 月新潟大学工学部化学工学科卒業、同年 4 月新潟大学工学部助手、昭和 57 年 4 月助教授を経て、平成元年 4 月現職。工学博士。

図-1 マイクロカプセルの構造と形態

形単核マイクロカプセルが、それぞれ生成される場合が多い。さらに、マイクロカプセルの諸特性および機能、すなわち機械的強度、帯電特性、粉体特性、芯物質の放出速度、親和性等を制御する目的で、カプセル壁を一重にしたり、あるいは二重にする。塗料や化粧品に利用する場合、光の乱反射を生じさせるために、異形化マイクロカプセルが調製されている。

3. マイクロカプセルの調製法⁴⁾

マイクロカプセルの調製法は、主としてカプセル壁を形成する手段によって以下のように分類されている。

①化学的方法 カプセル壁を化学反応によって生成する物質により形成する方法。

代表的な調製方法には反応の種類により、*in-situ* 重合法、界面反応法、液中硬化法などがあるが、それぞれの方法について以下に説明する。

(i) *in-situ* 重合法 カプセル壁の形成プロセスを図-2 に示した。基本的には、カプセル壁形成物質（例えば、重合性モノマーや反応性物質）を、芯物質の性質により異なるが、連続相側か芯物質側のどちらかの一方から供給し、芯物質表面にカプセル壁を形成するものである。芯物質が、気体、液体、固体のいずれであってもカプセル化は可能であるが、いかにして芯物質表面に反応物質を析出させるかがポイントとなっている。このために、芯物質表面を疎水・親水処理したり、あるいは界面活性剤の吸着層を形成させて、モノマーや重合生成物の吸収・吸着を促進している。また、このような操作を利用することにより、カプセル壁をポリマー薄膜状にしたり、あるいは融着した微粒子状にすることができる。

(ii) 界面反応法 カプセル壁の形成プロセスを図-3

図-2 *in-situ* 重合法によるカプセル形成

図-3 界面反応法によるカプセル形成

に示した。基本的には、2種類のカプセル壁形成反応物質を、一方は連続相側から、他方は分散相側からそれぞれ供給して両相の界面で反応を生じさせることによりカプセル壁を形成するものである。この方法では、O/W分散系、W/O分散系、あるいは複合エマルション系（W/O/W分散系、O/W/O分散系）を使用することから、液体をカプセル化することができる。さらに、芯物質液体中に他物質（固体液体、気体）を分散させておくことにより、複数の機能を付与した複合カプセルを調製することができる。反応物質がモノマーである場合にはこのようなカプセル形成プロセスによりカプセルを調製することができるが、反応物質が無機質である場合には次のようなプロセスによる。すなわち、芯物質液体（水系あるいは非水系液体）に反応物質 A を溶解しておき、これを相溶性のない液体中に分散させ、W/O分散系あるいはO/W分散系を調製する。次に、この分散系の連続相と相溶性のない液体中に注入して複合エマルション（W/O/W分散系あるいはO/W/O分散系）を調製する。この時最外連続相に反応物質 B を溶解しておくことにより、反応物質 A を溶解した芯物

図-4 液中硬化法によるカプセル形成

図-6 液中乾燥法によるカプセル形成

図-5 コアセルベーション法によるカプセル形成

質液体と接触することにより界面に無機質壁が形成される。

(iii) 液中硬化法 カプセル壁の形成プロセスを図-4に示す。基本的には、芯物質（固体、液体、気体）を含む高分子溶液を液滴状にして、この高分子を硬化剤や架橋剤などにより不溶化してカプセル壁を形成するものである。具体的な方法として以下のような調製法がある。芯物質が分散した高分子溶液（芯物質が固体の場合、S/O系あるいはS/W系、芯物質が液体の場合、O/W系あるいはW/O系）をノズル（あるいはオリフィス）から直接硬化液中に滴下してカプセルを調製する。また、芯物質が分散した高分子溶液（S/O系、S/W系、O/W系、W/O系）を、高分子溶液と相溶性のない液体中に注入して複合エマルジョン（S/O/W系、S/W/O系、O/W/O系、W/O/W系）を調製してから、ここに硬化剤を添加してカプセルを調製する。

②物理化学的方法 カプセル壁を析出、乾燥、凝固等のように物理化学的現象により出現する物質により形成する方法。

この調製方法の代表的な方法として、コアセルベーション法と液中乾燥法があるが、以下にこれらの方法について説明する。

(i) コアセルベーション法 カプセル壁の形成プロセスを図-5に示す。基本的には、芯物質が分散している高分子溶液から、溶解度を低下させることにより高分子を芯物質表面に析出させ、これを不溶化してカプセル壁を形成するものである。高分子溶液として水系と非水系

が利用される。具体的には、固体あるいは液体の芯物質を高分子溶液に分散させる。その後、溶媒の温度やPHを変化させたり、貧溶媒や相分離誘発剤を添加することにより高分子を芯物質表面に析出し、その後不溶化してカプセル壁を形成する。高分子を析出させる手段として、貧溶媒を添加して析出させる方法（単純コアセルベーション法）と高分子の溶液中での静電的相互作用を利用して析出させる方法（複合コアセルベーション法）がある。複合コアセルベーション法の代表例として、ゼラチン-アラビアゴムマイクロカプセル調製法がある。

(ii) 液中乾燥法 カプセル壁の形成プロセスを図-6に示す。基本的には以下のようなものである。芯物質（固体、液体、気体）を、カプセル壁を形成する物質（ポリマー、無機固体）を溶解した溶液中に分散する。次に、この溶液と相溶性のない液体中に添加して複合分散系を調製する。その後、カプセル壁溶液の溶媒を、加熱や減圧による蒸発により除去して芯物質表面に高分子を析出させることによりカプセル壁を形成するものである。この方法で調製されたマイクロカプセルの壁には、溶媒の蒸発除去に伴って発生する微孔が存在するようになる。溶媒種や除去速度によって微孔の大きさを変化させることが可能であることから、芯物質の除放速度をコントロールすることができる。

③機械的方法 機械的エネルギーを利用して、芯物質表面にカプセル壁を形成する方法の総称である。具体的には以下のような方法がある。固体芯物質（母粒子）表面に粒子径の異なる異種固体粉末（子粒子）をファンデルワールス力や静電気力により付着させる。その後、機械的力により付着粉末の一部を芯物質中に固定化したり、あるいは摩擦熱により付着粉末を溶融させて薄膜状にする（メカノフュージョンといい付着粉末が低融点物質やポリマーの場合利用されている）。また、機械的力

により芯物質粒子表面に生じた格子欠陥や歪エネルギーを利用した化学反応によりカプセル壁を形成する（メカノケミカルといい重合反応が利用されている）。このような方法においては、母粒子と子粒子の大きさの選択に工夫が必要といわれている。

④その他の方法 カプセル化法を明確に分類できない調製法を以下に説明する。

（i）スプレードライ法 基本的には、芯物質を分散したカプセル壁形成物質溶液を噴霧状に微粒化した後に、反応や物理化学現象によりカプセル壁を形成するものである。例えば、芯物質を分散させたカプセル壁物質溶液を、高温気流中に噴霧すると同時に溶媒を蒸発除去して壁物質を芯物質表面に析出し、カプセル化する。また、芯物質を分散させた高分子溶液を、高分子の貧溶媒、凝固剤溶液、ゲル化剤溶液中に噴霧して高分子を析出させてカプセル化する。あるいは、芯物質を重合性モノマー中に分散させ、これを高温気流中に噴霧させると同時に重合させてカプセル化する。このようにカプセル壁を形成する手段として、化学反応による方法と物理化学現象による方法がある。

（ii）高速気流中衝撃法 基本的には、高速流体中に芯物質粒子とこれより小さい微粒子を流動させ、流体力学的エネルギーを利用して微粒子を芯物質粒子表面に被覆させて複合化・固定化するものである。この方法の特長は、芯物質（母粒子）と微粒子（子粒子）との接触・摩擦による静電気や子粒子の軟化・融解、子粒子の母粒子への機械的打込みなどにより、複数粒子を複合化・固定化していることから、有機高分子物質、無機物質、金属粉末の間で任意に組み合わせることが可能である。これまでに報告されている複合化粒子の素材として、ポリスチレンラテックス、ナイロン 12、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、フェノール樹脂、フッ素樹脂、フェライト、二酸化チタン、亜鉛、マイカ、酸化第二鉄、アルミナ、ワックス、などがある。無溶剤で複合化・カプセル化が可能であることから、食品関係、情報記録材料関係、塗料関係、化粧品関係、医薬品関係、等広い分野で応用されている。

4. マイクロカプセルの応用例

4.1 マイクロカプセルトナー

電子式複写機の現像剤トナーに対する一つの要求として、低温定着性の向上がある。一般に、電子写真現像方式では、150℃前後の熱圧力ロールにより紙にトナーを

融着固定化している。複写機で最もエネルギーを消費する定着工程での省エネルギー化の観点から定着温度を低くすることが望まれている。この低温定着性とブロッキング防止の要求に応えるための手段として、マイクロカプセル型トナーが提案されている⁵⁾。すなわち、ガラス転移温度の低いバインダー樹脂をコアに、高い樹脂をシェルとしたコアシェル型のトナー粒子である。このようなマイクロカプセル型トナーの製造法は種々報告されている。例えば、懸濁重合法では以下のような調製法が報告されている。高ガラス転移温度のシェル層を形成する親水性モノマー（例えば、アクリル酸、メタクリル酸）と、低ガラス転移温度のコア層を形成する疎水性モノマー（例えば、スチレン、アクリル酸ブチル）との混合モノマーを連続水相中で、トナーサイズまで小滴化する。その後、懸濁重合を継続すると、親水性モノマーは粒子外周へ移行することによりコアシェル型のトナーが調製される。さらに、重合条件とモノマー組成を適宜選択することにより、高ガラス転移温度高分子を傾斜配合させることができる。また、低ガラス転移温度のコア層を形成するモノマーで懸濁重合を開始してから、しかるべき重合率において高ガラス転移温度のシェル層を形成するモノマーやポリマー微粒子を後添加してコア粒子表面に生成あるいは埋没させて、コアシェル型を構築している。物理化学的方法として以下のような調製法が報告されている⁶⁾。低融点の高級脂肪酸（例えば、ステアリン酸、ステアリン酸の金属塩）に着色剤を含有させてから連続水相中で微小化し、O/W 分散系を調製する。その後、磁性粉（例えば、マグネタイト、フェライト）を疎水・親水処理してから添加して油滴表面に付着させる。分散系の温度を低下して油滴を固化させてから、高ガラス転移温度のポリマーミクロスフェアを添加して付着層を形成しシェル層とする。界面活性剤の吸着層を利用すれば最外層をポリマー薄膜とすることも可能である。このような機能分離型構造のトナーは、新しい機能を付与することが可能であることから、今後の研究結果が期待される。

4.2 食品用マイクロカプセル

カプセルサイズから必ずしも該当しないが、食品用マイクロカプセルの代表として人造イクラがある^{1, 2)}。核（目玉）となるサラダ油を一番内側のノズルに、内容物（カラギーナン、ゼラチン、ペクチンの混合物）を二番目のノズルに、最外被膜物（アルギナ酸ソーダ）を外側のノズルに、すなわち三重ノズルに通して硬化液（例え

ば、塩化カルシウム水溶液)に滴下してカプセルを調製する。基本的には同じ方法であるが、熱感受性ポリマーを利用したカプセル調製例が最近報告されている⁷⁾。すなわち、5°C以下では水溶性を示し、50°C以上では脱水固化するポリマー(例えば、ポリビニルアセタールジエチルアミノアセテート)の水溶液に、ビタミン剤、ベータカロチン、各種生理活性物質、等を分散させておく。この溶液をノズルを通して50°Cに保ってある連続水相に滴下して固化させる。これと基本的には同じであるが、加熱凝固特性を示すカードランを利用したマイクロカプセル化法を紹介する⁹⁾。カードランの分散水相(1-3wt%)を、サラダ油かナタネ油中に分散させてW/O分散系を調製する。その後、カードランのゲル化温度(60-80°C)に昇温して固化させる。このようなプロセスにおいて、カードラン分散水相に β -カロチン、DHA等を混入しておくことにより、カプセル化が可能である。このようなマイクロカプセルの調製法は、複数の物質の同時混合が可能であること、工程が極めて簡便であること、全工程が短時間であること、等から将来大きな需要が見込まれる機能性食品や健康食品製造への応用が期待される⁹⁾。

4.3 未利用エネルギー回収用マイクロカプセル¹⁰⁾

天然資源の枯渇、地球の温暖化、炭酸ガスの排出削減とうの問題から、未利用エネルギーの回収と有効利用は重要な課題となっている。この要求に応える方法として、潜熱蓄熱剤のマイクロカプセル化による蓄熱技術がある。潜熱蓄熱剤のマイクロカプセル化は、化学的方法と物理化学的方法によっている。まず化学的方法は以下のようなものである。有機系潜熱蓄熱剤(例えば、n-ペンタデカン、n-ヘキサデカン、n-オクトデカン)を重合性モノマー(例えば、スチレン、メチルメタアクリレート、ジビニルベンゼン)中に添加し、均一油相を調製する。ここに重合開始剤(例えば、過酸化ジベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル)を溶解してから連続水相中に注入し、微小液滴化するとともに懸濁重合を開始する。重合が進行するにつれてポリマーと蓄熱剤との相溶性が減少するために、相分離が生じてポリマーはシェル層を形成するようになる。このようにして調製されたマイクロカプセルのシェルは、いわゆる一重壁であるが、カプセルの機械的強度を向上させるために次のような工夫がなされている。すなわち、蓄熱剤とモノマーとの均一油相に、界面重縮合反応の疎水性反応物質(例えば、二塩化セバコイル、二塩化イソフタロイル)を同時に添

加しておく。そして、連続水相中での初期滴径調製後、親水性反応物質(例えば、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン)を注入してまず、油滴表面にポリアミドやポリアラミドの薄膜を形成する。その後は、上記の方法により内部シェル層を形成し二重壁マイクロカプセルを調製している。このような二重壁は、マイクロカプセルの機械的強度、芯物質の漏洩防止、スラリーの粘性の低下、とうについて極めて効果があるといわれている。しかしながら、熱エネルギーの搬送において必要な機械的強度が十分でないとの理由から、吸油性ポリマーや吸水性ポリマーを利用した潜熱蓄熱剤のマイクロカプセル化がおこなわれている。すなわち、ポリマーに蓄熱剤とシェル形成モノマーを同時に吸収させてから重合を開始することにより生じる相分離によりシェル層を形成させて、カプセル化を行っている。

4.4 無機系難燃剤のマイクロカプセル¹¹⁾

科学技術の発展に伴って新しい機能を付与した材料が種々製造されているが、これらの主要構成材料である高分子に対する性能要求も多様化、高度化している。この中でも高分子材料の火災に対する安全性は、重要な課題となっている。この要求に対する一つの解決法は、高分子材料に難燃剤を添加することである。この場合、難燃剤のポリマーへの混合性、均一分散性を向上させるために難燃剤をポリマーでカプセル化することが試みられている。以下に実施例を紹介する。赤リン系微粉難燃剤をフェノール樹脂中に硬化剤とともに添加し、これをシリコンオイル中に添加してW/O分散系を調製する。その後、分散系の温度を上昇させてフェノール樹脂を硬化させることによりマイクロカプセルを生成した。このような調製法では、生成されるマイクロカプセルが球状となるために商品価値が高くなるだけでなく、難燃剤の混合順を工夫することにより複数の難燃剤(例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム)による多層構造を構築することが可能となる。また、シェル層のポリマー種を選択することにより、母高分子材料に対する親和性を付与することが可能となり、種々の要求に対応できるマスターバッチとしての位置付ができる。

4.5 反応物(触媒)のマイクロカプセル¹²⁾

反応物と反応触媒を別々にマイクロカプセル化しておき、必要時にカプセルを破壊することにより反応を開始させる応用例は、ノーカーボン紙に代表されるが、接着剤の一液化、作業の簡素化、保存安全性、とうの観点か

ら多方面で応用されている。以下にフェノール樹脂硬化触媒のマイクロカプセル化について紹介する。酸水溶液（触媒、例えば、p-トルエンスルホン酸）をシェル形成ポリマー（例えば、ポリスチレン）の溶液に添加してW/O分散系を調製する。この分散系をさらに連続水相に注入してW/O/W分散系を調製する。その後、減圧によりポリマーを溶解している溶媒を除去することによりシェル層を形成する。このマイクロカプセル調製法（液中乾燥法）では、シェル層に微孔が生じるので、さらにホルムアルデヒドを連続水相に添加して、酸触媒、分散安定剤であるポリビニルアルコールとの間でアセタール反応をしょうじさせて微孔を塞いでいる。このようにして生成されたマイクロカプセルの添加量の調節により、フェノール樹脂のゲル化時間をコントロールすることができることが可能となった。

4.6 無機質壁マイクロカプセル¹³⁾

複合エマルジョン系を利用した界面反応法による無機質壁マイクロカプセルの調製については、化学的方法で述べたが、ここではゾル-ゲル法による調製法について紹介する。非水系溶媒（例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン）の連続相中に、油溶性界面活性剤（例えば、ソルビタンモノオレイン酸エステル）と金属アルコシド（例えば、テトラエトキシシラン、チタンテトライソプロポキシド）を添加する。その後、PH 調製した分散水相を注入して微小液滴化してから所定時間反応を継続する。この反応で生成した wet ゲル粒子の洗浄・乾燥・焼成を行う。このようなプロセスにおいて、金属アルコシド濃度、分散水相の PH、反応時間を適宜調製することにより、多孔質無機質壁マイクロカプセルが調製できる。さらに、分散水相液滴に異種物質（例えば、固体、液体、気体）を安定に分散させておくことにより、これを芯物質とする各種複合無機質壁マイクロカプセル

が調製できる。

おわりに

マイクロカプセルは、芯物質として何を選択するのか、どのような機能を付与するのかによって新規な材料の創製が期待できることから、あらゆる産業分野で研究検討がなされている。マイクロカプセル化手法としては、先に述べた方法およびそれらの組み合わせ法が採用されているが、高次構造マイクロカプセル、新規無機質カプセル、外部刺激応答性マイクロカプセルの調製のためには、分子レベルからのシェル層生成が可能となるようなマイクロカプセル化法の開発が必要と思われる。

文 献

- 1) たとえば、近藤保：“最新マイクロカプセル”総合技術センター（1987）
- 2) 田中真人ら：“暮らしの中の化学技術のはなし”技報堂出版（1993）
- 3) 小石真純：“微粒子設計”工業調査会（1987）
- 4) 小石真純、近藤保：“マイクロカプセル”三共出版（1977）
- 5) 尾見信三：“高分子微粒子の最新技術と用途開発”p. 285, シーエムシー（1997）
- 6) 田中真人、木村勇雄、斎藤夏風、富永英明：色材, 67, 624（1994）
- 7) 田中真人、上田雄介、木村勇雄、田口佳成：日本食品科学工業会誌, 44, 199（1997）
- 8) 田中真人ら：未発表データ（1998）
- 9) 富田勉：“健康食品論”光琳出版（1995）
- 10) 田中真人：“ケミカルエンジニアリング” 42, 1（1997）
- 11) 田中真人：“ケミカルエンジニアリング” 40, 13（1995）
- 12) 田中真人：“ケミカルエンジニアリング” 36, 34（1991）
- 13) 田中真人ら：未発表データ（1997）