

技術解説

マイクロカプセル

桧垣泰司*

1. はじめに

昨年(1976年)9月に、東京で、第3回マイクロカプセルに関する国際シンポジウムが開かれた。

そのときのシンボルマークに、Good Things Come in Small Packages という言葉が印刷されていたが、多少手前ミソを考慮に入れたとしても、マイクロカプセルの本質を言い得て妙である。

マイクロカプセルは、文字通り微小カプセルつまり、通常数ミクロンから数百ミクロンの直径を有する容器のことである。

マイクロカプセルの開発研究は、1953年 B, K, Green によるコアセルベーション法の発明で、工業的な成功をみる事ができたが、彼自身の表現によると、その研究のスタートは遠く1930年代にさかのぼり、彼の所属していたNCR社が、感圧複写紙のプロジェクトとしてスタートしたのが、1939年とのことである。コアセルベーションそのものは、ブンゲンベルグ、ド、ヨングによる現象発見以来、生命の起原との関連で興味を持たれて来た。

前述のシンポジウムのなかで、アメリカのフォックス教授が、「マイクロカプセル中の生命の起原」というジャーナリストイックなタイトルで講演を行い、今後のマイクロカプセルの関与する研究分野として Blood Plasma Expanders 或は、Artificial Enzyme など、生命科学の領域を挙げていた。

マイクロカプセルは、その製造及び機能において興味を引くものが多いが、カプセル内容物(芯物質という)との関連でみると、その応用分野についてもまた、極めて多方面に涉っている。

2. マイクロカプセルの機能と応用例

この微細容器が、どのような機能を持ち、それがどのように使われているのか、少し例を引いて説明してみよう。

A. 液体や気体を、見かけ上固体に転化できる。例えば、粘着性の物質を芯物質としたマイクロカプセルは、さらさらした粉体として扱うことができ、これを塗布したテープは、剥離用のシートなしで巻取とすることができる。

このテープは、使用するとき加圧して、マイクロカプセルを破壊してやれば、今度は粘着テープとして機能してくる¹⁾。

また、ガソリンを芯物質とするカプセルは、乾燥粉体として扱うことのできる液体燃料である²⁾。

B. 互いに反応し易い物質を芯物質とするマイクロカプセルを混合して、長期間安定に保ち、必要に応じて破壊し、相互の反応を生ぜしめることができる。

例えば、ジアゾニウム塩と、カプラーをそれぞれカプセルで隔離して、混合して紙の一方の面に塗り、光、熱、圧力などでマイクロカプセルを破壊してやり、信号に対応する発色パターンを得る³⁾。

C. 芯物質が、カプセル壁膜を通して外界に放出されていく速度を制御することができる。

医薬、農薬、香料など、その効力を持続的に維持したい場合に有力な方法である。

この芯物質の放出の速度は、壁物質内部の拡散によるために、膜厚、膜の性質に負うところが大きく、例えば、ゼラチン膜の場合には、その分子量フラクションによっても放出速度が大きく変わってくる⁴⁾。

D. 周囲の環境条件からの保護効果を利用する。空気酸化、その他、周囲の雰囲気の影響を受け易い物質をマイクロカプセル内に封じ込め

*桧垣泰司(Taiji HIGAKI), 神崎製紙株式会社, 技術開発本部, 技師

て長期安定に保持する機能である。

ゼラチン、アラビアゴム壁膜カプセル内にベンゾアルデヒドを封じ込めて、酸素の拡散通過速度をしらべた例がある⁵⁾。

或は、液晶物質を封入したものをフィルム上に塗布して、フレキシブルな温度計、体温計として市販されている。

その他、例を挙げていけば、枚挙にいとまがないが、このような素材の応用については、むしろ今後の展開の可能性、意外性が大きいものと想像される。

マイクロカプセルの最も成功した応用例として、カーボンレスコピー紙について少し述べてみたい。

3. カーボンレスコピー紙

黒く着色したカーボン層を必要とするカーボン複写紙にかわって、白い複写紙、カーボンレス複写紙が普及してきた。

新幹線の切符、ホテルの領収書、電算機の出カプリンター等、等である。

カーボンの物理的転移でなく、化学反応によるマーキングは、マイクロカプセルの出現によって可能になったが、アメリカ NCR 社の、バイオニア的な仕事に負うところが多い。

カーボンレス複写紙は、図1に示すような3種類の構成要素から成り立っている。

上用紙及び中用紙の裏面には、電子供写体である色原体（ロイコ体染料）を溶解した油を包含したマイクロカプセルが塗られている。

中用紙及び下用紙の表面、つまり前記カプセル面と接する面には、電子受容体である酸性白土、或は類似の機能をもつ有機の固体酸が塗られている。

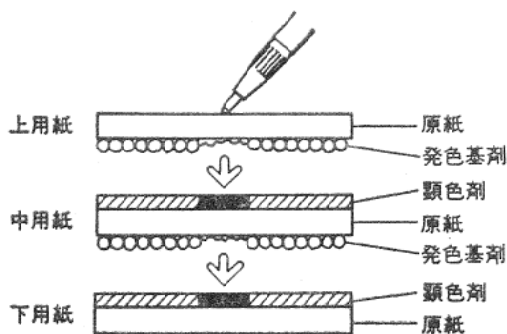


図1 カーボンレス複写紙の構成例

複写する場合には、筆圧、タイプライターの打圧などにより、マイクロカプセルが破れて、油が流出して電子受容体面に転移して、濃色の発色を得る。

色原体、つまりロイコ体染料には、フェニルメタン系ラクトン化合物として、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、フェノチアジン系のアシル化合物としてベンゾイルロイコメチレンブルー、更には、ローダミンBラクタムなどのラクタム化合物など、多くの種類が挙げられるが、色調、発色後の耐久性などからみて、実用されているものは、極めて限られる。

基本的には、ブルー或はブルーブラックが主流であるが、補色的に赤、グリーンなども併用されることがある。

色原体と反応して、これと濃色の発色コンプレックスを生成させるものを発色体といい、電子受容体、或は単にアクセプターと称される。

シルトン、ペントナイト、アタパルガイト、ゼオライト、アルミニウムシリケートなどの無機固体酸類、パラアルキルフェノール、パラフェニルフェノールなどと、フォルマリン或はアセチレン縮合物などの有機固体酸類などが挙げられている。

近来、発色能が強いこと、酸としての活性度に変化しにくいことなどの理由で、有機発色体が多く使われるようになってきている。

カーボンレス複写紙は、図1のような基本的な構成以外に、特殊なものとしてセルフコンテインド紙と称するものがある。

これは、一枚の紙シートの片面に、ロイコ染

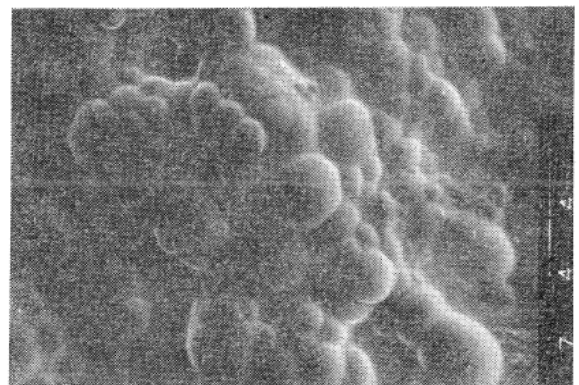


図2 マイクロカプセルの塗被面

料を含むカプセルと、発色体を2層にして、或は混然と共存させたものであり、このものは、リボンレスのプリンターで記録することが可能である。

図2は、カーボンレス複写紙のマイクロカプセル塗被面の拡大写真の一例である。

カーボンレス複写紙は、日本では年間13万トン以上生産されており、その65%がビジネスフォーム用に、残りがコンピュータ用紙その他に使用されている。

4. マイクロカプセルのつくりかた

マイクロカプセルの製造方法は、特許公報でひろっていくと、その種類は膨大なものとなり、ここでその全部を、のべ尽すことはできない。

ここでは、実際に工業的に実施されている主要な2つの方法、すなわち、コアセルベーション法と界面重縮合法とについて簡単に説明するにとどめたい。

マイクロカプセルの他の主要な製造方法に、機械的手法によるいくつかの方法、そのなかでもとりわけ重要なものに、Wurster プロセス⁶⁾があるが、ここでは取りあげない。

4-1 コアセルベーションによる方法

ゼラチンの溶液に塩化ナトリウムや、硫酸ナトリウムなどの中性塩を添加すると、ゼラチン分子から水が取り去られ、溶液は層に分れてくる。これは、最も簡単なコアセルベートの例である。

この過程では、タンパク質分子が脱水されるだけでなく、これらの電荷も中和される。

コアセルベート層にあるゼラチンの量は、平衡層にあるゼラチン量と同様に、系全体のゼラチンの総量によって変化する。

つまり、コアセルベート中のゼラチンと、平衡液中のゼラチン含有量との間には、一定の対応がある。

複数の溶質から生じるコアセルベート、例えばゼラチン-アラビアガムのような場合、電荷の中性化による水和エネルギーの減少だけでなく、溶解した物質の正負の電荷をもった粒子間の引力の増加も生じる⁷⁾。

このコアセルベーションを利用した、相分離

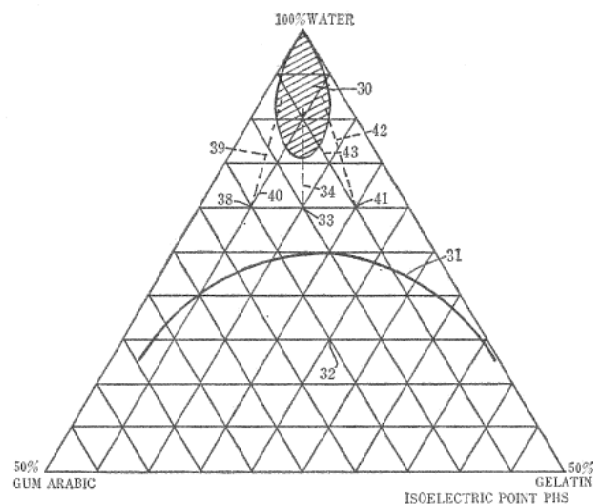


図3 ゼラチン/アラビアゴム/水の
コアセルベート相関図

法によるマイクロカプセル化法の基本特許は、B, K, Green 等によって出願されている⁸⁾。

この特許には、ゼラチン-アラビアゴム-水の系における図3のような相平衡図が示されている。

この図において斜線部(30)がコアセルベーション領域であり、曲線(31)の下の部分では2種のコロイドは相溶性が悪く、この領域はコアセルベーションには不適である。

一方(31)の上の部分は相溶性の良い領域であり、例えば、点(33)は、10%ゼラチン、10%アラビアガム、80%水からなる系であり、これを水で希釈していくと、鎖線(34)に沿って斜線部(30)の領域に入ると、コアセルベートを生成する。

このように2種以上のゾルを使用する方法をコンプレックス、コアセルベーションと称しているが、その典型的なプロセスは次のように行われる。

ゾルの調成

ゼラチン水溶液。

↓
アラビアゴム或は他のアニオン性コロイド。

乳化

↓
ロイコ体染料を溶解した油をゼラチンゾル中に乳化。

混合

↓
油とゼラチンからなる乳化液中に、他のアニオン性コロイド添加。

コアセルベーション

乳化した油滴のまわりに、コロイドを沈着させる。このときコアセルベーションを生ぜしめる手段としては、前述の希釈法、或は pH シフト法がある。

ゲル化

ゼラチンのゲル化点まで冷却。

必要に応じて、硬化または、乾燥。

pH シフト法の要点は、2種のゾルと油の混合体を、希釈してもコアセルベーションが生起しない点まで pH をあげておき、水を添加したあとで徐々にコアセルベート領域まで pH を変化させていく方法である。

ゼラチンは、ゾルからゲルの変換が非常にはっきりとみられるので、好都合な素材である。

このゼラチンと組合わせて相分離法に使用し得るポリアニオンとしては、アラビアゴム以外に、アルギン酸ソーダ、CMC、無水アレイン酸—ビニルメチルエーテルの共重合体、ポリビニールベンゼンスルホン酸、その他が挙げられる。

4-2 界面重合法によるマイクロカプセル化

この方法は、基本的には2種の反応試薬が界面で重縮合反応して、薄いフィルム状壁膜を形成し、このフィルムは、母体となる溶剤の何れにも不溶であることを特徴としている。

H, Ruus の特許を例にして説明する⁹⁾。

この方法の最も簡単な実施の態様は、縮合反応試薬を芯物質と共に乳化分散して、他方の連続相の方には第二の反応試薬を溶解しておく。

そして、分散した芯物質（油滴）の表面に重縮合物質が生成する。

具体例としては、4部のPVA、0.1部のピロリン酸ソーダを250部の水に溶解したなかに、67部のトルマンに25部のテレフタロイルクロリドを溶解したものを乳化する。

別に、8部のエチレンジアミン、0.5部の1.6-ヘキサンジアミン、10部のNaOH、75部の水からなる混合物をつくり、先の乳化液を徐々に滴下してやる。

これで、トルエンを芯物質とするマイクロカプセルを得る。

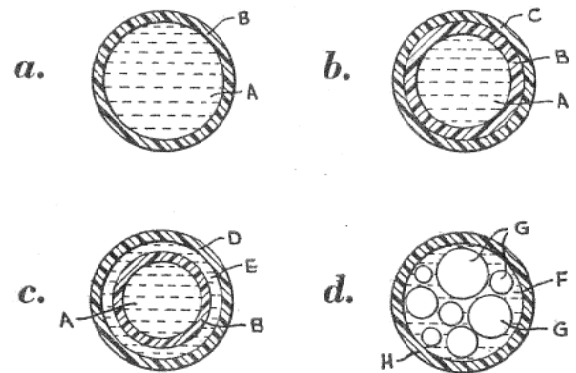


図4 マイクロカプセルの諸形態

界面重縮合によれば、コアセルベーション法ではまねのできない様々の形態のマイクロカプセル化が可能となる。

例えば、水や水溶液を芯物質とするカプセル、カーボンブラックや磁性粉などの固体を芯物質とするものなどがあげられている。

さらに、図4に示される形態的なバリエーションもある。

この図でA, E等は芯物質、B, C等は壁膜である。また、Gは内包されるマイクロカプセル、Fは分散媒、Hは界面重合法による壁膜である。

このように変化に富んだカプセルを与えることができるが、ポリアミド、ポリエステルを壁膜とする界面重合法では、反応時に塩酸を生成する重縮合反応になるので、酸の存在を無視できない芯物質のカプセル化には不適となる。

しかし、ポリウレタンのような重付加反応では、この問題は回避できるので、目的に応じて選択していかなければならない。

また、これら重縮合法によるカプセルの膜厚は、コアセルベート法に比して薄くなるのがふつうである。

したがって、カプセルの大きさは、油滴或は第一モノマーの分散液によって決定されるので乳化や分散といった要因も大きい意味をもつ。

5. あとがき

マイクロカプセル関連の研究従事者は今後も増加するであろうし、その対象になる分野についても拡大していくことであろう。

本文では触れることができなかったが、興味ある話題を2, 3追加してみる。

持続的な効果をもたせた注射可能な医薬品としての、Bio-Compatible なマイクロカプセルや、緩衝液中に溶解した酵素をカプセル中に封じ込めて、その活性を一年以上も持続させるといった、いわゆる Biologically active カプセルなどの例もある。

記録技術の分野でも、マイクロカプセルは更に新しい価値を加えるであろう。

液晶、光半導体、フリーラジカル感材、磁性体などの素材との結合など、今後ますます技術屋の食欲をそそることと思われる。

文 献

- (1) USP 2907682
- (2) USP 3317433
- (3) USP 3011407
- (4) P, L, MAIDEN, 3rd International Symposium on Microcapsel (Tokyo)
- (5) J, R NIXON ibd.
- (6) USP 2799241
- (7) エフレイノバ「コアセルベート」湯添, 相本訳, 共立出版.
- (8) USP 2800457
- (9) USP 3429827
- (10) USP 2953454
- (11) USP 3318697