

# 無機質マイクロカプセル

— 発明から実用化までを振り返って —

中原佳子

大阪工業技術研究所

## 【要旨】

高分子物質を用いたマイクロカプセルが溶液反応で合成されている原理を無機水溶液反応に適用することによって、「界面反応法」と称する常温・常圧で無機質・中空・球形微粒子（粒子径数ミクロン）を調製する技術と、その粒子の中空部分にさまざまな液体・固体を封じ込み、無機物質の連続膜を壁とする無機質マイクロカプセルの製造技術を開発した。本研究により、十数種類の無機質球形微粒子の製造条件を確立するとともに、種々の着色材、有機・無機系薬剤、液状物質の無機質マイクロカプセル化を試み、微粒子の持つ化学的、物理的、界面化学的性質の解明を行った。「界面反応法」が粉体材料に対して①粒子形態の球形化と粒子径の制御、②粒子の多孔質化・大表面積化、③耐熱性・耐水性・耐薬品性などの保護機能の付加、④徐放機能の付加、等の新規な機能の発現を可能とすることを明らかにした。本製造方法に関わる出願特許は、鈴木油脂工業株式会社に実施契約され、1982年より量産化が行われている。以来、化粧品・アメニティー用素材として、主としてシリカマイクロカプセルが約60～80トン／年、生産・販売されている。一方、シリカマイクロカプセル粒子の微小空間を利用して、高分子ゲルや生体材料等を担持させて、環境条件等の刺激に応答して機能する「高度刺激応答材料」の開発を目指したプロジェクトの提案も行うことができた。

ここでは、粉体の界面化学の研究における無機質球形粒子の必要性から創生した「界面反応法」による無機質・球形・中空微粒子、及び無機質マイクロカプセルの製造法について、その発明から実用化に至るまでの研究開発について紹介する。

## 1. はじめに

化学工業の多くの分野において、粉体は固-固系、あるいは固-液系分散体として用いられており、科学技術の高度化、多様化とともに、特殊な機能を有する粉体が要求されるようになっている。粉体の特性や機能は、その生成条件によって支配されることが多いことから、機能性材料としての粉体を得るためには、その製造技術の確立が不可欠である。粉体微粒子の物性は化合物の種類、形態、粒子の大きさなどに支配されるが、中でも形態が重要な要素である。粉体粒子の形態は多様であるが、とりわけ球形の粒子のニーズは高い。工業分野においては、例えば粉体を充填剤として用いる場合に、球形粒子は充填率が高く、かさ比重は低いので、複合材料・成型焼結体の強度を増加できるという利点がある。

また、学術分野において粉体の物性を解明する場合には、球形粒子を使用することにより、形態因子の除去ができるので、粉体球形粒子は工業的にも学術的にも有用であり、その製造技術の開発が望まれている。こうした背景のもとに、筆者らは、有機（高分子）マイクロカプセルの調製法の中の界面重合法、またはin situ 重合法の反応系を無機塩水溶液—有機溶媒系に適用して、ミクロンオーダーの無機質球形微粒子を調製する方法である「界面反応法」(Interfacial Reaction Method)を1975年に発表した。その後、国内外における多くの研究者によって、水/油 (W/O) 系エマルションを利用する沈殿生成反応の研究が行われるようになった。特に、1980年代に入ってから、W/Oマイクロエマルション相、すなわちWater Poolを内蔵した逆ミセル相を利用したコロイド粒子調製の研究として、SteniusらによるPt、Rh 粒子、NagyらによるNiB、FeB 粒子、今野らによるBaCO<sub>3</sub> 粒子等の調製について報告がなされている。また、1994年のホットなニュースとしては、モービル社の研究者らにより、ミセルを利用したボアサイズ1~10nmの範囲で制御されたメソポーラスゼオライトの合成法が発表されている。いずれも無機の沈殿反応過程にエマルション系を適用したものであるが、反応系や反応条件の選択によって、これまでの沈殿反応法では調製することができなかった特殊な微粒子が得られたことから、エマルションを利用する無機物質の沈殿生成反応が機能性微粉体の調製法として注目されるようになった。

## 2. 研究開発の経緯と内容

### 2. 1. 無機質球形粒子調製の研究

無機質球形粒子を調製する一般的な方法としては

- a) 原料物質を熔融した後、融解物を噴霧、または膨張剤との混合物を高温加熱する方法
- b) 水溶液反応で結晶成長に関係する条件を制御する方法

があるが、いずれの方法も、高熱処理あるいは長時間を要する。

無機質球形粒子を常温・常圧の液相沈殿生成反応で調製する技術は、1975年当時は、文献調査では見当たらなかった。他方、有機球形粒子の調製においては、有機物質（ゼラチンやPMMAなどの天然及び合成高分子）を壁材とする有機マイクロカプセルを溶液反応によって調製する技術があった。筆者らは有機マイクロカプセル（球形中空粒子）が液相反応で合成法されていることに着目し、この合成方法を無機質球形粒子の調製に適用することを考えた。

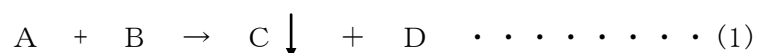
実験室の薬品戸棚には、無機高分子と称される水ガラス（1号けい酸ナトリウム水溶液）があった。性状は水あめ状で高分子と同じような扱いができそうであったので、これを用いて有機（高分子）マイクロカプセル合成手法と同様に球形の液滴を作り、不溶化（固体化）することを考えた。まず、水ガラス水溶液の液滴を塩化カルシウム水溶液と反応させ

て、けい酸カルシウム球形粒子の調製を試みた。注射器やスポイドの先から水ガラス水溶液の液滴を塩化カルシウム水溶液中に注射針を使って注入する、その逆に塩化カルシウム水溶液の液滴を水ガラス水溶液中に注入する、この際、塩化カルシウム水溶液と水ガラス水溶液の濃度を変化させて絨緞爆撃的に実験を行った。液滴の形を球形に保持しようとして、水ガラス水溶液の濃度を濃くすると、沈殿は髭状に成長し、いわゆるケミカルガーデンが出来てしまった。結局この方法では球形粒子は出来なかった。その後、高分子マイクロカプセルの調製法である界面重合法と同様に疎水物質で親水性の液滴をカバーすれば液滴の球形が保持されたまま膜形成の沈殿反応をさせることが可能ではないかと考え、疎水性物質として、粘調性の流動パラフィンの使用を試みたところ、球形状の沈殿はできるようであったが、沈殿と流動パラフィンとの分離が非常に困難であった。次に、非イオン性界面活性剤を溶解した有機溶媒と水ガラス（ケイ酸ナトリウム水溶液）とを試験管に入れて栓をし、急速に上下に振盪（100回程度）して油中水滴（W/O）型エマルション（乳濁液）を調製し、足長ロート（油の相が水相表面に浮遊しないように）を用いて塩化カルシウム溶液が入っている 250ml の広口試薬ビンの下部から注入し、攪拌をして沈殿反応を行った。反応後しばらく静置すると、油相（有機溶媒）と水相が分離し、その界面にもやもやとした沈殿物ができていることが確認された。この沈殿物を取り出し、アルコールで洗ってプレパラードをつくり光学顕微鏡で覗くと、顕微鏡の視野の中にいくつかの球形状の粒子を見出すことができた。これが「界面反応法」発明の糸口となった。これを契機として再現性試験、他の化合物への挑戦を、当時筆者らが卒業研究の指導をしていた近畿大学の学生たちの協力を得て行い、以下で紹介する成果を得ることができた。

## 2. 2 界面反応法による無機球形微粒子の調製

### 2.2.1 界面反応法

水溶液中で進行する無機沈殿生成反応



において、A, Bの化合物水溶液のうちのどちらか一方を有機溶媒（場合により適当な界面活性剤を添加する）と混合・乳化して油中水滴型(W/Oタイプ)エマルションとし、このエマルション中の液滴を他方の化合物と化学反応させると球形微粒子が生成し沈殿する。この反応がW/Oの界面で進行することから、この調製方法を「界面反応法」と命名した。この際用いられる化合物AおよびBは、水溶性の無機塩、無機酸、無機塩基、有機酸であり、また有機溶媒は常温で液状を呈し、反応に関与せず、水難溶性ないし水不溶性のものであれば各種のものを使用することができる。

界面反応法による球形粒子の生成機構を図1に示す。

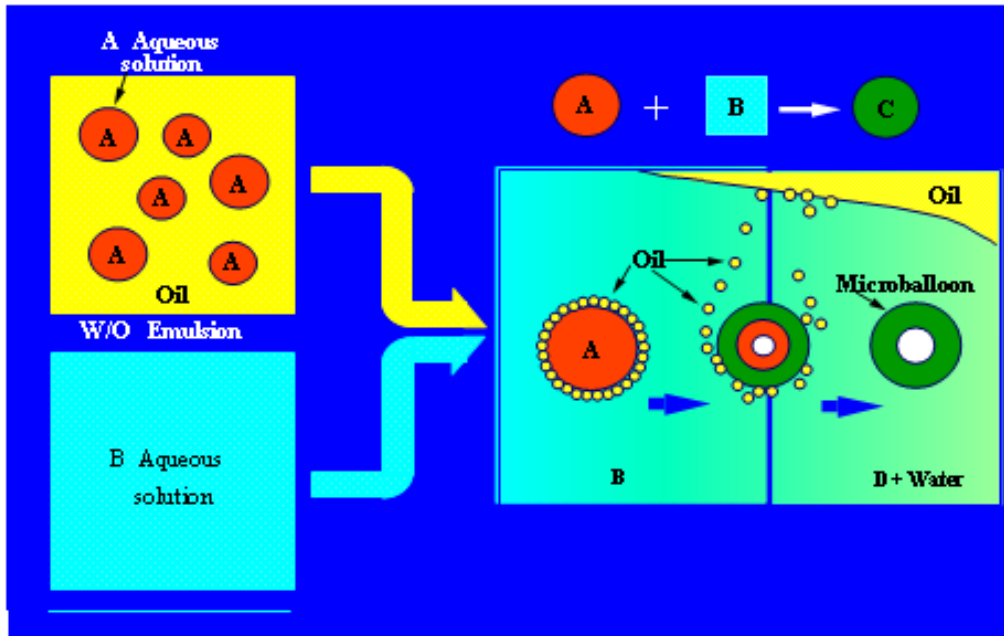


図 1. 界面反応法による無機質・球形・中空粒子の生成機構

### 2.2.2 無機中空・球形微粒子の調製

「界面反応法」による種々の無機質中空・球形微粒子の調製には調製条件の選択が重要である。以下に代表的な調製例を紹介するが、何れも、種々の調製条件（原料塩の種類、濃度、界面活性剤の種類、濃度、溶媒の種類、エマルジョン調製の機械的条件、反応温度、攪拌速度、反応容器等々）を検討した結果得られた条件の一例である。

#### (1) 炭酸カルシウム球形微粒子

炭酸カリウム水溶液（濃度  $1 \sim 4 \text{ mol/l}$ ）と非イオン系界面活性剤（ソルビタンモノステアレート (Span-60) とポリオキシエチレンソルビタンモノオレート (Tween-80) との混合物) のヘキサン溶液（濃度  $0.1 \sim 1.5 \text{ wt\%}$ ）を W/O 比を容積比で 3/7 として試験管にとり、激しく 100 回上下振とうして W/O 型エマルジョンを調製する。このエマルジョンを塩化カルシウム水溶液 ( $0.2 \text{ mol/l}$ )（理論量の 2 倍量）中にかきまぜながら添加し、3 分間室温で反応させると、炭酸カルシウム球形微粒子が生成する。

#### (2) アリカリ土類金属ケイ酸塩球形粒子

上記(1)とほぼ同様の方法で、ケイ酸ナトリウム水溶液/非イオン系界面活性剤の有機溶液系からなる W/O 型エマルジョンをアルカリ土類金属塩化物水溶液と反応させて調製する。この球形粒子の生成条件は原料塩の濃度に著しく依存していることが明らかにされた。

#### (3) シリカ多孔質中空球形粒子

ケイ酸ナトリウム水溶液/非イオン系界面活性剤 (Span-60+Tween-80) ヘキサン溶液系からなる W/O エマルジョンを、炭酸アンモニウム水溶液中へ、足長ロートを用いて反応槽の底

部から注入し、30分間攪拌を続けた後、生成した沈澱を遠心分離及びろ過・水洗・メタノール洗浄・乾燥すると、流動性の良い白色のシリカ多孔質・中空・球形粒子が得られる。

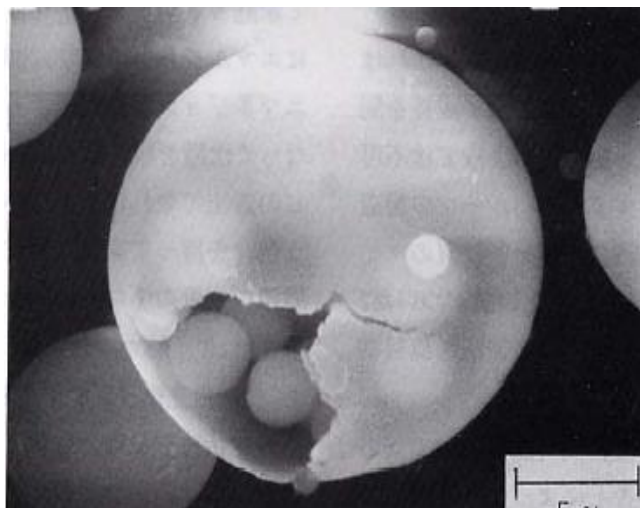
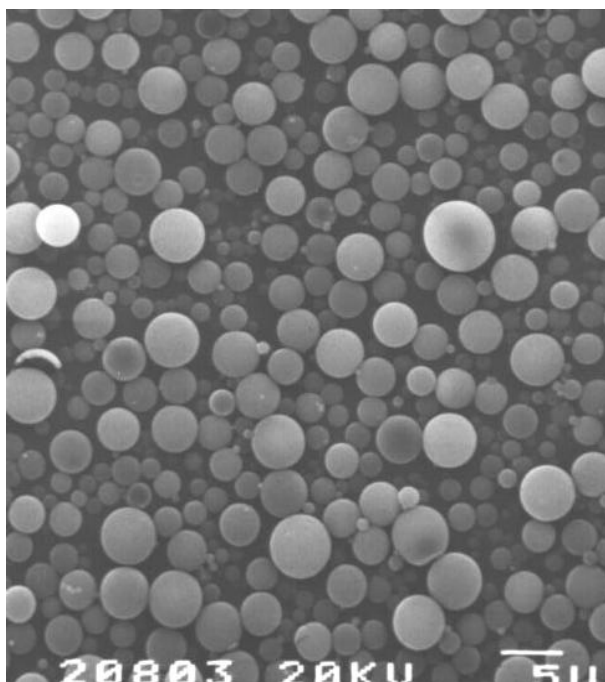


図 2. 界面反応法によって調製されたシリカ球形・多孔質・中空粒子の SEM 写真像

### 2.2.3 界面反応法によって調製された粒子の性質

界面反応法を用いて調製された粉体は、通常法で調製された粉体とは形態だけでなく、以下に挙げるいくつかの異なった物性をもっていることが明らかになった。

- ① 粒子形は球形である。また中空粒子の場合も多い。
- ② 粒子直径は1~20  $\mu\text{m}$ の範囲に分布している。
- ③ 粒子表面は多孔質で、比表面積は著しく大きい。
- ④ 粒子の外部表面は疎水性、内部表面は親水性である。
- ⑤ 見かけ比重は小さい。
- ⑥ 通常の水溶液反応においては生成しない特殊な結晶構造を有する化合物が生成する。
- ⑦ 生成した球形粒子は、酸化・還元処理、熱処理、酸処理などを行ってもその球形の形態は保持される。

界面反応法によって調製したいくつかの無機質球形粒子の平均粒子直径と比表面積の値を表 1 に示す。

表 1. 界面反応法で調製した無機質球形粒子の平均粒子径と比表面積

Sample name	Mean particle size ( $\mu\text{m}$ )	Surface area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Silica (1)	2.38	514
Silica (2)	2.50	431
Silica (3)	2.84	250
Magnesium Silicate	3.8	96.7
Calcium Silicate	4.2	16.9
Strontium Silicate	4.5	5.18
Barium Silicate	5.1	1.12
Cobalt Carbonate (1)	6.6	74.1
Cobalt Carbonate (2)	6.4	139
Cobalt Oxide	6.1	123
Cobalt	6.4	19.8
Hydrated Iron Oxide (1)	7.2	250
Hydrated Iron Oxide (2)	0.95	454
$\alpha$ -Iron Oxide (1)	6.1	57
$\alpha$ -Iron Oxide (2)	4.2	4.4
Co-Fe Carbonate	6.5	200
Cu Carbonate Hydroxide	3.88	57.6
Copper	3.03	13.6

#### 2.2.4 中空・球形粒子の特性制御

界面反応法では、生成する粉体粒子の粉体特性はW/O型エマルションの性状に著しく依存するので、エマルション調製時の乳化剤の種類と濃度、水相（W）と油相（O）の混合比、乳化の機械的条件などをコントロールすることによって粒子の特性を制御することができる。

##### (1) 粒子径

粒子の大きさの調整はW/O型エマルションの液滴径を制御することによって可能である。すなわち、液滴の大きさの要因となる ① 界面活性剤の種類、② 界面活性剤の濃度、③ W/Oの比率、④ 乳化機の種類と回転速度・乳化時間、⑤ 容器の形、などの乳化条件の選択によって容易に行うことができる。

##### (2) 多孔質化及び細孔径

表 1 に示したように、調製された無機質球形粒子は粒子径から計算される理論値に比べて著しく大きい比表面積をもっている。これは粒子表面に多量の細孔が存在していることを示唆している。細孔量及び細孔径は原料塩の種類・濃度によって調整することができる。

特に、シリカ球形粒子の場合、生成反応は式(2)のように進行し、生成した球形・中空粒子の外殻の細孔量は離脱するNa<sub>2</sub>O量に対応することが実証できた。すなわち、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oの組成比の異なったけい酸ナトリウム水溶液(水ガラス)を用いることによって、比表面積や細孔量の異なるシリカ球形粒子を調製することができた。調製したシリカの細孔分布図を図3に示す。

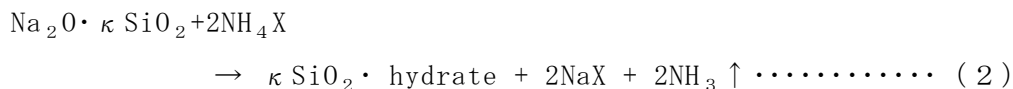
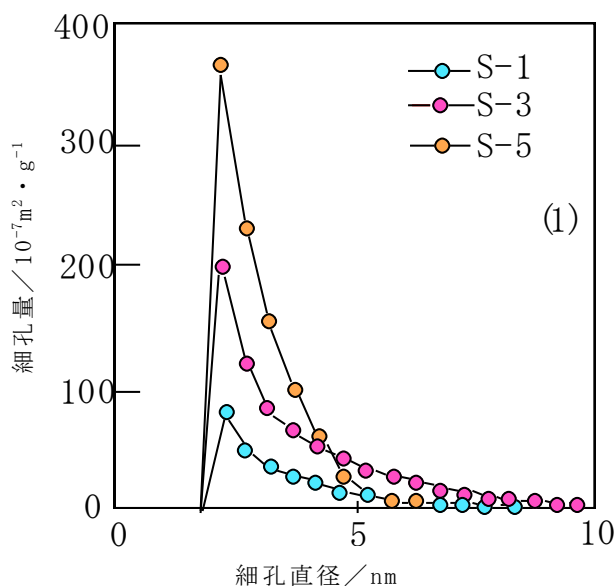


図 3. SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O の組成比の異なったけい酸ナトリウム水溶液を用いて調製したシリカ球形粒子の細孔分布  
 S-1：組成比 3/1  
 S-3：組成比 2/1  
 S-5：組成比 1/1



## 2. 3 界面反応法による無機質マイクロカプセル調製

### 2.3.1 無機質マイクロカプセルの調製

無機質マイクロカプセルは、ミクロンオーダーの無機・中空・球形粒子とその中空部の芯物質(液体、固体)からなる複合球形微粒子で、芯物質と壁材物質との組み合わせによって多種・多様な無機質マイクロカプセルを作ることができる。図4に無機質マイクロカプセルの模式図を示す。

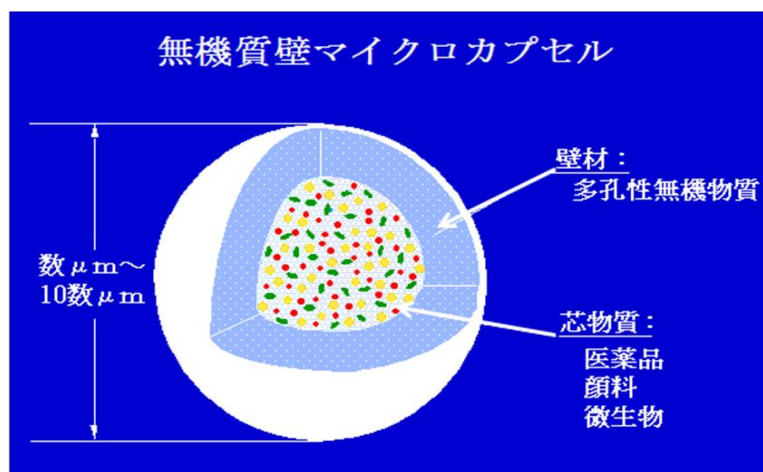


図 4. 無機質マイクロカプセル模式図

界面反応法による無機質マイクロカプセルの調製法には、① 含浸法、② 懸濁法、③ 複合エマルジョン法の三種類がある。

- ① 含浸法：中空・多孔質・球形粒子を予め調製しておき、その中空部分に芯物質合成用原料溶液を注入して、中空部分で芯物質の合成反応を行う。
- ② 懸濁法：芯物質とすべき微細な材料（固体を粉砕するなどしても得られる）をカプセル壁材合成用原料溶液（例えば水ガラス）に分散させて得られた懸濁液を、他方の原料水溶液（例えば塩化カルシウム）と反応させることによって、粉体を内包した無機質（この場合はけい酸カルシウム）壁マイクロカプセルが得られる。
- ③ 複合エマルジョン法：懸濁法の芯物質に油または油性溶液を使用することによって（O/W）／O型エマルジョンを経て油性物質内包無機質壁マイクロカプセルが得られる。

### 2.3.2 無機質マイクロカプセルの特性

種々の物質（材料）は無機質マイクロカプセル化することによって下記の機能が付与される。

- ① 多種・多様な形態の微粒子の球形化。
- ② 粒子の大きさをサブミクロンから数10ミクロンまで自由に調整。
- ③ 壁材物質の選択による表面性質の制御。
- ④ 材料の多孔質化。
- ⑤ 異種物質の同時保存、同時使用。
- ⑥ 耐熱性、耐水性、耐薬品性、保護機能の付加。
- ⑦ 芯物質の外部への徐放性機能の付加。
- ⑧ 有害・有毒物質の毒性の低減化。
- ⑨ 持続性付与による使用量の低減、省資源、省エネルギー。
- ⑩ 液状物質の粉粒化。

## 3. 無機質マイクロカプセル化技術の応用事例

### 3.1 マイクロカプセル化顔料

塗料、化粧品、記録材料として用いられている各種微粒子状着色材の着色度、分散安定性、付着性、流動性などの表面改質を目的として、1粒の無機質・球形・中空・微粒子の内部に多種類の顔料を内包する無機質マイクロカプセル化顔料の調製を試みた。具体的には、単品または多種の有彩色無機顔料をケイ酸ナトリウム水溶液中に分散させて懸濁液を調製したのち、これに有機溶液を混合して調製したW/Oエマルジョンを炭酸アンモニウム水溶液と沈殿反応を行うことによって、シリカを壁材とした流動性に優れたシリカ壁マイクロカプセル化顔料を調製することができた。種々の顔料の色特性を、シリカ壁マイクロ



カプセル化処理前後で測色（色相、明度、彩度の三属性）した結果からも、シリカが無色透明であるためマイクロカプセル化による色変化はほとんどないことを明らかにした。そのほか色材として使用する場合に必要とされる分散性、表面電荷、吸着特性、耐侯性等の特性を測定し、各種用途への展開に向けた検討を行った。これらの用途の一つには化粧品用があり、現在も利用されている。

### 3. 2 悪臭等有害排出物処理材

環境保全技術研究開発の中で、悪臭処理材と小型・メンテナンスフリーの悪臭処理装置開発を目的とした特別研究「有害排出物処理材の開発に関する研究」を北海道工業技術研究所との共同研究で開始し、活性炭の無機質マイクロカプセル化により、あらゆる悪臭を一挙に除去できる吸着材の開発に取り組んだ。当該プロジェクトにおいて、活性炭以外にもゼオライトや酸化チタン、酸化鉄を内包したシリカマイクロカプセルの調製技術を確立することができた。これらは、アンモニア、メルカプタンなどの悪臭物質の吸着量が多いことを見出し、用途拡大に寄与することができた。

### 3. 3 無機質マイクロカプセル化低残留性殺虫剤

有機塩素系殺虫剤代替品の開発を目指して、有機りん系殺虫剤を芯物質とする無機質マイクロカプセルを調製し、その徐放性、効果持続性を耐候試験、生物効果(室内)試験、及び野外生物効果試験（鹿児島県吹上町における“しろあり”生息地）を行い、殺虫剤の無機質マイクロカプセル化による残効性延長の効果を実証した。本プロジェクトの提案時には、工業技術院研究業務課、フィールド試験実施にあたっては、近畿大学農学部布施五郎教授のご指導を得るとともに、農薬（殺虫剤）に関して、住友化学工業株式会社、武田薬品工業株式会社、日本農薬株式会社、有恒薬品工業株式会社等（いずれも当時の会社名）の協力を得て実施することができた。また、成果の一部は新聞報道もされた。無機質マイクロカプセル化によるコントロール・リリース機能を付与することを目的としては、殺虫剤以外にも、マイクロカプセル化酸化銅、マイクロカプセル化亜酸化銅を調製し、船底塗料を目的とした海水試験及び海洋筏試験による防汚効果の検討を、東亜ペイント株式会社、昭和高分子工業株式会社の協力の下に行った。

### 3. 4 ネーミングは実用化のためのキーテクノロジー

研究成果の発表は殆んど学会で行っていたので、多くの大学の先生方や企業研究者との交流によって成果普及を図ることができた。中でも、シリカと種々の無機顔料とのマイクロ複合粒子の調製と特性について学会発表した折に、東京理科大学小石教授から「無機質マイクロカプセルと言った方がよいのではないか」とのご意見をいただいたことが、本研究の成果が実用化につながった契機であったと思う。先生のご意見に従って、1982年からそれまでの「無機質・中空・球形粒子」を「無機質マイクロカプセル」と命名して学会発表するようにしたところ、以前は無機質・中空・球形粒子は「製造コスト高で用途が限られており実用化のメリットはない」などと言われていたのが、「マイクロカプセル」と名づけた途端に、産業界からの問い合わせが殺到し、いろいろな用途が出てきたからである。

このことから、「ネーミングは実用化のためのキーテクノロジー」であることを実感している。

#### 4. 国有特許の実施と実用化への道のり

##### 4. 1. 国有特許の実施と製造・販売

特許「微小球の製造方法」「無機粉体の製造方法」等について、財団法人日本産業技術振興協会（当時の組織名）によって、鈴木油脂工業（株）との間で1985年2月工業所有権実施契約が締結され、その後、事前調査、製造プラントの設計・試作等を行い、1986年に1バッチ50kgの規模の製造プラントが完成し、以後現在に至るまで、年間約80トンから100トンが製造販売されている。

この実用化に着手したきっかけについて、鈴木油脂工業「五十年史」に下記のような記述がされている。

『昭和60年、鈴木油脂では大工研の中原先生を迎えて月に1度研究開発会議を行っていた。その席で中原先生より「鈴木油脂でマイクロカプセルを造ってみませんか？」という話が持ち出された。マイクロカプセルは中原先生の研究で、そのプロジェクトに当社研究室の水口が入っていたこともあっての願ってもない話で、研究開発チームの飛躍と、研究課題づくりのためにも「やってみよう！」ということになった。カプセル事業部立ち上がり当初は次々と特許を出し、新たな研究開発で国からは補助金も出た。大阪府や通産省からは特別融資が受けられるなど工場を建ててからはベンチャー企業として外部からも認定され、社内も活気に満ちていた。無機質マイクロカプセル工場は小さいなりに充実していた。水口、林らが主体となって若い工業高校卒業者4-5人が研究開発型生産体制をとり、将来性のある素材の開発に夢をふくらませた。無機質カプセルでは世界初とあって注目され、大手の化学メーカーからサンプルの提供依頼が一時殺到し、さばききれないこともあった。一流化粧品メーカーからの本格的な引き合いに研究室も対応に大忙しとなった。そのいずれもが「未知の素材として開発に使いたい」「製品の付加価値を上げるために使いたい」という依頼であり、『ゴットボール』（当社製マイクロカプセルの商品名）には無限の可能性が秘められていることが証明された。』（出典：鈴木油脂工業株式会社五十年史）

##### 4. 2 商品開発

商品開発については、財団法人日本産業技術振興協会の指導も得て進めることができた。特に、当該協会が発行している“JITA NEWS”のpatentインフォメーション欄へは開発企業からの投稿を奨めていただいた。以下にその数例を紹介させていただく。

###### ① 実施企業：株式会社 コーサー

商 品 名：アンテリージェパウダーファンデーション

当社では大阪工業技術試験所の特許技術によって製造された微粒子真球状シリカを昭和62年来メイクアップ製品に利用している。今回、化粧品用顔料素材として画期的な顔料

内包シリカマイクロカプセルを開発し、これを用いた化粧品を商品化した。シリカは化粧品原料の中でも安定性、安全性にすぐれた透明度の高い無機粉体素材として知られている。このシリカで顔料をマイクロカプセル化することにより、アレルギーとなる可能性もある有機・無機顔料を直接肌に接触させない新顔料が得られたり、顔料が不安定化する pH 領域のビヒクル中でも顔料を安定化できたり、表面活性の異なる複数種の顔料を均質化できるなどメリットが多い。以上の特質の他に当社では、表面に微妙な凹凸のある透明被膜で顔料をカプセル化することに注目し、長年の課題であるファンデーションの化粧持ちを飛躍的に改善させることに成功した。（出典：JITA NEWS 1991, No.8 p.16）

## ② 実施企業：ポーラ化成工業株式会社

商 品 名：ポーラリアスダスティングパウダー

球状ケイ酸カルシウムは、通産省工業技術院大阪工業技術試験所で技術開発された中空多孔性の微小球であり、プラスチックの充填剤や塗料の着色剤として有用なことは国有特許で以前から良く知られていました。そこで、当社はこの微小球の特異な性質に着目し、化粧料用の粉体成分としての応用化を図り、ポーラリアスダスティングパウダーとして実用化しました。ポーラリアスダスティングパウダーは、従来のダスティングパウダーと比べて皮膚上での伸びが軽く、密着性、吸汗性が良好でさっぱりとした感触を与えるという優れた利点をもっています。

- (1) 球状であるためローリング（転動効果）により伸びが軽い。
- (2) 中空であるため真比重が小さく、混合系での分散性が良い。
- (3) 多孔性であるため吸湿（汗）性、通気性が良い。
- (4) 容器に充填した場合に最密充填構造をとり易くパッキング性に優れる。
- (5) 透明性が良い。

（出典：JITA NEWS、1991, No.9, p.16）

## ③ 実施企業：ライオン株式会社

商 品 名：制汗デオドラント『バン』シリーズ

当社は洗剤、歯磨、香・化粧品などの製品を製造、販売しており、分散など界面活性剤のいろいろな性質を応用する「界面科学」を製品開発の技術基盤の一つとしている。今回、「界面反応法」に着目したのは、このような当社の技術とニーズに合致した“無機球形粉体”が製造できることにある。

具体的には、制汗デオドラント商品『バン』シリーズの一つに配合する、シリカをベースとした多孔質の球形粉体（以下、“多孔質パウダー”と称す）の製造に応用した。制汗デオドラント商品には、その訴求点によって次のような機能を有する素材が使われる。

- 1) 汗を抑える。 2) 臭いを抑える。 3) 香りを楽しむ。 4) 清涼感を楽しむ。
- 5) サラサラ感を楽しむ。 6) 肌に白さが残らない。

これらの中で、今回の“多孔質パウダー”の開発で特に重視したのは、5)、6)の点であり、

球形、多孔質という「界面反応法」による基本特性の他、シリカをベースにしたことによる特性が活かされている。（出典：JITA NEWS, 1993, No. 1, p. 16）

## 5. 無機マイクロカプセル関連研究開発プロジェクト

無機マイクロカプセルをメインテーマとしていくつかの研究開発プロジェクトを提案し、多数の所内の研究者、工業技術院内研究所・大学・公設試及び企業との共同研究を行い一定の成果を得ることが出来た。それらのプロジェクトが採択されたのは所内の研究企画部門と、工業技術院研究業務課の担当官の懇切なご指導の賜物であったことはいうまでもない。

それらのプロジェクト名と実施年度を以下に列記する。

### ○ 工業技術院特別研究 1978～1982年

高性能無機粉体材料 (1) 水熱反応法 (2) 界面反応法 (3) ガス中蒸発法

### ○ 工業技術院公害特別研究 1983～1985年

低残留性殺虫剤の無機質マイクロカプセル化による環境汚染防止技術に関する研究

### ○ 環境庁総合研究大気複合汚染防止に関する総合研究 1987～1990年

有害廃棄物処理材の開発に関する研究

### ○ 産業科学技術研究開発制度 1996～2000年

独創的高機能材料創製技術の研究開発

高度刺激応答材料 (1) 分離機能材料 (2) 放出制御材料 (3) 運動機能材料

## 6. まとめにかえて

1961年、日本の高度経済成長時代に、「煙の都」大阪市内に所在する大阪工業技術試験所（大工試）に入所した。研究室の窓からは煤煙が舞い込み、水道水は終戦当時に敷設されたままの水道管から出る鉄錆で着色しているといった環境であった。粉体の界面化学の研究のために必要な無機微粒子を調製するために、純水製造装置のある他の部の研究者にお願いして大量の純水を確保したことなど、現在では想像もつかない環境ではあったが、研究者同士のあたたかい支援・協力があって研究を行うことができたのだと思う。1967年に池田市に庁舎が集中化・移転し、良い研究環境に恵まれ、大工試全体としても多くの研究成果が創出された。時代は流れ、今や科学技術は飛躍的に進歩し、研究開発に対するニーズも著しく変化してきた。こうした状況にあって、40年前に開発した界面反応法による無機マイクロカプセル製造技術が、産学官の多くの方々のご指導ご支援を得て、今もなお使われているということに喜びをかみしめている。

ここに、1960年代から長期にわたり本研究に関係して戴いた大阪工業技術試験所、産業

技術総合研究所関西センター、工業技術院および院内各研究所、産業技術振興協会等外郭関係機関、東京大学・近畿大学・東京理科大学をはじめとする大学、特許の実施をいただいた鈴木油脂工業会社、その他共同研究等にご参加いただいた多数の企業の関係各位に深く感謝を申し上げます。

【参考文献】（順不同）

- 1) 中原佳子：粉体工学会誌，**32**，25（1995）
- 2) 近藤保：“マイクロカプセル”共立出版（1985）
- 3) 中原佳子：“複合材料と界面”（久保，小石，角田編）p. 204，総合技術出版（1986）
- 4) 久保輝一郎他編：“粉体-理論と応用-”，丸善（1963）
- 5) 中原佳子，宮田謙一：表面，**15**，319（1977）
- 6) 中原佳子：化学工学，**46**，541（1982）
- 7) 中原佳子，宮田謙一：日化，**1976**，732
- 8) 宮田謙一，中原佳子：日化，**1976**，727
- 9) 中原佳子，本橋和則他：色材，**51**，521（1978）
- 10) Nakahara, Y. et. al.: J. Colloid Interface Sci., **68**，401（1979）
- 11) 中原佳子，宮田謙一：大工試報告，357号（1980）
- 12) 中原佳子，田中裕子他：色材，**61**，195（1988）
- 13) 中原佳子：色材，**59**，543（1986）
- 14) 中原佳子，増田道広，中原藤也：大工試季報，**41**，16（1990）
- 15) 中原佳子，坪田年，中村とし子，蔭山博之：大工試季報，**44**，41（1993）
- 16) Y. Nakahara: “Advances in Science and Technology” **10**，  
Intelligent Materials and Systems, 239-250（1995）
- 17) 中原佳子：工業技術，**30**，No. 6，45（1989）
- 18) 中原佳子：工業技術，**30**，No. 7，27（1989）
- 19) 通商産業省工業技術院研究成果“新時代を拓く”（1992）
- 20) JITA NEWS，**1993**，No. 1，16
- 21) JITA NEWS，**1991**，No. 9，16
- 22) JITA NEWS，**1991**，No. 8，16
- 23) 中原佳子：近畿化学工業界，**504**，No. 4，2（1995）

**【出願特許】**（関連分一部）（出願年順）

- 1) 日本特許 1184016 号 特公昭 57-55454 微小球の製法（単独出願）
- 2) 日本特許 972091 号 特公昭 54-6251 無機粉体の製造方法（単独出願）
- 3) 日本特許 1895516 号 特公平 05-3449 化粧品（共同出願）
- 4) 日本特許 1862225 号 特公平 04-58408 多孔性シリカ微小球体の製造方法  
（共同出願）
- 5) 日本特許 1460073 号 特公昭 63-6523 粉末消臭剤（共同出願）
- 6) 日本特許 1813429 号 特公平 05-9133 中空無機粉粒体の製造法（共同出願）
- 7) 日本特許 1904258 号 特公平 06-29137 無機質微小球体の製造方法（共同出願）

**【筆者略歴】**

1961 年 工業技術院大阪工業技術試験所  
第一部顔料研究室（後に粉体材料研究室）に入所

1979 年 東京大学より工学博士授与

1986 年 機能応用化学部触媒化学研究室長

1990 年 機能応用化学部長  
組織改正に伴い部名変更 エネルギー・環境材料部長

1995 年 同上辞職

1995 年 財団法人地球環境産業技術研究機構 主席研究員

2001 年 独立行政法人産業技術総合研究所 非常勤職員

2002 年 財団法人先端医療振興財団 主席研究員兼専門役

2007 年 同上退職

2009 年まで産総研客員研究員としてマイクロカプセル関連研究に従事  
現在は一般社団法人近畿化学協会化学技術アドバイザー会に所属。

**【表彰等】**

- 1) 1988 年 色材協会賞（論文賞）
- 2) 1989 年 通商産業省研究業務優秀者工業技術院長表彰
- 3) 1995 年 科学技術庁長官賞（研究功労者）
- 4) 2008 年 叙勲 瑞宝小綬章

受理日：2016年9月5日