

粉体機器メーカーの事例：装置とその適用例

Case Studies of Composite Particulates Processing Machines and their Application

ホソカワミクロン株式会社 井上 義之
Yoshiyuki INOUE

1. はじめに

粒子の表面に、それよりも小さな粒子を固定化、被覆することによって粒子に機能性を付与することが複合化の大きな目的であり、二次電池、燃料電池、ファインセラミックス、医薬品、金属材料、触媒など多様な用途が知られている。被覆される粒子を核粒子、ホスト粒子あるいは母粒子と呼び、被覆するナノ粒子などの微粒子を被覆粒子、ゲスト粒子あるいは子粒子と呼ぶ。液体中で反応などを利用して複合化を行う場合、液体のハンドリング技術や化学反応を扱う技術がメインとなる。一方、物理的、力学的な手法による複合化では、その多くは乾粉ないし湿潤粉体を取り扱うため、粉体技術の出番となる。力学的手法の基本は、粒子同士を衝突、あるいはこすり合わせることで複合化させることにある。原理的には、すり鉢や乳鉢を使い、異なる種類の粉体をこすり合わせることで複合化粉体を作ることができる。しかし、このようにして作られた粉体は微粒子が母粒子に付着しているだけのことが多く、簡単に離れてしまい、実際に使用するときには複合化前の状態に戻ってしまう欠点がある。さらにすり鉢で胡麻をする場合などを思い出していただくと分かるように、処理速度が遅く、また通常処理量が数gから多くても10g程度と非常に少ないため、工業化には適さない。

そこでこのような粒子を作り出す装置の開発と生産、販売が粉体機器メーカーの仕事のひとつになる。特に日本では機能性材料の開発や、付加価値の向上のために粉体原料に一手間加える方法が盛んに行われており、市販されている粉体製品も多い。またこのような粉体を用いて作られる製品は、公表されていないものの多く存在し、日本の技術レベルの高さの一翼を担っているといえる。

したがってこのような粉体を工業的に生産することができる粉体機器に対する需要も多く研究開発用の小型機からパイロットレベルの中型機、生産用の大型機に至るまでラインアップすることが要求される。装置が大型化するにつれて強度の不足、回転速度の限界、原料と製品の供給・排出方法の選定、装置の清掃性などさまざまな問題が発生する。このため作りやすい小型機だけを考えるのではなく、大型機を視野にいれた開発、設計が必要である。

2. 複合化装置とその適用例

当社が開発、販売する装置の中で粒子の複合化に使用される装置は、2種類、6機種存在する。1種類は湿式造粒プロセスを応用した装置である。ここで湿式とは液中でのプロセスという意味ではなく、液体を使用する工程を含むことを意味する。もう1種類は乾式プロセスによる装置である。以下、それぞれの装置について説明する。

2-1 湿式造粒プロセス応用装置

複合化に用いられる装置は転動あるいは流動層を利用したものである。当社では後者の装置を開発、販売している。後者はさらに二種類に分けられる。ひとつは粉体層の下から加熱空気を吹き込むことによって粉体を流動化させた後、水や高分子溶液などの結着剤をスプレーし、粉体同士を結びつけて大きく成長させる装置である（アグロマスタ® AGM-PJ 図-1）。このように粒子径を大きくする操作を造粒と呼ぶ。もう一種類は溶液・スラリー状の原料を熱風中に噴霧し、固化させると同時に造粒を行うものである（アグロマスタ® AGM-SD 図-2）。いずれの装置でも希望する粒子径の母粒子が得られた後、被覆材となる子粒子

または溶液、スラリーを噴霧しながら乾燥させることによって、母粒子の表面を被覆する。この方法では必要に応じて複数種類の被覆層を作ることにも比較的容易であり、被覆層の厚みを母粒子よりも大きくすることも可能である。

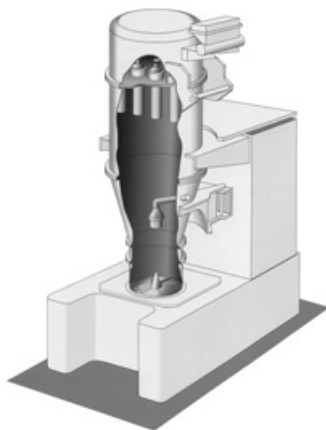


図-1 アグロマスタ
AGM-PJ

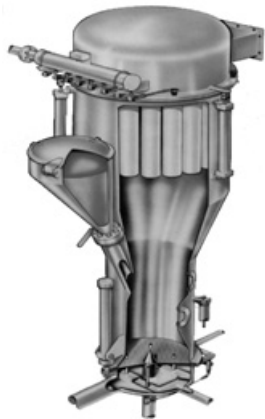


図-2 アグロマスタ
AGM-SD

AGM-SDによって医薬品であるエテンザミドのスラリーを乾燥・造粒し、その後ヒドロキシプロピルセルロースを被覆して複合粒子としたものの走査電子顕微鏡（SEM）写真を図-3に示す。表面が滑らかになっており、コーティングされていることが分かる。

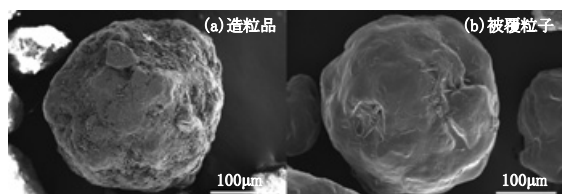


図-3 アグロマスタによる造粒とコーティング

このようにバインダあるいは被覆剤として液状の物質を使う装置を湿式プロセスとして紹介した。この方法は数十年以上の歴史を持ち、この手法に適した被覆剤やバインダも多くの種類が開発、市販されている。そのため、特に医薬品の複合粒子を作る手法として広く使われている。しかし、この技術が本質的に持つ問題として、バインダの粘着力が強くと、うまく運転しないと粉体層が固まったり、装置壁や装置内に設けられたバグフィルタに付着して運転できなくなる問題がある。また液状物質の乾燥に熱風を使うためエネルギーコストが高い、溶剤を使うことが多く火災や爆発を防ぐための処理が必要になることが多い、そもそも濡らしたくない場合には使えない、残留溶媒が品質の低下を引き起こす可能性があるなどの問

題もある。もちろん材料によっては、これらの問題を容易に解決できる場合も多いが、そうでない場合も多く存在する。

2-2 乾式処理装置

ナノ粒子は近年注目されている材料のひとつであるが、その小ささゆえに、非常に強い凝集性を持ち、液中でさえ分散することは困難である。特に複数種類のナノ粒子を同時にあつかう場合、それらを同時に使用可能な分散する方法を見つけることは非常に困難あるいはほとんど不可能である。さらに液中で分散できたとしても、それを再度乾燥させることが必要な場合、再凝集してしまうことが知られている。乾式複合化処理はこのような場合でもナノ粒子を母粒子上に分散し、固定化することができるため、ファインセラミックスの分野などで注目されている。

また乾式処理は乾燥工程が不要、無溶媒で粉体を濡らさない、溶剤の回収が不要といった優位性を持つ。乾式で粒子を複合化する技術は1980～1990年代にかけて実用化が始まったばかりであり、適用例はそれほど多くはない。しかしこれらの優位性により、近年注目されている。

2-2-1 混合機

混合機の中でも、粒子に強いせん断力を与える装置では、母粒子表面に子粒子を付着、固定化させることができる場合がある。このような装置は一般に処理量が大きく、また後述する複合化専用装置に比べて所要動力が小さい。したがって処理能力当たりのエネルギーが小さく、ランニングコスト面からも有利である。当社の装置群の中ではサイクロミックス®（図-4）が該当する。この装置は中心軸から垂直に張り出した腕の先端に取り付けられたパドルと装置壁の間で、粉体層にせん

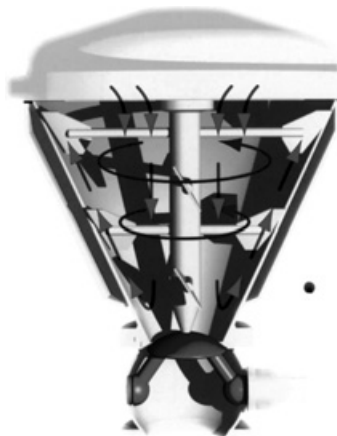


図-4 サイクロミックスの構造と粉体の動き

断力を与えることによって混合と同時に母粒子表面への子粒子の付着をさせる。子粒子がある程度強く母粒子に付着していれば良い場合にはこのタイプの装置が有用である。一方、複合化後にスラリー化するなどの工程が入る場合、このタイプの装置で処理された粉体では、子粒子が母粒子から剥がれてしまうことが多い。

2-2-2 粒子複合化装置

前述の問題を解決するためには、より強力なエネルギーを粒子に与える装置が必要である。この装置にはセラミックスや金属酸化物などの硬い材料であっても複合化できる性能が求められる。

当社では乾式粉碎によって固体粒子をどこまで微細化できるかという課題を追求する中で、1980年代前半にオングミルという超微粉碎機を開発した。この粉碎機の基本構造は図-5に示すように回転するパン型容器の中央に、その容器よりも小さな曲率半径を持ったインナーピースを設置したものである。粉碎の基本原理は、パン型容器に投入された原料が容器の回転により、遠心力でその内壁に貼り付いた状態で、インナーピースによって圧縮され、同時に強力なせん断力を受けるといったものである。このオングミルの粉碎機構を研究した結果、粒子が圧縮破砕によって壊されるのではなく、表面粉碎が進行していることがわかった。すなわち、粒子の表面に集中的にエネルギーが作用していることが示唆された。このような原理が乾式微粒子コーティングに極めて有効であることが、その後のさまざまな材料での実験で明らかになった。この方法は乾式であるため、装置の構造が簡単でコストが比較的低い、幅広い種類の粒子の複合化が可能、粒子を液相に分散させる必要がなく、分散が困難なナノ粒子に適している、残存溶媒がない、廃液が出ないため環境マネジメントシステムへの対応が容易である、多数の研究事例の報告がある、大型生産機も納入実績があり、ス

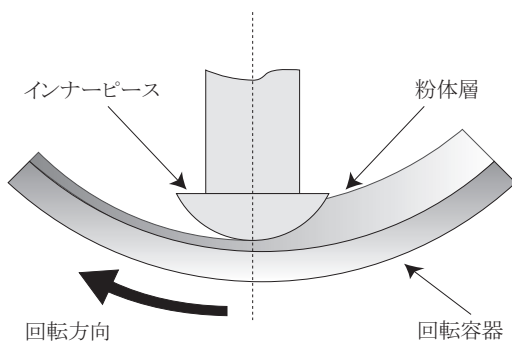


図-5 オングミル粉碎機構

ケールアップの実績がある、といった特徴がある。そこで粉碎機としてではなく、複合化装置として改良を加えた装置を開発することになった。

3. 適用例

3-1 メカノフュージョン

オングミルを複合化専用機として設計しなおした装置がメカノフュージョン[®]AM型である。またメカノフュージョンのスケールアップを図るために、図-6に示すように循環機構を取り入れたAMS型(図-7)が開発された。現在のメカノフュージョンはこの形式となっている。当機には表-1に示す5型式を用意しており、粒子に作用する力は実験機から生産機に至るまで同一である。どの機械においても同じように粒子複合化などの処理を行うことができる。最大機によって加工された粉体製品は十年以上前から上市されており、高機能粉体として民生品にも応用されている。また図-8に示すような医薬品処理のためのGMP仕様メカノフュージョンシステムも使われている。

メカノフュージョンには多くの適用例が報告されているが、その一部を表-2に示す。

次にメカノフュージョン開発のきっかけとも

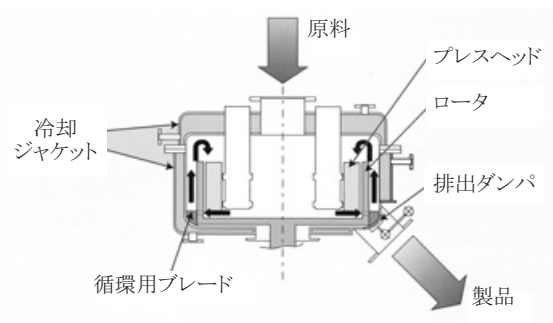


図-6 メカノフュージョン循環機構



図-7 メカノフュージョン AMS-100 F

表-1 メカノフュージョンの仕様

形式	AMS-	MINI	LAB	30F	60F	100F
所要動力	(kW)	0.75	3.7	Max30	Max75	Max150
回転速度	(rpm)	6,000	2,600	1,500	1,100	900
投入量	(L)	0.1	1.2	20	80	200
概略寸法	全幅：W	(mm)	400	800	600	900
	全長：L	(mm)	700	2,270	1,200	1,900
	全高：H	(mm)	350	1,260	1,800	2,400
概略質量	(kg)	60	250	1,000	2,500	5,000



図-8 GMP仕様 AMS-Lab-GMP

なった複合化粒子の安息角変化の事例を示す。なお安息角とは粉体を水平面に落下させて堆積させた時の裾野が水平面と成す角度のことである。粒子径 $12\mu\text{m}$ のPMMA（ポリメタクリル酸メチル、アクリルガラスとも呼ばれる）粒子に酸化チタンナノ粒子（一次粒子径 15nm 、表面処理無し）を混合した。混合方法としてポットミルとメカノフュージョンを用いた。ポットミルとは円筒形の容器に数mm～数cmの金属あるいはセラミックのボールと粉体を入れて回転させる装置である。粉体がボール間あるいはボールと容器内壁の間で衝突、圧縮、せん断力を受けることによって粉碎

表-2 メカノフュージョンの適用例

分野	目的	母粒子	子粒子
リチウムイオン電池、正極材	導電性の向上	LiCoO ₂	カーボンブラック
リチウムイオン電池、正極材	放電特性の劣化の抑制	LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄	ジルコニア
リチウムイオン電池、正極材	マンガン系材料の活用	LiMn ₂ O ₄	チタン酸リチウム
リチウムイオン電池、負極材	放電特性の改善	黒鉛	酸化鉄
リチウムイオン電池、負極材	水系バインダーへの展開：親水性向上	MCMB	なし、シリカ、チタニア
リチウムイオン電池、負極材	シリコン粒子の体積膨張を抑制	シリコン	黒鉛粒子
色素増感型太陽電池	色素の分散コーティングによる変換効率の向上	酸化チタン	フタロシアニン銅
断熱材	強化用ガラスファイバの断熱性向上	ガラス繊維	シリカ
センサ	中空粒子の作成	PMMA	アルミナ+シリカ、酸化チタン
モータ磁心	渦電流の低減：高効率化	鉄	ガラス
傾斜機能材料	偏析の防止	ステンレス	ジルコニア
医薬品	漏れ性の改善による溶出速度の改善	フェニトイン	糖類(スクロース、キシロース、トレハロース、エリスリトール)
医薬品	吸入製剤用キャリア粒子の表面改質	乳糖	ステアリン酸マグネシウム
医薬品	打錠硬度と溶解性の両立	メフェナム酸	合成ケイ酸アルミニウム、ベントナイト
医薬品	多層被覆	馬齢薯デンプン	酸化チタン、イブプロフェン

が進行するが、この場合は粉碎されない程度の回転速度で動作させた。ポットミルの場合は一晩、メカノフュージョンの場合は10分間処理した。得られた粒子のSEM写真を図-9に示す。ポットミル処理品はPMMA粒子表面に細かく分散した酸化チタン粒子がまぶされていることがわかるが、メカノフュージョン処理品では粒子表面が波打ったような形状に変化しており、全く異なる複合化粒子ができていくことが分かる。一般にマイクロメートルサイズの粒子にナノ粒子を適量添加した場合、流動性が向上することが知られている。そこで酸化チタンの添加率を変化させて混合・複合化処理を行い、それぞれの安息角を測定した。図-10に酸化チタン添加量と安息角の関係を示す。ポットミル処理品では酸化チタンの微量添加によって安息角が小さくなるが、添加量が増加するにつれて安息角が増加する。これは酸化チタンナノ粒子が強い付着性を持つことによる。一方、メカノフュージョン処理品では酸化チタン添加率の増加とともに安息角が小さくなり、ついに図-11に示すように山を形成せず、安息角が存在しない状態になる。酸化チタン10%添加時の複合粒子の断面観察を行った結果を図-12に示す。表面に黒い層が形成されており、これを拡大観察したところ酸化チタンナノ粒子が層状に存在することがわかった。またこの複合粒子は作成後5年以上経過してもナノ粒子が離れず、作成時と同様の流動性を保持している。

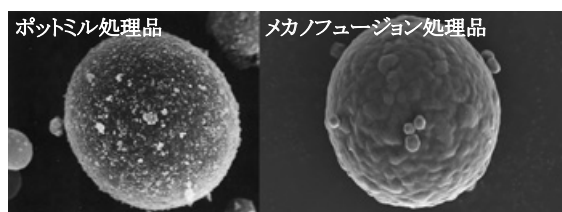


図-9 複合粒子の比較

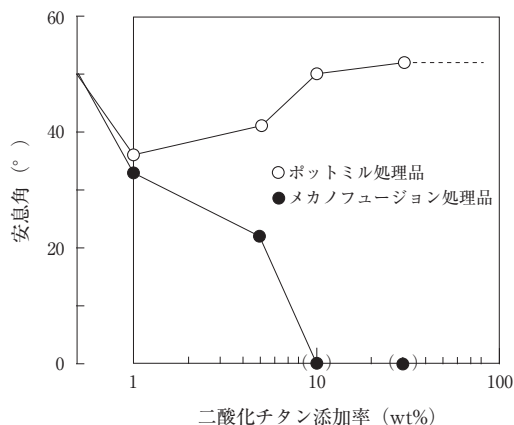


図-10 二酸化チタン添加率と安息角の関係



図-11 複合粒子の安息角測定テスト

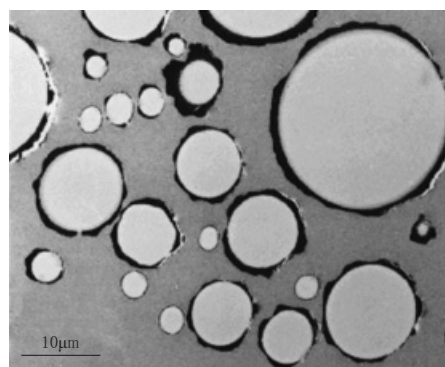


図-12 複合粒子の断面

3-2 ノビルタ

一般的な混合・分散は、対流、せん断、拡散の3つの作用によって起こるとされているが、ナノ粒子を原料にして複合化を行う場合には、その非常に強い凝集力に打ち勝つ粉碎装置のような機能（衝撃、圧縮、せん断など）を兼ね備えている必要がある。しかし従来の混合機や機械的複合化装置の多くは、対流・せん断・拡散のいずれかに偏った機能しか持たない、あるいはナノ粒子を分散させるだけのパワーがないために、凝集塊が母粒子群に残存し、目的とする複合化粒子が得られない問題を抱えていた。これを解決するために開発したのが、ノビルタ®とナノキュラ®-Pである。

ノビルタ（図-13）は水平円筒状の混合容器内で、特殊な形状のロータが周速50m/s以上の高速で回転しており、衝撃・圧縮・せん断の力が粒子個々に均一に作用するように設計されている。このロータ形状と配列が、ナノ粒子を均一に複合するためのノウハウとなっている。回転数と運転時間の調節により、ナノ粒子の加工（精密混合、表面処理など）が実現できる。本体ケーシングは水冷ジャケット構造になっており、特に弱熱性の材料については冷媒を用いることによって、機内での付着や品質の劣化を抑制することができる。さらに発熱が著しい原料や医薬品などの常温処理

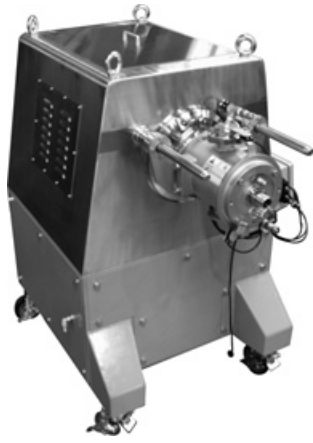


図-13 ノビルタ NOB-130

が必要な場合にも対応できるようにシャフトとロータを冷却できるようにした装置でも納入実績がある。また、摩耗性の強い原料に対しては、超硬型、セラミックス型のオプションが準備されている。

本装置は6型式を備えている(表-3)。なおノビルタミニでは、原料の供給や処理後の製品の回収の際には容器を回転させて取扱いしやすい構造となっている。

表-4 にノビルタ処理の事例の一部を示す。ここでは複合化と同時に非晶質化を実現した事例を示す。近年の医薬品は水に溶けにくいものが増えており、その溶解性向上は大きな研究開発テーマとなっている。難溶性薬物をジェットミルなどにより数 μm 以下に粉碎することによって溶解性が改善できることがわかっているが、付着・凝集性が強くなりダマになって溶けない、錠剤の成形や薬物濃度の調整に用いられる賦形剤との混合がうまくいかないといった問題が発生する。そこで微粒子薬剤を賦形剤粒子と複合化し、ハンドリング性を向上することが試みられている。またこの時、

表-3 ノビルタの仕様

形式	NOB-	MINI	130	300	450	700	1000	
所要動力	(kW)	0.75	5.5	30	55	110	200	
回転速度	(rpm)	9,000	6,000	2,600	1,700	1,100	780	
投入量	(L)	0.02	0.5	10	30	100	300	
概略寸法	全幅：W	(mm)	300	600	800	1,700	2,000	2,800
	全長：L	(mm)	400	1,010	2,270	2,400	2,500	3,500
	全高：H	(mm)	350	550	1,260	1,600	1,700	2,300
概略質量	(kg)	40	230	1,000	3,000	5,000	10,000	

表-4 ノビルタの適用例

分野	目的	母粒子	子粒子
リチウムイオン電池、正極材	放電特性の劣化の抑制	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$	アルミナ
リチウムイオン電池、正極材	マンガン系材料の活用	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	リン酸鉄リチウム
リチウムイオン電池、負極材	大電流負荷特性などの向上	MCMB	カーボンナノファイバ
トナー	流動性向上	トナー	シリカ
光触媒	可視光応答性に変化させる	酸化亜鉛	酸化チタン
ベアリング	相手攻撃性の抑制：酸化チタンの分散	窒化ケイ素	酸化チタン
ポリマー	カーボンナノファイバの分散	樹脂	カーボンナノファイバ
電磁波シールド材	精密混合	銅	タングステンカーバイド
磁石	CFRP用磁石の開発：金属粒子への固定化	アルミニウムまたは銅	ダイヤモンド
医薬品	非晶質化による溶出速度の改善	セルロース誘導体	ニフェジピン
医薬品	顆粒体への複合化及び溶出速度の改善テスト	マンニトール顆粒	イブプロフェン+硬化ヒマシ油(または硬化ナタネ油)
医薬品	吸入製剤用キャリア粒子の表面改質	乳糖	ステアリン酸マグネシウム、ショ糖脂肪酸エステル
医薬品	溶出速度の改善	コーンスターチ	フロセミド and/or PEG6000

医薬品と賦形剤の組み合わせによっては、複合化と同時に薬物の結晶が崩れて非晶質状態になる場合がある。一般に非晶質薬物の溶解速度は結晶状態のものより速く、有用である。このような系のひとつである、難溶性薬物のニフェジピンを、セルロース誘導体の一種であるヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート(HPMCAS、信越化学工業製 AS-LG、粒子径約100 μm)を選び、母粒子として複合化した。これによってハンドリング性が向上できること、および非晶質化により溶解性が向上することが期待できる。ここでは薬剤に対して母粒子を重量比で1:4になるように秤量し、NOB-MINIによって複合化処理を行った。SEM観察(図-14)から、前述の処理によって母粒子上に薬剤が解砕されて被覆され、時間経過とともに膜化していく様子が観察された。このようにして得られた複合化粒子と原料粒子をそれぞれ粉末X線回折にて結晶状態を確認した。1分処理では結晶状態を示すピークが見られるが、混合品と比べてピークが小さく、結晶化度は低下している。また15分処理で結晶を示すピークがほとんど見られなくなり、ほぼ非晶質化されている。この粒子の溶出試験を図-15に示す。混合品では原料粒子とほとんど変わらない溶出状態を示したが、複合粒子では溶出速度が大きく向上した。このように薬物よりも大きな粒子にできることからハンドリング性が向上し、かつ非晶質化による溶解性の向上が図れることが示された。

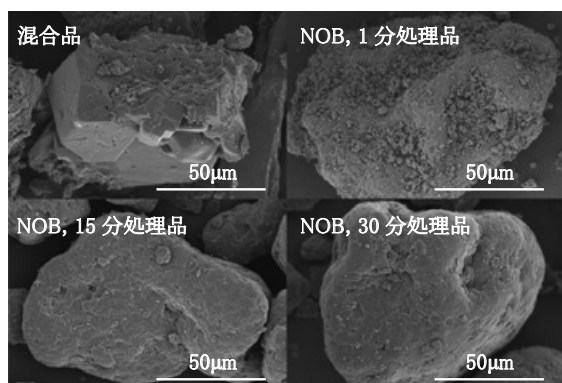


図-14 複合化と非晶質化の同時処理例

3-3 ナノキュラーP

ナノキュラー[®]-P(図-16)は2種類の粒子に低温プラズマを作用させながら、強い力を加えると粒子表面に付着している有機物などがプラズマとせん断力などの相互作用によって分解、除去され、

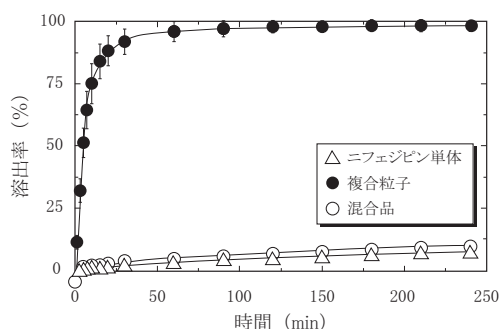


図-15 溶解速度の測定

清浄表面が露出する。またプラズマが粒子表面に作用することによって、粒子表面が活性化することが期待できる。これらの相互作用によって、粒子間あるいは粒子と周りのガスとの間で化学反応などが発生し、複合化やドーピング、合成反応などが生じることが期待できる。



図-16 ナノキュラ NC-Lab-P

4. おわりに

粒子を複合化するために当社が開発・販売している機器について解説した。これ以外にも、特に日本ではさまざまな装置が市販されていることからわかるように、この技術に対する注目度は研究開発だけでなく、生産レベルにおいても高い。今後、この技術とそれを使った粉体およびその製品がますます広がっていくことを期待している。



いのうえ よしゆき
井上 義之
ホソカワミクロン(株) 企画管理本部
係長

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9
TEL: 072-855-2704 FAX: 072-855-2561
E-mail: yinoue@hmc.hosokawa.com