

# 乾式粒子複合化装置による機能性粒子の作製

ホソカワミクロン株式会社 井上 義之  
Yoshiyuki INOUE

## 1. はじめに

機能性粒子はさまざまな手法で粒子に機能性をもたせたものであるが、その一つに粒子表面の物理または化学特性を変化させることによってさまざまな機能を発揮させるものがある。物理特性の変化による機能性の発現例としては、表面粗度の制御による流動性の制御（トナーなど）、親水性物質または疎水性物質の被覆による濡れ性の向上または抑制（医薬品など）、結晶状態の制御による溶出速度（医薬品など）や化学反応の促進（触媒）または抑制（ともにリチウムイオン電池など）、異種粒子を接合させて一つの粒子を作り、粒子間の界面と気相または液相との間の接触領域を増やすことによる化学反応の促進（燃料電池の電極用触媒など）、などが知られている。一方、化学特性の変化による機能性の発現例としては、カップリング剤の表面コーティングやその他の官能基や高分子の被覆による有機溶媒や樹脂中への分散性の向上（プラスチック用充填剤など）などが知られている。また、このような粒子を成形することによってさまざまな機能を持った材料やデバイスを作り出すことができる。

これらの粒子を作製するためには、液体中で粒子上に他の物質を析出させる、あるいは気相中で粒子に液体をスプレーコーティングする、またはその液体をバインダーとして他の粒子を固定化・被覆させる方法が用いられることが多い。

これらの手法は工業的に成功を収めているが、材料系や用途、およびランニングコストを考慮に入れた場合、その適用が難しいことがある。それを解決する手法の一つとして、バインダーレスかつ乾式でこのような形状の粒子を得る方法が工業的に利用されている。この方法を機械的粒子複合化、得られた粒子を複合化粒子または複合粒子と呼ぶ。溶剤を使わないことから環境に優しく、か

つ乾燥工程が不要であるためランニングコストが抑制でき、工業化が容易である。また物理的な手法であるため、材料の組み合わせに化学的な条件を加味する必要がなく、粒子の組み合わせは無限である。なお機械的粒子複合法では母粒子への子粒子の固定化だけではなく、精密分散（分散固定化）、球形化、非晶質化などを行うこともできる（図-1）。本稿ではその技術とここ1~2年の適用例について紹介する。

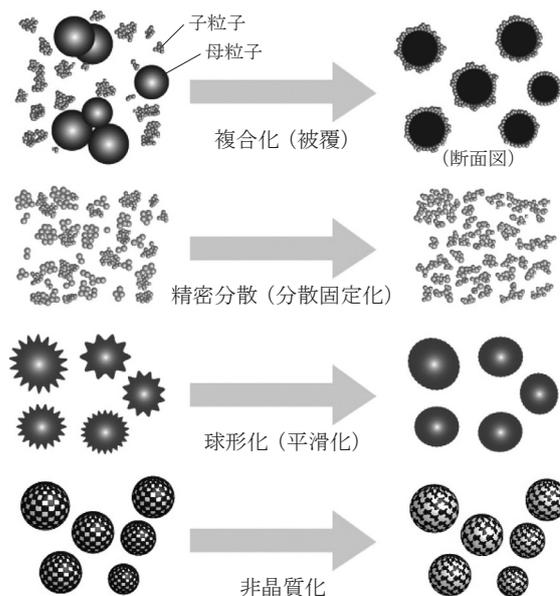


図-1 機械的粒子複合化による処理例

## 2. 乾式粒子複合化技術

ボールミル、特に遊星ボールミルによる処理によっても複合化処理が可能な場合が知られているが、工業的には専用の装置が使われることが多い。これは遊星ボールミルのスケールアップが困難なことに加え、専用装置に以下の利点があるためである。

- 窒素分子も入り込めないような緻密な被覆層を作ることができる

- 複合化粒子を液中で攪拌しても剥がれることのない層の作製ないし固定化が可能である
- コンタミの大きな原因である媒体が不要である
- 処理時間が最大でも数十分程度と短い（非晶質化処理を除く）
- 調整された粒子に、他の方法で作製した粒子と、力学的・化学的に大きく異なる変化が生じる場合がある

乾式粒子複合化を実現するため、各種の装置が市販されている。筆者の所属する企業が市販している装置では、装置の大きさの違いまで含めれば十数機種にのぼる（図-2）。いずれの装置でも数mm程度の間隙に、粉体層を強制的に搬送することによって核となる母粒子と被覆あるいは母粒子上に固定化する子粒子の間に、せん断力を主とした機械エネルギーを作用させることによって、子粒子が母粒子に付着し、処理に伴って凝集体の解砕と母粒子上への固定化、あるいは子粒子の部分的または全面的な塑性変形が生じる。子粒子が熱や機械的なエネルギーによって熔融または塑性変形しやすい場合、子粒子は母粒子上で薄膜となって、母粒子の一部または全体を被覆する。

当社の装置では、粒子に作用させる機械エネルギーの種類や、重力に対するエネルギーの作用方向によって、いくつかのモデルを用意している。せん断力、圧縮力を作用させる装置（メカノフュージョン）、それに加えて衝撃力を作用させ



図-2 ホソカワミクロン(株)の機械的粒子複合化装置

る装置（ノビルタ、ノビルタヴェルコム）、せん断力、圧縮力に低温プラズマ、すなわち減圧下でグロー放電させて窒素、アルゴン、または酸素ガスをプラズマ化させてるもの、を粒子に照射し、表面改質を図る装置（ナノキュラ-P）、がある。いずれも小型機から大型機までラインアップしており、特にメカノフュージョンやノビルタでは100L以上の原料を仕込むことができる装置が多くのお客様のもとで稼働している。

### 3. 機械的粒子複合化による機能性粒子の作製例

多くの商品化例や、さらに多くの研究例が知られているが、本稿ではここ1~2年の間に発表された適用例を紹介する。なお以下では3-1を除き、2018年以降に世界各地の研究者により発表された研究成果について紹介する。

#### 3-1 医薬品：溶出速度の促進と抑制

医薬品では難溶性薬物が増加しており、溶解性改善のために薬物を微細化する必要がある。しかし微細化すると付着・凝集性が高くなり、そのハンドリング性や錠剤への成形性を向上することが必要になる。また薬物送達システム（DDS）を目指した溶出制御（胃や腸など必要な箇所薬を溶解・吸収させる）なども必要になる。これらを両立できる粉体技術として、100~数十 $\mu\text{m}$ 程度の大粒子の上に、微粒子を固定化、被覆することが多い。一般的には流動層造粒などの湿式プロセスで作製されることが多いが、筆者らは乾式での処理を試みた。モデルケースとして糖アルコールの一種であるマンニトール顆粒（平均径93 $\mu\text{m}$ ）に、溶解性を上げるためにジェットミルで超微粉碎した薬物、イブプロフェン（平均径6.3 $\mu\text{m}$ ）をノビルタを用いて乾式複合化処理を試みた。また得られた粒子にワックスとして硬化ヒマシ油粉末を用い、乾式被覆による溶出の抑制を試みた。図-3に原料と複合化粒子のSEM像を示す。マンニトール表面の形状が変化し、微粒子が付着している様子がわかる。処理時間が長くなると、それらの微粒子層が圧縮され、粒子表面が平滑化していくことがわかる。図-4に得られた複合化粒子にワックスを被覆したSEM像を示す。さらに表面が平滑化していることがわかる。この粒子の断面を観察すると（図-5）形状の異なる層が観察され、

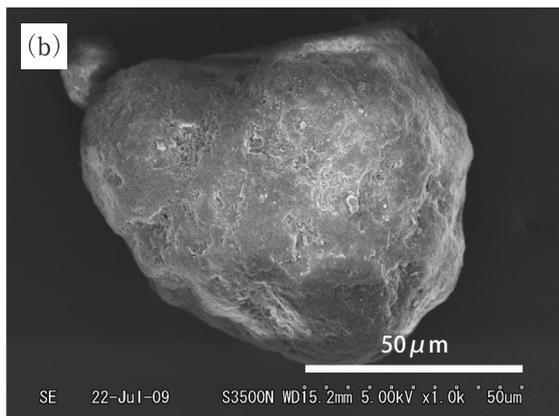


図-3 マンニトール顆粒 (a) とイブプロフェン複合化粒子 (b)

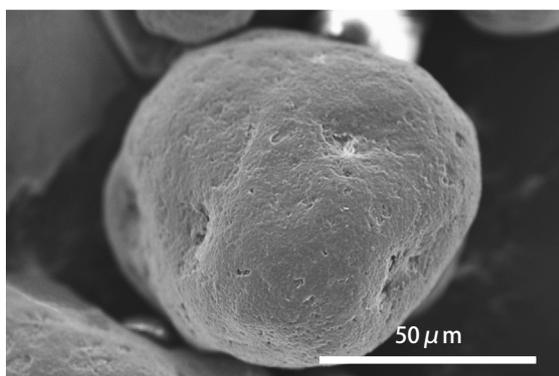


図-4 複合化粒子にワックスをさらに被覆した粒子

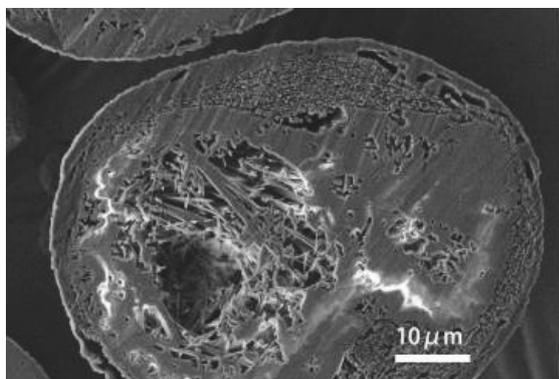


図-5 機能性粒子の断面

順番に被覆層が形成されていることが判明した。図-6に最初の複合化粒子と、ワックスを被覆した粒子の溶出試験結果を示す。期待通り、最初の複

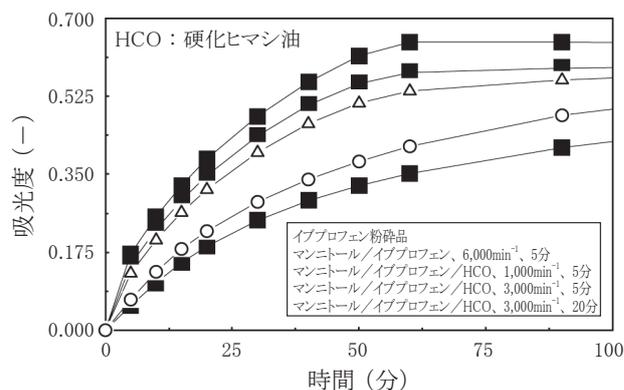


図-6 溶出挙動

合化粒子では溶出を示す吸光度が高くなった。またワックス被覆によって溶出が抑制できること、処理条件を変えることによって溶出を制御できることが判明し、機能性粒子を容易に得られることが明らかとなった。

### 3-2 医薬品：湿式法で使用される被覆剤の適用

前節では乾式粒子複合化による溶出抑制のモデル実験として、実験で広く使われている硬化ヒマン油粉末を用いたが、このようなワックスは安定性に問題を抱えている場合がある、あるいはpH応答性がなく胃や腸での溶出制御が困難であるという問題が知られている。Kondoら<sup>1)</sup>は徐放性製剤に広く用いられているポリマーの一種であるエチルセルロースを用いて、複合化の可否および操作条件による溶出制御の可能性について検討している。乾式粒子複合化では核となる粒子と、被覆粒子の粒子径比が大きいほど被覆が容易になり、最低でも1:10以上の粒子径比があることが望ましい。しかしエチルセルロースは超微粉碎が難しいため、子粒子にすることが難しい。一方、エチルセルロースのナノ粒子分散液は市販されているため、この分散液を液体窒素中に噴霧し、凍結乾燥させることによって微細な粒子の凝集体を得ている。またモデル薬物としてテオフィリンを使用しているが、この粒子は棒状であるため、その端面と稜線の被覆が難しい。この報告の前にKondoら<sup>2)</sup>はテオフィリンのみを乾式粒子複合化装置で処理することによって粉碎と造粒が進行し、球形粒子が得られることを報告している。こうして得られた球形テオフィリン粒子(平均径35.9μm)に、凍結乾燥エチルセルロースの凝集粒子(平均径39.8μm、一次粒子径180nm)を複合化している。その際、ジャケット温度を25、60、80℃(エチルセルロースのガラス転移点は73.7℃)に制御する

ことによって、処理温度による粒子表面形状やその特性、溶出速度への影響を調べている。なお、複合化処理後に改めて加熱処理し、被覆層を膜化している。いずれの温度でも複合化は実現できているが、被覆層の状態が異なり、表面形状や比表面積が変化し、溶出パターンも異なることを報告している。また一旦形成された複合化粒子にさらに子粒子を複合化し、その際のジャケット温度と再被覆回数が、被覆層の圧密や塑性変形および、それらがもたらす溶出プロファイルの変化について考察している。

### 3-3 リチウムイオン電池 (LIB) 材料への応用

#### 3-3-1 正極の改良

一回の充電でより長く使用できるリチウムイオン電池が必要とされている。さまざまなアプローチが研究されているが、その一つに正極の容量を増加させるために、リチウムの量が多い、リチウムリッチな化合物を使うというアイデアが知られている。しかしそれらの材料には、初回充放電効率(クーロン効率)が低いという問題がある。これを防ぐために、正極活物質表面と電解液の接触部分を減らすために、表面の一部を被覆する手法が知られているが、電気化学的に不活性な物質を用いると放電容量が減少してしまう。そこで、Park<sup>3)</sup>は $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ を正極活物質として用い、その表面を $\text{VOPO}_4$ ナノ粒子で被覆することを試みている。この材料は、充電時にリチウムイオンを吸蔵できること、作動電圧が3.8Vと使いやすいこと、 $\text{PO}_4^{3-}$ イオンの強い結合に起因する高い熱安定性などの利点が知られている。先述のリチウム化合物と $\text{VOPO}_4$ を単純に混合しただけではクーロン効率の向上はみられないが、ノビルタによる乾式複合化では顕著に改善すること、熱安定性も向上することを報告している。

#### 3-3-2 金属空気二次電池用触媒

金属-空気二次電池は、正極に酸素を使用することから、電池内部に酸化還元元になる正極活物質を保持する必要がないため、電池に充填する負極活物質の量を最大限まで増やすことができ、電池の飛躍的な高容量化が可能である。しかし既存の空気極では放電・充電の反応速度が遅く、放電・充電時に大きなエネルギーロスが生じてしまうという問題がある。一般的にはカーボン担持白金が触媒として使われているが白金は高価であり、かつ長時間使用が難しいという問題が指摘されて

いる。そのため安価かつ長時間使用に耐えうる触媒の研究が進められている。その一つとして $\text{AMnO}_3$ (A:レアアース、M:遷移金属)系の材料が注目されており、特に高い比表面積を持つ $\text{LaMnO}_3$ のナノ粒子が広く使われている。しかしこの材料は導電性が低く(約 $3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ )電気化学反応を生じさせるためには導電性の付与が不可欠である。このためKaruppiyah<sup>4)</sup>は安価で導電性があり、かつ $\text{LaMnO}_3$ 粒子との接触を増やすために、同じナノ粒子であるカーボンブラックとの複合化による機能性微粒子の創製を試みている。メカノフュージョンにより両者を混合・分散固定化することによって電気抵抗が二桁小さくなるとともに、酸素還元反応の効率が飛躍的に向上することを報告している。

### 3-4 構造材料

#### 3-4-1 樹脂系放熱材料

電子部品や、駆動部品では電気抵抗や摩擦によって生じる熱の対策が不可欠である。一般的には金属原料を用いて放熱用の部品を作ることが多いが、軽量化とコストダウンを目的として樹脂による代替が望まれているが、樹脂だけでは性能を満足することが難しいためフィラーとの組み合わせが望まれている。特にナノサイズのカーบอนは熱伝導性に優れており、軽量で、樹脂との親和性も高いため有望な材料とされている。しかし凝集性が非常に強く、樹脂の一般的な成形方法である熔融混練・射出成形プロセスでは均一な分散が難しく、その性能を発揮することが困難である。そこでYou<sup>5)</sup>らは熱伝導性に優れたフィラーとして、多層グラフェンであるグラファイトの板状ナノ粒子(GNP、厚さ6nm、横方向の平均長さ25 $\mu\text{m}$ )を用い、この粒子とポリアミドPA66粒子(平均径400 $\mu\text{m}$ )をナノキュラーPを用いて乾式複合化し、熔融混練・射出成形して、従来法で製造された混合品と比較している。また複合化の際、低温プラズマの照射の有無についても、その影響を調べている。その結果、従来法よりはるかに熱伝導がよく、機械強度に優れた材料を作ることができ、低温プラズマ照射なしの複合化処理ではそれほど性能は向上しないこと、それはPA66とGNP間に化学結合が生じて、強固に結合しているためGNPの再凝集がなく、GNPが樹脂中に均一に分散しているためであるとしている。

一方、用途によってはカーบอนの導電性が問題

になる場合があり、その際にはフィラーとしてアルミナや窒化ホウ素などが使われる。Hirahara<sup>6)</sup>は、さらに高い熱伝導度と製造コストの低減を目指して、ノビルタを用いて黒鉛粒子（平均径136 μm）の絶縁化と、樹脂への分散性向上のために樹脂との親和性向上を試みている。その方法は、メラミン樹脂水溶液をバインダーとして、黒鉛粒子とさまざまな種類の無機物微粒子を複合化した後、加熱して樹脂を硬化させるというものである。この機能性粒子をポリブチレンテレフタレート（PBT）と溶融混練、射出成形したサンプルの物性を評価している。特にタルクや窒化ホウ素をGNPに複合化した粒子をフィラーとした場合、非常に高い絶縁性を示すことが報告されている。

### 3-4-2 無機系断熱材料

熱の効率的な利用のため、熱源からできるだけ熱を逃がさないために断熱材料が用いられる。例えばナノサイズの空隙をもつシリカナノ粒子層を成形して、板を作製するなどの手法が知られているが、強度に問題がある場合が多い。それを解決するため繊維を混ぜて強度を増す方法がある。しかし繊維は軸方向に熱を伝えてしまう。2005年、Abeら<sup>7)</sup>はガラス繊維にシリカ粒子群を機械エネルギーのみで複合化し、その問題を解決する方法を提案している。しかしシリカやガラスは600℃以上の高温域では不安定であり、新たな材料系での構造体の作製が求められている。Lian<sup>8)</sup>らはAbeらと同じ手法を用い、アルミナナノ粒子とアルミナを主成分とするセラミックス繊維を複合化し、その成形物の物理特性を評価している。優れた断熱効率を持つ製品を作ることができるが、処理時間の長時間化や複合化装置の回転速度の増加に伴い、性能が低下するため、最適な運転条件が存在することを報告している。

### 3-4-3 CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic)

Young<sup>9)</sup>らは炭素繊維を用いた繊維強化樹脂の問題である、樹脂との親和性の低さに起因する性能の低下を解決する手法を提案している。ナノキュラーPによってポリケトン粒子と炭素繊維に、それぞれカーボンナノファイバーを複合化することによって、樹脂と炭素繊維の親和性を向上することを試みている。3-4-1と同様、低温プラズマ処理と機械エネルギーの同時付与により、三者間に化学結合が生じ、引張強度やヤング率が向上すること、ただしプラズマ処理時の雰囲気はアルゴンや窒素ではそのような現象は見られず、酸素ガ

ス雰囲気のとみだけ化学結合が生じることを報告している。

### 3-4-4 金属

カーボンナノチューブ（CNT）強化アルミニウムは、軽量で剛性かつ延性を持つ材料として注目されている。Chenら<sup>10)</sup>はCNTとアルミニウム粒子を高エネルギーボールミルを用い、低速運転によるCNTの分散と薄片化の実施、およびその後で速度を増加させて冷間圧接を生じさせる方法を研究しているが、ボールミルの処理時間が長いという問題がある。そこで彼らはノビルタを用いてアルミニウム粒子（平均径30μm）に1.5wt%の多層CNTを30分複合化処理し、その後、前記のボールミル処理することによって、ボールミルの処理時間を1/3程度に短縮できる可能性と、ボールミル処理だけの材料よりも延性・ヤング率ともに向上することを報告している。

## 4. おわりに

乾式粒子複合化技術は材料の化学的な性質に依存することなく、機能性粒子を容易に製造できる技術であり、ここ2年間に限定しただけでも本稿で紹介したようなさまざまな事例が報告されている。粒子の組み合わせは膨大であり、その可能性も無限にあるとも思われ、本技術がさまざまな分野で役立つことができれば幸いである。

## 引用文献

- 1) Keita Kondo, *et al.* "Mechanical particle coating using ethyl cellulose nanoparticle agglomerates for preparing controlled release fine particles; effect of coating temperature on coating performance", *Int. J. Pharma.*, **554**, pp. 387–398 (2018)
- 2) Keita Kondo, *et al.* "Spheronization of micronized theophylline anhydrate and monohydrate using a mechanical powder processor", *Powder Technol.*, **342**, pp. 36–40 (2019)
- 3) Jun-Ho Park, *et al.* "Mechanochemical coating with nano-VOPO<sub>4</sub>: Over lithiated layered oxide with high coulombic efficiency and good thermal stability", *Electrochem. Acta*, **282**, pp. 582–587 (2018)
- 4) Chelladurai Karuppiyah, *et al.* "Dry particle coating preparation of highly conductive LaMnO<sub>3</sub>@C

- composite for the oxygen reduction reaction and hydrogen peroxide sensing”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **93**, pp. 94 – 102 (2018)
- 5) Jiwan You, *et al.* “Highly thermally conductive and mechanically robust polyamide/graphite nanoplatelet composites via mechanochemical bonding techniques with plasma treatment”, *Com. Sci. Technology.*, **160**, pp. 245 – 254 (2018)
  - 6) Takashi Hirahara, “Designable core-shell graphite particles for thermally conductive and electrically insulating polymer composites”, *RSC Adv.*, **8**, pp. 16781 – 16787 (2018)
  - 7) Hiroya Abe, *et al.* “Dry Powder Processing of Fibrous Fumed Silica Compacts for Thermal Insulation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, pp. 1359 – 1361 (2005)
  - 8) Tseng-Wen Lian, *et al.* “Effect of hydrophobic nano-silica on the thermal insulation of fibrous silica compacts”, *J. Asian Ceramic Soc.*, **6**(2), pp. 156 – 161 (2018)
  - 9) Young Mo Lee, *et al.* “Highly improved interfacial affinity in carbon fiber-reinforced polymer composites via oxygen and nitrogen plasma-assisted mechanochemistry”, *Composites Part B*, **165**, pp. 725 – 732 (2019)
  - 10) Malin Chen, *et al.* “Design of an efficient flake powder metallurgy route to fabricate CNT/6061 Al composites”, *Mater. Des.* **142**, pp. 288 – 296 (2018)



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 課長  
博士 (工学)

〒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

## 粉 惚 最 新

先日、芸能界を揺るがす出来事があった。長年、ジャニーズ事務所社長に君臨し、多くのタレントを輩出したジャニー喜多川氏が逝去した。あまりに急な出来事に芸能界だけでなく世間にもニュースが駆け巡ったことは記憶に新しい。その存在感をあらためて知らされることとなった。

▼若かりし頃は芸能情報にも興味はあったが、年を重ねるにつれ、その変化の速さに取り残されていることを痛感する湖山人でも、ジャニーズ事務所と聞けば所属タレントの顔が浮かぶ。おそらく芸能界に明るくない方々も同様ではないか。毎日、テレビや雑誌などで顔を見ないことがないほど隆盛を極めていているといっても過言ではない。

▼それほどの勢力を一代で築き上げた手腕に対する評価が高いだけに、その損失を嘆く声がそこかしこで聞かれることにも納得してしまう。多くの評価で共通するのは、タレントを前面に出し自らは黒子役に徹していた点に尽きる。人は誰しも力を保持する存在になると、自らの功績をアピールしがちになるように思えるのだが、そうしたそぶりを全く見せなかった。あくまで主役はタレントであることを貫いた。

▼時にあまりの勢力ゆえに実際とは異なる評

価、人物像を描かれることもあったようだが、それに動ぜず淡々と仕事をこなす結果につながる点は、芸能界という特殊な世界に限らず一般社会でも同じで重要だ。もちろん、成果を得る取り組みは評価されるべきだし、次のステップアップにつながる。ただ、どうしても自分だけで達成したと誤ってしまい、周りの人らの協力を得ていることは忘れがちになるのも常だろう。

▼そうした行動や考え方を修正することも黒子に課せられた大きな役割ではないか。企業活動に照らしても、前面に出て活動する人が1人で動くより後方から支援する人、つまり黒子役と協働関係を構築することが好結果につながるように思える。それには互いの良好なコミュニケーションがカギを握る。だとすれば「飲みニケーション」も的確な手法の一つと思いたいが、今の時代にはマッチしなくなっているようで、寂しさを隠し切れない。

▼令和が変わって3カ月。また一つの時代が終わり告げたが、ジャニー喜多川氏の足跡は今後も語り継がれるであろう。少しは真似をして日常業務に生かそうと思うのだが、どう考えてもすぐに取りかかれるのは「飲みニケーション」しかなさそうだ。

(湖山人)