

粉 碎

THE MICROMERITICS

No. 43 1999



ホソカワミクロン 株式会社
粉体工学研究所

【巻頭言】 世代交代と 21 世紀……………金沢大学 江見 準……(3)

【総説】

アメリカにおける粉体工学の最新動向

……………大阪府立大学 綿野 哲……(5)

フラクタル微細構造による超撥水/超撥油性表面の作成

……………花 王^株 四分一 敬……(11)

サイズ・形態をコントロールした微粒子の合成

……………東北大学 杉本 忠夫 伊藤 宏行……(17)

機械的手法による粒子形状制御技術……………資源環境技術総合研究所 遠藤 茂寿……(26)

＜特集＞ 最近の造粒と粒子設計

AFBG プロセスにおける基礎的諸現象並びに 2, 3 のトピックス

……………中央大学 関口 勲……(35)

高分子ナノパーティクルシステムの設計と DDS への展開

……………岐阜薬科大学 川島 嘉明……(48)

離散粒子シミュレーション (実用性と課題)

……………大阪大学 辻 裕……(54)

食品製造における粒子マイクロデザイン

……………味の素^株 吉田 照男……(59)

流動層応用装置による新しい造粒・コーティング技術

—多機能型 粉体処理装置「アグロマスタ」の紹介—

……………ホソカワミクロン^株 辻本 広行……(69)

【研究報告】 ポールミルによる石灰石粉末の完全密閉式微粉砕

—粉砕限界に対する助剤添加量の影響—

東京大学 安井咲江、大澤 徹、飯島 純、

山崎直也、濱田俊孝、菅沼 彰……(82)

新製品紹介メカノフュージョン[®] システム

ー高機能粉体を生み出す粒子複合化装置ー

..... ホソカワミクロン(株) 研究開発部..... (88)

乾式オンライン粒度測定とその応用..... ホソカワミクロン(株) 花川 忠己..... (94)

【 ニ ュ ー ス 】 第 5 回 ホソカワ粉体工学シンポジウム報告..... (99)

ホソカワニュース..... (100)

特許一言メモ

コンピューターソフト，欧州も特許と認める (No.170) (34)

医薬品特許審査で12カ月を目標 (No.171) (58)

国・大学の特許権，民間移転を促進 (No.172) (81)

特許法の改正について (No.173) (98)

【表 紙】 メカノフュージョン[®] システム

(関連記事を88頁に掲載していますので御参照下さい)

江見 準*
Hitoshi Emi

*金沢大学工学部物質化学工学科教授
粉体技術談話会副会長

.....

のご専門だったので、乾式中心の粉体工学の世界に積極的に入ってこられることは少なかったが、先生の沈降濃縮の研究に見られるように、高度な工学的論理展開は、地味ながら機械的分離操作の分野の学問体系の確立の礎となっていることは疑いのないところである。神保先生は、井伊谷先生と共に我が国粉体工学の双壁として活躍された。知的好奇心が並外れて強く、聡明な頭脳と相俟って、単に粉体工学の分野にとどまらず、広く社会科学、人文科学をも包含した独特の科学論、技術論を展開された数少ない知識人であった。国際人としても、早くから全世界を股にかけ活躍され、多くの国際会議を主宰され、日本の粉体工学を世界に広められた功績は大きい。個人的には、イタイイタイ病で有名になった神岡鉱山のカドミウム発生源対策専門家グループで、先生をリーダーとする排煙班の一員として参加したことが、親しくお付き合いさせていただききっかけとなったが、このことから分かるように、先生は常に技術者の社会的責任について強い関心を示しておられた。今年の春まで極めてお元気で、岐阜経済大学教授として活躍させていただきに、これから、じっくりと先生の高邁なお考えをお聞きできると思っていた人は、私以外にも沢山おられたに違いない。菅沼先生については、若い頃の強烈な印象がある。大学院修士の昭和38年、化学工学会年會に初めて参加したとき、先生と、現在豊橋技術科学大学学長である後藤先生の発表の素晴らしさに圧倒され、たった2年違いでこんなにも差があるのかと、それ以来、密かにこのお二人を目標に研究に励もうと誓った。不思議な

ことに、私の周辺には、粉体やエアロゾルの分野で、5歳以内の兄貴分ともいえる研究者が殆どいなかったのである。亡くなられる2日前、粉体工学情報センターの理事として、企画運営委員会で、澆刺といつもの論陣を張られていたお姿が、暁から離れない。

一方的な主観と偏見による回想をお許し頂くとして、粉体工学をここまで育てて来られた偉大で個性的な先駆者が去り、今一つの節目を迎えようとしている。しかし、忘れてはならないのは、粉体工学がここまで発展した背景には、ホソカワミクロン(株)をはじめとする、各粉体企業からの、他分野では見られない強力な支援があったことである。とくに同社は、いち早く学術誌としての本誌を発行し、さらに世界的にもユニークな国際学術誌KONA誌、粉体工学振興財団の設立、粉体技術談話会の発足と各種講演会の開催など、これまでの貢献は計り知れない。21世紀を1年後に控え、粉体工学研究者の世代交代が進み、その中心は戦中から戦後生まれの世代へと変わりつつある。この偉大な先人達の遺産を大切に、より一層発展させていくことを、戦後世代の粉体工学研究者は忘れないでほしい。21世紀は環境とリサイクルの時代といわれている。例えば、逆製造工程には粉体を扱う部分が極めて多い。地球環境と子孫を守るための製造業がもっと発展する必要があると思われる。これまでの粉体技術をこういった方向に適用するのも新しい環境ビジネスである。世代交代を機にこういった問題を徹底的に議論して新しい活路を見いだしていくことが望まれる。

アメリカにおける粉体工学の最新動向

綿野 哲*
Satoru Watano

1. はじめに

“マタイ効果”という言葉をご存知でしょうか？聖書のマタイ伝にあるように、富む者はますます富み、貧しいものはますます貧しくなるという意味である。アメリカの大学は、まさしく“マタイ効果”によって支配されている。民間資金が大きな比重を占めるアメリカの大学にとって、寄付をどれだけ集められるかは死活問題である。良い大学、良い研究には金と才能が集まり、成果が出ればさらに金と才能を呼ぶ……。

筆者は、1997年7月から1998年8月まで、アメリカで研究する機会を得た。1年間の短い期間であったが、強いアメリカと、粉体工学の発展過程を体験することができた。本稿では、筆者の留学経験に基づき、アメリカの粉体工学の動向を、社会的事情を交えながら概説したいと思う。

2. アメリカ経済と粉体工学

Fig. 1 にNYダウ工業平均株価のここ数年の推移を示す。ここで、ダウ工業平均株価とは、ニューヨーク証券取引所 (NYSE) を構成する約3100銘柄のうち、IBM, Morgan, GEなどの伝統的な大型優良銘柄30種の株価平均値である。現在のNY株価の上昇は、17年前の82年8月の777ドルに始ま

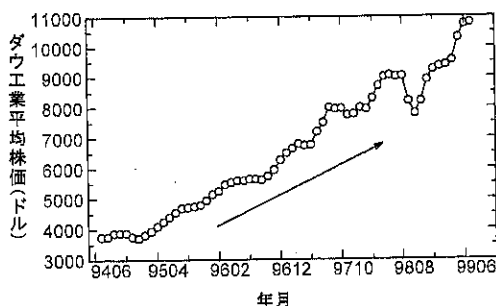


Fig.1 NYダウ工業株価平均の推移

り、99年3月末には10,000ドルを突破、未だに破竹の勢いで上昇している。一方の日本では、バブル崩壊後の後遺症が癒えず、未だに株式市場の活気は失われたままである。この違いはどこからきているのであろうか？株情報誌「Financial Times」によると、米企業による自社株購入が、株価上昇の原動力となっている、と分析している。これは、個人株式投資家が急増し、自社株の購入によって株価が上昇するため、企業にとっては資金調達力の倍増、個人にとっては配当金による生活水準の向上と個人消費の増加が促進できることを示している。すなわち、ここでも、マタイ効果が生じ、マネーの好循環がマネーを呼んでいる。これが、強いアメリカ経済の原動力である。

現在、アメリカでは粉体工学への取り組みが見直され、一部では国家予算を投入して粉体工学に関する教育・研究環境を整備する動きも出ている。この動きに影響されてか、物理学、理学、数学など他の分野からも粉体工学への参入が盛んと

*大阪府立大学工学部化学工学科
(〒599-8531 堺市学園町1-1)
Tel. (0722) 58-3323 Fax. (0722) 56-0019
Email: watano@chemeng.osakafu-u.ac.jp

なり、ますますその裾野は広がりつつ、ここでも、“マタイ効果”が現れているようである。

3. 粉体工学事情

アメリカには科学 (Science) と工学 (Engineering) の促進を目的とする、National Science Foundation (NSF) という独立した政府官庁がある。Fig. 2 に示すように、文部省の約4倍の年間予算 (34億ドル, 3600億円) をもち、全米の2万を超える研究・教育プロジェクトをサポートしている。

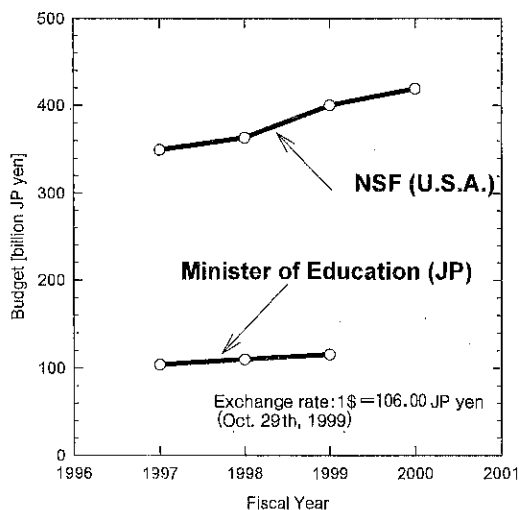
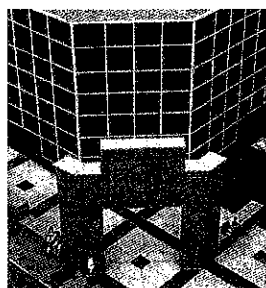


Fig. 2 NSFと文部省の年間予算の推移

現在、アメリカにはNSFの資金援助によって運営されている粉体工学関連の国立研究所が3箇所ある。ニュージャージー工科大学 (New Jersey

NJIT



Particle Technology Center (PTC)
New Jersey Institute of Technology

写真1 ニュージャージー工科大学の粉体工学センター

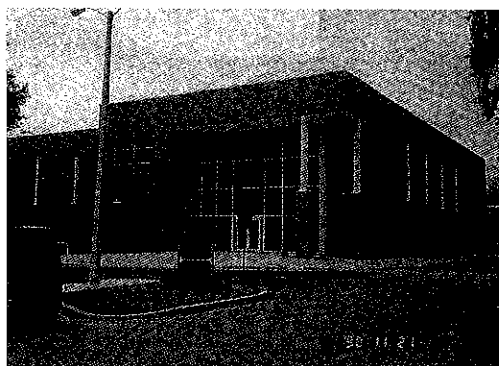


写真2 フロリダ大学のERCセンター

Institute of Technology, 略してNJIT) のPTC (Particle Technology Center, 写真1), ペンシルバニア州立大学 (Penn State University) のPMC (Particulate Material Center), そしてフロリダ大学 (University of Florida) のERC (Engineering Research Center for Particle Science & Technology, 写真2) である。各々のセンターは、1994年のほぼ同時期に設立されている。現在は、この3機関が中心となり、粉体工学の発展に寄与している。以下では、ニュージャージー工科大学のPTCとフロリダ大学のERCを中心にその活動を紹介したい。

4. ニュージャージー工科大学

筆者が滞在したニュージャージー工科大学 (ニュージャージー州立大学) は、ニュージャージー州最大の都市ニューアーク (Newark) 市にある。



ニューアーク国際空港からは車で約15分、東の玄関口、ニューヨークの John F. Kennedy (JFK) 国際空港からでも、約1.5時間程度の距離にある。

大学周辺には、同じ州立大学であるラトガース (Rutgers) 大学や、私立のプリンストン (Princeton) 大学があり、3校の間での交流は盛んである。

ニュージャージー工科大学は、大都市近郊に立地しているので、キャンパス自体



はさほど大きくない(約20万平米)。学生数は約8000人程度であり、その大部分が大学院生である。学生と教授の人数比は1:13、男女比は女性13%に対し男性87%と圧倒的に男子学生が多い。

教育・研究組織は、化学、環境、電子、情報、機械、土木、経営工学および応用化学の8学科から構成されている。特にコンピュータ関連の学問に秀でており、昨年度は“Most Wired University”としてコンピュータのネットワークが最も整備されている大学として全米No.1の栄冠に輝いている。

4.1 ニュージャージ工科大学PTCの活動

ニュージャージ工科大学PTCはNSFのCombined Research and Curriculum Development Program(研究・教育の共同プログラム、略してCRCD)のサポートを受け、1994年の11月に設立された。現在では約20名近くの学内スタッフと、十数名の学外スタッフから構成されている。スタッフの所属は多岐に渡り、各方面からの粉体工学への参入が行われている。センターの運営目的は大きく分けて、(Ⅰ)粉体の挙動を理解するための基礎的な実験と、それに関する数学モデルを構築すること、(Ⅱ)粉体工学の専門知識を学部生および大学院生に教育すること、(Ⅲ)最適なプロセスを開発し、それらの知識を工業界に広めること、などの3項目から成っている。最近では、NSFは特にEducation(教育)に重点をおいているようであり、卒業後の社会人に対する再教育制度なども検討しているようである。

粉体工学センターで行われている研究は、粒子挙動のモデリングから、混合、粉碎、輸送、貯蔵、排出、造粒、コーティングなどの各種単位操作、表面改質、環境・リサイクル関係、さらにファジー推論の画像認識やプロセス制御への応用に至るまで、非常に多くの領域に及んでいる(Fig.3)。研究体制は、プロジェクト制をとっており、各スタッフが複数のプロジェクトに参加するという形態を取っていた。

筆者は、渡米後すぐに教授(Visiting Professor)のポジションを取得することに成功し、学部・院生の教育を担当するとともに、7つの研究プロジェクトに参加する機会を得た。研究プロジェク

- Modeling and analysis of particle flow equations
- Granular dynamics simulations
- Experimental studies on dry granular systems
- Control of diesel soot and NOx emissions
- Fluid- particle suspensions, fluid- fluid and fluid- solid mixing
- Particle- particle dry coating
- Sintering and agglomeration of particles at high temperatures
- Applications to plastics processing
- Applications in civil engineering
- Development of image processing and pattern recognition algorithms for use in physical experiments
- Dry particle mixing of nano particles

Fig. 3 ニュージャージ工科大学PTCの研究プロジェクト

トでは、まとめ役を仰せつかわり、研究室の院生の指導から予算の執行、研究助成のproposalの作成に至るまで、ほとんどすべての仕事を任されていた。連日連夜仕事に追われ、忙しい日々であったが、おかげで、アメリカの大学のシステムを隅々まで理解することができた。

以下では、筆者が所属したプロジェクトのうち、その活動が盛んであった乾式コーティング(Dry Particle Coating)について紹介する。

日本ではすでにブームが去り、やや下火になった感があるdry particle coating(乾式コーティング)が米国では注目されつつある。このプロジェクトを統括しているのが、PTCセンターのディレクターでもあるRobert Pfeffer教授(写真3)である。長らくVice President(副学長)を務めていたが、研究に専念するため1年前にその要職を辞任し再び教職のpositionに復帰した。彼は、AIChE(米国化学工学会)の重鎮であるとともに、日本でも馴染みのあるIFPRI(国際微粒子研究協会)の創始者の一人でもある。

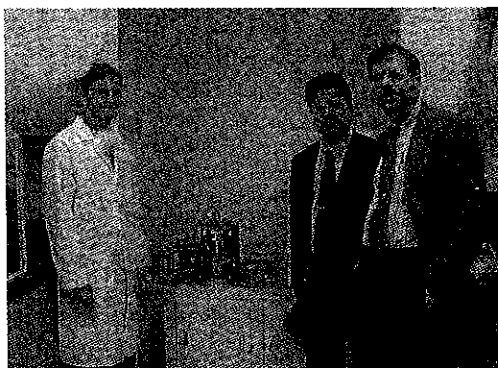


写真3 ニュージャージ工科大学PTCの実験室
右端がPfeffer教授、中央が筆者

さて、乾式コーティングの装置としては、メカ

ノフュージョンやハイブリダイザーといった日本でも馴染みのある装置と、磁石の衝撃力を利用するMAIC (Magnetically Assisted Impaction Coating) システム^{1,2)}, さらに, Pfeffer教授と筆者の共同特許である, 遠心流動層 (Rotating Fluidized Bed) を用いた乾式コーティングシステム³⁾などがあり, 乾式コーティングに関しては間違いなく全米No.1である。MAICシステムはFig.4のように, 外部磁界の中に, テフロンで表面をコーティングしたフェライト粒子と, コーティングの対象となる母粒子 (Host) および子粒子 (Guest) をチェンバーに装填する。外部磁界をかけると, フェライト粒子は誘導磁界によって, あたかも流動層のようにランダムで非常に激しい運動をする。フェライト粒子の衝撃によって, 子粒子を母粒子の表面に均一にコーティングすることができる。この装置の特徴は, 熱の発生がほとんどないことである。そのため, 熱に弱い医薬品や食品への応用に期待が集まっている。さらに, バッチだけでなく, 連続でも使用可能であり, 60kg/hスケールの実機(Fig.5)がすでに実用化されている。フロリダ大学でもERCのSingh教授がMAICを用いて表面改質の研究を精力的に行っているようである⁴⁾。

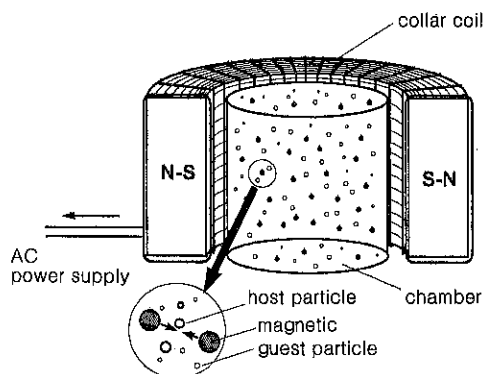


Fig. 4 バッチ式 MAIC システム

5. フロリダ大学ERCセンター

フロリダ大学は米国東海岸の最南端に位置するフロリダ州のGainesvilleにある。Gainesvilleは, ディズニー・ワールドで有名なOrlandから車で2時間の所にあり, 大学関連以外にはこれといった産業はなく, 全くの学園都市である。フロリダ

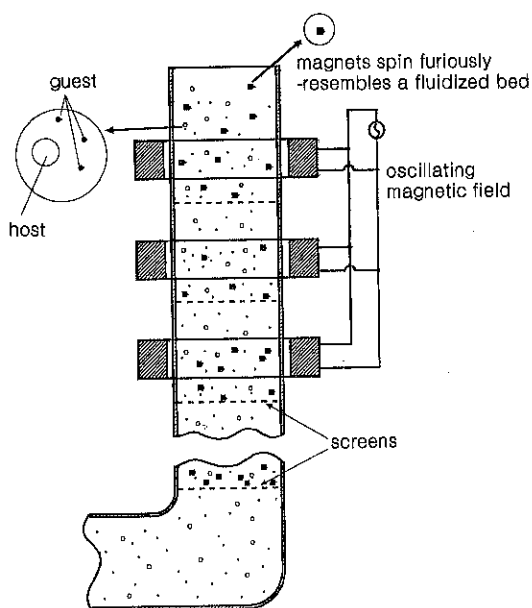


Fig. 5 連続式 MAIC システム

大学の正式な設立は1905年であり, 学生数43,000人, キャンパスの総面積は800万平米で全米第6位のマンモス大学である。

ERCセンターはキャンパスのほぼ中央部に位置し, 昨年9月に新しいビルディングが完成した。総工費530万ドル (約5億6千万円), 総床面積2300㎡の6階建てのビルで, 500㎡のテスト場 (写真4) を所有している。10学科22名のスタッフから構成されており, 45名の大学院生が所属している。

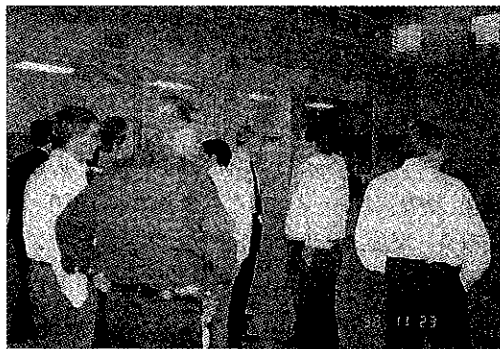


写真4 フロリダ大学ERCセンターのテスト場

ERCセンターの運営方針は, 前述のNJITと同様, 教育 (Education), 研究 (Research), さらに, 知識を工業界に広めること (Industry) の3本柱からなっている (Fig. 6)。研究プロジェクトは, Fig. 7に示すThrustと呼ばれる6つのプロジ

- Create the underlying scientific knowledge, and invent and demonstrate the technological feasibility of innovative metrologies and systems governing particulate systems.
- Facilitate the transfer of research discoveries, theories, and inventions between the ERC and industry.
- Develop and implement an interdisciplinary education program that will produce well-prepared scientific and engineers in the field, and transfer the goals of the ERC.

Fig. 6 フロリダ大学ERCセンターの活動目的

Thrust

- Advanced Measurement & Characterization
- Advanced Separation Processes
- Dispersion, agglomeration and Consolidation
- Engineered Particulate
- Transport and Handling
- Chemical Mechanical Polishing(CMC) Initiative

Fig. 7 フロリダ大学ERCセンターの研究プロジェクト



写真5 ERCセンターのディレクターMoudgil教授(左側)と筆者(右側)

エクトが同時進行しており、それらを統括しているのがディレクターのBrij Moudgil教授である(写真5)。彼は、学会、産業界での交流が深く、現在、30を超える企業が賛助会員としてERCの運営に協力している。

6. その他の活動

1979年に設立された国際微粒子研究協会(International Fine Particle Research Institute: IFPRI)は、粉体工学および粉体工業に関する重要な研究課題を産学協同で解決することを目的とした研究団体である。本部は米国のデラウェア州にあり、毎年6月に年会が開催される。97年は日

本、98年はイギリスのブライトンで年会が開催され、99年度は米国ニュージャージー州(Rutgers大学)で開催された。33社の企業会員と各国の研究機関が、粉体工学の5つの重要な課題について研究活動を展開している。

1975年に発足した米国粉体工業展(Powder & Bulk Solid Conference/Exhibition)は毎年5月にシカゴで開催されている。この展示会には約600社が出展し、日本粉体工業技術協会の粉体工業展とならぶ世界的な粉体機器、粉体技術の展示会であり、技術会議やワークショップも併催されている。

粉体工学の分野における情報交換、研究、教育などの促進を目的とした粉体工学会議(Particle Technology Forum: PTF)の活動も活発になってきた。米国化学工学会(American Institute of Chemical Engineer: AIChE)の年会に併設される形で開催される本会は、第1回が1994年に

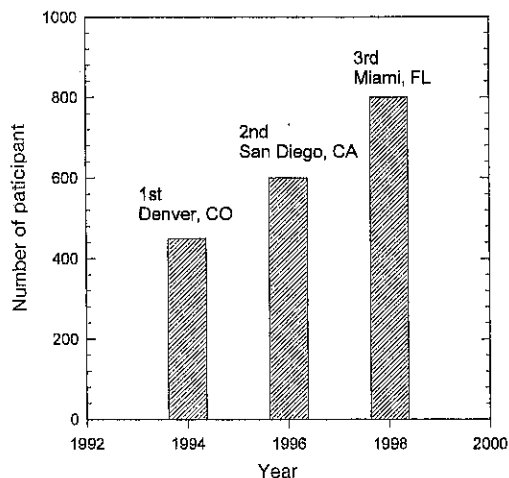


Fig. 8 PTFへの参加者数の推移

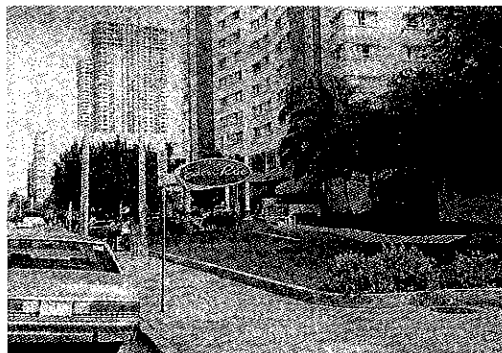


写真6 1998年度AIChE年会の会場となったEden Rocホテル

デンバーで、第2回が96年にサンディエゴで、第3回は98年にマイアミで行われた。Fig. 8に示すように、参加者は飛躍的に増加している。

マイアミで行われた会議では(写真6)、Advanced Technology for Particle Processingと題したPTFの会議に約800名の参加者が粉体工学に関連する4つのテーマと38のセッションに関して研究報告を行った。なお、PTFの初代会長はDuPontのR. Davies博士であり、現在はNSFのM. C. Roco教授が会長を務めている。

7. おわりに

アメリカにおける粉体工学の動向を、筆者の留学体験に基づき報告させて頂いた。米国内にある粉体工学センターのみならず、PTFの活動もますます盛んになってきた。渡米中に最も感銘を受けたのは、ニュージャージー工科大のPTCやフロリダ大学のERCのように、豊富な資金と強力な産官学連携を武器に、粉体工学の研究に取り組む組織力の強さである。また、資金力が研究を促進し、研究成果が資金を呼ぶ図式が、粉体工学の繁栄を促進している。このような体制が続く限り、米国の粉体工学が世界をリードする日がそう遠くないという確信を得た。これからのアメリカの動向に注目したい。

参考文献

- 1) M. Ramlakhan, C. Y. Wu, S. Watano, P. Singh, R. N. Dave and R. Pfeffer: Proc. of The World Congress on Particle Technology 3, 369, Brighton, U.K., 1998
- 2) C. Y. Wu, S. Watano and R. N. Dave: *Powder Handling and Processing*, 10, 357-361 (1998)
- 3) R. Pfeffer, M. Ramlakhan, C. Y. Wu, S. Watano and R. Dave: Proc. of 1998 AIChE Meeting, 42a, Miami, U.S.A., 1998
- 4) R. K. Singh, A. Ata, J. Fitz-Gerald and Y. I. Rabinovich: *KONA*, 15, 121-130 (1997)
- 5) S. Watano, R. Pfeffer, R. N. Dave and D. William: *AIChE Symposium Series*, in press
- 6) S. Watano, R. Pfeffer, R. N. Dave, W. Dunphy and M. Ramlakhan: Proc. of 1998 AIChE Meeting, 33d, Miami, U.S.A., 1998

フラクタル微細構造による超撥水/超撥油性表面の作成 Super Water- and Oil-repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure

四分一 敬*

Satoshi Shibuichi

1. はじめに

蓮や里芋の葉の表面は、フッ素が全く使われていないにもかかわらず、実に見事に水滴をはじく。これらの葉の表面には、ワックスによるサブミクロンからミクロンオーダーの微細な凹凸構造が形成されており、ワックス自体の持つ化学的な疎水性と微細構造との相乗効果で、超撥水性が実現されている。一方、人工的に撥水表面を得ようとするとき、低エネルギー表面を得るために、多くの場合はフッ素材料が使われている。本稿では、主に構造因子に着目し、固体表面をフラクタル構造にすることによって、フッ素を使うことなく超撥水表面が得られたことについて説明する。更に、表面への CF_3 基の導入と微細構造の両方を利用することにより、表面張力のより低い油滴がはじかれてコロコロと転がる表面についても触れる。

2. フラクタル表面の濡れ性

フラクタル (fractal) はラテン語の「fractus=壊れる」が語源である。従来の幾何学は、直線、円、

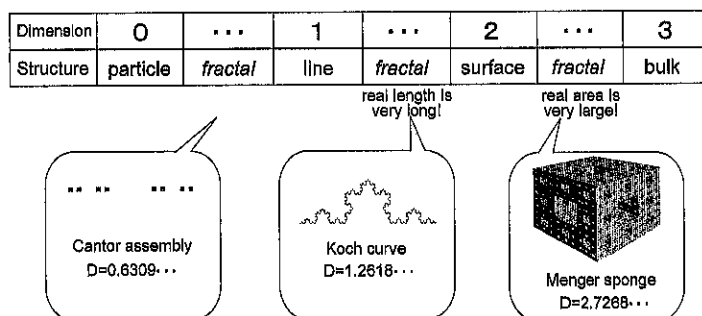


Fig. 1 Space dimension and examples of fractal.

楕円、双曲線、放物線となめらかな形だけを扱ってきた。しかし、自然界には凹凸のある複雑な形のものが多い。空に浮かぶ雲、樹木の枝、山の形や川の流れ、リアス式の海岸線、稲妻、血管の分岐などである。マンデルブロ (B. Mandelbrot) は1977年、これらの複雑さの程度を非整数次元によって表すことに成功した¹⁾。フラクタル図形の特徴は、非整数次元を持つということと、自己相似性を持つということの2点である¹⁻³⁾。空間次元とフラクタル構造の例を図1に示す。0次元である点、1次元の線、2次元の面、そして3次元の立体、そしてそれぞれの間の非整数次元に注目すると、そこには面白い特徴がある。例えば、線と面の間の1.×次元であるコッホ曲線に注目してみる。その構造は線というには複雑であるが面というには及ばない。この状態では、もしその構造がフラクタルであるならば、理想的には(自己相似性が無限に成り立つなら)長さが無限大となっている。現実には自己相似性が無限に成

*花王株式会社 美容センター
(〒131-8501 東京都墨田区文花2-1-3)
Tel. (03)5630-9454
E-Mail:305616@kastanet.kao.co.jp

り立つわけではないので有限の値となるが、それでもたいへん長くなることが期待できる。面と立体の間にも同じことが言え、その構造には大きな表面積が期待できるわけである。

ここで注意をしなければならないことがある。自然界に存在する雲、樹木の枝分かれ、海岸線のようなフラクタルは、Koch曲線のように幾何学的に完全な自己相似性が成り立つわけではなく、統計的な意味で自己相似が成り立つにすぎない。自然界に見られるような、ランダムな形状も含めた任意の図形に適用できるような次元がいくつかある。これらは容量次元、ハウスドルフ次元などと区別して呼ばれているが、現在のところ、これらの非整数次元を取りうる次元のことをまとめて“フラクタル次元”と呼んでいる。

さらに、例えば樹木の枝別れのフラクタル性に着目してみると、その自己相似性は一番小さな枝の大きさから、最も大きい場合でも樹木の大きさの範囲でしか成り立ち得ない。原子の大きさや、地球の大きさに至るまでの自己相似性は樹木にとっては無意味なスケールである。そこで、自然界のフラクタルでは自己相似性が成り立つスケールの範囲（大きさの上限と下限）が存在すると考える。したがって、実際にはフラクタル図形の長さや面積が無限大になることはない。しかし、それでも大きな値となることが期待できる。この長さや面積が大きな値となることに着目して、表面の濡れ性制御に応用したのがフラクタル表面の濡れに関する研究である⁴⁻⁷⁾。フラクタル表面における濡れを考える場合、フラクタル図形はフラクタル次元 D が $2 \leq D < 3$ の値を持つものである。

固体表面における液体の接触角は、ヤングの式(1)で知られているように、表面張力の釣り合いで定まる。

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}} \quad (1)$$

ここで、 θ は固体表面（平ら）における液滴の接触角、 α_{13} 、 α_{23} 、 α_{12} はそれぞれ固-気界面、液-気界面、固-液界面の界面張力である。そして、表面の化学的組成が同じであっても、幾何学的な凹凸構造が存在すると、液滴の接触角が変わることは経験的に古くから知られている。微細な凹凸

表面上での液滴の接触角を表す式は、Wenzelの式が知られている⁸⁾。

$$\cos \theta_{\text{rough}} = r \cdot \cos \theta \quad (2)$$

ここで r は凹凸化により表面積がどれだけ増えたかを表わす表面粗度因子であり、超撥水/撥油表面を得るには、 θ が 90° を越える材料で r を大きな値とすればよい。 θ が 90° より小さい材料ならば、 r が大きくなることで超親水表面となる。

フラクタル構造を持つ表面上での液体の接触角 θ_{fractal} は、3式によって近似的に表わされる⁵⁻⁷⁾。

$$\cos \theta_{\text{fractal}} = \left(\frac{L}{\ell} \right)^{D-2} \cos \theta \quad (3)$$

ここで、 L 、 ℓ 、 D はそれぞれ自己相似性の成り立つ上限のスケール、下限のスケール、そしてフラクタル次元である。 $(L/\ell)^{D-2}$ は1式の r に相当する表面積増倍因子である。3式の関係をプロットしたものが図2の直線である。ただし、撥水性および親水性の特に大きい領域では、3式では不十分であり、界面への第三相の吸着を考慮した厳密な理論が必要となる⁶⁻⁷⁾。解析結果のみを図2(曲線)に示す。

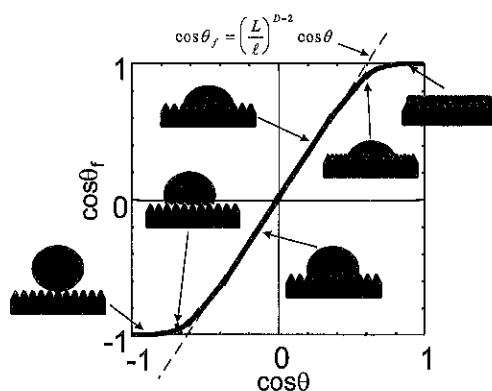


Fig.2 Schematic illustration for $\cos \theta_f - \cos \theta$ theoretically predicted.

3式は、図3(b)のようにフラクタル表面の見かけの界面張力(α_{f13} 、 α_{f12})という概念を導入することで、導き出すことができる。具体的には、1式において α_{13} 、 α_{12} をそれぞれフラクタル表面の見かけの界面張力 α_{f13} 、 α_{f12} に置き換えることによって求められる。

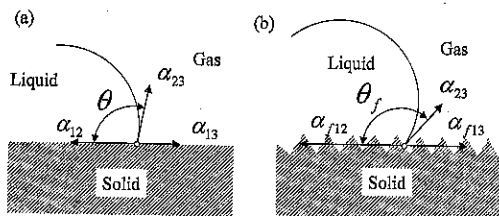


Fig. 3 Vector relations of interfacial tensions. (a) flat surface. (b) fractal surface.

$$\alpha_{f13} = \left(\frac{L}{\ell}\right)^{D-2} \alpha_{13} \quad (4)$$

$$\alpha_{f12} = \left(\frac{L}{\ell}\right)^{D-2} \alpha_{12} \quad (5)$$

3式より、自己相似性の成り立つスケールの範囲が広く、表面のフラクタル次元 D が大きなものは、表面積増倍因子が大きな値となり、濡れ性（撥水/撥油性）を強調する効果が大きくなることがわかる。

3. 超撥水/超撥油表面の作成

著者および共同研究者はフラクタル構造体を得るために、紙のサイズ剤として用いられているワックスの一種のアルキルケテンダイマー（AKD）を融液から固化させる方法と^{6,9)}、陽極酸化処理を行なったアルミニウム表面に疎水化剤を吸着させる方法^{10,11)}を用いた。

AKDを用いた超撥水表面は、AKDをガラスプレート上で融液から冷却固化することで作製した。ガラスプレート（76mm×26mm×1mm）をホットプレート上で90℃まで加熱し、これに純度98%のAKD粉末をのせて完全に融解した。融解したことを確認したら、ガラスプレートをホットプレート上から降ろして、乾燥室素下で自然冷

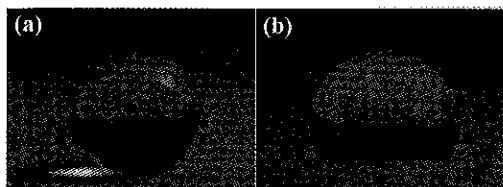


Fig. 4 Water droplet placed on AKD surfaces: (a) fractal AKD surface; (b) flat AKD surface. The diameter of the droplet is about 1 mm.

却し、AKDの融液を固化させた。そのまま3日間放置することで、表面に微細な構造が成長して、図4(a)に示すような、水滴の接触角174°という高い撥水性を持つ表面となった。また、AKD融液にガラスなどの板をディップしてAKDの膜を作り、冷却により固化させることでも超撥水表面を作成することができた。超撥水性を示したAKD表面の電子顕微鏡写真を図5に示す。試しに、この表面の凹凸構造をナイフで削り落として、水滴をのせて接触角を測定したところ、図4(b)に示すように109°となり、超撥水性が表面の微細構造により発現していることが証明された。

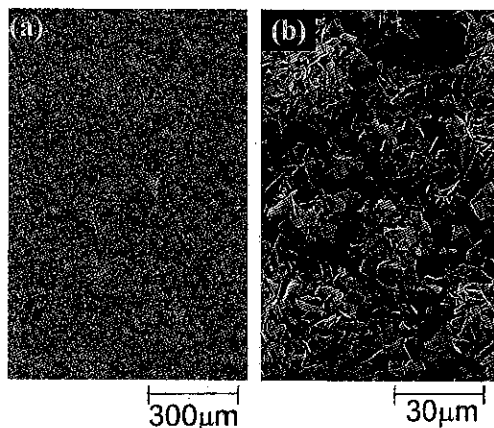


Fig. 5 SEM images of the fractal AKD surface at different magnification.

アルミニウム表面の陽極酸化処理は次のように行った。25N- H_2SO_4 25mlをイオン交換水1ℓに混合し、その中にアルミニウム板（ニラコ社より購入）30mm×40mm×0.3mmを1組の電極として設置して、電極表面の電流密度が10mA/cm²となるような定電流条件下で陽極酸化処理をおこなった。このときの2枚の電極間にかかる電圧は15V～16V（定電流制御なので電圧は成り行き）であった。処理時間120min～180min程度を上限として、処理時間が長くなると表面凹凸は大きくなる。この処理条件は、工業的に行われているものと比べるとかなりきつい条件である。陽極酸化処理後のアルミニウム表面は、図6のような微細凹凸構造となっており、この表面では液体が自然に濡れ広がる超親水性を示す。この表面にパーフルオロモノアルキルリン酸（ $n-CF_3(CF_2)_mCH_2CH_2OP(=O)(OH)_2$, $m=7$ or 9 ）（F-MAP）を吸着させることで、図7に示すような表面張力が低い液

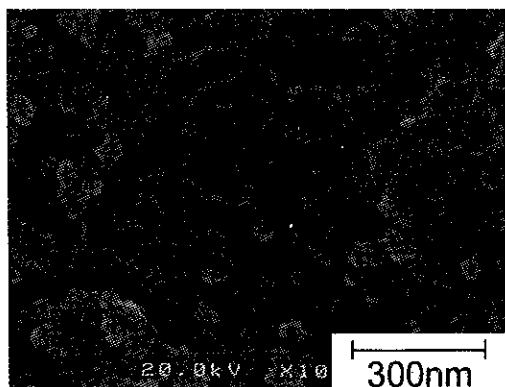


Fig. 6 SEM image of an anodically oxidized aluminum surface.

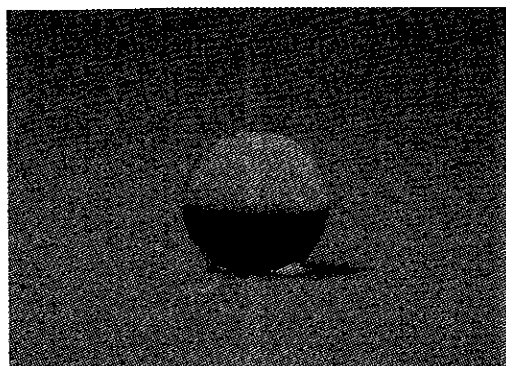


Fig. 7 Photograph of a rape-seed oil droplet placed on a super oil-repellent surface prepared by treating an anodically oxidized aluminum plate with F-MAP.

体（写真の液滴は菜種油， $\gamma_L = 35 \text{ mN/m}$ ）も，コロコロとはじくことができる超撥油表面を得ることができた。

4. 表面のフラクタル解析

超撥水性を示すAKD表面の断面SEM写真と，固体－気体界面のトレース図を図8に示す。（実際には，種々の異なった倍率で観察し，より広い範囲においてフラクタル解析が可能となるような工夫をした。）その微細凹凸構造は，大きさ数百 μm の球状構造と，大きさ数 μm のリン片状構造から成っている。数百 μm の球状構造は，その中心からリン片状構造が成長してできていることがわかる。この構造のフラクタル解析には，ボックスカウント法を用いた。ボックスカウント法では，フラクタル次元を求めたい図形を覆うのに必要な箱の数 $N(r)$ と，箱の大きさ r が $N(r) \propto r^{-D}$ という比例関係にある場合， D がその図形のフラクタル

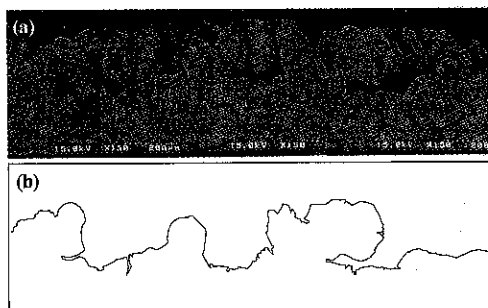


Fig. 8 SEM images of the fractal AKD cross section (a). Trace curve of the cross section (b).

次元となる³⁾。超撥水表面のボックスカウント法によるフラクタル解析の結果，図9に示すように， $0.2 \mu\text{m} (= \ell)$ から $34 \mu\text{m} (= L)$ の範囲においてフラクタル次元 D が2.29（表面のフラクタル次元は，断面のフラクタル次元1.29に1を足す²⁾）であるフラクタル構造であることがわかった。

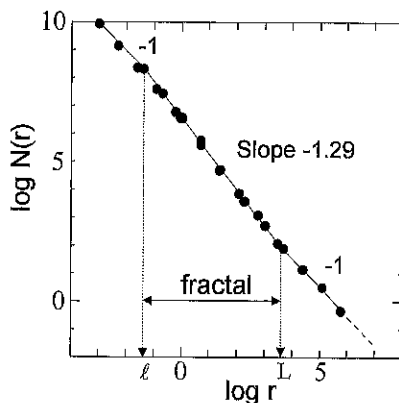


Fig. 9 Plot of $\log N(r)$ vs $\log r$ for the cross sectional trace curve of fractal AKD surface.

一方，陽極酸化を行ったアルミニウム表面に対しても，試料片を低粘度エポキシ樹脂で包埋し，ダイヤモンドナイフを装着したマイクロームを用いて縦断面を切り出し，いくつかの異なる倍率でSEM写真を撮り，ボックスカウント法を用いてフラクタル解析を行った。解析の結果，断面のフラクタル次元は1.19程度であることから，この表面は2.19次元のフラクタルであることがわかった。ただし，この試料片では，観察した倍率内では，フラクタル性の成り立つ下限のスケール ℓ を見出すことはできなかった。 ℓ を求めるには，さらに高倍率での観察が必要となる。

5. フラクタル表面の濡れ性評価

異なった表面張力を持つ幾つかの液滴の接触角は、協和界面科学㈱のCA-A型光学式接触角計を用い、恒温恒湿の実験室内（温度25℃、湿度60%）で測定をおこなった。測定に用いた液滴の大きさは、重力で液滴が変形するのを防ぐために直径約1～2mmとした。接触角計の試料台にサンプルをのせ、平らな表面の場合は一般的な（静的な）方法により接触角の測定を行った。また、超撥水/撥油性を示すサンプルの場合は、表面から5 cm上方より液滴を滴下して、その後にサンプル台を指で軽く叩き振動を与えて、接触角が平衡状態となるようにしてから測定した。これは、液滴を静かにのせる静的な方法で測定を行うと、表面凹凸構造による接触角のヒステリシスにより、本来の接触角より大きな値を測定してしまうためである。また、液滴の接触角は同一サンプル上の異なる3点において、液滴の左右の値を測定して、合計6点の平均値を用いた。

接触角の測定結果を図10に示す。接触角90°を境界として、平らな表面において接触角が90°より小さいときは、フラクタル表面での接触角はより小さくなり、平らな表面で90°より大きいときは、フラクタル表面での接触角はより大きなものとなっていることがわかる。図2の予測を検証するために、実験で得た接触角の値を用いて、 $\cos \theta$ に対して $\cos \theta_f$ をプロットした。結果を図11に示す。図中にフラクタルパラメーター (L, ℓ, D)

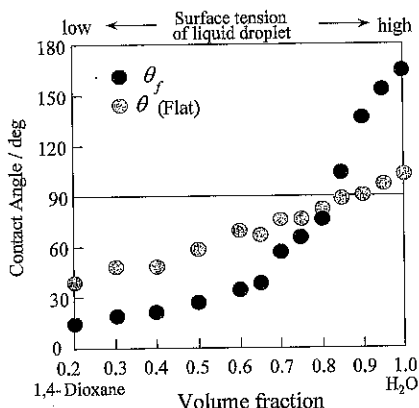


Fig. 10 Contact angles of the liquid droplet of water/1,4-dioxane mixture placed on the AKD solid surfaces.

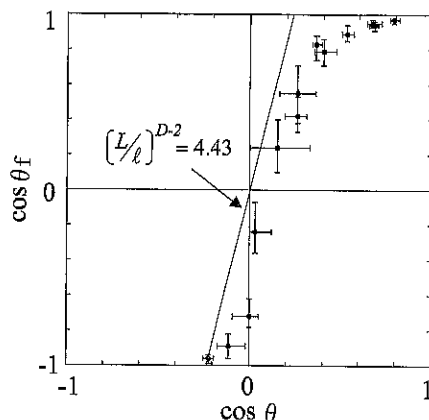


Fig. 11 $\cos \theta_f$ vs $\cos \theta$ plot determined experimentally for the AKD surface. The line of $(L/\ell)^{D-2}$ deduced from the box counting method of the fractal AKD surface is also drawn.

から求めた表面積増倍因子の値4.43を傾きとする直線を書き入れてみたところ、実験値（プロット）の原点付近の傾きとよく一致していることから、理論による予測が実験的に証明された。

6. 将来への展望とまとめ

応用化学研究所の渡辺らの発表¹²⁾以来、超撥水表面の実現に関する種々の研究と¹³⁻¹⁹⁾、超撥水表面の応用に関する種々の研究について報告がされている²⁰⁻²³⁾。どの報告においても、表面の微細構造と化学的な濡れ性のコントロールによって、超撥水性を実現している。渡辺らは、テフロンオリゴマー微粒子を用いて超撥水表面を実現した。庄司らは大きさの異なる微粒子を混合することで、複雑な微細凹凸構造を実現すると共に、フッ素系化合物を用いて塗膜を作製し、超撥水性を実現している^{18,19)}。そして庄司らは、撥水性が高い表面は、フラクタル次元が高いことを報告している。このように構造に着目することで、従来にはない機能（本稿では超撥水/撥油）が実現される。今後、濡れ性に限らず、従来にはない面白い機能が、構造のコントロールによって実現されるのではないかと考えている。

超撥水表面の応用に関しては、防雪・防霜やタンカーの流水抵抗低減の可能性について報告されている。著者も図4および図7に示した超撥水/超撥水油表面の、防雪・防霜性の可能性を探ったところ、ある条件下で効果を確認することができ

た。しかしながら本格的な実用化を考えると、何れも耐久性において問題が残る。耐久性悪化の原因の1つとして、超撥水/超撥油表面は必ずしも防汚表面とはなっておらず、汚れが付着してしまうことがわかっている。今後、防汚性を兼ね備えた超撥水/撥油表面が実現されれば、その応用の可能性は広くなると期待できる。

参 考 文 献

- 1) B. B. Mandelbrot: "The Fractal Geometry of Nature" (Freeman, San Francisco, 1982), 広中平祐監訳: "フラクタル幾何学", 日経サイエンス社 (1984)
- 2) Tamas Vicsek, 宮島佐介訳: "フラクタル成長現象", 朝倉書店, 2章 (1990)
- 3) 高安秀樹: "フラクタル", 朝倉書店 (1986)
- 4) R. D. Hazlett: "Fractal Applications: Wettability and Contact Angle", *J. Colloid Interface Sci.*, 137, 527-533 (1990)
- 5) 恩田智彦, 四分一 敬, 佐藤直紀, 辻井薫: "フラクタルの表面科学への展開", *応用物理*, 64, 788-792 (1995)
- 6) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii: "Super Water Repellent Fractal Surfaces", *Langmuir*, 12, 2125-2127 (1996)
- 7) 恩田智彦: "フラクタル表面の超撥水・超親水現象", *電学論A*, 116, 12, 1041-1046 (1996)
- 8) Wenzel, R. N.: "RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER", *Ind. Eng. Chem.*, 28, 988-994 (1936)
- 9) S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii: "Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure", *J. Phys. Chem.*, 100, 19512-19517 (1996)
- 10) K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, S. Shibuichi: "Super Oil-Repellent Surfaces", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 9, 1011 (1997)
- 11) S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, K. Tsujii: "Super Water-and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure", *J. Colloid Interface Sci.*, 208, 287-294 (1998)
- 12) 渡辺信淳, 鄭容宝: "夢の超撥水表面", *化学*, 46, 477-481 (1991)
- 13) 高田祐介, 曾我眞守, 小川一文, 尾崎伸司: "[II-20-10] 超撥水性PETフィルム", 第42回高分子学予稿集, 42, No. 4, p.1672 (1993)
- 14) 井上二郎: "繊維へのはっ水加工", *工業材料*, 44, 8, P47 (1996)
- 15) 四分一敬, 恩田智彦, 佐藤直紀, 辻井薫: "フラクタル構造による超はっ水表面 (第2報)", *日本油化学会誌*, 46, 6, P. 649 (1997)
- 16) 忠永清治, 南努: "超撥水材料の開発と応用展開", *機能材料*, 19, 4, 15-21 (1999)
- 17) 清水哲男: "はっ水性原料と応用展開: ふっ素系ポリマーの表面に関する最近のトピックス", 平成11年度第1回日本表面科学会関西支部セミナーテキスト, p. 22 (1999)
- 18) 庄司三良, 佐々木洋, 川島憲一: "超はっ水塗膜の作製とその表面形状", *日本化学会誌*, P. 837 (1998)
- 19) 庄司三良: "超はっ水塗膜の製法とその表面構造", 98/6高分子可能性講座講演要旨集, p. 1 (1999)
- 20) 津田善之, 岩本明子: "難着霜熱交換器", *National Technical Report*, 38, 1, 108 (1992)
- 21) NTT: "超はっ水性材料", 日経産業新聞, 1994年6月23日
- 22) 山内五郎, 上田利信: "(雪害対策用超はっ水性材料)", *工業材料*, 44, 8, p42 (1996)
- 23) "大型船コスト1億円減水中での耐久性が課題", *NIKKEI BUSINESS* 7月14日号, p59 (1997)

サイズ・形態をコントロールした微粒子の合成 Synthesis of fine particles controlled in size and shape

杉本 忠夫* 伊藤 宏行
Tadao Sugimoto Hiroyuki Itoh

1. はじめに

触媒、感光材料、セラミックス、電磁気材料などの機能性材料に用いられる微粒子素材の物性はそのサイズ、形状、内部構造、表面構造などに大きく依存する。従って、これらの特性を自由に制御する一般的な手法の確立は工業的に極めて重要であり、またこれに関連する基礎科学の分野の進歩にも大きく貢献することであろう。しかし、そのための第一歩である個々の粒子の形状が均一でサイズ分布の極めてシャープな、いわゆる単分散粒子の合成は、未だに試行錯誤による最適条件の探索の域を出ないものが多く、まして、その特性の制御技術に関する一般的な手法の整備には依然として程遠い状況にある。しかも、単分散粒子は理想的な究極の微粒子素材と目されながら、その生成過程における粒子の凝集を防止するために、多くの場合 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ Mオーダーの極めて希薄な系での合成に留まっており、工業的素材として広く実用化される域には到達していない。

このような状況を踏まえて、筆者らの研究室では単分散粒子の新しい一般的な合成法として「ゲル-ゾル法」と名付けられた超濃厚な出発物質から単分散粒子を合成する方法を開発し、多くの単分散粒子を生み出してきた。本稿では先ず、単分散化、サイズ制御、形態制御等の方法に関する一

般的な考え方を簡単に述べ、次いで、「ゲル-ゾル法」の最初の成功例であるヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子を中心に解説すると共に、この手法の応用による他の単分散粒子の合成例も併せて紹介する。

2. 単分散化およびサイズ形態制御の考え方¹⁻⁸⁾

サイズ分布がシャープな単分散粒子を得るには、一般に以下の2つの必要条件が満足されなければならない。即ち、「核生成期と成長期の明確な分離」および「成長期における粒子間の凝集の防止」である。前者の実現には、粒子生成のごく初期における核生成期の後に続く成長期の過飽和度が、核生成に必要な臨界過飽和度を確実に下回っていることが必要である。この条件が、生成した核の成長による溶質消費で自然に成立しない場合には、pHや温度の途中変更(supersaturation quenching¹⁾)、種晶の使用、前駆体物質の選択等で実現させるとよい。種の添加の効果は系によって異なるが、過飽和度を下げ、核生成を起こすことなく、種の成長のみで単分散粒子が生成する場合と、過飽和度は下げないが、添加種数が生成核数を大きく上回ることにより成長中の生成核の寄与を見掛け上打ち消す形で単分散化を実現する場合がある。また、凝集の防止には、通常、溶液を希薄にして、粒子間に働く電気二重層による反発力を利用するが、この従来の方法は、生産性が極めて低いために単分散粒子の工業的な実用化には不向きである。従って、その解決のためには、何

*東北大学 素材工学研究所
(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)
TEL & FAX (022)217-5153

らかの根本的な対策が必要となる。

一方、単分散化が実現しても、それを工業材料として用いるには、更にその平均サイズを自由に制御する技術が必要になる。従来、希薄系においても、多くの場合、単分散粒子のサイズ制御は試行錯誤的手法で行われているのが現状であるが、本来はサイズ制御の原理に沿った合理的な制御がなされるべきである。ところで、単分散粒子は、一般に核生成の後はその粒子数が変化しないから、核生成期のうちにその生成粒子数を制御して平均サイズをコントロールしなければならない。それには、核生成から成長期に移行する機構の理解が必要である。詳細は原文献^{8,9)}に譲るが、結論として「最終的な生成粒子数は、核生成終了時の前駆錯体の生成供給速度に比例し、その時の粒子体積成長速度（粒子体積の増大速度）に逆比例する」という関係が導かれる。それ故、前駆錯体の生成速度制御をpH制御や温度制御で行い、体積成長速度制御を温度制御の他、溶剤や吸着物質等の添加で行うことにより、粒子サイズを制御する。さらに、種を用いて、その添加量を変えれば定量的にサイズ制御を行える可能性がある。

一方、形状に関しては、非晶質の粒子は成長が等方的であることから、一般に球形であるが、結晶質の粒子の場合は、成長の環境によって様々な外形をとる。この場合、過飽和条件下で成長する粒子の成長過程における安定形は、各結晶面の溶解度と外界の溶質濃度との平衡関係で決まり、以下の2種類に分類される。即ち、各結晶面の比表面エネルギーの比が決定要因になる平衡形と、各結晶面の定常的な成長速度の比で決まる定常形である^{10,11)}。反応律速成長の場合、粒子表面近傍の溶質濃度は、ほぼバルクの濃度に等しく、かつ各結晶面の溶解度との差が大きいため、各結晶面間に僅かな溶解度の差があっても、各結晶面にとっての過飽和度にはほとんど差がない。それ故、反応律速成長の場合の安定形は、各結晶面の成長速度定数の比で決まる定常形である。一方、拡散律速成長の場合、粒子界面における溶質濃度は各結晶面の溶解度に近いレベルにあり、面間に溶解度の差があると自動的に粒子形を変えて各面の溶解度を等しくする作用が働く。このため、安定形は平衡形にほぼ等しくなる。このことを利用して、

特定の結晶面に特異吸着する物質等によって各結晶面の成長速度定数や表面エネルギーを制御することにより形態の制御が可能になる。

3. ゲル-ゾル法による単分散粒子の合成

一般に単分散微粒子は、粒子が成長する過程で凝集を起こしては得ることができない。多くの単分散粒子が、凝集を起こしにくい極めて希薄な系でしか得られなかったのはそのためである。しかし、発想を逆転させて、極端に濃厚な溶液を用い、例えば、高粘度の水酸化物ゲルを沈殿させて、その中でゲルを少しずつ消費しながら最終生成物である酸化物粒子等を成長させれば、成長中の粒子はゲルのネットワークの中に固定され、自由なブラウン運動が抑えられて、凝集を防げるかもしれないという着想が濃厚系における単分散粒子合成研究開始の発端であった。もし、このようなことが可能ならば、理想的素材である単分散粒子の工業生産は決して夢ではないことになり、工業的な意義は極めて重大である。そして、幸いにも、ヘマタイト(α -Fe₂O₃)という、ごく普遍的な素材でこのアイデアが最初に実現した。この方法は、ゲルから出発してゾルに至る方法であるから、ゾル-ゲル系の逆過程であるという意味で、「ゲル-ゾル法」と呼ぶことにした。

a) ヘマタイト粒子の合成¹²⁻²⁰⁾

この合成法は、極めて簡単である。即ち、まず2 MのFeCl₃水溶液に同体積の5.4 M NaOH水溶液を攪拌しながら、10分間程かけて添加して高粘度のFe(OH)₃ゲルを作る。次にこれを、予め100℃に設定してあるオーブンの中に入れて、8日間程経時させると、ほぼ100%の収率で擬似立方体の単分散ヘマタイト粒子が得られる。その過程をTEMで追跡したものがFig. 1である。経時0の写真aは、オーブンに入れる前の無定形のFe(OH)₃のゲルである。100℃経時6時間後の写真bに示すように、数時間でFe(OH)₃は針状結晶の微細な β -FeOOHに全て変換し、次いで写真cの経時1日後には大量の β -FeOOHの中に小さな擬似立方体のヘマタイト粒子の生成を観察することができる。その後、ヘマタイト粒子は β -FeOOHを消費しながら、さらに成長を続けて、

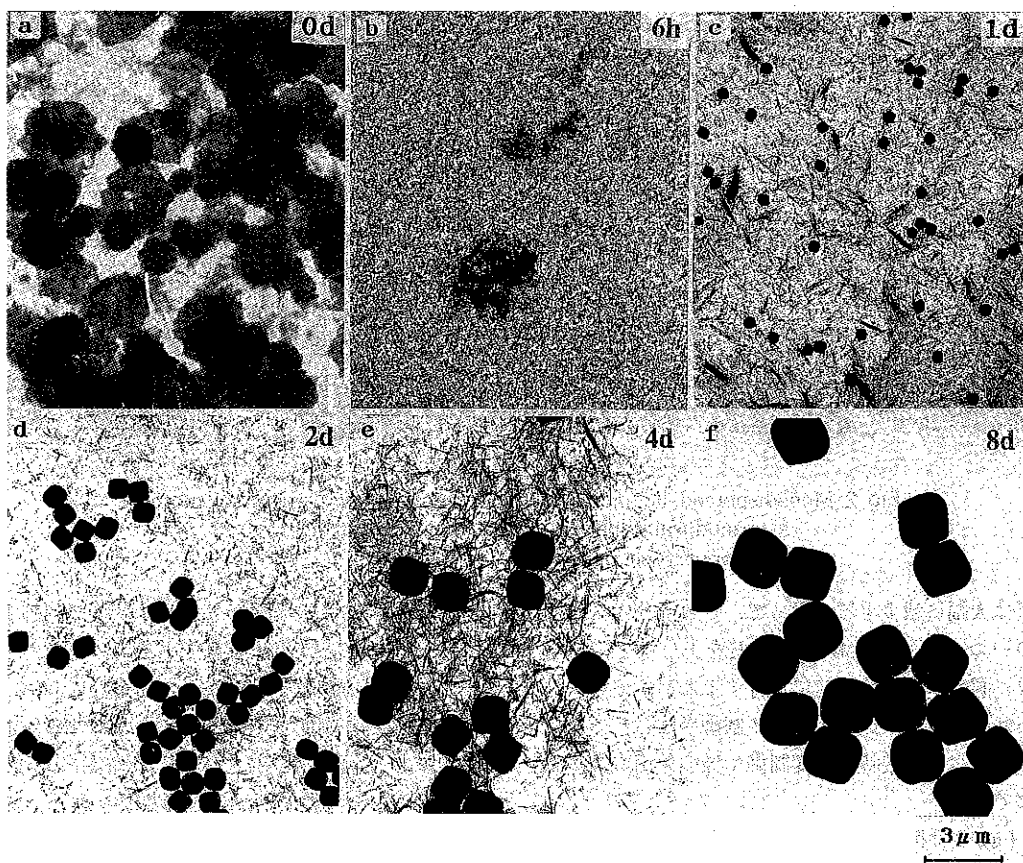


Fig.1 Formation process of monodispersed pseudocubic hematite particles prepared by the gel-sol method. Aging times at 100°C: a) 0, b) 6 h, c) 1 d, d) 2 d, e) 4 d, f) 8 d.

8日目に至ると全てヘマタイトに変換する。

このように、反応は $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \beta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の2段階の固相変換を経て進行する。そして、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ゲルのみではなく、高粘度の $\beta\text{-FeOOH}$ のネットワークも成長するヘマタイト粒子のマトリックスとして凝集防止に重要な役割を果たしている。また、この2段階の固相変換は、各前駆固体の溶解再結晶で進行することを、水酸化物ゲルにヘマタイトの種を添加するとヘマタイトの生成反応が著しく促進されることから明らかにした。一方、 FeCl_3 水溶液に NaOH 水溶液を添加する際の速度や温度によって生成する粒子の最終サイズが大きく異なることが見出されている。このことから、ヘマタイトの核生成は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ゲルの調製時から既に始まっていることが分かる。

このような固相の変化に対応した溶液相の鉄錯

体の濃度変化やpHの変化を含む組成の経時変化を追跡したところ、反応初期において上澄み溶液中の鉄錯体濃度およびpHの急速な下降が認められた。これは $\beta\text{-FeOOH}$ の生成に基づく溶解度積の大幅な下降によるものであり、ヘマタイトにとっての過飽和度の低下を意味する。さらに、pHの下降はヘマタイト生成の前駆体と考えられる鉄ヒドロキシ錯体の平衡濃度の大幅な低下につながるため、二重の意味でヘマタイトの核生成が抑制されることになる。従って、ヘマタイトの核生成期は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が全て $\beta\text{-FeOOH}$ に変換し終わった時点で終了するものと考えられる。このことによる核生成期と成長期の完全分離も単分散化に大きく寄与している。

以上により容易に推察できるように $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ゲルの鉄イオン過剰量を下げて、初期pHを上げると、急速に核生成が進行して最終的な粒子サイ

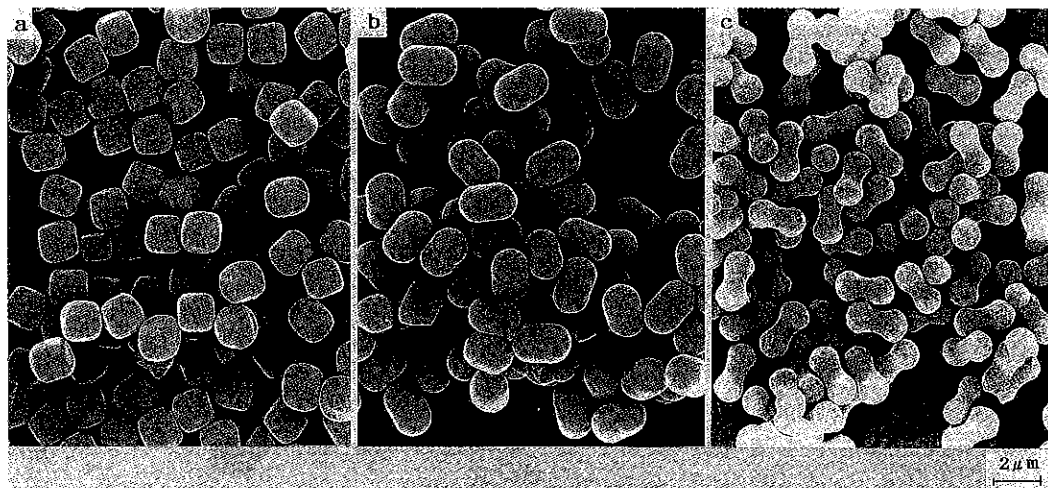


Fig.2 Monodispersed hematite particles prepared by the gel-sol method,

- a) pseudocubic particles, b) ellipsoidal particles,
c) peanut-type particles.

ズは大幅に減少する。従って、これもサイズ制御の一つの方法ではあるが、pHを上げると、核生成と同時に成長も急速に進行するため、サイズ分布は広くなる。従ってサイズ制御手法としては、むしろゲル調製時の温度制御や種の使用の方が優れている。

Fig. 2は擬似立方体ヘマトイト粒子および水酸化物ゲルに硫酸イオンを量を変えて添加し、同様に経時して得たエリプソイド型とピーナツ型ヘマトイト粒子のSEM写真である。また、擬似立方体粒子とピーナツ型粒子について断面をTEMで観察²¹⁾すると、これらの粒子は全て多数の一次結晶子から成る多結晶体であることが分かった。しかも、ピーナツ型粒子の場合、各結晶子は母体粒子の回転軸に対して放射状に成長しており、これは硫酸イオンによる母体粒子の異方成長は一次結晶子のそれに基づくものであることを示している。結晶の格子縞の観察から各結晶子の長軸は六方晶の c 軸に一致していることが分かっており、このことから硫酸イオンの c 軸に平行な結晶面への特異吸着による成長抑制がこの異方成長の原因と考えられる。後に、硫酸イオンのヘマトイトへの吸着には結晶面選択性があり、かつ、吸着した状態にも結晶面による相連があることが実験的に確かめられた¹⁹⁾。なお、ヘマトイトに対する吸着性のアニオンとして、りん酸イオンにも硫酸イオンと同様の効果が認められており、更には、ある

種の有機物にも粒子をエリプソイド型に制御する効果があることが見出されている¹⁸⁾。また、そもそも擬似立方体粒子の外表面の面指数は $\{012\}$ 面であることが判明しているが¹⁵⁾、この外形は定常形であり、塩化物イオンの代りに硝酸イオンや過塩素酸イオンのように吸着性の弱いアニオンを用いた系ではこのような明確な外形を取らないことから、吸着性の強い塩化物イオンの $\{012\}$ 面への特異吸着による成長抑制がその成因と理解される。さらに、塩化物イオン濃度を下げると一次結晶子サイズが上昇することより、明確な晶相を有しながら多結晶体である原因も塩化物イオンに求められる。即ち、単結晶粒子の成長と同様にエピタキシャル成長し、二次元核が平面成長し互いに接触しても、その側面に吸着した塩化物イオンがお互いの融合を妨げるために二次元粒界を生ずるのであろう。このことを繰り返して成長すれば、結晶全体としては一定の方位を保ちながら多結晶体になると考えられる。従って、見方によっては、広い不連続面を内蔵する一種の単結晶と解釈することもできる。一方、硫酸イオンの添加量を増やすと、エリプソイド型の母体粒子の両端にはその長軸方向に成長しようとする長い繊維状の結晶子群が観察されるが、もしその間に割って入る形で新たな結晶子が発達すれば各結晶子の成長方向は、回転軸に対して放射線状に曲げられ、その結果ピーナツ状に発達することが予測される。後に

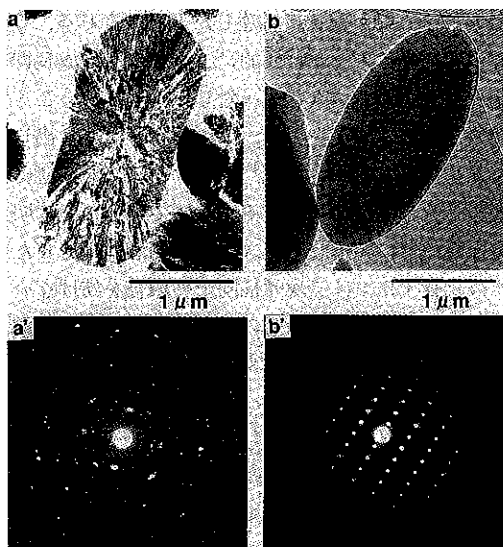


Fig. 3 Transmission electron micrographs of ultrathin slices and their electron diffraction images in each hematite particle prepared in the presence of 3.0×10^{-2} M Na_2SO_4 (a) or 3.0×10^{-3} M NaH_2PO_4 (b) respectively.

ピーナツ型粒子の断面TEM観察によりその事実が確認された^{21,22)}。

このように、硫酸イオンやりん酸イオンはヘマタイトの形態制御にとって重要な役割を果たすが、同時に粒子の内部構造にも大きな影響を及ぼす。即ち、Fig. 3 は、充分水洗した $\beta\text{-FeOOH}$ を0.1Mの塩酸を含む、 3.0×10^{-2} M Na_2SO_4 または 3.0×10^{-3} M NaH_2PO_4 の各水溶液に濃度にして0.45Mを分散させ、140℃で3日間経時して得たエリプソイド型単分散粒子の断面TEM写真とそれらの電子線回折像である。外形は、各アニオン濃度の大きな違いにも拘わらず、ほぼ近い形をしているが、硫酸イオンで形態制御した粒子の内部は、塩化物イオン濃度が0.1Mと充分低くても多結晶体であるのに対し、りん酸イオンによるものは、ほぼ単結晶に近い構造となっていることが分かる。これらのアニオン類は、その7～8割が生成粒子内に取り込まれることが分析の結果判明しているので、この内部構造の大きな違いは、各アニオンの出発濃度の大きな違いによる取り込み量の差を反映していると考えられる²⁰⁾。

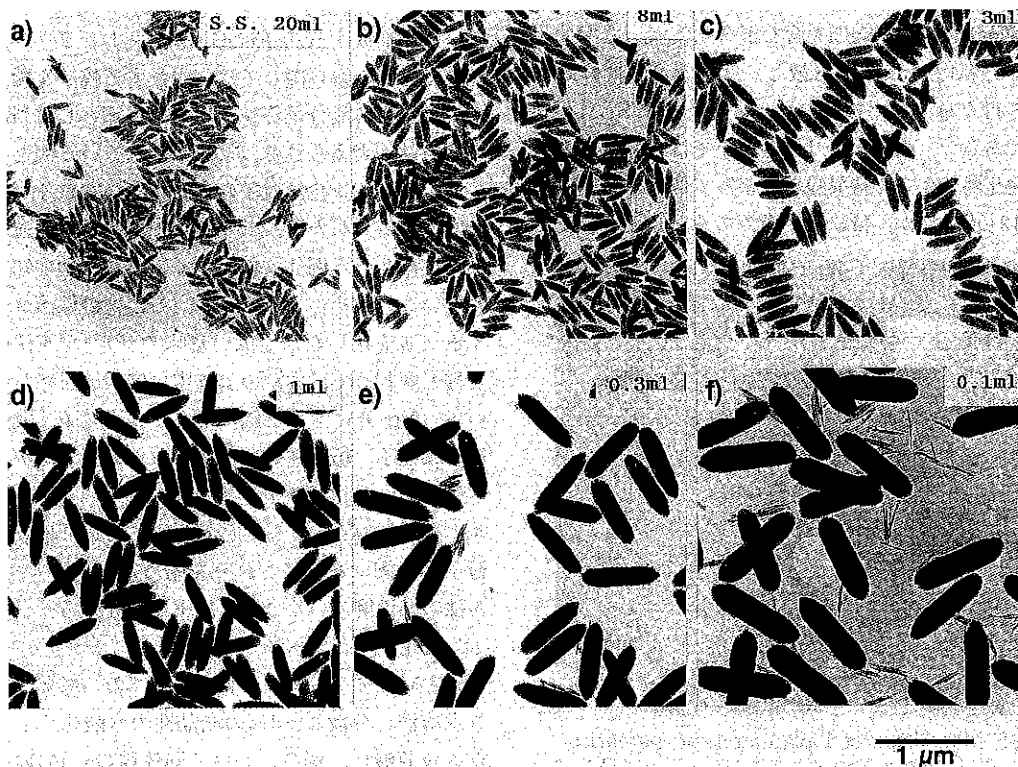


Fig. 4 Ellipsoidal hematite particles of different sizes prepared by varying the added amount of seed suspension.

Fig. 4 は、このゲル-ゾル法で得た多結晶体のヘマタイト粒子を遊星ミルで粉碎して平均径8nm程度の微粒子を取り出し、これを種として水酸化鉄ゲルに量を変えて添加し、さらに全て最終濃度で 3.0×10^{-2} Mになるように硫酸ナトリウムを加えて100℃で2～3日間経時させてサイズを制御して得たエリプソイド型ヘマタイト粒子のTEM写真である。また、硫酸イオンやリン酸イオンの濃度を変えることでアスペクト比（長軸短軸比）も容易に制御できるので、種添加によるサイズ制御と組み合わせれば任意のサイズ・アスペクト比を有する粒子の合成が可能となる。さらには、温度や形態制御剤を選択することで、内部構造（単結晶か多結晶か）の制御までを含めた系統的な制御も行うことができる²⁰⁾。これらのヘマタイト粒子は水素還元および空気酸化を経て容易に磁性体である γ - Fe_2O_3 （マグヘマイト）へ変換できるので磁気特性を厳密に制御した次世代の磁性材料としての用途を検討している²³⁾。

一方、Fig. 5 は、40℃の2 M FeCl_3 水溶液に同体積の5.4 M NaOHを10分間で加え、100℃で6時間経時して得た β - FeOOH を良く水洗し、7.5 M NaOHと2 M NaClを含む混合水溶液に濃度にして0.9 Mとなるよう分散し、70℃で8日間経時して得た単分散平板状ヘマタイト粒子のSEM写真である¹⁷⁾。強アルカリの条件下では、おそらく水酸化物イオンの特異吸着によって側面にあたる $\{012\}$ 面のほか、特に主平面である $\{001\}$ 面の成

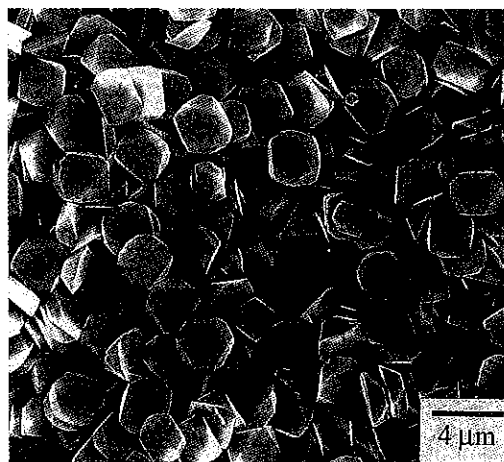


Fig. 5 Monodispersed platelet-type hematite particles prepared from a highly condensed suspension of β - FeOOH .

長が抑制され、盤状に発達したと考えられる。なぜ水酸化物イオンが特異的にこれらの面の成長抑制を行うのかという疑問に対しては現在のところ明快な回答を下せないが、平板粒子から切り出した超薄切片のTEM観察²⁴⁾より、その内部構造は連続した格子構造をもつ単結晶体であることは明らかなので、発達した二次元核の側面に吸着した水酸化物イオンは二次元核同士の融合を妨げないことが分かる。また、この系では、 β - FeOOH 調製時の温度制御によりヘマタイトの生成核数を制御して最終サイズをコントロールすることができ、70℃で β - FeOOH から鉄イオンの供給を受けてこれらの核が成長する際には、過飽和度が充分低いために、新たな核の生成が抑えられていることが単分散化の主因である。それと同時に、極端に強アルカリにすることによるゲーサイト(α - FeOOH)の生成抑制、高濃度のNaCl添加によるヘマタイトの成長促進も単分散粒子の生成を助けている。

b) ゲル-ゾル法による他の単分散粒子の合成

上記のヘマタイト粒子の合成のように、その前駆体である水酸化第二鉄ゲルや高粘度のネットワークを形成する β - FeOOH 等のマトリックスが利用できない系に関しては、成長する粒子を凝集から保護する高分子等を一種のゲル網として利用する方法が考えられる。よく知られている例としては、ハロゲン化銀粒子の合成に用いられるゼラチンがある。しかし、ゼラチンが他の単分散粒子系に应用された例は、現在までのところ殆ど知られていない。そこで筆者らは、この種の保護コロイドゲルを用いた系も広い意味でゲル-ゾル法の一つと解釈して、本法のより広い应用を目指している。Fig. 6 に示した硫化カドミウム粒子、酸化第一銅粒子、塩基性硫酸アルミニウム粒子、チタニア粒子は、超濃厚系を特徴とする、いわゆるゲル-ゾル法を応用して最近合成に成功した単分散粒子の一例である。これらを始めとするゲル-ゾル法の応用例のいくつかを以下に紹介する。

(1) 硫化カドミウム^{25, 26)}

約1 Mのアンモニアを含むpH8.5の1%ゼラチン水溶液に分散した1 Mの結晶性の水酸化カドミウム分散液に、20℃において同体積の1.1 Mのチオアセトアミド(TAA)を含む1%ゼラチン水溶

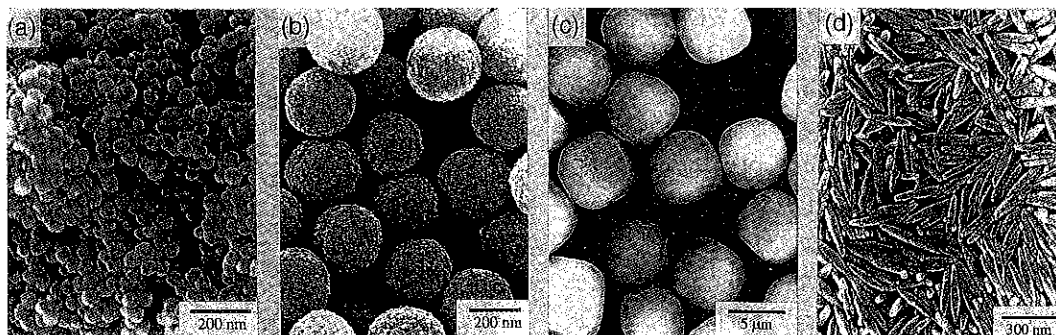
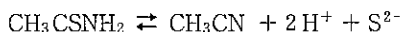


Fig.6 Monodispersed particles of CdS (a), Cu₂O (b), basic aluminum sulfate (c), and titania (d) prepared by the gel-sol method.

液を一気に添加することにより、平均サイズ40nmの球状単分散硫化カドミウム粒子を得るという新しい方法である。この反応は極めて迅速であり、約1分間で終了する。この系では、Cd(OH)₂粒子はカドミウムイオンの供給源であるとともに、その低い溶解度に基づいて過飽和度を低レベルに保つことにより成長期における核発生を防止している。一方、TAAは下記の解離平衡により極く微量のS²⁻イオンを遊離しているが、S²⁻の消費に応じて速やかにS²⁻を遊離して反応を続行せしめるが、その時のS²⁻の定常濃度は非常に低く保たれていることも明らかにされた。



ゼラチンは粒子間の凝集を完全に防止すると同時に硫化物イオンのCd(OH)₂粒子への直接攻撃をも防止している。また、高濃度のNH₃/NH₄⁺系はその強力なpH緩衝作用によって系の反応活性を維持するとともに、Cd²⁺との錯体を形成することにより、過飽和度を上げることなく、著しい成長促進効果により、核生成期と成長期とを分離して単分散化に寄与している。この場合のサイズ制御はアンモニアの濃度調整により、粒子の成長速度を制御し、成長期に入るに必要な核数をコントロールする形で行う。

(ii) 酸化第一銅²⁷⁾

球形単分散酸化第一銅粒子は、水酸化第二銅より更に溶解度の低い酸化第二銅を出発原料として、その0.5ないし2.0Mの分散物に30℃、pH9.3で1M前後のヒドラジンを還元剤として用いて合成する。この場合もゼラチンを用いるが、硫化カドミウムの時と全く同様の効果がある。この系の

特徴は、金属イオンのリザーバーの溶解と溶質の析出による粒子成長との間に還元反応を挿入させたことであり、最終生成物であるCu₂Oの析出反応が律速段階とならないようにpHを9.3付近に選んでヒドラジンの還元活性を調節し、前駆固体の溶解が律速となるようにした。また、この系で出発物質として水酸化第二銅を用いたのでは、成長中の過飽和度が高すぎて再核発生が起こり、単分散粒子は得られない。この結果は、金属イオンのリザーバーの溶解度が単分散粒子を得る上で重要な決定要因になることを示している。

(iii) 塩基性硫酸アルミニウム²⁸⁾

この場合は、保護コロイドを用いず、水酸化アルミニウムゲルをマトリックスにして合成した。即ち、硫酸アルミニウム及び硝酸アルミニウムの混合水溶液とNaOH水溶液とから得た超濃厚なアルミニウム水酸化物ゲルを加熱熟成することにより単分散塩基性硫酸アルミニウム(Al₃(SO₄)₂(OH)₅·2H₂O)の単結晶粒子を合成した。塩基性硫酸アルミニウム粒子は前駆固体の溶解-再析出機構で成長しており、OH⁻/Al³⁺比やAl³⁺/SO₄²⁻比によって得られる粒子の形態が大きく変化するこことや、系に添加する種量に応じて粒子サイズを制御できることが示された。また、この系で単分散化が達成されたのは、核生成が反応初期に集中して起こることと、水酸化物のゲル網による粒子保持効果とによるものであると考えられる。

(iv) チタニア^{29, 30)}

トリエタノールアミンで安定化させたチタンイソプロポキシドの水溶液にアンモニアを添加し、先ず100℃で経時してゲル化し、さらにそれを140℃で経時することで、アナタース構造を有す

るスピンドル型の単分散チタニア粒子が得られる。この単分散粒子を得るためには、一段目のゲル化過程が極めて重要であり、充分に高い粘性と充分に低い溶解度を有するゲルを生成することがキーポイントとなる。この系では、粒子の核生成は、二段目の経時の初期にほぼ終了し、その後はゲルの溶解過程が律速となることで単分散化が達成されることが明らかになっている。また、粒子のアスペクト比はアンモニア濃度により、またサイズは別途添加する種粒子の量により、任意に制御することが可能である。

(v) ジルコニア

上記のチタニア粒子合成の場合と同様に、ジルコニウムプロポキシドをトリエタノールアミンと錯形成させて安定化し、アンモニアを添加して200℃で3日経時することで、均一サイズの結晶性ジルコニアナノ粒子を得ることができる。この場合は一段反応であるが200℃までの昇温途中でゲル化過程が存在している。この粒子のサイズは、酢酸根等の強い吸着作用を利用して、2.5~15nmの間で制御可能である。また、焼結性能を調べたところ、単分散球形アモルファス粒子や市販の焼結材料用ジルコニア粒子に比較して低温で高密度の焼結体を得られ、これにイットリウムを含有させて熱履歴に対する安定性の高い焼結材料を得た。

c) 均一濃厚溶液系への応用³¹⁻³³⁾

上記のようにゲル-ゾル法の原点はゲル状の固相を液相経由で変換することにより目的の単分散粒子を得ることにあるが、前駆固体がゲル網としての効果を持たない場合は、ゼラチン等のゲル化作用のある物質を用いてその適用範囲の拡張を行った。一方、この方法は、金属イオンリザーバーの代りに金属錯体を用い、かつゼラチン等の保護コロイドをゲル化物質として使用することにより、更なる濃厚単分散系の拡張の可能性をも示唆するものである。この考え方に基いて、筆者らはエチレンジアミン四酢酸(EDTA)をキレート剤とするCd-EDTA錯体とチオアセトアミド(TAA)を出発物質にして、濃厚均一系でFig. 7に示すような単分散球形CdS微粒子を合成した。このときCd-EDTA錯体は、TAAの解離により

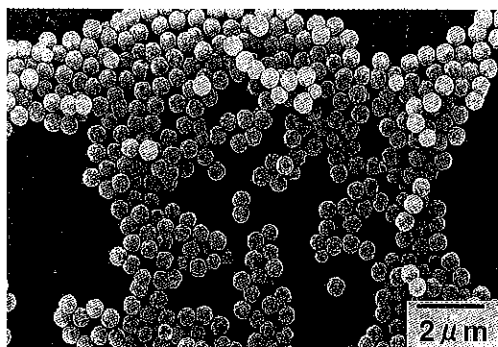


Fig. 7 Monodispersed particles of CdS prepared from a concentrated solution of Cd-EDTA complexes.

放出される S^{2-} イオンによっては直接硫化されず、Cd-EDTA錯体が上述のCdS粒子合成における水酸化カドミウムゾルに相当する Cd^{2+} のリザーバーとして作用している。この系においては $Cd(OH)_2$ を出発物質に用いた時と同様、濃厚なアンモニアが含まれているが、この系では特にこのアンモニアが重要な役割を果たし、非常に低濃度のフリーの Cd^{2+} イオンにアンモニアが配位して $Cd(NH_3)_n^{2+}$ の形のアンモニア錯体を形成し、 Cd^{2+} イオンをCd-EDTA錯体からCdSに受け渡す仲介役として成長を促進し、かつ成長期の過飽和度を低下させて、円滑な成長と粒子の単分散化を可能にしている。この時、反応系に共存するゼラチンは生成するCdS粒子間の凝集を防止する上で必須である。さらに、 $[Cd^{2+}]/[EDTA]$ 比を1の前後で調整することによるフリーの Cd^{2+} 濃度制御で生成する核数を変化させることにより、最終的に得られる粒子径の自由な制御も可能であることが明らかにされている。

この手法は、現在、他の金属硫化物の単分散粒子の合成とそのサイズ制御にも拡張され、各金属イオンと単分散粒子生成に適合するキレート化剤の安定度定数との間にある一定の関係があることが見出されている。これにより、種々のキレート化剤を用いた濃厚系で、CdSの他ZnS, CuS, PbS等の単分散粒子が得られている³³⁾。

4. おわりに

単分散粒子の合成の鉄則は、その系のスケールや濃度に関わりなく、核生成期と成長期の明確な分離と粒子間の凝集の防止の2つに尽きる。また、

そのサイズ制御は、前駆錯体の生成速度と粒子成長速度の制御に基づく核生成期の制御、または添加種量の調整によって行う。さらに外形や内部構造の制御は、吸着物質による各結晶面の成長速度や内部粒界の大きさの制御が基本である。その意味では、単分散粒子の合成原理は極めて単純と言えるものである。しかし、これらの原則を実際実現するための対策は、対象にする物質によって千差万別であり、そこに大いなる工夫の余地があり、研究の醍醐味もそこにあるとも言える。従って、ここに紹介したゲル-ゾル法はそれらの中の一例に過ぎない。そして、このように全く新しい発想に基づいた単分散粒子合成およびそのサイズ形態制御の手法が次第に開発され、一般の微粒子材料に普及し確立されるようになるならば、究極の微粒子素材である単分散粒子の工業化も近い将来決して夢ではない時代が訪れるであろう。

引用文献

1. T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **28** (1987) 65.
2. 杉本忠夫, 表面, **22** (1984) 177.
3. 杉本忠夫, 日本金属学会誌, **26** (1987) 272.
4. 杉本忠夫, 分離技術, **18** (1987) 135.
5. T. Sugimoto, *MRS Bull.*, **14** (1989) 23.
6. 杉本忠夫, 表面, **29** (1992) 978.
7. 杉本忠夫, 日本結晶学会誌, **34** (1992) 244.
8. 杉本忠夫, 「コロイド科学 I」, 日本化学会編, 東京化学同人, 東京, p.135, 1995.
9. T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **110** (1992) 208.
10. T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **91** (1983) 51.
11. T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **93** (1983) 461.
12. T. Sugimoto, K. Sakata, *J. Colloid Interface Sci.*, **152** (1992) 587.
13. T. Sugimoto, K. Sakata, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **159** (1993) 372.
14. T. Sugimoto, M. M. Khan, A. Muramatsu, *Colloids Surf. A*, **70** (1993) 167.
15. T. Sugimoto, A. Muramatsu, K. Sakata, D. Shindo, *J. Colloid Interface Sci.*, **158** (1993) 420.
16. T. Sugimoto, M. M. Khan, A. Muramatsu, H. Itoh, *Colloids Surf. A*, **79** (1993) 233.
17. T. Sugimoto, S. Waki, H. Itoh, A. Muramatsu, *Colloids Surf. A*, **155** (1996) 109.
18. T. Sugimoto, H. Itoh, T. Mochida, *J. Colloid Interface Sci.*, **205** (1998) 42.
19. T. Sugimoto, Y. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, **207** (1998) 137.
20. T. Sugimoto, Y. Wang, H. Itoh, A. Muramatsu, *Colloids Surf. A*, **134** (1998) 265.
21. D. Shindo, S. Aita, G. Park, T. Sugimoto, *Mater. Trans. JIM*, **34** (1993) 1226.
22. D. Shindo, G. Park, Y. Waseda, T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **168** (1994) 478.
23. 正木幸一, 杉本忠夫, 特開平 7-109122 (1995).
24. D. Shindo, B. Lee, Y. Waseda, A. Muramatsu, T. Sugimoto, *Mater. Trans. JIM*, **34** (1993) 580.
25. T. Sugimoto, G. E. Dirige, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **173** (1995) 257.
26. T. Sugimoto, G. E. Dirige, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **176** (1995) 442.
27. A. Muramatsu, T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **189** (1997) 167.
28. T. Sugimoto, H. Itoh, H. Miyake, *J. Colloid Interface Sci.*, **188** (1997) 101.
29. T. Sugimoto, K. Okada, H. Itoh, *J. Colloid Interface Sci.*, **193** (1997) 140.
30. T. Sugimoto, K. Okada, H. Itoh, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **19** (1998) 143.
31. T. Sugimoto, G. E. Dirige, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **180** (1996) 305.
32. T. Sugimoto, G. E. Dirige, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **182** (1996) 444.
33. T. Sugimoto, S. Chen, A. Muramatsu, *Colloids Surf. A*, **135** (1998) 207.

機械的手法による粒子形状制御技術

— 形状分離法とその応用 —

Preparation of particle shape by mechanical processing — Shape separation technique and its application —

遠藤 茂寿*

Shigehisa Endoh

1. はじめに

粉粒体材料に固有の特徴は、その特性が一次原料粒子の形態の性質と深く関係していることにあ
る。粒子形態には「大きさ」と「形状」というふ
たつの概念が含まれる。材料特性に対する大きさ
の影響についてはよく知られており、その制御は
最も重要な技術的課題の一つとされてきた¹⁾。他
方、Table 1 に示されるように粒子形状も材料機
能の向上に関係する。導電性や磁性にとって、粒
子の異方性、アスペクト比が重要な因子であり、
また、流動性には球形であることが望まれている。
形状は一般的に大きさとは独立した概念である。
しかし、実際の現象や物理的意味においては、形
状と大きさとは不可分の関係にあり、形状の効果
のみを独立に取り扱うことが比較的困難であつ

Table 1 Particle shape affecting properties of materials

特 性	形 状	粉体材料, 粒子
流動性	球形	
充填性	球形	鋳物砂
保磁性	針状	磁性粉(フェライト)
反射・屈折	偏平状	化粧品(マイカ)
導電性	偏平, 針状	導電性塗料(TiO ₂ グラファイト)
機械的強度	繊維状	ウイスカー, 超繊維(カーボン, …)
研磨性	尖り度	研磨剤(ダイヤモンド, アルミナ)

*資源環境技術総合研究所 素材資源部素材物性研究
室
(〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-3)
Tel. (0298) 58-8465

た。そのため、形状の制御技術の多くが研究室レ
ベルにとどまり、産業界における実用化が少ない
のが現状である。しかしながら、Table 1 に示さ
れるように形状と材料物性とは深い関係にある。
さらに最近、材料機能の高度化を図る上で、粒子
形状の均質化が不可避となっている。そのため、
形状の調整・制御が今後、ますます重要な技術的
課題になる。そこで、ここでは機械的手法による
形状分離のメカニズムと現在研究・開発されてい
る分離技術の現状、および、その応用について簡
単に紹介する。なお、本文中の形状の表現につい
ては文献²⁾を参照されたい。

2. 形状分離のメカニズム

従来から研究されている主な形状分離法の分類
をTable 2 に示す^{3,5)}。

Table 2 Shape separation techniques

滑動・転動 利用型	外部駆動なし (動力－慣性)		傾斜スパイラル法 傾斜管法
	外 部 駆 動	動力場 (転動)	傾塗回転円板法 傘型連続分離法 傾斜回転円筒法 傾斜コンベアー法
		振動場	水平円振動法 傾斜振動板法
			振動ふるい法 カスケードグラフ 回転ふるい法
透過特性利用型			
静電気利用型			A G E型分級機
付着力利用型			付着法 吸引法
動力学的特性利用型			流体抵抗法 水平流沈降槽 サイクロン

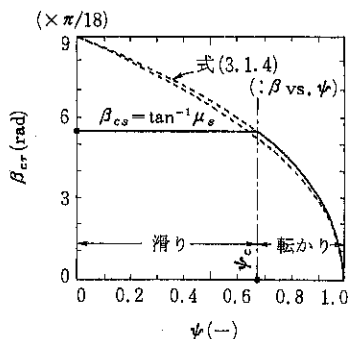


Fig. 1 Relationship between critical inclination of plate and particle shape

2.1 転がり-滑り特性

斜面を粒子が滑るか、転がるかは、その形状に依る。山本らは平らな傾斜面上の転がり-滑り運動をモデル的に検討し、Fig. 1の関係を求めた⁶⁾。まず、滑りのない場合、転がりを生ずる臨界傾斜角 β_{cr} は運動面内における粒子断面形状と次の関係にある。

$$\psi = \beta_{cr} \cot \beta_{cr} \quad (1)$$

ここで、 ψ は Hausner の表面指数の逆数である。他方、粒子が滑る場合、運動は粒子の静止摩擦係数 μ_s のみに関係し、傾斜角 β が $\beta > \beta_{cr} = \tan^{-1} \mu_s$ のとき滑落する。以上のことから Eq. (1) で与えられる臨界値を ψ_c とすると、 $\psi_c < \psi < 1$ の粒子は転落し、 $\psi_c > \psi$ は、形状によらず静止 ($\beta < \beta_{cs}$)、あるいは、滑落 ($\beta > \beta_{cs}$) する。実験結果もこれらの関係を満足しており、 ψ_c をしきい値とした形状分離が可能になる。この種の分離は主に、球形粒子の回収に適用できる。

振動場における粒子の移動速度は粒子の摩擦特性で異なる。輸送方向と反対方向に $\beta (> 0)$ 傾斜した振動フィード上の粒子の移送速度と振幅との関係を Fig. 2 に示す^{7,8)}。球の動摩擦係数 μ を転がり摩擦係数で評価すると、非常に小さく ($\mu = 0.087$)、適当な振幅範囲では扁平状粒子のような μ の大きな粒子とは運動方向が異なり、両者の分離が可能になる。振動方向と垂直な方向へ傾斜を与えたときの粒子の運動軌跡を Fig. 3 に示す。振動強度 K が小さいときには μ による軌跡が異なり、分離可能である⁹⁾。また、同一水平面内での旋回運動においても μ による挙動の違いが顕著で

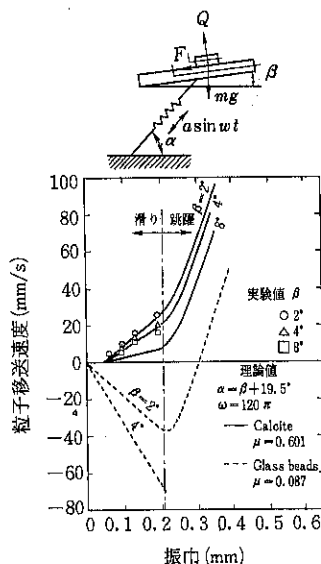
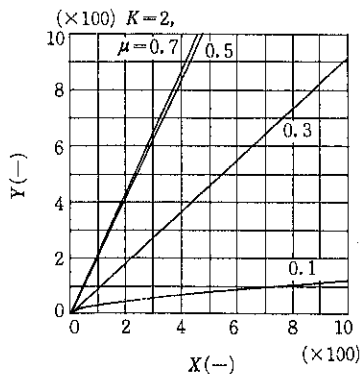


Fig. 2 Effect of friction coefficient on transport speed by vibration



傾斜角10°, 振動強度2, 振動角50°

Fig. 3 Trajectory of particle on inclined vibrating plate

あり、形状分離への適用が可能である¹⁰⁾。

2.2 透過特性

大きさと形状が一定である障害物中を通過する粒子の速度は、粒子の大きさと形状に依存する。これは形状により障害物中を通過するのにある配向が必要なことによる。障害物として全通篩いを考える。楕円体 $((x/\lambda)^2 + (y/\mu)^2 + (z/\nu)^2, \lambda > \mu > \nu)$ の正方篩い目 (目開き a) に対する通過確率 P を Fig. 4¹¹⁾ に示す。棒状の粒子ほど通過確率が小さく、塊状粒子と比べ通過速度に大きな差異が現れることになる。ところで、確率篩の篩上粒子残留率 R は次式で近似できる。

$$R = \exp(-kt) \quad (2)$$

ここに k はふるい分け速度係数で、 $k = \xi P$ で与えられる。Meloyらは円筒粒子を用いた実験にもとづき、 k と粒子形状との間に次の関係を与えている¹²⁾。

$$k = C/(L-a)^m(a-D)^n \quad (3)$$

ここで、 L 、 D は粒子の長ささと直径であり、 C 、 m 、 n は実験定数である。

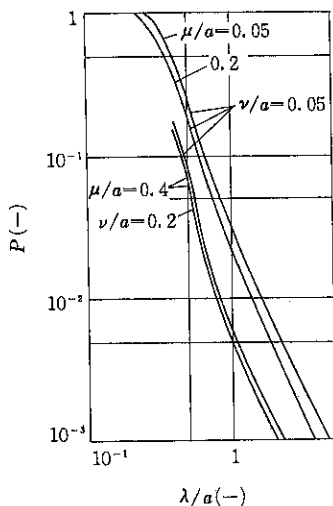


Fig. 4 Probability of ellipsoid passing through a sieve aperture

2.3 付着特性

粒子間付着力の大きさは接触の形態に関係する。van-der-Waals力と粒子表面粗さの関係を Fig. 5 に示す¹³⁾。表面粗度 B が大きくなるにしたがい、van-der-Waalsポテンシャル $E_{\text{rough particle}}$ は平滑な表面を有する球形粒子における E_{sphere} より大きく減少し、粒子間付着力が低下する^{14,15)}。また、Fig. 6 は各種湿度雰囲気中での付着力と粒子形状指数 ϕ ($=$ 粒子質量/外接矩形相当球質量) < 1) との実験の関係である¹⁶⁾。液架橋力も同様に球形粒子ほど高い付着力を示す。

2.4 動力的特性

流体中での非球形粒子の運動特性は形状係数 ϕ ($=$ (粒子の沈降速度)/(等体積の球の沈降速度)) で評価される¹⁷⁾。ストークスの抵抗則が成り立つ場合、次式となる。

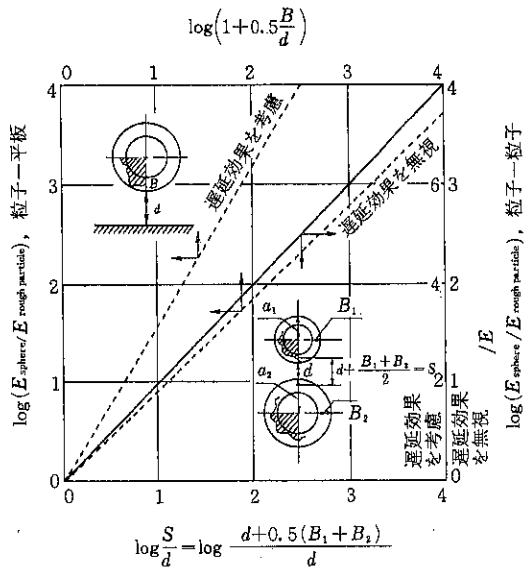


Fig. 5 Effect of surface roughness on van der Waals potential between particles

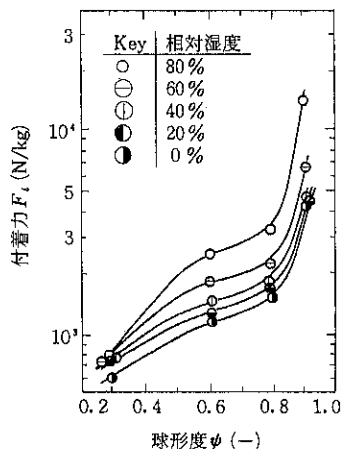


Fig. 6 Relationship between particle shape and adhesive force under controlled humid condition

$$\phi = (X_{st}/X_{sp})^2 \quad (4)$$

ここで、 X_{st} はストークス径、 X_{sp} は等体積球相当径である。回転楕円体などの規則形状粒子の ϕ はその沈降姿勢に依存し、Fig. 7 にその一例を示す¹⁸⁾。アスペクト比 η が $\eta \ll 1$ 、あるいは、 $\eta \gg 1$ であるとき、 ϕ は小さくなり、針状あるいは板状粒子の分離が可能になる。

エアロゾル凝集体形状とその動力的形状係数 k ($=$ (速度 u で移動する不規則形状粒子に作用する力)/(同体積の球に作用する力)) は次の関

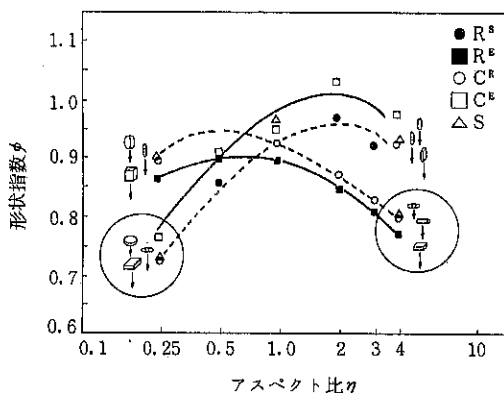


Fig. 7 Dynamic shape factor

係にある^{19,20)}。

$$\text{鎖状凝集体: } k = 0.862n_p^{1/3} \quad (5)$$

$$\text{塊状凝集体: } k = 1.23 \dots \quad (6)$$

ここで、 n_p は凝集体を構成する一次粒子の数である。塊状粒子では等体積の球とほぼ同様の挙動を示すのに対し、鎖状粒子では長さの1/3乗に比例する。

3. 各種形状分離装置

物理現象の粒子形状依存性を利用した形状分離装置の特徴について紹介する。

3.1 傾斜板法

粒子の摩擦や転動特性の形状依存性を利用した手法は、古くから用いられている一般的な分離法で、特にFig. 8に示す傾斜回転円板法は最も研究室レベルでの研究が多い^{21~24)}。

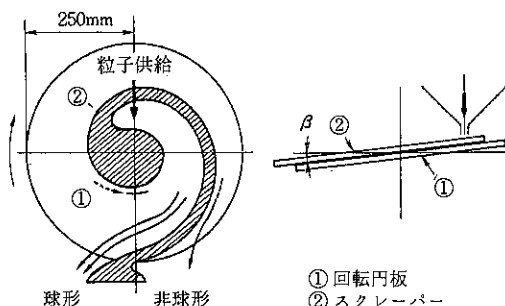


Fig. 8 Inclined rotary disc

図のように水平に対し微小角 β 傾斜した回転円板のほぼ中央に供給された粒子のうち、球形粒子(Eq. (4)の ϕ_c 以上の粒子)は板の運動には無関

係に転がり落ちる。他方、非球形粒子は転がらず、板の回転に伴われる。この関係は先に示したFig. 1に従っている。板上に搬送される非球形粒子を効率的に除去する工夫が施されている。本操作の分離効率 η は傾斜角 β 、回転速度 n 、粒子供給量 F に依存するが、特に、板上の非球形粒子の存在が大きな影響を及ぼす。すなわち、本来転がり落ちるべき球形粒子の運動が非球形粒子により阻害され、非球形側に混入するため総合分離効率は低下する。直径 d_{pi} 、密度 ρ_{pi} である非球形粒子の半径方向配列個数 N_i と分離効率との関係をFig. 9に示す²⁵⁾。図の横軸は N_i に逆比例するパラメーターであり、非球形粒子の供給速度 F_i と n により次式で与えられる。

$$1/N_i = C(r_{oc}d_{pi}^2\rho_{pi}n/F_i) \quad (7)$$

ここで、 C は係数、 r_{oc} は球形粒子が転がる限界のスクレーパー位置である。図のように球形製品側への非球形粒子の混入がない n の小さな条件下ではニュートンの総合分離効率 η_N は

$$\eta_N = 1 - \exp(-C(r_{oc}d_{pi}^2\rho_{pi}n/F_i)) \quad (8)$$

なる関係で与えられる。板状の非球形粒子数 N_i の減少、すなわち、 F_i の低下と n の増加により効率は上昇し、適当な操作条件のもとで高い分離効率が得られる。回転速度が更に大きくなると、球形粒子側に非球形粒子が混入し、逆に効率は低下する。また、 β の増加も効率を低下させる。

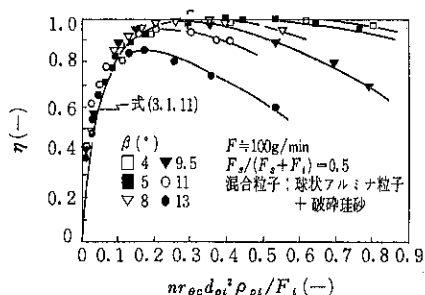


Fig. 9 Variation of overall separation efficiency of inclined rotary disc

以上の知見は、転がり-滑り特性を利用した形状分離操作に一般的に適用できる。すなわち、臨界傾斜角以下で、分離がなされる領域における非球形粒子の存在量を低く抑え、ただし、非球形

粒子の移送速度は大きくとりすぎない，ことにより高い分離効率を得られる．したがって，理想的には粒子間の相互作用が無いように F を低く抑えることが必要になる．この処理量の小さいこと ($F < 100 \text{ g/min}$) は，逆に本操作の限界でもある．

傾斜コンベアー法²⁶⁾は非球形粒子を速やかに分離領域から除去することにより効率の低下を防止するものであり，容易にスケールアップができ，処理量の増加が図れる．

回転円板で得られる非球形粒子から種々の形状粒子の回収を可能にする傘型回転円板法(Fig. 10)が開発されている²⁷⁾．更に，振動を加えることにより分離精度を向上させるとともに，数十 μ オーダーの微小粒子を対象にした形状分離も試みられている²⁸⁾．

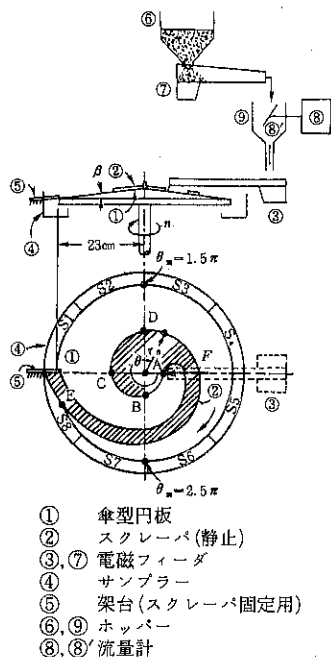


Fig. 10 Rotary conical disc type shape separator

3.2 回転円筒法

傾斜した円筒内における滞留時間の差異を円筒の回転により拡大し分離を行う方法で，Waldieにより開発された²⁹⁾．円筒内に邪魔板を挿入し分離を確実にする工夫も行われている．

中川ら，古内らは更に複数のブレードを円筒内に取り付け，非球形粒子と球形粒子の分離を多段で行う構造の分離装置を考案している^{30, 31)}．この

方法ではブレードでかき揚げられた粒子の円筒内での転がり速度と円筒の回転速度の関係により分離が行われ，転がり速度が小さな非球形粒子は円筒上端から排出される．Fig. 11に非球形粒子の残留量の時間的变化 (滞留時間分布) を示す．数分で非球形粒子が完全に排出され，形状分離が完全になされている．また，その分離は粒子のアスペクト比によっている．

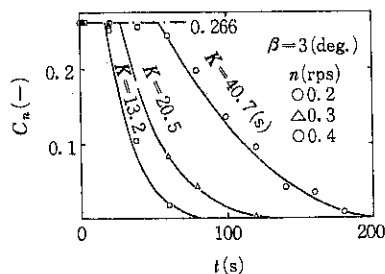


Fig. 11 Residence time distribution in rotary drum

3.3 振動板法

Fig. 2に示した振動場での移送速度の違いによる形状分離法は安部らにより検討された⁸⁾．Fig. 12に示す実験の関係から明らかなようにその分離

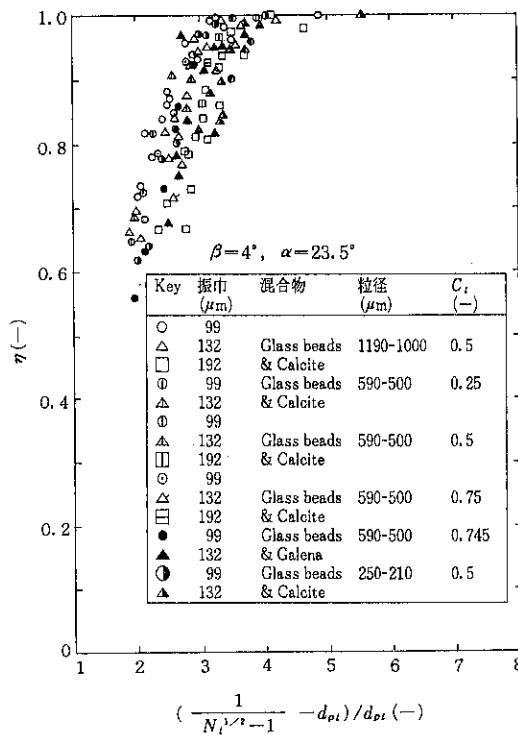


Fig. 12 Separation efficiency on vibrating plate

性能は、球形粒子の粒子径や粒子密度とほぼ関係なく、粒径 d_{pi} の非球形粒子の板上における平均密度 N_i で与えられるパラメーター R_d

$$R_d = \left\{ (N_i^{1/2} - 1)^{-1} - d_{pi} \right\} / d_{pi} \quad (9)$$

により決まる。また、 $R_d > 4$ では $\eta_N \approx 1$ となる。振動条件との関係では振動強度 K の垂直成分 $K_v = 1$ 近くで高い分離効率を得られ、同調条件である $K_v = 3.3$ 以上では分離が不可能になる。

以上の滑り-転がり特性を利用した方法では、 $500 \mu\text{m}$ 以上の比較的大きく付着性の少ない粒子で効率的な分離が可能である。

3.4 ふるい法

ふるい目に対する透過速度の形状依存性を利用したもので、いわゆる幾何学的形状利用型に分類される。網面上を振動輸送される時に分離されるもの（傾斜振動篩い法）³²⁾と、同一目開きの多段篩いを通過する粒子の滞留時間の差による分離（シーブ・カスケードグラフ）^{33,34)}がある。傾斜振動篩い法では振動輸送方向に形状の異なる粒子を得ることができ、輸送距離と回収粒子形状の関係をFig.13に示す。ここで、VARは粒子像輪郭の重心からの動径関数の分散で、球ではVAR=0である。輸送方向にVARの大きな偏平な粒子が得られている。

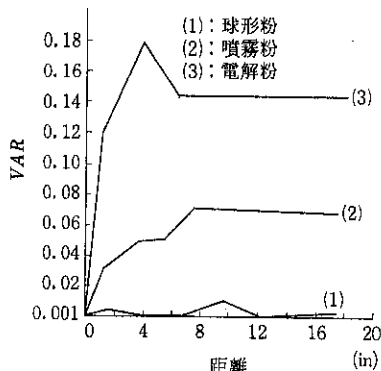
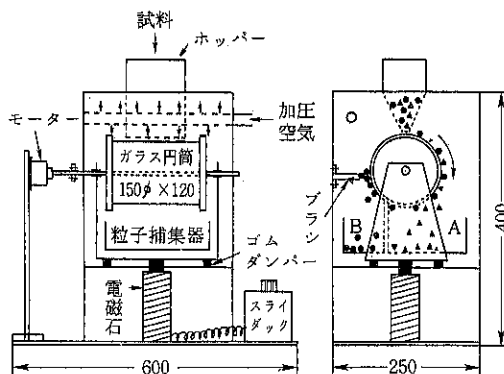


Fig. 13 Shape separation with tilted vibrating screen

3.5 付着・吸引法

$100 \mu\text{m}$ 以下において顕著になる付着力を積極的に利用した付着法が佐野らにより開発された³⁵⁾。Fig.14に装置の概略を示す。一定湿度内で回転す

るガラス製円筒面に付着した粒子のうち、付着力の小さな粒子は付着面の振動などにより一定の回転角度内で付着面より離脱する。他方、球形粒子は付着力が大きく、強制的に掻き落とされるまで付着している。本手法では高い分離効率は得られないが、 $50-120 \mu\text{m}$ の微小粒子の形状分離が不十分ながら行われている。なお、本方法では付着面の状態（湿度、清浄度）と回転ドラムの振動の制御が分離精度の向上において重要である。



A: 不規則形状粒子捕集器 B: 球形粒子捕集器

Fig. 14 Shape separator making use of adhesion

3.6 流体抵抗法

$10 \mu\text{m}$ オーダを対象とした分離には流体場や静電場等の利用が考えられ、粒子の回転や配向の形状依存性（特に、アスペクト比）を利用した分離法も期待できる。Fig. 15に湿式サイクロンの限界分離径 X_{lim} と自然沈降法で求めた捕集粒子の50%径 X_{50} との相関を示す³⁶⁾。板状である雲母 (MC) の X_{50} は、同様な分級条件のもとで捕集された球形ガラス粒子 (GB) やガラス粉 (GP)、けい砂 (SS) の X_{50} に比べてかなり大きい。明らかに、サイクロン中での板状粒子の挙動は、塊状粒子のそれと異

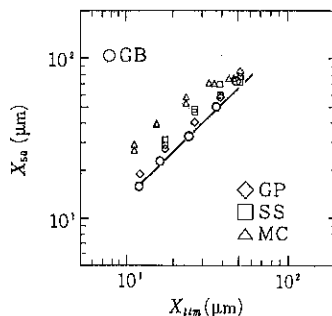
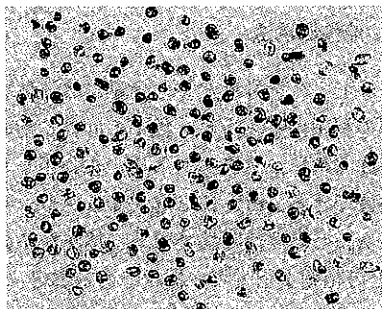


Fig. 15 Median diameter of particle classified with wet cyclone

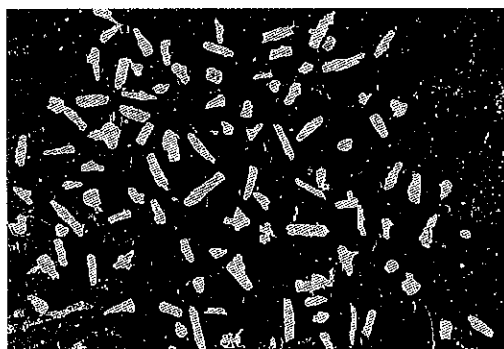
なることが予想され、旋回流による形状分離の可能性が示唆される。また、振動場を利用した傘型回転円板法による湿式分離も検討されている³⁷⁾。しかし、現状では形状分離法として十分応えられるものは開発されておらず、流体利用による微粒子の形状分離技術の開発は今後の課題である。

4. 形状分離技術の応用例

近年の急速な情報社会化を反映してパソコンの出荷台数は極めて高い増加率を示している³⁸⁾。同時にこれらの廃棄量も増加し、2002年では約20万t/年もの廃棄パソコンが発生すると考えられている³⁹⁾。パソコンに搭載されている様々な部品のうちプリント基板が最も複合化しており、また、有害な金属も含むことから廃基板の処理が重要な課題となっている。基板上のICなどは加熱により簡単に分離できるが、ガラス繊維で強化された樹脂表面に銅箔をパターンニングした基板の成分分離には粉体処理技術が必要になる。一般に、金属は延性、展性に富むため、衝撃粉碎時に球形に



(a)



(b)

Photo. 1 Particles of printing wiring board milled with a hammer mill; (a) copper particle, (b) non copper particle

なり易く、他方、プラスチックやガラス繊維は脆性破壊され非球形粒子になる。この性質を利用すると、形状の差異に基づいた分離法が応用できる。

スウィングタイプのハンマーミルでPCBを粉碎して得られた粒子の写真をPhoto. 1に示す⁴⁰⁾。これは後述する形状分離で選別された粒子群であるが、著者らがプリント基板製造過程で発生する端材から銅の回収を行った場合⁴¹⁾と同様、金属は球形に、非金属成分は棒状になっており、形状に基づいた分離法が適用できることがわかる。この破碎粒子を傾斜振動板で分離すると、球形粒子は傾斜により転がり落ちるのに対し、非球形粒子は振動により輸送され振動板端から排出される。Fig. 16のように、この形状分離法により品位91%で98%の金属を回収することも可能である。また、粉碎条件を制御することで半田の含有量の少ない銅も得ることができる⁴⁰⁾。

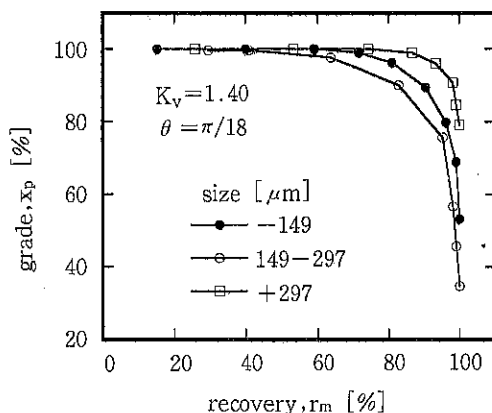


Fig. 16 Relationship between recovery and grade of copper recovered from waste printed wiring board with inclined vibrating plate

また、雲母と石英から構成される鉱物である雲母片岩は、韓国において重要な未利用資源であり、雲母の回収・有効利用が求められている。この雲母片岩を圧縮・剪断により粉碎すると容易に雲母と石英に単体分離され、さらに、両者の形状が大きく異なることから、形状分離による雲母と石英の分離・回収が可能である⁴²⁾。

5. まとめ

ここでは粒子形状の調整法、特に形状分離技術と分離性能の評価に着目し、その分離原理と形状

分離技術の現状と応用について紹介した。形状分離は他の分離操作に比べ研究面で遅れた分野であったが、 $100\mu\text{m}$ 、あるいは、 $500\mu\text{m}$ 以上の比較的大きな粒子の分離技術についてはようやく原理実証的研究を越えた段階に到達したと思われる。最近の材料のファイン化に対応して、数十 μ オーダー、更に μ オーダーの微粒子へと分離対象範囲を拡大することが、強く望まれる。そのためには新しい分離・分級原理に関する基礎的研究が必要である。また、同時に形状の定量的表現と性能評価のより一般的な手法の確立も必要になると思われる。

尚、本稿は、粉体工学会誌、29巻、pp. 854-861 (1992)を一部、書き改めたものであることを記しておく。

引用文献

- 1) 空閑良壽：粉体工学会誌，29，782 (1992)
- 2) 遠藤茂寿：粉体工学会誌，24，480 (1987)
- 3) 茂呂端生，岩田博行，大矢仁史：固体粒子形状分離技術に関する調査研究 (1989)
- 4) 大矢仁史：粉体と工業，23，no. 7，p. 29 (1991)
- 5) 遠藤茂寿：*ibid.*，24，no. 9，p. 29 (1992)
- 6) 山本健市，濱 毅，杉本益規：粉体工学会誌，28，18 (1991)
- 7) 谷口 修，坂田勝，鈴木康之，小山内泰生：機械学会論文集，28，485 (1962)
- 8) Abe, E. and H. Hirose: *J. Chem. Eng. Japan*, 15, 323 (1982)
- 9) Endoh, S.: *Powder Technol.*, 50, 103 (1987)
- 10) 岩田博行，大矢仁史，増田 薫，遠藤茂寿，古屋仲茂樹：粉体工学会誌，36，112 (1999)
- 11) Endoh, S., K. Yamaguchi and J. Koga: *KONA*, 2, 7 (1984)
- 12) Bocum, B., T. P. Meloy and N. N. Clark: Proc. 4 European Symposium on Particle Characterization, p. 609, Nurnberg (1989)
- 13) 奥山喜久夫：粉体工学会誌，22，451 (1985)
- 14) Czarnecki, J. and T. Dabros: *J. Colloid and Interface Sci.*, 78, 25 (1980)
- 15) Czarnecki, J. and V. Itschenskii: *ibid.*, 98, 590 (1984)
- 16) 佐野 茂，斎藤文良，八嶋三郎：化学工学論文集，10，17 (1984)
- 17) Heiss, J. H. and J. Coull: *Chem. Eng. Prog.*, 48, 133 (1952)
- 18) Carmichael, G. R.: "Particle Characterization in Technology Vol. 2 (J. K. Beddow ed.)", Chap. 6, CRC Press (1984)
- 19) Stober, W., H. Flanshsbert and D. Hochrainer: *Staub-Rein. Luft*, 30, 277 (1970)
- 20) Kousaka, Y., K. Okuyama and A. C. Payatakes: *J. Colloid and Interface Sci.*, 84, 91 (1981)
- 21) Carpenter, F. G. and V. R. Deitz: *J. Res. N. B. S.*, 47, 139 (1951)
- 22) Riley, G. S.: *Powder Technol.*, 2, 315 (1968)
- 23) Sugimoto, M., K. Yamamoto and J. C. Williams: *J. Chem. Eng. Japan*, 10, 137 (1977)
- 24) 古閑二郎，遠藤茂寿，杉本益規，山口賢治：化学工学論文集，8，285 (1982)
- 25) 山本健市，杉本益規：粉体工学会誌，16，521 (1979)
- 26) Ohya, H., S. Endoh, M. Yamamoto and H. Iwata: *Powder Technol.*, 77, 315 (1993)
- 27) 山本健市，杉本益規：粉体工学会誌，22，626 (1985)
- 28) 山本健市，玉生善彦，杉本益規：*ibid.*，32，612 (1995)
- 29) Waldie, B.: *Powder Technol.*, 7, 244 (1973)
- 30) Nakagawa, M., M. Furu-uchi, M. Yamahata and K. Gotoh: *ibid.*, 44, 195 (1985)
- 31) Furu-uchi, M., M. Nakagawa and K. Gotoh: *ibid.*, 50, 137 (1987)
- 32) Hsyung, N. B., J. K. Beddow and A. F. Vetter: Proc. 8th Powder and Bulk Solid Conf. (1983)
- 33) Meloy, T. P., N. Clark and T. E. Purney: *Particulate Sci. Technol.*, 2, 259 (1984)
- 34) Meloy, T. P., N. Clark, T. E. Purney and B. Pitchumani: *Chem. Eng. Sci.*, 20, 8 (1985)
- 35) 佐野 茂：博士論文，東北大学 (1988)
- 36) 遠藤茂寿，大矢仁史，増田 薫，鈴木繁幸，岩田博行，池田千尋：粉体工学会誌，29，838 (1992)

- 37) 山本健市, 清水直樹, 杉本益規, 松岡洋子:
ibid., 35, 630 (1998)
- 38) 平成7年度国庫補助事業「廃棄物の高度再資源化技術等の調査・検討」報告書, (財)クリーンジャパンセンター (1996)
- 39) 「廃家電製品発生量の予測調査研究」報告書,
(財)家電製品協会 (1993)
- 40) Lee, J. C., S. Koyanaka, M. Y. Lee, H. Ohya
and S. Endoh: 資源と素材, 113, 357 (1997)
- 41) 古屋仲茂樹, 遠藤茂寿, 岩田博行: 粉体工学会誌, 32, 385 (1995)
- 42) 李 敏溶, 呉 熙賛, 古屋仲茂樹, 遠藤茂寿,
大矢仁史: *ibid.*, 34, 515 (1997)

特許一言メモ No.170

コンピューターソフト、欧州も特許と認める

欧州特許庁は、米IBMが審判請求していたコンピューターソフトウェアをめぐる2件の紛争について、特許となるとの審決を下した。欧米を視察した日本の特許関係者が29日明らかにした。これまで、欧州はソフトを特許とする日米の流れに取り残されていたが、この審決でコンピュータープログラムや記録媒体の特許として認めることになり、ソフトをめぐる国際摩擦が解消されることになる。

欧州特許庁はこれまで、出願、審査段階で特許性を認めていたものの、請求範囲に特許性がないとして審査を拒絶していた。だが、これらの請求範囲に特許性があると認め、審決でコンピュータープログラム自体も特許性があるとしたという。審決は判例となるため、コンピューターのソフトをめぐり、日米と欧州の意見の違いが改善さ

れ、市場も大きく変化することになる。

世界で初めてソフトの特許性を主張した米国は96年3月にガイドラインを設け、現在では電子信号まで特許性を認めている。日本は97年4月、次いで韓国が98年8月、台湾が同10月にそれぞれガイドラインを設定して運用している。

ハイテクに関する特許は何を特許として認めるのが課題で、バイオ分野で臍帯(さいたい)血や遺伝子で特許性の考えの違いが見られたり、情報分野で電子キーが課題となったりした。米国はいずれも早くから特許性を認める傾向にあり、ハイテク分野で競争力を付ける戦略を展開中。欧州は、ソフト分野でようやく追いついたことになり、ソフト市場が大幅に開放される。

(日刊工 11.3.30より)

AFBGプロセスにおける基礎的諸現象 並びに2, 3のトピックス

関口 勲*

Isao Sekiguchi

1. はじめに

造粒技術全般の発展状況については、「化学工学会編：日本の化学産業技術—単位操作からみたその歩みと発展（本年2月刊行），第16章造粒，工業調査会」（戦後50年間）で詳細に紹介されている。これには主として現在の造粒機メーカーや造粒品メーカーの調査協力があり、各社の造粒関連技術の進展状況を述べることができる。ところで、18世紀後半の産業革命以来、特にヨーロッパでは粉末冶金、薬の錠剤、飼料、製鉄スラグからの人口骨材、鉄鉱石のペレット化など、あるいは1920年頃からの肥料造粒（欧米）を中心にして圧縮、押出および転動による造粒操作が展開されていた。日本では戦後の復興に関連して製鉄ペレット、化学肥料などにおける大量生産型の転動造粒技術が大いに活用され、歴史的にも古い製薬分野における固形製剤の本格的な研究は1955年頃からである。この頃には造粒技術の体系化に伴って転動、打錠、スクリーン押出、ロール圧縮、噴霧乾燥（冷却）、攪拌、破碎などの造粒機類が出揃う状況となっていた。

また1960年代前半ではすでに欧米で流動層による凝集造粒や被覆造粒の実用化が始まっていた。国内では特にグラット型の流動層造粒装置の出現もあって、この種の通気流動化を伴う各種の装

置が新たに参入した。当然、その後は、転動・攪拌・通気流動化の機能を備えた複合型造粒機類の出現、それに造粒計測制御システムの導入などにより顆粒の粒径、見かけ密度、形状、コーティングなどの制御性が大幅に改善される状況となりつつある。しかしながら、通気流動化粒子群の加熱融着またはスプレー液添加による凝集造粒と被覆造粒に関わる基礎的な諸現象についてはまだまだ未解明の部分が多い状況である。ここでは以前から凝集性の通気流動化粒子群について「これはどのような性質の流体か」ということで整理していた内容を取り上げ、これを造粒問題に関連させて基礎的な諸現象の概説を試みた。

2. 通気流動化型造粒法の位置づけ

造粒の方法には対象とする原料状態（溶液、懸濁液、コロイド液、溶融液、粉体など）とともに目標の造粒物形態によって多様な装置と操作が挙げられる。図1は主として粉粒体の濃厚相内システムにおける造粒機構を中心にして、気相内造粒システムと液相内造粒システムの両造粒機構を説明する模式図[1]である。中央の縦軸（造粒過程での最終剪断抵抗）は乾燥状の粉体のみであるが、その右側は固・気2相に液体分の増加に伴う湿潤粉体の凝集造粒現象の発生があり、気相分の消滅と共に塑性限界、さらに液性限界に到達して液体連続相になる。最高ピーク値(V)に該当する箇所は「形」を形成する上で最も凝集性の強いところで、そのときの液体含有量が塑性限界である。

*中央大学理工学部 応用化学科
(〒112-0003 東京都文京区春日1-13-27)
Tel. (03)3817-1913

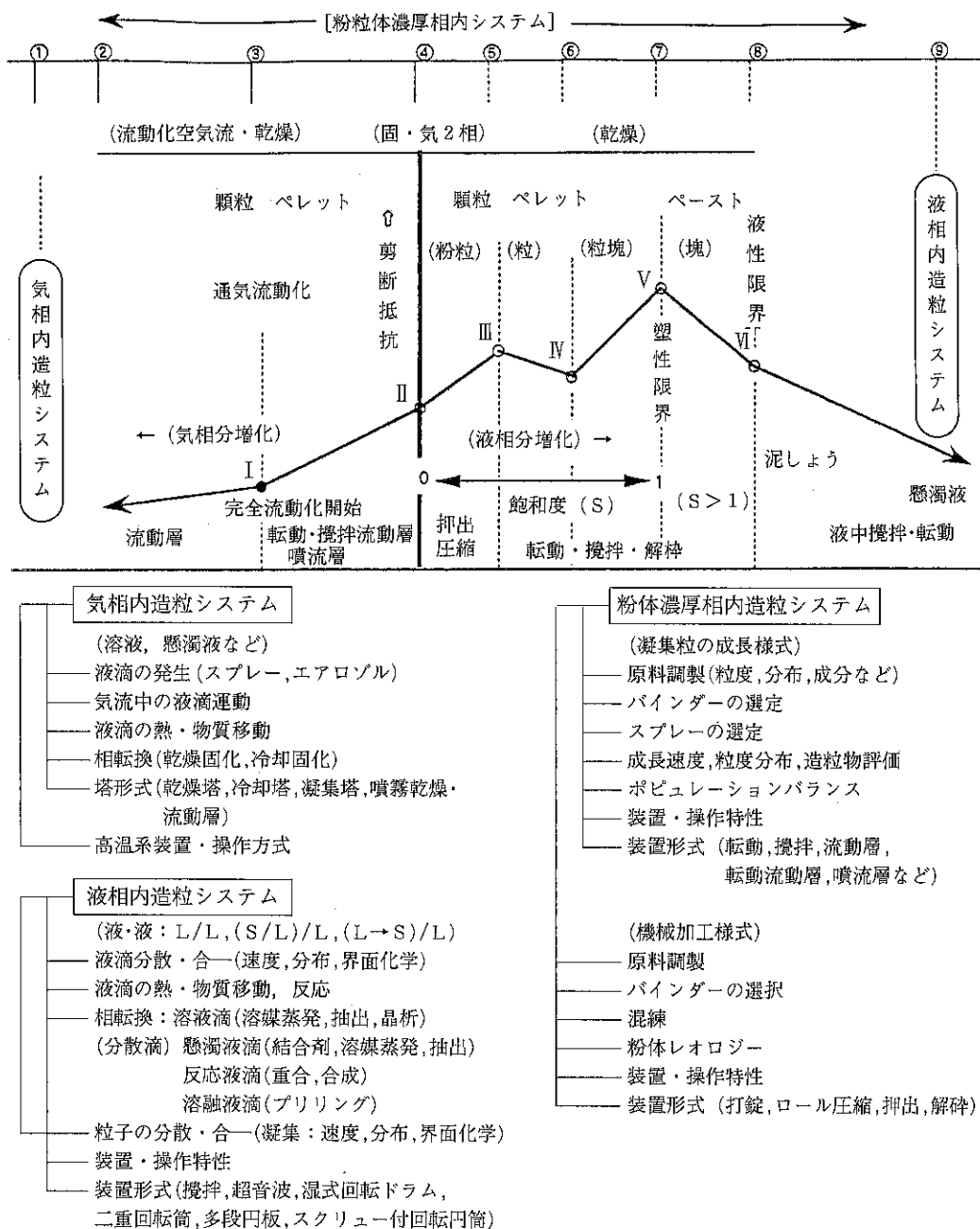


図1 全造粒システムの系統別構成図

この場合、粒子の凝集集合体としての強度は、一般に液体分による(吸引圧)×(飽和度 S : 粒子群内の空隙に占める液体の体積比)に比例するから、 $S = 1$ のときに最大値としてよい。 $S > 1$ では液性限界を過ぎて泥しょう状の流動性を示し、さらに懸濁液での液中造粒の範疇(液相内分散滴の固

相転換, 懸濁粒子の凝集造粒など)に入る。 $S < 1$ におけるピーク値(Ⅲ)では湿潤粉体の転動造粒や撹拌造粒の際に核化造粒物の合体と崩壊の繰り返しによる2次的な凝集造粒物が生成する。この付近では一般にダイ押出や圧縮(乾燥粉体の圧縮による小成形体をつくることもある)による造

粒, さらにIV~Vの間では転動や攪拌のような造粒操作が行われる。

また、左側は気相分の増加、すなわち通気を伴う粉粒体層であるが、回転分散板（通気用）、攪拌翼などを内蔵した場合には通気のみによる最小流動化空気速度に至らなくても粉粒体が通気と共に流動化を呈するようになる。すなわち、転動（または攪拌機能付）流動層、攪拌流動層などによるスプレー加液方式の造粒装置類は通気のみによる粒子群

の完全流動化を必要としない。さらに通気による気相分が増加すると、粉粒体の運動は上昇空気流に支配された完全な流動化（I）に移り、通常の流動層型では通気量の増加（流動化開始速度以上の過剰空気流量）により達成される。流動層から輸送相になる流動化状態では、内部または外部循環型の流動層による輸送相内においてスプレーからバインダー液による凝集造粒を行うが、この領域では流動化粒子群が分散側にシフトされやすいためには被覆造粒が主流である。これより先は気相内造粒システムであって、特に気相内での液滴分散系における造粒操作（気相内分散滴の固相転換）が主要な役割を果たす。

3. 凝集性粉体の通気流動化現象と造粒

3.1 流動化粉体の分類

造粒で対象となる粉体材料は、Geldart図によるA~Dの4タイプの粒子群とガスが含まれる。この流動化特性を層膨張におけるガス側と粒子群側（粒子間付着力または弾性係数を含む）の運動量の式から詳細に検討された結果は、図2で示すRietema-Mutsers図^{2,3)}である。図中の(a)式における流動化数(N_{FI})は、(c)式(N_{FI}^*)の粉体付着力 $C[N/n^2]$ を弾性係数 $E(C \equiv E)$ としたときの無次元数である。ここに、 ϵ_0 は固定層の空間率、 ρ_d は粒子密度、 μ はガス粘度、 d_p は粒

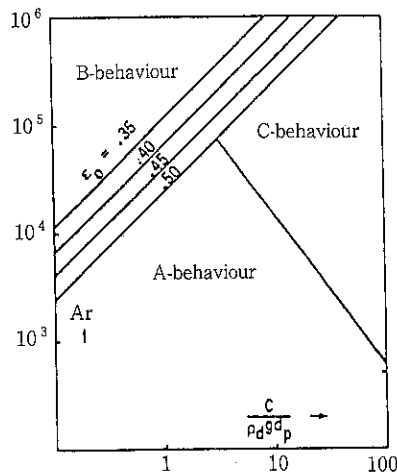


図2 Rietema-Mutsers 図

子直径、 g は重力加速度である（いずれも無次元化できる単位とする）。A粉体で均一流動層が形成される条件は(a)式、そしてAとBの両粉体の境界は(b)式、さらにAとCの両粉体の境界は(c)または(d)式によって表されている。ここに、(d)式中の無次元項はそれぞれ Ar (Archimedes number) $= \rho_d^2 d_p^3 g / \mu^2$ および N_{coh} (cohesion number) $= C / (\rho_d d_p g)$ である。またD粉体に属する境界はMolerus⁴⁾の研究から次式の関係によって整理されている。

$$\frac{\rho_d \rho_g d_p^3 g}{\mu^2} = Ar \left(\frac{\rho_g}{\rho_d} \right) \geq 60000 \quad (1)$$

通気流動化特性に関連した粉体の種別（粒径、密度、固定層の空間率など）には、一つの例として以上のような分類法が挙げられるが、造粒技術における粉体材料はA, B, C, D各グループを対象とし、しかも粒子間の結合（粉体付着力）・分散の問題が介在する。この後者の現象は通気のみ依存する標準型の流動層ではトラブルの要因となるために最も避けなければならない問題である。しかし、造粒では流動化粒子群をバインダーレス（van der Waals力：分子間力、吸湿）、加熱融合、スプレー液滴供給・乾燥などを伴いつつ凝集現象を制御して適正な顆粒（凝集粒）、被覆造粒などの操作を行う。現在、このような造粒を伴う流動化粒子群の基礎的なメカニズムの問題はほとんど未解決の状況に近い。

3.2 A粉体

A粉体は最も安定な均一流動層（層膨張：大）を形成しやすく、気泡発生速度（ u_B ）は最小流動化速度（ u_{mf} ）よりも大きい（気泡径：小、気泡発生頻度：小）。この場合、一般にスプレー付標準型流動層による造粒操作はほとんど困難であるが、FCC触媒や球状高分子粉のような均一な気相エマルション（ミルク状）を形成しやすい粉体で、かつ小さい気泡が生じるときには分子間力や吸湿で微小な凝集粒を生成することがある。ここで、この点については、Donsi-Massimillaによる層膨張時の微小空洞（cavities）発生機構の研究⁵⁾（ $d_p=50\sim100\mu\text{m}$ ）から推論してみる。すなわち、層膨張時では図3で示すような微小空洞構造を形成し、この現象は層膨張に伴う空洞の核化・成長過程となっている。ただし、この構造にはマイクロチャネリングを伴うことがある。層内の空洞の平均個数密度は、単位面積当たりの空洞個数を N_{ca} 、並びに最小流動化速度における空間率を ϵ_{mf} として次式のように整理した。

$$N_{ca} d_p^2 \frac{1-\epsilon_{mf}}{1-\epsilon} = 7.1 \times 10^{-2} \quad (2)$$

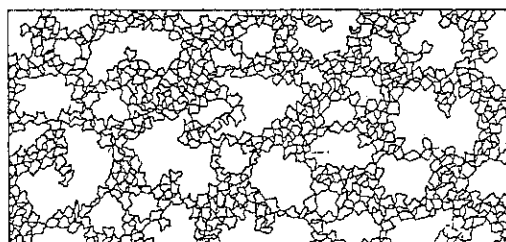


図3 層膨張に伴う微小空洞構造

なお、微小空洞の大きさの分布は実験的に対数正規分布関数（累積値対 $A_{ca}/A_{ca,av}$ 、 A_{ca} ：空洞面積、 $A_{ca,av}$ ：その平均値）で表される。それでは層内の粒子群のフロクは相互にリンクしているが、その最も弱い結合部分が崩壊するか、どうかは最小流動化速度とも関連して剪断試験を行う必要があるし、さらにそのときの層内の崩壊応力状態が特定できよう。傾斜流動層（TFB）では、ガス速度 u をパラメータにして流動層を傾斜させて表面層（浅い層）がすべり崩壊するときの角度 β として力の釣り合いを次式のように表される。

$$(1-\epsilon)(\rho_d-\rho_g)h\sin\beta = \left[(1-\epsilon)(\rho_d-\rho_g) h g \sin\beta - h \left(\frac{dp}{dh} \right)_c \right] \tan\phi + C \quad (3)$$

ここで、 $h(\text{m})$ は表面滑り層の厚さで、圧力勾配 $(dp/dh)_c$ は層流領域としてErgun式の層流項のみを用いる。すなわち、(3)式はクーロン法則の $\tau-\sigma$ 関係であって、 $C(\text{N/m}^2)$ は剪断付着力（厳密には引張付着力でない）で、 $\tan\phi$ は内部摩擦係数ある。図4は一例として $\tau-\sigma$ 関係の測定結果を示しておく。また、この測定時に明確なすべり現象が発生したときの瞬間を特定するにはAE波測定を同時に採用すると便利である。以上のような機構から生成する微小な凝集粒は最も原理的な凝集核の大きさとなっているものと推察されるが、この種の凝集核の測定はまだ行っていない。

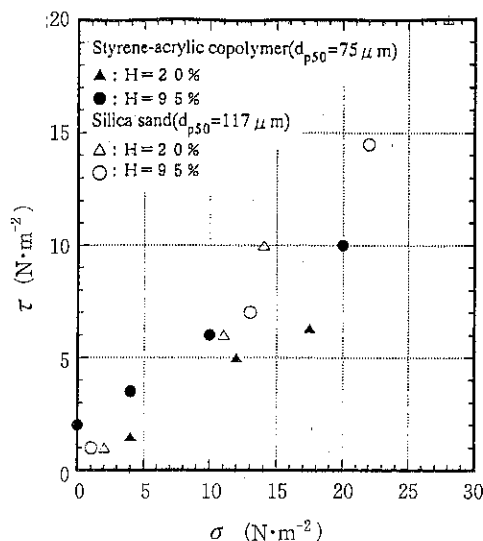


図4 傾斜流動層における $\tau-\sigma$ 関係

次に均一層・不均一層（A粉体）の境界は基本的に微小気泡の発生に依存する。この関係は前出のRietema-Mutsters図の(a)式が条件とされるが、Doichev⁶⁾は均一流動層（ ΔE ）と不均一流動層（aggregative fluidization, ΔE_B ）における流動化の相対エネルギー消散の大小関係から論じている（定義式： $\Delta E=u\Delta P$ 、 ΔP ：圧力損失、添字B：気泡発生）。すなわち、相対エネルギー消散 ΔE は粒子群完全停止状態から層膨張終了

(気泡発生時)までの過剰ガス速度 Δu とし、かつCarman-Kozeny式を用いて誘導する。また相対エネルギー消散 ΔE_B については ϵ_{av} を凝集構造の平均空間率、 $\epsilon_B = (\epsilon_{av} - \epsilon_0) / (1 - \epsilon_0)$ は同層の相対空間率、 u_B は気泡発生速度から求めるとして次の両式が成立するとしている。

$$\Delta E = \frac{\Delta u}{u} = 180 \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \frac{\nu \rho_g}{g d_p^2 \Delta \rho} \Delta u \quad (4)$$

$$\Delta E_B = \frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta u}{u_0(1 - \epsilon_B) + u_B \epsilon_B} \quad (5)$$

ここで、 $\Delta E > \Delta E_B$ では均一流動層、 $\Delta E < \Delta E_B$ では不均一流動層（凝集流動層で、気泡発生）としている。図5はそれらの臨界点として無次元項 $(N_f)_c$ によりで整理し、初期の層における空間率 ϵ_0 との関係を示す。この不均一流動層においては圧力損失の変動が起きるようになって凝集造粒に適しているが、乾燥条件のもとで継続的な気泡の発生を維持していると微小な凝集粒は崩壊しやすい。

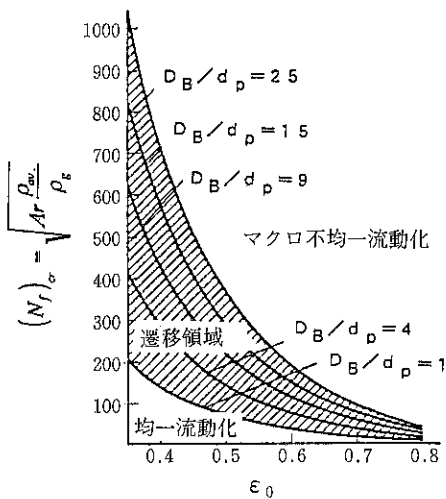
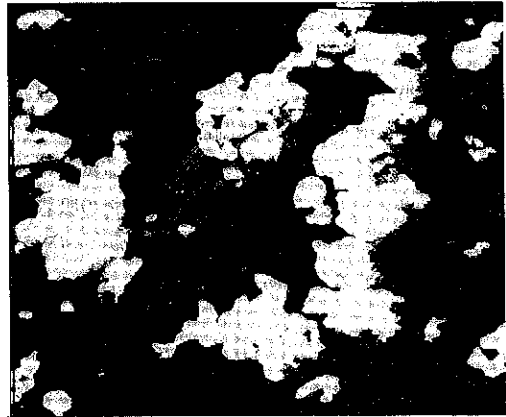


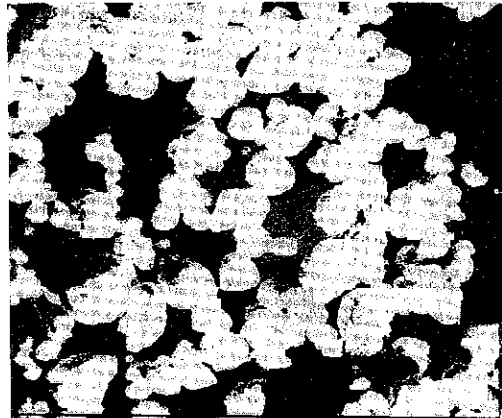
図5 Doicheyによる均一流動層と不均一流動層の区分⁶⁾

3.3 C粉体

C粉体では気泡やチャネリングによる微粒子の飛散と非流動化状態が起きやすく、標準型流動層の適用は一般的に困難である。この種の粉体は例えば完全に乾燥して0.3mの高さから落下させた場合、図6の(a)で示すように凝集してフロック状態になっている。しかし、高さ2mから落下



(a) アルミナ粉末：高さ0.3mから落下させた場合
(非流動性)



(b) アルミナ粉末：高さ2.0mから落下させた場合
(流動性)

図6 アルミナ微粉末原料の凝集状態

させた同種の試料は(b)で示すようにコロコロした球状に近い凝集粒がみられる。要するに、落下中に微細な粉体は剥離しつつ飛散し、やや堅く凝集したものが残っているし、同粉体の処理工程やハンドリングなどの前歴が影響していることもあろう。この凝集粒のみの場合は流動化が可能になるが、(a)の場合にはそれが困難である。従って、この種の粉体は前処理として風篩法により微粉末を除去してから流動層へ供給し、それから外部サイクル方式（サイクロン、バグフィルターなどの外付け）の造粒工程（半回分、レイヤーリング造粒）を行う方がベストである。この場合、さらに安全な方式ではテーパ角を15～20deg程度の円錐形流動層により内部循環性が大きくなって、造粒の操作性の点で良好である。内部（フリーボード内

での微粉補集・払い落とし)では、間欠的に払い落としを行ったとしても、フィルターの補集能力が徐々に低下しやすい。サブミクロン粒子の凝集造粒法は、現在のところ懸濁液として噴霧乾燥造粒法、圧力スイング式バインダーレス流動層造粒法⁷⁾(エタノール、アンモニア、水蒸気の吸着の影響も含む)、超音波凝集流動層造粒法⁸⁾(講演時に概要紹介)などがある。

3.4 B粉体

B粉体の方は最小流動化速度と同時に気泡も発生し、気泡の成長も著しい特徴をもっているが、その粒子群の流動化は比較的安定である。従って、流動化には粒子間のvan der Waals力、吸湿などの影響を無視して差し支えない。しかし、凝集造粒には加熱融合しやすい粒子、あるいはスプレー液供給方式によるバインダーの添加のような操作が必要になり、この種の流動化の機構はさらに複雑な現象を伴うことが多い。さて、完全な2相説において気泡として層内を流れるガス体積流量は A_i を層断面積として $Q_B = (u - u_{mf})A_i$ であるが、Graceら⁹⁾によると次式のように表される。

$$Q_B = [u - u_{mf}(1 + n\epsilon_B)]A_i \quad (6)$$

ここに、 n は実験定数($n=0\sim0.45$)、 ϵ_B は層断面における気泡の面積割合である。なお、 $(u - u_{mf})$ は通常、過剰ガス速度という。気泡の挙動(気泡径、発生頻度、上昇速度、合体など)については流動層の専門書¹¹⁾を参照することにして、流動層内の気泡の上昇運動については層内粒子群の激しい局部的な運動に関連して凝集粒の成長を抑制する作用がある。すなわち凝集粒間(粒子間)の分離作用はこの気泡の影響が大きく影響する(高い発生頻度の気泡がない流動層は非流動化停止に到達しやすい)。この理由は未解明であるが、ここでは推論を行ってみる。上昇気泡周辺のガス流れについては研究例が多いが、粒子群の流れについては少ない。志知ら¹²⁾は単一気泡周囲のガス・粒子の相対速度を考慮して粒子群の流れ関数から粒子速度を、また2対の気泡間の相互作用のもとでの計算と実測を行っている。その他にも多くの研究例があるが、凝集性粉体流動層内における気泡に関する研究例はほとんどない。そこで、図7は粒子間付着力(F_D)が存在する場合のイメージを示す。

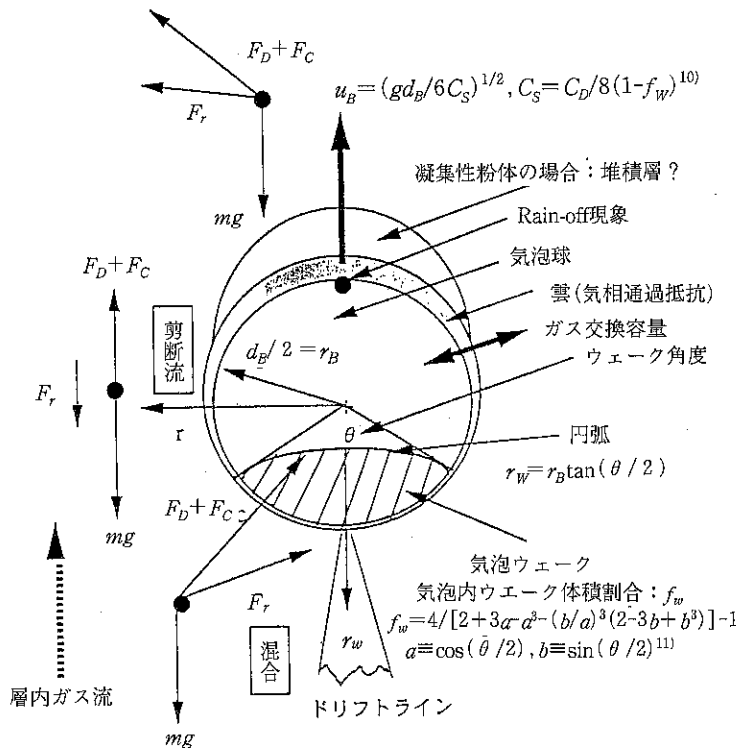


図7 凝集性流動層内における上昇気泡の挙動

図中の●印は気泡内上面(Rain-off現象)、気泡上部、気泡側面および気泡下部における着目粒子の位置と力関係を示し、 F_D 、 F_r はそれぞれ流体抗力と合力である。詳細は省略して、この着目粒子の動きは造粒時における粒径制御に関係する力学的状態になっており、特に剪断流れやウェーク・ドリフトライン付近(混合推進力)の粒子群の挙動は最も注目すべき箇所と思われる。またクラウド(雲)を介してのガス交換容量(2相流による解析)は添加液体分(架橋液力 P :結合力推進)の乾燥蒸発に大きく影響するであろう。以上のような観点から付着を伴う流動層造粒では多孔板とフィルターの積層構造の分散板、並びに風箱を利用して間欠的に気

泡を発生させる方式で、定量的な気泡形状と発生による凝集粒の制御が最適であり、さらに振動流動層の方式などが挙げられる。

4. 通気流動化を伴う造粒

4.1 付着と流動化

实际的に造粒では流動化粒子群に対する加熱融合、あるいはスプレー滴の供給に基づいて操作される。まず非流動化現象は流動化粒子群（例：顆粒）の強い付着に依存するから、そのときの粒径の粒子群の層が固定層から流動化は可能であるかという点に帰着して取り扱ってみる。高温での流動層融合造粒の場合には、融点や軟化点に到達しなくても融合要因（金属、セラミックス、プラスチックなど）に表面拡散、内部拡散、粘性流動、塑性変形、蒸着などの多様な機構で粒子間結合があり、これらの要因で融合凝集を起こすときの温度は初期焼結温度（ T_s ）とする。2粒子間力 F_p に

対する温度 T_s の影響は、層温度（ T_b ）を変えて引張強度試験から求められ、無次元過剰層温度 $(T_b - T_s)/T_s$ と F_p の関係は例えば表1のサンプルに関して図8のように示される¹³⁾。さらに $(T_b - T_s)/T_s$ に対する無次元過剰ガス速度 $(u_c - u_{mf})/u_{mf}$ の関係は図9で示ようになる。同図左上の部分は流動化領域で、右下の部分は非流動化領域になり、かつチャネリングを起こしやすい。この u_c は所定の層温度のもとで流動化しておいて、ガス速度を減少させてゆくときに起きる流動化停止時の臨界ガス速度である。同一の $(T_b - T_s)/T_s$ に対する $(u_c - u_{mf})/u_{mf}$ と F_p の相関関係は求められるが、この2粒子間力 F_p は流動化粒子群の非流動化時における F_s との関係として一つのモデル化により計算すると、 $F_p/F_s = 10^3 \sim 10^4$ という大きな値となる（この比は大きい粒子ほど大）。この比が大きい要因の一つにはやはり気泡と凝集の相互作用の影響が含まれているものと推察され

表1 高分子粉の基礎的特性

Sample	Symbol	$X_{va,0} \times 10^4$ (m)	$\rho_a \times 10^3$ (kg·m ³)	T_a (K)	$U_{mf} \times 10^2$ (m·s ⁻¹)
Low	S105-1	1.45	1.07	352.15	1.76
molecular	S105-2	2.32	1.08	352.15	4.52
polystyrene	S106-1	1.51	1.09	334.65	2.34
	S106-2	2.29	1.10	334.65	5.01
Styrene-	SA-1	0.68	1.02	331.15	2.95
acrylic	SA-2	4.02	1.02	331.15	13.40
copolymer	SA-3	4.85	1.02	331.15	15.50

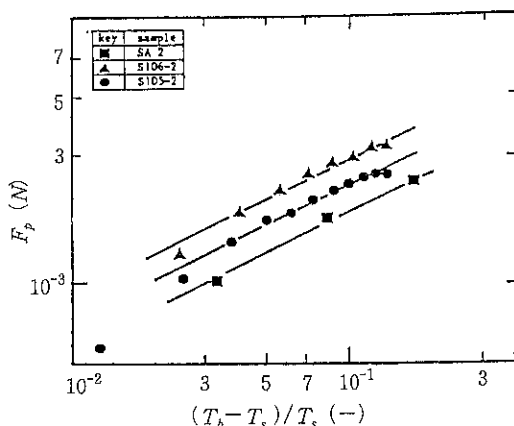


図8 高分子粉体層における2粒子間結合力と過剰層温度
(T_b : 層温度, T_s : 初期燃結温度)

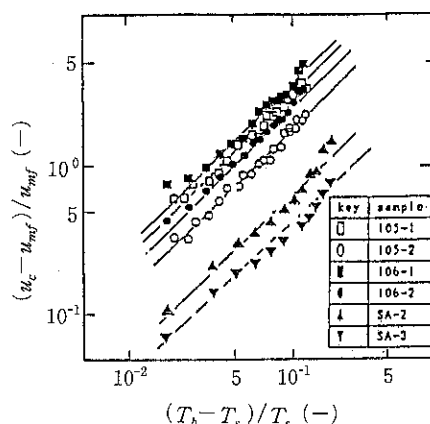


図9 過剰ガス速度と過剰層温度の関係
(u_c : ガス速度を減少させたときに起きる流動化停止ガス速度)

る。すなわち、付着力をもつ流動化粒子群には大きな気泡が発生しやすく、この上昇気泡によって層の凝集化傾向は軽減され、流動化停止に至る時点では比較的ソフト(弱い凝集構造)で流動層の停止が起こるのであろう。高分子粒の融合による凝集粒の気流中の崩壊¹⁴⁾、あるいは一般的な微粒子凝集粒の流体抵抗力による崩壊現象については省略する¹⁵⁾。Tardosら¹⁶⁾は円柱状凝集体が下部から気泡による応力を受けて崩壊する機構を力学的に解析し、飽和度 $S \leq 0.2$ の加湿流動層、並びに焼結を伴う流動層の流動化停止時の無次元過剰ガス速度について次式のように導いている。

$$\frac{u_c - u_{mf}}{u_{mf}} = \quad (7)$$

$$\left[\frac{k_2(1-\epsilon)^2 \sigma_l}{\epsilon^{7/2} W_B g} \right] \left(\frac{\rho_l d_{ag} D_B}{\rho_s} \right) \left[\frac{W_m}{\rho_l (d_p^3 D_B^3 \phi)^{1/2}} \right]$$

$$\frac{u_c - u_{mf}}{u_{mf}} = \quad (8)$$

$$k_3 \left[\frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^2} \right] \left(\frac{d_{ag}^{7/4} d_B^{1/2}}{D_B^{1/2} d_p^{3/2}} \right) \left(\frac{\rho_l \sigma_{neck}}{\phi \rho_s \mu_n g^{1/2}} \right)^{1/2}$$

ここに、 d_{ag} (m)：凝集体の直径(円柱の直径)、 D_B (m)：層直径(円筒)、 d_p (m)：粒子直径、 d_B (m)：気泡直径、 W_B (kg)：層質量(固体分)、 W_m (kg)：層内水分質量、 ϵ ：凝集体の空間率、 μ_{sr} (kg/m·s)：粒子表面(表面軟化)の粘度、 ρ_s, ρ_f, ρ_l (kg/m³)：固体、気体および液体の密度、 σ_l (N/m)：液体の表面張力、 σ_{neck} (N/m²)：粒子間ネックの降伏値である。上式については層構造と凝集体の相互関係、凝集体の円柱モデルなどに仮定が大きい過ぎたり、あるいは実証試験が不足している。

4.2 非流動化と造粒

加熱融合形式、並びにスプレー液(バインダー)供給形式による凝集粒の成長過程は、非流動化までの造粒操作において、それぞれ図10および図11で示すような典型例がある。加熱融合の場合には前もって標準流動層の空塔時にて一定高温の状態にしてから所定の高分子粉を瞬間的に供給し(層温度：急激に降下してから一定になる)、それから流動化粒子群の凝集粒径は成長して1次凝集流動層になり、次に力学的(凝集・分離)に安定領域を経て2次凝集流動層になって、最終的に流動

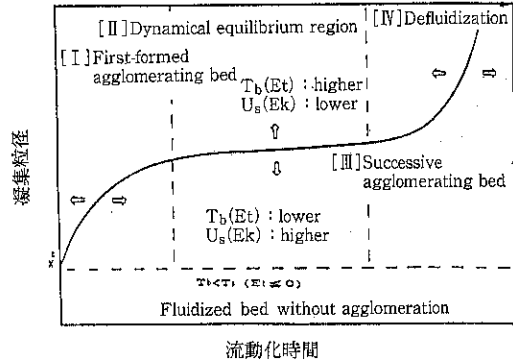
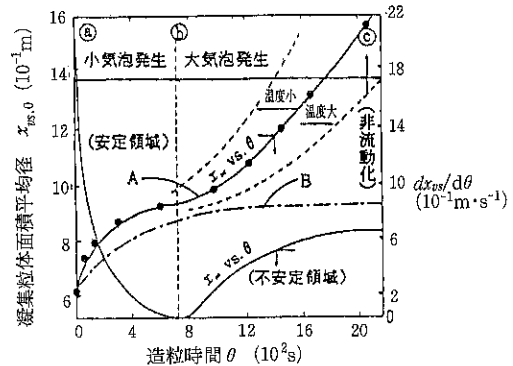


図10 高温流動層における高分子粉の凝集造粒曲線



送入空気温度：75℃
 空気流速(空塔基準)：0.63 m·s⁻¹
 スプレー液供給流量：5.67 × 10⁻⁴ kg·s⁻¹
 NaCl結晶の初期層内質量：6 kg
 スプレー付流動層(回分、静止層：200 mm D × 200 mm L)
 によるNaCl結晶粒の凝集造粒(スプレー液：15 wt%ゼラチン水溶液)

図11 スプレー供給(バインダー液)方式高温流動層におけるNaCl結晶粒の凝集造粒曲線

化停止状態になる。層温度が高く、かつガス速度が低い操作では2次凝集流動層の状況が速めに現れるようになり、不安定な流動化から非流動化(チャネリング、ラットホール)に到達しやすい傾向となる。この種の造粒曲線(成長過程)については主要因子として次のように表す^{17,18)}。

- 加熱による流動化粒子群の凝集作用は、粒子の初期軟化温度 T_0 以上の層温度 T_b を推進力として、これを層内に供給される熱エネルギー E_t で評価する。[$K_{Et} = \lambda E_t \nu$]
- 凝集しつつある粒子群はその比表面積(凝集粒)を減少させ、互いに接触して凝集する傾向が減少する。[$R_{Ek} = -\zeta \ln(E_k/\eta)$]
- 層内の粒子群が流動化により激しく運動すれば、凝集粒の成長は停止するか、または崩壊の

傾向となり、このための粒子群の運動は無次元過剰ガス速度 $(u-u_{mf})/u_{mf}$ を推進力とした層内の粒子群の運動エネルギー E_k で評価する。

$$[R_{dag,vs} = \alpha \exp(-\beta d_{ag,vs})]$$

以上から総括凝集造粒速度 R は、固有速度の R_{Ek} および $R_{dag,vs}$ 、さらに凝集推進パラメータの K_{Et} の合成として次式のように示される。

$$R = \frac{dd_{ag,vs}}{d\theta} = \lambda E_t \left[-\xi \ln \left(\frac{E_t}{\eta} \right) + \alpha \exp(-\beta d_{ag,vs}) \right] \quad (9)$$

上式中の各パラメータ： α ($m \cdot s^{-1}$) β (m^{-1})、 ξ ($m \cdot s^{-1}$) η (J)、 λ (J^{-1})、 ν (-) は融合粒子とその流動化に関する特有の実験定数である。また、トップスプレー付流動層造粒方式における凝集粒（顆粒）の成長モデルとそのシミュレーションの場合¹⁷⁾には、同様な方法で(9)式中の [] 内に上記の三つの主要因子 (K_{Et} , R_{Ek} , E_k) を合成させ、その内の K_{Et} の代わりに液体バインダーのスプレー供給速度 F (ベキ関数) を新規にパラメータとして導入し、造粒曲線における数値計算値と実験値の確認が行われている。この種の流動層内の詳細な機構は不明であるから前もって実験的に確認する必要がある、この結果に汎用性をもたせるためには継続的に基礎的な研究を重視しなければならない。

表2 典型的な流動層造粒における操作上の特徴

条 件	凝集造粒	被覆造粒	留 意 点
① 初期粒子径	↓	↑	原料粉体：液体バインダーによる粒子の溶解性は、特に乾燥時の顆粒の固結強度に関係し、流動層内での顆粒の崩壊防止に寄与する。粒子密度と粒子径の増大は運動顆粒の慣性力を強め、付着力を弱める。
② 粒子溶解	↑	↓	
③ 粒子密度	↓	↑	
④ 濃 度	↑	↓	スプレー液体：バインダー濃度は、粒子溶解時の現象に類似し、同じく乾燥後の顆粒強度を増大させる。さらに濃度の増加は特に高分子系のバインダーの場合に粘度を高めて、顆粒間の衝突時に動的な結合力、すなわち粘結力による凝集造粒に適している。液滴径は大きいほど蒸発速度が遅くなり、その遅れが粒子間の衝突時に互いに付着する機会の増大になる。
⑤ 粘 度	↑	↓	
⑥ 表面張力	↑	↓	
⑦ 液 滴 径	↑	↓	装置・操作：標準型流動層では特に分散板の設計に留意し、上昇気泡の発生頻度が多いほど安定化する。またスプレー領域があるので、ややターバー付き流動層内の循環流が望ましい。顆粒径や球形化の制御には攪拌と転動の機構を流動層に付設するとよい。
⑧ 溶媒蒸発	↓	↑	
⑨ ガス速度	↓	↑	
⑩ 液供給速度	↑	↓	
⑪ 層 温 度	↓	↑	
⑫ 攪拌・転動	↓	↑	

(備考：表中の↑と↓は、条件ごとの大小、高低、濃淡などを表す。なお、凝集造粒欄の↑は顆粒径の増大傾向を合わせて示す)

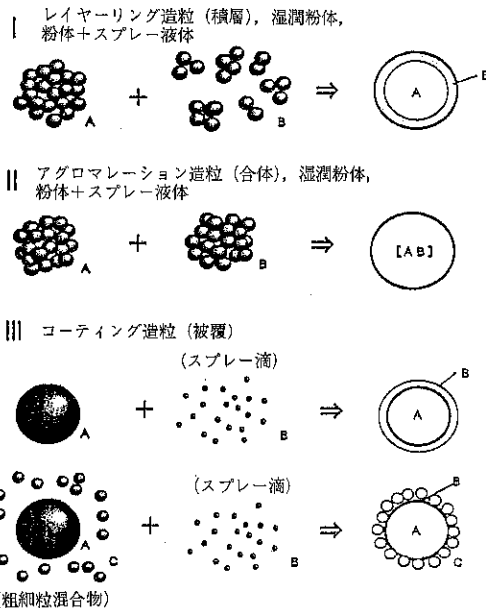


図12 形式別の造粒物生成モデル

4.3 物質収支と造粒

通気流動化造粒方式による造粒物には重質・軽質顆粒、凝集粒、被覆粒子（微粒子、顆粒、フィルム）、複合粒子（複合成分）、球状粒子（ビーズ）などの名称がある。これらを整理すると、特にスプレー付流動層・噴流層関連の造粒装置・操作では、一般に表2で示すような操作条件により凝集・被

覆造粒の機構に分かれ、図12のような例が挙げられる。操作形式は固体系のように着目すると、次のような例で分類される。

- (a) 回分操作：加熱融合による凝集造粒、オダードミクスチャーによる母粒子・子粒子の付着（レイヤーリング）などで、外部からの供給がなく、かつ排出もない。
- (b) 半回分操作：外部から供給しない流動化粒子群（オダードミクス

チャーも含む)に対してスプレー液(バインダー固形成分、懸濁粒子など)の供給を行うか、または同時に生成造粒物を排出(分級管)する。

(c) 連続操作: (a)や(b)の造粒において、連続的に外部から粒子群を供給し、生成造粒物を排出させるか、またはシード粒子(固定)に対するスプレー液からの晶析、微粒子などの付着生成と崩壊・摩耗の繰返しにより比較的大きい造粒物のみを連続的に排出する。

ここで装置内で十分に循環混合が起きているとすれば、(a)と(b)の被覆造粒機構における粒子の質量成長速度(層内平均で、1個基準: $r_c = dm/d\theta$)は、粒子の表面積(d_p^2)に比例するが、特に(a)の場合には回分のために飽和時(平衡)における粒子径を $d_{p,e}$ とすれば、その成長速度は($d_{p,e}^2 - d_p^2$)に比例する。また凝集造粒機構では第1次凝集造粒の領域で、いわゆる飽和モデルとして個数成長速度($r_n = -dn/d\theta$, n : 単位質量基準の個数)を1次の速度過程として取り扱うことができる。ここで、(b)について基礎的な点にふれてみると、層内の全質量収支式はスプレー液(濃度 C_L 、溶液または懸濁液の単位質量当たりの溶液または微粒子の質量)の質量供給速度 L (=溶液または懸濁液の質量達度、一定速度)における層内全質量 M_w の変化を次式で表す。

$$\frac{dM_w}{d\theta} = LC_L + \left[L(1 - C_L) - M_d \left(\frac{dC_w}{d\theta} \right) \right] - E \quad (10)$$

ここに、 M_w (kg)は初期粒子群質量 M_0 、バインダーからの固形分蓄積質量(溶質、微粒子など) m_b 、バインダーからの液体分蓄積質量(溶媒、連続相液など) m_l の和($M_w = M_0 + m_b + m_l$)、 $M_d = (M_0 + m_b + M_0 + LC_L)$ (kg)は層内全固形分で、ほぼ $M_d \approx M_0$ 、 $C_w(-)$ は乾量基準の含液率、 E (kg/s)は層外へ飛散する粒子と液滴の質量速度である(ここでは $E=0$ とする)。(10)式において $L(1 - C_L) - M_d(dC_w/d\theta) = 0$ (乾式)ならば、スプレー滴は瞬間的に流動化粒子群に付着して蒸発し、滴中の全溶質は粒子間で固化接着、あるいは粒子表面の被覆に寄与する(液体分の蓄積量=0)。 $L(1 - C_L) - M_d(dC_w/d\theta) = 0$ (湿式)ならば、層内には液体分の蓄積量は無視できず、この場合は流動化粒子の運動量にも依存するが、加

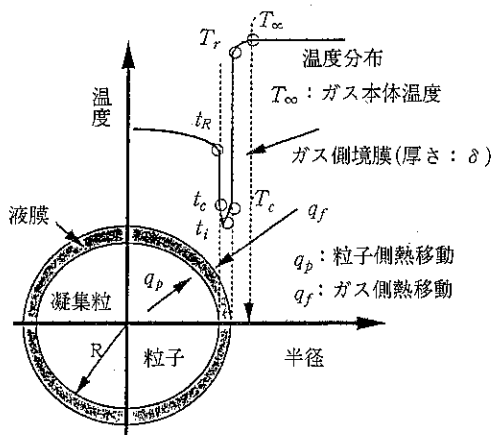


図13 完全湿潤球粒子の熱移動(境膜)のモデル

湿状態での凝集性流動層による完全な造粒操作に移行しやすい。

4.4 有効境膜伝熱係数

ここで問題点は(10)式[]内の第2項における蒸発(乾燥)速度であり、これには当然、層内粒子(凝集顆粒、被覆粒子など)の液滴付着による蒸発機構があつて、特にその表面熱授受に伴う境膜伝熱係数である。例えば図13で示すようなモデルでは、まず付着液滴を液膜として高温の粒子とガスから熱が伝わるとすれば、それぞれからの伝熱速度はNewtonの冷却法則が成立し、かつ Q (液膜への流入熱量) $= q_p + q_f$ となる。そこで、 Q を総移動熱量とし、そのときの有効境膜伝熱係数(ガス側)は有効ヌッセルト数(Nu_c)として表すと

$$Nu_c = Q \frac{2R}{k_f} (T_r - T_c)^{-1} \approx Q \frac{2R}{k_f} (T_\infty - T_c)^{-1} \quad (11)$$

これにガス側と粒子側に対して熱授受条件(対流: Newton, 伝導: Fourierの両法則)の組み合わせを適用すると、上式は次式のように表される。

$$Nu_c = \alpha \frac{2k_p}{k_f} \left(\frac{t_r - t_c}{T_\infty - T_c} \right) Bi + \beta Nu_0 \quad (12)$$

こゝろ $Bi(-)$ はビオ数(Biot no.)、 Nu_0 は $t_r - t_c = 0$ 、すなわち粒子側からの熱移動がないとしたときの Nu である。また α と β は実験定数で、モデルのように球状粒子や完全膜形成でなく

(実際には滴状), かつ流動層内の粒子間の相互干渉などを考慮した (層内のガス流れやその物性との関係の一般式: $Nu=f(Re, Pr)$). ここにはまだ問題があって, それは上式中の測定不可能な温度推進力である. ここでは一定の層温度 T_{Bd} のとき, スプレー供給と同時に急激に温度 T_{Bw} に降下する現象を考慮し, 大胆な仮定として $T_c \equiv t_c \equiv t_f \equiv t_s$ (湿球温度, 溶液に留意) とすれば, (12) 式の $(t_f - t_c / T_\infty - t_s)$ を $(T_{Bd} - t_s / T_{Bw} - t_s)$ のように置き換えて定数 α を実験的に決める方法がある. もちろん, 造粒における成長過程では上記の各無次元項における長さの次元 (造粒物の大きさ) を時間依存性とし, それに応じて境膜伝熱係数が変えることに留意する (造粒システム全体を逐次計算).

4.5 造粒速度

前出の(10)式において $L(1-C_L) - M_d(d_{cw}/d\theta) = 0$ の条件であれば, $E=0$ の造粒操作における層内の物質収支は $dM_w/d\theta = dM_d/d\theta = LC_L$ であって, 単位質量当たりの粒子 (または凝集粒) 数 N と M_d との関係は $M_d = N\phi_v(1-\varepsilon)d_{ag}^3\rho_s$ である. 以上から次式のような相関式が与えられる.

$$\frac{dM_d}{d\theta} = \phi_v(1-\varepsilon)\rho_s d_{ag}^3 \left(\frac{dN}{d\theta} + \frac{3N}{d_{ag}} \frac{dd_{ag}}{d\theta} \right) \quad (13)$$

レイヤーリング造粒やコーティング造粒 (平均粒径: d_{co}) では, 上式において母粒子の表面物質の密度 $\rho_c = \rho_s = \rho_c$ とし, さらに個数変化を $dN/d\theta = (N=\text{一定})$ とすれば, 質量収支は次式となる.

$$\frac{dM_d}{d\theta} = \frac{dm_b}{d\theta} = N \frac{dm_{b,p}}{d\theta} = 3N\phi_c\rho_c d_{co}^2 \frac{dd_{co}}{d\theta} = LC_L \quad (14)$$

ここに, $m_{b,p}(\text{kg})$ は母粒子 1 個当たりの平均被覆物質質量である. ただし, レイヤーリング造粒において造粒物表面の微粒子層 (被覆物) の空間率 ε_c を考慮すれば, $\rho_c = (1-\varepsilon_c)\rho_s$ とする. 次に, 凝集造粒 ($dN/d\theta \neq 0$) では, まず質量収支により $N_0\rho_s\phi_{v0}d_p^3$ (原料側) $= N\gamma\phi_v d_{ag}^3$ (造粒側) で, $\gamma = \rho_s\phi_{v0}/\rho_s\phi_v = \phi_{v0}/(1-\varepsilon)\phi_v$ (通常, 層内に

おけるバインダー中の固形分蓄積量が 1 w% 以上の場合, $\gamma = \text{一定}$ になりやすい), さらに個数変化速度が 1 次速度過程 ($-dN/d\theta = k_{ag}N$, 速度定数: k_{ag}) になりやすい. こうすると, (14) 式については次式のように示される.

$$\frac{dd_{ag}}{d\theta} = \frac{1}{3} \left(k_{ag} + \frac{\gamma LC_L}{N_0\rho_s\phi_{v0}d_p^3} \right) d_{ag} \quad (15)$$

すなわち, $dd_{ag}/d\theta \propto d_{ag}$ の関係は原田ら¹⁹⁾による大形流動層凝集造粒の理論と実験結果と一致する. しかし, 造粒時間が十分に長くともみると, 最終的には大凝集粒の成長により流動化は停止する筈であるが, この関係はほとんど凝集粒の破壊や摩耗が無いときに成立する理想的な凝集造粒モデルに該当する. いろいろな物性の粒子群に対するスプレー滴の付着機構, 層内における凝集粒の崩壊性などは複雑であり, 凝集粒径と時間の関係は多様な実験例から 1 次関数, あるいは $dd_{ag}/d\theta \propto d_{ag}^{-1}$ のようになるため, まだ問題点が多い.

4.6 通気流動化造粒の実際

以上は回分操作のもとで完全循環混合を想定した通気流動化造粒方式であって, 実際の問題としては流動化粒子群の半径方向と軸方向の拡散混合, それに付随してスプレー領域の特定が必要である. 特にスプレー領域での粒子群の出入関係 (滞留時間分布) は現在のところ未解明であるが, 例えば原田ら²⁰⁾の連続操作の流動層におけるコーティング造粒, 鬼山ら²¹⁾の被覆造粒用として攪拌機構内蔵型連続噴流層において, 特にスプレー領域とその他に流動領域をフィードバックを伴う完全混合要素のブロック線によるモデル化を行い, 造粒速度と操作条件の関係を検討している. 一般に, 粒子群の運動が鈍く, スプレー領域が大きく, スプレー液の溶媒が蓄積 (湿式操作) しやすいため, 通気流動化の造粒操作は難しく, トラブルを生じやすい. 従って, この種の造粒形式はテーパ付流動層, 噴流層, 転動流動層, 攪拌流動層, 高速流動層, 内部または外部循環式流動層などを使用し, 標準型の流動層は用いられない状況になっている (図14参照). 最近の通気式流動化造粒における研究例では, 乾式操作としてボルテックスオリフィス付円錐流動層凝集造粒²²⁾, また湿式操

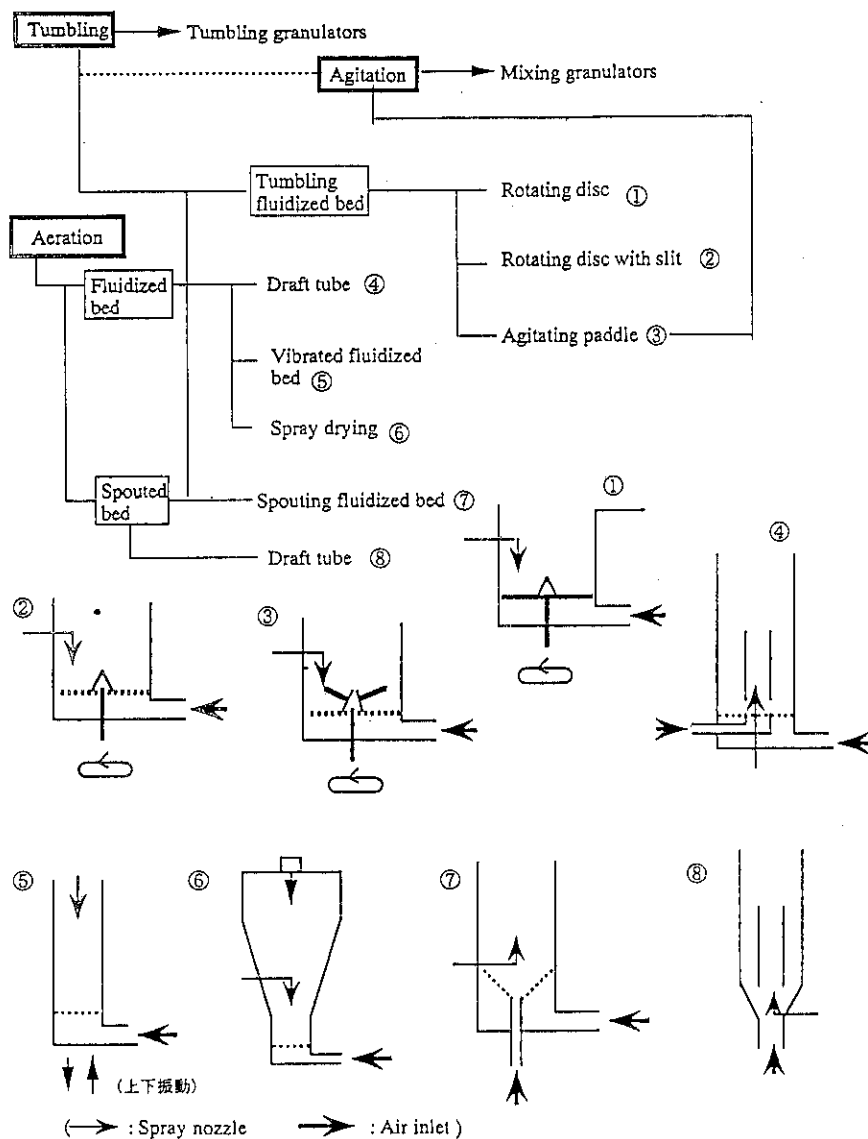


図14 転動，攪拌および通気の諸機構を利用した各種の造粒装置形式

作として転動流動層^{23,24,25)}，流動層²⁶⁾，振動流動層²⁷⁾を用いた芯粒子への微粒子コーティングなどがある。後者については層内の断熱増湿系を取り扱ってコーティング効率を調べ，定量的なコーティング操作の評価法が検討されている。さらに複合型(流動化・攪拌・転動)造粒装置類においては層内の温度，水分，湿度，粒径などのセンサーを取り付け，適正な造粒条件を制御する方法^{28,29,30)}，さらに顆粒の形状・粒径・見かけ密度特性やその特殊構造の制御方法としてAE波³¹⁾やパルスジェット分散機³²⁾の利用などがある。

5. おわりに

造粒装置・操作の全般については，特に研究の方向として粉体濃厚相の凝集造粒に関わる粉体レオロジー的な観点から探求する手法に重点をおいてきた。この延長として，ここでは通気を伴う粒子群の流動化と造粒の問題に焦点を絞った。まず凝集性粉体の流動化に関わる凝集造粒については一般的な問題点を上げ，さらに標準型流動層をベースにした凝集造粒における基礎的な諸現象を概説することに集中した。これにはまだまだ原

理的な面において未解決な問題が多く、強い凝集を伴う造粒操作に対して通常の流動層を用いるにはかなり難しい状況といえよう。従って、現在では通気・攪拌・転動のような複合化された作用機構のもとで、適正な粒径・形状・見かけ密度の凝集粒（顆粒）、ないしは被覆造粒（レイヤーリング造粒、コーティング造粒）を製造する機種が多用されるようになった。なお、造粒の詳細については、第43回粉体工学研究講習会（関口）（粉体工学会主催）、改訂版「粉体工学便覧、第2版、4. 10造粒」、さらに専門書として造粒ハンドブック（日本粉体工業技術協会編、オーム社）などを参照されたい。

参考文献

- 1) 関口 勲, 混相流(解説), 11, 362 (1997)
- 2) Mutsers, S.P.M. and K.Rietema: Powder Techn., 18, 239 (1977)
- 3) Mutsers, S.P.M.; "The effect of interparticle forces on the behaviour of gas-fluidized beds of fine particles", Dr. Thesis, Eindhoven Univ. of Techn., (1977)
- 4) Molerus, O.: Powder Techn., 33, 81 (1982)
- 5) Donsi, G. and L. Massimilla: AIChE J., 19, 1104 (1973)
- 6) Doichev, K.: Chem. Eng. Sci., 29, 1205 (1974)
- 7) Nishi, K.: Pressure swing fluidization of cohesive fine powders for binderless granulation, Dr. of Eng. Thesis, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, 1994
- 8) 松坂 剛: 超音波流動層における微粉体のバインダーレス凝集造粒, 中央大学大学院理工学研究科博士前期課程, 修士論文 (1997)
- 9) Grace, J.R. and D. Harrison: Chem. Eng. Sci., 24, 497 (1969)
- 10) Rowe, P.N. and B.A. Partridge: Trans. Instn. Chem. Engrs., 43, T157 (1965)
- 11) 鞭 巖, 森 滋勝, 堀尾正毅: 流動層の反応工学, p.36, 培風館, 1984
- 12) 志知龍一, 森 滋勝, 鞭 巖: 化学工学, 32, 343 (1968)
- 13) 関口 勲, 辻本広行: 高温流動層におけるポリマー粉体の流動化と非流動化, 粉体工学会春期研究発表会講演要旨集, p.57, 1991年3月28, 29日, 京都
- 14) Sekiguchi, I. and H. Tohata: Effect of temperature on the agglomerate strength of polymeric particles. Annual report to IFPRI, Nov. 1982
- 15) 向阪保雄, 遠藤禎行, 堀内貴洋, 新居田 亨: 化学工学論文集, 18, 23 (1992)
- 16) Tardos, G.D. Mazzone and R. Pfeffer: Can. J. Chem. Eng., 63, 377 (1985)
- 17) 松浦真宏: 高温流動層におけるポリマー粉体の凝集造粒シミュレーション, 中央大学大学院理工学研究科博士前期課程, 修士論文 (1994)
- 18) 辻本広行, 関口 勲: スプレー付き流動造粒機における顆粒の成長モデルとシミュレーション, 粉体工学会秋期研究発表会講演要旨集, p.71, 1993, 東京
- 19) 原田和夫, 藤田仁四郎, 吉村 柊: 化学工学, 33, 793 (1969)
- 20) 原田和夫, 藤田仁四郎: 化学工学, 32, 349 (1968)
- 21) 鬼山和彦, 関口 勲, 東畑平一郎: 化学工学, 38, 163 (1974)
- 22) Kurita, Y., H. Iida and I. Sekiguchi: J. Chem. Eng. Japan, 30, 166 (1997)
- 23) 安部英一, 広末英晴: 粉体工学会誌, 23, 319 (1986)
- 24) 安部英一, 広末英晴: 同誌, 26, 832 (1989)
- 25) 安部英一, 広末英晴: 同誌, 27, 72 (1990)
- 26) 鹿毛浩之, 吉田孝之, 松井裕美, 松野儀三: 粉体工学会誌, 29, 422 (1992)
- 27) 鹿毛浩之, 大庭付久, 石松宏道, 小倉裕直, 松野儀三: 粉体工学会誌, 33, 711 (1996)
- 28) Watano, S., K. Terashita and K. Miyanami: Chem. Pharm. Bull., 39, 1013 (1991)
- 29) Watano, S., A. Yamamoto and K. Miyanami: Chem. Pharm. Bull., 42, 133 (1994)
- 30) Watano, S., Y. Sato and K. Miyanami: J. Chem. Eng. Japan, 28, 282 (1995)
- 31) 辻本広行, 横山豊和, 関口 勲: 化学工学論文集, 23, 353 (1997)
- 32) 辻本広行, 横山豊和, 関口 勲: 粉体工学会誌, 35, 256 (1998)

高分子ナノパーティクルシステムの設計と DDSへの展開

川島 嘉明*

Yoshiaki Kawashima

1. はじめに

何故高分子ナノパーティクルシステム (NS) が注目されるのか(?)を、製剤の立場から考えてみよう。NSは、粒子径がナノオーダー (10nm~1000nm) であり、末端毛細血管の直径 (4 μ m) よりも小さい。この事は注射剤として、筋肉や皮下注だけでなく、静注 (血栓防止) が可能になることを意味する。粒子径がこのような小さいことは、筋肉や皮下注においても、刺激作用 (例えば炎症、腫瘍形成) を減少させるので有利である。さらに、経口、経肺投与においては、薬物吸収増大への寄与 (吸収部位滞留性、透過性、到達性増大等) があげられる。NSはこのようにDDS (薬物送達システム) の開発上多くの魅力を持ち合わせている。

次に、DDSへの適用にあたって、NSの問題点は何なのか(?)を見てみる。粒子径の減少は比表面積 (表面エネルギー) の増加を意味する。この事が、NSの薬物封入率、分散系としての安定性、投与後 (主に静注) のNSの体内安定性等の減少をもたらす。

これらの問題をいかにクリアーしてNSの特長を活かしたDDSを開発するのか(?)を、我々の研究成果を例にして考察してみたい。

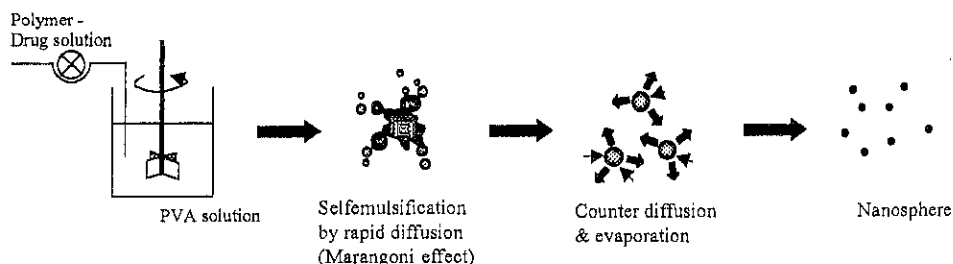
2. 高分子ナノパーティクルシステムの設計

NSの設計法は、化学的方法と物理化学的方法とに分類される。前者は、出発原料にモノマーを使用し、高分子化をしながら、システムを構築する方法で、乳化重合、界面重合法等が知られている。後者は、既知の高分子を使用し、物理化学的方法 (相分離、沈析等) により、高分子をフィルム化又は粒子化する方法で設計される。我々は、物性が既知であり、調製時の残留モノマーや触媒の処理問題が無い、後者を採用している。

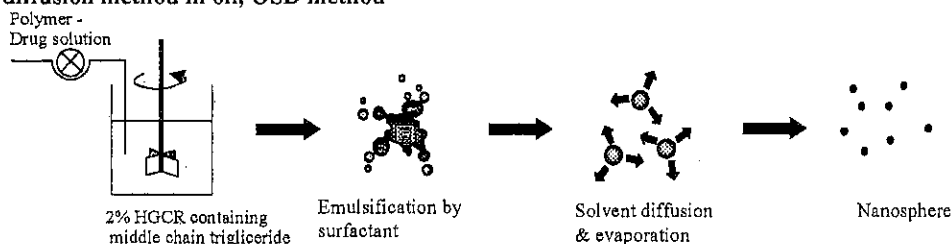
さて、NSの設計には、核となる粒子の設計がキーポイントとなる。核 (薬物) 粒子をいかにナノサイズ化するか? この課題と高分子とのコンボジット化 (カプセル化、マトリックス化) を同時に達成する方法として、エマルション溶媒拡散法 (Emulsion Solvent Diffusion, ESD法) を開発した¹⁾。ESD法は高分子・薬物溶液のナノエマルションを形成させ、続いてエマルション滴より溶媒を拡散させ、薬物と高分子を共沈 (コンボジット化) させることを基本とする。エマルションの型 (O/W又はO/O型) 及び、高分子の沈析のさせ方 (相分離法) により、3大別される。即ち、水中エマルション溶媒拡散法、油中エマルション溶媒拡散法、油中相分離法である。生体内分解性、生体適合性に優れ、DDS用高分子として注目されている、乳酸・グリコール酸共重合体 (PLGA) のNSを例にして、その調製メカニズムを図1に

*岐阜薬科大学 製剤学教授
(〒502-8585 岐阜市三田洞東5-6-1)
Tel. (058) 237-3931

Solvent diffusion method in water, WSD method



Solvent diffusion method in oil, OSD method



Phase separation method

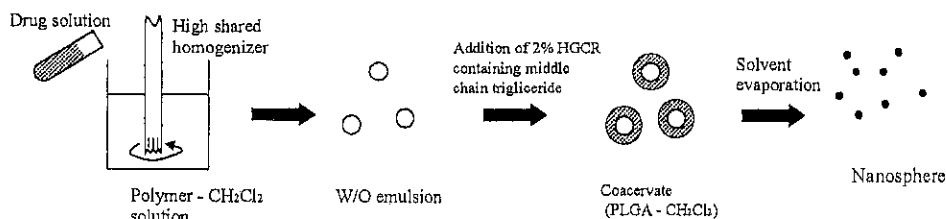


図1 乳酸・グリコール酸共重合体を用いたナノスフェアの調製メカニズム

示す²⁾。

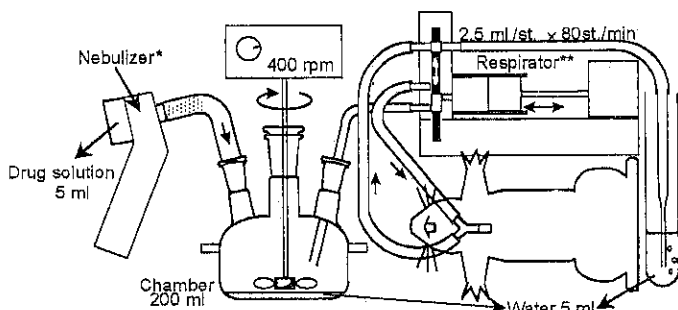
3. 高分子ナノパーティクルシステムの DDS への展開

次世代の製剤として、ペプチド等の生理活性物質の DDS 化が望まれている。注射剤に代わる PLGA ナノスフェアを利用した新規な経肺投与型及び経口投与型のペプチド（インスリン、カルシトニン）DDS の開発、NS を薬物担体としてではなく、その物性を活かした、薬物粒子の表面改質基剤、コーティング基剤としての展開を紹介する。

(1) インスリン封入 PLGANS の経肺投与型 DDS の開発³⁾

インスリン封入 NS は、PLGA 及びインスリンをアセトン・塩酸の混液に溶解し、これを PVA 水溶液中に滴下する、水中エマルジョン溶媒拡散法により調製した。このナノスフェアを肺に吸入

させる方法として、プロペラント（フロン）を使用しない、ネブライザー法を採用した。噴霧されるミストの大きさはマイクロサイズ（約 $6\mu\text{m}$ ）であり、ナノスフェアはこのミスト径に比べて、十分小さく、発生するミスト径には影響しないことを確認した。安定なミストを発生させ、それを動物に吸入させるシステムを開発し（図2）、インスリン溶液及びナノスフェア懸濁液をモルモットに経肺投与した。血中グルコース濃度変化を図3に示す。インスリン溶液及びインスリン溶液と空のナノスフェアを混合した懸濁液に比べ、インスリン封入 NS では、有意に血中グルコース濃度を持続的に減少させることができた。この結果は、ナノスフェアによってミスト径が変化しないことを考慮に入れると、ナノスフェアが肺深部まで到達し、インスリンを徐々に放出することにより、持続的に血中グルコース濃度を低下させたことによると考えられる。

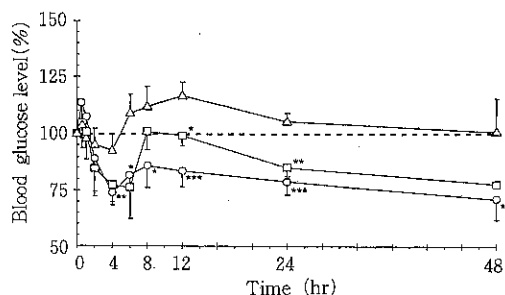


Nebulization time : 20 min	Drug solution : Evan's blue solution (6 mg/ml)
Nebulization volume : 3 ml	Insulin solution (0.15 mg/ml)
Nebulization rate : 0.15 ml/min	Nanosphere suspension (4.4 mg/ml)
	Guinea pig : male, 9 weeks (400 ~ 500 g)

* Nebulizer : sieve type ultrasonic nebulizer [NE-03 (mesh 6.7 μ m), OMRON]

** Respirator : Volume controlled rodent respirator [Model 683, Harvard apparatus, Inc.]

図2 モルモットを用いた in vivo ナノスフェア吸入実験装置図



(Δ) : 空のナノスフェア, ($\square$) : インスリン溶液,
($\circ$) : インスリン封入ナノスフェア
(* : $P < 0.05$, ** : $P < 0.01$, *** : $P < 0.001$)

図3 インスリン封入ナノスフェア吸入後のモルモット血中グルコース濃度曲線

(2) 粘膜付着性NSによるカルシトニン経口投与型DDSの開発⁴⁾

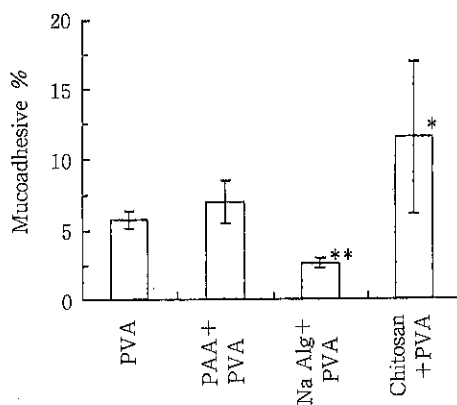
経口投与後の薬効を持続化させる手段として、製剤の消化管移動速度を制御する方法がある。このうち、製剤が消化管壁に付着することにより、消化管滞留性を向上させて薬効の持続化を図る粘膜付着性製剤が注目を集めている。粘膜付着性を示す物質として、ポリアクリル酸やキトサン、細胞凝集因子であるレクチン等が報告されている。中でもキトサンは分子内にアミノ基を有しているため、負に荷電している粘膜成分との静電的相互作用が期待できることや生体適合性に優れる等の点で特に注目を集めている。このキトサンをPLGAナノスフェア表面にコーティングし、ペプチドの長期徐放型経口投与製剤を開発した。

ナノスフェア表面へのキトサンコーティングは、水中エマルション溶媒拡散法の場合には、外

水相のPVA水溶液にキトサン溶液を混合し、これにPLGA・薬物溶液を滴下することによってなされた。油中エマルション溶媒拡散法では、ナノスフェアをPVA・キトサン混合溶液に再懸濁させることにより行っている。

キトサンコーティングナノスフェアのin vitroにおける粘膜付着性を、摘出ラット反転腸管への吸着実験により評価した。キトサ

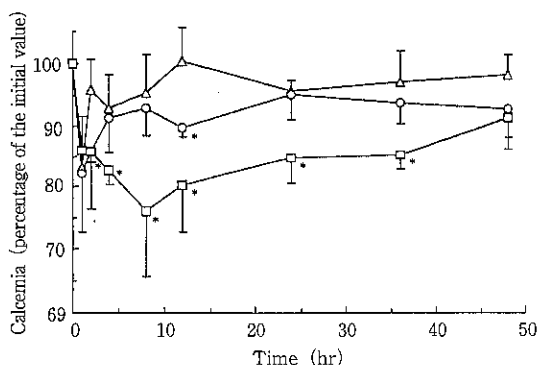
ンの他に、粘膜付着性が報告されている、ポリアクリル酸、アルギン酸ナトリウムについても同様にナノスフェアを処理し、粘膜付着性試験を行った。その結果を図4に示す。ポリアクリル酸及びアルギン酸ナトリウムでコーティングしたものに比べて、キトサンでコーティングしたナノスフェアは有意に高い粘膜付着性を示した。



(n=3, Mean $\pm$ SD (* : $P < 0.05$, ** : $P < 0.01$)

図4 摘出ラット反転腸管を用いた in vitro 粘膜付着性試験

油中エマルション溶媒拡散法により調製したサケ由来のカルシトニンを封入したキトサンコーティングナノスフェアを、ラットに胃内投与した。それによる血中カルシウム濃度曲線を図5に示す。PVA処理のみのナノスフェアに比べて、キトサンでコーティングしたナノスフェアは36時間にも及ぶ血中カルシウム濃度低下作用を示した。



濃度曲線 (n=3, Mean $\pm$ SD (*: $P < 0.05$)
投与量: 500 IU/kg
(Δ): カルシニン溶液, ($\circ$): カルシニン封入
ナノスフェア, ($\square$): カルシニン封入キトサンコ
ーティングナノスフェア

図5 粘膜付着性カルシニン封入ナノスフェア
を経口投与したラットの血中カルシウム

これは、先の粘膜付着性試験からも明らかな様に、キトサンコーティングナノスフェアが消化管粘膜に広く吸着してナノスフェアの消化管滞留時間の延長をもたらし、カルシニンの吸収が促進されたことによると考えられる。

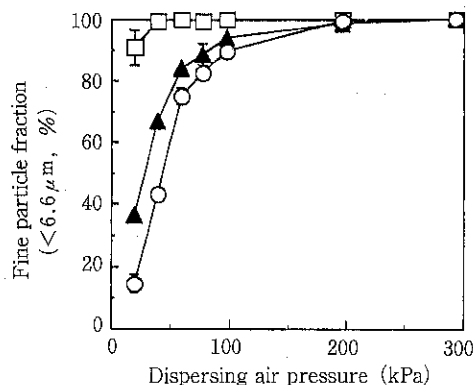
(3) ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートNSを利用した、粉末吸入製剤の開発⁵⁾

経肺投与型剤形として、フロンガスを用いず患者自身の呼吸により薬物粉末を吸入するドライパウダー吸入性剤 (DPI) が注目されている。DPIの粒子設計のポイントは1) デバイスからの薬物放出性 (デバイスに薬物が残存しない) 2) 気流中での分散性 (肺への到達率が高い1~7 μm の空気力学径を有するエアロゾルの発生) 3) 肺深部への到達性、等の機能を粒子に賦与することである。従来の粒子設計法を概観すると、1) 造粒法2) キャリアー法に大別される。我々はこれらの方法とはコンセプトを異にした新規な薬剤微粉末改質法を開発した。本法は、薬剤微粉末の表面物性を改質し、DPIに必要な上記の3機能を賦与させる方法である。表面改質剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート (HP-55) NSを利用した場合の設計例を紹介する。

HP-55ナノスフェアの水系分散液 (D_{50} : 51.6nm) を、エマルション溶媒拡散法により調製した。この分散液中にさらに薬物粉末 (プラナルカスト水和物, PH, 平均粒子径: 2.1 μm) を添加し、分

散させる。その後、懸濁液を凍結乾燥 (FD) や噴霧乾燥 (SD) することで、改質粉末を得た。HP-55の添加割合は、改質粉末中の含量が2, 5, 10 (w/w)%となるように調節した (FD2, FD5, FD10, SD2, SD5, SD10と略記)。

このようにして得た改質粉末の気流中への分散性を評価した。未改質及び改質粉末を種々の分散圧でディスパーサーにより分散させ、空気力学径が6.6 μm 以下の粒子割合と分散圧との関係を調べた (図6)。表面改質粉末、特にSD法では、未改質品に比べ低圧において顕著に高い割合を示した。分散性を表わす指標として分散比 (DR) を定義した。



($\circ$): 未改質PH, ($\blacktriangle$): FD法, ($\square$): SD法
データは平均値 $\pm$ S.D. (n=3)

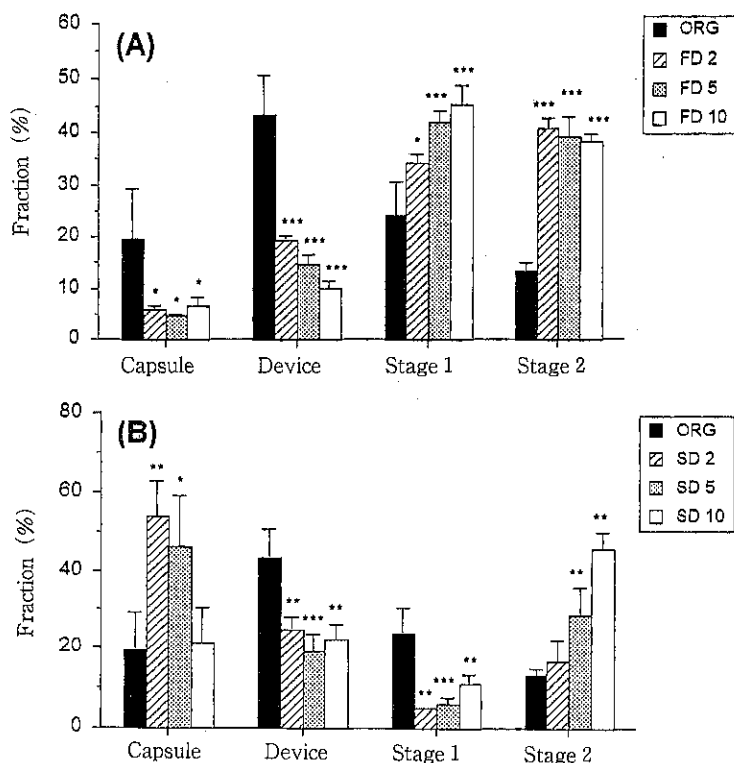
図6 空気力学径が6.6 μm 以下の粒子割合と分散圧との関係

$$DR = \frac{6.6 \mu\text{m以下の粒子割合 (分散圧19.6KPa)}}{6.6 \mu\text{m以下の粒子割合 (分散圧294KPa)}}$$

SD法で得た改質粒子は低い分散圧においても理想的に分散し90%以上のDR値を示した。

次に人口気道モデルとしてツインインピンジャーを用いて改質粉末の吸入特性を調べた (図7)。未改質品は、カプセル、デバイス内の付着残留割合が多いために、放出率が低く (37.4%)、ステージ2 (肺内部に沈着するとされる空気力学径のフラクション, RF) への到達率が低くなった (13.4%)。

一方、FD2, FD5, FD10, SD10の改質粉末では、カプセル、デバイス内の薬物残留率が有意に減少した。また、SD2以外の改質粉末ではステージ2への薬物到達率が有意に増加した。以上の結果よ



データは平均値 ± SD (n = 3 ~ 5)

未改質品に対する有意性, $p < 0.05$ (*), $p < 0.01$ (**), $p < 0.001$ (***), Student's *t*-test.

図7 表面改質PHのin vitro吸入特性, (A)FD法 (B)SD法

り, 改質粉末の吸入特性が著しく改善されることが判明した。

さらに, 改質粉末は, 液中への分散性や溶解特性が劇的に改善され, 薬物投与時に気管支粘膜に付着後, 速やかな溶出・吸収が期待されることも判明した。

(4) ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートNSによる腸溶性コーティングシステムの開発⁶⁾

現在, 医薬品の腸溶性コーティングは, 有機溶媒系と水系の二種の方法で行われている。有機溶媒系では環境汚染や残留溶媒, コスト高などの問題があり, 水系によるコーティングが望まれている。我々は, 有機溶媒系の腸溶性コーティング基剤として用いられているヒドロキシプロピルメチルセルロースフ

タレート (HP-55) をサブミクロンサイズの擬ラテックスとすることにより, 効率的なコーティングが可能な水系コーティング基剤を開発した。

HP-55の擬ラテックス化はエマルジョン溶媒拡散法より行った。HP-55ナノパーティクルは平均粒子径が約120nmで粒度分布幅の狭い (多分散指数: 0.172) 擬ラテックスで分散安定性は極めて高く, 4℃で15ヵ月間保存後も粒子同士の凝集は認められなかった。

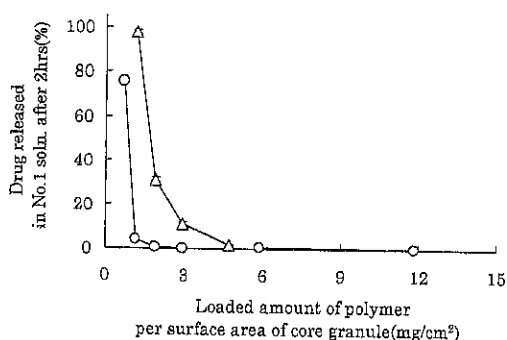
表1に示す条件で流動層コーティングしたりボフラビン顆粒 (平均粒子径: 845.4 μm) の耐酸性を調べたところ, 核顆粒に対して5%以上のポリマー被覆量 ($>1.184\text{mg}/\text{cm}^2$, 膜厚: $10.62 \pm 1.05\text{ }\mu\text{m}$) で, 市販のアクリル酸系ポリマー

(Eudragit L30D-55, Röhm) と同等の耐酸性を得ることができた。また, 第2液中ではアクリル酸系ポリマーに比して速やかに薬物を溶出した。さらに市販のHP-55粉碎微粉末 (HP-55 UF: 平均粒子径 5 μm) で水系コーティングした場合, 耐酸性を得るためにはポリマー被覆量は $2.96\text{mg}/\text{cm}^2$, 膜厚として20 μm 以上必要であり, ナノパーティクルシステムに比べてより多くのポリマーを必要とすることが判明した (図8)。

核顆粒の粒子径と耐酸性を得るのに必要なポリマー量との関係について調べた結果, 核粒子の粒

表1 流動層水系コーティング条件

	HP-55 pseudo latex			HP-55 UF
	NP-105 #50-#83 180-300 μm	NP-101 #32-#42 355-500 μm	NP-101 #20-#24 840-1000 μm	NP-101 #20-#25 840-1001 μm
Inlet air temp. (°C)	70	70	70	70
Outlet air temp. (°C)	35~42	35~47	35~46	35~45
Spray rate (mL/min)	3	3	3	3
Spray pressure (kgf/cm ²)	1.5	1.5	1.5	1.5
Air flow rate (m ³ /hr)	60~80	80~90	60~81	60~80



(○) : HP-55 ナノパーティクル, (Δ) : HP-55 UF

図8 耐酸性を得るために必要なポリマー被覆量

径によらず、膜厚が10 μ m以上で耐酸性が得られることが判明した。そこで単位重量の核粒子の耐酸性を得るのに必要なコーティング（膜厚：10 μ m）ポリマー量を（1）式にて算出した。

$$M = \frac{1}{6} \pi (D^3 - d^3) n \rho_f \quad (1)$$

ここでMはポリマーの重量、Dはコーティング顆粒の粒子径、dは核顆粒の粒子径、nは顆粒1g中に含まれる全粒子数（ $=6/\pi \Sigma d^3 \rho_p$ ）、 ρ_f はキャストティングフィルムの密度、 ρ_p は顆粒の真密度である。

計算から得られるポリマーの必要量と実験値はほぼ一致し、耐酸性を得るためのコーティングに必要なポリマー量を予測できることが判明した。

参考文献

- 1) Y. Kawashima, Part 1-New process-Application of spherical crystallization to particulate design of pharmaceuticals for direct tabletting and coating, and new drug delivery systems, Powder Technology and Pharmaceutical Processes (Elsevier), 493-512 (1994)
- 2) Y. Kawashima, H. Yamamoto, H. Takeuchi,

T. Hino and T. Niwa, Properties of peptide containing DL-lactide/glycolide copolymer nanospheres prepared by novel emulsion solvent diffusion method, European J. Pharm. Biopharm., 45, 41-48 (1998)

- 3) Y. Kawashima, H. Yamamoto, H. Takeuchi, S. Fujioka and T. Hino, Pulmonary delivery of insulin with nebulized DL-lactide/glycolide copolymer (PLGA) nanospheres to prolong hypoglycemic effect, J. Control Release (Submitted)
- 4) Y. Kawashima, H. Yamamoto, H. Takeuchi and Y. Kuno, Mucoadhesive DL-lactide/glycolide copolymer nanospheres to improve oral delivery of elcatonin, Proc. of 2nd World Meeting on Pharma, Biopharma, Pharmaceutical Technol., Paris (1998) P.571
- 5) Y. Kawashima, T. Serigano, T. Hino, H. Yamamoto, H. Takeuchi, A new powder design method to improve inhalation efficiency of pranlukast hydrate dry powder aerosols by surface modification with hydroxypropylmethylcellulose phthalate nanospheres, Pharm. Res. (in press, 1998)
- 6) 山本浩充, 大野育正, 竹内洋文, 川島嘉明, ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートナノパーティクルによる水系腸溶性コーティングシステムの開発, 粉体工学会誌, 35, 439-442 (1998)

謝辞：「機能性粒子の設計工学の構築とその展開」の研究題目で栄えあるKONA賞を頂いた。粒子設計工学構築へのお導きを頂いた恩師の先生方、研究コーチ役の現・旧スタッフの先生方、個々のプロジェクトを推進された大学院生、研究生、博士研究員の諸氏に深謝します。本研究の一部は文部省科学研究費（B-（2）08457595, 他）によった。ここに謝意を表す。

離散粒子シミュレーション (実用性と課題)

辻 裕*

Yutaka Tsuji

1. はじめに

個々の粒子の運動追跡から全体を予測する離散粒子計算法は、最近ではかなり知られるようになった。年々すすむ計算機の高性能化によって計算結果が徐々に現実の問題に近づきつつある。単純な場合が計算できることがわかると、多くの研究者、技術者は粉粒体現象を複雑にしている種々の要因を考慮する計算に興味を持ち、すでに種々の結果が報告されている。しかし離散粒子シミュレーションの実用性が広く認められるようになるには、まだまだ多くのハードルを越えなければならないのも事実である。筆者はこの10年間、方々で講演する機会を得たが、最後の質疑応答でよく出る質問が粒子数、粒子形状、付着力の問題である。最近では伝熱や反応をどう取り込めばいいかという質問にもよく出くわす。そこでこれらの問題について以下に述べる。

2. 数の問題

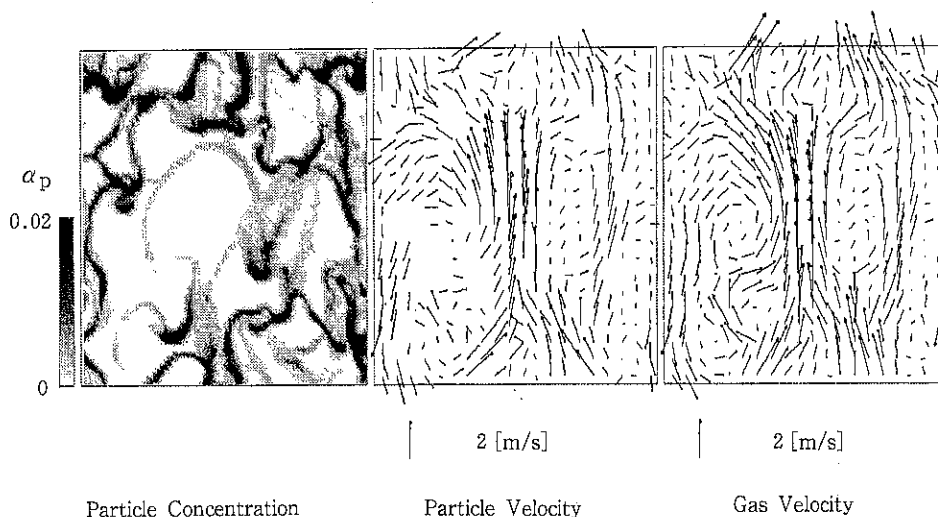
分散流の場合(粒子が離れて浮遊する運動状態)には、この問題は一応解決されている。分散流の中で最も簡単な場合は、粒子間衝突や粒子と流体の干渉を考えなくてよい低濃度の場合である。この場合には問題の本質的な部分は流体の計算にあり、流れ場さえ解ければ、後はその流れ場に粒子

をのせるだけである。この場合には、実際の粒子数よりはるかに少ない粒子(標本粒子と呼ぶ)の運動から十分に実際の粒子全体の挙動を知ることができる。ただし標本粒子数も統計量を得ることができる程度には多くなければならない。次に粒子濃度が少し高くなり、粒子と流体の相互作用(粒子は流体の作用によって運動するが、流体もまた粒子の存在によって流れ場が影響を受けること)を考えなければならない場合にはどうか。この場合にも標本粒子の運動を計算し、実際の粒子と標本粒子の数の比に応じて流体側への反作用を考慮すればよい。

問題は、粒子・流体相互作用だけでなく、粒子間衝突を考えなければならない場合である。粒子の軌跡に基づいて衝突判別をしようとすると、標本粒子を用いる方法は使えない。なぜなら数の少ない標本粒子の衝突の頻度は実際の場合よりも小さくなる。そこで実際の粒子数と同じ数の粒子を扱おうとすれば、軌跡計算だけでも大変である上に、衝突の判別に大きな計算負荷がかかるので、少し粒子が増えると、計算量が膨大になり、たちまち計算不可能に陥る。

この問題を解決したのが、分子動力学の分野で開発されたDSMC法と呼ばれる巧妙な方法であり、粉粒体の場合にも使えることが分かったのである(田中ほか,1993)。DSMC法(Direct Simulation Monte Carlo)は標本粒子に基づいた計算で、粒子間衝突を伴う実際の場合を模擬する方法である(Bird, 1976)。DSMC法においても個々の

*大阪大学工学研究科 機械物理工学専攻
(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)
Tel. (06)6879-7315



$$D_p=0.061\text{mm}, \alpha_p=0.004, U=0.6\text{m/s}, W=0.2\text{m}, L=0.25\text{m}$$

Fig. 1 Flow field around clouds (田中ら, 1993)

標本粒子の軌跡が、運動方程式を時間刻み Δt ごとに数値的に積分することによって求められる。一定の時間刻み Δt の間、標本粒子を衝突のことに無関係に各々に固有な運動方程式に従って進行させる。全ての標本粒子の軌跡が計算された後、どの標本粒子が衝突現象に関わったかの判別を、軌跡に基づくのではなく、衝突確率に基づいて行うのである。そのために標本粒子と同じ速度を持つ粒子が軌跡計算では表面に現れないが空間に一樣に分布していると仮定される。そして実際の粒子の数と標本粒子の数の比を考慮して確率が与えられる。この衝突確率がもし経験的とか便宜的に与えられていたら、この手法は信用されない。しかし空間に分散する粒子に対し、妥当な仮定のもとにこの確率が理論的に得られるのである。

DSMC法を用いることによって、鉛直流路内で粒子濃度のむらやクラウドと呼ばれる粒子の集団が発生する現象をとらえることができる(田中ほか(1993), 米村ほか(1995))。

Fig. 1はDSMC法を用いて計算した鉛直ダクト内の固気二相流の計算例である。図中の α_p は粒子の体積濃度を表しており、粒子間衝突によって濃度むらが発生する結果が示されている。この結果は循環流動層のライザー部における現象に直接結びつく。また空気輸送におけるベンド部では低濃度輸送であっても局所的に濃度が高くなるが、そのような場合にたいしてDSMC法が適用された

例もある(下水木ほか, 1993)。

粒子が互いに接触する高濃度粒子流の場合の数の問題は、DSMC法が適用できる分散流の場合に比べると単純ではない。現在のところ考えられる方法は、2つに分類される。その1つは、数の問題を本質的に含まない連続体理論と離散粒子法を組み合わせることである。連続体理論の弱点は構成方程式にあるが、この部分の弱点を離散粒子法でカバーしようとする発想である。例えば、構成方程式は粒子の剪断試験などで得られるが、その剪断試験に相当する実験を離散粒子法で行なうというものである。

もう1つの方法は、粉粒体の場が多数の粒子を含む粉体要素の集合として与えられるものである。小さな粒子の集団を数の少ない大きな粉体要素で置き換えることによって計算負荷を低減させるのである。この場合に問題になるのはそのような要素間の相互作用をどのように与えるかである。このためにSmoothed Particle要素法と呼ばれる方法がある(加納, 1996)。この方法は天体物理問題で開発されたSmoothed Particle Hydrodynamics (SPH) から来ている。要素内にガウス型のかき密度分布を与え、要素間のかき密度を許すことによって全体のかき密度がなめらかに与えられる。そして要素間の相互作用はあらかじめ与えられた構成方程式によって計算される。構成方程式に依存する意味では連続体理論と本質的

に変わらないが、各要素の位置が運動方程式の積分によって求められる点では、通常の離散粒子法と同様である。

もっとドライな方法は、小さな粒子の集団からなる仮想球を用いることによって粒子数を減らすものである。Kazari et al. (1995)はこの仮想球の密度、硬さ、反発係数などを経験的に調整し、気泡流動層に関して実験と定量的にあう結果を得ている。できるだけ経験的要素を排除することを旨とする離散要素法の長所が損なわれるが、経験則であっても相似性についての知見が蓄積されれば、実際問題に関して有効となる可能性がある。最近、坂野ら (1998) は、仮想球を用いる方法において、エルガンの公式に用いる空隙率の算定に工夫を加え、気泡径や最小流動化速度を実用上問題のない精度で得られることを示した。

3. 形の問題

非球形粒子の3次元的な接触や衝突を考えると、形の問題も複雑である。しかし数年前に比べると大きな進歩が見られる。ただし全く任意の形状が扱われるのではなく、その形状も次の2つに分類される。1つはラグビーボールのような回転楕円体、他の1つはダルマのように球をオーバ

ラップさせて作られるものである。回転楕円体の場合、長径と短径の比を極端に大きくとることによって針状体のような形までが作られた例がある。球をオーバラップさせる場合でも2球から3球、4球と数を増やすことによって形状の任意性が増す。

非付着性で完全な球に対して離散粒子法で安息角を計算すると、安息角は0となる。安息角のように粉体にとって最も基本的な量が計算で得られないことは、離散粒子法の大きな欠点であった。しかし、非球形度を考慮すると容易にこの矛盾は解消される。

次に安息角に関する非球形度の影響に関する別の例をあげよう。Yamane et al. (1997)は回転ドラム内の粒子運動を離散粒子法を用いて計算し、さらにMRIによる実験結果と比較した。ドラムの回転にともなう粒子群の表面は水平線に対して動的安息角 θ を作る。動的安息角と回転速度の関係をFig. 2に示す。完全な球形粒子を用いた場合、計算による動的安息角は常に実測値より小さな値を取った。その原因として粒子間の摩擦係数の影響なども考えられるので、その係数を調整してみたがやはり実験とは合わなかった。そこで図に示すように2球をつないで非球形粒子を作り、

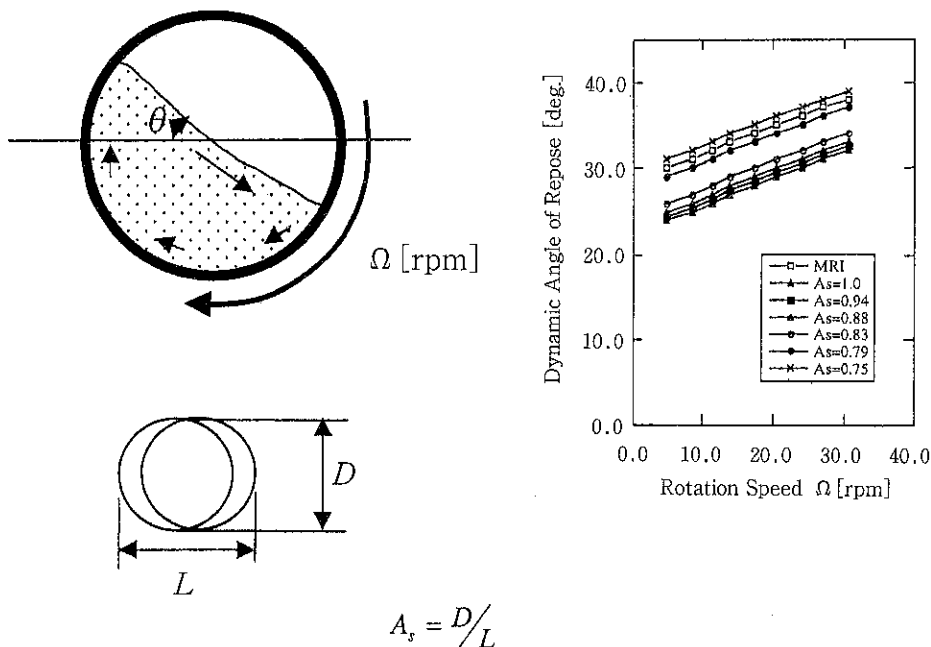


Fig. 2 Steady particulate flow in a horizontal rotating cylinder (Yamane et al, 1998)

その粒子を用いて計算を行った。図からわかるようにアスペクト比を調整することによって実験とよく一致する結果が得られる。実験と良い一致を与える粒子の非球形度は実際に実験に用いた粒子の非球形度に比べて大きいので、この段階では計算と実験の一致が満足とは言えない。しかし、離散粒子法の長所の一つがこのパラメータの調整において見られる。すなわち、連続体モデルにおいても実験との一致を得るためにパラメータはしばしば調整されるが、パラメータの調整の物理的意味が分かりにくい場合がある。離散粒子法では何を調整しているかについての意味は明白である。

4. その他の複雑要因の問題

数の問題や形の問題は、計算技術上の問題であるが、粉体には粉体そのものに固有の種々の複雑要因が存在する。大抵は付着力に関連するもので、湿度、静電気、表面などの複数の原因が絡み合っただけで作用するので始末が悪い。その内のいくつかは、見通しが得られている。例えば、一般に非常に複雑と見なされる湿度の影響は、微視的には粒子間の水膜が原因である。離散粒子法は個々の粒子を扱うので、個々の粒子の水膜の機構が分かれば、それを計算に取り込むことはそれほど困難ではない。我々は素過程とよんでいるが、一番基になる現象に対する知見があれば、後は計算上の問題になる。問題は素過程が得られているかどうかなのである。水分の影響を考慮したシミュレーションとしては、粒子混合 (Muguruma et al., 1997)、流動層 (Mikami et al., 1998)、せん断流 (青山ら, 1998) などがある。帯電粒子に対するシミュレーション (植付ら, 1998) も試みられている。

以上の他に伝熱や反応の問題などもあるが、1個の粒子に関する素過程が示されれば、根本的な問題ではないと見ている。個々の原因と結果の因果関係が分かっている時、それらが複数を絡み合った場合に威力を発揮するのが、計算機シミュレーションなのである。現状では、種々の複雑要因を考慮した計算は出発点ばかりであるが、単純な場合を対象に基本的な問題が解決すれば、一挙に複雑な場合へと進むことが予想される。ちょうど流体の場合がそうであったように。

5. 多種多様な応用例

信頼性の議論をよそに、離散粒子法の多種多様な応用が次から次へと報告されている。筆者の研究室に限っても、空気輸送から始め、噴流層、高濃度流動層、循環流動層、ホッパー、回転容器内の混合や偏析などの計算を試みてきた。分散流と高濃度の場合で若干方法が異なるが、基本的にはモデルはほとんど同じなのである。国内外の研究状況とも合わせて見ると、枚挙のいとまがないほど多くの例が紹介されており、粉粒体の単位操作のほとんど全てがシミュレーションの対象になることは確かであろう。

むすび

以上、粉粒体シミュレーションが実用性を有するまでに越えなければならないハードルや問題点を記した。種々の問題が残されているが、計算機のハードウェアの進歩の早さも相当なものである。最近の高速のPCは7、8年前のスーパーコンピュータと同じスピードを持つに至っている。5年後、10年後、どう変わるか予想がつかない。ここに書いたことがすぐに陳腐化してしまうような気がするくらい、この分野の研究状況の変化は早い。分野としてまだ若いということであろう。

参考文献

- 青山・古堅・六車・田中・辻 (1998) : DEM による粉粒体層せん断試験の数値解析, 日本機械学会講演論文集 ('98.3 関西支部第73期定時総会講演会), No. 984-1, 5-9
- Bird, G. A (1976). : Molecular Gas Dynamics, Clarendon.
- 加納 (1996) : 粒子法による粉体シミュレーションに関する研究, 同志社大学学位論文
- Kazari, M., Roko, K., Kawaguchi, T., Tanaka, T. and Tsuji, Y. (1995) : A Study on Conditions for Similarity of Particles Motion in Numerical Simulation of Dense Gas-Solid Two Phase Flow, Proceedings of The 2nd Int. Conf on Multiphase Flow '95-Kyoto, FB2-9).

- Mikami, T., Kamiya, H. and Horio, M. (1998), Numerical simulation of cohesive powder behavior in a fluidized bed, Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 10, pp. 1927-1940.
- Muguruma, Y., Tanaka, T. and Tsuji, Y. (1997) : Numerical Simulation of Particulate Flow in a Centrifugal Tumbling Granulator (Model for the Effect of Liquid Bridge), JSME, ISAC'97, Proc. of High Performance Computing on Multiphase Flows, pp. 53-58.
- 坂野・箕浦・中西(1998) : 離散粒子法による2次元流動層のシミュレーション, 混相流シンポジウム'98 講演論文集, pp. 19-22.
- 下水木・足立・田中・辻(1993) : DSMC法を用いた矩形曲がりダクト内の固体粒子の運動, 日本機械学会論文集 (B編), 59巻563号, pp. 2121-2128.
- 田中・米村・霧林・辻(1993) : 固気二相流のクラスター形成と流動の不安定化 (DSMC法による鉛直チャンネル内流れの数値シミュレーション), 日本機械学会論文集 (B編) 59巻566号, pp. 2982-2989.
- 植付・田中・辻(1998) : 粒子モデル計算機を用いた帯電粒子の流動シミュレーション, 日本機械学会講演論文集 ('98, 3 関西支部第73期定時総会講演会), No. 984-1, 5-13
- Yamane, K., Nakagawa, M., Altobelli, S.A., Tanaka, T. and Tsuji, Y. (1998), Steady particulate flows in a horizontal rotating cylinder, Physics of Fluids, Vol. 10, No. 6, (1998), pp. 1419-1427.
- 米村・田中・辻(1995) : 固気混相流中のクラスター形成の数値シミュレーション (クラスター構造への粒径および粒子濃度の影響), 日本機械学会論文集 (B編), 61巻590号 pp. 3671-3678.

特許一言メモ No.171

医薬品特許審査で12カ月を目標

通産省・特許庁は医薬品開発分野の特許権設定の取り組みを重点化し、一次審査までの期間(ファーストアクション=FA)を12カ月に短縮する目標の必達と、目標実現期限についても2000年10月をめどに前倒しする方針を明らかにした。出願人からの審査請求を受け、権利付与の判断通知を送付するまでの期間を1年以内に達成する「FA12カ月」について同庁では、現在の19カ月を短縮し2000年末に実現する目標を打ち出しているが、医薬分野は世界的な開発競争が激化しているため、最優先で取り組む。

目標の達成にあたっては、このほど医薬審査部

門の審査官を10人増の30人体制に拡充。審査業務についても、先行技術調査(サーチ)のため出願書類に記された化合物名を構造式に書き起こす作業の外部委託を本格化し、審査官の審査効率を向上させる。

抗がん剤や新たな抗生物質となる化合物、免疫抑制剤などの医薬品開発は、欧米の医薬品メーカーやバイオベンチャーなどを中心に激しい競争が繰り広げられており、同庁では日本の特許が世界での技術開発競争をリードするよう権利設定を迅速化する。(日刊工 11.7.22より)

食品製造における粒子マイクロデザイン Micro-design of the granule in the food industry

吉田 照男*

Teruo Yoshida

1. はじめに

当社に於ける粉体食品は社名の“うまみ調味料”「味の素」に始まり、混合調味料、スープ、コーヒー、甘味料と、その取り扱い領域は幅広い。風味調味料「ほんだし」は、その発売以来約30年になる。当社に於ける顆粒食品の歴史は「ほんだし」に始まったと言っても過言ではない。以来、家庭用、業務用調味料、スープ、甘味料等顆粒商品は増加し小口の業務用まで数えると

- 1) 押出造粒……調味料等
- 2) 攪拌造粒……調味料等
- 3) 流動造粒……調味料、スープ等
- 4) 転動造粒……調味料等
- 5) 圧縮造粒……調味料、スープ等
- 6) その他……凍結乾燥品等

で100種類以上になる。

その顆粒化の目的は基本的に次のように考えられる。

1) 成分の偏析防止

「味の素」単品の時に比べ「ほんだし」のような多成分系の調味料では成分の少しの偏りが味や風味の差となって現れる。一匙、一粒間の成分が異ならない事が品質管理のポイントの一つである。

2) 物性改善

①溶解性：料理に加えたら“サッ！”と溶ける。

スープはカップに入れ熱湯を注ぎスプーンでかき回したらスムーズに溶け、スプーンの先にネバネバしたものが残らない。これは顆粒にする事でかなり解決できる。

②吸湿性：混合調味料は水に溶ける成分が殆どのため吸湿して固結しやすいが、それは顆粒化する事でかなり防止できる。

③飛散性：使用時の微粉が飛散して不快だがこれも顆粒化で完全に防止できる。

3) 包装性改善

顆粒化して流動性が良いと正確、かつ能率良く包装でき生産性が高い。

以上が主な顆粒化の目的であるがそれ以外に、きれいな見栄えが良い、と言った外観的な事から、最近では風味が良い、香りが良い等、調味料本来の品質に触れる要素も要求される。

以下、調味料を中心に食品工業における粒子マイクロデザインをどのように考えるかについて紹介する。

2. 顆粒化の目的と粒子マイクロデザイン

先ず、顆粒化の目的から考えた粒子マイクロデザインについて述べる。

2.1 粒子と成分の偏析

混合調味料では粉体の偏析防止が課題の一つで

*味の素株式会社 生産技術開発センター エンジニアリング技術部
(〒210-8681 川崎市川崎区鈴本町1-1)
Tel. (044) 210-5867

あるが「ほんだし」の発売された約30年位前は混ぜ合わせた粉体成分が分離する問題はあまりなかった。単純混合品の品種が少なかったためであろう。

当時から医薬の世界では問題視され偏析防止に注意が払われていたと思う。開発時「ほんだし」は顆粒の方が溶けやすい、見かけがよい等に重点がおかれて押出造粒品が誕生した。

最近、粒子マイクロデザインをどのように考えるか検討するためデジタル顕微鏡で自社製品だけでなく世界中の粉体食品、特に顆粒商品を集めて観察を行ってみた。

その結果、観察の中でいろいろな事が判った。風味調味料のサンプルで図1が顆粒、図2が単純混合品である。このように並べて見ると混合しただけの粉体は成分に偏りが見られ、すくい取り方で一匙一匙の味、風味に差がでる事も心配される。

外観を写真で見比べると図1の顆粒の方は外観



図1 調味料の押出造粒品の例

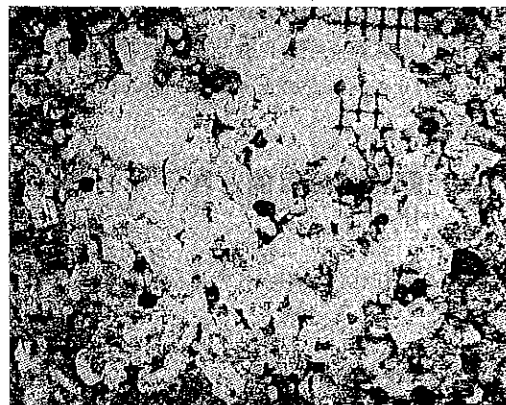


図2 調味料の単純混合品の例

が綺麗だが、一方そこまで見かけを良くしなくても良いとも考えられる。製造時、原料粉碎の粒度を細かくすればそれだけ木目の細かい顆粒が得られる事が解っている。見かけは良いが、細かく粉碎するほど風味は劣化する。香気成分は酸化劣化しやすい事も考えると過度の粉碎は好ましくない。造粒できればそれほど細かく粉碎しなくとも良いと考えられる。図1と図3を見比べると同じ押出造粒でも粒表面の木目の細かさの違いがあり、荒い方が多少、崩れやすいが商品の機能として品質に大差は見られない。

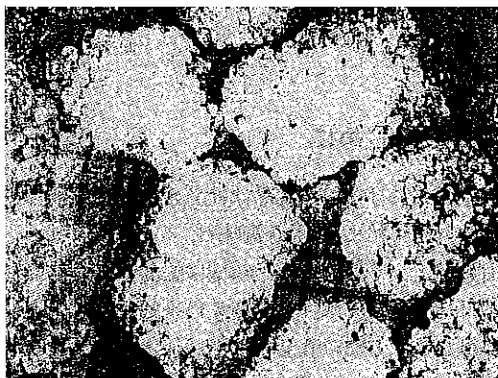


図3 原料粒子の粗い押出造粒調味料の例

2.2 溶解性

夏、アイスコーヒーを作る時、顆粒のコーヒーがサッと溶けると気分が良い事を経験した人もいるであろう。しかし調味料もスープも溶けやすい物ほど粉化率は高く製造工程のハンドリングや流通の輸送過程で崩れやすい。ソフトな顆粒ほど溶けやすいが、崩れやすい欠点もある。溶解性は原料の配合と造粒方法で決まる。従って開発段階では商品のコンセプトに合わせるため原料配合や造粒方法の検討を行う。

一般的に配合は大幅には変更できないので溶解性に重点を置くとき流動造粒法を選択する事が多い。このように造粒方法を決めて造粒条件で溶解性、粗比容、粉化率を調整する。

図4は特にお湯に溶かした時の分散、溶解性が生命のスープの例である。流動造粒法で生産している。溶解性については調味料の場合、定量的な目安を持っており25℃、100mlの水をビーカーに取り、マグネットスターラーで30rpmで攪拌しな

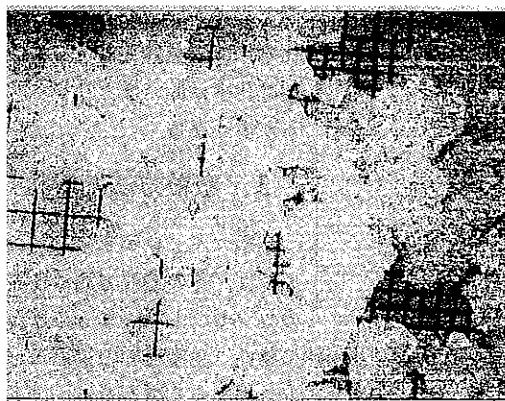


図4 スープ顆粒の例

から1gの試料を投入し何秒で完全に溶解するかで評価する。60秒以内なら合格、30秒以内なら調味料として溶解性が大変良い部類になる。

2.3 固結防止

調味料の場合、固結の原因は吸湿、粉体圧による圧着、熱軟化等が考えられる。吸湿固結の視点では粉体混合品より顆粒の方が比表面積が少なく

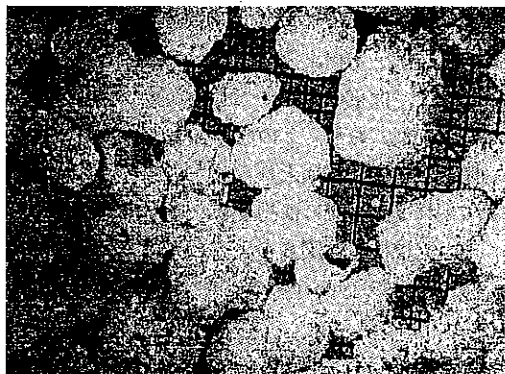


図5 調味料の転動造粒品の例

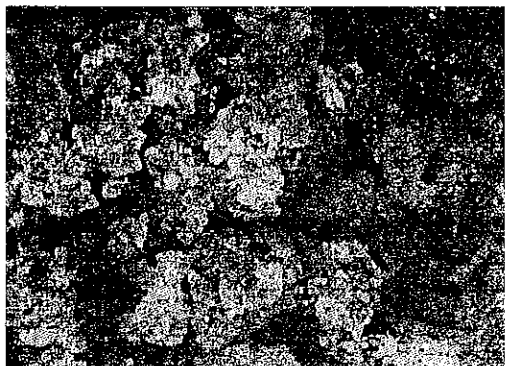


図6 調味料の攪拌造粒品の例

なるので当然、吸湿固結しにくくなる。しかし、造粒品でも、その造粒方法によって団結しやすさが異なる事もある。図1押出造粒品、図5の転動造粒品、図6の攪拌造粒品等が調味料の代表的な造粒品であるが、この中でも押出造粒品が吸湿固結しにくい事を示した例もある。同じレシピで攪拌造粒品は湿度43%RHで固結するが、押出造粒品は湿度65%RHで初めて固結した例を図7に示した。他の造粒法との比較データはないが、固結の視点で捕らえた時、押出造粒品が吸湿固結しにくい事を示した例として注目される。この理由として風味調味料の押出造粒過程を考えるとその成形は原料の熱軟化と添加水によって生じる粘弾性が関与していると考えられる。科学技術の視点からは是非解明したいところである。

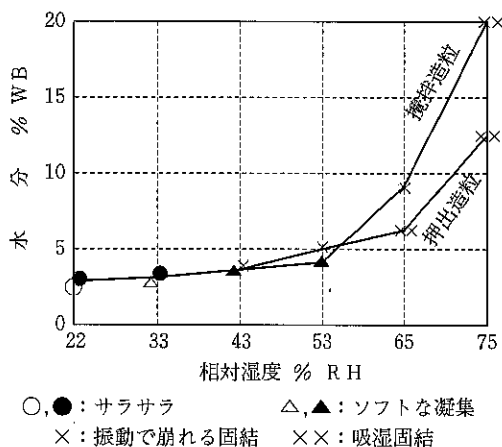


図7 押出造粒品と攪拌造粒品の吸湿平衡曲線の比較

2.4 包装性

サラサラ流れて流動性が良い事はCarrの指数で評価できる。目安としてCarrの指数が60以上なら問題が少ないが、殆どの顆粒はCarrの指数が70以上なので流動性が問題になる事はない。むしろ粉化率が問題になる事がある。崩れて微粉になると包装のシール面に付着してシール不良を引き起こすからだ。ここで言う粉化率は一般的に用いられる造粒物の強度と次のような関係にあり、当社でよく用いている。

$$\text{粉化率}\% = 100\% - \text{造粒物の強度}\%$$

造粒物の強度測定方法はいろいろあり粉体工学便覧に紹介されているがここでは当社が良く用い

表1 粉化率の測定結果の例

造粒方法	サンプル	平均粒径 d 50	粉化率
1. 押出造粒法	調味料 A	900~980 μm	0.8~1 %
2. 攪拌造粒法	調味料 B	180~270	3.5~4.0
3. 転動造粒法	調味料 C	420~480	0.5~0.7
4. 流動造粒法	調味料 D	300~350	1.5~2.0
5. 圧縮造粒法	調味料 E	1,140~1,260	3.3~4.3

ている粉化率の測定方法を紹介する。(表1)

例えば顆粒の粒度の範囲が210~1,100 μm とすると、目開き210 μm の篩で試料を篩分し210 μm 以下の微粒をカットした後、この試料50gを200mlのスチロール容器に入れ振幅45mm、振動数300rpmで1時間、シェイキングした後210 μm 以下の微粒がどの程度発生するかで評価する。押出造粒品(590 μm 以下を微粉として)ではその率が1%以下である。攪拌造粒品では3.5~4%、転動造粒品では1%以下程度である。意外なのは圧縮造粒品である、かなり丈夫そうに見えるが3~4%と崩れやすい。この粉化率が小さい、すなわち微粉の発生が少ない押出造粒品でも包装前にはハンドリング過程で生じる微粉を篩分機で除去してから包装しないとシール不良の原因になる。従って調味料顆粒の場合は包装前の微粉の除去は必須と考えられる。しかし、そのようにしても顆粒強度は3~4%が上限でそれ以上崩れやすい物は包装前に篩分しても包装性が問題になる他、流通過程で粒が崩れる問題も考えられ商品化が難しい。

2.5 原料のリサイクル

造粒工程では一定の粒度の物を製品とするため、一度工程に投入した原料が一度の加工で100%顆粒になる事は少ないと考えられる。一部の未造粒の原料は再度工程に戻される。このリサイクル品は多くなると品質への影響が無視できなくなる。調味料は過去は味が優先でフレーバーの方は多少、軽視されていたが、近年「ほんだし」に代表されるようにフレーバーの保持が重要視されてきた。乾燥工程を伴う造粒では大略、リサイクル品は20%以下が望ましい。従って、粒子マイクロデザインにおいては物性等の品質の他、リサイクル品を極力少なくするような条件検討を行う。参

考として各種造粒方法と製品化率の関係を表2に示した。製品化率が低いほどリサイクルが多くなる。

3. 造粒方法と顆粒

粒子マイクロデザインにおいては、その造粒方法は商品のコンセプトで決まることが

多い。しかし技術的に物性、生産性等の視点から造粒方法を販売サイドに提案する事もある。以下各造粒方法毎に粒子マイクロデザインについて述べる。

3.1 押出造粒

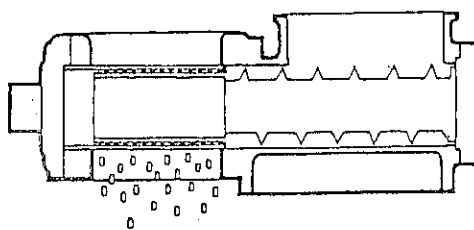
押出造粒品の代表は当社では「ほんだし」であるが、国により消費者によってその形の嗜好はまちまちである。日本では風味調味料の代表として多数の消費者から支持されており押出造粒品は違和感なく受け入れられている。攪拌造粒品や流動造粒品の方が自然観があって良いとの意見もある。しかし国により食品以外の商品のイメージがあり、必ずしも押出造粒品がベストではない。しかし最近では東南アジアでも米食圏で“ふりかけ”が販売されており、その成分として添加されている押出造粒品が受け入れられているところを見ると、それほど外観には拘りがないようだ。

押出造粒機には図8のようにScrew Extruder typeとBasket typeがあるが当社では後者が多い。

表2 各種造粉法の製品化率※

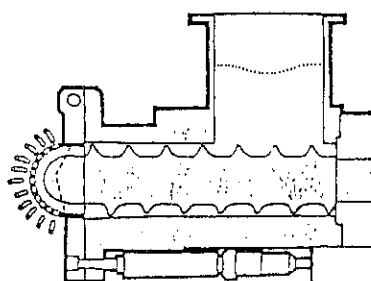
造粒方法	製品化率(高い順)
1. 押出造粒	1
2. 流動造粒	2
3. 攪拌造粒連続	3
4. 攪拌造粒バッチ	4
5. 転動造粒	5
6. 圧縮造粒	5

※：この値は製品の粒度の幅の取り方で異なるが、調味料の場合300~1,400 μm の幅に取ることが多い。この幅の取り方で%は変化するの? %と表示しにくい製品化率の高い順に並べると上表のようになる。



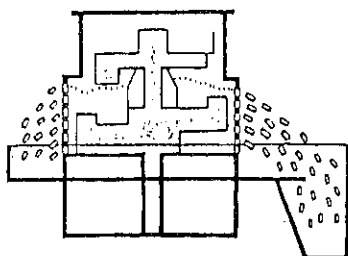
Screw extruder type (side discharge)

図 8 (A)



Screw extruder type (front discharge)

図 8 (B)



Basket type

図 8 (C)

図 8 押出造粒機の種類

これらの内Basket typeは従来、製薬の打錠の下処理として1日4時間程度の運転が一般的であったが中心軸への粉体の侵入を防止するシール技術の発達で24時間~20日間連続運転にも耐えられるようになった。従来は連続運転にはExtruder typeが使われていた。しかしExtruder typeは原料の混練の程度で色が変わるものは造粒機の原料が押し出される位置によりScrewの先端の方が色が濃く、手前の方が色が薄い。結果として製品の外観色が斑になる問題があったが最近ではExtruder typeでも前面の半球面から押し出すタイプが開発されその欠点が克服された。

品質視点で見ると押出造粒品の粉化率は調味料

の場合、水に溶解する原料が殆どなので、添加水の量で加減する事が多い。その際、粉化率と同時に製品の粗比容も変化するので包装の入れ目が変わる事にも注意が必要である。粉化率を添加水の量で加減した例を図9に示した。更に粗比容は添加水量により変化し、この加減で粗比容の管理ができる。その例を図10に示した。また粗比容が大きいと粉化率は高く顆粒の強度は弱い。例を図11に示した。

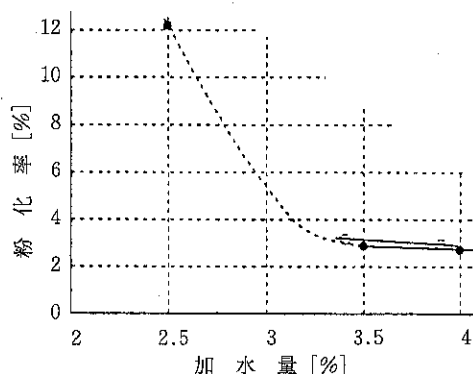


図 9 押出造粒品、添加水と粉化率の関係

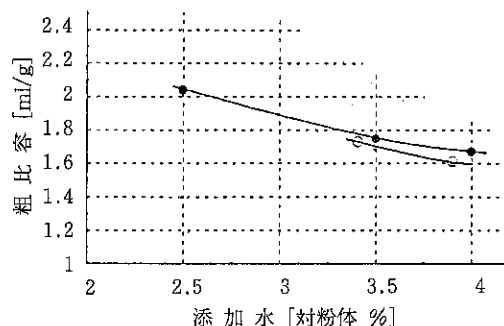


図10 押出造粒品、添加水と粗比容の関係の例

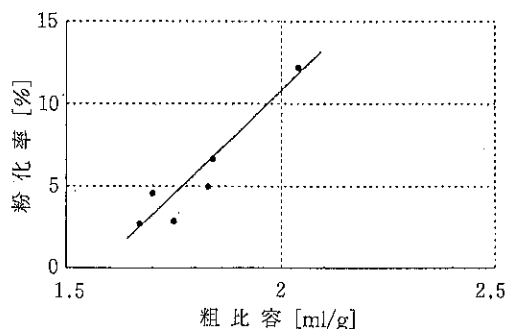


図11 押出造粒品、粗比容と粉化率の関係の例

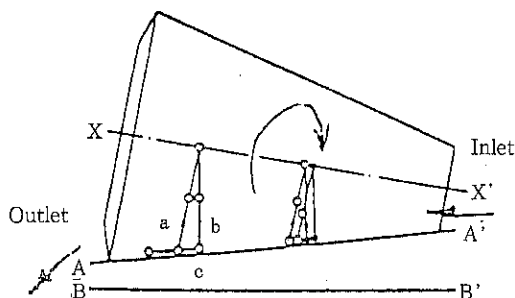


図12(A) Cone drum type

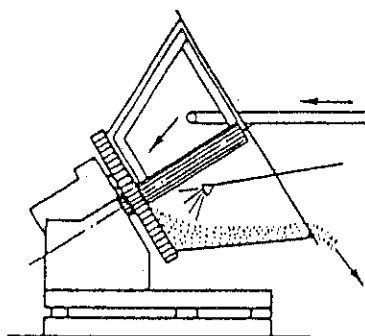


図12(C) Cone pan type

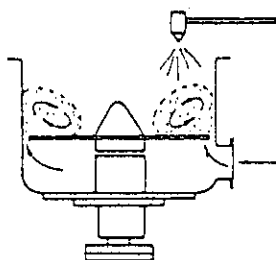


図12(B) Rotating disc type

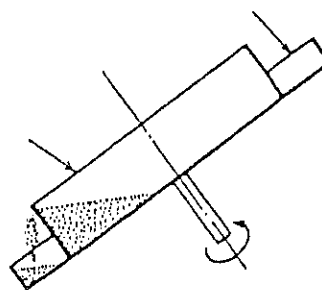


図12(D) Pan type

図12 転動造粒機の例

3.2 転動造粒

この造粒方法は図12のようにRotating disc type, Cone drum type, Pan type, Cone pan type等がある。

この造粒法は吸湿性の強い原料が造粒できる事が多い。流動造粒法でしか生産できないような難しい物性の原料も造粒できるので検討対象の一つである。転動効果のためか比較的しっかりした顆粒が得られるのが特徴である。粉化率は表1に示したように0.5~0.7%と低く、1時間の振動で210 μ m以下の微粒子の発生は押出造粒と大差ない。しかし、プロセスを解析すると造粒、乾燥後の粒子の粒度分布は幅広く篩分機の目開きの設定にもよるが粗大粒の解砕が発生する微粉と篩下品で微粉区分が多い欠点がある。微粉のリサイクルが多いので風味劣化しやすい商品には向かないと考えられる。

しかし、図5のように丸みを帯びた綺麗な粒が得られる事からなかなか捨てがたい造粒方法であ

る。

3.3 流動造粒

この造粒方法は図13のようにBatch type fluidized bedとMulti-functional fluidized bedの2つのタイプがあり、最近、後者が多くなった。Continuous type fluidized bedも開発されている。しかしContinuous typeは生産規模での実績はまだ少ないようだ。ここではBatch type fluidized bedについて述べる。

粒は100~500 μ mとそれほど大きくないが物性が悪く吸湿性の高い原料でも造粒できる。溶解性が非常に良い事から選定される事が多い。しかし粉化率はやや高く1.5~2%であり、顆粒としては弱い方である。しかし溶解性が良い事からスーパの造粒に用いている。調味料ではパッチ生産で1パッチ2時間を超すものもあり、その低い生産性での点で敬遠される事もある。

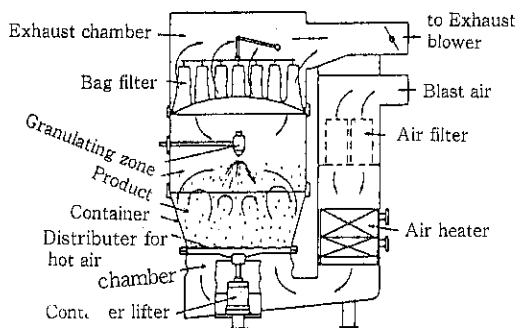


図13(A) Batch type fluidized bed granulator

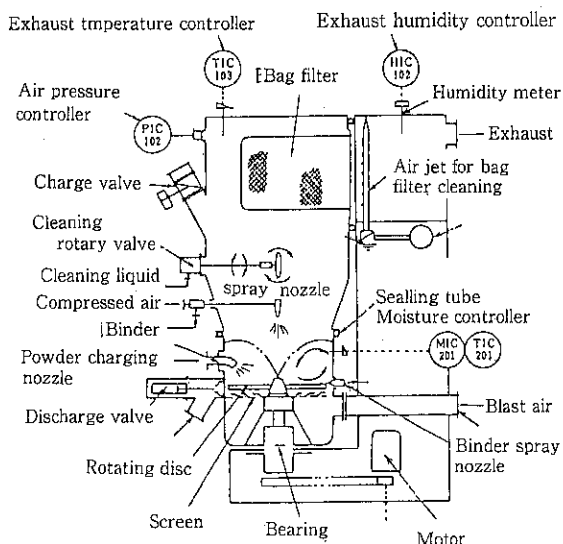


図13(B) Multi-functional fluidized bed granulator

図13 流動造粒機の例

3.4 圧縮造粒

この造粒方法は打錠も一種の圧縮造粒と考えると図14のRoll pressとTabletting machineの2 typeがある。

この造粒法は造粒後の乾燥が不要である事から風味劣化が少ないため注目されるが造粒できる原料と、できない原料があり適用範囲が狭い。多成分系では相性の良いものはそれほど多くはない。風味が良い割にはキラキラ光って薬みたいでいやだとの評価もあり商品により採用を見送る事もある。更に粉化率が以外に高く3～4%で、包装工程でシール不良が心配になる事もある。その例を

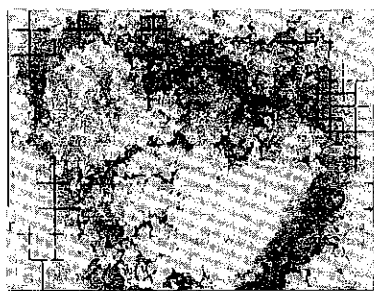


図15 圧縮造粒品の例

図15に示したが、顕微鏡写真で見ると顆粒の周りに微粉が観察され、これが粉化率に影響していると考えられる。

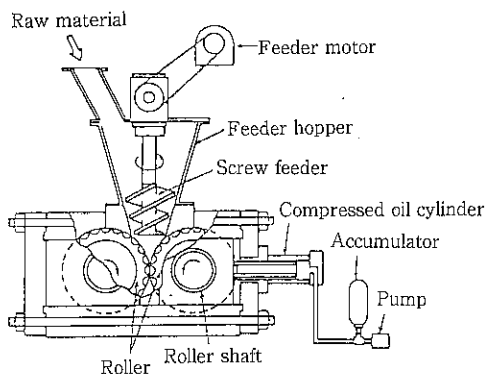


図14(A) Roll press

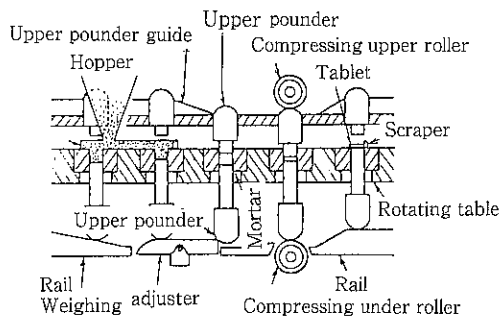


図14(B) Tabletting machine

図14 圧縮造粒機の例

3.5 攪拌造粒

この造粒方法は図16のようなBatch typeと図17のようなContinuous typeがある。Batch typeは操作が簡単な事から初めて造粒を行う工場にも比較的導入しやすい。原料の粉碎粒度は図18のように粗めの方が製品の収率は高い傾向にある。Continuous typeは原料により顆粒が大きく600 μm にまでなる場合とさほど小さくなく400 μm 以下の時があり、原料により向き、不向きがあるようだ。この造粒方法の内Batch typeは先にも述べたように条件さえつかめば比較的簡単に造粒できる

事から採用される事が多く200~300kg/Bのバッチで10分以内に造粒できるため生産性が高く多品種少量生産向きである。外観は不定形の粒子で自然観があり、ユーザーの評価もまずまずである。しかし粉化率は意外に高く3~4%である。また造粒時間は短い造粒、乾燥後の篩分により発生する粗粒の解砕で発生する微粉と篩下品で微粉区分が比較的多くりサイクルの量が意外に多い欠点がある。

この造粒方法は原料粒子が細かいとリサイクルが多くなる傾向があり $d_{50}=70\mu\text{m}$ ではリサイクルが40%、 $d_{50}=92\mu\text{m}$ にしたらリサイクルが20%

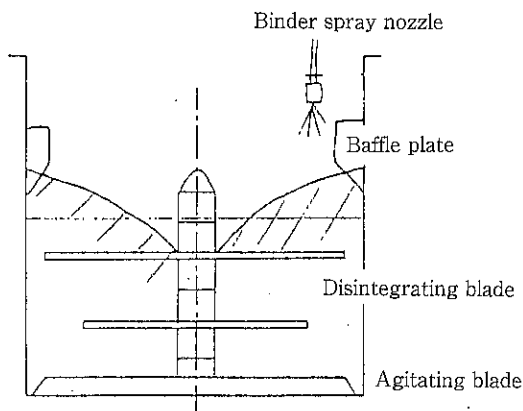


図16(A) New speed kneader type

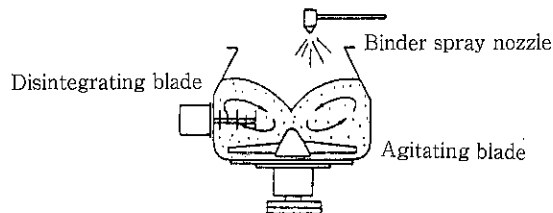


図16(B) Vertical granulator

図16 バッチ式攪拌造粒機の例

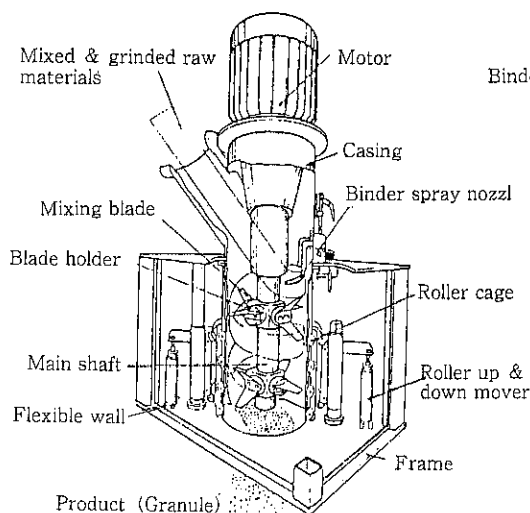


図17(A) Continuous type (Schugi flexomix)

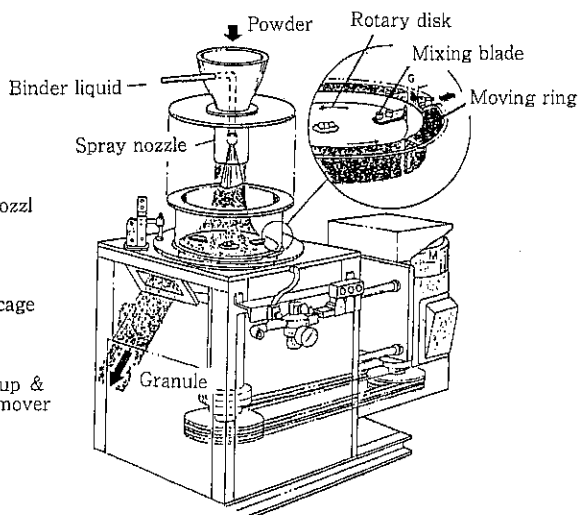


図17(B) Flow Jet Granulator

図17 連続式攪拌造粒機の例

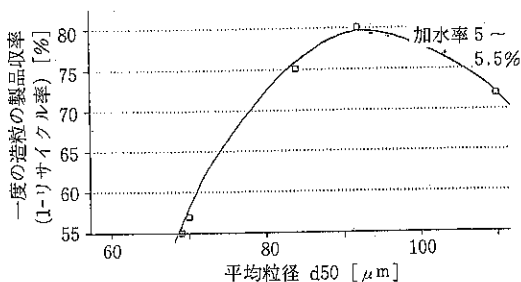


図18 攪拌造粒，原料粒度と製品収率の関係

に減少した例もある。その例を図18に示した。

3.6 粉体混合

造粒とは異なるが最近の粉体食品の観察の中から単純に粉体原料を混ぜ合わせた物が多く見られる。それは日本だけでなく、特に海外について多く見られる。ブラジルに代表される南米では粉体飲料が多く見られた。単にグラニュー糖に香料をコーティングしただけの物が多く見られる。図19にその例を示した。

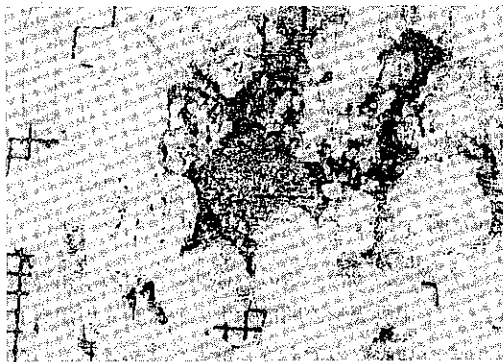


図19 ブラジルの粉体飲料の例

ヨーロッパでは調味料と共に、具まで混合したスープが多く見られる。単純混合でコストが安い事も考えられるが、粉碎もそれほど過度でない。乾燥もしない事から品質劣化の要因は少なそうだ。図20にヨーロッパの粉体スープの例を示した。

混合機は周知のように図21の例のような物が用いられ、多品種少量生産では品種切り替え時混合機が不要な事からContainer blenderがよく用いられる。

4. 順粒の物性

一部は造粒の目的の項でも述べたが、さらにそ

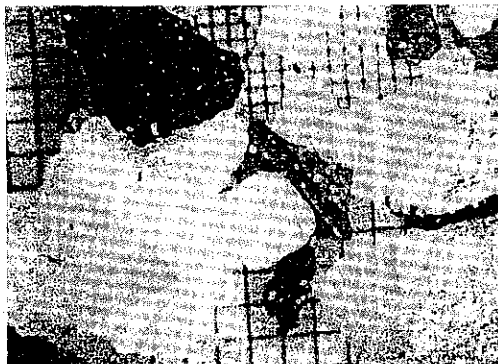


図20 ヨーロッパの粉体スープ

他の物性面で捕らえた粒子マイクロデザインについて述べる。

4.1 粗比容

調味料に限らず粉体製品は包装の時、容器への包装量の管理のため粗比容の管理が大変である。特にビンに入れる物は粗比容が大きいと規定量包装できないし、小さすぎるとビンの肩が空いて、いかにも入れ目が少ないように見えて商品として問題になる。これは製造だけでなく物流過程でも変化は起こる。有名なのはインスタントコーヒーである。輸送中、ビンを立てさせると粉面が沈み込み入れ目が少なく見えるので倒立させて輸送し店で陳列の時、正立させている。東南アジアの他社の甘味料では砂糖の一匙と甘みを合わせるため、粒子をパールンにして合わせている例が見られた。粗比容4.0ml/gと大変軽い商品である。おそらく噴霧乾燥の時に原液に炭酸ガスを吹き込んでいっていると推定される。

調味料の造粒では先にも述べたように原料が殆ど溶解する事から、造粒時の添加水の量の加減で管理できる事が多い。

4.2 粒径

調味料では1mm位の粒径が適当と考えていたが、日本国内、海外を問わず2mm位の商品も見受けられるようになった。既存品の粒径を変える事はイメージが変わるので好ましくない。しかし新製品ならばまだ自由度はあると考えられる。造粒技術から考えると1mmに比べ2mmは押出造粒機のスクリーンの負荷は格段に少なくなるのでスクリーンの破損の危険は相当少なくなる。その例

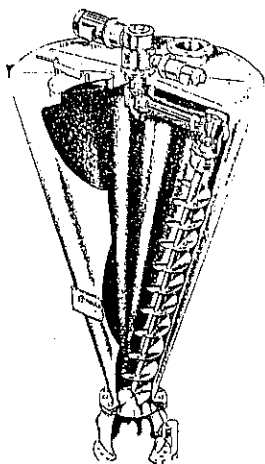


図21(A)
Vertical screw
(orbiting type)

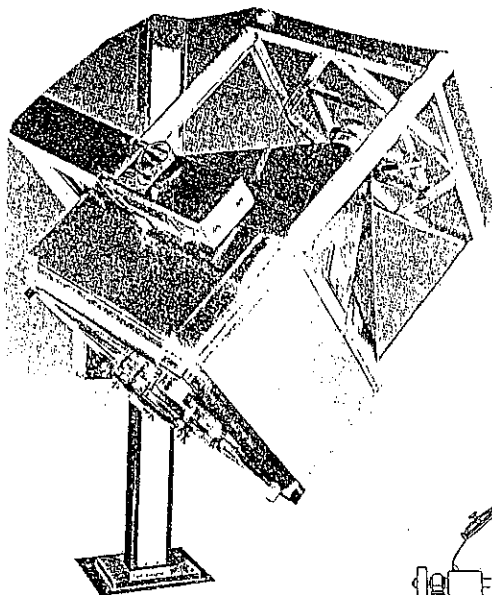


図21(B)
Container Blenders

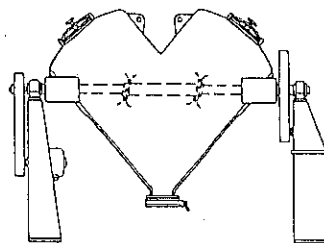


図21(C)
Twin shell (Vee)

図21 混合機の例

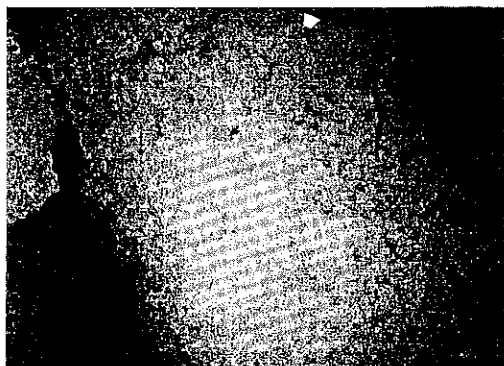


図22 2mm太い顆粒の例

を図22に示した。日本市場で購入した商品である。

5. 結び

粒子マイクロデザインと少し大上段に振りか

ぶった感があるが、この名称はいろいろご指導頂いている中央大学の関口先生のお言葉を引用させていただいたものである。筆者は食品メーカーの一員としてマーケットサイドからの要望である商品コンセプトを満たす顆粒はどのようにしたら製造できるか日夜検討しておりその一端を述べた。多少なりとも参考にして戴ければ幸いである。

引用文献

- 1) 粉体工学会編:粉体工学便覧, 第2版, 500-504
- 2) 化学装置: 1997年5月号, 27-36
- 3) 食品機械装置: 1998年9月号, 97-111
- 4) Journal of the ILASS-Japan, Vol. 7, No. 20 ('98), 10-17

流動層応用装置による新しい造粒・コーティング技術 — 多機能型 粉体処理装置「アグロマスタ」の紹介 —

辻本 広行*

Hiroyuki Tsujimoto

1. はじめに

造粒技術は、80～90年代にかけて、セラミックス、化粧品、医薬品などに代表される複合化、機能性粒子作製のための基盤技術として展開された。特に近年では、新素材、新材料関連産業や情報機器産業等の急速な成長に伴って、電気、磁気材料、二次電池関連などの機能性材料の創製に強い関心が寄せられている。これらの分野では、超微粉体や複合粒子などの製造のための固体粒子の微細化や複合化技術などと共に、実際の応用に適した粉粒体への機能化を図るための粒子加工技術としての造粒ニーズが高まり、それらの支援技術としての造粒装置は、高度化と精密化への対応が求められるようになった。

80年代の後半に考案された転動流動層造粒法¹⁾

What is Multifunctional Granulating System?

: The system combining wet powder granulating principles

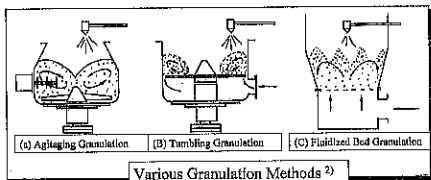


Fig.1

*ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所
(〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9)
Tel.(072)855-2231

は、Fig. 1に示すように、流動層造粒技術をベースに転動パンや回転ドラムのような転動作用と、容器底部で回転する攪拌羽根の攪拌作用を基礎とする造粒原理を併用した最新の造粒技術の一例である。本造粒法では他の方法に比較して、多様な粒子の組合わせによる粒子複合化、機能化の可能性が大であること、粒子の物理的特性の精密制御性 (Fig. 2 参照) に優れていること、さらに装置のスケールアップが可能であること、などがクローズアップされて、90年代に入り、上述のような機能性材料の製造に応用する考えが現れてきた。

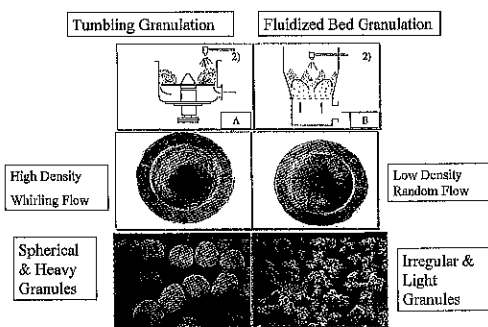


Fig. 2

当社では、この種の造粒装置として92年に「アグロマスタ: Agglomer (AGM)」を上市し、食品原料などのハンドリング改善に加え、各種材料の徐放化や電磁氣的・光学的機能特性等の向上を目指した造粒、コーティング装置として採用されてきた。これに続いて、94年には最近の微細粒子化傾向にある機能性粒子をターゲットにしたア

プリケーションとして、最新のジェット粉砕原理を応用した粒子分散・粉砕機構「対向式パルスジェット機」を考案し、これをアグロマスタに内蔵した多機能型粉体処理装置「AGM-PJタイプ」^{3), 4), 5)}を開発して、装置の高機能化を図った。特にこのAGM-PJタイプでは、例えば $50\mu\text{m}$ 程度以下の微細造粒（マイクロ造粒）や、 $10\mu\text{m}$ 程度以下の機能性微細粒子の設計のための表面改質やコーティング（マイクロコーティング）といった、従来の流動層をベースとした転動流動層造粒装置では造粒機構的に困難であった「微細粒子領域での高度な粉体特性制御」が可能となつて、機能性食品、医薬品、二次電池材料、ならびに電子・磁気材料などの機能性（複合）粒子の製造装置として幅広く採用されるようになってきた。

本報の前半では、最近の改良の進んだ流動層応用装置の例として、このAGM-PJタイプによる微細粒子加工技術の一端について記す。

つぎに後半の部分では、液体原料から直接顆粒を製造する流動層応用装置を取上げる。一般に液体材料から球形状顆粒を製造するプロセスは、食品製造技術との関わりも深く、これまで「噴霧乾燥機」+「造粒機」+「(球形化機)」+「仕上げ乾燥機」などの多くの単一機能機器を用いてプロセスが構成されていた。そのため製造設備が長大化し、緒コストの低減が要望されている。これらのニーズに対して当社では流動層造粒技術を応用して1台の装置内で連続的に球形状顆粒製品を製造できる新しい流動層造粒装置「アグロマスタ：AGM-SDタイプ^{6), 7)}」を最近開発したので、その概要を述べることにする。

2. 対向式パルスジェット機構を内蔵した多機能型流動層造粒装置

2.1 アグロマスタ AGM-PJタイプの構造

Figs. 3～5はアグロマスタ (Figs. 3, 4 : AGM-35-PJタイプ (処理量10～30リットル/バッチ), Fig. 5 : AGM-1MP-PJタイプ (医薬仕様機：処理量0.3～1リットル/バッチ)) の構造と概観写真を示す。この装置の造粒部では、Fig. 6に示すように処理目的に応じて通気板の直上に攪拌羽根や通気スリット付き円盤を任意に装着で

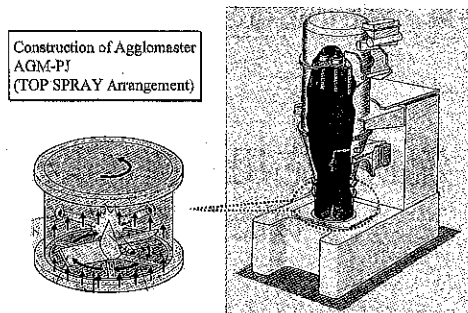


Fig. 3

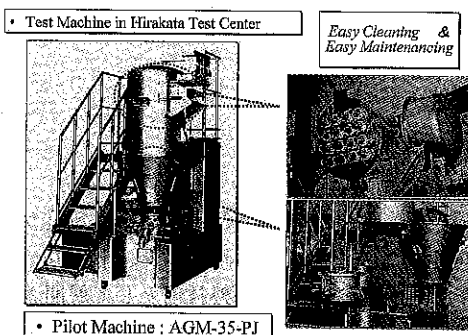


Fig. 4

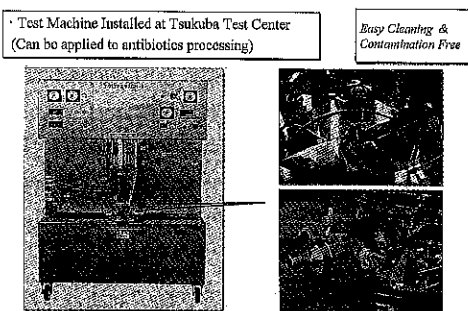


Fig. 5

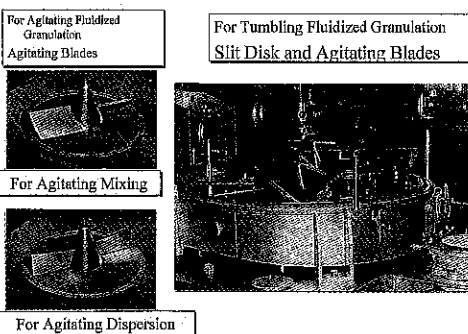


Fig. 6

きる、いわゆる複合型の転動流動層造粒装置である。流動化空気はこの円盤に設けられた通気スリット、ならびにその円盤外周部と造粒チャンバ内壁との隙間を通して粒子層へ供給される。この通気による流動化と円盤の回転に伴う転動作用によって、原料粒子は転動流動化状態を呈する。粒子層を通過した空気に同伴される粒子群は、上部のフィルタバッグでろ過されるが、これらはバッグの上方にあるジェットノズルからの圧縮空気の定期的な噴射によりフィルタ表面から効果的に剝離し下部の造粒、コーティングゾーンへ循環され、効率的な造粒処理が維持される。凝集造粒や表面改質用の液体バインダーの供給には、目詰まり防止機構付きの2流体ノズルが用いられる。このスプレーノズルは、層内粒子群の上方に設置するトップスプレー方式や造粒チャンバの側壁部に層内に向かって取付けられたサイドスプレー方式が造粒目的に応じて使用されている。

2.2 対向式パルスジェット機構の粒子分散・粉砕原理と特徴

対向式パルスジェット機構とは、造粒チャンバの側壁に、流動層の中心に向かって複数本のジェットノズルを向かい合わせで等間隔に取り付け、間欠的にせん断混合、分散力の強いエアジェットを流動層の中心に吹き込むもので、その構造をFig. 7に示す。

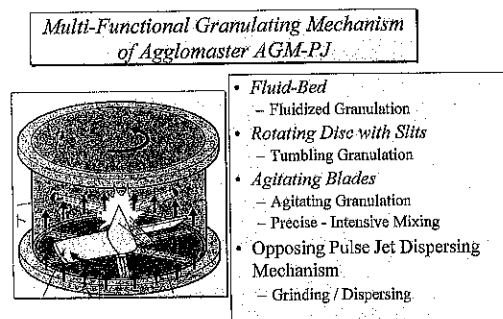


Fig. 7

このエアジェットの強力な噴流作用によって、粒子同士の衝突と摩擦、ならびに流動層の中心にある回り止めを兼ねた衝突ターゲットへの粒子衝突が生じ、粒子群に対して高い分散効果が与えられる。このように本機器の構造は極めてシンプルで、その基本原理は当社のカウンタージェット式

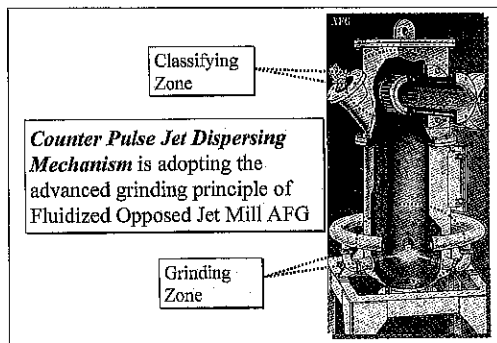


Fig. 8

粉碎機（AFG粉碎機：Fig. 8参照）との共通点が多い。本機構の最も特徴的な点は、エアジェットが連続的に供給されると粒子の望ましい流動パターンが形成が阻害され、造粒操作に適さない場合があるため、ノズルからのエアジェットの噴射を間欠的に行い、流動パターンの不必要な乱れを抑えつつ比較的少ないエアジェット量で高い分散状態を得るように工夫している。Fig. 9はエアジェット供給時の層内粒子の挙動を模式的に示したものである。流動化している粒子群は局部的に、かつ、間欠的に激しい運動を呈する。この粒子群を分散させる能力は、エアジェットの噴射時間やその圧力などの設定により、単なる粒子分散から積極的な粉砕操作まで容易に、かつ広範囲に調節することが可能である。このような特徴的な流動層における造粒方法は従来の操作と同一で、凝集造粒における粒度調整、形状制御、ならびにマイクロカプセル化における膜厚制御や皮膜の展延など、転動流動層造粒法の原理と特徴を活かした粒子設計が可能になっている。

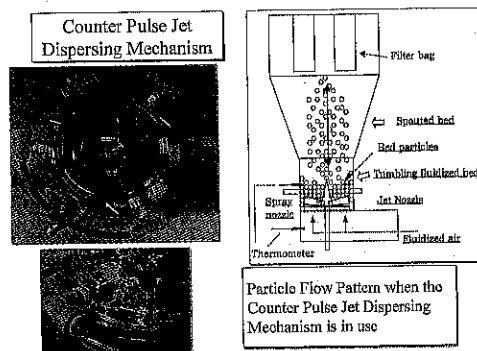


Fig. 9

対抗式パルスジェット分散機を内蔵した転動流

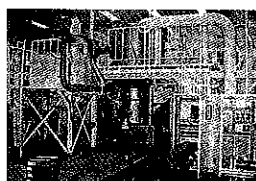
動層造粒装置の大型化に伴う本機構のスケールアップは、ジェットノズル本数とノズル口径を増大させて対応される。既にFig. 10に示すようにラボ型試験装置 (0.5リットル/バッチ) から大型生産装置 (1200リットル/バッチ) まで9機種がラインアップされ、実用に供されている。特にFigs. 11~14に例示する大型生産機の場合では、運転操作因子のPID制御、運転データの監視表示・警報出力・収集・保存、ならびに製造記録書の自動発行機能などを有する自動監視制御システム (Fig. 15参照: AGGLOGICシステム⁸⁾) を

用いて自動運転される場合が多い。その適用は、食品製造における衛生管理指針であるHACCPシ

Standard Specification of AGM-PJ

	AGM-1	AGM-2	AGM-25	AGM-35	AGM-50	AGM-75	AGM-100	AGM-120	AGM-150
Effective Granulating Chamber Capacity (litter)	1.2	2.5	10	30	80	230	550	850	1250
Dia. Of Granulating Chamber (mm)	126	166	250	350	500	750	1000	1250	1500
Rotor Power(kw)	0.1	0.4	1.5	2.2	3.7	7.5	15	22	30
Fluid Air Volume (m ³ /min)	1	1.5	3.5	7	14	32	55	80	125
Size VV (mm)	800	800	1400	1500	1700	2000	2200	3300	4000
D (mm)	1000	1000	1550	1600	1800	2200	2400	3800	4400
H (mm)	1500	1650	2500	2890	3300	3600	4200	5000	6000

Fig.10



Agglomer Reference
For food production
AGM-100A SYSTEM
Sanitary Spec - GMP

Installation Space :
10m (w) x 6m(d) x 5m(h)
Production Capacity :
250kg/batch (35min)
x 10 batches / day (8hr)
Production Items :
Cocoa, Cream Soup, Health
food, juice for baby etc.

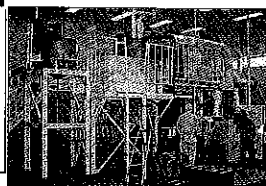
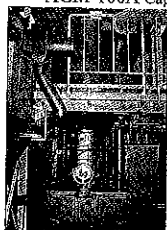


Fig.11

AGM-100A Capacity : 250kg (500 liter) / Batch



AGM-100 Main Granulation Unit
Shifting of Granulating Coating :
Slide Rail Method
Granulation Principle :
* Agitating Fluidized Granulation
* Tumbling Fluidized Granulation

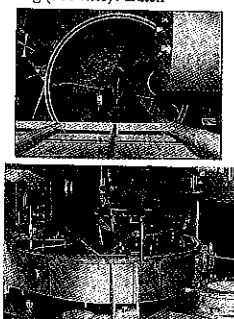


Fig.12



Bag Filter for AGM-100
Material : Polyester Felt(TF-55)
Bag Size : 500 x 1085(envelope)
Bag Qty : 9 pcs x 2 row
Filtering Area : 18 m²
Cleaning : Pulse Jet Back washing

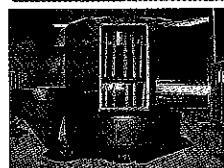
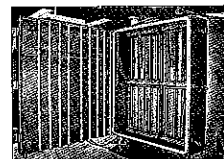


Fig.13

Application Example of Bag Filter

Possible to use CIP type
Bag Filter using Stainless
Steel Filter Material and
realizes full automatic
cleaning

Comply with HACCP,
GMP, FDA(Validation)

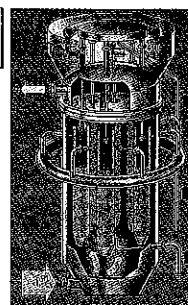
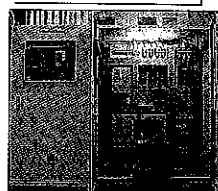


Fig.14

AGGLOGIC SYSTEM
for automatic operation
Touch Panel Computer



ed on HACCP
iple. Monitoring
of production

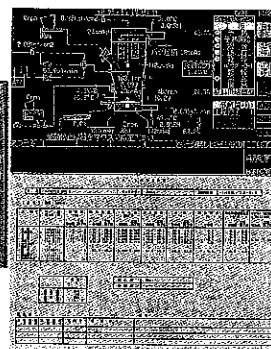


Fig.15

Agglomer Technology

Fluidized Granulating System for Food Production
Model : AGM-100A
Exchange of air ventilating plate (15min/men)

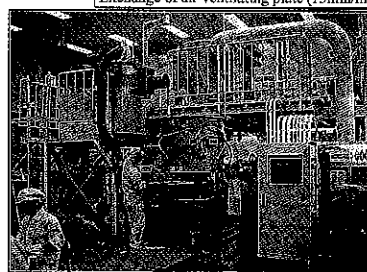


Fig.16

システムや、医薬固形製剤におけるプロセスバリデーションの基本原則に準拠し、この種のサンタリー性（分解風景：Fig. 16参照）を重視した食品製造用流動層造粒システムにおける安全・衛生管理システムとして採用されている。

3. 対向式パルスジェット機構の応用例

3.1 湿式コーティング装置としての多機能型流動層造粒装置

粉体層への通気を伴う湿式コーティング法は、装置形式により流動層型、噴流層型、ならびに転動流動層型（複合型）に大別される。装置のコーティング性能は使用する原料粒子の付着・凝集性に密接に関係するため、コーティング操作の成否は原料粒子径（付着・凝集性）の大きさに応じて適正な粒子分散能力を持つ装置選定がポイントになる。Fig. 17は各種のコーティング装置と適用できる原料粒子の下限粒子径の関係⁹⁾を示す。この下限粒子径は被覆物質の性質や粒子密度、ならびに粒子形状や装置の運転条件によって異なるものの、これ以下の粒子径の原料を用いると、装置から加わる通気や機械的な転動、撈拌作用に基づき粒子に付与される総合的な分離力に対し、粒子同士の凝集力が相対的に強くなるため凝集粒子が発生し、一次粒子自体のコーティング操作が困難になることを示す。例えば、従来の転動流動層造粒装置を用いて微細粒子の表面改質を施す場合、真密度が $1 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ 程度の食品用原料粒子であれば平均粒子径で約 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が操作可能な下限粒子径であった。しかし粒子分散・粉碎機としての対向式パルスジェットの付加的な使用により、この下限粒子径が大幅に微細化し、数 μm

Counter Pulse Jet Dispersing Mechanism
Particle Dispersing/grinding capacity
Raw material: Lactose / Corn Starch Mixture Powder

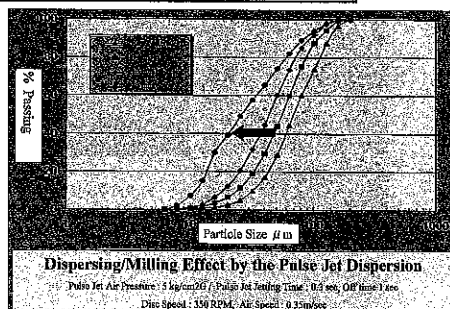


Fig. 18

程度の粒子を対象とした、いわゆるマイクロコーティングが実現可能になってきている。

3.1 対向式パルスジェット機構による粒子分散・粉碎特性

Fig. 18は対向式パルスジェット機による食品用モデル粒子（乳糖とコーンスターチの混合粉体（平均径 $69 \mu\text{m}$ ））の分散・粉碎効果を粒度分布で表したもので、これらは適当な撈拌流動層を形成させた状態で対向式パルスジェット分散機を用いてエアジェットの間欠噴射を行った結果である。運転開始後10分で $45 \mu\text{m}$ 、20分で $25 \mu\text{m}$ 程度に原料粒子の粉碎が進行している。この粉碎の進行度は、さらに積極的な粉碎条件を設定したり運転時間を延長することで、この種のエアジェット式粉碎機で到達できる最小粒子径である、いわゆる限界粒子径（数 μm のオーダー）相当に到達するものと考えられる。したがって流動層内の粒子径がこの限界粒子径以上のものであれば、対向式パルスジェット機から投入される噴流エネルギーは粒子の分散と粉碎に効果的に作用するものと考えられる。

3.3 フィルムコーティング特性

従来の転動流動層造粒装置とのコーティング性能の比較例として、モデル粒子として粒度の異なる乳糖とコーンスターチの混合粉体（平均径 $69 \mu\text{m}$ ）の表面にヒドロキシプロピルセルロースの水溶液を噴霧供給して被覆化した表面改質粒子の粒度分布とSEM写真をFigs. 19, 20に示す。いずれも同じ装置条件で得られたものであるが、通常の転動流動層造粒装置の場合には、微細なコーンス

Comparison of Various Coating Systems					
System	Kind of Particles to be processed	Particle Movement	Impact Force	Limit of Smallest Particles	Coating Method
Pen Coating	Tablets	Wettest	-	5000 μm	Wet
Top Spray Fluidized (Fluidized)	Granules, Fine Granules	-	-	200 μm	Wet
Agglomeration (Fluidized)	Granules, Fine Granules	-	-	200 μm	Wet
Tangential Spray Flushing Bed (Flushing Bed Type)	Granules, Fine Granules	-	-	150 μm	Wet
Centrifugal Tumbling Fluidized (Multi-Function)	Granules, Fine Granules	-	-	100 μm	Wet
Agglomeration (Tumbling Fluidized)	Granules, Fine Granules	-	-	100 μm	Wet
Drift Tube Flushing Bed	Granules, Fine Granules, Powder	-	Smallest	50 μm	Wet
Agglomeration (Agitating Fluidized)	Granules, Fine Granules, Powder	-	-	50 μm	Wet
Agglomeration (P)	Granules, Submicron Particles	-	-	a few μm	Wet
High Speed Oval Roller Mill-System (Dry)	Granules, Submicron Particles	-	-	a few μm	Dry
Air Coating	Submicron Particles	-	-	a few μm	Wet
High Speed Air Impact (Dry)	Submicron Particles	-	-	a few μm	Dry
Mechanical Pulverizer (Dry)	Submicron Particles	Strongest	Largest	a few μm	Dry

Granules: 1400-360 μm , Fine granules: 600-75 μm , Powder: below 500 μm , Submicron: 60-10 μm
Limit of smallest particle size: Specific gravity of feed particle is 1.0 g/cc
Reference: Chemical Engineering - Vol. 59, no. 3 (1990)

Fig. 17

Counter Pulse Jet Dispensing Mechanism : Particle Coating Capability
Raw material : Lactose/Cornstarch mixture, Coating agent : HPC solution

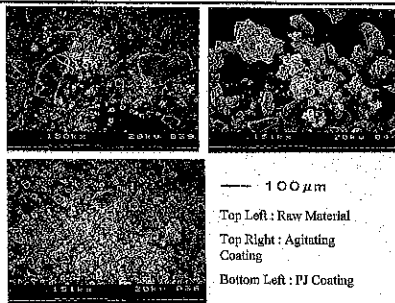


Fig.19

Counter Pulse Jet Dispensing Mechanism : Particle Coating Capacity
Raw material : Lactose/Cornstarch Mixture, Coating Agent : HPC Solution

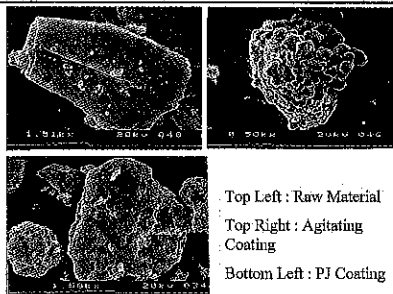


Fig.20

ターチ粒子が粗い乳糖粒子に付着したり、微細なコーンスターチ粒子同士が凝集して、一次粒子レベルの表面被覆が不完全である。一方、対向式パルスジェットを用いた分散により、これらの一次粒子レベルのセルロースによる表面被覆化が可能となっている。このように従来の転動流動層造粒装置において凝集粒子が発生するような微細な原料粒子に対しても、エアジェットの供給によって凝集の抑制された表面改質が可能になる場合が数多く認められている。

3.4 凝集造粒への応用

食品原料の造粒操作において製品収率の向上を図る目的として、赤外線を利用した粒子水分計測¹⁰⁾ (Fig. 21 : 「ウェットロン」, Fig. 22 : 大型生産機での使用例) や、AE (アコースティックエミッション) 波計測^{11,12)} を応用した流動化状態の検知 (Fig. 23 : 「ウェーブトロン」) を行い、原料特性と装置特性の最適化を図ったり、あるいは装置自体のハード的な工夫を加えることがしばしば行われている。前者の一例として、Fig. 24は食品スー

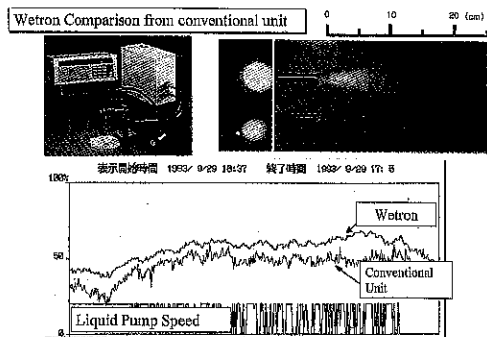


Fig.21

Inline Sensor : Optical Fiber Type Infra Red Moisture sensor : WETRON™
Reference in large production Unit

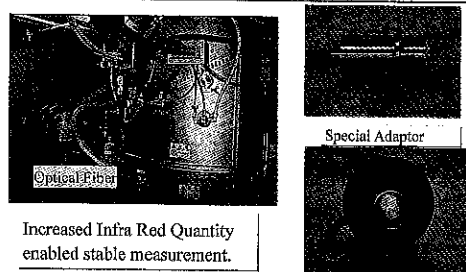


Fig.22

Example : Precognition of blocking in fluid bed by Wave tron

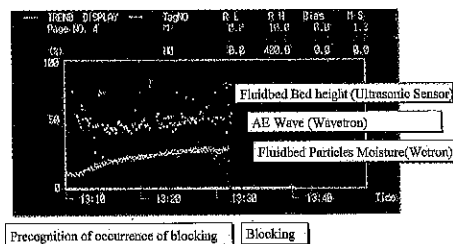


Fig.23

Example of Fuzzy Control by AGGLOGIC System

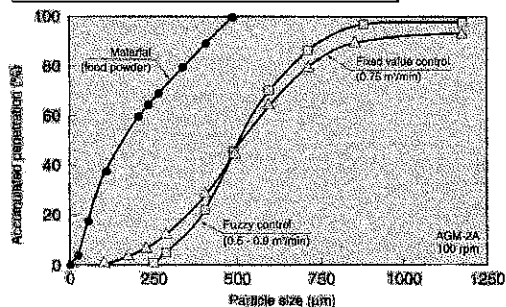


Fig.24

プ用の粉体原料の造粒において、流動化風量、粒子水分、ならびに流動層へ供給される乾燥用熱エネルギーを流動層の変化状態に応じてAGGLOGIC

システムにより最適な値にファジィ制御を試みた結果である^{13),14)}。従来の定値制御(温度, 風量, 水分一定条件)を行った場合に比べ, 粒度分布のシャープな製品が得られ, 5%以上の収率の改善がなされている。他方, 後者の例としての対向式パルスジェット機の使用は, 比較的容易に粗大な凝集粒子の生成を抑制できるため, 製品収量の向上に効果的である。以下に本機器の凝集造粒特性に及ぼす一般的な効果を記す。

3.4.1 凝集造粒特性

Fig. 25は前述のモデル混合粉体を転動流動層造粒した結果である。ここでは液体バインダ噴霧用の2流体ノズルの圧縮空気量を通常の設定値よりも下げることによって液滴径を大きく, かつその分布をブロードにして製品中に粗大凝集粒子が生成され易い造粒条件を比較の基準にしている。付加的にエアジェットを間欠噴射した結果は, 製品の粒度全体が微細粒子側へ移行し平均粒子径の減少が認められるとともに, 特に粗大な凝集粒子の生成が顕著に抑制される結果, 粒度分布の形状がシャープになる。これらの特徴が凝集造粒操作時の製品収率の向上に寄与する場合が極めて多い。

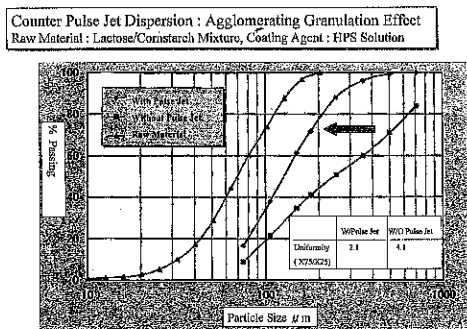


Fig.25

3.4.2 マイクロ造粒の例

さらにこの特徴を積極的に利用することで, 最近では数 μm オーダーの原料粒子から50 μm 以下の微細な造粒粒子を作製する, いわゆるマイクロ造粒が新しい製剤用粒子や機能性食品粒子の設計への試みとして検討されている。

Figs. 26~28は医薬固形製剤用の微細核粒子, ならびに吸入用製剤(スピンヘラー(吸入器)用

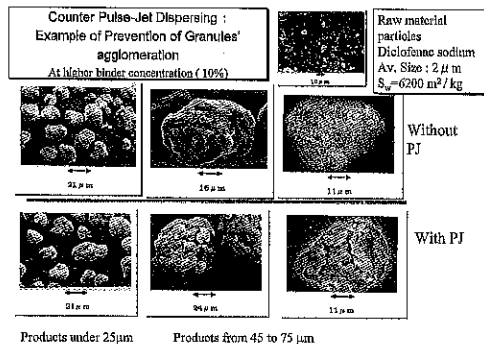


Fig.26

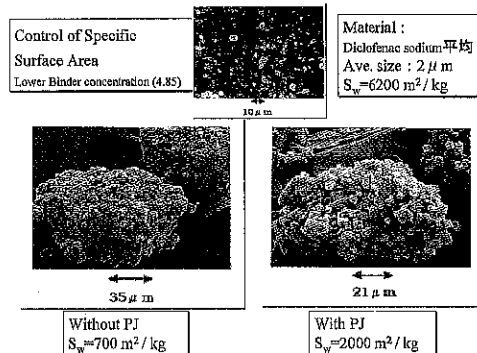


Fig.27

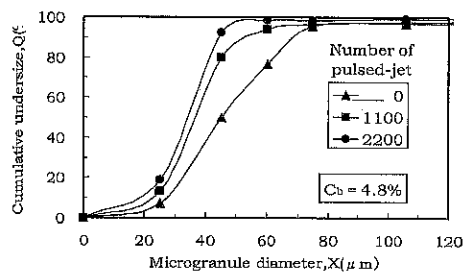


Fig.28

ドライパウダー)への応用の試みの一例¹⁵⁾で, いずれも同じ原料粒子(ジクロフェナクナトリウム, 平均粒子径2 μm)と装置条件で得られた製品顆粒である。特にFig. 27に示す吸入用製剤としては, 吸入器内における薬物の付着, 凝集性の抑制と流動性維持の観点から, 数10 μm オーダーの大きさを持った顆粒が望まれるが, 吸入時の患部への到達率が高いとされる実際の粒子径は1~7 μm 程度である。そこで数 μm オーダの微細粒子を原料粉体として, 一旦吸入剤に適した数 μm 程度の微細な1次造粒粒子を調製し, 対向式パルス

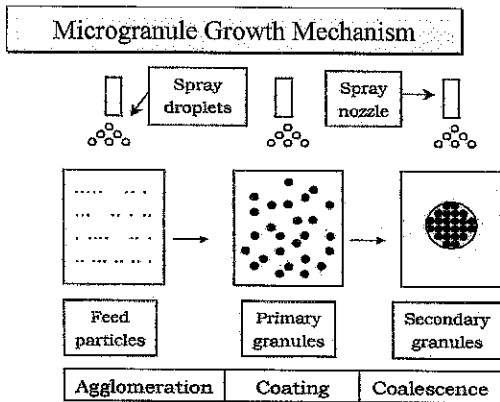
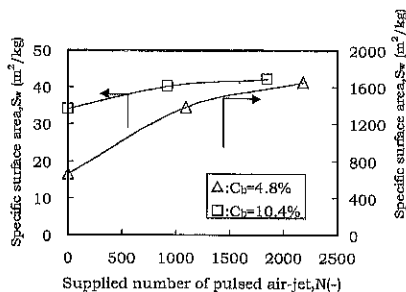


Fig. 29

ジェットを効果的に用いることでこれらの1次造粒粒子で構成された崩壊性の良い2次造粒粒子の調製が検討されている。このマイクロ造粒の微細顆粒の生成過程は模式的にFig. 29で表される。すなわち造粒の第一段階は微細な原料粒子の凝集による1次造粒粒子（数 μm オーダ）の生成過程であり、この造粒粒子の大きさはほぼスプレー液滴径の大きさに対応して規定されている。続く第二段階では生成した1次造粒粒子の表面に継続的に液体バインダが被覆される過程で、この段階を経て最終的には1次造粒粒子同士の合一（2次凝集）が発生し、製品顆粒としての2次造粒粒子が形成される。この造粒機構において対向式パルスジェットからのエアジェットは、特に最終段階での1次造粒粒子同士の凝集状態を制御し、その結果、Fig. 26（下段）に顆粒の断面写真を示すように製品顆粒は1次造粒粒子同士がソフトに凝集した多孔性の凝集構造を持ち、Fig. 26（上段）に示す従来のそれとは大きく異なっている。



Example : Control of Specific Surface area of microgranules by use of Pulse-Jet Dispersion (Raw material : $S_w=6200 \text{ m}^2/\text{kg}$)

Fig. 30

このように対向式パルスジェットを応用すると、その特徴的な凝集機構に基づき、製品顆粒の比表面積や凝集粒子強度の制御が容易にでき、溶解分散性や圧縮崩壊・成形性が良好で、表面活性度が高いという特徴を持った微細顆粒など、従来では困難であった精密な粉体特性制御を施した微細顆粒の調製が可能となっている。

3.5 粉碎・造粒・乾燥の連続操作

通常の造粒法では、原料粒子の大きさや密度などの諸物性により製造できる造粒体の粒径や形状などは造粒原理によって制限される。例えば転動流動層造粒法で打錠・成形用顆粒（数 $100 \mu\text{m}$ オーダ）を作製する場合、転動圧密効果の高い数 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の粒径を持った原料粒子が多用される。しかし原料粒子の平均径で $200 \mu\text{m}$ 以上になれば、一旦別置きで粉砕機で処理して原料粒子を細かく破碎しない限り、この種の造粒操作は困難である。一方、対向式パルスジェットを用いたアグロマスタでは、その粉砕、破碎能力を利用して一台でこれらの処理が可能になる場合が多い。このモデルケースとしてFig. 31は凝集性の強い湿潤塊状原料（ケーキ状）から顆粒の作製を試みたもので、図中の右下に示す出発原料は晶析・脱水後の天然多糖類（1次粒子： $100 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ の針状構造、水分含有量：約 $40\% \text{ w.b.}$ ）である。この原料粒子は強固な2次凝集体（粒度範囲： $400 \sim 2000 \mu\text{m}$ ）を形成しており、通常の転動流動層装置での運転が困難であった。ここでは対向式エアジェットによる分散機構を用いて粒子の乾燥と破碎を同時に行い、一旦 $50 \mu\text{m}$ 程度の乾燥粒子を調製し（図中の左下）、引き続きこれに転動流動

Counter Pulse Jet Mechanism :
 Example of multi-processing (Drying $\rightarrow$ Milling $\rightarrow$ Granulating)
 Feed Material : Natural Polysaccharoses (moisture : over 40%)

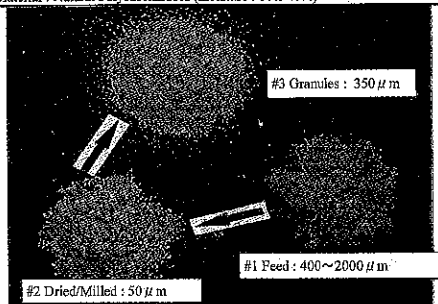
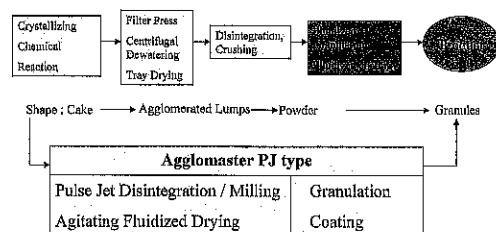


Fig. 31

Application example of Counter Pulse-Jet Dispersion Mechanism



Contamination Free, Improvement of Operational Rate, Low Energy, Automation

Fig. 32

層造粒を行って、300 μm 程度の大きさの球形状顆粒（図中の中上）に仕上げている。このように従来は異なった複数の装置を用いて乾燥、粉碎した後に、造粒する操作が必要であったケーキ状原料より、直接整粒された乾燥顆粒体を得ることが可能となり、クロスコンタミレス化や省力化、ならびに自動化が図られている。

3.6 流動層乾燥操作への適用

上述したようにアグロマスタでは分散機構を利用して各種のケーキ状原料の処理が可能になっている。この特徴を活かした乾燥操作への応用の一例として、特に微細化と球形化の進む重合法によって調製されたトナー粒子の乾燥工程が挙げられる。このトナー粒子は低融点材料のため、従来は当社のナウタミキサなどの真空型低温乾燥装置を使用するのが一般的であった。しかしながら、重合終了時の残存モノマー量やその種類によっては、機内付着と粒子間凝集が著しく発生し、安定した乾燥操作がしばしば阻害される場合があった。この種の重合粒子の乾燥モデルとして、Fig. 33

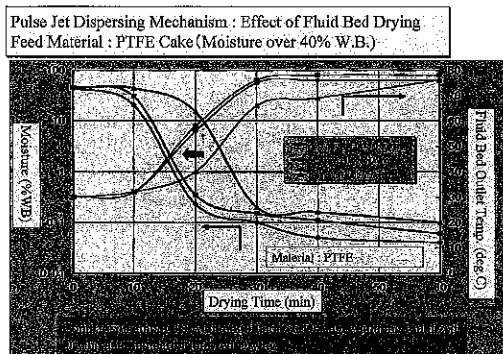


Fig. 33

は流動層乾燥装置と対向式パルスジェットを使用したアグロマスタとの乾燥能力を乾燥特性曲線で比較したものである。原料粒子は乳化重合法により調製され、遠心脱水処理がなされたケーキ状のフッ素樹脂体（水分値：46%w. b.）である。従来の流動層乾燥装置によりこの種の凝集性の強い原料粒子を扱う場合、特に乾燥の初期段階での原料粒子の流動性が極端に悪く、チャネリングやブロッキング現象が誘発されて熱効率の著しい低下が認められる。加えて粒子の分散が不十分になり、乾燥の進行に伴って部分的な固結現象による凝集粒子の形成の傾向が強い。この凝集粒子の多くは平衡水分に到達しても分散されず、そのままの形で製品ラインに混入し、後の整粒工程等で処理されることになる。この種のケーキ材料の乾燥には攪拌羽根付きの流動層乾燥装置が効果的である。すなわち、攪拌羽根による粒子層の破碎と攪拌作用によって凝集粒子の形成が抑制されるとともに限界水分値の低減が図られている。さらにアグロマスタでは、この攪拌羽根と対向式パルスジェットによる高い粒子分散力を併用することで、固・気接触の更なる向上と凝集粒子の生成が抑制されて、最も大きな乾燥速度を示している。

4. 新しい流動層造粒装置

4.1 液体原料の顆粒化プロセス

食品、医薬、化成品などの諸分野における各種の液体状原料を乾燥して粉末を製造するプロセスでは一般に噴霧乾燥装置が多用されている。Fig. 34¹⁵⁾に示すような、この乾燥プロセスにおいて気流に伴う噴霧乾燥粒子群の捕集にはサイクロン

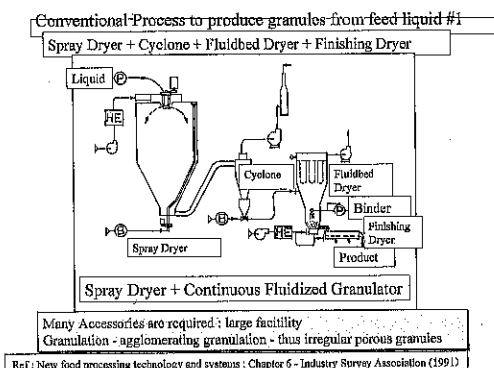


Fig. 34

やバグフィルターなどが採用される。ここで得られる微細な噴霧乾燥粒子については、さらに溶解性、充填性、成形性などの改善を目的として造粒処理により顆粒の製造を伴うことが多くなった。最近、この目的で噴霧乾燥装置の下部に流動層造粒部を設け、これに仕上乾燥装置を接続した複合型の造粒装置 (Fig. 35¹⁵⁾) が実用化されている。この装置では噴霧乾燥粒子群の流動層を形成し、その中に液体状原料や液体バインダーをノズル噴霧しつつ凝集粒子を製造するもので、多孔質な凝集構造を持つ不定形状顆粒の製法に利用されている。この他の方法としてはさらに輸送、供給、包装などのハンドリング特性に優れた美観性のある球形顆粒を得るため、押出造粒機を用いて噴霧乾燥粒子群を円柱状造粒物に調製し、これを転動式球形化と乾燥の両処理を経て球状造粒品とするのが一般的である。

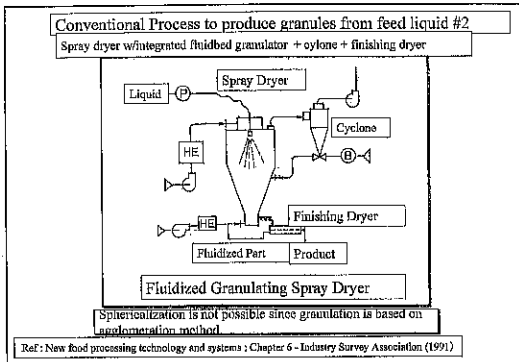


Fig. 35

このように液体原料から顆粒製品を製造する場合には、何台かの単一機能機器を用いることが必要であったため、製造プロセスが長大化し、設備投資、ランニング、メンテナンスなどの諸コストが増大する。特に球形顆粒品を製造する場合には、その傾向が一段と強くなるために、製造プロセスの短縮化と省力化の可能な新しい造粒・乾燥プロセスが強く求められている。

当社ではこれまで流動層造粒装置の省力化や多機能化に向けた研究開発を行ってきた経験から、原料粒子群を供給していない空塔の流動層造粒装置内へ空気分散板に取付けたスプレーノズルから液体原料を直接、流動化空気中へ噴霧供給する新しい造粒方法を検討した結果、新しい流動層造粒装置 (アグロマスタ: AGM-SDタイプ (特許

申請中)^{6), 7)}) を開発し、1台の装置で液体原料から直接、球形顆粒を製造することが可能となり、製造プロセスの大幅な合理化が実現された。以下に、その概要を記す。

4.2 新しい流動層造粒法

Fig. 36は本造粒装置の外観と内部構造を示す。本装置システムは機械的可動部のない流動層造粒装置と同様に熱風供給部、造粒用チャンバ部、中間チャンバ部、ならびにバグフィルター部より構成される。液体原料供給用の2流体スプレーノズルはFig. 37に示すように通気板部に上方に向かって取付けられた、いわゆるボトムスプレー方式を採用している。運転操作は基本的には流動層内へ高温空気流を供給し、このボトムスプレーから液体原料を一定の速度で高温空気流と並流で噴霧供給する。このように極めてシンプルな運転操作によって、後記するように流動層内では時間とともに顆粒が生成される。排気は流動層上部に設置したフィルタバッグでろ過される。このフィルタバッグに付着した粒子はジェットノズルからの圧縮空気の定期的な噴射により払い落とすパルスジ

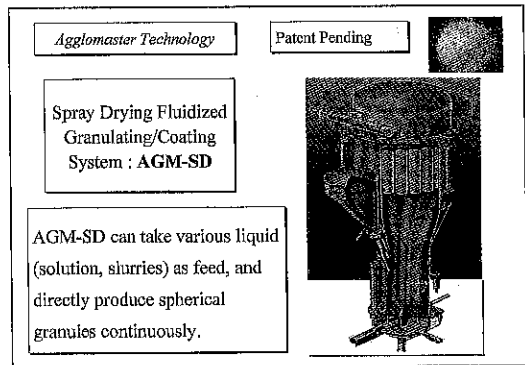


Fig. 36

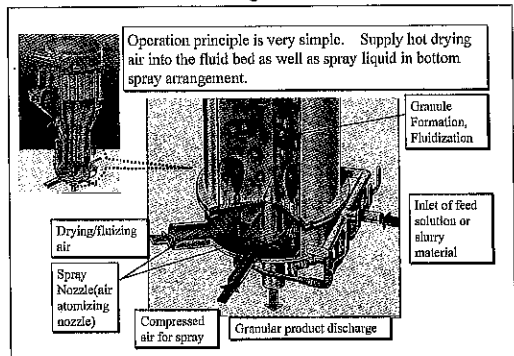


Fig. 37

ット逆洗方式が用いられる。

流動層内に生成した顆粒製品の排出は、バッチ運転の場合には通気板中央部の排出口より一括して行われる。他方、連続運転では流動層が所定の顆粒のホールド量に到達した時点から、固形分供給速度に等しい量を排出口よりシール付き排出機（ロータリバルブ等）を介して連続・定量的に抜き出される。さらに製品の粒度の選別を行う場合には、排出した顆粒製品をシフターで篩い分け、微細顆粒を流動層内へ循環させる閉回路フローが構築される。運転条件や原料の吸湿性の大小にもよるが、連続運転の場合でもレイヤリング造粒機構のため、一般に積極的な仕上げ乾燥を必要としない。このような連続運転の最大処理能力は、実績ベースで、原料処理能力で1500kg/hr（能力計算基準例：水溶液中の固形分濃度50%w.b., 入口空気温度130℃, 排気温度50℃）である。

4.3 顆粒の生成メカニズム

本造粒法はFig. 38に示すように、はじめ何もない流動層内へ液体原料を噴霧供給するもので、非定常な造粒プロセスとなることが特徴である。す

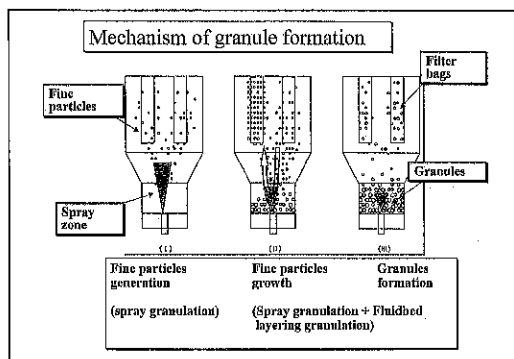


Fig.38

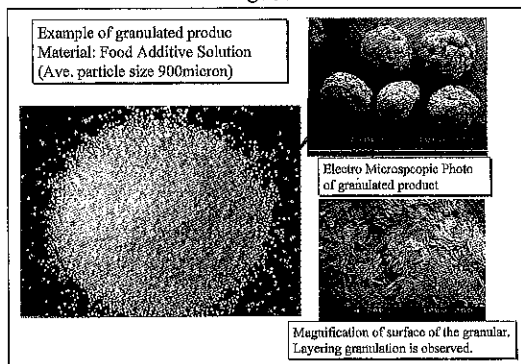


Fig.39

なわち（１）初期に層内に噴霧供給された水溶液は、瞬間的に蒸発し、全溶質は固化して10 μ m程度の大きさの微粒子となって上部のフィルタバッグに付着する。ここではパルスジェット逆洗方式による粒子の払い落としがなされ、付着粒子は逆洗時の慣性力によって流動層底部のスプレーゾーンへ分散しつつ落下する。（２）ある時間経過後のこのスプレーゾーンでは粒子同士の凝集や、粒子表面に対する液体原料溶質分の析出（レイヤリング）によって粒子成長が生じ、再度、流動化空気に搬送されてフィルタバッグに付着する。このように液体原料は噴霧乾燥造粒原理に基づく新粒子の生成とともに、既に生成された粒子群へのレイヤリングや凝集造粒に消費される。（３）これらの現象の継続により粒子は時間とともに成長し、やがて顆粒の流動層が形成される。この顆粒の流動層が形成されると、顆粒（粒子径で数100 μ m）と液体原料のスプレースト（ミスト径で10 μ m程度）の粒径比が大きくなるため、これ以降の造粒では、顆粒同士の凝集の発生は抑制され、液体原料は既に生成した顆粒表面に付着、析出するようになって、顆粒の球形化と重質化が進展す

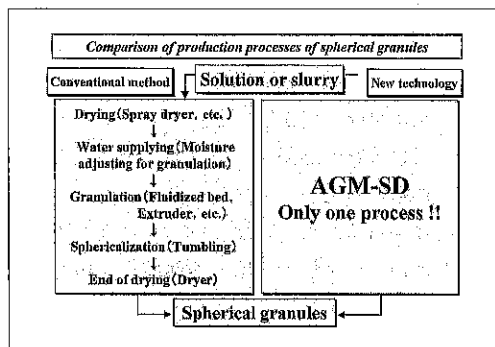


Fig.40

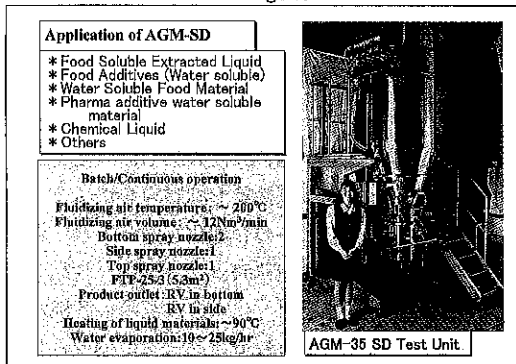


Fig.41

る。以上のように、層内では新粒子の生成期、粒子間の凝集による成長期、粒子へのレイヤーリングによる成長期とみなせるような非定常造粒が生じているものと考えられる。このように噴霧乾燥と流動層レイヤーリング原理が複合された造粒機構に基づいて成長する粒子群は、Fig. 39の写真（原料：食品添加剤の水溶液）に示すように粒度分布はシャープで、かつ極めて高い球形度を持った顆粒製品になる。

4.4 本装置の特徴

上述のようなユニークな造粒原理により、従来の噴霧乾燥方式に比較して、以下に記す特徴を持つ。

- 1) 従来の噴霧乾燥法では困難であったバッチ運転による多品種運転が容易に行える。
- 2) 製品捕集部としてのバグフィルタを内蔵し、かつ造粒装置や仕上乾燥装置を必要としない。従って、従来の製造プロセスにおいて顆粒の製造で行われていた再液添加や後乾燥操作が要らず、プロセスの大幅な短縮化と設備スペースの縮小化がなされ、設備コスト、ランニングコストなどの総コストが大幅に削減される。
- 3) 噴霧乾燥法ではできないような、大きな球形顆粒（平均粒子径で数10～3000 μm 程度の範囲で制御可能）が作製できる。
- 4) 一般に噴霧乾燥機を用いて粒子径の大きな顆粒を作製する場合、スプレーストを大きくする必要があるので、乾燥ゾーンが増大する。これとは逆に、本装置では、液体原料を極力微粒化（平均液滴径で8～15 μm 程度）して供給し、それらを顆粒にレイヤーリング造粒させてその成長を促進させているので、装置内での固・気接触が飛躍的に向上し、高い熱効率が実現され、噴霧乾燥装置に比較して装置の大幅な小型化に成功している。

工業装置として本造粒装置の最も高い使用価値は、液体原料から直接球形顆粒を得ることので、省エネとプロセスの合理化を図ることにある。これまでに、本造粒装置は、洗剤、食品添加剤、食品、香味原料、化学合成品等の各種水溶性原料の球形顆粒製造装置として納入されており、今後、省エネルギープロセスを実現す

る装置として、幅広く採用されていくものと考えている。また、本造粒法によって、従来の流動層造粒装置や転動流動層造粒装置、あるいは噴霧乾燥装置等で困難と考えられるような、新たな機能性を追求した粒子設計技術が可能となってきた。

おわりに

当社で最近開発した流動層応用装置として、微細粒子の高機能化を図る「AGM-PJタイプ」と、液体原料から直接顆粒を製造する「AGM-SDタイプ」を紹介した。前者のAGM-PJタイプでは特に対向式パルスジェット機構を利用し、これまで困難であった微細顆粒や微細粒子の新しい調製法の検討が積極的に試みられている。また、後者の装置では、より大きな球形顆粒を製造するために、より細かいスプレー液滴（スプレードライヤーではより大きな液滴）を発生させ、熱効率の高いレイヤーリング造粒を実現している。

今後も多様化する造粒ニーズに応じて、省エネ、プロセスの合理化、コストダウンのためのアプリケーションの開発を重ね、より使いやすい造粒装置システムを提供していきたい。読者の方々のご評価を頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) 造粒ハンドブック：日本粉体工業技術協会編、オーム社（1991）、P.316
- 2) 造粒ハンドブック：日本粉体工業技術協会編、オーム社（1991）、P.317
- 3) 辻本広行、横山豊和：対向流式パルスジェット分散機構を搭載した流動層造粒コーティング装置、粉体工学会誌、第33巻、第6号、476～480（1996）
- 4) 辻本広行、横山豊和：パルスジェット分散機構を搭載した流動層造粒コーティング装置における造粒コーティング技術、粉碎誌、第40、57～64（1996）
- 5) 辻本広行：食品の流動層造粒コーティングシステム、食品機械装置、11月号、89～98（1997）
- 6) ホソカワミクロン（株）：特許申請中（1998）
- 7) ホソカワミクロン（株）：AGM-SD製品カタログ

- ログ (1998)
- 8) 辻本広行, 横山豊和: 多機能型流動層造粒装置「アグロマスタ」の計測制御技術, 粉碎誌, 第38号, 30-39 (1994)
 - 9) 福森義信: 水系分散剤コーティングによる徐放性微粒子の調整と評価, 化学工学, 第59巻, 第3号, P. 174 (1995)
 - 10) 辻本広行, 横山豊和, 他: 流動造粒乾燥機用オンライン水分計測システム水分計, 粉体工学会第11回製剤と粒子設計シンポジウム講演要旨集 (1994)
 - 11) 横山豊和, 辻本広行: 流動乾燥造粒における計測と制御の実例, 粉碎, No. 39 p. 122-129 (1995)
 - 12) 辻本広行, 横山豊和, 関口勲: 流動乾燥造粒機アグロマスタにおける流動化粒子群のAE波特性, 化学工学会第4回シンポジウム粉体材料の流動層プロセス講演要旨集 (1994)
 - 13) 辻本広行, 横山豊和, 関口 勲: 流動層造粒装置の運転安定化のためのファジィ制御の応用, 化学工学論文集, 第23巻, 第3号, 353-362 (1997)
 - 14) 辻本広行, 横山豊和, 関口 勲: 流動層造粒装置の計測と制御安定運転化のためのAE計測とファジィ制御の応用, ファーマテックジャパン誌, 第13巻, 第6号, 819-836 (1997)
 - 15) 辻本広行, 横山豊和, 関口勲: パルスジェット分散機構を搭載した転動流動層造粒装置による微細顆粒の調製とその粒子特性, 粉体工学会誌, 第35巻, 第4号, 256-264 (1998)

特許一言メモ No.172

国・大学の特許権, 民間移転を促進

政府は延長国会に提出する産業再生特別法案に, 国や大学の持つ特許などの知的財産権の民間移転を促進する法案を盛り込む方針を決めた。新法案では特許権を国に帰属させる従来の方針を転換, 民間に委託した研究成果としての特許権は開発者に利益を帰属させる。民間に新しい技術基盤を根付かせ, 次世代産業を育成するのが狙い。

国が保有する特許は約15,000件で, 国立大学や研究所が開発したものに加え, 民間に資金を出して委託して取った特許もある。

現在でも民間利用は可能だが, 契約時点で費用負担が必要なうえに手続きも煩雑なため, 国の特許を利用して商品開発する例は少なく, 民間利用は数100件程度にとどまっている。

新法案では, 研究などの委託先が希望する場合は研究成果として開発した特許権を, 開発者に帰属させる。現在, 国が所有している特許に関しても, 契約手続きの緩和を検討, 休眠状態になっている資産の有効活用を図る。

大学の研究成果を産業界に橋渡しするため, 昨

年秋にスタートした技術移転機関 (TLO) についても, 企業の支払う特許料の軽減などで制度を拡充する。現時点で全国で50以上の大学がTLO設立を計画中だが, 実際に企業への技術移転が実現したのはまだ1件だけ。企業側に「利用しやすい形で特許情報が公開されていない」との声があることを踏まえ, 一段の情報公開を進める方針だ。

米国では特許の民間移転を促す「バイ・ドール法」が80年に成立したのを契機に, インターネットの閲覧ソフトなど情報通信関連の技術研究が進み, 現在では民間企業の開発能力が国を上回るレベルにまで上がったとされている。こうした例を念頭に, 日本でも, 特許の民間移転を促進することにした。

国が保有する特許の民間移転促進法案は関係省庁との協議に時間が必要なため, 当初は延長国会への提出は難しい情勢だったが, 未来志向型の政策手段も同時に必要と判断, 7月下旬にも法案を策定する。 (日経 11.6.18日より)

ボールミルによる石灰石粉末の完全密閉式微粉碎 — 粉碎限界に対する助剤添加量の影響 —

Fine Grinding of Lime Stone Powder by Ball Mills with Airtight Pot — Influence of amount of grinding aid for grinding limit —

安井咲江*、大澤 徹、飯島 純、山崎直也、濱田俊孝*、菅沼 彰
Sakie Yasui, Tohru Osawa, Jun Iijima, Naoya Yamazaki, Toshitaka Hamada, Akira Suganuma

ABSTRACT

Fine grinding of limestone powder was carried out by a vibration ball mill and a tumbling ball mill with grinding aid (methanol). For each mill type, grinding rate under each grinding aid condition was constant on the stage bellow the grinding limit, and independent of the amount of the grinding aid. On the other hand, the grinding limit of the specific surface area of the sample increased proportionally with the amount of the grinding aid.

This linear relationship implies that the amount of free aid in the grinding space decreases with the grinding time because of adsorption onto the newly developed surface area, and that the grinding limit is determined as the deficiency of the free aid when a certain amount of aid covers all the surface of the powder. This limit coverage, the number of the molecular layer, was 5 and 3 for the vibration mill and the tumbling mill, respectively.

The amount of the aid adsorbed on the powder was measured by condensing the vapor which was generated at heating the sample. It was confirmed that the condensed material (adsorbed material) was methanol as the aid itself. The amount was proportional to the gain of the surface area. The amount per surface area of the sample was constant in a period before the grinding limit; and its ratio for the vibration mill and the tumbling mill was 5:3. This result was consistent with the result mentioned above.

X-ray diffraction analysis showed that the amount of calcite as the raw material changed into X-ray amorphous, and the amount increased with the grinding time. This conversion occurred very rapidly after the grinding limit, and its rate increased with increase of the amount of the grinding aid. This trend of the conversion rate coincided with that of the back-grinding.

Key words : Limestone Powder Grinding, Grinding Aid, BET Method, Grinding Limit, Rate of Grinding.

はじめに

振動ミル及び転動ミルを用いて、メタノールを粉碎助剤として炭酸カルシウムの微粉碎を行った。どちらのタイプのミルにおいても、助剤添加量によらず粉碎限界にいたるまでの粉碎速度が一定であった。一方、限界比表面積は助剤添加量の増加に伴って一定の割合で増加した。

この直線関係は、新生表面へ助剤が吸着するので粉碎の進行に伴ってポット内空間に存在する助剤の量が減少し、砕料表面をある分子層数で被覆するのに充分な助剤が残存しなくなることにより粉碎限界が決定されることを意味している。吸着分子層数は振動ミル、転動ミルでそれぞれ5層及び3層であった。

砕料加熱して発生する気体を凝縮し、得られた液量から砕料に吸着している助剤の量を測定した。その結果、凝縮液（すなわち吸着物質）は助剤として添加したメタノールであることが確認さ

*東京理科大学理工学部工業化学科
(〒278-8510 千葉県野田市山崎2641)
Tel. (0471) 24-1501

れた。その量は比表面積増加量に対応しており、粉碎が進行している期間では、砕料の単位比表面積あたりの凝縮液量は一定であった。しかも、振動ミルと転動ミルにおけるその値の比は5:3であった。この結果は前述の結果と一致する。

原料カルサイトは粉碎の進行に伴ってX線的に無定形化することがX線回折測定によって確認された。無定形化は粉碎限界以降で著しく進行し、その速度は添加助剤量が多いほど速く、この傾向は逆粉碎現象の傾向と一致していた。

1. 緒言

粉碎操作に於いて、ある種の化学物質を微量添加することによって粉碎効率の改善、微粉生成量の増大、製品性状の改善を図ることができる。このような添加物は粉碎助剤と呼ばれ、特に乾式粉碎操作に種々用いられている。粉碎助剤の作用機構としては、これまでのところ、およそ以下の3つが考えられている¹⁾。第1はクラックの成長面に助剤分子が吸着することによって活性化された固体表面のエネルギーが低下し、砕料粒子の強度が減少する。第2は粉碎機内壁ないし粉碎媒体(ボール)表面の砕料によるコーティングを減少させることによって、粉碎を阻害する要因を取り除く効果がある。第3は粉碎で生成した新生表面に助剤粒子が吸着して微粉末の分散性を良くして、凝集物の発生を防ぐことである。何れにしても、助剤分子が砕料等の表面に吸着して効果を発現するものと考えられる。

そこで本報では、振動ボールミルおよび転動ボールミルを用いて、メタノールを粉碎助剤とした石灰石粉末の微粉碎実験を行い、粉碎助剤の添加量が限界比表面積増加(粉碎限界における比表面積増加量)に与える影響を検討したので、その結果を以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 粉碎実験

粉碎には、振動ボールミルと転動ボールミルを用い、それぞれ以下の条件で行った。

振動ボールミル：内容積3.58 lの SUS304のポットに粉碎媒体として直径1/4inchの鋼球(SWRM-12)を容積率で50%、砕料を8%充填し、

円振動の半径約8 mm、振動数1450cpmで運転した。

転動ボールミル：内容積6 lの磁性ポットに直径30mmの磁性ボールを容積率で24%、砕料を5%充填して、回転数65rpmで運転した。

粉碎原料には東洋ファインケミカル製重質炭酸カルシウムP-30(実測比表面積1.8 m²/g)を使用した。また、粉碎助剤としては特級メタノール(和光純薬)を使用した。

砕料は時間ごとにポットを開けてサンプリングする“反復サンプリング粉碎”ではなく、途中でポットの蓋を開くことなく各粉碎時間ごとに最後までポットの蓋を密閉したままで粉碎する“完全密閉粉碎”を行った。これはサンプリングのためにポットの蓋を開けた際に、空気中の水分が砕料に吸着して助剤効果を発揮することを避けるためである^{2,3)}。したがって、以下に報告する時間的経過を示すデータはすべて、それぞれ最初から別に行われた粉碎実験による独立したデータである。

粉碎後の砕料の比表面積測定にはSORPT Y 1750(FISONS Instruments)を用いた。その際、試料粉末を120℃で24時間以上乾燥してから測定した。

2.2 砕料表面に吸着した粉碎助剤の定量

粉碎によって得られた砕料表面に吸着した粉碎助剤の量を定量するために以下のような実験を行った。

砕料100gサンプリングし、これをマントルヒーターで所定の温度まで加熱した際に発生してくる気体成分を0℃トラップにより凝縮させ、その凝縮液量を測定した。さらに、凝縮液をGC-MASS(島津GCMS-QP2000A)を用いて成分分析した。

また、粉碎時間とともに変化する砕料の結晶組成をX線回折法(RIGAKU: CN2013)により分析した。

3. 実験結果

3.1 助剤添加量と粉碎限界

Figs. 1, 2に粉碎時間 t と比表面積増加量 ΔS_B の関係を示す。Fig. 1は振動ボールミル、Fig. 2は転動ボールミルの結果である。ここで、 ΔS_B と

は粉碎後の試料（碎料）の比表面積 S_B から原料の比表面積 S_{B0} を差し引いたもので、

$$\Delta S_B = S_B - S_{B0} \quad (1)$$

と定義するが、これは粉碎操作によって生成した新生面の比表面積を意味する。

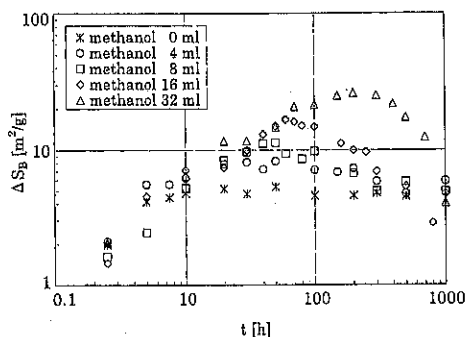


Fig. 1 Increased specific surface area, ΔS_B by grinding (in case of vibration mill)

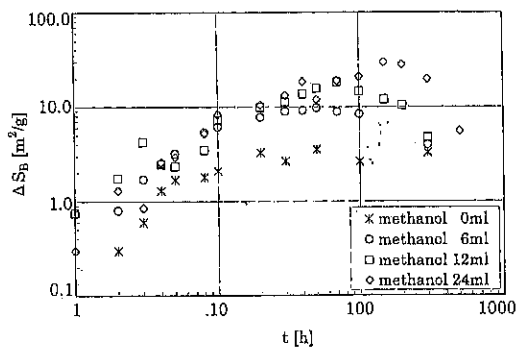


Fig. 2 Increased specific surface area, ΔS_B by grinding (in case of tumbling ball mill)

振動ミル、転動ミルのどちらの場合も、 ΔS_B は粉碎時間と共に増加していくがやがて粉碎限界に達する。その後はしばらくは比表面積の変化がなく、やがて減少していくのでこのあたりから逆粉碎現象が起きているようである。 ΔS_B の増加している期間、すなわち、粉碎が進行している間は、助剤添加量 Q_a にはあまり関係なくほぼ一定の速度で粉碎が進行しているが、添加量が多いほど粉碎はより進行し、限界比表面積増加量（粉碎限界に達したときの比表面積増加量） ΔS_{BM} が大きくなっている。

そこで、 Q_a と ΔS_{BM} の関係をグラフにしてみたのがFigs. 3, 4である。図から分かるように限界比

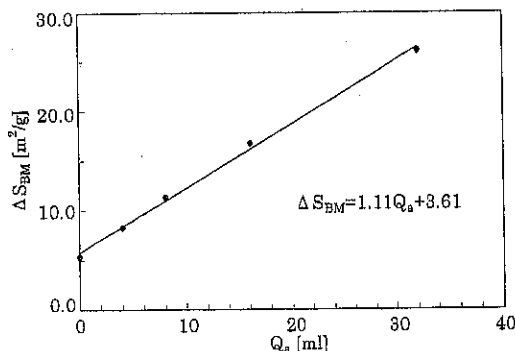


Fig. 3 Relationship between the specific surface area at grinding limit, ΔS_{BM} and the amount of grinding aid, Q_a (in case of vibration mill)

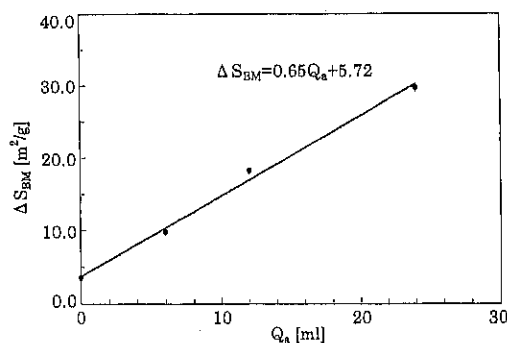


Fig. 4 Relationship between the specific surface area at grinding limit, ΔS_{BM} and the amount of grinding aid, Q_a (in case of tumbling mill)

表面積増加量 ΔS_{BM} は助剤添加量 Q_a の増加に伴いはば一定の割合で増大している。その関係は回帰計算によるとEqs. (2), (3)の一次式で表される。

$$\text{振動ミル: } \Delta S_{BM} = 0.65Q_a + 5.72 \quad (2)$$

$$\text{転動ミル: } \Delta S_{BM} = 1.11Q_a + 3.61 \quad (3)$$

ここで、それぞれの直線の勾配は、助剤の単位添加量あたりの比表面積増加量を意味している。逆に考えると、この勾配は碎料の単位新生表面積を得るために必要な助剤（メタノール）の量を表していると考えられる。添加した助剤が粉碎の進行にどのように寄与しているかは別途詳細に検討しなければならないが、例えば、助剤分子が新生表面に吸着して碎料粒子同士の凝集ないし再結合を防止する働きをしていると考えてみると、添加した助剤が新生表面に全て吸着されてしまえば粉碎は進行しなくなることになる。

そこで、粉碎限界に於いて、添加した助剤（メタノール）の全てが粉碎操作で生成した新生表面に一様に吸着したとしたら、何分子層を形成しているかを計算してみた。原料の仕込量 W (g)に対して、分子量が M (g/mol)、密度が ρ (g/cm³)の助剤を X (g)添加した場合、新生表面積 ΔS_{BM} に吸着した助剤の分子層 n (ー)は次式Eq. (4)で与えられる。

$$n = N_A X \sigma / W \Delta S_{BM} \quad (4)$$

ここで、 σ (m²/個)は助剤1分子の断面積、 N_A はアボガドロ数である。

いま、メタノール分子を球と仮定すると、分子量 M (32.0g/mol)と密度 ρ (0.791g/cm³)から、分子断面積は $(1.80 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{個})$ と計算できる。この値を用いてEq. (4)から吸着分子層 n を計算すると、振動ミルでは5.3分子層、転動ミルでは3.2分子層となる。すなわち、粉碎が進行するためには、新生表面にメタノールが振動ミルの場合は5分子層、転動ミルの場合は3分子層相当の吸着量が必要であると考えられる。

なお、振動ミルと転動ミルでは吸着分子層数に違いがある理由は今のところ不明であるが、粉碎機構の違いを論ずる手がかりになるかも知れない。

3.2 砕料表面の助剤吸着量

各粉碎ごとに得られる砕料の表面にどの程度の助剤が吸着しているか、砕料を加熱した際の発生気化成分量から算出を試みた。実際には砕料100gをマントルヒーターで所定の温度に加熱し、発生してくる気体成分を0℃トラップにより凝縮させ、その凝縮液量を砕料表面への助剤吸着量とした。

まず、凝縮液をGC-MASSで分析を行ったところ、比表面積増加（粉碎が進行している）期間の凝縮液はメタノールであった。このメタノールは粉碎操作により砕料に吸着していた助剤が加熱処理により脱着したものであると考えられた。そこで、砕料の加熱温度を種々変えて吸着したメタノールが完全に脱着する温度を探った。Fig.5に振動ミルに助剤メタノールを32ml添加して粉碎した砕料100gを加熱した際に発生する気体成分の0℃トラップ凝縮液量と粉碎時間の関係を示す。

150℃と200℃では得られた凝縮液量に差が現れているが、200℃と250℃ではほぼ同一の値を得た。他の粉碎条件の砕料でも同様の傾向が得られたので、250℃の値によって考察を行うこととした。

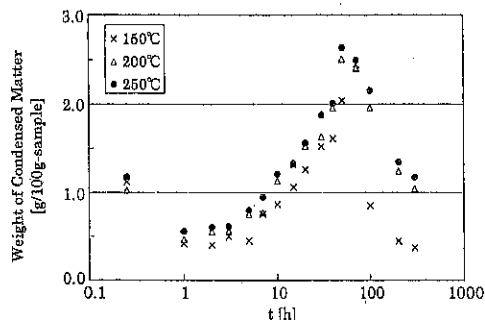


Fig.5 The weight of material condensed from the vapor generated by heating the sample (ground by vibration mill with methanol 32ml)

Fig. 5の250℃の値を ΔS_B の値と併せてFig.6に図示する。この図より、粉碎の進行による新生表面の増大と、凝縮液量の増大が同じ傾向にある様子が観察され、砕料の加熱によって発生する気体の凝縮液量が砕料に吸着していた助剤の量に対応していることが示唆された。

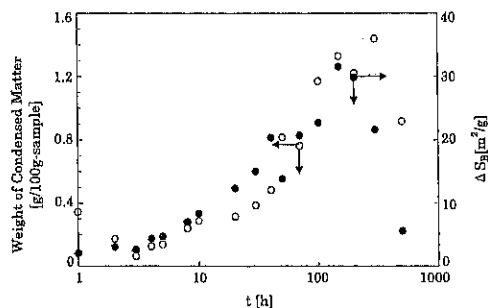


Fig.6 Correlation between the grinding aid adsorption and the specific surface area (ground by tumbling mill with methanol 24ml)

各粉碎条件で得られた砕料100gを加熱した際の発生する気体の凝縮液量と粉碎時間の関係について、振動ミルの場合をFig.7に、転動ミルの場合をFig.8にまとめて示す。どの条件においても ΔS_B が増加している間は凝縮液量も増加している。Figs. 9, 10は単位比表面積増加量当たりの凝縮液量（凝縮液量/ ΔS_B ）と粉碎時間の関係を示した図である。粉碎初期には若干のバラツキはあ

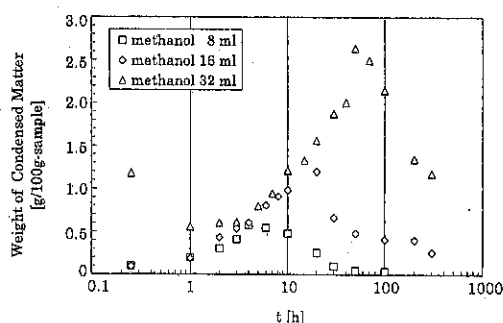


Fig. 7 The weight of the matter condensed from the vapor generated by heating the ground sample of 100g (in case of vibration mill)

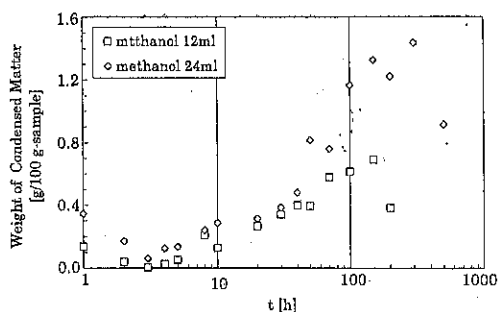


Fig. 8 The weight of the matter condensed from the vapor generated by heating the ground sample of 100g (in case of tumbling mill)

るが、粉碎進行中は、助剤添加量および粉碎時間に関係なく単位比表面積増加量当たりの凝縮液量がほぼ一定であることが観測される。前にも述べたように、凝縮液量は砕料の新生表面に吸着していたメタノールと考えられるので、粉碎進行期間における単位比表面積増加量当たりの凝縮液量がほぼ一定ということは、一定量のメタノールを新生表面に吸着させられるに十分な量のメタノールが粉碎空間（ミルの空間）に残存している間は粉碎が進行（ ΔS_B が増加）するものと考えられる。ちなみに、粉碎進行期間における単位比表面積増加量当たりの凝縮液量は振動ミル、転動ミルそれぞれ、0.5, 0.3 [mg/m²] 前後であり、Eq.(4)から算出された吸着分子層の比率（5:3）に一致する。この比率が何を意味するのか今のところ不明であるが、振動ミルと転動ミルの粉碎過程の違いを論ずる手がかりになるかも知れない。

また、Figs. 1, 2とFigs. 9, 10を見較べてみると、

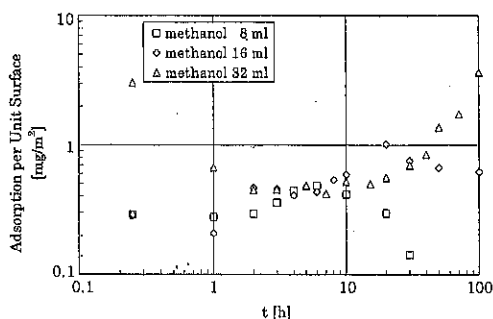


Fig. 9 The adsorption per the unit surface newly developed by grinding (in case of vibration mill)

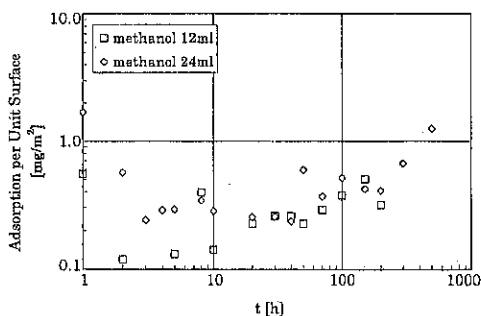


Fig. 10 The adsorption per the unit surface newly developed by grinding (in case of tumbling mill)

粉碎が限界に達し、逆粉碎が起こっていると思われる領域の単位比表面積増加量当たりの凝縮液量は粉碎進行領域よりも大きい傾向にある。これが何を意味しているのか今のところ分からないが、逆粉碎のメカニズム解明の手がかりになるかも知れないので、今後詳細な検討が望まれる。

3.3 X線回折による砕料の結晶構造解析

前節で考察したように、粉碎で生成した新生表面に所定量の分子層が吸着するに十分な助剤量が粉碎空間に残存している間は粉碎が進行すると考えられた。しかし、粉碎が限界に達した後の現象（逆粉碎を含めて）は単純に吸着メタノールの凝縮液量では考察が出来なかった。そこで、粉碎過程における砕料自身の結晶構造的変化をX線回折法で調べてみた。

Fig. 11砕料中に含まれるカルサイト型結晶含有率の粉碎時間変化を示した。いずれの粉碎条件でも粉碎操作によってカルサイト含有率が減少する

ことが確認された。しかしX線回折分析ではアラゴナイト型結晶の存在を示すピークは観測されず、カルサイトの減少分はアモルファス化したものと考えられた。また、メタノールを添加した場合は、粉碎限界に達した後、カルサイト含有率は急激に減少しており、その減少傾向は助剤添加量が多いほど顕著である。また、Figs. 1, 2の比表面積変化からも分かるとおり、逆粉碎の進行は助剤添加量が多いほど顕著であり、無定形化量と逆粉碎現象の間には何らかの相関関係があるとも考えられる。

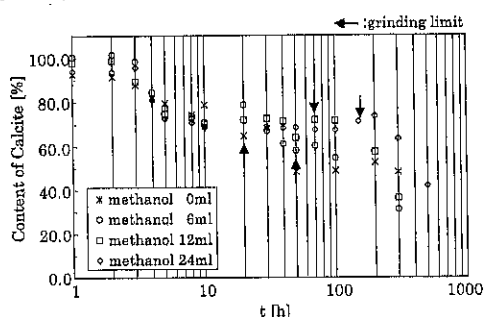


Fig. 11 The content of calcite of the ground sample by the XRD analysis

4. 結言

振動ボールミルおよび転動ボールミルを用いて、メタノールを粉碎助剤として炭酸カルシウムの粉碎を行った結果以下の知見を得た。

- 1) 振動ミル、転動ミルいずれの場合においても、粉碎進行中は助剤添加量に関係なくそれぞれの粉碎速度が一定であったが、限界比表面積増加量 ΔS_{BM} （粉碎限界に達したときの比表面積増加量）は添加したメタノール量によって大きく変わり、添加量が多いほど粉碎は進行した。
- 2) 今回行った実験範囲では、 ΔS_{BM} と助剤添加量 Q_a の関係は一次式で表され、この式から目標とする比表面積を得るための粉碎条件（助剤添加量）を推定することが可能となった。
- 3) 限界比表面積増加量 ΔS_{BM} が助剤添加量が直線的に依存することから、粉碎助剤は粉碎によって生成した碎料の新生表面積に吸着され、粉碎が進行するに従って粉碎空間の遊離助剤分子が減少して行き、やがてある新生表面に一定の吸着助剤分子層数を形成させるに十分な助剤が空間に残存なくなると、粉碎が限界に達す

るものと推測される。実験結果から計算すると粉碎を進行させるに必要な分子層数は、振動ミル、転動ミルそれぞれ、5分子層と3分子層であった。

- 4) 碎料の表面に吸着している物質を、加熱気化・凝縮法で測定した結果、吸着物質は助剤のメタノールであった。また、粉碎進行期間においては吸着しているメタノール量は比表面積増加量に比例しており、単位比表面積あたりの吸着分子量が一定であった。しかも、振動ミルと転動ミルにおけるその値の比は5:3であり、上記3)の結果と一致した。
- 5) X線回折法で碎料の結晶組成を調べた結果、カルサイト含有率は粉碎時間とともに減少し、アモルファス化していた。特に、メタノールを添加した場合は、粉碎限界に達した後に急激にアモルファス化が進行し、その傾向は添加量が多いほど顕著であった。この傾向は粉碎限界後の比表面積の変化にも同様に見られたので、この現象は逆粉碎のメカニズムを解く一つのカギになると期待される。

謝 辞

この原稿を執筆するにあたり、創価大学 工学部 山本英夫教授に貴重な助言をいただきましたことを、深く感謝いたします。

記 号

Q_a	: 粉碎助剤添加量	[m/l]
S_B	: 碎料の比表面積	[m ² /g]
S_{B0}	: 原料の比表面積	[m ² /g]
t	: 粉碎時間	[h]
ΔS_B	: 粉碎操作に伴う比表面積増加量	
	$= (S_B - S_{B0})$	[m ² /g]
ΔS_{BM}	: 限界比表面積増加量	[m ² /g]

引用文献

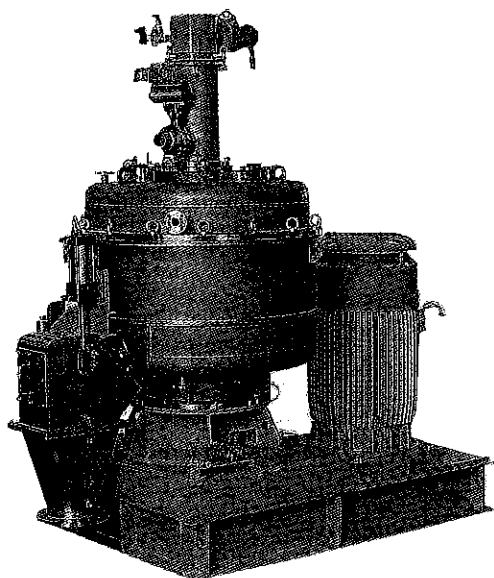
- 1) 八嶋三郎, 粉体と粉体物性, 培風館, 182 (1986)
- 2) Suganuma, A., S. Nakamura and T. Hamada, Funsai, 32, 12 (1988)
- 3) Suganuma, A., Y. Fujii and T. Hamada, Funsai, 34, 4 (1990)

メカノフュージョン[®] システム AMS — 高機能粉体を生み出す粒子複合化装置 —

研究開発部*

●メカノフュージョン(表面融合)とは

複数の異なる素材粒子に或る種の機械的エネルギーを加えて、メカノケミカル的な反応を起こさせ、新しい素材を創造する技術です。粒子の組合せには無限の可能性があり、幅広い分野においてメカノフュージョンによる材料高機能化のための粒子設計・粒子加工が実現されています。

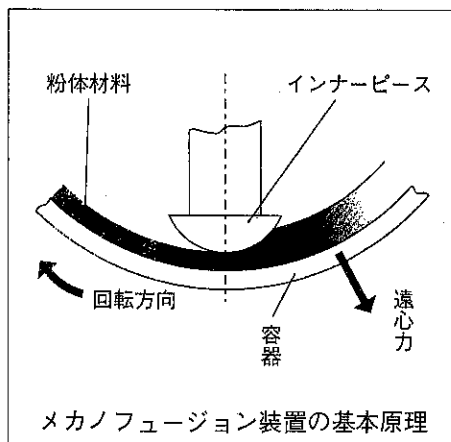


●特長

- ①複合粒子の作製、粒子形状制御(球形化、扁平化)、精密混合等の処理が可能。
- ②粒子の高機能化処理を前混合なしで実現。(前混合追加の場合はさらに時間短縮が可能)
- ③従来機通りのメカノフュージョン効果を発揮しつつ、大量処理のスケールアップが可能。
- ④供給・排出が容易、全量排出が可能。
- ⑤ケーシングに水冷ジャケットを設置し、品温制御が可能。
- ⑥当社従来機と比較すると装置がコンパクトで、大幅な省スペース化を実現。

●原理・構造

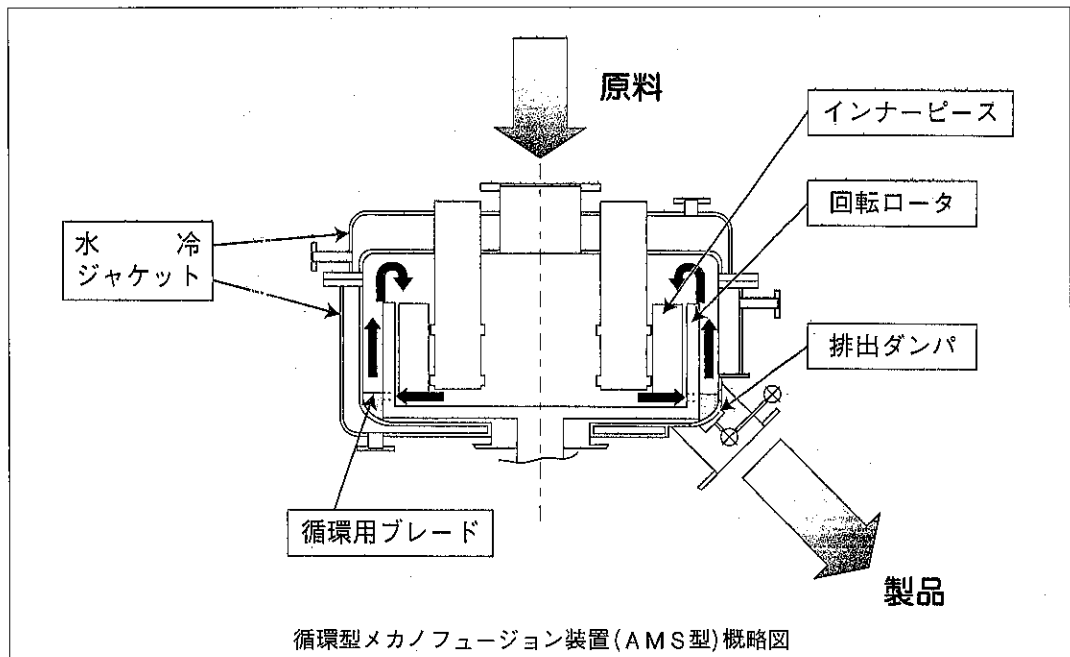
メカノフュージョン装置の基本原理は下図の通りです。



*ホソカワミクロン株式会社

(〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1-9)

Tel. (072) 855-2231



回転容器内に投入された粉体原料は、遠心力によりその内壁に押しつけられて固定され、曲率半径の異なるインナーピースとの間で強力な圧縮・剪断力を受けます。

新しいメカノフュージョンシステム (AMS型) では上図の通り、回転ロータ壁面のスリットを通してロータ外側に送られた粉体原料は、それに取り付けられた循環用ブレードによってロータ上部に搬送され、再び回転ロータ内に戻され、インナーピースから強力な力を受けます。このような粉体原料の3次元的な循環と効率的な圧縮・剪断処理

が高速で繰り返されて、粒子複合化等の処理が行われます。

● 応用例

メカノフュージョン装置は、有機・無機物質、金属、セラミックス等の微粒子の複合化や表面改質、粒子形状のコントロール、ならびに粒子レベルでの微細精密分散混合によって、高機能化粒子の作製、新素材粒子の機械的な大量処理が可能です。

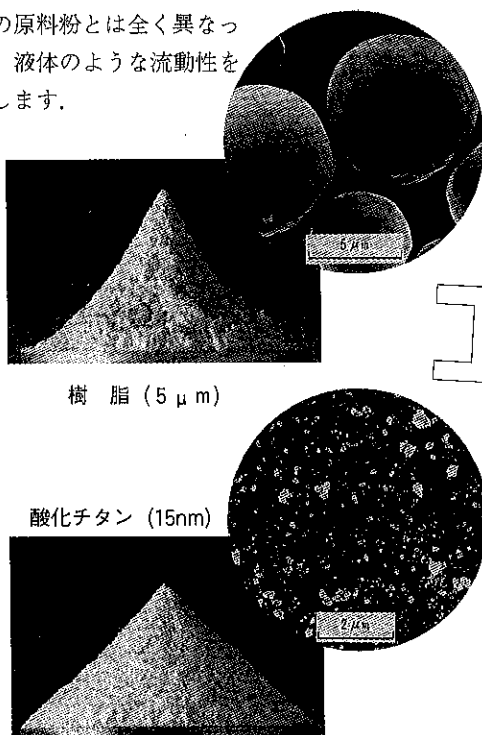
〈制御技術〉	〈例〉
粒子表面化学構造の制御	触媒特性
粒子溶解・吸収性の制御	リリースコントロール
界面特性の制御	ぬれ性
	分散・凝集性
光学的特性の制御	光エネルギー吸収
	紫外線遮へい
熱的特性の制御	耐熱性
力学的特性の制御	粉体の流動性・分散性・付着性・伸展性
	一個粒子の機械的強度
電気的特性の制御	帯電性
磁気特性の制御	
粒子の他相からの遮断	マスキング
	変質防止
有用物質の少量化	担体粒子に有用物質を結合
粒子形状の制御 (球形化)	流動性・充填性
粒子形状の制御 (扁平化)	配向性
微細精密分散混合	オーダードミクスチャ

〈応用分野〉

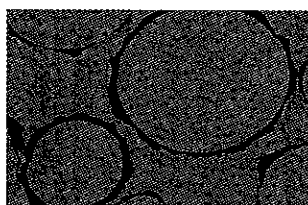
触媒
セラミック部品
電気部品
磁石
トナー
電子部品
化粧品
医薬
顔料
Liイオン 2次電池
Ni-MH 2次電池
燃料電池
バイオケミカル
セメント材料
粉末冶金
サーメット原料

〈化粧品への応用例〉

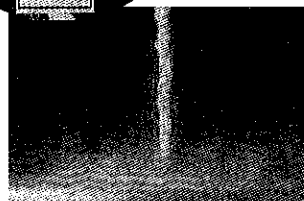
メカノフュージョンは、シンプルな操作で短時間に、数ミクロンレベルの微粒子の表面にナノ粒子を融合させることを実現しました。例えば、PMMA粒子（平均径 $5\mu\text{m}$ ）の表面に酸化チタン超微粒子（BET径 15nm ）を複合化させると、得られる製品は、元の原料粉とは全く異なった、液体のような流動性を示します。



Tiマッピング写真

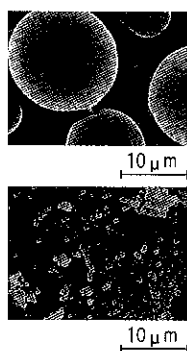


粒子断面

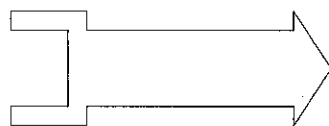


1. 粒子複合化

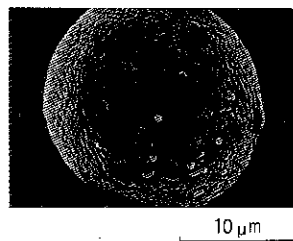
1.1 樹脂の帯電性制御例（樹脂／樹脂）



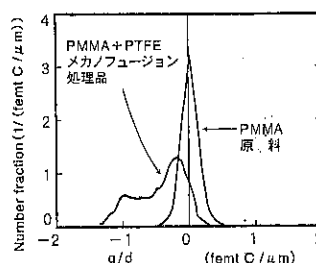
PMMA粒子



フッ素樹脂超微粒子

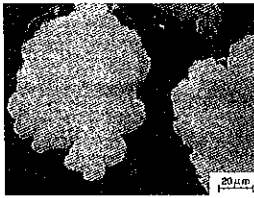


PMMA粒子の表面に超微細なフッ素樹脂粒子を融合させることによって、帯電性の弱いPMMA原料から負極帯電性の強い微粒子への改質が行われています。



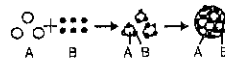
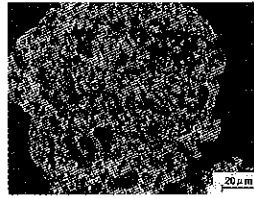
1.2 軽量耐熱材料への応用例 (金属/金属)

表面被覆型粒子



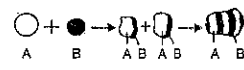
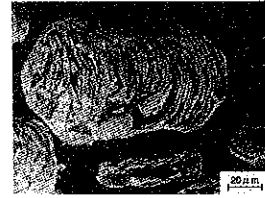
(1) ニッケル(白)とアルミニウム(黒)粉末のメカノフュージョン処理によってつくられた被覆型構造。

微粒子分散型粒子



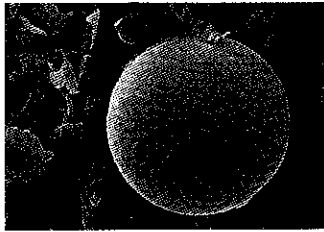
(2) ミクロンサイズのNi-Al複合粉末を高速回転でメカノフュージョン処理することによりできた凝集構造。

ラメラ構造型粒子



(3) ジルコニア媒体を用いてメカノフュージョン処理されたNi-Al複合粉末により形成されたラメラ構成。

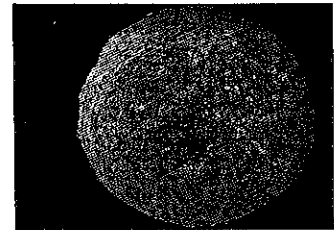
1.3 電子・電気部品への応用例 (金属/セラミックス)



10μm



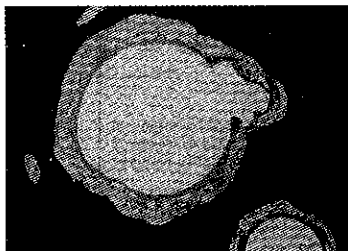
10μm



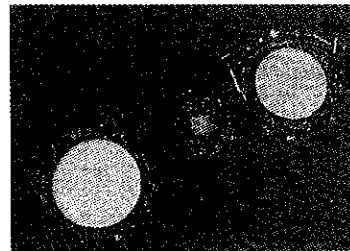
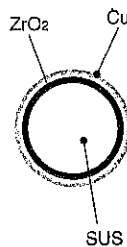
10μm

金属微粒子の周りにセラミックス超微粒子を表面融合させることにより、これを圧縮成形、焼結した材料は金属的な電磁気作用を持ちながら、絶縁性のある新素材が生まれています。

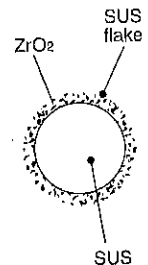
1.4 高性能構造材料への応用例 (金属/セラミックス多相被覆層型複合粒子)



10μm



10μm



ステンレス (SUS316L) 球形粒子の表面上にジルコニア超微粒子層と銅超微粒子層を2段階に表面融合させた2重被覆層型複合粒子です。

このようにして金属の弾性とセラミックスの耐磨耗性を兼ね備えた新しい材料が生まれます。

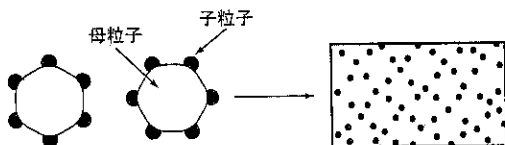
ステンレス球形粒子上にフレーク状ステンレス粒子とジルコニア超微粒子の混合物を、表面融合させた多相分散被覆層型複合粒子です。

この他、様々な材料の組合せや粒子構造・設計の可能性が広がります。

1.5 複合化の被覆率と成形体の構造制御例

(a) 粒子分散型複合材料の作製

(例：母粒子ー金属／子粒子ーセラミックス)

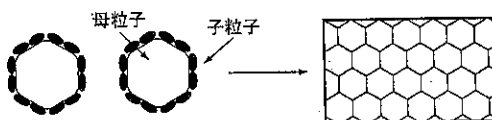


母粒子表面にスポット的に子粒子を表面融合させた粒子の成形、焼結により、マトリックスに超微粒子が分散した材料が得られます。

(応用例：高温高強度材料)

(b) ネットワーク構造型複合材料の作製

(例：母粒子ーセラミックス／子粒子ー金属)



母粒子表面を超微粒子で完全におおった複合粒子を用いることによって導電性をもったセラミック基材料や絶縁性をもった金属基材料を作ることができます。

(応用例：電気・電子部品、磁石材料、電池材料)

2. 粒子形状制御

2.1 球形化の例（電池材料）

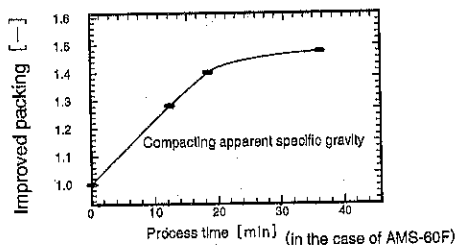
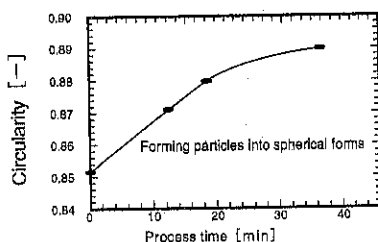


処理前



処理後

メカノフュージョン処理によって一般に粒子の球形化が図られ、粉体の流動性の向上、充填密度



の向上、粒子帯電量のコントロール等にご利用されています。

2.2 偏平化（電池材料）

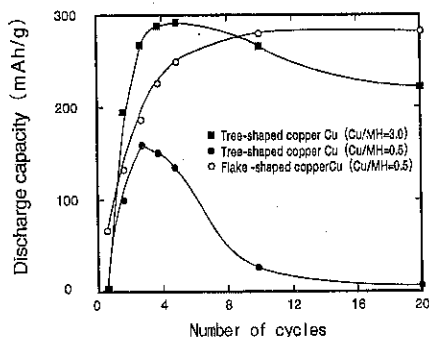


処理前



処理後

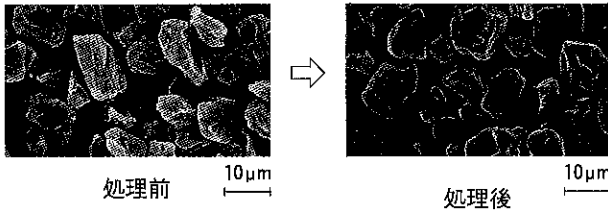
銅粒子の偏平化処理例



Addition of Cu to the hydrogen-occluding alloy for the negative electrode of a nickel-hydrogen battery and its impact on particle forms

メカノフュージョン処理での処理条件の工夫により、金属粒子の偏平化が図られます。偏平粒子は、電池電極材料や電子部品用特殊塗料、各種フィラー等で製品特性の向上に大きな効果を示しています。

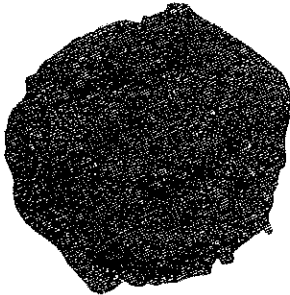
2.3 球形化と粒子複合化の同時処理例 (トナー)



角張ったトナー粒子の粉碎品に帯電制御剤、流動性改善剤等を表面融合させながら球形化することにより、流動性に優れ、かつ適当な帯電量を持ったトナー製品を作製することができます。

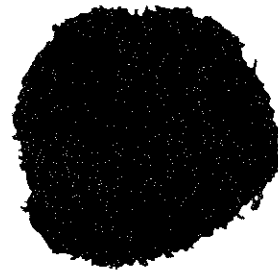
3. 精密混合から機械的融合へ

3.1 色合いの比較 (黄色酸化鉄に紺色染料 (5 wt.%) を添加したもの)



一般の高速攪拌混合機処理品

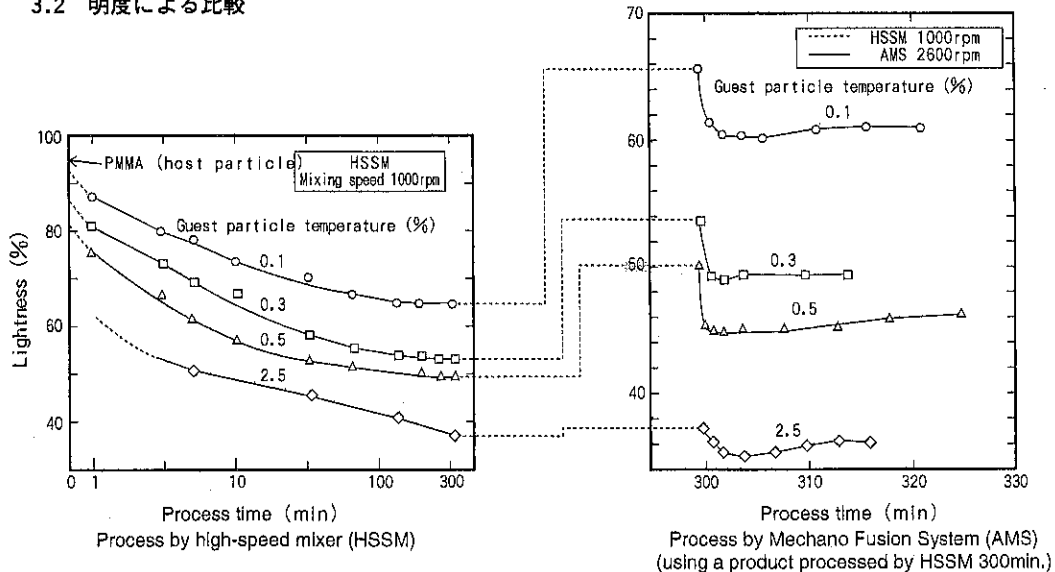
メカノフュージョン処理は、その強力な圧縮剪断力により、凝集体を微細に分散させ、粒子レベルでの精密混合を行いながら、メカノケミカル的



メカノフュージョン処理品

な改質が図られます。そのため、従来の高速攪拌混合装置により処理した混合物とは異なった色合いが得られます。

3.2 明度による比較



黒色のマグネタイトブラック粉 (ゲスト粒子) と、白色のPMMA粉 (ホスト粒子) の混合処理効果の程度を、光学的明度で評価した結果、高速攪拌型混合機で5時間混合した混合物を、メカノ

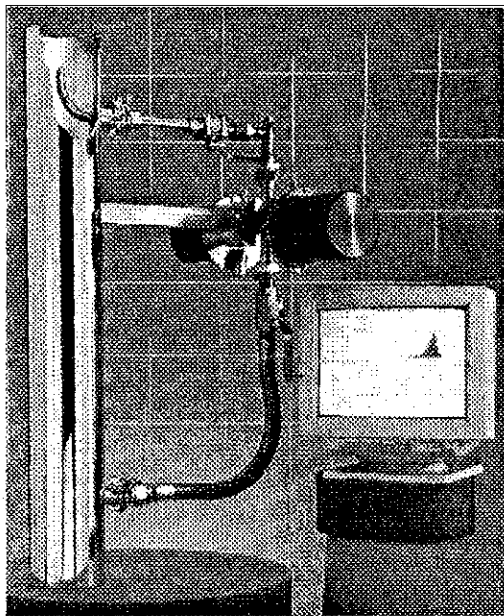
フュージョン装置で数分間処理することによって、その明度が大幅に減少し、精密混合・融合が進んでいることが明らかになっています。

乾式オンライン粒度測定とその応用

ホソカワミクロン株式会社 粉体システムカンパニー*

花川 忠己

1. はじめに



粉体プロセスでは液体や気体の場合と異なり配管ライン中でのモニタリングが非常に難しく特に粉粒体の粒度分布となると実用化されている物は数少ないのが現状である。

その反面、製造ラインに携わる人的コストの削減やプロセスの自動化などについてもコストパフォーマンスの向上や品質管理などの側面から近

年オンライン(インライン)計測が注目され始めてきている。

多くの粉体プロセスラインにおいて粉粒体の粒度分布の測定は、測定担当者や現場作業者が定期的にサンプルを採取しラボタイプ(オフライン)の粒度測定機で測定しその結果からプロセスの運転状況を監視しているのが現状である。また、粉体の特性に対する要求は益々高度化し多様化してきており、粉体の重要な特性の一つである粒度は平均粒径だけではなく、その分布までも精密に制御することを要求されてきている。

オンライン粒度分布測定機EPCSは乾式のレーザー式粒度分布測定機として粉体の空輸、及び搬送のラインから直接サンプリングし、リアルタイムに粒度分布を測定することが出来る装置である。また、必要に応じてその情報をプロセスの制御にフィードバックする事が出来るため、今後様々な応用が期待できるモニタリング装置である。

本論では、EPCSの測定機構と適用事例、他の測定機器との比較、また実ラインに適用する場合の問題点などについて述べる事とする。

2. システムの概要

図1に粒度測定機EPCSの測定の機構と標準的なシステムの構成図(図2)を示す。

測定サンプルは粉体搬送ラインからエジェクタの負圧により吸引され、EPCS本体の測定ゾーン(オプティカルヘッド)に送り込まれ、再び搬送ラ

*ホソカワミクロン株式会社

(〒541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5番14号)

Tel. (06)6233-3960

インに戻される。測定ゾーンと光学部はガラスによって遮蔽されており、そのガラス窓にエアパージする事で粉体を含んだ雰囲気中でも安定した連続的な測定を可能にしている。

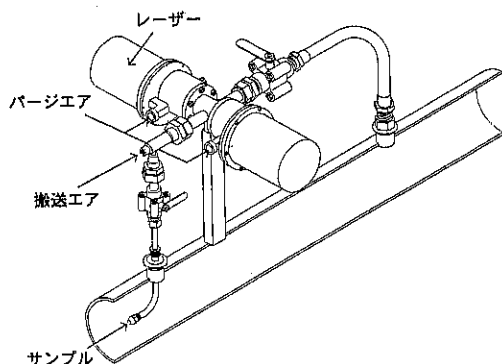


図1 EPCSの測定機構

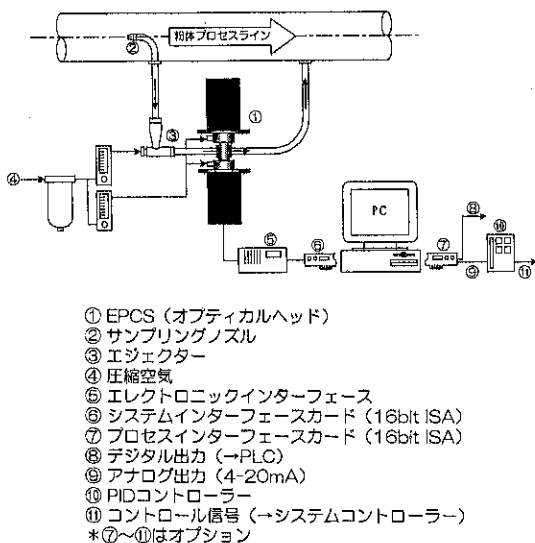


図2 EPCSシステム構成図

オプティカルヘッドはレーザー回折・散乱法を測定原理とする光学系により構成されており、測定ゾーンを粉粒体が通過することにより得られる回折パターンを電気信号に変換し、コンピュータに送られる。モニター上では粒度分布だけでなく50% (10%, 90%) 径や測定ゾーンを通過した粉体の濃度情報 (Transmission) など6項目までを最短で1秒毎のトレンドグラフとして表示、記録

が出来る。(図3モニター画面)

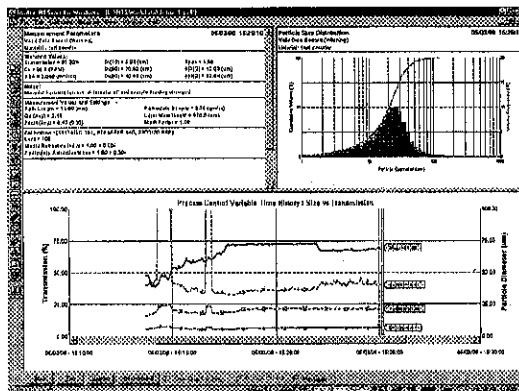


図3 モニター画面

また、必要に応じてこれらの値を4-20mAの計装信号として外部制御機器へ出力することや、制御ソフトウェアがMS-WINDOWS上で動作する為、LANによる測定データの共有も可能である。

また実プロセスラインでは、1台のEPCSで最大6ヵ所からのサンプリングが可能でマルチラインシステムの制御ソフトによりモニター上で各サンプリングポイントでの粒度分布を画面を切替える事によって監視する事ができる。(図4 マルチライン測定)

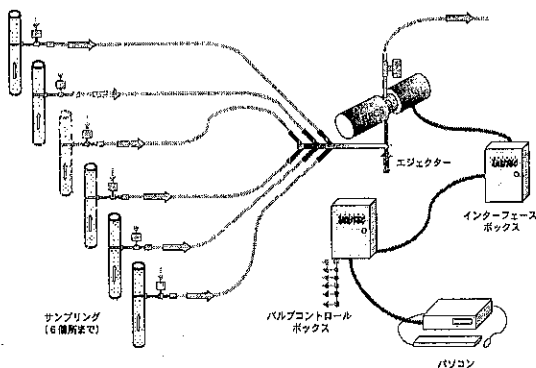


図4 マルチライン測定

3. 実機への適用とデータの評価

図5に粉体プロセスへの適用例として粉体塗料の分級装置にEPCSを取付けた場合のフロー図を示す。スクリュウ式の供給機で粉体は、弊社の風力分級機（ミクロンセパレータMS-1型）に気流で搬送され分級ロータの回転数を変える事で分級

ロータの遠心力と吸引する風量とのバランスから所定の粒度の製品を捕集するものである。

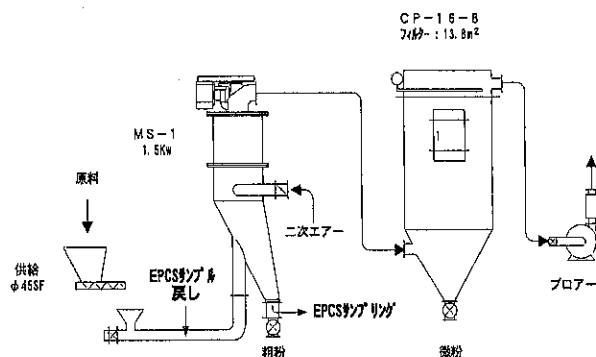


図5 適用例

MS-1では分級機本体の粗粉(製品)出口から口径 ϕ 4mmのノズルを使用して系内からサンプルを抜き出し測定後、分級機供給側に戻している。EPCSのパージェアー量およびエグクターエア量は各々 $0.19\text{m}^3/\text{min}$ 、 $0.14\text{m}^3/\text{min}$ とした。

ここでは分級機のロータ回転数を2850から4350 min^{-1} に高速に変化させた時の粒度分布の測定結果を図6aに示す。横軸には分級回転数、縦軸には平均粒子径を取りプロットしている。また比較の為にラボタイプの湿式レーザ回折散乱粒度分布測定機(マイクロトラックHRA)での結果を併記した。EPCSの測定結果は約 $1\mu\text{m}$ 程度小さい値を示しているが、分級回転数の変化に伴う各粒子径の変化の傾向が確認できた。

これから測定手法の違いはあるにせよ相関性は十分にあり、実用的に問題が無い事の実証ができた。

同様に図6bに弊社のジェットミルAFGでトナーを粉砕した場合の結果を電気抵抗法の代表であるコールターカウンターでの測定とEPCSの粒度分布の相関を示す。EPCSはコールター法の測定結果に比べて約 $1\mu\text{m}$ 大きくなっているが、良い相関関係にあると判断できる。

EPCSはこのように粒度分布と粉体濃度を同時にリアルタイムに測定できることから、プロセスラインを停止することなく、各機器の最適条件を

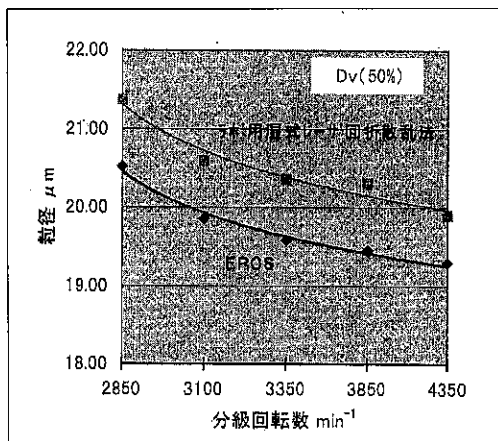


図6a 測定結果の比較Ⅰ

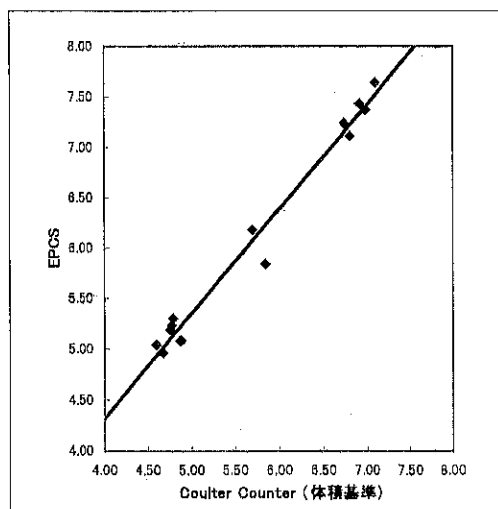


図6b 測定結果の比較Ⅱ

見つける有効な手段として用いることが出来ると考えられる。

また、本機の大きな特徴として乾式の系内でのオンラインの粒度分布測定が可能である為に、系外へ粉を抜き出すのが困難な毒性のある物、金属粉末や希土類磁石原料のように微細化する事で空気と接触し発火性のある粉体に対しても不活性ガス中でのサンプリングが可能であるのでプロセス配管中に適用するには有効な装置である。

図7に弊社のラボタイプのジェットミル100AFGにEPCSをインラインで直結した例を示す。粉体を系外に取り出すことなく、また分級直後の分散の良い状態のまま測定することで安定したモニタリングが可能である。

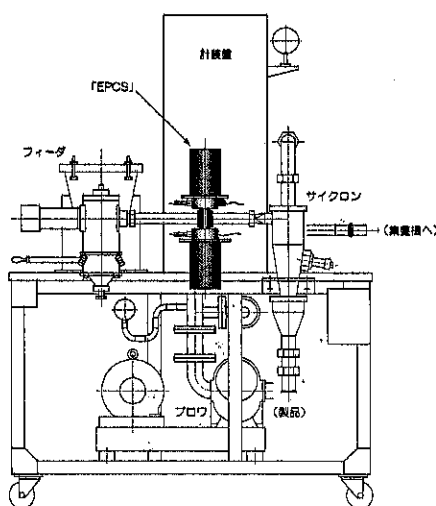


図7 100AFG+EPCS

4. 運転の監視(モニターリング)

測定中のトレンドグラフを図8に示す。これは弊社の分級機構内蔵式の粉砕機 ACMパルバライザでの運転の状況を 粒度と機内濃度を測定した結果です。粉砕直後 機内の濃度が上昇し安定期を経て 分級回転数を変更する事でカットポイントが変更され濃度、粒度 共に変化している様子が時間経過を横軸としてモニターリングが可能で系内の様子が監視できる。

5. サンプルングの問題

粉体プロセスの場合、その大半がハンドリングに関して何らかの問題をもっていると言っても過

言ではない。EPCS自体も同様で如何に配管中の粉粒体をサンプリングするかが測定の安定性と実用面での大きな障害となってくる。サンプリングした粒度分布がその系全体の代表値といえるかがこのような測定の場合最も必要な事である。

まずハード面での問題として付着(固着)、摩耗であるがこれは材質や形状を検討する事で対処が可能である。それよりも適正なサンプリング濃度と脈動つまり定量的に安定した状態で制御する事が問題である。

その例として適正濃度で測定した場合に比べ過剰な粉体が吸入された場合エジェクターでの分散が不十分となり、粗粉側に凝集物として測定されてしまい平均径D50が安定していてもD90が大きく変動する原因となる。この事は時間毎にサンプリング濃度の変動からも確認ができる。サンプリングの脈動の影響を確認する為にスクリュウ式の供給機で供給した場合とエジェクターで脈動を均一に分散させて供給した場合の比較テストからも明らかであった。先に述べたように本装置の性能に関してサンプリングの問題は非常に大きく実際のプラントからのサンプリングの採集箇所にも考慮が必要である。

また、空気輸送されている配管中からのサンプリングに関しては比較的安定はしているものの偏流(偏析)による片寄った測定の可能性もある。一般よく知られた方法として整流板などによる偏析の防止や横配管よりも縦方向からサンプリングで比重の重いサンプルに対応する事も有効な手段である。

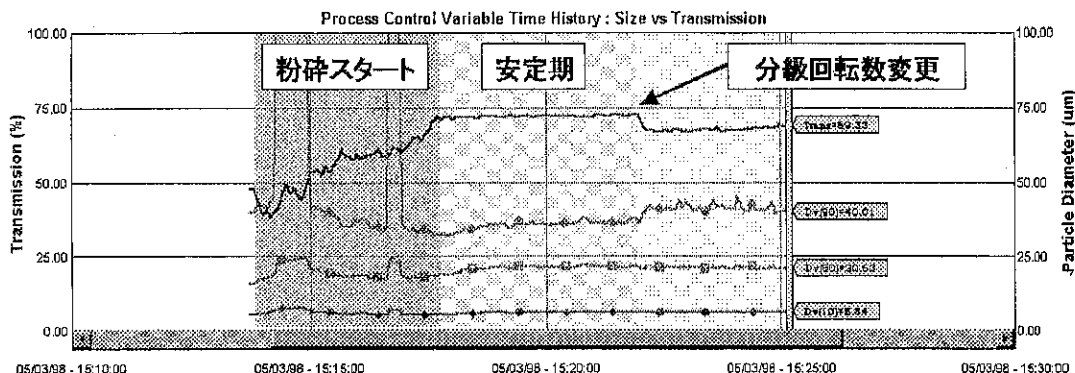


図8 ACMパルバライザで粉砕中に分級ロータの回転数を変えた場合の測定例

6. おわりに

オンライン粒度分布測定機EPCSは配管中の粉粒体粒子を粒度分布を乾式で且つリアルタイムで測定できる為、プロセスのモニタリングは勿論のこと、メンテナンス上の早期対策や省力化、不良サンプルの減量などコスト面でのメリットが多く、また人的な環境問題の面でも無人での遠隔地からのプロセスラインの監視、制御も可能である為、今後多くのアプリケーションへの応用が期待される装置である。

＜EPCS概略仕様＞

測定法：レーザー回折・散乱法

測定範囲：0.5～1000 μ m

粉体濃度：1～10000ppm（体積ベース）

必要圧縮空気：0.85m³/min at 0.4Mpa

電源：AC100V 50/60Hz

パソコン：DOS/V機（Windows搭載）

特許一言メモ No.173

特許法の改正について

特許法の一部改正に伴い制度の改正が行なわれた。今回の改正では、①審査請求期間の短縮、②新規性阻却事由の拡大、③早期出願公開制度の導入、④特許料等の料金の引下げ、⑤権利侵害に対する救済措置の拡充、⑥商標法の改正、等が行われる。以下はその概略で、

- ①審査請求期間の短縮については、現行の出願日から7年が3年に変更される。（平成13年10月1日より施行）
- ②新規性阻却事由の拡大については、新規性の範囲を国内公知・公用から外国における公知・公用を含めた世界公知・公用に拡大すると共に、インターネット上で開示される技術情報も新規性の阻却事由として取り扱われるようになった。また、これに伴い新規性喪失の例外の適用にインターネットによる発表も含まれることになった。（平成12年1月1日より施行）
- ③早期出願公開制度の導入については、出願後1年6ヶ月以降に行われていた通常の出願公開よりも早く出願公開を行うことで早期に補償金請求権の行使を可能にし、第三者の模倣に対処できるようにした。（平成12年1月1日より施行）

- ④特許料等の料金の引下げについては、請求項数の増加に応じた料金の増加割合の引下げ、及び資金力に乏しい個人を対象としていた特許料・審査請求料等の特例措置を資金力に乏しい法人に対しても適用されるようにした。（平成11年6月1日より施行）

- ⑤権利侵害に対する救済措置の拡充については、工業所有権の侵害訴訟における侵害行為と損害の立証を容易化して実質的な損害賠償の実現を図ると共に、罰金額を上げるなど刑事罰を強化することになっている。（平成12年1月1日より施行）

- ⑥商標法の改正については、マドリッド協定議定書加入により加盟国への国際商標出願が可能となり、一出願・一言語（例えば英語）での複数国への出願が可能で経費節減となること、かつWIPO国際事務局の国際登録簿により一元的に管理することができるなどの利点がある。同議定書の加盟国はEC諸国を中心に現在37カ国。（平成12年1月以降の施行予定）

（特許室）

第5回 ホソカワ粉体工学シンポジウム報告

第5回ホソカワ粉体工学シンポジウムが平成11年1月28日(木)、大阪科学技術センターにおいて粉体技術談話会主催、ホソカワミクロン(株)後援のもと開催され、テーマ「粒子形状の制御と応用」について活発な講演と討議がなされた。

●プログラム

◎第一部：一般基調講演

講演 「形の科学」

東京農工大学 教授 高木 隆 司

◎第二部：関連トピックスならびに討論

セッション1 テーマ 「粒子形状を測る」

「フラクタル次元による粒子形状表現とその応用」

姫路工業大学 助教授 鈴木 道 隆

セッション2 テーマ 「粉体合成と粒子形状制御」

「単分散ヘマタイト粒子の精密形態制御」

東北大学 助教授 村 松 淳 司

セッション3 テーマ 「粒子形状の分離と応用」

「機械的手法による粒子形状制御技術」

資源環境技術総合研究所 室長 遠 藤 茂 寿

セッション4 テーマ 「粒子表面形態の制御とその応用」

「フラクタル微細構造による超撥水／超親水性の発現とその応用」

花王株式会社 四分一 敬

ホソカワ ニュース

◎井伊谷鋼一先生 ご逝去

(平成10年11月)

井伊谷鋼一 京都大学名誉教授が、平成10年11月26日ご逝去されました(享年81歳)。1月21日、京都公益社・ブライツホールにて追悼式が行われ、業界の代表として細川会長が追悼の辞を述べられました。

先生は、我が国における粉体工学を、1つの学問分野として確立させることに大きく貢献されたのみでなく、粉体工業界との関わりを重要視され、現在の「日本粉体工業技術協会」の前身である「粉体工業懇話会」という、活性度の高い産学協同の協会組織を構築されました。さらに国際展開にも積極的に取り組み、粉体工学の分野での日本の立場を世界的レベルに高められると共に、国際的な交流の進展に貢献されました。

また、当社発起の「粉体技術談話会」では常任委員として、そして「ホソカワ粉体工学振興財団」では理事として終始ご支援、ご協力頂きました。

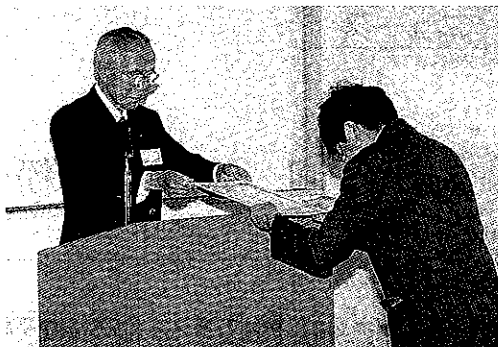
粉体工学の発展の歴史に多大なご功績を残され、また、当社に深いご理解とご協力を頂いた井伊谷先生に心から感謝申し上げると共に、ご冥福をお祈り申し上げます。

◎平成10年度粉体工学に関する助成・援助金贈呈式

(平成11年1月)

ホソカワ粉体工学振興財団による、平成10年度粉体工学に係わる研究者への助成金、国際交流・研究発表者への援助金並びに研究成果に対する褒賞金贈呈式が、1月22日(金)に枚方技術開発センターにて開催されました。

今回は、褒賞(KONA賞)が、京都大学 増田弘昭教授と慶應義塾大学 仙名保教授の2名の方に贈られたのを含め、総勢39名の方々に2,250万円が贈呈されました。



◎衝撃式超微粉碎機 イノマイザ“INM”

“中堅・中小企業新機械開発賞”を受賞

(平成11年3月)

平成11年3月、イノマイザの開発に対して中堅・中小企業新機械開発賞が授与され、ホソカワミクロン(株)代表者として細川社長ならびに開発担当者である猪ノ木雅裕、中島康宏、浅原和宏の3名に、賞状と記念品が贈呈されました。この賞は、通商産業省および中小企業庁の後援のもとに、機械振興協会が委嘱した学識経験者から成る審査委員会が、中堅・中小企業(資本金50億円以下または従業員数1500人以下)において過去3年以内に、わが国の技術の進展に貢献した技術開発(過去3年間以内)を審議し、受賞者を決定しているものです。

第29回となる今年度は、公共団体・国公立試験研究機関などから推薦された28件の中から6件が受賞となりましたが、アイデアの新規性と省エネルギー効果が高く評価されたイノマイザが、粉碎機の開発としては初めての受賞となりました。

(研究開発 猪ノ木雅裕)



第29回(平成10年度)中堅・中小企業新機械開発賞授賞式
平成11年3月26日 於 機械振興会館

“粉碎”誌投稿規定抜粋

1. 原稿の種類

1.1 研究報告

粉体工学に関連する完結した研究で、他誌に未発表のもの、和文の著者摘録と英文要旨をつけて下さい。また図表の説明は英訳して下さい。なお、研究報告には査読があります。

1.2 技術報告

粉体工学に関連する工業化試験、工業装置の運転あるいは設計法に関する研究成果をまとめた内容のもの。なお、技術報告にも査読があります。

1.3 総説（解説および講義も含む）

粉体工学に関連あるいは寄与する分野の解説的記事。この場合特に著者の意見や見解を盛り込んだ入門的にわかり易く説明したもの。

1.4 参考資料

粉体工学に関連する研究や調査などのメモ、記録、あるいは装置の設計、運転、測定等に必要と思われる内容をもつもの。粉体工学に関連する問題に対する意見あるいは討論、本誌に発表された研究論文に関する補遺あるいは意見を記述したもの。

1.5 文献紹介

粉体工学に関連する文献の紹介、紹介者の意見や批判を適当におりませたもの。

1.6 随筆

1.7 その他

2. 原稿の編集

1) 研究報告および技術報告につきましては査読委員の査読結果に従って訂正を求めることがありますので御協力下さい。

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。実費にてお届けいたします。

4) 掲載済みの原稿は返却いたします。

5) 掲載しました原稿に対しては若干の稿料を送らせていただきます。ただし、研究報告および技術報告は原則として抜刷50部贈呈し、稿料は支払いません。

◎連絡先

〒573-1132 枚方市招提田近1丁目9番地

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所

“粉碎”編集事務局宛 (Tel 072-855-2220)

原稿募集

“粉碎”誌の原稿を募集いたします。粉体工学に関連する研究報告、技術報告、総説、参考資料、文献紹介、随筆など特徴ある記事をふるって御投稿されるようお願いします。ご一報いただきましたら、原稿用紙をお送りいたします。

次号発行予定 平成13年1月末日

原稿締切 平成12年8月末日

編集後記

* (財)ホソカワ粉体工学振興財団主催、ホソカワミクロン(株)後援で、「第32回粉体工学に関する講演討論会」が平成10年8月27日、ホテルラフォーレ東京で開催された。そのご講演5題を特集として本誌に掲載した。

今回はテーマとして「最近の造粒と粒子設計」を取り上げ、熱心な講演と討論がなされた。

* 粉体工学の偉大な指導者であられた神保元二先生（名古屋大学名誉教授）が平成11年5月27日、吉岡直哉先生（京都大学名誉教授）が平成11年9月10日、ご逝去されました。

先生のご冥福をお祈り申し上げます。（合掌）

* 粉体技術懇話会主催、ホソカワミクロン(株)後援で平成11年1月28日、大阪科学技術センターに於いて「第5回ホソカワ粉体工学シンポジウム」が粒子形状の制御を応用というテーマで開催された。そこでの発表の一部も本誌に掲載した。

(T・K)

“粉 碎” No.43 1999年

平成12年2月20日 印刷

平成12年2月25日 発行

編集発行責任者 横山 豊 和

発行所 ホソカワミクロン株式会社

粉体工学研究所

大阪府枚方市招提田近1丁目9

印刷所 ナニワ印刷株式会社

大阪市北区天満1丁目9-19

最高峰を形成する製品群 山麓に広がる周辺技術 粉体技術のホソカワ

医薬品機器

カウンタージェットミル
ファインインパクトミル
ファーマバクタ+フレッククラッシャ



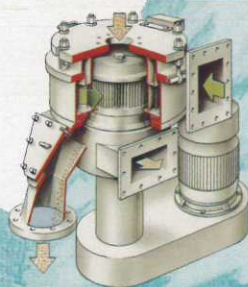
混合機

VNミキサ
サイクロミックス
タービュライザ



分級機

ミクロンセパレータ
TSPセパレーター
ターボブレックス



造粒機

アグロマスタ



直接成形焼結装置

真空型メカノフュージョン



粉碎機

イノマイザ
ACMパルベライザ
ミクロンジェットT型



供給排出機

ストット充填計量装置
バルクタッパ



粉体測定機

イースパートアナライザ
アグロボット
パウダテスタ



その他、当社は各種粉体機器を豊富にとり揃えています。

プロセステクノロジーで未来を拓く



ホソカワミクロン株式会社

〒541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5-14 TEL.(06)6233-3960 FAX.(06)6229-9250
〒173-0004 東京都板橋区板橋3丁目9-7 TEL.(03)5248-5700 FAX.(03)5248-5709