

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4678591号
(P4678591)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月10日(2011.2.10)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 13/14 (2006.01)	BO1J 13/02 B
CO8F 220/44 (2006.01)	CO8F 220/44
A61K 9/52 (2006.01)	A61K 9/52
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 J

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-251223 (P2005-251223)	(73) 特許権者	000104124
(22) 出願日	平成17年8月31日(2005.8.31)		カシオ電子工業株式会社
(65) 公開番号	特開2007-63405 (P2007-63405A)		埼玉県入間市官寺4084番地
(43) 公開日	平成19年3月15日(2007.3.15)	(73) 特許権者	000001443
審査請求日	平成20年1月29日(2008.1.29)		カシオ計算機株式会社
			東京都渋谷区本町1丁目6番2号
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超音波破壊用マイクロカプセル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

保護外壁内に気体、及び液体及び/又は固体を内包するマイクロカプセルであって、前記保護外壁はエチレングリコールジメタクリレート及びアクリロニトリルを含み、超音波により破壊可能であることを特徴とするマイクロカプセル。

【請求項2】

前記エチレングリコールジメタクリレートとアクリロニトリルの比率が8:1~1:2であることを特徴とする請求項1に記載のマイクロカプセル。

【請求項3】

前記エチレングリコールジメタクリレートとアクリロニトリルの比率が2:1~1:2であることを特徴とする請求項1に記載のマイクロカプセル。 10

【請求項4】

前記エチレングリコールジメタクリレートとアクリロニトリルの比率が2:1~1:1であることを特徴とする請求項1に記載のマイクロカプセル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超音波破壊用マイクロカプセル及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

マイクロカプセルは、有機高分子材料に種々の機能を付与した機能性高分子微粒子であり、様々な機能を持つ液体・固体を内包した非常に微細な微粒子である。近年、マイクロカプセルに対する医療、食品、工業分野でのニーズが高くなり、マイクロカプセルの高機能化への様々な試みがなされてきており、種々の機能性高分子微粒子の開発が活発に行われている。

【0003】

従来、光、熱、圧力等の外部刺激にตอบสนองして破壊されるマイクロカプセルが知られている。これらの利用方法としては、例えば多色に発色するマイクロカプセルを含有するインク層を予めコーティングした専用の記録紙を用い、これに画像情報に対応した光や熱を付与して画像形成を行うものである（例えば、特許文献1参照）。

10

【0004】

また、上記と同様に記録紙内にイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックに発色する4種のマイクロカプセルと顕色剤とを予め封入した専用の記録紙（フィルム状シート）を用い、外部刺激として上記のように光や熱ではなく、超音波振動エネルギーを用いて各マイクロカプセルをその共振周波数で振動させて所定のマイクロカプセルを破壊して発色させる画像形成装置が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【0005】

更に、上記のように専用の記録紙ではなく、普通紙上にカラー印刷を行えるようにしたものとして、それぞれ異なる波長の光で硬化する光硬化性樹脂でコーティングした3種類以上の色素カプセルを1種類のマイクロカプセルに封入して、これをトナーとして、普通紙上に転写した後、波長の異なる3種類以上の光の画像データを、この普通紙上に転写されたトナー画像の上に順次照射してフルカラー発色させる光反応性カラートナー及びそれを用いた印刷方法が提案されている。（例えば、特許文献3参照）

20

そして、上記のようなマイクロカプセルの製法としては、多価イソシアネートモノマー又は多価イソシアネートプレポリマーを含む疎水性液体を、多価アミン又は多価アルコールなどの活性水素を有する化合物を含有する親水性液体中に分散させて、両液体の界面でポリウレア又はポリウレタンの樹脂膜を生成する方法が知られている。（例えば、特許文献4、特許文献5参照）

【特許文献1】米国特許4,734,704号公報

【特許文献2】特開平11-058832号公報（[要約]、図1、図6）

【特許文献3】特開平08-106172号公報（[要約]、図1）

【特許文献4】特開2000-263931号公報（段落番号[0040]）

【特許文献5】特開2000-336683号公報（段落[0020]）

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上の従来のマイクロカプセルは、カプセルの保護外壁が、上述したように、ポリウレアやポリウレタンの樹脂膜で形成されている。ポリウレアやポリウレタンの樹脂膜は、その分子構造上、耐溶剤性や、耐酸性、耐アルカリ性が非常に弱いという問題がある。

【0007】

例えば、耐溶剤性に関しては、メタノールやエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル系溶媒等に非常に弱い。また、塩酸や硝酸等の酸類や水酸化ナトリウムやアンモニア水などのアルカリ類などに対しても同様に弱い。

40

【0008】

このため、マイクロカプセルが上記のような溶剤、酸、アルカリ類に接触すると、マイクロカプセルがつぶれたり、カプセル内の内包物が溶け出したり、あるいは膜自体が溶解してしまうことがあり、耐久性において問題があった。従って、このようなマイクロカプセルを工業的に使用する場合には、使用する条件等が限定されてしまうという弱点を有していた。

50

【 0 0 0 9 】

また、マイクロカプセルを超音波で破壊する方法としては、発泡カプセルを用い、これに超音波を照射する方法が既に提案されている。この場合、カプセル内には気体のみを收容し、内包物は、カプセルの保護外壁中に入れてある。

【 0 0 1 0 】

しかし、このようなマイクロカプセルを超音波で破壊することは可能であるが、内包物はカプセルの保護外壁中に含まれているため、内包物が放出されるにはカプセル壁が粉々に壊れることが必要であり、上記方法による破壊の程度では、内包物を十分外界に放出することは困難であった。

【 0 0 1 1 】

本発明は、このような事情の下になされ、超音波の照射により容易に破壊され、内包物が外界に確実に放出されることを可能とするマイクロカプセルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明の第1の態様は、保護外壁内に気体、及び液体及び/又は固体を内包するマイクロカプセルであって、前記保護外壁はエチレングリコールジメタクリレート及びアクリロニトリルを含み、超音波により破壊可能であることを特徴とするマイクロカプセルを提供する。

【 0 0 1 3 】

本発明の第2の態様は、アクリル系成分を含む保護外壁形成材料、揮発性溶媒及び内包物を含むカプセル原料からマイクロカプセルを製造する方法であって、前記カプセル原料を乳化させて、乳化粒子を形成する工程、前記乳化粒子のアクリル系成分を含む保護外壁形成材料を重合して、超音波により破壊可能な保護外壁を有する粒子を形成する工程、及び前記粒子を加熱して、粒子内の揮発性溶媒を揮発させ、中空のマイクロカプセルを形成する工程を具備することを特徴とするマイクロカプセルの製造方法を提供する。

【 0 0 1 4 】

本発明の第3の態様は、保護外壁内に気体、及び液体及び/又は固体を内包するマイクロカプセルであって、前記保護外壁は超音波により破壊可能であり、気泡率は50%以上であることを特徴とするマイクロカプセルを提供する。

【 0 0 1 5 】

本発明の第4の態様は、保護外壁内に気体及びロイコ色素を内包するマイクロカプセルであって、前記保護外壁は超音波により破壊可能であり、前記ロイコ色素源として、ロイコ色素を揮発性溶媒に溶解した溶液を用いたことを特徴とするマイクロカプセル。

【 0 0 1 6 】

本発明の第5の態様は、保護外壁内に気体、及び液体及び/又は固体を内包するマイクロカプセルであって、前記保護外壁は超音波により破壊可能であり、(標準偏差/粒径)×100%により求められる、マイクロカプセルの体積粒径分布における変動係数が、30%以下であることを特徴とするマイクロカプセルを提供する。

【 0 0 1 7 】

本発明の第6の態様は、アクリル成分を含む第1の保護外壁内にロイコ色素を内包する一次マイクロカプセルと、前記ロイコ色素の顕色剤とを分散させたオイルを第2の保護外壁内に内包し、前記第1及び第2の保護外壁は、超音波により破壊可能であることを特徴とするダブルマイクロカプセルを提供する。

【 0 0 1 8 】

本発明の第7の態様は、アクリル成分を含み、超音波により破壊可能な保護外壁内に気体及び薬効成分を内包するマイクロカプセルを用いたドラッグデリバリーシステムであって、前記マイクロカプセルに超音波を照射してマイクロカプセルを破壊し、薬効成分を放出させることを特徴とするドラッグデリバリーシステムを提供する。

【 0 0 1 9 】

10

20

30

40

50

本発明の第8の態様は、アクリル成分を含み、超音波により破壊可能な保護外壁内に気体及び接着成分を内包するマイクロカプセルを用いた接着剤であって、前記マイクロカプセルに超音波を照射してマイクロカプセルを破壊し、接着成分を放出させて、被接着部材同士を接着させることを特徴とする接着剤を提供する。

【発明の効果】

【0020】

本発明によると、超音波の照射により容易に破壊され、内包物が外界に確実に放出されることを可能とするマイクロカプセルが提供される。即ち、カプセル内に内包物を閉じこめる方法として、保護外壁中に閉じこめるのではなく、内包物を液体に分散、溶解させて、保護外壁内、即ち、保護外壁により囲まれた空隙内に閉じこめているため、保護外壁が粉々に破壊されなくても、内包物を確実にカプセル外へ放出することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、発明を実施するための最良の形態について説明する。

【0022】

本発明の第1の態様に係るマイクロカプセルは、保護外壁がアクリル成分であるエチレングリコールジメタクリレート及びアクリロニトリルを含んでいる。そのため、製造後に既に破壊されているマイクロカプセルは、全くないか又は極めて少なく、内包物が漏れることはないが、超音波の照射により容易に破壊され、内包物が確実にカプセル外へ放出される。

20

【0023】

カプセル外へ放出された内包物は、カプセル外に存在する物質と接触して反応を生じ、様々な効果を発揮する。例えば、内包物が色素を含む場合に、色素がカプセル外に存在する顕色剤と反応し、発色を生ずる。この現象は、色素を内包するマイクロカプセルと顕色剤を記録紙に封入して、画像形成に応用することができる。

【0024】

本発明の第1の態様に係るマイクロカプセルにおいて、マイクロカプセルの保護外壁形成材料として、エチレングリコールジメタクリレートを主成分とするアクリル系材料を用いる。しかし、エチレングリコールジメタクリレートのみを用いた場合には、長期の使用には不適であるが、アクリロニトリル成分を添加することにより、長期間の保存が可能となる。エチレングリコールジメタクリレートとアクリロニトリルの組成比は、好ましくは8：1～1：2、より好ましくは2：1～1：2、最も好ましくは2：1～1：1である。エチレングリコールジメタクリレートとアクリロニトリルの組成比が8：1未満では、製造後のマイクロカプセルの一部の保護外壁が、超音波照射前に既に破壊されている場合がある。

30

【0025】

また、マイクロカプセルの内包物は、気体、及び液体及び/又は固体であり、特に、空気及び溶媒に溶解した機能性物質である。マイクロカプセルは、通常、乳化法により製造されるので、高沸点溶媒オイルに溶解した油溶性の機能性物質を内包物として用いることができる。油溶性の機能性物質としては、色素、薬効成分、接着成分等を用いることができる。特に、色素としては、ロイコ色素を用いることが好ましい。ロイコ色素としては、プロセスカラーとして用いられるものであれば、どのようなものでも使用できる。

40

【0026】

ロイコ色素を溶解させる高沸点溶媒オイルとして、ジイソプロピルナフタレンオイル(KMC-113日鉱商事)や1-フェニル-1-キシリルエタン(SAS296:新日本石油化学)などが挙げられるが、保護外壁形成材料としてエチレングリコールジメタクリレートを用いる時は、高沸点溶媒オイルとしてジイソプロピルナフタレンオイルを使用することが望ましい。

【0027】

本発明の第2の態様に係るマイクロカプセルの製造方法は、アクリル系成分を含む保護

50

外壁形成材料、揮発性溶媒、内包物等のカプセル原料を乳化した後、保護外壁形成材料を重合して、超音波により破壊可能な保護外壁を有する粒子を形成し、次いで粒子を加熱して、粒子内の揮発性溶媒を揮発させ、中空のマイクロカプセルを形成するものである。粒子内の揮発性溶媒は、空気と置換されるので、製造されたマイクロカプセル内には、空気と色素等の内包物が含まれることになる。

【0028】

この場合、アゾ化合物系重合開始剤を用いて保護外壁形成材料の重合を行うことが好ましい。保護外壁としてエチレングリコールジメタクリレート及びアクリロニトリルを主成分とし、内包物としてロイコ色素を用いる場合、重合開始剤として過酸化ベンゾイルを用いると、過酸化ベンゾイルがロイコ色素と反応し、それに伴って、重合開始剤として有効に働く成分が減少し、外壁の形成が阻害される場合がある。そのため、重合開始剤としてはアゾ系の重合開始剤がよく、例えば、AIBN（アゾビスイソプロチロニトリル）を用いた場合には、ロイコ色素との反応もなく、良好な外壁の生成ができる。また、アゾビスジメチルバレオニトリル（V-65）を用いた場合には、更に良好な外壁の形成を行うことが出来る。

10

【0029】

カプセル原料の乳化は、ホモジナイザーやホモミキサーを用いて行うこともできるが、膜乳化法（SPG法、マイクロチャンネル法）を用いて行うこともできる。膜乳化法とは、油相を多孔膜を通すことにより形成された乳化粒子を水中に分散させる乳化法である。

【0030】

マイクロカプセルは、例えば、次のようにして製造することができる。

20

【0031】

まず、外壁形成材料、トルエン等の揮発性溶媒、高沸点溶媒オイルに溶解されたロイコ色素、及び重合開始剤としてアゾビスジメチルバレオニトリルを含むカプセル原料を混合して油相を作製する。次いで、この油相を懸濁安定剤を含む水溶液中に10～20%滴下し、ホモジナイザーなどで平均粒径が10 μ mになるように乳化し、乳化粒子を得る。乳化したのち、50～80 $^{\circ}$ Cで約4時間加温して外壁形成材料を重合する。

【0032】

重合後の粒子を洗浄し、遠心分離器によって分級を行った後、真空乾燥機により乾燥して揮発性溶媒を揮発させるとともに空気と置換し、高沸点溶媒オイルに溶解されたロイコ色素、及び空気を芯物質としたマイクロカプセルを得ることができる。

30

【0033】

本発明の第3の態様に係るマイクロカプセルは、気泡率が50%以上、好ましくは60%以上であることを特徴とする。気泡率が50%未満では、超音波を照射してもマイクロカプセルの保護外壁が破壊され難くなる。（気泡率＝空気体積／カプセル内容積 \times 100%）

本発明の第4の態様に係るマイクロカプセルは、保護外壁内に内包されるロイコ色素源として、ロイコ色素を揮発性溶媒に溶解した溶液を用いている。このように、ロイコ色素を揮発性溶媒に溶解させた溶液を用いると、乳化粒子の乾燥の際の揮発性溶媒の揮発により、マイクロカプセル中の気泡率を高くすることができる。その結果、超音波の照射によるマイクロカプセルの破壊を、より容易に行うことができる。

40

【0034】

本発明の第5の態様に係るマイクロカプセルは、マイクロカプセルの体積粒径分布における変動係数（CV）が、30%以下であることを特徴とする。なお、変動係数は、（標準偏差／粒径） \times 100%により求めることができる。

【0035】

変動係数が30%を越えると、粒径のばらつきが大きく、超音波を照射しても破壊されない大粒径及び小粒径のマイクロカプセルの割合が大きくなってしまいが、変動係数が30%とすることにより、マイクロカプセルの体積粒径分布が均一となり、超音波の照射によるマイクロカプセルの破壊を、より均一に行うことができる。

50

【0036】

本発明の第6の態様に係るマイクロカプセルは、以上説明したロイコ色素を内包する一次マイクロカプセルを、更に顕色剤とともに内包するダブルマイクロカプセルである。このようなダブルマイクロカプセルは、一次マイクロカプセルの中にロイコ色素を、外に顕色剤を含んでいるため、超音波の照射によりダブルマイクロカプセルの保護外壁だけでなく、一次マイクロカプセルの保護外壁も破壊され、発色が生ずる。

【0037】

本発明の第7の態様に係るドラッグデリバリーシステムは、アクリル成分を含む保護外壁内に薬効成分を内包するマイクロカプセルを用いたものである。このようなマイクロカプセルを患部に配置し、マイクロカプセルに超音波を照射すると、マイクロカプセルの保護外壁が破壊され、薬効成分が放出する。その結果、薬効成分が患部に投与される。

10

【0038】

この場合、超音波を照射しないマイクロカプセル内の薬剤は漏れることはないので、患部以外の部分には超音波を照射せずに、患部のみに超音波を照射し、薬剤を放出させて、薬効を高めるとともに、他部位での副作用を最小限にとどめることができる。

【0039】

本発明の第8の態様に係る接着剤は、アクリル成分を含む保護外壁内に接着成分を内包するマイクロカプセルを用いたものである。このようなマイクロカプセルを被接着部材間に配置し、マイクロカプセルに超音波を照射すると、マイクロカプセルの保護外壁が破壊され、接着成分が放出する。その結果、接着成分により被接着部材同士が接着される。

20

【0040】

また、マイクロカプセルを施した部分のうち、超音波を照射した部分のみをカプセル破壊させて、接着剤として機能させることにより、例えば、配管等の修復に利用することもできる。

【0041】

以下、本発明の様々な実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0042】

実施例1～6

高沸点溶媒オイルKMC-113(日鉱商事市販品)に、2%のロイコ色素(Red-DCF:保土谷化学社製)を溶解し、色素溶解オイルを得た。この色素溶解オイル1.35gに1.35gのトルエンを混合し、更に、ポリスチレン0.3g、保護外壁形成材料として下記表1に示す種々の割合のエチレングリコールジメタクリレート(EGDM)とアクリロニトリル(AN)(合計3g)、及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル45mgを添加し、良く混合して溶解し、6種の油相を作製した。

30

【0043】

次に、1%のポリビニルアルコールを含む水溶液30gに、上記油相を6g添加してホモジナイザーで分散させ、約10 μ mの粒径の6種の乳化粒子を作製した。このようにして乳化した後、60 $^{\circ}$ Cで8時間重合し、生じた粒子を水洗し、乾燥した。このとき、粒子の乾燥とともに粒子内のトルエンが揮発して、中空状態の6種のマイクロカプセルが形成された。なお、これらのマイクロカプセルのカプセル壁厚/カプセルの直径比=0.13(原料仕込み値)であった。

40

【0044】

これらのマイクロカプセルに、高沸点溶媒オイルKMC-113に顕色剤N-056を溶解した顕色剤オイルを滴下したところ、下記表1に示すように、わずかな発色しか見られなかった。この場合、保護外壁形成材料の組成比に応じて発色の程度に相違があり、顕色剤オイル滴下直後はロイコ色素による発色がなくて白く、10日後に白～やや赤変した。これらの結果から、いずれの場合も発色はわずかであるが、アクリロニトリルの量が25%以下の場合にのみ、10日後にやや赤変であり、マイクロカプセル内のロイコ色素がわずかに漏れている可能性があるが、実用上は問題ではない。

【0045】

50

マイクロカプセルを水面上のシャーレに収容し、その上に上記顕色剤オイルを滴下した後、水中より10MHzの超音波を照射したところ、いずれも赤く発色し、確実にマイクロカプセルが破壊されていることが確認できた。

【表1】

表1

	EGDM/A N	滴下直後	10分後	4時間後	10日後
実施例1	8/1	白色	白色	白色	やや赤変
実施例2	6/1	白色	白色	白色	やや赤変
実施例3	4/1	白色	白色	白色	やや赤変
実施例4	2/1	白色	白色	白色	白色
実施例5	1/1	やや黄変	やや黄変	やや黄変	やや黄変
実施例6	1/2	やや黄変	やや黄変	やや黄変	やや黄変

10

【0046】

比較例1

高沸点溶融オイルである1-フェニル-1-キシリルエタン(SAS-296:新日本石油化学社製)に、2%のロイコ色素(Red-DCF:保土谷化学社製)を溶解した。この色素溶解オイル1.35gに1.35gのトルエンを混合し、更に、エチレングリコールジメタクリレート1.5g、アクリロニトリル1.5g、ポリスチレン0.3g、及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル90mgを添加し、よく混合して溶解し、油相を作製した。

20

【0047】

次に、この油相6gを1%のポリビニルアルコールを含有する水溶液30gに滴下し、ホモジナイザーで分散させて、約10μmの粒径の乳化粒子を作製した。このようにして乳化した後、60にて8時間重合し、粒子を水洗して、乾燥し、マイクロカプセルを得た。

30

【0048】

このマイクロカプセルに、高沸点溶媒オイルに顕色剤(N-056)を溶解した顕色剤オイルを滴下したところ、滴下直後からやや赤く発色した。これにより、マイクロカプセル内のロイコ色素が明らかに漏れており、マイクロカプセルが既に破壊されていることがわかる。

【0049】

これは、1-フェニル-1-キシリルエタンオイルの保護外壁への親和性が高く、ロイコ色素が漏れてしまう不完全な保護外壁のマイクロカプセルが形成されたためと考えられる。

【0050】

実施例7

高沸点溶媒オイルであるジイソプロピルナフタレンオイル(KMC-113:日鉱商事市販品)に、2%のロイコ色素(RED-DCF:保土谷化学社製)を溶解した。この色素溶解オイル1.35gに1.35gのトルエンを混合し、更に、エチレングリコールジメタクリレート1.5g、アクリロニトリル1.5g、ポリスチレン0.3g、及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル90mgを添加し、良く混合して溶解し、油相を作製した。

40

【0051】

次に、この油相6gを1%のポリビニルアルコールを含有する水溶液30gに滴下してホモジナイザーで分散させ、約10μmの粒径の乳化粒子を作製した。このようにして乳

50

化した後、60にて8時間重合し、粒子を水洗し、乾燥した。粒子の乾燥とともに、粒子内のトルエンが揮発し、中空状態のマイクロカプセルが生成された。

【0052】

このマイクロカプセルに、高沸点溶媒オイルに顕色剤(N-056)を溶解した顕色剤オイルを滴下したところ、発色はなく、マイクロカプセルの破壊が全くないことがわかった。念のため、マイクロカプセルを機械的に破壊して顕色剤オイルを滴下したところ、赤く発色した。

【0053】

比較例2

以下のように、黒色用ロイコ色素(ODB-2)を含むマイクロカプセルを作製した。

10

【0054】

高沸点溶媒オイルKMC-113(日鉱商事市販品)に、2%のロイコ色素(黒色用のODB-2、山本化成社製)を溶解した。この色素溶解オイル1.35gに、1.35gのトルエンを混合し、更に、エチレングリコールジメタクリレート2.0g、アクリロニトリル1.0gとポリスチレン0.3g、及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル90mgを添加し、良く混合して溶解し、油相を作製した。

【0055】

次に、この油相6gを1%のポリビニルアルコールを含有する水溶液30gに滴下し、ホモジナイザーで分散して、約10 μ mの粒径の乳化粒子を作製したところ、黄変した。その後、60で8時間重合した後、粒子を水洗して乾燥し、マイクロカプセルを生成した。

20

【0056】

このマイクロカプセルに顕色剤オイルを滴下したところ、発色は生じなかった。念のため、機械的にマイクロカプセルを破壊したところ、黒い発色は生じなかった。これは、黒のロイコ色素の構造式中のジメチルアニリン部が過酸化ベンゾイル(BPO)とレドックス反応によってつぶされたことによる影響と考えられる。

【0057】

実施例8

以下のように、黒色用ロイコ色素(ODB-2)を含むマイクロカプセルを作製した。

【0058】

高沸点溶媒オイルKMC-113(日鉱商事市販品)に、2%のロイコ色素(黒色用のODB-2;山本化成社製)を溶解した。この色素溶解オイル1.35gに1.35gのトルエンを混合し、更に、エチレングリコールジメタクリレート2.0g、アクリロニトリル1.0gとポリスチレン0.3g、及び重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソプロピロニトリル)90mgを添加し、良く混合して溶解し、油相を作製した。

30

【0059】

次に、この油相6gを1%のポリビニルアルコールを含有する水溶液30gに滴下し、ホモジナイザーで分散して、約10 μ mの粒径の乳化粒子を得た。油相を滴下した直後の変色はなかった。

【0060】

更に、乳化粒子を60で15時間重合した後、粒子を水洗して乾燥し、マイクロカプセルを生成した。このマイクロカプセルに顕色剤オイルを滴下したところ、発色はなく、マイクロカプセルは破壊されていないことがわかる。念のため、機械的にマイクロカプセルを破壊したところ、黒色に発色した。

40

【0061】

実施例9

以下のように、黒色用ロイコ色素(ODB-2)のマイクロカプセルを作製した。

【0062】

実施例8と同様に、高沸点溶媒オイルKMC-113(日鉱商事市販品)に、2%の黒色用ロイコ色素(ODB-2;山本化成社製)を溶解した。この色素溶解オイル1.35

50

g にトルエン 1.35 g を混合し、更にエチレングリコールジメタクリレート 2.0 g、アクリロニトリル 1.0 g、ポリスチレン 0.3 g、及び重合開始剤としてアゾビスジメチルバレオニトリル (V-65) 90 mg を添加し、良く混合して溶解し、油相を作製した。

【0063】

次に、この油相 6 g を 1% のポリビニルアルコールを含有する水溶液 30 g に滴下し、ホモジナイザーで分散して、約 10 μm の粒径の乳化粒子を得た。乳化粒子の変色はなかった。

【0064】

更に 60 で 8 時間重合した後、粒子を水洗して乾燥し、マイクロカプセルを生成した。このマイクロカプセルの乾燥とともにカプセル内のトルエンが揮発し、中空状態のカプセルが生成された、このマイクロカプセルに顕色剤 (N-056) を高沸点溶媒オイルで溶解した顕色剤オイルを滴下したところ、発色はなく、マイクロカプセルは破壊されていないことがわかった。念のため、カプセルを機械的に破壊して顕色剤オイルを滴下したところ、黒く発色した。

10

【0065】

実施例 10 ~ 12 及び比較例 3

下記表 2 に示す配合量の高沸点溶媒オイル (SAS-296 : 新日本石油化学社製) に、いずれも 14 mg のロイコ色素 (Red-DCF : 保土谷化学社製) を溶解し、4 種の色素溶解オイルを得た。これら色素溶解オイルに、それぞれ下記表 2 に示す配合量のトルエン、0.15 g のポリスチレン、1.0 g のエチレングリコールジメタクリレート、0.5 g のアクリロニトリル、及び重合開始剤として 45 mg のアゾビスジメチルバレオニトリルを添加し、良く混合して溶解し、4 種の油相を作製した。

20

【0066】

次に、これら油相 3 g を 1% のポリビニルアルコールを含有する水溶液 15 g に滴下し、ホモジナイザーで分散して、約 10 μm の粒径の 4 種の乳化粒子を得た。

【0067】

更に、60 で約 8 時間重合させた後、粒子を水洗した後、乾燥した。このとき、粒子の乾燥とともに粒子内のトルエンが揮発して、中空状態の 4 種のマイクロカプセルが形成された。これらのマイクロカプセルの気泡率 (理論値) を求めたところ、下記表 2 に示す値であった。

30

【0068】

これらのマイクロカプセルに、高沸点溶媒オイルに 2% の顕色剤 (N-056) を溶解した顕色剤オイルを滴下したところ、いずれも発色は生じなかった。

【0069】

次に、これらマイクロカプセルを水面上のシャーレに置き、その上に上記顕色剤オイルを滴下した後、水中より 10 MHz の超音波を照射したところ、下記表 2 に示すように、気泡率 50% 以上のマイクロカプセル (実施例 10 ~ 12) はいずれも発色した (カプセル破壊が生じた) が、気泡率 29% のマイクロカプセル (比較例 3) は発色しなかった (カプセル破壊はなかった)。

40

【表 2】

表 2

	SAS-29 6	Red-DC F	トルエン	気泡率	発色
実施 例 10	0.7 g	1.4 mg	0.7 g	50%	発色
実施 例 11	0.5 g	1.4 mg	0.9 g	64%	かなり発色
実施 例 12	0.3 g	1.4 mg	1.1 g	79%	かなり発色
比較 例 3	1.0 g	1.4 mg	0.4 g	29%	余り発色せ ず

【0070】

実施例 13

1.4 g のトルエンに 28 mg のロイコ色素 (Red-DCF : 保土谷化学社製) を溶解し、更に、0.15 g のポリスチレン、1.0 g のエチレングリコールジメタクリレート、0.5 g のアクリロニトリル、及び重合開始剤として 45 mg の V65 (アゾビスジメチルバレオニトリル) を添加し、良く混合して溶解し、油相を作製した。

【0071】

次に、この油相 3 g を 1% のポリビニルアルコールを含有する水溶液 15 g に滴下し、ホモジナイザーで分散して、粒径約 10 μm の乳化粒子を得た。

【0072】

更に、50 で約 3 時間重合させたのち、更に 70 で約 4 時間重合し、粒子を水洗した後、乾燥した。このとき、粒子の乾燥とともに粒子内のトルエンが揮発して、中空状態のマイクロカプセルが形成された。

【0073】

このマイクロカプセルに高沸点溶媒オイルに 2% の顕色剤 (N-056) を溶解した顕色剤オイルを滴下したところ、発色は生じなかった。

【0074】

このマイクロカプセルを水面上のシャーレに置き、その上に上記顕色剤オイルを滴下した後、水中より 10 MHz の超音波を照射したところ、マイクロカプセルが破壊されて、赤く発色した。

【0075】

これまでの例では、ロイコ色素はあらかじめ高沸点溶媒オイルに溶解させていたが、本実施例におけるように、ロイコ色素の溶解する溶媒であれば揮発性溶媒に溶解させても、同様の機能が発揮され、同様の効果が得られるとともに、気泡率を更に高めることができた。本実施例の場合、気泡率はほぼ 100% であり、より超音波での破壊が容易となった。

【0076】

比較例 4

高沸点溶媒オイルであるジイソプロピルナフタレンオイル (KMC-113 : 日鉱商事

10

20

30

40

50

市販品)に、2%のロイコ色素(RED-DCF:保土谷化学社製)を溶解した。この色素溶解オイル1.35gに1.35gのトルエンを混合し、更に、ポリスチレン0.3g、保護外壁形成材料としてエチレングリコールジメタクリレート(2g)とアクリロニトリル(1g)、及び重合開始剤としてV-65(アゾビスジメチルバレオニトリル)を添加し、良く混合して溶解し、油相を作製した。

【0077】

次に、この油相6gを1%のポリビニルアルコールを含有する水溶液30gに滴下してホモジナイザーで分散させ、粒径約10 μ mでCV値が60%の乳化粒子を作製した。50で3時間重合したのち、更に70で4時間重合し、粒子を水洗し、乾燥した。粒子の乾燥とともに、粒子内のトルエンが揮発し、中空状態のマイクロカプセルが生成された。

10

【0078】

このマイクロカプセルに、高沸点溶媒オイルに顕色剤N-056を溶解した顕色剤オイルを滴下したところ、発色はなく、マイクロカプセルの破壊は全くないことがわかる。

【0079】

顕色剤オイル(SAS-296に顕色剤N-056を2%溶解)を収容するシャーレ上にマイクロカプセルを置き、このシャーレを水面上に配置し、水中から10MHzの超音波を照射したところ、赤く発色し、マイクロカプセルが破壊されたことが確認できた。なお、マイクロカプセルを確認したところ、大きな粒径のマイクロカプセルや小さな粒径のマイクロカプセルは破壊されていないかった。

20

【0080】

実施例14

マイクロカプセルの粒径分布幅を狭くするために、膜乳化法によってマイクロカプセル粒子を作製した。

【0081】

高沸点溶媒オイル(KMC-113:日鉱商事市販品)に2%のロイコ色素(Red-DCF:保土谷化学社製)を溶解した。この色素溶解オイル1.35gに1.35gのトルエン及び0.3gのポリスチレンを溶解して良く混合する。次に、保護外壁形成材料としてエチレングリコールジメタクリレート(2g)とアクリロニトリル(1g)、及び重合開始剤としてV-65(アゾビスジメチルバレオニトリル)を添加し、良く混合して溶解し、油相を作製した。

30

【0082】

この油相をSPGテクノ社の内圧マイクロキットにて細孔径:1.3 μ mの膜を使用して乳化を行った。乳化後、乳化粒子をアンプルに封管して50で3時間重合したのち、更に70で4時間重合した。重合した後、粒子を洗浄して乾燥し、粒子内のトルエンを揮発させて、中空粒子からなるマイクロカプセルを作製した。

【0083】

生成されたマイクロカプセルの粒径は5.3 μ mであり、CV値は28%であった。

【0084】

顕色剤オイル(SAS-296に顕色剤N-056を2%溶解)を収容するシャーレ上にマイクロカプセルを置き、このシャーレを水面上に配置し、水中から10MHzの超音波を照射したところ、赤く発色し、マイクロカプセルが破壊されたことが確認できた。また、マイクロカプセルを顕微鏡で観察したところ、大部分のマイクロカプセルが破壊されていた。

40

【0085】

実施例15

顕色剤(R-054:三光社製)15gを高沸点溶媒オイル(KMC-113)30gに溶解した後、これに実施例15で作製した一次マイクロカプセル15gを混合して均一に攪拌し、透明カプセルオイル溶液を作製した。この透明カプセルオイル溶液15gと、トリレンジイソシアネートコロネートL(日本ポリウレタン)14g、及びジフェニル

50

メタンジイソシアネート MR - 200 (日本ポリウレタン) 1 g を、均一になるまで混合した。

【0086】

この混合液を、分散安定剤としてポリビニルアルコール(重合度1700,ケン化度88%) 1.5 g を水150 g に溶解して得た溶液に滴下した後、ホモジナイザーによって、液滴が粒径20 μm になるまで攪拌した。次いで、テトラエチレンペンタミン1.5%を含む水溶液を添加し、60 に加熱して6時間重合した後、水洗して、乾燥し、一次マイクロカプセルを内包するダブルカプセルを作製した。

【0087】

作製されたダブルカプセルを超音波カップリング剤上に置き、2 MPa の音圧の10 MHz の超音波を1万波照射したところ、ダブルカプセルが赤く発色した。これにより、超音波の照射によって一次マイクロカプセルが破壊されたことがわかる。

10

【0088】

以上の実施例及び比較例の結果を下記表にまとめた。

【 表 3 】

表3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	実施例 7
油相	ロイコ色素(Red-DCF)2%KMC-113 (ジイソプロピルナフタレンオイル)液	1.35g	1.35g	1.35g	1.35g	1.35g		1.35g
	ロイコ色素2% トルエン液							
	ロイコ色素(Red-DCF)						27mg	
	SAS296(1-フェニル-1-キシリルエタン)液						1.35g	
	ロイコ色素(ODB-2) 2% KMC-113 (ジイソプロピルナフタレンオイル)液							
	顕色剤(R-054)15g KMC-113 (ジイソプロピルナフタレンオイル)30g							
	トルエン	1.35g						
	ポリスチレン	0.3g						
	EGDM(エチレングリコールジメタクリレート)	8/3g	18/7g	12/5g	2g	1.5g	1g	1.5g
	AN(アクリロニトリル)	1/3g	3/7g	3/5g	1g	1.5g	2g	1.5g
重合 開始剤	過酸化ベンゾイル	45mg	45mg	45mg	45mg	45mg	90mg	90mg
	アゾビスイソプロチロニトリル(AIBN)							
	アゾビスジメチルバレオニトリル(V65)							
実施例14のマイクロカプセル								
トリレンジンシアネート(コロネートL)	油相 6g	油相 6g	油相 6g	油相 6g	油相 6g	油相 6g	油相 6g	油相 6g
ジフェニルメタンジイソシアネート(MR-200)								
水相	PVA 1% 水溶液	30g						

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

	比較例 2	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 3	実施例 13	比較例 4	実施例 14	実施例 15
油 相	ロイコ色素(Red-DCF)2%KMC-113 (ジイソプロピルナフタレンオイル)液								1.35g	1.35g	
	ロイコ色素2% トルエン液							1.4g			
	ロイコ色素(Red-DCF)			14mg	14mg	14mg					
	SAS296(1-フェニル-1-キシリルエタン)液			0.7g	0.5g	0.3g	1.0g				
	ロイコ色素(ODB-2) 2% KMC-113 (ジイソプロピルナフタレンオイル)液	1.35g	1.35g								
	顕色剤(R-054)15g KMC-113 (ジイソプロピルナフタレンオイル)30g										45g
	トルエン	1.35g	1.35g	0.7g	0.7g	0.9g	1.1g	0.4g	1.35g	1.35g	
	ポリスチレン	0.3g	0.3g	0.3g	0.15g	0.15g	0.15g	0.15g	0.3g	0.3g	
	EGDM(エチレングリコールジメタクリレート)	2g	2g	2g	1g	1g	1g	1g	2g	2g	
	AN(アクリロニトリル)	1g	1g	1g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	1g	1g	
重 合 開 始 剤	過酸化ベンゾイル	90mg									
	アゾビスイソプロチルニトリル(AIBN)		90mg								
	アゾビスジメチルハレオニトリル(V65)			90mg	45mg	45mg	45mg	45mg	90mg	90mg	15g
	実施例 14 のマイクロカプセル										透明カプセル 15g
水 相	トリレンジイソシアネート(コロネートL)										14g
	ジフェニルメタンジイソシアネート(MR-200)										1g
PVA 1% 水溶液	30g	30g	30g	15g	15g	15g	15g	15g	30g	150g	

【表5】

表5

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	実施例 7
膜乳化法								
ホモジナイザイで乳化(20μm)								
ホモジナイザイで乳化(10μm)	○	○	○	○	○	○	○	○
60°C 8 時間	○	○	○	○	○	○	○	○
60°C 15 時間								
50°C 3 時間 + 70°C 4 時間								
60°C 6 時間 (テトラエチレンペンタンミン 1.5%液)								
	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥
トルエン揮発⇒中空カプセル	○	○	○	○	○	○	○	○
中空カプセル:気泡率 100%								
中空カプセル:気泡率 50%								
中空カプセル:気泡率 64%								
中空カプセル:気泡率 79%								
中空カプセル:気泡率 29%								
顕色剤滴下 (漏れ確認)	白~ やや赤変 (10日後)	白~ やや赤変 (10日後)	白~ やや赤変 (10日後)	白	やや 黄変	やや 黄変	やや 赤変	発色 なし
							x	
	○	○	○	◎	○	○		赤色発色
機械的破壊								
	10MHz 超音波							
	2MHz 超音波							
	10MHz 2MPa 超音波 1万波	赤色発色	赤色発色	赤色発色	赤色発色	赤色発色	赤色発色	赤色発色

【 表 6 】

表6

	比較例 2	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 3	実施例 13	比較例 4	実施例 14	実施例 15
重合条件	膜乳化法									○	
	50°C3時間+70°C4時間									○	
	ホモジナイザイで乳化(20μm)										○
	ホモジナイザイで乳化(10μm)	○ 黄変	○	○				○	○ CV値		
	60°C 8時間	○	○								
	60°C 15時間		○								
	50°C 3時間+70°C 4時間							○	○		
60°C 6時間(テトラエチレン ペンタミン 1.5%液)											○
カプセル生成	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥	水洗乾燥
	×	○	○	○	○	○	○	○	○	5.3μm CV値 28%	
	トルエン揮発⇒中空カプセル										
	中空カプセル:気泡率 100%			○							
	中空カプセル:気泡率 50%				○						
	中空カプセル:気泡率 64%					○					
中空カプセル:気泡率 79%											
中空カプセル:気泡率 29%							○				ダブルカプセル生成
カプセル破壊確認	顕色剤 滴下	発色なし	発色なし	発色なし	発色なし	発色なし	発色なし	発色なし	発色なし	発色なし	
	機械的破壊	-	○	○	○	○	-	○	○		
	超音波 照射 (発色 確認)	発色なし	黒色発色	黒色発色	発色	かなり 発色	かなり 発色	あまり 発色せず	赤色発色 (大小カプセルは破 壊されず)	赤色発色 (大部分の カプセルが 破壊)	赤色発色
	10MHz 超音波										
	2MHz 超音波 10MHz 2MPa 超音波 1万波										

10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100109830
弁理士 福原 淑弘
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (72)発明者 大久保 政芳
兵庫県神戸市灘区六甲台町1番1号 国立大学法人神戸大学内
- (72)発明者 南 秀人
兵庫県神戸市灘区六甲台町1番1号 国立大学法人神戸大学内
- (72)発明者 鴨下 康夫
埼玉県入間市宮寺4084番地 カシオ電子工業株式会社内

審査官 谷水 浩一

- (56)参考文献 特開2005-144892(JP,A)
特表2001-506590(JP,A)
特表2002-513045(JP,A)
特開平05-080505(JP,A)
特表平09-502191(JP,A)
特開昭62-127336(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 13/02 - 13/22
B41M 5/124 - 5/165
G03F 7/004
A61K 8/00 - 9/72
A61K 47/00 - 47/48
A61Q 1/00 - 90/00
C08C 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 246/00、301/00
C09D 1/00 - 13/00
C09D 101/00 - 201/00