

(10) 重合開始剤 BPO を安全に取り扱える BPO 内包マイクロカプセル

重合開始剤ベンゾイルパーオキサイド(BPO)は40数年前まではアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)と並んで最も汎用的な開始剤として広く一般的にそのまま粉末状で使用されておりました。AIBN の場合には分解に伴って窒素が発生するため、気泡の混入が問題になる場合には使ませんが、BPO はそういう事が無くより有用な重合開始剤という特長があります。どちらも熱分解性があり、取扱いには多大の注意が必要でありました。

現在、AIBN は従来通りに使用されておりますが、BPO は、発火性、爆発性防止のために25%水分含有物として市場に出ております。この場合は、使用に際しては、乾燥しなければならないという不便があるため、余り使われなくなっている現状があります。しかしながら、BPO 粒子を例えばアクリル樹脂で被覆内包すれば発火性、爆発性は防止できるので、従来通りにそのまま粉体状で使用できるようになると考えられます。…どの程度の安全性が担保出来たかについては、慎重に検討する必要がありますが、BPO 内包マイクロカプセルを完成させました。現在の商品は、被覆度15%(内包率85%)であります。安全性に問題があれば、この値を変えること…被覆度を上げる事…で安全性の向上が達成できるので商品化は可能と考えております。

1. 開発の背景(従来の技術を含む)

某企業から本製品製造依頼を受け、スケールアップ実験を開始し、平成23年に50リッター反応器での製法を確立した。開発背景は次の第43回化学工学会秋季大会発表表予稿(平成23年度)を参照されたい。

重合開始剤ベンゾイルパーオキサイドの高含有マイクロカプセルの開発

(松風X(株)上原真(丸大)小野文博・(新発)X(株)山口佳成・(日)田中真人(丸大)X(株)愛甲涼子・(日)吉田昌弘・(MC)ラボ) (日)藤田瑛子・橋手幸治・(日)橋手幸雄*

1. 緒言
ベンゾイルパーオキサイド(BPO)は、過酸化物の性質を利用して製染や漂白剤などに使用されているが、広く知られているのはラジカル重合開始剤としての用途である。BPOは乾燥状態で熱した金属スパーテルで取り扱った場合に爆発の危険性があるために、25%の水分を含有させて市販されている。したがって、モノマーに開始剤として少量の BPO を加え、溶解・重合させて重合物を得る通常の重合プロセスにおいては、市販 BPO から水分を除去後に使用しなければならぬという不便がある。しかもこれによって取扱い上の危険性が無くなるわけではなく、乾燥過程においても発火の危険性があるため BPO の取扱いには十分な注意が必要である。この点を改善するために、BPO をモノマーに溶解できるポリマーで被覆するマイクロカプセル化が望まら¹⁾ によって検討され、極めて有効な手段であることが立証された。しかしながら、この方法では BPO を当該モノマー中に溶解させる必要があるため、BPO より極端に少量のポリマーで被覆することが困難であるという問題があり、高含有 BPO マイクロカプセル製法の開発が求められていた。

本研究では、モノマー微小滴を BPO 粒子に付着させ、重合することで、ポリマー微小粒子層で被覆された高含有 BPO マイクロカプセルの調製を検討した。

2. 調製法

図1に実験操作の代表的なフローチャートを示した。BPO 粉末を水中に分散させ(O/W 系サスペンション)、さらにメチルメタクリレートモノマー(MMA)をこれに加え、分散させ、(S+O)/W 系エマルジョンを



図1 マイクロカプセル調製フローチャート

調製した。この液を 50L 反応器に投入させ、分散開始剤 TCP-10U を加え、70°C で約 2 時間反応させた。反応後 TCP-10U を酸で中和した後、速心分離、洗浄、乾燥して製品を得た。

3. 結果

図2に代表的な製品の SEM 写真を示した。これより BPO 粒子が P-MMA 微粒子で被覆されており、乾燥状態でも金属スパーテルが直接 BPO 粒子表面に接触することで生ずる発火等の事故防止に役立つことがわかる。また、本マイクロカプセル(乾燥品)を重合開始剤として使用した MMA の重合において、通常の重合が観察され、P-MMA 被覆約 80% 程度の BPO として取り扱えることがわかった。

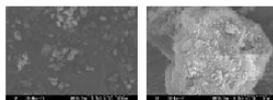


図2 調製したマイクロカプセルのSEM写真

4. 結論

本研究は、新規な方法による高含有 BPO マイクロカプセルの調製法を確立するとともに製法の実用化(製品としての出荷、実用装置としての供用)も一つのテーマとして実施された。

最終的に 50L スケールで新規マイクロカプセル、高含有 BPO マイクロカプセルを製造でき、当初の目的は達成されたと言える。本製造プロセスの合理化やこのような新規製品のより広範な使用に向けた活動が今後の課題と言える。

5. 参考文献

- 1) K.Fuchigami, et al., "Preparation of microcapsules containing reactive compound by the drying-in-liquid method using calcium carbonate as stabilizer," *J. Chem. Eng. Jpn.* 39(9), 994-999 (2006)
- 2) 橋手幸雄, "スケールアップの話", 粉体工学会誌, Vol.48, No.4, p.197 (2011)

* E-mail: mc-labo@nifty.com

2. MC の特徴(技術開発目標も)と市場性

一般向けに「使いやすい、汎用の」重合開始剤としての用途が見込まれる。

3. 製品完成度・問題点

製品としては完成しているのですが、サンプル出荷が可能であります。現在、サンプル出荷要請を待っている状態であります。安全性の検証について何らかの示唆・提言を切望しております。もしそれに関する情報をお

持ちであればあれば、「問い合わせ」にてご連絡頂ければ大変助かります。

4. ビジネスとしての展開・展望

汎用重合開始剤としての用途を考えております。

5. 製法・関連特許

製法は上述予稿や次図に記載されております。特許については某企業から出願中であり
ますが、(株)MC ラボは製造・販売へのビジネスの権利を保有しております。

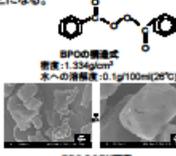
重合開始剤ベンゾイルパーオキシドの高含有マイクロカプセルの開発
 (松風)(正) 淵上清実・(九大)小野文晴・(新潟大)(正) 田口佳成・(正) 田中真人・(鹿大)(正) 愛甲涼子・
 (正) 吉田昌弘・(MCラボ) (正) 園田瑛子・ 榎手淳治・(正) 榎手泰雄*

1. 緒言

ベンゾイルパーオキシド(BPO)は、古くからラジカル重合開始剤として用いられており、かつてはそのまま汎用開始剤として使用されていた。しかしながら、爆発の危険性がある有機過酸化物であるために、そのまゝの状態での市販は禁止されており25%水分含有BPOとして市販されている。含水BPOは使用に際して、乾燥しなければならぬため、コスト高となり、しかも乾燥過程においても、また、当然の事ながら乾燥後も粉体状態では取扱い上の危険性が生じてくることになる。

そこで、**BPOのマイクロカプセル化** が検討された。

淵上らが
K.Fuchigami et al.,
"Preparation of microcapsules containing reactive compound by the drying-in-liquid method using calcium carbonate as stabilizer",
J. Chem. Eng. Japan, 35(9), pp.994-999 (2002)



示したように、BPOを内包するポリメチルメタクリレートマイクロカプセルの調製法に成功した。これによって、BPOを含水状態で取り扱うという不便さは解消されたが、

実際の使用における調製上の課題点

- BPOの含有率が低い。
- マイクロカプセル粒子径が大き。

本研究での目的

- ①BPO含有率を85~90wt%とする。
- ②マイクロカプセル粒子径を100ミクロン以下にする。
- ③50L反応器で製造し、製品とする。

2. 調製法

<従来法>

BPO濃縮メチルメタクリレート(MMA) → 水相に分散 → BPO内包PMMAマイクロカプセル

<新規調製法>

BPO + MMA → 水相に分散 → BPO内包PMMAマイクロカプセル

各々のマイクロカプセルのイメージ図



原料配合

反応容量	15.50 [kg]
BPO	0.15~0.20 [kg]
MMA	0.10~0.15 [kg]
DBS	1.8~1.9 [kg]
水	5.0 [kg]
分散安定剤	TCP-10 or カルブアイン

60リッター反応器調製

水運水: 4.0kg
DBS: 10.00kg
BPO: 2.6kg

流量計目盛: 400

60分間攪拌、60分後 MMA: 1.3kg追加、30分間攪拌

V8目盛: 35.25、5℃

流量計目盛: 400

60リッター反応器

予めTCP-10U: 10.0kg

反応終了後、35%HCl: 73kg投入、15分間攪拌

遠心分離後、洗浄、乾燥

マイクロカプセル

図1 RunNo.57実験フローチャート

3. 結果

従来法は基本的にMMAの懸濁重合であり、この場合にはBPOを含有したMMA懸濁液の含有を如何に防ぐかがkey技術となる。それなりの解決法はあるが、従来法では80%以上の高含有BPOマイクロカプセルを得ることは困難と考えられる。

本実験の仕込みではBPO:MMA=85:15であり、流通市販品よりBPOの含有率が高い条件になっている。また、この場合、BPO粒子はミクロンオーダーのP-MMA微粒子で緻密に覆われており、乾燥状態で貯蔵でき、かつ使用できることがわかる。

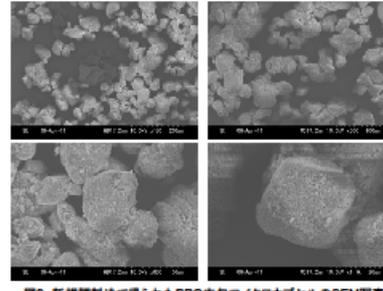


図2 新規調製法で得られたBPO内包マイクロカプセルのSEM写真

図1に実験操作の代表的なフローチャートを示した。

BPO粉末を水中に分散させ(S/W系サスペンション)、さらにメチルメタクリレートモノマー(MMA)をこれに加え、分散させ、(S+O)/W系エマルジョンを調製した。

この液を60L反応器に流入させ、分散安定剤TCP-10Uを加え、70℃で約2時間反応させた。

反応後TCP-10Uを酸で溶解した後、遠心ろ過、洗浄、乾燥して製品を得た。



ガラス製ジャケット付60L反応器

4. 結論

本研究は、新規な方法による高含有BPOマイクロカプセルの調製法を確立するとともに製法の実用化(製品としての出荷、実用装置としての供用)も一つのテーマとして実施された。

目的達成 → 50Lスケール反応器による新規な高含有BPOマイクロカプセル製造に成功!!

今後の課題 → 本製造プロセスの合理化やこのような新規製品の、より広範な使用に向けた活動