

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成24年6月7日(2012.6.7)

【公表番号】特表2008-530338(P2008-530338A)

【公表日】平成20年8月7日(2008.8.7)

【年通号数】公開・登録公報2008-031

【出願番号】特願2007-556139(P2007-556139)

【国際特許分類】

|        |        |           |
|--------|--------|-----------|
| C 08 F | 2/44   | (2006.01) |
| C 08 L | 101/00 | (2006.01) |
| C 08 K | 5/55   | (2006.01) |
| C 08 K | 5/5425 | (2006.01) |
| C 08 L | 83/07  | (2006.01) |
| A 61 K | 9/50   | (2006.01) |
| A 61 K | 47/32  | (2006.01) |
| A 61 K | 8/81   | (2006.01) |
| A 61 K | 8/11   | (2006.01) |
| B 01 J | 13/14  | (2006.01) |

【F I】

|        |        |   |
|--------|--------|---|
| C 08 F | 2/44   | B |
| C 08 L | 101/00 |   |
| C 08 K | 5/55   |   |
| C 08 K | 5/5425 |   |
| C 08 L | 83/07  |   |
| A 61 K | 9/50   |   |
| A 61 K | 47/32  |   |
| A 61 K | 8/81   |   |
| A 61 K | 8/11   |   |
| B 01 J | 13/02  | B |

【誤訳訂正書】

【提出日】平成24年4月16日(2012.4.16)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー；(ii) 有機ボランアミン錯体；(iii) (i)の重合生成物のための貧もしくは非溶媒；(iv) アミン反応性化合物；ならびに(v)該重合生成物で封入される活性成分を含む混合物もしくは混合物の重合生成物を含む組成物であって、(i)の重合生成物のための貧もしくは非溶媒(iii)が、水、有機シラン、直鎖有機シロキサン流体、環状有機シロキサン流体、有機シロキサンオリゴマー、有機シロキサン樹脂、有機シロキサンポリマー、イオン液体、超臨界流体、又はこれらの混合物から選択される、組成物。

【請求項2】

(i) フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー；(ii) 有機ボランアミン錯体；(iii) (i)の重合生成物のための貧もしくは非溶媒；(iv)

アミン反応性化合物；ならびに( v )該重合生成物で封入される活性成分を含む混合物もしくは混合物の重合生成物を含む組成物であって、( i )の重合生成物のための貧もしくは非溶媒( i i i )が、アセトン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ジクロロエタン、シクロヘキサン、アセトニトリル、メタノール、エタノール、もしくはこれらの混合物から選択される、組成物。

【請求項 3】

( i )フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーが、有機化合物( a )；单官能性もしくは多官能性有機化合物の混合物( b )；有機シリコンモノマー、オリゴマー、もしくはポリマー( c )；单官能性もしくは多官能性有機シランの混合物( d )；单官能性もしくは多官能性有機ポリシロキサンの混合物( e )；あるいは、( a )～( e )の混合物であり、ここで、( a )～( e )は不飽和であり、フリーラジカル重合することができる、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

有機ボランアミン錯体( i i )が、有機ボランとアミン化合物との間で形成された錯体であり、該有機ボランは式  $B R''_3$  (式中、  $R''$  は、直鎖、分岐、脂肪族、もしくは芳香族炭化水素基であり、1～20個の炭素原子を含有しており；該アミン化合物は、有機アミン化合物もしくはシリコン含有アミン化合物である。)を有する、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記有機ボランアミン錯体が、固体粒子に付着している、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 6】

貧もしくは非溶媒( i i i )が、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ポリジメチルシロキサンもしくはこれらの混合物である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

アミン反応性化合物( i v )が、アミン反応性基を有する化合物であり、鉛酸、ルイス酸、カルボン酸、カルボン酸誘導体、カルボン酸金属塩、イソシアネート、アルデヒド、エポキシド、酸塩化物、およびスルホニルクロリドからなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記アミン反応性基が、有機シラン、有機ポリシロキサン、有機チタン酸、もしくは有機ジルコン酸により担持される、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

アミン反応性化合物( i v )が固体粒子に付着している、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 10】

アミン反応性化合物( i v )が、紫外線照射に晒されると、アミン反応性基を生じることができる化合物である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 11】

活性成分( v )が、ビタミン、染料、インク、伝導粒子、磁気粒子、誘電(絶縁)粒子、薬剤、溶媒、肥料、除草剤、殺虫剤、硬化触媒、接着促進剤、フリーラジカル重合可能な基のない架橋剤、フリーラジカル重合以外のメカニズム(機構)により硬化可能な組成物用モノマー(单量体)および反応試薬、固体粒子、伝導固体粒子、色素、染料、香味料、化粧料、ヘルスケア、芳香料および水からなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 12】

ポリマー粒子を調製する方法であって、( A ) ( i )フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー；( i i )有機ボランアミン錯体；( i i i ) ( i )の重合生成物のための貧もしくは非溶媒；( i v )アミン反応性化合物；および( v )該重合

生成物により封入される活性成分を含有する組成物を形成させ；(B)該組成物の成分(i)～(v)を酸素存在下に攪拌し、一様な分散およびこれら成分の反応を与えるに充分な速度および時間において、重合を開始させ；(C)室温で該反応が完了するまで進行させ；(D)該組成物から貧もしくは非溶媒を除去することにより、ポリマー粒子を回収することを含み、(i)の重合生成物のための貧もしくは非溶媒(iii)が、水、有機シラン、直鎖有機シロキサン流体、環状有機シロキサン流体、有機シロキサンオリゴマー、有機シロキサン樹脂、有機シロキサンポリマー、イオン液体、超臨界流体、又はこれらの混合物から選択される、方法。

【請求項13】

ポリマー粒子を調製する方法であって、(A)(i)フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー；(ii)有機ボランアミン錯体；(iii)(i)の重合生成物のための貧もしくは非溶媒；(iv)アミン反応性化合物；および(v)該重合生成物により封入される活性成分を含有する組成物を形成させ；(B)該組成物の成分(i)～(v)を酸素存在下に攪拌し、一様な分散およびこれら成分の反応を与えるに充分な速度および時間において、重合を開始させ；(C)室温で該反応が完了するまで進行させ；(D)該組成物から貧もしくは非溶媒を除去することにより、ポリマー粒子を回収することを含み、(i)の重合生成物のための貧もしくは非溶媒(iii)が、アセトン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ジクロロエタン、シクロヘキサン、アセトニトリル、メタノール、エタノール、もしくはこれらの混合物から選択される、方法。

【請求項14】

フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー(i)が、有機化合物(a)；単官能性もしくは多官能性有機化合物の混合物(b)；有機シリコンモノマー、オリゴマー、もしくはポリマー(c)；单官能性もしくは多官能性有機シランの混合物(d)；单官能性もしくは多官能性有機ポリシロキサンの混合物(e)；あるいは、(a)～(e)の混合物であり、ここで、(a)～(e)は不飽和であり、フリーラジカル重合することができる、請求項12または13に記載の方法。

【請求項15】

有機ボランアミン錯体(iii)が、有機ボランとアミン化合物との間で形成された錯体であり、該有機ボランが、式BR<sup>3</sup>(式中、R<sup>3</sup>が、直鎖、分岐、脂肪族、もしくは芳香族炭化水素基であり、1～20個の炭素原子を含有しており；該アミン化合物が、有機アミン化合物もしくはシリコン含有アミン化合物である。)を有する、請求項12または13に記載の方法。

【請求項16】

前記有機ボランアミン錯体が、固体粒子に付着している、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

貧もしくは非溶媒(iii)が、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ポリジメチルシロキサンもしくはこれらの混合物である、請求項12に記載の方法。

【請求項18】

アミン反応性化合物(iv)が、アミン反応性基を有する化合物であり、鉛酸、ルイス酸、カルボン酸、カルボン酸誘導体、カルボン酸金属塩、イソシアネート、アルデヒド、エポキシド、酸塩化物、およびスルホニルクロリドからなる群から選択される、請求項12または13に記載の方法。

【請求項19】

前記アミン反応性基は、有機シラン、有機ポリシロキサン、有機チタン酸、もしくは有機ジルコン酸により担持される、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

アミン反応性化合物(iv)が、固体粒子に付着している、請求項18に記載の方法。

【請求項21】

アミン反応性化合物 (i v) が、紫外線照射に晒されると、アミン反応性基を生じることができる化合物である、請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

【請求項 2 2】

活性成分 (v) が、ビタミン、染料、インク、伝導粒子、磁気粒子、誘電（絶縁）粒子、薬剤、溶媒、肥料、除草剤、殺虫剤、硬化触媒、接着促進剤、フリーラジカル重合可能な基のない架橋剤、フリーラジカル重合以外のメカニズム（機構）により硬化可能な組成物用モノマー（単量体）および反応試薬、固体粒子、伝導固体粒子、色素、染料、香味料、化粧料、ヘルスケア、芳香料、および水からなる群から選択される、請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

【請求項 2 3】

成分 (i i) および (i v) が、重合を開始させるに望ましい時の直前まで、物理的もしくは化学的に隔離されている、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 4】

更に、ステップ (A) の前に、成分 (i i) および (i v) を、物理的もしくは化学的に隔離することを含む、請求項 1 2 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】ポリマー粒子、および、有機ボランアミン錯体を用いた封入(encapsulate d)組成物

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、重合時にポリマーマイクロ粒子を生成させる組成物に関する。より具体的には、該組成物は、アミン反応性化合物に晒される際、または、熱もしくは放射線(radiation)に晒されることにより、有機ボランアミン錯体存在下に重合もしくは架橋する、フリーラジカル重合性モノマー（単量体）、オリゴマー、もしくはポリマーを含有する。マイクロ粒子を形成させるため、この反応は生じるポリマーに対して少なくとも 1 種の貧溶媒もしくは非溶媒を含有する媒体中において実施される。本発明は更に、マイクロ粒子を調製するプロセス、および該組成物を使用して、活性成分をポリマーマトリックス中に封入する(encapsulating)方法に関する。

【0 0 0 2】

関連出願に対する相互参照

なし。

【0 0 0 3】

連邦出資研究に関する陳述

なし。

【背景技術】

【0 0 0 4】

ポリマーマイクロ粒子は、医薬、農薬、ビタミン、触媒、硬化剤、硬化性材料（素材）のための反応種、接着剤における接着促進剤、プラスチックにおける難燃剤、香料、オイル、および化粧用ローションのような活性成分の封入領域において多くの用途を有する。例えば、一液型、つまり 1 つのパッケージにおける硬化性シリコーンエラストマーの保管寿命が、錫もしくは白金のような硬化触媒をポリマー樹脂粒子内で封入して、実質的に延長し得る。このような封入プロセスは欧州特許第 3 3 9 8 0 3 号明細書（1992年1月15日）において記載されており、ここでは、熱可塑性樹脂中にマイクロカプセル化された白金族金属触媒がポリマーエマルションを噴霧することにより回収され、触媒含有マイクロカプセルは保持され、次いで、生じた微粉化された液滴を加熱ガス流中にいて飛沫

化させ、マイクロカプセルの外側の液体を急速に蒸発させ、自由流動粉末を形成させる。しかしながら、このスプレー乾燥操作は極めてコストがかかり、得られる粒子サイズ範囲において限られている。

#### 【0005】

ポリマー微粒子も、これ自体、種々の適用（応用）において有用であり、液晶ディスプレーにおけるスペーサービーズ、電気泳動ディスプレーにおける電子インク、接着剤用修飾剤、ゼログラフィーおよび印刷装置用トナーおよびトナー添加剤、塗料、色素、粉末コーティング、熱可塑性材料、および熱硬化性材料用添加剤、ならびに、クロマトグラフィーカラム用パッキングとしての使用を包含している。

#### 【0006】

このようなポリマーマイクロ粒子を調製する方法が当業界において知られている。細かい粒子を形成させるために、バルクポリマーの機械的粉碎もしくは破碎が使用され得る。高速回転ミル、つまりジェットミルのような機械的プロセスはしかしながら、当該ポリマーにとっての後での加工ステップであるとの固有の欠点を持つ。加えて、このような加工設備はエネルギーを食い、同様に、実施し維持するのにコストがかかる。これゆえ、可能な場合、マイクロ粒子の直接の重合がしばしば、好ましい。

#### 【0007】

これらの重合は典型的に、エマルジョン重合、無水分散重合、沈澱重合、および懸濁重合のような不均一反応として実施されている。このような手法の詳細な総説が、Journal of Colloid and Polymer Science, Volume 270, p. 717~732 (1992) におけるR. Arshadyによる記事において含まれている。

#### 【0008】

エマルジョン重合が結果的に細かい一様なポリマーマイクロ粒子を与え得る一方、この手法は、しばしば環境的に望まれていない界面活性剤を必要とするとの欠点に悩まされる。無水分散重合および沈澱重合は有機溶媒を利用し、これゆえ、大量の有機溶媒の除去を必要とする。そのモノマー（単量体）が機械的に水中に分散もしくは懸濁されていないで、懸濁重合が界面活性剤を必要としない一方、生じる粒子サイズは、他の手法により与えられているものよりも大きい傾向にある。

#### 【0009】

最近のマイクロ粒子重合技術は超臨界二酸化炭素をその反応媒体として利用しており、大量の有機溶媒を扱う必要性を排し得、J. M. DeSimoneら、Science, New Series, Volume 265, No. 5170, Pages 356~359 (1994年7月15日) により記載されている。しかしながら、これらの手法は、加圧反応設備を必要とする。以前に記述された不均一重合手法のいずれによる、マイクロ粒子を形成させるフリーラジカル重合は、典型的に、重合を開始させるために高温を必要とする、従来の過酸化物もしくはアゾタイプのフリーラジカルイニシエーターを通じて達成される。これらの手法の各々に関して改良がなされてきた一方、これらは未だ、そのプロセスの複雑さにおける制約に悩まされる。

#### 【0010】

例えば、米国特許第5,852,140号明細書(1998年12月22日)は、平均直径約0.1~10ミクロン(μm)を有するポリマー粒子の懸濁液を調製する多段階プロセスを記載する。このプロセスの第1ステップは、約10~50重量%のモノマー（単量体）が重合されてしまうまで、少なくとも1種の当該モノマー（単量体）、フリーラジカル重合阻害剤、および安定フリーラジカル（剤）の混合物のバルク重合をもたらす。第2ステップは、高剪断ミキサーを用いての、安定化成分を含有している水中への、該バルク重合の生成物の分散であり、平均粒子直径0.1~10μmをもつていて、該液滴の懸濁液を得、次いで、生じた懸濁液を、水中において重合させる。このイニシエーター（開始剤）が安定であるので、該重合のバルク段階および懸濁段階の両方が、約60~160、最適には120~140の温度において実施される。しかしながら、公においては何も

、マイクロ粒子不均一重合においてイニシエーター（開始剤）として有機ボランアミン錯体を使用するプロセスを記載しない。

【0011】

有機ボランアミン錯体自体は知られている。例えば、アクリルモノマー（単量体）のバルク重合に使用された有機ボランアミン錯体が、米国特許第3,275,611号明細書（1966年9月27日）において記載されている。トリアルキルボランのような有機ボロン（硼素）化合物自体はしかしながら、酸素存在下に発火性であり、それで、有機ボロン（硼素）化合物とアミン化合物との間で予め形成された錯体は、トリアルキルボランのような有機ボロン（硼素）化合物に対する向上した安定性を付与する有益さを有するよう求められている。

【0012】

有機ボランアミン錯体の構造での最近の修飾は、米国特許第6,706,831号明細書（2004年3月16日）においても記載されており、アクリレート主体の接着剤における使用である。アクリル接着剤の室温での重合を開始させるアミン反応性脱錯化剤とのアルキルボランアミン錯体の組み合わせも、第'831号特許において記載されている。このような組成物が、急速硬化、および、低エネルギー表面に対する接着という利点を提供する一方、これら組成物は重合し、離散マイクロ粒子よりもむしろ、接着剤のような連続モノリティック構造を形成する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、重合プロセスの間、その重合生成物のための貧もしくは非溶媒の存在を必要とすることにおいて、先行技術のアルキルボランアミン錯体とは明確に異なる。例えば、貧もしくは非溶媒の存在が、当業界において既知の組成物における接着結合ジョイントもしくはラバー部のようなモノリティック品の直接形成には望ましくない一方、本明細書において、これが結果的に、直径において平均1次粒子サイズ約10μm未満を有する離散ポリマー粒子の予期されなかった迅速な形成を与えることが見出された。これゆえ、ポリマー粒子を調製するのに現在使用されるプロセス、および、これに基づいた封入プロセスの前述した制約により、活性成分の封入に使用され得るポリマー粒子に至る簡単で低コストなルートを求める必要性がある。この点において、本発明による組成物およびプロセスは、迅速、低温の手段を提供し、ポリマー粒子を調製および回収する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、（i）フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー；（i i）有機ボランアミン錯体；（i i i）（i）の重合生成物のための貧もしくは非溶媒；および（i v）アミン反応性化合物を含む混合物の重合生成物である組成物に関する。該混合物は、（v）該重合生成物により封入されている活性成分、および、（v i）任意成分（単数もしくは複数）を包含してよい。

【0015】

本発明は、ポリマー粒子を調製する方法にも関し、（A）（i）フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー；（i i）有機ボランアミン錯体；（i i i）（i）の重合生成物のための貧もしくは非溶媒；および（i v）アミン反応性化合物を含有する組成物を形成させ；（B）該組成物の成分（i）～（i v）を、酸素存在下に攪拌し、重合を、室温以下のようない温度において開始させ、既知の方法を用いて容易に出来るよりも少ない時間で、一様な分散とこれら成分の反応とを与え；（C）該反応を、ポリマー粒子形成へ進行させ；ならびに任意に、（D）これらポリマー粒子を、該貧もしくは非溶媒を該組成物から除去して回収することによる。この実施形態において、該組成物は、（v）ポリマー粒子に封入される活性成分を包含してよい。本発明のこれらおよび他の特徴が詳細な説明の考察から明らかにされる。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

本発明による組成物および生成物を形成させるのに使用される成分は、(i)フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー；(ii)有機ボランアミン錯体；(iii)(i)の重合生成物のための貧もしくは非溶媒；(iv)アミン反応性化合物；(v)活性成分；および(vi)任意成分(単数もしくは複数)を包含する。これらの成分がより詳細に、以降のように説明される。

## 【0017】

フリーラジカル重合性、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー(i)

成分(i)は、有機化合物、もしくは、有機シリコン(硅素)化合物のような有機金属化合物たり得る。いずれの場合にも、単一モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーたり得、不飽和を含有しており、フリーラジカル重合させていくのが可能である。モノマー、オリゴマー、およびポリマー混合物も使用され得る。多くの場合、モノマー、オリゴマー、およびポリマー混合物を使用するのが好ましく、ガラス転移温度、硬度、もしくは溶解度のような物性、ならびに、親水性もしくは疎水性のような表面特性の望まれる組み合わせを付与する。成分(i)が有機化合物である場合、選ばれる化合物は、その硬化生成物の使用法に依ることとなる。ある幾つかの適切な有機化合物が、米国特許第6,762,260号明細書(2004年7月13日)において記載されており、2-エチルヘキシリアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、カプロラクトンアクリレート、ペルフルオロブチルアクリレート、ペルフルオロブチルメタクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、テトラヒドロペルフルオロアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ビスフェノールAアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシリ化ビスフェノールAアクリレート、エトキシリ化ビスフェノールAメタクリレート、ヘキサフルオロビスフェノールAジアクリレート、ヘキサフルオロビスフェノールAジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシリ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシリ化トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリトリートリオラクリレート、ペンタエリトリートリテトラアクリレート、ペンタエリトリトリテトラメタクリレート、メチル-3-ブテノエート、アリルメチルカーボネート、ジアリルピロカーボネート、アリルアセトアセテート、ジアリルカーボネート、ジアリルフタレート、ジメチルイタコネート、ジアリルカーボネート、もしくはこれらの組み合わせのような有機化合物を包含している。他の有用な有機化合物は、アクリレート末端(tipped)ポリウレタンプレポリマーを包含し、ヒドロキシアクリレートのようなイソシアネート反応性アクリレートモノマー、オリゴマー、もしくはポリマーを、イソシアネート官能性プレポリマーと反応させることにより調製されたものである。

## 【0018】

有機シリコン(硅素)化合物が成分(i)として使用されている場合、再び、選択される化合物は、その硬化生成物の使用法に依る。一般的に、それは、平均して少なくとも1つのフリーラジカル重合可能な部分を有する、有機シランもしくは有機ポリシロキサンを含む。有機シリコン(硅素)化合物は、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーたり得、あるいは、モノマーおよび/またはオリゴマーおよび/またはポリマーの混合物たり得る。このようなフリーラジカル重合性化合物のより高分子量種がしばしば当業界において

、「マクロモノマー」と言われている。該有機シリコン(硅素)化合物は、そのフリーラジカル重合性基において単官能性もしくは多官能性単位を含有し得る。これが、直鎖ポリマー、種々の構造の分岐ポリマー、種々の構造のコポリマー、もしくは架橋ポリマーネットワーク(網)への重合を可能とする。これらモノマーおよびオリゴマーは、付加もしくは縮合硬化性ポリマーを調製するのに通常使用される如何なるモノマーもしくはオリゴマーたり得、あるいは、他のタイプの硬化反応において使用されるモノマーもしくはオリゴマーたり得るが、但し、少なくとも1つのフリーラジカル重合可能な基を含有する。

## 【0019】

適切な有機シリコン(硅素)モノマーは、一般的に式  $R''_n Si(OR''')_{4-n}$  に対応する構造を有する化合物を包含し、式中、nが0~4であり；少なくとも1つのR''もしくはR'''基が、フリーラジカル重合性基を含有する。これらR''およびR'''基は独立に、水素；ハロゲン原子；あるいは、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アクリレート官能基、およびメタクリレート官能基を包含している有機基たり得る。これらR''およびR'''基は、グリシジル基、アミン基、エーテル基、シアネットエステル基、イソシアノ基、エステル基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、琥珀酸基、無水物基、メルカブト基、スルフィド基、アジド基、ホスホン酸基、ホスフィン基、マスクされたイソシアノ基、およびヒドロキシル基を包含している他の有機官能基を含有してもよい。

## 【0020】

代表例のフリーラジカル重合性有機シリコン(硅素)モノマーは、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメチルシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、テトラ-(アリルオキシシラン)、テトラ-(3-ブテニル-1-オキシ)シラン、トリ-(3-ブテニル-1-オキシ)メチルシラン、ジ-(3-ブテニル-1-オキシ)ジメチルシラン、および3-ブテニル-1-オキシトリメチルシランのような化合物を包含する。これらの有機シリコン(硅素)化合物に関する好ましいフリーラジカル重合可能な部分は、脂肪族不飽和基であり、ここで、その2重結合が、官能基に相対的に、末端の位置、中間の位置、もしくは、両方の位置において位置している。該有機シリコン(硅素)化合物に関する最も好ましいフリーラジカル重合可能な部分は、アクリレート基もしくはメタクリレート基である。

## 【0021】

フリーラジカル重合性有機シリコン(硅素)成分が、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーである場合、該化合物は、直鎖、分岐、超分岐、もしくは樹脂構造を有する有機ポリシロキサンたり得る。該化合物は、ホモポリマーもしくはコポリマータリ得る。該有機ポリシロキサンに関するフリーラジカル重合可能な部分は、ビニル基、アリル基、ブチニル基、もしくはヘキセニル基により例示される、2~12個の炭素原子を有するアルケニル基のような不飽和有機基たり得る。該不飽和有機基は、エチニル基、プロピニル基、もしくはブチニル基により例示される、2~12個の炭素原子を有するアルキニル基をも含み得る。本不飽和有機基は、そのフリーラジカル重合性基を、オリゴマーもしくはポリマーポリエーテル部分で保有し得る(例えば、アリルオキシポリ(オキシアルキレン)基もしくはそのハロゲン置換類似体)。フリーラジカル重合性有機基は、アクリロキシプロピル基のようなアクリロキシアルキル基、および、メタクリロキシプロピル基のようなメタクリロキシアルキル基により例示される、アクリレート官能基もしくはメタクリレート官能基を含有し得る。該不飽和有機基は、そのポリマー骨格に相対して、その末端の位置、途中の位置、あるいは、その末端および途中の位置の両方において、位置され得る。モノマー、オリゴマー、およびポリマー有機シリコン(硅素)化合物に関する好ましいフリーラジカル重合可能な部分は、アクリレート基およびメタクリレート基である。

## 【0022】

任意の残りのシリコン(硅素)結合有機基は、脂肪族不飽和がない1価の有機基たり得る。この1価の有機基は、1~20個の炭素原子、好ましくは1~10個の炭素原子を有し得、メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシル、およびオクタデシルのようなアルキル基；シクロヘキシルのようなシクロアルキル基；フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、および2-フェニルエチルのようなアリール基；プロピルオキシポリ(オキシエチレン)、プロピルオキシポリ(オキシプロピレン)、プロピルオキシ-ポリ(オキシプロピレン)-コ-ポリ(オキシエチレン)基、これらのハロゲン置換類似体のようなアルキルオキシポリ(オキシアルキレン)基；シアノエチルおよびシアノプロピルのようなシアノアルキル基を包含してシアノ官能基；ならびに、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、および6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルのようなハロゲン化炭化水素基により、例示される。

## 【0023】

フリーラジカル重合性有機シリコン(硅素)化合物は粘性において、25における粘度0.001Pa.sを有する流体～ガムまで変化し得る。フリーラジカル重合性有機シリコン(硅素)化合物は、高温において、もしくは、剪断の適用により、流動可能となる固体でもあり得る。

## 【0024】

成分(i)は、有機ポリシロキサン流体を包含し、式：



(c)このような流体の組み合わせ

を有する。式(a)において、aが平均値0~20,000を有し、bが平均値1~20,000を有し、cが平均値0~20,000を有し、dが平均値0~20,000を有する。各R<sup>1</sup>基は独立に、1価の有機基である。R<sup>2</sup>基は独立に、不飽和の1価の有機基である。R<sup>3</sup>基は、R<sup>1</sup>基と同一たり得る。各R<sup>4</sup>は独立に、不飽和の有機基である。

## 【0025】

適切なR<sup>1</sup>基は、1価の有機基であり、アクリロイルオキシプロピル基およびメタクリロイルオキシプロピル基のようなアクリル官能基；メチル、エチル、プロピル、およびブチル基のようなアルキル基；ビニル、アリル、およびブテニル基のようなアルケニル基；エチニルおよびプロピニル基のようなアルキニル基；フェニル、トリル、およびキシリル基のような芳香族基；シアノエチルおよびシアノプロピル基のようなシアノアルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、および6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル基のようなハロゲン化炭化水素基；アリルオキシ(ポリオキシエチレン)、アリルオキシポリ(オキシプロピレン)、およびアリルオキシ-ポリ(オキシプロピレン)-コ-ポリ(オキシエチレン)基のようなアルケニルオキシポリ(オキシアルキレン)基；プロピルオキシ(ポリオキシエチレン)、プロピルオキシポリ(オキシプロピレン)、およびプロピルオキシ-ポリ(オキシプロピレン)-コ-ポリ(オキシエチレン)基のようなアルキルオキシポリ(オキシアルキレン)基；過フルオロプロピルオキシ(ポリオキシエチレン)、ペルフルオロプロピルオキシポリ(オキシプロピレン)、およびペルフルオロプロピルオキシ-ポリ(オキシプロピレン)-コ-ポリ(オキシエチレン)基のようなハロゲン置換アルキルオキシポリ(オキシアルキレン)基；メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、およびエチルヘキシルオキシ基のようなアルコキシ基；3-アミノプロピル、6-アミノヘキシル、11-アミノウンデシル、3-(N-アリルアミノ)プロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチル、p-アミノフェニル、2-エチルピリジン、および3-プロピルピロール基のようなアミノアルキル基；3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、および5,6-エポキシヘキシル基のようなエポキシアルキル基；アセトキシメチルおよびベンゾイルオキシプロピル基のようなエステル官能基；ヒドロキシおよ

び2 - ヒドロキシエチル基のようなヒドロキシ官能基；3 - イソシアネートプロピル、トリス - 3 - プロピルイソシアヌレート、プロピル - t - プチルカルバメート、およびプロピルエチルカルバメート基のようなイソシアネートおよびマスクされたイソシアネート官能基；ウンデカナールおよびブチルアルデヒド基のようなアルデヒド官能基；3 - プロピル琥珀酸無水物および3 - プロピルマレイン酸無水物基のような無水物官能基；3 - カルボキシプロピルおよび2 - カルボキシエチル基のようなカルボン酸官能基；ならびに、3 - カルボキシプロピルおよび2 - カルボキシエチルの、亜鉛、ナトリウム、もしくはカリウム塩のようなカルボン酸金属塩を包含している。

## 【0026】

$R^2$ 基は、ビニル、アリル、およびブテニル基のようなアルケニル基；エチニルおよびプロピニル基のようなアルキニル基；ならびに、アクリロイルオキシプロピルおよびメタクリロイルオキシプロピル基のようなアクリル官能基により例示される。記したように、 $R^3$ 基は $R^1$ 基と同一たり得る。 $R^4$ 基は、ビニル、アリル、およびブテニル基のようなアルケニル基；エチニルおよびプロピニル基のようなアルキニル基；アリルオキシ（ポリオキシエチレン）、アリルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびアリルオキシポリ（オキシプロピレン）- コ - ポリ（オキシエチレン）基のようなアルケニルオキシポリ（オキシアルキレン）基；ならびに、アクリロイルオキシプロピルおよびメタクリロイルオキシプロピル基のようなアクリル官能基により例示される。

## 【0027】

成分（i）としての使用に適切なある代表的な有機ポリシロキサン流体は、 $\text{---}\text{---}\text{---}$  - メタクリロキシプロピル - ジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン； $\text{---}\text{---}\text{---}$  - アクリロオキシプロピル - ジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン；ポリ（アクリロキシプロピル - メチルシロキシ） - ポリジメチルシロキサン共重合体およびポリ（メタクリロキシプロピル - メチルシロキシ） - ポリジメチルシロキサン共重合体のようなペンドントアクリレート官能基を有するポリマーおよびメタクリレート官能基を有するポリマー；ならびに、アミン末端ポリジメチルシロキサンへのマルチアクリレート単量体（モノマー）もしくはマルチメタクリレート単量体（モノマー）のマイケル付加を経由して形成された組成物のような、多重のアクリレート官能基もしくはメタクリレート官能基を有するテレケリック（telechelic）ポリジメチルシロキサンを包含する。このような官能基化反応は、予めもしくはin situにおいて実施され得る。

## 【0028】

官能性の程度、および／または、このフリーラジカル重合性基の性質において異なる有機ポリシロキサン流体混合物を使用するのが望ましいことがある。例えば、同様な重合度（DP）を有する2官能性メタクリロキシプロピル - ジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサンに対して、本組成物の成分（i）としての2モル当量のトリメチロールプロパントリアクリレートとのN - (メチル)イソブチル - ジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサンのマイケル付加反応により調製された4官能性テレケリックポリジメチルシロキサンを使用して、遙かに速い架橋効率および抑えられたゾル含量が得られる。しかしながら、後者の組成物は、より低弾性率の粒子を生成させる。これゆえ、2つの組成物の組み合わせが極めて有用であることがある。このような有機ポリシロキサン流体を調製する方法が知られており、対応している有機ハロシランの加水分解縮合、もしくは、環状ポリジ有機基シロキサンの平衡化を包含する。

## 【0029】

成分（i）は、 $R^5_3SiO_{1/2}$ 単位および $SiO_{4/2}$ 単位を含有するMQ樹脂； $R^5SiO_{3/2}$ 単位および $R^5_2SiO_{2/2}$ 単位を含有するTD樹脂； $R^5_3SiO_{1/2}$ 単位および $R^5SiO_{3/2}$ 単位を含有するMT樹脂； $R^5_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R^5SiO_{3/2}$ 単位、および $R^5_2SiO_{2/2}$ 単位を含有するMTD樹脂；あるいは、これらの組み合わせを包含する、有機シロキサン樹脂たり得る。これらの有機シロキサン樹脂における各 $R^5$ 基は、1価の有機基を表す。この1価の有機基 $R^5$ は、1～20個の炭素原子、好ましくは1～10個の炭素原子を有し得る。

## 【0030】

ある幾つかの例の適切な1価のR<sup>5</sup>基の代表的な有機基は、アクリロキシアルキル基のようなアクリレート官能基；メタクリロキシアルキル基のようなメタクリレート官能基；シアノ官能基；ならびに、1価の炭化水素基を包含する。1価の炭化水素基は、メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシル、およびオクタデシル基のようなアルキル基；シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基；ビニル、アリル、ブチニル、およびヘキセニル基のようなアルケニル基；エチニル、プロピニル、およびブチニル基のようなアルキニル基；フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、および2-フェニルエチル基のようなアリール基；3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、および6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル基のようなハロゲン化炭化水素基；ならびに、シアノエチルおよびシアノプロピル基のようなシアノアルキル基を包含しているシアノ官能基を包含する。

## 【0031】

R<sup>5</sup>基は、プロピルオキシ（ポリオキシエチレン）、プロピルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびプロピルオキシ-ポリ（オキシプロピレン）-コ-ポリ（オキシエチレン）基のようなアルキルオキシポリ（オキシアルキレン）基；ペルフルオロプロピルオキシ（ポリオキシエチレン）、ペルフルオロプロピルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびペルフルオロプロピルオキシ-ポリ（オキシプロピレン）-コ-ポリ（オキシエチレン）基のようなハロゲン置換アルキルオキシポリ（オキシアルキレン）基；アリルオキシポリ（オキシエチレン）、アリルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびアリルオキシ-ポリ（オキシプロピレン）-コ-ポリ（オキシエチレン）基のようなアルケニルオキシポリ（オキシアルキレン）基；メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、およびエチルヘキシルオキシ基のようなアルコキシ基；3-アミノプロピル、6-アミノヘキシル、11-アミノウンデシル、3-(N-アリルアミノ)プロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチル、p-アミノフェニル、2-エチルピリジン、および3-プロピルピロール基のようなアミノアルキル基；テトラメチルピペリジニルオキシプロピル基のような立体障害アミノアルキル基；3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、および5,6-エポキシヘキシル基のようなエポキシアルキル基；アセトキシメチルおよびベンゾイルオキシプロピル基のようなエステル官能基；ヒドロキシおよび2-ヒドロキシエチル基のようなヒドロキシ官能基；3-イソシアネートプロピル、トリス-3-プロピルイソシアヌレート、プロピル-t-ブチルカルバメート、およびプロピルエチルカルバメート基のようなイソシアネートおよびマスクされたイソシアネート官能基；ウンデカナールおよびブチルアルデヒド基のようなアルデヒド官能基；3-プロピル琥珀酸無水物および3-プロピルマレイン酸無水物のような無水物官能基；3-カルボキシプロピル、2-カルボキシエチル、および10-カルボキシデシル基のようなカルボン酸官能基；ならびに、3-カルボキシプロピルおよび2-カルボキシエチルのようなカルボン酸の、亜鉛、ナトリウム、およびカリウム塩のような金属塩をも含み得る。

## 【0032】

本有機シロキサン樹脂は、平均1~40モル%の、不飽和有機基のようなフリーラジカル重合可能な基を含有し得る。これら不飽和有機基は、アルケニル基、アルキニル基、アクリレート官能基、メタクリレート官能基、もしくはこの基の組み合わせであつてよい。本有機シロキサン樹脂における不飽和有機基のモル%は本明細書において、(i)本樹脂における不飽和基含有シロキサン単位のモル数の、(ii)本樹脂におけるシロキサン単位の全モル数に対する比を100倍すると考えられる。成分(i)として有用ないくつかの特定例の適切な有機シロキサン樹脂は、MメタクリロキシプロピルQ樹脂、MTメタクリロキシプロピルT樹脂、MDTメタクリロキシプロピルTフェニルT樹脂、およびMビニルTフェニル樹脂であり、式中、M、D、T、およびQは、上で定義されたものと同一の意味を有する。

## 【0033】

シリカヒドロゾルキャッピングプロセスにより生成された樹脂共重合体（コポリマー）を、アルケニル含有末端封鎖試薬を用いて処理することにより調製された樹脂を包含する、係る有機シロキサン樹脂を調製する方法が、米国特許第2,676,182号明細書（1954年4月20日）に記載されているように、知られている。この方法は、シリカヒドロゾルを、酸性条件下に、トリメチルクロロシランのような加水分解性トリ有機シラン、ヘキサメチルジシロキサンのようなシロキサン、もしくはこれらの混合物と反応させて、次いで、MおよびQ単位を有する共重合体（コポリマー）の回収を伴う。該コポリマーは典型的に約2～5重量%のヒドロキシル基を含有する。2重量%未満のケイ素結合ヒドロキシル基を含有している有機シロキサン樹脂が次いで、該コポリマーを、不飽和有機基を含有する末端封鎖剤、および、脂肪族不飽和のない末端封鎖剤と、3～30モル%の不飽和有機基を生成物において与えるに充分な量で反応させることにより、調製されてよい。ある幾つかの適切な末端封鎖剤は、シラザン、シロキサン、およびシランを包含し；好みの末端封鎖剤が、米国特許第4,584,355号明細書（1986年4月22日）、米国特許第4,585,836号明細書（1986年4月29日）、および米国特許第4,591,622号明細書（1986年5月22日）において記載されている。单一末端封鎖剤、もしくは、末端封鎖剤混合物が使用されて、このような有機シロキサン樹脂を調製し得る。

## 【0034】

成分（i）として使用され得る別のタイプの有機シリコン（硅素）化合物は、ポリマー骨格を有する有機化合物を、有機ポリシロキサンと共に重合させることにより形成された組成物であり、ここで、平均して少なくとも1つのフリーラジカル重合性基が1分子当たり取り込まれる。幾つかの適切な有機化合物は、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、およびポリイソブレンのような炭化水素主体のポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリエチレンポリプロピレン共重合体（コポリマー）のようなポリオレフィン；ポリスチレン；スチレンブタジエン；およびアクリロニトリルブタジエンスチレン；ポリアクリレート；ポリエチレンオキシドもしくはポリプロピレンオキシドのようなポリエーテル；ポリエチレンテレフタレートもしくはポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリイミド；ポリウレア（尿素）；ポリメタクリレート；および、ポリテトラフルオロエチレンのような一部フッ素化されたかもしくは全フッ素化されたポリマー；フッ素化ラバー；末端不飽和炭化水素；オレフィン；ならびに、ポリオレフィンを包含する。該有機化合物は、これらのポリマーのいずれのコポリマーでもあり得、多重の官能基、多重の有機ポリシロキサン官能基、あるいは、有機ポリシロキサンと有機化合物との任意の組み合わせをも含有するポリマーを包含する。該コポリマー構造は、繰り返し単位の配列において、ランダム、グラフト化からブロックにまで、実際に変動し得る。

## 【0035】

成分（i）は、平均して少なくとも1つのフリーラジカル重合可能な基を保有していることに加えて、物理的転移温度を有してよく、物理的転移温度を有する有機官能基を保有してよく、あるいは、重合もしくは架橋時に、該組成物がある特定温度に到達すると、軟化もしくは粘度における非直線的減少により、使用条件下に顕著となる変化を起こす物理的転移温度（つまり、ガラス転移もしくは融解転移）を有する粒子を形成してよい。このような材料は特に、熱の導入により放出される活性物質の封入に有用である。例えば、成分（i）の有機ポリシロキサン主体のものは、有機官能性シリコーンワックスであってよい。該ワックスは、非架橋有機官能性シリコーンワックス、架橋有機官能性シリコーンワックス、もしくはワックスの組み合わせたり得る。これらのようなシリコーンワックスが市販されており、米国特許第6,620,515号明細書（2003年9月16日）において記載されている。該有機官能性シリコーンワックスが少なくとも1つのアクリレートもしくはメタクリレート基のようなフリーラジカル重合可能な基を保有する場合、当該ワックスは成分（i）として使用された場合に相変化を付与するに有用である。成分（i）は、上記有機化合物、有機シリコン化合物、および／または有機ポリシロキサン化合物の

いずれの混合物をも含み得る。

【0036】

有機ボランアミン錯体 (i i)

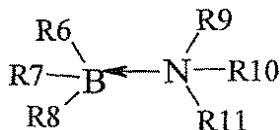
有機ボランアミン錯体 (i i) は、有機ボランと、当該錯体を通常条件において安定させる適切なアミン化合物との間で形成された錯体である。錯体 (i i) は、成分 (i) の重合もしくは架橋を、アミン反応性化合物の導入および/または加熱により、開始させていくことができる筈である。ある1例は、トリアルキルボランおよび種々のアミン化合物から形成されたアルキルボランアミン錯体である。成分 (i i) を形成させるに有用なトリアルキルボランの例は、トリアルキルボラン式  $B R''_3$  を包含し、式中、  $R''$  は直鎖および分岐脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、1~20個の炭素原子を含有している。幾つかの例として、トリメチルボラン、トリ-n-ブチルボラン、トリ-n-オクチルボラン、トリ-2級-ブチルボラン、トリドデシルボラン、およびフェニルジエチルボランを包含する。

【0037】

有機ボランアミン錯体の有機ボラン成分としてまた、2005年1月4日に出願され、「有機シリコン官能基ボロンアミン触媒錯体およびこれから調製された硬化可能な組成物」と題され、本願と同一出願人に帰属された、係属している米国特許出願において記載されたあるクラス(分類)の有機シリコン(硅素)官能性ボロン(硼素)化合物は有用である。一般的に、これらの化合物は、少なくとも1つのシリコン原子を含有する有機シリコン官能性有機ボラン部分を有する錯体からなり、当該シリコン原子がシリコン原子含有基、シロキサンオリゴマー含有基、もしくはシロキサンポリマー含有基として、当該錯体の有機シリコン官能性有機ボラン部分において存在している。この係属出願において説明されたとおり、そこにおける有機シリコン官能性ボロンアミン触媒錯体は、式：

【0038】

【化1】



【0039】

を有する化合物であり、式中、Bが、ボロン(硼素)を表し；R6、R7、およびR8が、独立して、水素；シクロアルキル基；該主鎖で1~12個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基；アルキルアリール基；有機シラン基；有機シロキサン基；ボロン(硼素)原子に対する共有結合として官能基化することができるアルキレン基；ボロン(硼素)原子に対する共有結合として官能基化することができる2価の有機シロキサン基；ならびに、これらのハロゲン置換類縁体からなる群から選択された基であり；但し、R6、R7、もしくはR8基のうちの少なくとも1つが、1つ以上のケイ素原子を含有し、そのケイ素含有基が、ボロン(硼素)に対して共有結合しており；R9、R10、およびR11が、ボロン(硼素)を錯体化することができるアミン化合物もしくはポリアミン化合物を与える基であり；ここで、R6、R7、もしくはR8基のうちの2つ以上が、そして、R9、R10、もしくはR11基のうちの2つ以上が、これらが組み合わされて、ヘテロ(複素)環状構造を形成し得るようであり、但し、これら2つの組み合わせる基由来の原子数の和が11を超えない。もし必要であれば、更に詳細に関して、該係属出願に言及されてよい。

【0040】

有機ボラン化合物との有機ボランアミン錯体 (i i) を形成させるに有用なある幾つかの例のアミン化合物は、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、メトキシプロピルアミン、ピリジン、およびイソホロンジアミンを包含する。有機ボランアミン錯体を形成させるに有用なアミン化合物の他の例は、米国特許第6,777,512号明細書(2004年8月17日)ならびに米国特許第6,806,330号明細書(200

4年10月19日)において記載されている。

【0041】

ケイ素含有アミン化合物も有機ボランアミン錯体包含組成物を形成させるのに使用され得、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン、アミノプロピルシラントリオール、3-(m-アミノフェノキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジイソプロピルメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス(メトキシエトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノメチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、および(3-トリメトキシシリルプロピル)ジエチレン-トリアミンである。

【0042】

アミン官能性有機ポリシロキサンは、有機ボランアミン錯体(i i)を形成させるのに有用であり、式(a)および(b)において上記された化合物、ならびに、有機ポリシロキサン樹脂として以前に記された化合物を包含している。これは、この分子が少なくとも1つのアミン官能基、例えば、3-アミノプロピル、6-アミノヘキシル、11-アミノウンデシル、3-(N-アリルアミノ)プロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチル、p-アミノフェニル、2-エチルピリジン、および3-プロピルピロールを含有するとの規定を受ける。

【0043】

有機ボランアミン錯体(i i)を形成させるのに、他の窒素含有化合物も有用であり、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、上記式(a)および(b)に類似の式のシロキサン、ならびに、少なくとも1つの基が、イミダゾール、アミジン、もしくはウレイド官能基である有機ポリシロキサン樹脂として以前に記された化合物を包含している。このアミン化合物がポリマーである場合、その分子量は限られないが、充分高濃度のボロン(硼素)を維持し、本組成物の重合を可能とするようなものたるべきことを除く。例えば、2液型組成物において、該有機ボランイニシエーターが、モノマーおよび任意に封入されるべき活性成分を用いて稀釈されてよく、あるいは、当該イニシエーター錯体単独からなってよい。

【0044】

必要に応じて、本組成物は、物理的もしくは化学的に有機ボランアミン錯体を固体粒子に付着させることにより安定化されてよい。これは、反応時間を制御する方法を与え、ならびに、液相有機ボランアミン錯体を、本組成物の残りから保管中に大きく分離していくことに対して安定化させる方法を与える。例えば、化学的付着は、粉碎シリカ、沈降シリカ、炭酸カルシウム、もしくは硫酸バリウムのような固体粒子を、アミン基を含有するアミノプロピルトリメトキシシランのような縮合反応性化合物と前処理することにより実施され得る。該前処理に伴い、有機ボラン化合物との錯体化、または、縮合反応性である予め形成された有機ボランアミン錯体を使用して固体粒子の直接処理が行われる。固体粒子が表面官能基、固有にアミン反応性である、表面処理剤などの添加剤もしくは不純物を含有する場合、付着した有機ボランアミン錯体の早期の脱錯体化を避けるための適切な予防を講じる必要がある。アミン反応性物質を含有する固体粒子は、該有機ボランアミン錯体の付着前に、精製もしくは中和され得る。あるいは、該有機ボランアミン錯体の付着は、無酸素環境中において実施され得る。

【0045】

重合生成物用の貧溶媒もしくは非溶媒(i i i)

成分(i i i)は、成分(i)およびこのシステム中の成分(i)と共に重合できる任意の他の成分との重合生成物のための貧もしくは非溶媒である。成分(i i i)は、水性も

しくは、非水性でもよい。本明細書において使用された場合の「貧溶媒」は、該重合生成物が、反応温度において、成分(i i i)に実質的に可溶性でないと意味すると意図されている。本明細書において使用された場合の「非溶媒」は、該重合生成物が、反応温度において、成分(i i i)に可溶性でないと意味すると意図されている。

#### 【0046】

成分(i i i)は、单一の流体、もしくは、1種以上の異なる種類の流体の混合物であつてよい。本組成物の重合前に、成分(i i i)の溶解度の特徴は、本組成物の残りの成分に相対して拘束されておらず、つまり、他の成分が、成分(i i i)に、混和性、一部混和性、もしくは非混和性であつてよい。成分(i)が少なくとも一部、成分(i i i)に溶解性であるか、あるいは、成分(i)が別々の安定化剤の存在により相容化されているのが好ましい。さもなければ、本組成物の激しい機械的攪拌を必要としてよく、液滴の一様な初期分散を得る。

#### 【0047】

成分(i i i)の量は必ずしも限られておらず、実用目的で、溶媒中の他の成分の組み合わされた濃度が、1次粒子の過剰な凝集なしで、離散粒子形成を可能とするに充分低いのが好ましい。例えば、成分(i i i)が、反応条件において、本組成物全体積の25体積%以上、より好ましくは50体積%以上の量で存在しているのが好ましい。

#### 【0048】

幾つかの例の成分(i i i)は、水；極性および非極性有機溶媒；有機シラン；直鎖および環状有機シロキサン流体、オリゴマー、樹脂、およびポリマー；ならびに、いわゆる「グリーン溶媒」、つまり、イオン液体および超臨界流体のような環境に優しい溶媒を包含する。多くのポリマー系の貧もしくは非溶媒が知られており、例えば、Polymer Handbook、第3版、J. BrandrupおよびE. H. Immergut共著、John Wiley & Sons、VII / 379 - 382 + ページ(1989年)のような多くの標準的なポリマーのハンドブックにおいて見出され得る。幾つかの例の「グリーン溶媒」から、貧もしくは非溶媒が種々のポリマー用に選択され得、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-トシラート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムクロライド、ヘキサフルオロリン酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムのようなイミダゾリウム誘導体；ならびに、1-ブチル-4-メチルピリジニウムクロライド、ヘキサフルオロリン酸1-ブチル-4-メチルピリジニウム、1-ブチル-4-メチルピリジニウムテトラフルオロボラートのようなピリジニウム誘導体などのイオン液体を包含する。成分(i i i)として使用され得る超臨界流体は、超臨界二酸化炭素、超臨界水、超臨界エタン、超臨界酸化窒素、超臨界アンモニア、超臨界1,1,1,2-テトラフルオロエタン、超臨界ジフルオロメタン、超臨界ペンタフルオロエタン、およびこれらの混合物を包含する。超臨界流体の溶媒としての強さは、メタノール、エタノール、アセトン、ヘキサン、もしくはベンゼンのような如何なる数の共溶媒によっても修飾されてよい。

#### 【0049】

例えば、メチルメタクリレートのようなモノマーの重合のために、成分(i i i)の例は、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘブタン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、もしくはこれらの混合物を包含する。シロキサンモノマーもしくは有機ポリシロキサンマクロモノマーの重合のために、成分(i i i)の例は、アセトン、ジクロロエタン、シクロヘキサン、アセトニトリル、メタノール、および水を包含する。該貧もしくは非溶媒が、毒性を示さないことが好ましい。これらマイクロ粒子がニート(原液)の形で分離されなければならない場合、成分(i)が充分低い沸点を持つのも好ましく、その重合生成物のガラス転移温度のような物理的転移温度以下の温度において容易に除去される。ある場合において、例えば、成分(i i i)として作用するシリコーンポリマーがシリコーンエラストマー処方に加えられ(そこでマイクロ粒子が形成される)、それにより該粒子の重合後に成分(i i i)の除去が不要となるとき、成

分 (i i i) は引き続きの使用への供給用担体となり得る。

【0050】

アミン反応性基を有するアミン反応性化合物 (i v)

重合可能な本組成物は、有機ボランアミン錯体 (i i) と混合され、酸素化された環境に晒された場合、重合もしくは架橋を開始することができるアミン反応性化合物 (i v) を含有してよい。成分 (i v) の存在は、重合もしくは架橋の開始を可能とし、急速に、室温以下を包含する有機ボランアミン錯体 (i i) の解離温度以下の温度において、起きる。酸素存在下での早期の重合を防ぐには、重合を開始させるのが望ましい時点の直前まで、成分 (i i) および (i v) が物理的もしくは化学的に隔離されているのが好ましい。例えば、本組成物は当初、別々の2つの溶液として調製されてよく、これらは、重合開始の直前に、1つの溶液へと組み合わされる。本組成物の残っている成分は、(i i) および (i v) が互いに接触しない限り、如何なるやり方でも、これら2つの溶液間で分配されてよい。

【0051】

例えば、成分 (i) および (i i) を含んでいる第1溶液、ならびに、成分 (i i i) および (i v) を含んでいる第2溶液は、空気に安定であるが、これら溶液が一緒に空气中において混合されると、重合して細かい粒子を形成する。あるいは、成分 (i i) 、(i v) または両方が封入されるか、または、別々の相において供給され得る。これは、固体の形態で、成分 (i i) および (i v) の1種もしくは両方を導入することにより達成され得、成分 (i i) および (i v) の親密な混合を妨げる。本組成物の重合は、(a) その固体相成分もしくは封入剤の軟化温度を上回って加熱するか、あるいは、(b) その固体相用の可溶化剤の導入により、活性化され得、成分 (i i) および (i v) の混合を可能とする。これら2成分をある1容器中においてパッケージすることにより(ここで混合条件は嫌気的である)、成分 (i i) および (i v) は、有意な重合なく単一容器中においても組み合わされ得る。この場合、重合は、本組成物に酸素を導入することにより開始され得る。

【0052】

急速に、酸素存在下に、粒子の重合もしくは架橋を開始し得るアミン反応性基を有する幾つかのアミン反応性化合物 (i v) の例は、鉱酸、ルイス酸、カルボン酸、無水物およびスクシネートのようなカルボン酸誘導体、カルボン酸金属塩、イソシアネート、アルデヒド、エポキシド、酸クロリド(酸塩化物)、およびスルホニルクロリド(塩化スルホニル)を包含する。幾つかの適切なアミン反応性化合物は、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸無水物、ウンデシレン酸、オレイン酸、イソホロンジイソシアネートモノマーもしくはオリゴマー、メタクリロイルイソシアネート、2-(メタクリロイルオキシ)エチルアセトアセテート、ウンデシレンアルデヒド、およびドデシル琥珀酸無水物を包含する。

【0053】

本アミン反応性化合物は、アミン反応性基を担持する有機シランもしくは有機ポリシロキサンである。幾つかの例は、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン；プロピル琥珀酸無水物官能基化された直鎖、分岐、樹脂状、および超分岐有機ポリシロキサン；シクロヘキセニル無水物官能基を有する直鎖、樹脂状、および超分岐有機ポリシロキサン；カルボキシデシル末端化オリゴマーもしくはポリマー-ポリジメチルシロキサンのようなカルボン酸官能基化された直鎖、分岐、樹脂状、および超分岐有機ポリシロキサン；ならびに、ウンデシレンアルデヒド末端化オリゴマーもしくはポリマー-ポリジメチルシロキサンのようなアルデヒド官能基化された直鎖、分岐、樹脂状、および超分岐有機ポリシロキサンを包含する。

【0054】

第'512号特許は、湿気に晒された場合に酸を放出するある特定の化合物を包含する、使用され得るシリコン(硅素)含有化合物を記載する。第'512号特許は、「脱錯化剤(decomplexation agent)」といわれる他のアミン反応性化合物も記載する。

## 【0055】

他の使用され得る化合物として、紫外線照射に晒された場合に、アミン反応性基を発生させることができる、光酸発生剤のような化合物を包含する。係る化合物の幾つかの例として、[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>カウンターイオン(対イオン)を含有しているヨードニウム塩を包含する。このような実施形態において、任意に、イソプロピルチオキサントンのような光感受性化合物を包含するのが有用であることがある。

## 【0056】

ある場合には、固体粒子に該アミン反応性化合物を付着させることにより、重合速度、もしくは、粒子形成の場所、つまり核形成を制御するのが望ましいことがある。固体粒子は、伝導特性もしくは強誘電特性などの特性を有し得、これは粒子重合生成物(ポリマーの殻中に該固体粒子が封入されている。)を、本方法による封入前のものよりも、引き続いての用途に有用にし得る。アミン反応性基の付着は、数多くの既知の表面処理により、in situもしくはa prioriで達成され得る。幾つかの表面処理方法は例えば、粉碎シリカもしくは沈降シリカ、炭酸カルシウム、カーボンブラック、カーボンナノ粒子、シリコン(硅素)ナノ粒子、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化アルミニウム、窒化ボロン(硼素)、銀、金、白金、パラジウム、およびこれらの合金；あるいは、ニッケル、アルミニウム、銅、および鋼のような基礎金属のような固体粒子を、縮合反応化合物を用いて前処理することを包含する。これに次いで、アミン反応性基を有する化合物との前処理された固体粒子の反応、または、加水分解性部分を有するアミン反応性化合物を使用しての前処理された固体粒子の直接処理が行われる。このような場合、該アミン反応性化合物が付着されている粒子は、重合媒体に類似の密度を有することが好ましく、本組成物中における粒子の分散を容易化させる。

## 【0057】

付着のために使用し得る縮合反応化合物の幾つかの例として、イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、トリエトキシシリルウンデカナール、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-(トリエトキシシリル)プロピル琥珀酸無水物、および2-(4-クロロスルホニルフェニル)エチルトリメトキシシランを包含する。固体粒子に対する該アミン反応性化合物の付着はまた、酸官能性化合物を適切な表面官能基を有する充填剤と、酸塩基錯体、水素結合錯体、もしくは酸性塩の形成を促す条件下に混合することにより達成され得る。

## 【0058】

潤滑剤といわれる表面処理剤を用いて前処理されているか、または、カルボン酸のようなアミン反応性基を含有する不純物と共に得られる、幾つかの粒子充填剤が市販されている。こうして、成分(i<sub>v</sub>)および活性成分(v)もしくは任意成分(v<sub>i</sub>)が一緒に、処理充填剤の形態で供給され得る。その場合に得られる利点は、該充填剤上で該有機ボランアミン錯体と該アミン反応性基との間での反応が潤滑剤を充填剤粒子表面から除去するのを補助し得ることである。該充填剤は濃縮された形態の粒子の安定性に必要であるが、該充填剤の意図された機能と干渉し得る。成分(i<sub>i</sub>)と該アミン反応性潤滑剤との反応は有効に、潤滑剤を粒子表面から除去し得、これにより、粒子を活性化していく。1つの典型例は、脂肪酸処理銀充填剤粒子であり、ここで、該脂肪酸潤滑剤は、最終形態における電気伝導を達成するのに必要とされている粒子から粒子の接触と干渉する。

## 【0059】

安定性のために、アミン反応性基を含有している充填剤と、アミン化合物に関して不活性である充填剤との組み合わせを使用するのも有利であることがある。例えば、成分(i<sub>i</sub>)および(i<sub>v</sub>)が別々の溶液中において維持されている場合、アミン化合物に関して不活性である該充填剤がアルキルボランアミン錯体(i<sub>i</sub>)と組み合わされ得、一方で、アミン反応性基を担持する充填剤は、成分(i<sub>i</sub>)とは別々の容器中にパッケージされ得る。その場合、成分(i)は、その処方のいずれかパート、もしくは、両方のパートと共に包含されてもよい。あるいは、アミン反応性化合物(i<sub>v</sub>)が、その気体相において供給される条件下に、残りの本組成物を含有している反応容器に導入され得る。ある場合に

、もし該アミン反応性化合物も本システムの貧もしくは非溶媒であれば、成分( i i i )および成分( i v )が同一であつてよい。このような場合、該アミン反応性化合物がエバボレーションもしくは昇華のような方法により除去し易いのが好ましく、これは、より大過剰の該アミン反応性化合物が使用されているからである。

## 【 0 0 6 0 】

## 活性成分( v )

重合された粒子による封入のために本組成物に加えられてよい活性成分( v )は、ビタミン、医薬品、バクテリア、ウィルス、溶媒、肥料、除草剤、殺虫剤、および他の農薬、硬化触媒、接着促進剤、フリーラジカル重合性基を含有していない架橋剤、フリーラジカル重合以外のメカニズムによる硬化性組成物のためのモノマーもしくは反応試薬、固体粒子、伝導固体粒子、磁気固体粒子、誘電固体粒子、吸収性粒子、色素、染料、インク、香味料( f l a v o r s )、芳香料( f r a g r a n c e s )、および水を包含する。化粧料、ヘルスケア剤、およびホームケア剤も封入され得、抗ニキビ剤、抗虫歯剤、抗フケ剤、抗真菌剤、抗微生物剤、抗酸化剤、制汗剤、脱臭剤、殺生物剤、外用鎮痛剤、口腔ケア、口腔ケア薬剤、酸化剤、還元剤、皮膚漂白剤、皮膚保護剤、日焼け止め、UV光吸收剤、酵素、光沢剤、柔軟剤、および界面活性剤を包含する。

## 【 0 0 6 1 】

例えば、活性成分( v )は、( a )ビタミンA、ビタミンB12、ビタミンC、ビタミンD、ビタミンE、ビタミンK、-カロテン、ルテイン、およびリコピンのようなビタミン；( b )アスピリン、イブプロフェン、上皮成長因子、パクリタキセル、組織プラスミノーゲン因子、ペニシリン、b a c i t r a c i n 、およびヒト成長ホルモンのような医薬品；( c )E . c o l i およびB a c i l l u s c e r e u s のようなバクテリア；( d )インフルエンザウィルスもしくはタバコモザイクウィルスのようなウィルス；( e )水、ヘプタン、およびエタノールのような溶媒；( f )肥料；( g )2 , 4 - D、クロリムロン、およびフェノキサプロップのような除草剤；( h )アトラジン、ジアジノン、およびクロルピリフィオスのような殺虫剤；( i )N , N - ジエチル - m - トルイジンおよびピレトリンのような昆虫忌避剤；( j )触媒( 例えば、錫、白金、ロジウム、パラジウム、チタン、ジルコニウム、亜鉛、および、有機金属錯体( 例えば、ジルコニウム( I V )アセチルアセトネット ) )、ならびに、ゼオライトのような固体粒子上で支持されたタイプの触媒；( k )アルコキシシラン、これらの部分加水分解もしくは縮合オリゴマー、チタネート、アルコール、シラザン、クロロシラン、フッ素化シラン、メルカプタン、他の硫黄化合物、およびアミンのような接着促進剤；( l )有機水素ポリシロキサン、多官能性アミン、およびイソシアネートのような架橋もしくは硬化剤；( m )フリーラジカル重合以外のメカニズムにより硬化可能な、エポキシド、ウレタン、およびポリオールのようなモノマー( 单量体 )；( n )炭素、粉碎シリカ、沈降シリカ、石英、硫酸バリウム、および炭酸カルシウムのような固体粒子；( o )金、銀、インジウム、錫、銅、アルミニナ、亜鉛、カーボンブラック、およびこれらの合金のような伝導粒子；( p )フェライトのような磁気粒子；( q )融合ガラスマイクロ球、チタニア、炭酸カルシウム、もしくはポリスチレンのような誘電粒子；( r )活性炭もしくはモレキュラーシーブズのような吸収固体粒子；( s )インディゴおよびカーボンブラック溶液のような、染料、塗料、およびインク；( t )砂糖、食塩、アセトアルデヒド、レモンオイル、ピナコール、およびシンナムアルデヒド( 桂皮アルデヒド )のような香料および香料化合物；( u )メントール、カンファー( 樟脑 )、イランイランオイル、およびムスク( 麝香 )キシロールのような香料；( v )サリチル酸、硫黄、ウンデシレン酸亜鉛、P o l o x a m e r 1 8 8 、システイン、アルミニウムジルコニウムテトラクロロヒドレックス( hydrex ) P E G 、重炭酸ナトリウム、磷酸セチルベンザルコニウム、ベンジルアルコール、カンファー、サリチル酸メチル、グリセリン、臭素酸カリウム、チオグリコール酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、パルミチン酸イソプロピル、ジメチコーン、およびラノリンのような化粧料およびヘルスケア；( w )フッ化ナトリウム、モノフルオロ磷酸ナトリウム、およびフッ化錫のような歯科用剤；アミノ安息香酸、二酸化チタン、およびエチルメトキシンナ

メート(桂皮酸)のようなUVプロテクター；ならびに(×)氷、蒸留水、脱イオン水、酸性化水、および塩基性水の形態の水を含んでよい。該活性成分が封入条件において固体の形態である場合、その粒子サイズ、分布、もしくは形状は限られない。例えば、カーボン(炭素)粒子は、活性炭粉末～ナノ粒子の範囲であってよく、カーボンナノチューブもしくはバクミンスターフラーレンのようなものである。本システムにおける他の成分の分別ある選択により、本ポリマーマイクロ粒子の特性が制御されてよく、望ましいメカニズムの活性成分(v)の放出を可能とする。活性成分(v)がその殻から望まれる速度において放出するようにする放出メカニズムの例は、抽出、溶解、融解、軟化、摩耗、または、熱的もしくは機械的ストレスを介するクラッキングを包含する。

## 【0062】

## 任意成分(vi)

幾つかの任意成分も、本明細書における硬化性組成物において包含され得、界面活性剤；乳化剤；分散剤；ポリマー安定化剤；架橋剤；ポリマー、架橋剤、および、粒子の2次重合もしくは架橋を与えるに有用な触媒の組み合わせ；増粘剤のようなレオロジー修飾剤；密度修飾剤；UV安定化剤；アジリジン安定化剤；ヒドロキノンおよびヒンダードアミンのような硬化修飾剤；有機過酸化物およびオゾニドのようなフリーラジカルイニシエーター；ポリマー；稀釈剤；酸受容体；抗酸化剤；熱安定化剤；難燃剤；スカベンジャー；シリル化剤；泡安定化剤；溶媒；稀釈剤；可塑化剤；および乾燥剤を包含する。

## 【0063】

## 加工

本明細書におけるポリマー粒子は、以下の量の成分(i)～(v)を含有する硬化性組成物を形成させることにより調製され得る：

A. 0.1～50重量部のフリーラジカル重合性有機シリコン(硅素)モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー(i)；

B. 本組成物を硬化させるために充分な、0.1～50重量部の有機ボランアミン錯体(ii)、この量は、当該錯体の分子量および1分子当たりのボロン(硼素)原子数に依る；

C. フリーラジカル重合性有機シリコン(硅素)モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー(i)の重合生成物のための、0.50～10,000重量部の貧もしくは非溶媒(ii)；

D. 0～50重量部のアミン反応性化合物(iv)；

E. 重合生成物(i)により封入される、0～50重量部の活性成分(v)；ならびに

F. 0～50重量部の任意成分(1種もしくは複数種)；

該硬化性組成物の全体の重量に基づく。

## 【0064】

本発明の硬化性組成物の重合速度は、該硬化性組成物のボロン原子に対するアミン基のモル比を上昇させるために、更なるアミン化合物を導入することにより制御され得る。加えられるべき有効量は、成分(i)において使用されるアミン：ボロン比に依る。しかしながら、重合が起こるようにするために、全体のアミン：ボロン比が充分低いままであるのが好ましい。適切なアミン：ボロン比は、10：1未満、好ましくは4：1未満とされる。本アミン反応性成分が既に本組成物において存在している場合、つまり、残留カルボン酸が充填剤粒子上で存在している場合、その重合速度を低減させるため、そのアミン反応性基を中和もしくは一部中和するのに、より高いレベルのアミン化合物が加えられるべきである。該アミン化合物は、単官能性もしくは多官能性アミン基を含有してよく、1級アミン、2級アミン、および/または3級アミンたり得る。必要な場合、該アミン化合物は、フリーラジカル重合可能な基、または、加水分解可能な基のような別の官能基を含有し得る。該アミン化合物は、事実上、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーたり得る。該化合物のアミン基は、有機化合物、有機シリコーン化合物、もしくは有機ポリシロキサン化合物に存在してよい。

## 【0065】

ポリマー粒子は、重合に適切な容器中において、成分(i)～(iv)、および、任意成分(vi)のうちのいずれかを含有する硬化性組成物を形成させることにより調製され得る。該硬化性組成物は、成分の一様な分散を与えるに充分攪拌され、空気もしくは酸素含有雰囲気中において、完了するまで反応させ、室温以下のような、既存の方法を用いて可能であるよりも低温において、既存の方法を用いて可能であるよりも少ない回数において、ポリマー粒子を形成させる。安定性に関して、もし酸素がその雰囲気から除かれなければ、成分(ii)および(iv)は、重合が望まれる直前まで、組み合わされねばならない。優れた保管安定性は、成分(i)および(ii)を任意の活性成分(v)と予め混合し、次いで、このプレミックスを、成分(iii)および(iv)を含有する別のプレミックスに加えることにより、マイクロ粒子重合を開始させることで達成されることがある。あるいは、成分(i)および(iv)が、予め混合され、次いで、成分(ii)および(iii)を含有する混合物に加えられ、マイクロ粒子を形成させてよい。また、成分(iv)が差し控えられ、次いで、残りの全ての成分を含有する溶液中に滴下されてよい。更に、全ての成分が、一緒に無酸素雰囲気中において混合され、次いで、酸素添加ガスを導入することにより重合されてよい。粘度修飾剤もしくは分散剤のような任意成分が、成分(ii)もしくは成分(iv)を含有するパートと共に予め混合され得る。成分(ii)および(iv)が一緒に混合される速度に依るが、典型的には、この反応は約20分以内に完了するであろう。

## 【0066】

活性成分(v)は、これを本硬化性組成物の成分として、好ましくは、成分(i)を含有しているパートに包含することにより、ポリマー粒子に封入され得る。ある特定の組み合わせが、既定のシステムに関して、成分間での相容性に基づき、より便利であることがあるが、粒子重合用の全ての成分の混合前に、残りの成分の精確な分配は、成分(ii)および(iv)が酸素存在下に組み合わされない限り、限定されない。その精確な添加速度は、重合もしくは封入の成功には決定的ではないが、例えば、予め混合された触媒されたモノマー溶液が、貧もしくは非溶媒を含有する反応容器中に一気に投入されてもよく、あるいは、ゆっくりと測定されながらでもよく、成分(ii)および(iv)が組み合わされる速度が、該反応容器における攪拌強度同様、最適の再現性および粒子サイズの制御のために制御されるべきである。

## 【0067】

同様に、成分が最初に組み合わされる場所、つまり、これらの導入箇所(point)は既定のシステムに関しての利便性および有効性により変動し得る。例えば、成分(i)、(ii)、および(v)を含有する触媒されたプレミックスが、成分(iii)および(iv)を含有しているバット(vat)に滴下されるか、該プレミックスが、成分(iii)および(iv)のブレンドを含有する反応容器の液面以下に位置する沈められた注入管により導入されるか、または、成分(iv)が気体としてもしくは液体として沈められた供給管を通して別々に導入されてよい。必要な場合、生じるポリマー粒子は、該粒子の引き続いて起こる融合を避けるに充分低温でのエバボレーションにより、貧もしくは非溶媒(ii)および任意の他の揮発成分を単に除去することにより回収され得る。必要な場合、粒子が洗浄および濾過のような分離ステップにより、最初に精製および/または濃縮されてよい。もし封入化生成物の更なる被覆が望まれる場合、このプロセスが、同様なもしくは異なる組成物を用いて何度も繰り返され得るが、但し、このプロセスは、活性成分の早期の放出を避ける条件下に実施されることを条件とする。

## 【実施例】

## 【0068】

以降の実施例が説明され、本発明をより詳細に例示する。

## 【0069】

## 実施例A1 - 走査電子顕微鏡 - 顕微鏡写真

乾燥されたポリマー粒子が、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて特徴付けられた。少量のサンプルがSEMスタブに載せられ、SEMの間、伝導性を促進するために15nmサ

イズの白金 / パラジウムを用いてコーティングされた。JEOL JSM-6335電界発光SEMが、当該サンプルのデジタル画像を捉えるのに使用された。当該SEMが、5kVにおいて設定され、画像、つまり顕微鏡写真が20倍～30,000倍の拡大率で撮影された。JEOL JSM-6100SEMが、Noran Vantageエネルギー分散分光(EDS)システムと共に、基本的(elemental)なデータを獲得するのに使用された。当該SEMが15kVにおいて設定され、スペクトルが各々60秒間、その凝集粒子表面上で集められた。

## 【0070】

以降の比較例1～5および実施例1～13において、全ての反応が、よく換気された実験室フード(ドラフトチャンバー)中において、室温において実施された。実施例1～10において封入されるべき反応成分(v)は、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネットであった。

## 【0071】

## 比較例1

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、0.06gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットが、1.00gのステアリルメタクリレート、および、0.21gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、つまり、E.I.du Pont de Nemours & Company, Wilmington, DelawareのVazo(登録商標)52低温重合イニシエーターに加えられた。この溶液は2回の20秒のサイクルの間、Hauschillドロータリーミキサーにおいて混合された。2オンスのガラス瓶に、1.6gのアクリル酸が、16.1gのデカメチルテトラシロキサンに加えられ、およそ200～300rpmにおいて磁気的に攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。生じた材料は、確認できるほどの重合を全く、24時間に亘り、示さなかった。

## 【0072】

## 比較例2

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、0.06gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットが、1.37gのメチルメタクリレート、および、0.16gの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)低温重合イニシエーターに加えられた。この溶液は2回の20秒のサイクルの間、Hauschillドロータリーミキサーにおいて混合された。2オンスのガラス瓶中において、1.6gのアクリル酸が、16.0gのデカメチルテトラシロキサンに加えられ、およそ200～300rpmにおいて磁気的に攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。生じた材料は、確認できるほどの重合を全く、24時間に亘り、示さなかった。

## 【0073】

## 比較例3

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、0.06gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットが、1.12gのメチルメタクリレート、および、0.16gの過酸化ベンゾイルに加えられた。この溶液は2回の20秒のサイクルの間、Hauschillドロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶において、1.5gのアクリル酸が、15.3gのデカメチルテトラシロキサンに加えられ、およそ200～300rpmにおいて磁気的に攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。生じた材料は、この瓶の基底においてフィルムを形成した少量の材料の形成を示したが、確認できるほどの高分子ポリマー生成物は全く、24時間に亘り、形成されなかった。

## 【0074】

## 比較例4

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、0.06gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネートが、1.01gのメチルメタクリレート、および、0.16gの過酸化t-ブチルに加えられた。この溶液は2回の20秒のサイクルの間、Hauschil dロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶中において、1.6gのアクリル酸が、16.0gのデカメチルテトラシロキサンに加えられ、およそ200~300rpmにおいて磁気的に攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。生じた生成物は、この瓶の基底においてフィルムを形成した少量の材料の形成を示したが、確認できるほどの高分子ポリマー生成物は全く、24時間に亘り、形成されなかった。

#### 【0075】

##### 比較例5

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含む0.15gの触媒が、0.25gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネートを含有する混合物に加えられ、0.75gのステアリルメタクリレートと混合された。この溶液は20秒間、Hauschil dロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶において、1.6gのアクリル酸が加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ200~300rpmにおいて攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、この容器の底に沿って黄色っぽい一体的な円盤状重合体が、多くの熱の発生を伴い形成された。比較例5は、成分(iii)として作用するテトラメチルジシロキサンが省略されたことを除き、以下の実施例2に類似している。この比較例は、貧溶媒もしくは非溶媒成分(iii)が、ポリマー粒子生成に必須であることを実証する。

#### 【0076】

##### 実施例1

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、0.06gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネートが、1.0gのステアリルメタクリレート、および、当モル量の1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含む0.16gの触媒に加えられた。この溶液は20秒間、Hauschil dロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶中において、1.6gのアクリル酸が、16.0gのデカメチルテトラシロキサンに加えられ、Teflon(登録商標)によりコーティングされた攪拌棒を用いて攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給され、この間、Teflon(登録商標)によりコーティングされた攪拌棒を使用しながら手動により穏やかに攪拌し続けた。直ちに、ポリマー粒子繊維状白色分散体を、該溶液中において形成した。該ポリマー粒子はロータリーエバポレーター中で、50において、2時間、圧力1mm水銀(Hg)未満において、揮発成分を除去することにより収集された。実施例A1の方法により得られたポリマー粒子の顕微鏡写真が、平均直径およそ0.1ミクロンおよび大体球形の外観を有するくつきりした1次粒子を含んでいる凝集粒子を示した。これら1次ポリマー粒子は、極めて密に充填されているように見え、ある幾つかの場合、一緒に融合していた。

#### 【0077】

実施例1は、本発明の成分(i)~(v)の非常に粗い手動混合にもかかわらず、ミクロン以下のサイズの1次ポリマー粒子が急速に室温において重合されることを指し示す。元素ジルコニウム(ジルコン)が、波長分散×線蛍光分光を使用すると、この乾燥した粉末のバルクでの元素分析により検出されたが、剥き出しのジルコニウム(IV)アセチルアセトネート結晶は全く、如何なる拡大率においても、そのSEM画像においては見られなかった。これらの結果は、活性成分(v)、つまりジルコニウム(IV)アセチルアセトネート結晶が、この重合された混合物により封入されていたことを指し示す。対照的に

、比較例1～4は、既知の過酸化物が重合用イニシエーターとして使用されると、室温においては僅かもしくは全く、重合を示さない。

#### 【0078】

##### 実施例2

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含む0.15gの触媒が、0.25gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットを含有する混合物に加えられ、0.75gのステアリルメタクリレートと混合された。この溶液は20秒間、Hauschil dロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶中において、1.6gのアクリル酸が、16.0gのテトラメチルジシロキサンに加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ200～300rpmにおいて攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、ポリマー粒子白色分散体を形成した。該ポリマー粒子は、ロータリーエバボレーター中において、室温(22～24)において、2時間、圧力1mm水銀(Hg)未満において、揮発成分を除去することにより収集された。実施例A1の方法により得られたこれらポリマー粒子の顕微鏡写真が、平均直径およそ1ミクロンおよび大体球形の外観を有するくっきりした1次粒子を含む凝集ポリマー粒子を示した。これら1次ポリマー粒子は、極めて密に充填されているように見え、ある幾つかの場合、一緒に融合していた。

#### 【0079】

##### 実施例3

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含む0.17gの触媒が、0.25gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットを含有する混合物に加えられ、0.75gのメチルメタクリレートと混合された。この溶液は20秒間、Hauschil dロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶中において、1.6gのアクリル酸が、16.0gのテトラメチルジシロキサンに加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ200～300rpmにおいて攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、ポリマー粒子白色分散体を形成した。これらポリマー粒子が、ロータリーエバボレーター中において、室温(22～24)において、2時間、圧力1mm水銀(Hg)未満において、揮発成分を除去することにより収集された。実施例A1の方法により得られたこれらポリマー粒子の顕微鏡写真は、平均直径およそ1ミクロンおよび大体球形の外観を有するくっきりした1次ポリマー粒子を含む凝集ポリマー粒子を示した。これら1次ポリマー粒子は、極めて密に充填されているように見え、ある幾つかの場合、一緒に融合していた。

#### 【0080】

##### 実施例4

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含む0.17gの触媒が、0.25gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットを含有する混合物に加えられ、0.75gのn-プロピルメタクリレートと混合された。この溶液は20秒間、Hauschil dロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶中において、0.17gのアクリル酸が、16.0gのテトラメチルジシロキサンに加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ200～300rpmにおいて攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てプラスチックピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、ポリマー粒子白色分散体を形成した。これらポリマー粒子が、ロータリーエバボレーター中において、室温(22～24)において、2時間、圧力1mm水銀(Hg)未満において、揮発成分を除去することにより収集された。実施例A1の方法により得られたこれらポリマー粒子の顕微鏡写真が、平均直径およそ0.7ミ

クロンおよび大体球形の外観を有するくっきりした1次ポリマー粒子を含んでいる凝集ポリマー粒子を示した。これら1次ポリマー粒子は、実施例1～3におけるよりも一般的に密に充填されていないように見え、遙かに少ない粒子間接触を呈した。

#### 【0081】

##### 実施例5

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含む0.16gの触媒が、0.25gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットを含有する混合物に加えられ、0.75gのn-プロピルメタクリレートと混合された。この溶液は20秒間、Hauschillドロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶中において、1.6gのアクリル酸が、16.0gのテトラメチルジシロキサンに加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ200～300rpmにおいて攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てプラスチックピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、ポリマー粒子白色分散体を形成した。これらポリマー粒子が、ロータリーエバポレーター中において、室温(22～24)において、2時間、圧力1mm水銀(Hg)未満において、揮発成分を除去することにより収集された。実施例A1の方法により得られたこれらポリマー粒子の顕微鏡写真が、平均直径およそ0.7ミクロンおよび大体球形の外観を有するくっきりした1次ポリマー粒子を含む凝集ポリマー粒子を示した。これら1次ポリマー粒子は、実施例1～3におけるよりも一般的に密に充填されていないように見えたが、実施例4におけるよりも僅かに多くのポリマー粒子間の融合を呈した。

#### 【0082】

##### 実施例6

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含む0.17gの触媒が、0.25gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットを含有する混合物に加えられ、0.76gのエチルメタクリレートと混合された。この溶液は20秒間、Hauschillドロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶中において、0.17gのイソホロンジイソシアネートが、16.0gのテトラメチルジシロキサンに加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ200～300rpmにおいて攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てプラスチックピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、ポリマー粒子白色分散体を形成した。これらポリマー粒子が、ロータリーエバポレーター中において、室温(22～24)において、2時間、圧力1mm水銀(Hg)未満において、揮発成分を除去することにより収集された。実施例A1の方法により得られたこれらポリマー粒子の顕微鏡写真が、平均直径およそ0.7ミクロンおよび大体球形の外観を有するくっきりした1次ポリマー粒子を含む凝集ポリマー粒子を示した。幾つかの融合が、より密に充填された領域において観察されたが、これら1次ポリマー粒子は、一般的に、実施例1～3よりも非常に少ない粒子間接触を有し、密に充填されていないように見えた。

#### 【0083】

##### 実施例7

0.25オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含む0.48gの触媒が、0.75gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットを含有する混合物に加えられ、2.25gのメチルメタクリレートと混合された。この溶液は20秒間、Hauschillドロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶中において、0.48gのイソホロンジイソシアネートが、48.0gのテトラメチルジシロキサンに加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ200～300rpmにおいて攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てプラスチックピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の継続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、ポリマー粒子白色分散体を形成した。これらポ

リマー粒子が、ロータリーエバポレーター中において、室温(22～24)において、2時間、圧力1mm水銀(Hg)未満において、揮発成分を除去することにより収集された。実施例A1の方法により得られたポリマー粒子の顕微鏡写真が、平均直径およそ1ミクロンおよび大体球形の外観を有するくっきりした1次ポリマー粒子を含んでいる凝集ポリマー粒子を示した。幾つかの融合が、より密に充填された領域において観察されたが、これら1次ポリマー粒子は、一般的に、実施例1～3よりも非常に少ない粒子間接触を有し、密に充填されていないように見えた。大体100ミクロンの矩形ポリマー粒子表面は直接、該ジルコニウム(IV)アセチルアセトネット結晶のサイズおよび形状に対応しており、密に充填されたマイクロ粒子の重合した鞘により覆われていることが見出されたが、活性成分(v)、つまりジルコニウム(IV)アセチルアセトネット結晶の封入化の直接の証拠を与えている。

## 【0084】

## 実施例8

25オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含む0.18gの触媒が、0.25gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットを含有する混合物に加えられ、0.75gの3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランと混合された。この溶液は20秒間、Hauschil dロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶中において、1.6gのアクリル酸が、16.0gのテトラメチルジシロキサンに加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ200～300rpmにおいて攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てプラスチックピペットにより、およそ10秒という時間に亘り、該ガラス瓶の連続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、ポリマー粒子分散体を形成した。これらポリマー粒子が、ロータリーエバポレーター中において、室温(22～24)において、2時間、圧力1mm水銀(Hg)未満において、揮発成分を除去することにより収集された。実施例A1の方法により得られたこれらポリマー粒子の顕微鏡写真が、平均直径およそ1ミクロンおよび大体球形の外観を有するはっきりした1次ポリマー粒子を含んでいる凝集ポリマー粒子を示した。生じたポリマー粒子サイズ分布は、実施例1～7におけるよりも多分散であり、0.2～2mmの範囲の1次ポリマー粒子および50nmほどの小ささの幾つかのポリマー粒子(これより大きなポリマー粒子に接着している)を伴った。幾つかの融合が、より密に充填された領域において観察されたが、これら1次ポリマー粒子は、一般的に、実施例1～3よりも非常に少ない粒子間接触を有し、密に充填されていないように見えた。

## 【0085】

実施例1～8は、本発明の組成物および方法が成分(i)として使用される広範なモノマーと共に、成分(iv)に関して2種の異なるタイプのアミン反応性化合物と共に、種々の濃度で活性成分を封入することを証明する。

## 【0086】

## 実施例9

25オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含む0.16gの触媒が、0.06gのジルコニウム(IV)アセチルアセトネットを含有する混合物に加えられ、1gのメチルメタクリレートと混合された。この溶液は20秒間、Hauschil dロータリーミキサー中において混合された。2オンスのガラス瓶中において、1.6gのアクリル酸が、16.0gのヘプタンに加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ200～300rpmにおいて攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てプラスチックピペットにより、およそ5秒という時間に亘り、該ガラス瓶の連続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、ポリマー粒子分散体を形成した。

## 【0087】

## 実施例10

25オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の1,3-プロパンジアミン

と錯体化されたトリエチルボランを含む 0.16 g の触媒が、0.06 g のジルコニウム (IV) アセチルアセトネートを含有する混合物に加えられ、1 g のメチルメタクリレートと混合された。この溶液は 20 秒間、Hauschil d ロータリーミキサー中において混合された。2 オンスのガラス瓶中において、1.6 g のアクリル酸が、25 で 200 センチストーク (mm<sup>2</sup>/秒) の粘度を有する 16.0 g のポリジメチルシロキサンに加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ 300 ~ 400 rpm において攪拌された。このモノマー溶液は、使い捨てプラスチックピペットにより、およそ 5 秒という時間に亘り、該ガラス瓶の連続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、ポリマー粒子分散体を形成した。

## 【0088】

実施例 1、9 および 10 は、本発明による、活性成分を封入するポリマーマイクロ粒子を生成するために、種々の貧溶媒もしくは非溶媒が成分 (iii) として使用されてよいことを示す。

## 【0089】

## 実施例 11

1 オンスのポリプロピレンカップ中において、当モル量の 1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含んでいる 1.60 g の触媒が、10.00 g のステアリルメタクリレートに加えられ、20 秒間、Hauschil d ロータリーミキサー中において混合された。この溶液に、10.60 g の脱イオン水、および、0.89 g の C<sub>14</sub>-<sub>17</sub> 2 級アルキルスルホン酸ナトリウムアニオン界面活性剤、トレードマーク Hostapur (登録商標) SAS 30 の下に販売 (Clariant Corporation, Mount Holly, North Carolina の製品) が加えられた。この溶液は直ちに、超音波プローブと接触するように置かれ、10 秒間均一化され、白色エマルジョンを形成した。この溶液に、1.4 g のイソホロンジイソシアネートが加えられ、20 秒間、Hauschil d ミキサー中において混合された。その蓋を開けていくと、その容器内の最も穏やかな熱の生成が、手袋をした手により検出された。このサンプルの一部分が、70 強制空気対流式オープン中において 10 分間乾燥するようにされ、ポリマーフィルムを与えた。

## 【0090】

## 実施例 12

ステアリルメタクリレート、Hostapur (登録商標) SAS 30、および前記トリエチルボラン-1,3-プロパンジアミン錯体を含有する実施例 11 の含水エマルジョンに、5 滴のアクリル酸が加えられた。これは直ちに、粘性ポリマーを形成した。実施例 11 および 12 は、本発明による重合が、前記触媒および前記モノマーが予め乳化されている場合、含水媒体中において実施可能であることを実証する。

## 【0091】

## 実施例 13

0.25 オンスのポリプロピレンカップ中において、数平均分子量 8220 g / モルおよび多分散指数 1.9 を有する 0.23 g のジメチルメタクリロキシプロピルシリル末端化ポリジメチルシロキサンが、0.20 g の活性炭を含有している混合物に加えられ、構造 M<sub>0.2</sub>D<sub>0.2</sub>T (メタクリルオキシプロピル)<sub>0.3</sub>T<sub>0.3</sub>、数平均分子量 1330 g / モル、および多分散指数 1.4 を有する 0.22 g の有機ポリシロキサン樹脂と混合された。分子量平均および分布が、テトラヒドロフラン (THF) 中のゲル濾過クロマトグラフィーにより、ポリスチレン標準を使用して求められた。この混合物は 20 秒間、当モル量の 1,3-プロパンジアミンと錯体化されたトリエチルボランを含んでいる 0.062 g の触媒、および、0.33 g のデカメチルテトラシロキサンを加える前に、Hauschil d ロータリーミキサー中において混合された。この溶液は再び 20 秒間、Hauschil d ロータリーミキサー中において混合された。2 オンスのガラス瓶中において、0.32 g のアクリル酸が、17.3 g のアセトンに加えられ、磁気攪拌子を用いておよそ 200 ~ 300 rpm において攪拌された。このモノマー (単量体) 溶液は、使い捨てプラスチック

チックピペットにより、およそ5秒という時間に亘り、該ガラス瓶の連続して攪拌されている内容物中に配給された。直ちに、架橋有機ポリシロキサンマトリックス中に封入された活性炭粒子分散体を形成した。これら封入ポリマー粒子が、該アセトンおよびデカメチルテトラシロキサンを室温においてエバボレーションさせることにより回収された。封入の効果は、S E MおよびE D S解析により証明された。この解析は、50倍～25,000倍の全ての拡大率において、活性炭粒子を覆っているシリコン(硅素)に富んだ、非封入活性炭粒子とははっきり異なる表面トポロジー(形状)および組成を有するコーティングを明らかにした。この実施例は、本発明の組成物および方法が、活性炭のような活性成分を封入するのに、フリーラジカル重合性非極性ポリマー種に適用され得ることを実証する。

#### 【0092】

他のバリエーションが、本発明の必須の特徴から逸脱していくことなく、本明細書において記載された化合物、組成物、および方法においてなされてよい。特に本明細書において例示された本発明の実施形態は、例であるだけであり、その範囲における限定として意図されず、添付された請求項において定義されたとおりである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0093】

【図1】2つの異なる拡大率での、実施例7の生成物の、S E M顕微鏡写真である。本マイクロ粒子ポリマーの鞘中において封入された本活性成分の結晶を示す。

【図2】2つの異なる拡大率での、実施例7の生成物の、S E M顕微鏡写真である。本活性成分の結晶上のマイクロ粒子コーティングの微細構造を示す。

【図3】封入前の、2つの異なる拡大率での、本活性成分粒子のS E M顕微鏡写真である。本活性成分の結晶を示す。

【図4】封入前の、2つの異なる拡大率での、本活性成分粒子のS E M顕微鏡写真である。結晶表面の微細構造を示す。