

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-535814

(P2022-535814A)

(43)公表日 令和4年8月10日(2022.8.10)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 13/02 (2006.01)	B 0 1 J 13/02	4 C 0 8 9
A 6 1 K 6/30 (2020.01)	A 6 1 K 6/30	4 G 0 0 5
A 6 1 K 6/61 (2020.01)	A 6 1 K 6/61	
A 6 1 K 6/17 (2020.01)	A 6 1 K 6/17	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全42頁)

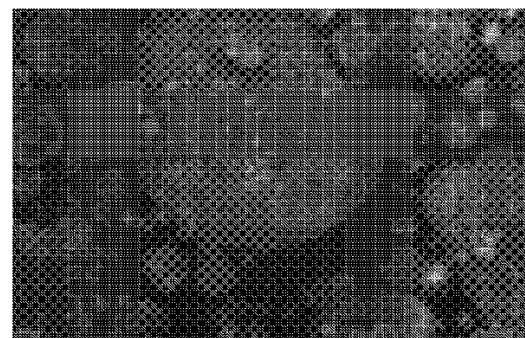
(21)出願番号	特願2021-571668(P2021-571668)	(71)出願人	505005049
(86)(22)出願日	令和2年5月27日(2020.5.27)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85)翻訳文提出日	令和3年12月2日(2021.12.2)		ズ カンパニー
(86)国際出願番号	PCT/IB2020/055044		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3
(87)国際公開番号	WO2020/245708		3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト
(87)国際公開日	令和2年12月10日(2020.12.10)		オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー
(31)優先権主張番号	19178074.1		エム センター
(32)優先日	令和1年6月4日(2019.6.4)	(74)代理人	100110803
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 赤澤 太朗
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100135909
			弁理士 野村 和歌子
		(74)代理人	100133042
			弁理士 佃 誠玄
		(74)代理人	100171701
			弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質又は中空であるコアと、酸と接触するとガスを放出する成分を含有するシェルとを有するマイクロカプセル

(57)【要約】

本発明は、架橋ポリマー材料で構成され、放出される成分を含有する、中空又は多孔質であるコアと、酸に曝露するとガスを生成することができる成分を含有するポリマー材料で構成されるシェルとを含むマイクロカプセルに関する。マイクロカプセルは、歯科用材料を配合するために使用することができる。



30μm

Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋ポリマー材料で構成され、放出される成分を含む、中空又は多孔質であるコアと、ポリマー材料で構成され、酸に曝露するとガスを生成する成分を含む、シェルとを含み、
前記中空又は多孔質であるコアの前記架橋ポリマー材料が（メタ）アクリレートを含む、マイクロカプセル。

【請求項 2】

酸に曝露するとガスを生成する前記成分が、以下の特徴

68 g/mol ~ 200 g/mol の範囲の分子量を有すること、

5 nm ~ 25 μm の範囲の粒径を有する粒子の形状を有すること

の単独又は組合せによって特徴付けられる、請求項 1 に記載のマイクロカプセル。

10

【請求項 3】

酸に曝露するとガスを生成する前記成分が、カーボネート、ハイドロカーボネート、又はこれらの混合物から選択される部分を含む、請求項 1 又は 2 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 4】

前記シェルのポリマー材料の、酸に曝露するとガスを生成する成分に対する比が、重量比で 2 : 1 ~ 20 : 1 の範囲である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のマイクロカプセル。

20

【請求項 5】

前記多孔質又は中空であるコアが、以下の特徴

本質的に球状の形状を有すること、

1 μm ~ 200 μm の範囲の直径を有すること、

前記多孔質であるコアの材料の細孔径が、10 nm ~ 200 nm の範囲であること、
機械的に安定であること

の単独又は組合せによって特徴付けられる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のマイクロカプセル。

【請求項 6】

前記シェルが、以下の特徴

0.1 μm ~ 5 μm の厚さ、

前記多孔質又は中空であるコアの表面の 85 % 超を被覆していること、

有機モノマーに不溶であること、

水含有量が 10 % 以上の水性組成物に可溶であること

の単独又は組合せによって特徴付けられる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のマイクロカプセル。

30

【請求項 7】

前記シェルの前記ポリマー材料が、ヒドロキシプロピル変性エンドウデンプン、ビニルアルコール及びエチレングリコールのグラフトコポリマー、メチル（メタ）アクリレート及びジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートのコポリマー、メチル（メタ）アクリレート、ブチルメタクリレート及びジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートのコポリマー、酢酸フタル酸セルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ポリビニルアセテートフタレート、メタクリル酸及びメチル（メタ）アクリレートのコポリマー、メタクリル酸及びアルキル（メタ）アクリレートのコポリマー、メタクリル酸、メチル（メタ）アクリレート及びメチルアクリレートのコポリマー、並びにこれらの混合物から選択される成分を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のマイクロカプセル。

40

【請求項 8】

前記放出される成分が、レドックス開始剤系の成分であり、好ましくは還元剤、酸化剤又は遷移金属成分から選択される成分である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のマイ

50

クロカプセル。

【請求項 9】

前記シェルのポリマー材料が、ヒドロキシプロピル変性エンドウデンブ、ビニルアルコール及びエチレングリコールのグラフトコポリマー、メチル（メタ）アクリレート及びジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートのコポリマー、メチル（メタ）アクリレート、ブチルメタクリレート及びジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートのコポリマー、酢酸フタル酸セルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ポリビニルアセテートフタレート、メタクリル酸及びメチル（メタ）アクリレートのコポリマー、メタクリル酸及びアルキル（メタ）アクリレートのコポリマー、メタクリル酸、メチル（メタ）アクリレート及びメチルアクリレートのコポリマー、並びにこれらの混合物から選択される成分を含み、

酸に曝露するとガスを生成する前記成分が、カーボネート、ハイドロカーボネート、又はこれらの混合物から選択される部分を含み、

前記放出される成分が、レドックス開始剤系の成分であり、好ましくは還元剤、酸化剤又は遷移金属成分から選択される成分である、

請求項 1～8 のいずれか一項に記載のマイクロカプセル。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載のマイクロカプセルを製造する方法であって、

架橋ポリマー材料で構成される中空又は多孔質であるコアを有する粒子を提供する工程であって、前記中空又は多孔質であるコアの前記架橋ポリマー材料が、（メタ）アクリレートを含む、工程と、

放出される成分を提供する工程と、

前記粒子に、前記放出される成分を吸収させる工程と、

前記吸収された成分を含有する前記粒子を、酸に曝露するとガスを放出する成分を含むポリマーコーティング材料でコーティングする工程であって、前記コーティング工程は、好ましくは、噴霧乾燥によって、任意に界面活性剤と組み合わせて行われる、コーティングする工程と

を含む、方法。

【請求項 11】

硬化性成分及びレドックス開始剤系を含む硬化性組成物、特に歯科用又は歯科矯正用セメント、接着剤又は充填材料などの歯科用又は歯科矯正用組成物を製造するための、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の、又は請求項 10 に記載の方法によって得られるマイクロカプセルの使用であって、前記マイクロカプセルが、前記レドックス開始剤系の 1 つの成分を含有する、使用。

【請求項 12】

硬化性組成物を硬化させる方法であって、

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の、又は請求項 10 に記載の方法によって得られるマイクロカプセルを含む触媒ペースト、及び酸性成分を含むベースペーストを提供する工程であって、

前記マイクロカプセルが、放出されるレドックス開始剤系の第 1 の成分を含有し、

前記ベースペーストが、レドックス開始剤系の第 2 の成分を含み、

前記触媒ペースト若しくは前記ベースペーストのいずれか、又は前記触媒ペースト及び前記ベースペーストが、硬化性成分を更に含む、工程と、

前記触媒ペースト及び前記ベースペーストを混合する工程と

を含む、方法。

【請求項 13】

触媒ペースト及びベースペーストを含む部品のキットであって、

前記触媒ペーストが、

レドックス開始剤系の第 1 の成分を含む、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の、又は請求項 10 に記載の方法によって得られるマイクロカプセルを含み、

前記ベースペーストが、

酸性成分、

レドックス開始剤系の第2の成分を含む、部品のキット。

【請求項14】

酸性成分を含有する前記ベースペーストが、以下の特徴

5未満のpKs値、

スルホン酸、スルフィン酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、又はカルボン酸部分から選択される酸性部分を含むこと、

1つ以上の重合性部分を含むこと

の単独又は組合せによって特徴付けられる、請求項13に記載の部品のキット。

10

【請求項15】

前記触媒ペーストが、

還元剤を含む請求項1～9のいずれか一項に記載のマイクロカプセル、

硬化性非酸性（メタ）アクリレート成分、

充填剤、

任意に、光開始剤

を含み、

前記ベースペーストが、

酸性成分、

硬化性（メタ）アクリレート成分、

充填剤、

酸化剤、

任意に、遷移金属成分、

を含み、

前記還元成分及び前記酸化剤が、硬化性（メタ）アクリレート成分を硬化させるためのレドックス開始剤系を形成することを特徴とする、請求項13又は14に記載の部品のキット。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、一般に、pH感受性マイクロカプセル、そのようなマイクロカプセルを含有するペースト／ペースト系、及び例えば、レドックス開始剤系を含む硬化性組成物を製造するためのその使用に関する。

【0002】

マイクロカプセルは、酸と接触するとガスを生成又は放出することができる成分を含有するポリマーシェルによって被覆された多孔質又は中空であるコアを有する。

【背景技術】

【0003】

レドックス開始剤系の成分などの成分を保存するためのマイクロカプセルの使用は、一般に公知である。

40

【0004】

米国特許第5,154,762号（Mitraら）には、実施例11において、セルロースアセテートブチレート中でのアスコルビン酸のマイクロ封入が記載されている。水に不溶である封入体の使用は、最初は、水ベースのセメントにおいて不適切と思われるが、激しい機械的混合は一般に、カプセル壁を粉砕し、封入された還元剤又は酸化剤の適切な放出及びその後のセメントの硬化を可能にするのに十分であることが見出されたことが述べられている。この技術は、粉末組成物の調製に特に有用である。しかし、ペースト／ペースト系と比較して、粉末組成物は、混合される粉末成分の物理的分離に起因して、調製及び安定化がより容易である。これとは対照的に、ペースト状組成物は、典型的には、高剪断力がマイクロカプセル上に適用される混練プロセスによって製造される。

50

【0005】

従来技術に記載されているマイクロカプセル、特に、レドックス開始剤系の成分を保存するために提案されているマイクロカプセルは、典型的には、そのような高剪断力に耐えるのに十分に安定ではない。

【0006】

一方、ペースト／ペースト組成物を混合する場合、適用された混合力は、多くの場合、マイクロカプセルを破碎して活性試薬の放出を可能にするのに十分なほど十分に強力ではない。

【0007】

したがって、粉末組成物を製造するために使用される技術は、典型的には、ペースト／ペースト組成物に使用することができない。

10

【0008】

マイクロカプセルの使用及び製造を記載する他の参考文献は、以下の通りである。

【0009】

米国特許第9,422,411(B2)号(Sahouaniら)は、親水性又は疎水性であり得る多孔質であるポリマー粒子に関する。多孔質であるポリマー粒子は、様々な活性剤の保存及び送達、又は水分管理のために使用することができる。多孔質であるポリマー粒子を形成するための反応混合物、多孔質であるポリマー粒子の製造方法、及び多孔質であるポリマー粒子を含有する物品も提供される。

20

【0010】

米国特許第2016/088836(A1)号(Sahouaniら)は、様々な生物活性剤の保存及び送達に使用することのできるポリマー複合粒子について記載している。ポリマー複合粒子は、多孔質であるポリマーコアと、多孔質であるポリマーコアの周囲のコーティング層とを含有する。多孔質であるポリマー複合粒子は、典型的には、多孔質であるポリマーコア内に配置されるが、多孔質であるポリマーコアに共有結合していない生物活性剤を更に含む。生物活性剤は、コーティング層を通して多孔質であるポリマーコアから拡散することによって、ポリマー複合粒子から放出され得る。

【0011】

国際公開第2016/053830(A1)号(3M IPC)は、繊維性基材と、多孔質であるポリマー粒子とを含む物品について記載している。多孔質であるポリマー粒子の少なくとも50%は、繊維性基材に結合している。多孔質であるポリマー粒子を提供することと、繊維性基材を提供することと、多孔質であるポリマー粒子を繊維性基材に結合することとを含む、物品の製造方法が提供される。物品は、流体管理のために使用することができる。

30

【0012】

米国特許第6,391,288(B1)号(Miyazawaら)は、内側油相と、水相と、外側油相とを含むマイクロカプセルの調製について記載している。アスコルビン酸(水相中)が封入される。マイクロカプセルは、 $10\text{ g/cm}^2 \sim 500\text{ g/cm}^2$ 又は $500\text{ g/cm}^2 \sim 2,000\text{ g/cm}^2$ 又は $2,000\text{ g/cm}^2 \sim 5,000\text{ g/cm}^2$ の破壊強度を有する。マイクロカプセルを製造するためにo/wエマルジョンが使用される。アスコルビン酸などの活性成分の放出は、適切な破裂強度によって誘発され得る。

40

【0013】

中国特許第108276965(A)号は、マイクロカプセルを調製するための方法であって、第1の工程において、多孔質である膨張パーライトを液体n-ドデシルアルコールに浸漬し、吸引濾過に供し、急速に冷却し、液体窒素中に固定する、方法について記載している。第2の工程では、尿素-ホルムアルデヒド樹脂を植物油、ナノ炭酸カルシウム及びカップリング剤と混合することによって、コーティング液が形成される。第3の工程では、コーティング液が硬化剤溶液と共にカプセルコア上に噴霧されて、コアシェル構造が形成される。

50

【発明の概要】

【0014】

保存安定なペースト状組成物の製造に使用することのできるマイクロカプセルが望まれている。

【0015】

十分に機械的に安定であり、マイクロカプセルに保存された試薬又は成分の要求に応じた迅速な放出を可能にするマイクロカプセルもまた望まれている。更に、放出される成分の要求に応じた放出は、十分に迅速でなければならない。この目的は、特許請求の範囲及び本明細書に記載のマイクロカプセル及び関連する方法によって対処される。

【0016】

一実施形態では、本発明は、本明細書及び特許請求の範囲に記載の通りのマイクロカプセルであって、ポリマー材料で構成され、放出される成分を含む中空又は多孔質であるコアと、ポリマー材料で構成され、酸に曝露するとガスを生成する成分を含むシェルとを含む、マイクロカプセルを特徴とする。

【0017】

本発明の更なる実施形態は、本明細書及び特許請求の範囲に記載の通りのマイクロカプセルを製造する方法であって、中空又は多孔質であるコア及びレドックス開始剤系の成分を有する粒子を提供する工程と、粒子にレドックス開始剤系の成分を吸収させる工程と、レドックス開始剤系の吸収された成分を含有する粒子を、酸に曝露するとガスを放出する成分を含むポリマーコーティング材料でコーティングする工程とを含む、方法を目的とする。

【0018】

別の実施形態では、本発明は、触媒ペースト及びベースペーストを含む本明細書及び特許請求の範囲に記載の通りの部品のキットであって、触媒ペーストが、レドックス開始剤系の第1の成分を含む本明細書及び特許請求の範囲に記載の通りのマイクロカプセルを含み、ベースペーストが、酸性成分及びレドックス開始剤系の第2の成分を含む、部品のキットに関する。

【0019】

本発明はまた、本明細書及び特許請求の範囲に記載の通りの硬化性組成物を硬化させる方法であって、本明細書及び特許請求の範囲に記載の通りのマイクロカプセルを含む触媒ペースト、並びに酸性成分を含むベースペーストを提供する工程であって、触媒ペースト若しくはベースペーストのいずれか、又は触媒ペースト及びベースペーストが、硬化性成分を含む、工程と、触媒ペースト及びベースペーストを混合する工程とを含む、方法に関する。

【0020】

本発明はまた、レドックス開始剤系を含む硬化性組成物、特に歯科用又は歯科矯正用セメント、接着剤又は充填材料などの歯科用又は歯科矯正用組成物を製造するための、本明細書及び特許請求の範囲に記載の通りのマイクロカプセルの使用を目的とする。

【0021】

マイクロカプセルは、放出される成分で充填され、水性組成物（例えば、10重量%以上の水含有量を有する組成物）中で典型的に膨潤又は溶解するポリマーシェルで被覆されていてもよい、機械的に安定な中空又は多孔質であるコアから本質的になる。

【0022】

放出される成分の放出を改善するために、シェルは、酸性環境に曝露するとガスを放出する成分を更に含有する。そのような加速放出は、バースト放出(burst-release)と呼ばれる場合がある。

【0023】

別段の定義のない限り、本明細書では、以下の用語は、以下に記載の意味を有する。

【0024】

「中空であるコア」とは、ポリマーではない内側領域又は空洞を取り囲むポリマー外側

10

20

30

40

50

シェルを有するポリマー粒子を指す。

【0025】

「多孔質であるコア」とは、空隙又は細孔を含有するポリマー構造を有するポリマー粒子を指す。

【0026】

本明細書で使用する場合、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」及び／又は「メタクリル」を指す短縮語である。例えば、「(メタ)アクリルオキシ」基は、アクリルオキシ基（すなわち、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ）及び／又はメタクリルオキシ基（すなわち、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ）のいずれかを指す短縮語である。

【0027】

「開始剤」は、好ましくはフリーラジカル反応によって化学反応を開始することができる物質である。開始剤は、単一の化合物であってもよく、又は増感剤と還元剤との組合せなどの2つ以上の成分を含んでもよい。選択される反応条件（例えば、 pH 値 >7 又は pH 値 <7 ）に応じて、異なる開始剤が好ましい場合がある。

【0028】

「レドックス開始剤系」は、適用デバイスの適用部分上に位置する還元剤及び酸化剤の組合せとして定義される。存在する場合、遷移金属成分はまた、レドックス開始剤系の成分とみなされる。

【0029】

本明細書で使用する場合、組成物の「固化」又は「硬化」は、交換可能に使用され、例えば、組成物中に含まれる1つ以上の材料が関与する、光重合反応及び化学重合技術（例えば、エチレン性不飽和化合物を重合するのに有効なラジカルを形成するイオン反応又は化学反応）を含む重合及び／又は架橋反応を指す。

【0030】

「歯科用組成物」又は「歯科で使用するための組成物」又は「歯科分野で使用されることになる組成物」は、歯科分野で使用するのことができる任意の組成物である。この点において、組成物は患者の健康にとって有害であってはならず、したがって、組成物から漏出し得る有害成分及び有毒成分を含んではならない。歯科用組成物の例としては、永久及び暫間クラウン及びブリッジ材、人工クラウン、前歯又は奥歯用充填材、接着剤、ミルブランク、ラボ材料、合着材、並びに歯科矯正用器具が挙げられる。歯科用組成物は、典型的には固化性組成物であり、これは、30分、又は20分、又は10分の時間フレーム内で、 $15^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 、又は $20^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ の範囲の温度を含む周囲条件において固化され得る。これよりも高い温度は、患者に痛みをもたらすことがあり、患者の健康に有害な場合があるため、推奨されない。歯科用組成物は、典型的に、むしろ小容量で、すなわち、 $0.1\text{ mL}\sim 100\text{ mL}$ 、又は $0.5\text{ mL}\sim 50\text{ mL}$ 、又は $1\text{ mL}\sim 30\text{ mL}$ の範囲の容量で、医師に提供される。したがって、有用なパッケージングデバイスの保存容量は、これらの範囲内である。

【0031】

「化合物」又は「成分」という用語は、特定の分子的同一性を有するか、又はそのような物質の混合物から作製される化学物質、例えば、ポリマー物質である。

【0032】

「重合性成分」は、例えば、加熱して重合若しくは化学的架橋を引き起こすことによって、又は例えば、放射線誘導重合若しくは架橋によって、又は例えば、レドックス開始剤を使用して、又は任意の他のラジカル形成プロセスによって硬化又は固体化することのできる任意の成分である。ラジカル重合性成分は、1つのみ、2つ、3つ以上のラジカル重合性基を含有していてもよい。ラジカル重合性基の典型例としては、不飽和炭素基、例えば(メチル)アクリレート基中に存在するビニル基が挙げられる。

【0033】

「モノマー」は、オリゴマー又はポリマーと重合させることにより分子量を増加させることのできる、ラジカル重合性不飽和基（(メタ)アクリレート基を含む）を有する化学

10

20

30

40

50

式によって特徴付けることのできる任意の化学物質である。通常、モノマーの分子量は、与えられた化学式に基づいて単純に計算することができる。

【0034】

「ポリマー」又は「ポリマー材料」は、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなどを指すために交換可能に使用される。

【0035】

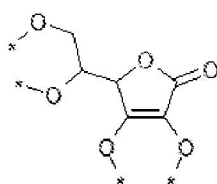
「誘導体」又は「構造類似体」は、対応する参照化合物に密接に関連した化学構造を示し、対応する参照化合物が特徴とする全ての構造的要素を含有するが、対応する参照化合物と比較して、例えば、アルキル部分、Br、Cl、若しくはFのような追加の化学基を更に有するか、又は、例えばアルキル部分のような化学基を有しないような軽微な変更を有する化学化合物である。つまり、誘導体は、参照化合物の構造類似体である。化学化合物の誘導体は、前記の化学化合物の化学構造を含む化合物である。

10

【0036】

「アスコルビン酸部分」を含む成分は、以下の構造要素：

【化1】



20

(式中、記号「*」は、別の化学部分又は原子への結合を示す)を含む成分である。

【0037】

「周囲条件」は、本発明の組成物が、保存及び取扱い中に通常さらされる条件を意味する。周囲条件は、例えば、900mbar～1100mbarの圧力、-10℃～60℃の温度、及び10%～100%の相対湿度であり得る。実験室では、周囲条件は、23℃及び1013mbarに調整される。歯科及び歯科矯正分野では、周囲条件は、合理的には、950mbar～1050mbarの圧力、15℃～40℃の温度、及び20%～80%の相対湿度と理解される。

【0038】

本明細書で使用する場合、「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つの」及び「1つ以上の」は、交換可能に使用される。「含む」又は「含有する」という用語及びそれらの変形は、これらの用語が本明細書及び特許請求の範囲で記載される場合、限定的な意味を有しない。「含む」という用語は、更に限定的な表現である「から本質的になる」及び「からなる」も含む。

30

【0039】

また、本明細書において、端点による数値範囲の記述は、その範囲内に包含される全ての数を含む(例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む)。

【0040】

「含む」又は「含有する」という用語は、これらの用語が本明細書及び特許請求の範囲で記載される場合、限定的な意味を有しない。つまり、更なる成分が存在し得る。「含む」という用語はまた、「から本質的になる」及び「からなる」という用語も含むものとする。「から本質的になる」は、特定の更なる成分、つまり物品又は組成物の本質的な特性に実質的に影響を及ぼさない成分が存在し得ることを意味する。「からなる」は、更なる成分が存在するべきではないことを意味する。

40

【0041】

用語に「(s)」を付加することは、その用語が単数形及び複数形を含むべきであることを意味する。例えば、「添加剤(additive(s))」という用語は、1つの添加剤及び2つ以上の添加剤(例えば2つ、3つ、4つなど)を意味する。

50

【0042】

特に指示のない限り、以下に記載されているもの並びに本明細書及び特許請求の範囲で使用されているものなどの成分の量、物性の測定値を表す全ての数は、そのままの数として、及びまた「約」という用語によって修飾されているものとして理解されるべきである。

【0043】

「及び／又は」は、一方又は両方を意味する。例えば、成分 A 及び／又は成分 B という表現とは、成分 A のみ、成分 B のみ、又は成分 A 及び成分 B の両方を指す。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図 1】レドックス開始剤系の成分を含有し、酸に曝露するとガスを生成する粒子を含む水溶性ポリマー材料でコーティングされている、本明細書に記載のマイクロカプセルの SEM 写真を示す。

【図 2】レドックス開始剤系の成分を含有し、酸に曝露するとガスを生成する粒子を含む別の水溶性ポリマー材料でコーティングされている、本明細書に記載のマイクロカプセルの SEM 写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0045】

本明細書に記載のマイクロカプセル及びその使用は、いくつかの理由で有利である。

【0046】

マイクロカプセルは、放出される成分、例えば、レドックス開始剤系の成分などの活性試薬を吸収又は保存するのに好適な多孔質又は中空であるコアを含有する。

【0047】

マイクロカプセルは、保存中に、成分が放出されて多孔質又は中空であるコアから漏出するのを防ぐシェル又はコーティングを更に含有する。したがって、封入された成分とマイクロカプセルを取り囲む成分との反応が回避され、それによって保存寿命安定性が改善される。

【0048】

マイクロカプセルは、十分に機械的に安定であり、混練工程を伴う製造プロセス中、例えばペースト状組成物を調製する場合に典型的に生じる、剪断力に耐える。

【0049】

酸性環境に曝露するとガスを生成する成分を含有するポリマーシェルは、要求に応じて、多孔質又は中空であるコアから放出される成分の放出を可能にする。

【0050】

この特性により、本明細書に記載のマイクロカプセルはまた、pH 感受性マイクロカプセルとみなすこともできる。

【0051】

これは、例えば、酸性成分を含有する歯科用二剤ペースト／ペースト組成物に含有されるレドックス開始剤系に有利であり得る。

【0052】

したがって、本明細書に記載のマイクロカプセルは、例えば、レドックス硬化性ペースト／ペースト組成物の製造に関連する課題を克服するのに役立ち得る。

【0053】

更に、ポリマーシェル中に酸と接触させた場合にガスを放出する成分が存在することにより、放出される成分は、マイクロカプセルが酸性環境と接触した場合にマイクロカプセルからより急速に放出され得る。ガス生成成分によって生成されたガスは、多孔質又は中空であるコアからポリマーシェルを広げる、穿孔する、及び／又は除去するのに役立つ。

【0054】

レドックス開始剤系を含有する保存安定性ペースト／ペースト組成物を製造するために、レドックス開始剤成分の迅速な放出は、多くの場合、適切な時間内で硬化性組成物の固

10

20

30

40

50

化を確実にすることが望ましい。

【0055】

本明細書に記載のコアーシェルマイクロカプセルは、多孔質又は中空であるコアを含む。

【0056】

多孔質又は中空であるコアは、ポリマー材料、すなわち架橋マトリックスで構成される。架橋マトリックスは、混合又は混練プロセス中に典型的に生じる剪断力に耐えるのに十分な機械的安定性を有することが見出された。

【0057】

マイクロカプセルは、典型的には、以下の特徴：

10

- a) 本質的に球状の形状を有すること、
 - b) $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 、又は $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、又は $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、又は $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 、又は $5\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ の範囲の直径を有すること、
 - c) 多孔質であるコアの材料の細孔径が、 $10\ \text{nm} \sim 200\ \text{nm}$ 、又は $20\ \text{nm} \sim 200\ \text{nm}$ 、又は $50\ \text{nm} \sim 200\ \text{nm}$ の範囲であること、
 - d) 機械的に安定であること
- の単独又は組合せによって特徴付けることができる。

【0058】

特徴 a) 及び b)、又は a) 及び c)、又は b) 及び c)、又は a)、b) 及び c)、又は a)、b)、c) 及び d) の組合せが好ましい場合がある。

20

【0059】

一実施形態によると、マイクロカプセルは、以下の特徴：

- a) 本質的に球状の形状を有すること、
 - b) $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲の直径を有すること、
 - c) 多孔質であるコアの材料の細孔径が、 $10\ \text{nm} \sim 200\ \text{nm}$ の範囲であること、
 - d) 機械的に安定であること
- によって特徴付けられる。

【0060】

形状、直径、及び細孔径は、顕微鏡検査、特に走査型電子顕微鏡法 (scanning electron microscopy、SEM) によって評価することができる。所望であれば、直径及び粒径分布は、光散乱によって決定することができる。

30

【0061】

典型的には混合又は混練機でのペーストの調製中に生じる高剪断力に耐えることができる場合、マイクロカプセルは機械的に安定である。好適な試験は、実施例の節に記載されている。

【0062】

例えば、架橋ポリマー材料、特に高度に架橋されたポリマー材料が使用される場合、機械的安定性を得ることができる。

【0063】

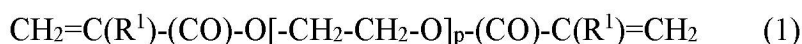
多孔質又は中空であるコアのポリマー材料は、典型的には (メタ) アクリレート、すなわち、(メタ) アクリレート部分を含有する重合性モノマーの重合生成物である。

40

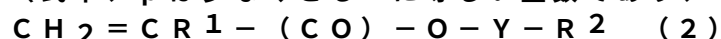
【0064】

ポリマー材料中に存在し得る好適な (メタ) アクリレートとしては、

【化2】



(式中、p は少なくとも 1 に等しい整数であり、 R^1 は、水素又はアルキルである)；



(式中、 R^1 は水素又はメチルであり、Y は単結合、アルキレン、オキシアルキレン、又はポリ (オキシアルキレン) であり、 R^2 は炭素環式基又は複素環式基である)；

50

及びこれらの混合物が挙げられる。

【0065】

「アルキレン」という用語は、アルカン基である二価の基を指し、直鎖状、分枝状、環式、二環式、又はこれらの組合せである基を含む。好適なアルキレン基は、C₁～C₂₀、又はC₁～C₁₆、又はC₁～C₁₂、又はC₁～C₁₀、又はC₁～C₈、又はC₁～C₆、又はC₁～C₄部分から選択される。

【0066】

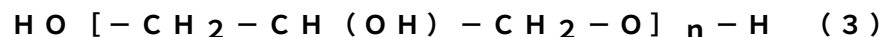
多孔質又は中空であるコアの材料は、典型的には、好適なモノマーの乳化重合によって得られる。好適なモノマーとしては、上記のものが挙げられる。

【0067】

一実施形態によると、多孔質又は中空であるコアのポリマー材料は、任意に他の成分の存在下で式(1)及び(2)による成分を重合することによって得られる。

【0068】

他の成分としては、非イオン性界面活性剤及び／又は式(3)の成分



(式中、nは、少なくとも1に等しい整数である)が挙げられる。

【0069】

重合は、典型的には、フリーラジカル重合のための開始剤によって開始される。

【0070】

更なる実施形態によると、多孔質又は中空であるコアのポリマー材料は、

a)

i) 式(3)の化合物、及び

ii) 非イオン性界面活性剤

を含む第1の相と；

b) 第1の相に分散された第2の相であって、

iii) 式(1)のモノマーを含むモノマー組成物、

iv) 好ましくは少なくとも500 g/molのMwを有するポリプロピレングリコ

ール、及び

i) 任意に、式(2)の更なるモノマー

を含む、第2の相と

を含む、反応混合物の重合生成物である。

【0071】

多孔質又は中空であるコアを有するマイクロカプセルを製造するための好適なプロセスは、例えば、米国特許第9,422,411(B2)号(Sahouaniら)又は米国特許第2016/008836(A1)号(Sahouaniら)に記載されている。これらの参考文献の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。多孔質であるマイクロカプセルは、典型的には、乳化重合プロセスにより生成される。

【0072】

本明細書に記載のコア-シェルマイクロカプセルはまた、シェルを含む。シェルは、マイクロカプセルの多孔質又は中空であるコアを被覆している。

【0073】

シェルは、典型的には、以下の特徴：

a) 0.1 μm～5 μm、又は0.5 μm～4 μm、又は1 μm～3 μmの厚さ、

b) 多孔質又は中空であるコアの表面の少なくとも85%、又は少なくとも90%、又は少なくとも95%、又は少なくとも99%を被覆していること、

c) 有機モノマー(例えば、酸性部分を含まない重合性成分として以下に更に記載されているもの、例えば、TEGDMA)に不溶であること、

d) 水性組成物、例えば、水含有量が10重量%以上の組成物に可溶又は膨潤性であること

の単独又は組合せによって特徴付けることができる。

10

20

30

40

50

【0074】

以下の特徴の組合せ：a) 及び b) ; a) 及び c) ; b) 及び c) ; a) 、 c) 及び d) によって特徴付けられるシェルが好ましい場合がある。

【0075】

酸性水性組成物に可溶であるシェル材料を使用することが好ましい場合がある。

【0076】

一実施形態によると、マイクロカプセルシェルは、以下の特徴：

- a) $0.1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ の厚さ、
 - b) TEGDMAに不溶であること
- によって特徴付けられる。

10

【0077】

所望であれば、シェルの厚さは、走査型電子顕微鏡法 (SEM)、透過型電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy、TEM)、又は二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy、SIMS) によって決定することができる。

【0078】

所望であれば、シェルの被覆度は、走査型電子顕微鏡法 (SEM) によって決定することができる。

【0079】

シェルは、ポリマー材料で構成される。シェルは、マイクロカプセルの中空又は多孔質であるコアを保護する。一実施形態によると、ポリマー材料は酸感受性材料である。

20

【0080】

酸感受性ポリマー材料は、酸性成分と接触させた場合に溶解、膨潤、又は軟弱化するポリマー材料である。

【0081】

酸感受性ポリマー材料は、典型的には、以下の特徴：

- a) $1 \sim 6$ 又は $1 \sim 4$ の範囲の pH を有する組成物に溶解すること、
 - b) $1.4 \sim 7$ の範囲の pH を有する組成物中で安定であること、
 - c) $10,000\ \text{g/mol} \sim 1,000,000\ \text{g/mol}$ 、又は $20,000\ \text{g/mol} \sim 500,000\ \text{g/mol}$ 、又は $50,000\ \text{g/mol} \sim 300,000\ \text{g/mol}$ の分子量 Mw を有すること、
 - d) 200°C 未満、又は 180°C 未満、又は 150°C 未満、又は 100°C 未満のガラス温度 (T_g) であること
- の単独又は組合せによって特徴付けられる。

30

【0082】

以下の特徴の組合せ：a) 及び b) ; a) 及び c) ; b) 及び c) ; a) 、 b) 及び c) によって特徴付けられる酸感受性ポリマー材料が好ましい場合がある。

【0083】

分子量 Mw は、典型的には、これらの材料の供給元によって提供されるか、又は、所望であれば、例えばポリスチレン標準を使用してゲル浸透クロマトグラフィー (gel permeation chromatography、GPC) によって決定することができる。

40

【0084】

一実施形態によると、シェルの酸感受性ポリマー材料は、以下の特徴：

- a) $1 \sim 4$ の範囲の pH を有する組成物に溶解すること、
 - b) $10,000\ \text{g/mol} \sim 1,000,000\ \text{g/mol}$ の分子量 Mw を有すること、
 - c) 150°C 未満のガラス温度 T_g であること
- によって特徴付けられる。

【0085】

酸感受性材料の例としては、メチル (メタ) アクリレート及びジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートのコポリマー (例えば、商品名 Kollidion (商標) Smart

50

t s e a lで販売されているもの)、メチル(メタ)アクリレート、ブチルメタクリレート及びジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートのコポリマー(例えば、商品名E u d r a g i t(商標)Eで販売されているもの)、ポリ(2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート)、酢酸フタル酸セルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ポリ(ビニルアセテートフタレート)、ポリ(4-ビニルピリジン)、キトサン、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0086】

所望であれば、pH感受性ポリマーシェルは、シェルを酸性成分と接触させることによって除去又は破壊することができる。別の実施形態によると、ポリマー材料は、塩基性感受性材料である。

10

【0087】

塩基性感受性材料は、典型的には、以下の特徴：

- a) 14<7又は12~8の範囲のpHを有する組成物に溶解すること、
- b) 1~7の範囲又は1~5の範囲のpHを有する組成物中で安定であること、
- c) 例えば10,000g/mol~1,000,000g/mol、又は20,000g/mol~500,000g/mol、又は50,000g/mol~300,000g/molの分子量Mwを有するポリマーであること、
- d) 200℃未満、又は180℃未満、又は150℃未満、又は100℃未満のガラス温度T_gであること

の単独又は組合せによって特徴付けられる。

20

【0088】

以下の特徴の組合せ：a)及びb)；a)及びc)；b)及びc)；a)、b)及びc)によって特徴付けられる塩基性感受性ポリマー材料が好ましい場合がある。

【0089】

一実施形態によると、塩基性感受性ポリマー材料は、以下の特徴：

- a) 12~8の範囲のpHを有する組成物に溶解すること、
 - b) 例えば10,000g/mol~1,000,000g/molの分子量Mwを有するポリマーであること、
 - c) 150℃未満のガラス温度T_gであること
- によって特徴付けられる。

30

【0090】

塩基性感受性材料の例としては、メタクリル酸及びメチル(メタ)アクリレートのコポリマー(例えば、商品名E u d r a g i t(商標)L、Sで販売されているもの)、メタクリル酸及びアルキル(例えば、C₁~6)(メタ)アクリレートのコポリマー、メタクリル酸、メチル(メタ)アクリレート及びメチルアクリレートのコポリマー(例えば、商品名E u d r a g i t(商標)FS 30Dで販売されているもの)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(スルホン酸)、ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)ホスフェート、ヒアルロン酸、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0091】

所望であれば、pH感受性ポリマーシェルは、シェルを塩基性成分と接触させることによって除去又は破壊することができる。

40

【0092】

一実施形態によると、ポリマー材料は、水性組成物(例えば、水含有量が10重量%以上の組成物)に可溶である。そのようなポリマー材料は、水溶性とみなされる。

【0093】

水溶性材料は、典型的には、以下の特徴：

- a) 10,000g/mol~1,000,000g/mol、又は20,000g/mol~500,000g/mol、又は50,000g/mol~300,000g/molの分子量Mwを有するポリマーであること、
- b) 200℃未満、又は180℃未満、又は150℃未満、又は100℃未満のガラス

50

温度 T_g であること

の単独又は組合せによって特徴付けられる。

【0094】

水溶性材料の例としては、ヒドロキシプロピル変性エンドウデンプン、ビニルアルコール及びエチレングリコールのグラフトコポリマー、並びにこれらの混合物（例えば、商標名 *K o l l i c o a t*（商標）*I R*又は*L y c o a t*（商標）*R S 780*で販売されているもの）が挙げられる。

【0095】

マイクロカプセルのシェルのための酸感受性ポリマー材料の使用は、特にペースト／ペースト組成物の配合が意図される場合、好ましい場合があり、ここで、ペーストのうちの1つは酸性成分を含有する。

10

【0096】

次いで、このペーストに含有される酸性成分は、ペーストを混合する際にシェルを除去又は軟弱化するための更なる誘因として使用することができ、その結果、封入された放出される成分が放出される。シェルは、酸に曝露するとガスを生成する成分を含む。

【0097】

シェル中のそのような成分の存在は、放出され、マイクロカプセルの中空又は多孔質であるコア中に保存される成分の放出を改善するのに役立つ。

【0098】

シェルの pH 感受性ポリマー材料が酸感受性である場合、この成分の放出は更にいっそう改善され得る。

20

【0099】

そのようなマイクロカプセルを酸性環境と接触させると、 pH 感受性ポリマー材料が破壊されるだけでなく、酸に曝露するとガスを生成する成分によって破壊が加速される。

【0100】

酸に曝露するとガスを生成する成分は、典型的には、以下の特徴：

a) $68\text{ g/mol} \sim 200\text{ g/mol}$ の範囲の分子量を有すること；

b) $5\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $5\text{ nm} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $5\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する形状又は粒子を有すること

30

の単独又は組合せによって特徴付けることができる。

【0101】

上記範囲の分子量を有する成分を使用することにより、典型的には、酸と十分に迅速に反応してガスが生成されることが見出された。

【0102】

小さい粒径を有する成分を使用することにより、ガスを生成する酸との反応を改善することができることも見出された。

【0103】

酸に曝露するとガスを生成する成分は、典型的には、カーボネート、炭酸水素塩から選択される部分を含む。生成されるガスは、典型的には CO_2 である。

40

【0104】

酸に曝露するとガスを生成する成分は、有機又は無機成分であってもよく、無機成分が好ましい場合がある。

【0105】

酸に曝露するとガスを生成する成分の例としては、アルカリ金属（例えば、 Li 、 Na 、 K ）及びアルカリ土類金属（例えば、 Mg 、 Ca ）カーボネート、並びに Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 ZnCO_3 、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 などの Zn カーボネート及び炭酸水素塩、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0106】

50

マイクロカプセルが医療又は歯科分野で使用される場合、成分は、使用される量で十分に生体適合性であり、本質的に無毒であるべきである。

【0107】

以下の成分： CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 は所望の使用に非常に有効であることが証明されているため、それらの使用が好ましい場合がある。

【0108】

ポリマー材料の、酸に曝露するとガスを生成する成分に対する比は、典型的には、重量比で2：1～20：1又は4：1～10：1の範囲である。

【0109】

そのような比は、シェルの保護機能と、酸に曝露すると放出される成分を急速に放出する能力との間の良好なバランスを提供すると考えられる。

【0110】

マイクロカプセルは、放出される成分を含有する。放出される成分は、マイクロカプセルの多孔質又は中空であるコアに含有される。

【0111】

マイクロカプセルのコア又はシェルの材料と負に相互作用しないあらゆる種類の放出される成分を、マイクロカプセル中に保存することができる。

【0112】

この成分の放出は、ガス放出化合物を含有するポリマーシェルを、酸性成分又は塩基性成分のいずれかと接触させることによって達成することができる。

【0113】

一実施形態によると、多孔質又は中空であるコアは、レドックス開始剤系の1つの成分を含有する。そのような成分は、活性剤と呼ばれる場合がある。

【0114】

レドックス開始剤系は、典型的には、酸化剤及び還元剤、並びに場合によっては遷移金属を含む。一実施形態によると、多孔質又は中空であるコアは、酸化剤を含有する。

【0115】

酸化剤の性質及び構造は、所望の結果が達成不能でない限り、特に限定されない。

【0116】

好適な酸化剤としては、有機及び無機過酸化物、過硫酸塩成分、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0117】

一般に、マイクロカプセルによって組み込まれ得る又は吸収され得る全ての過酸化物、すなわち無機及び有機過酸化物を使用することができる。

【0118】

無機過酸化物とは対照的に、有機過酸化物は、金属又は金属イオンを含まない。したがって、有機過酸化物は、典型的にはC、O、H、及び任意にハロゲン（例えば、F、Cl、Br）のみを含む。

【0119】

使用することのできる有機過酸化物としては、ヒドロペルオキシド、ケトンペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシケタール、ペルオキシエステル、及びペルオキシジカーボネートが挙げられる。

【0120】

使用することのできるジペルオキシドとしては、部分 $\text{R}_1-\text{O}-\text{O}-\text{R}_2-\text{O}-\text{O}-\text{R}_3$ を含むジペルオキシドが挙げられ、ここで、 R_1 及び R_3 は、独立して、H、アルキル（例えば、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ ）、分枝アルキル（例えば、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ ）、シクロアルキル（例えば、 $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ ）、アルキルアリール（例えば、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{12}$ ）、又はアリール（例えば、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ ）から選択され、 R_2 は、アルキル（例えば、 $(\text{C}_1\sim\text{C}_6)$ ）又は分枝アルキル（例えば、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ ）から選択される。

【0121】

10

20

30

40

50

ケトンペルオキシドの例としては、メチルエチルケトンペルオキシド、メチルイソブチルケトンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、及びシクロヘキサノンペルオキシドが挙げられる。

【0122】

ペルオキシエステルの例としては、 α -クミルペルオキシネオデカノエート、 α -ブチルペルオキシピバレート、 α -ブチルペルオキシネオデカノエート、2, 2, 4-トリメチルペンチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ- α -ブチルペルオキシイソフタレート、ジ- α -ブチル-ペルオキシヘキサヒドロテレフタレート、 α -ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、 α -ブチルペルオキシアセテート、 α -ブチルペルオキシベンゾエート、及び α -ブチルペルオキシマレイン酸が挙げられる。

10

【0123】

ペルオキシジカーボネートの例としては、ジ-3-メトキシペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ビス(4- α -ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジイソプロピル-1-ペルオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチル-ペルオキシジカーボネート、及びジアリルペルオキシジカーボネートが挙げられる。

【0124】

ジアシルペルオキシドの例としては、アセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、及びラウロイルペルオキシドが挙げられる。

20

【0125】

ジアルキルペルオキシドの例としては、ジ- α -ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 α -ブチルクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルペルオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(α -ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、及び2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(α -ブチルペルオキシ)-3-ヘキサンが挙げられる。

【0126】

ペルオキシケタールの例としては、1, 1-ビス(α -ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(α -ブチルペルオキシ)ブタン、2, 2-ビス(α -ブチルペルオキシ)オクタン、及び4, 4-ビス(α -ブチルペルオキシ)吉草酸-n-ブチルエステルが挙げられる。

30

【0127】

一実施形態によると、有機過酸化物は、ヒドロペルオキシド、特に、構造部分R-O-O-Hを含むヒドロペルオキシドであり、ここで、Rは、(例えば、C₁~C₂₀)アルキル、(例えば、C₃~C₂₀)分枝アルキル、(例えば、C₆~C₁₂)シクロアルキル、(例えば、C₇~C₂₀)アルキルアリール、又は(例えば、C₆~C₁₂)アリールである。

40

【0128】

好適な有機ヒドロペルオキシドの例としては、 α -ブチルヒドロペルオキシド、 α -アミルヒドロペルオキシド、p-ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、p-メタンヒドロペルオキシド、及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシドが挙げられる。

【0129】

使用することのできる好適なペルオキシ二硫酸成分及び／又はペルオキシニリン酸成分及び／又はこれらの混合物としては、有機及び／又は無機成分が挙げられる。

【0130】

好適な例としては、アンモニウム、ナトリウム、及びカリウムペルオキシ二硫酸塩成分

50

及び／又はペルオキシニリン酸塩成分が挙げられる。ペルオキシニリン酸ナトリウムが好ましい場合がある。あるいは、中空又は多孔質であるコアは、還元剤を含有する。

【0131】

還元剤の性質及び構造は、所望の結果が達成不能でない限り、特に限定されない。

【0132】

好適な還元剤としては、有機及び無機成分、並びにこれらの混合物が挙げられる。還元剤は、典型的には、周囲条件（23℃、1013hPa）で固体である。

【0133】

多孔質又は中空であるコアに含有され得る還元剤としては、アスコルビン酸成分、第三級アミン成分、スルフィン酸塩成分、硫酸成分、ボラン成分、（チオ）尿素成分、及び（チオ）バルビツール酸成分、サッカリン、及びこれらの金属塩が挙げられる。

【0134】

アスコルビン酸部分を含む成分、例えば、アスコルビン酸、エーテル、ケタール、又はアセタールの塩及びエステルが好ましい場合がある。

【0135】

好適な塩としては、Na、K、Caのようなアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0136】

アスコルビン酸のエステルとしては、アスコルビン酸のヒドロキシル官能基のうちの1つ以上をカルボン酸、特にC2～C30カルボン酸と反応させることによって形成されるものが挙げられる。

【0137】

C2～C30カルボン酸の好適な例としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、リノール酸、リノールエライジン酸、 α -リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、エルカ酸、及びドコサヘキサエン酸のような脂肪酸が挙げられる。

【0138】

重合性成分を含む残りのレジンマトリックスに容易に溶解又はこれと混合することができ、これらのアスコルビン酸部分含有成分が特に好ましい。

【0139】

つまり、疎水性部分を加えて有するアスコルビン酸部分含有成分を使用することが好ましい場合がある。好適な疎水性部分としては、飽和及び不飽和脂肪族残基（例えばC2～C30又はC12～C30）が挙げられる。これらのアスコルビン酸誘導体はまた、表面活性物質（いわゆる「ヘッド／テール構造」を有する物質）としても機能し得る。パルミチン酸アスコルビル、ステアリン酸アスコルビル、これらの混合物及び塩が特に好ましい場合がある。

【0140】

酸化剤が還元剤と接触させられると、レドックス反応が典型的には開始する。そのようなレドックス反応は、硬化性成分の硬化を開始し、硬化性成分の架橋をもたらすのに好適である。

【0141】

多孔質又は中空であるコア中に存在し、かつ含有され得るレドックス開始剤系の他の成分としては、遷移金属成分が挙げられる。

【0142】

好適な遷移金属成分としては、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び／又は亜鉛から選択される有機及び／又は無機塩が挙げられ、銅及び鉄が好ましい場合がある。

【0143】

10

20

30

40

50

有用な塩としては、酢酸塩、塩化物、硫酸塩、安息香酸塩、アセチルアセトン酸塩、ナフテン酸塩、カルボン酸塩、ビス（１－フェニルペンタン－１，３－ジオン）錯体、サリチル酸塩、遷移金属のいずれかのエチレンジアミン四酢酸との錯体、及びこれらの混合物が挙げられる。

【０１４４】

一実施形態によると、遷移金属成分は、酸化段階にあり、これにより、成分を還元することが可能になる。有用な酸化段階としては、適宜、＋２、＋３、＋４、＋５、＋６、及び＋７が挙げられる。

【０１４５】

銅成分が、好ましい場合がある。銅成分中の銅の酸化段階は、好ましくは＋１又は＋２である。

【０１４６】

使用することのできる銅成分の典型例としては、酢酸銅、塩化銅、安息香酸銅、アセチルアセトナト銅、ナフテン酸銅、カルボン酸銅、銅ビス（１－フェニルペンタン－１，３－ジオン）錯体（銅プロセトネート（copper procetonate））、サリチル酸銅、銅とチオ尿素との錯体、エチレンジアミン四酢酸、及び／又はこれらの混合物を含む、銅の塩及び錯体が挙げられる。銅化合物は、水和物形態で使用されてもよく、又は水を含まなくてもよい。酢酸銅がとりわけ好ましい。

【０１４７】

所望であれば、多孔質又は中空であるポリマー粒子はまた、他の成分、例えば染料、又は架橋剤、フッ物放出剤で充填することもできる。好適な染料及びフッ化物放出剤は、以下の本文に記載される。本明細書に記載のマイクロカプセルは、以下の通り製造することができる。

【０１４８】

本明細書に記載のレドックス開始剤系の成分などの、ポリマー材料及び放出される成分で構成される多孔質又は中空である粒子が提供される。

【０１４９】

多孔質又は中空である粒子は、多孔質である粒子が成分を吸収することを可能にする方法で放出される成分で処理される。

【０１５０】

放出される成分が固体又は高粘稠状態にある場合、成分は、典型的には、最初に溶媒に溶解される。

【０１５１】

処理後、溶媒は、典型的には、例えば、処理されたマイクロカプセルを乾燥させることによって蒸発される。

【０１５２】

好適な溶媒としては、水及び低沸点溶媒が挙げられる。低沸点溶媒は、典型的には、８０℃未満の周囲圧における沸点を有する。

【０１５３】

好適な溶媒としては、水、塩化メチレン、低沸点エーテル（例えば、テトラヒドロフラン、メチル tert ブチルエーテル）、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソ－及び n－プロパノール）、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【０１５４】

処理後、放出される成分は、多孔質である粒子の細孔中に位置するか、又は多孔質である粒子の細孔によって吸収される。

【０１５５】

所望であれば、処理プロセスは、以下の特徴：

- a) ５分～６０分の持続時間であること、
- b) ２０℃～６０℃の温度であること、
- c) 周囲圧の圧力であること、

10

20

30

40

50

d) 混合物を攪拌すること

の単独又は組合せによって特徴付けることができる。

【0156】

以下の特徴の組合せ：a) 及び b)；a)、b) 及び c)；又は a)、b)、c) 及び d) が好ましい場合がある。

【0157】

次いで、細孔に含有される放出される成分を有する多孔質又は中空である粒子は、ポリマーコーティング剤で処理される。ポリマーコーティング剤の例としては、上述のものが挙げられる。

【0158】

ポリマーコーティング剤に、酸と接触するとガスを生成する成分が添加される。所望であれば、溶媒（上述のものを含む）を同様に添加してもよい。更に、所望であれば、界面活性剤を添加することができる。

【0159】

界面活性剤の添加は、界面活性剤が、酸と接触するとガスを生成する成分のコーティング組成物中でのより均質な分布を促進し、したがってコーティングプロセスを促進し得る点で有益であり得る。その結果、酸と接触するとガスを生成する成分は、コーティング層内により均一に分散され得る。

【0160】

界面活性剤の性質は、所望の結果が達成不能でない限り、特に限定されない。

【0161】

好適な界面活性剤としては、イオン性界面活性剤（例えば、サルフェート、スルホネート、ホスフェート、カルボキシレートエステル、第四級アンモニウム塩）、両性界面活性剤（例えば、スルタイン、ベタイン）、及び非イオン性界面活性剤が挙げられ、水溶性界面活性剤が好ましい。特に、非イオン性界面活性剤が好適であることが見出された。

【0162】

非イオン性界面活性剤は、典型的には、疎水性親構造に結合している共有結合した酸素含有親水基を有する。他の界面活性剤と比較して、非イオン性界面活性剤は、多くの場合、それほど強くは発泡しない。

【0163】

使用することのできる非イオン性界面活性剤の例としては、アルキルポリグリコシド、脂肪族アミンエトキシレート、脂肪族アルコールエトキシレート、脂肪酸アルカノールアミド、ヒマシ油エトキシレート、アルコールエトキシレート／プロポキシレート、及びこれらのブレンド（例えば、デシルとウンデシルグルコシドとのブレンド；APG（商標）325、BAS F）が挙げられる。

【0164】

界面活性剤が使用される場合、界面活性剤は、典型的には、酸と接触するとガスを生成する成分の量に対して、少量、例えば2重量%～10重量%、又は5重量%～8重量%のみで使用される。

【0165】

この段階では、酸と接触するとガスを生成することができる成分は、5 nm～30 µm の範囲の粒径を有し得る。コーティング剤及び／又は溶媒への粒子の部分的溶解により、粒子のサイズは、典型的には収縮する。したがって、最初に提供される粒子の粒径は、これらの粒子が後でポリマーシェルに組み込まれた後に有する粒径よりも大きくてもよい。

【0166】

所望であれば、コーティングプロセスは、以下の特徴：

a) コーティングプロセスが噴霧乾燥によって行われること、

b) 0.1時間～10時間、又は0.2時間～5時間の持続時間であること、

c) 20℃～90℃、又は30℃～80℃、又は40℃～70℃の温度であること、

d) 周囲圧（例えば、900 hPa～1030 hPa）の圧力であること

10

20

30

40

50

の単独又は組合せによって特徴付けることができる。

【0167】

以下の特徴の組合せ：b) 及び c) ; 又は a) 、 b) 及び c) ; 又は a) 、 b) 、 c) 及び d) が好ましい場合がある。

【0168】

噴霧乾燥は、典型的には、ポリマーの T_g (ガラス温度) 付近の温度で行われる。

【0169】

この温度は、多くの場合、適切な封入を確実にし、滑らかかつ均質な表面を得るために適切であることが見出されている。

【0170】

したがって、典型的なコーティング剤は、 200°C 未満のガラス転移温度 (T_g) 及び $20,000\text{ g/mol} \sim 500,000\text{ g/mol}$ の範囲の分子量 (M_w) を有するポリマー、コポリマー、又はワックスである。

【0171】

噴霧乾燥は、典型的には、コーティング剤の T_g 付近の温度で実施される。これは、封入及び滑らかかつ均質な表面の作製の成功を達成するのに役立ち得る。

【0172】

本発明はまた、部品のキットに関する。部品のキットは、触媒ペースト及びベースペーストを含む。

【0173】

触媒ペーストは、レドックス開始剤系の第1の成分を含む、本明細書に記載の通りのマイクロカプセルを含む。

【0174】

ベースペーストは、酸性成分、及びレドックス開始剤系の第2の成分を含む。

【0175】

レドックス開始剤系の第1及び第2の成分は、一緒になって、触媒ペースト若しくはベースペースト、又は触媒ペースト及びベースペースト中に存在する硬化性成分の硬化を開始するのに好適な開始剤系を形成する。

【0176】

一実施形態によると、マイクロカプセルに含有されるレドックス開始剤系の第1の成分は還元剤であり、レドックス開始剤系の第2の成分は酸化剤である。

【0177】

別の実施形態によると、マイクロカプセルに含有されるレドックス開始剤系の第1の成分は酸化剤であり、レドックス開始剤系の第2の成分は還元剤である。酸化剤及び還元剤としては、上記のものが挙げられる。

【0178】

一実施形態によると、部品のキットは、2種類のマイクロカプセル、還元剤を含有するマイクロカプセル及び酸化剤を含有するマイクロカプセルを含む。

【0179】

ベースペーストに含有される酸性成分は、マイクロカプセルのシェルのポリマーに組み込まれたガス放出成分と相互作用するのに好適な成分であり、これにより、シェルが軟弱化 (例えば溶解) され、レドックス開始剤系の第1の成分が多孔質であるコアの細孔から漏出することを可能にする。

【0180】

酸性成分の性質及び構造は、意図した目的が達成不能でない限り、特に限定されない。所望により、無機及び有機酸性成分を使用することができる。

【0181】

使用することのできる無機酸性成分としては、塩酸、硫酸、リン酸、これらの混合物、及びその酸性塩が挙げられる。

【0182】

使用することのできる有機酸性成分としては、ギ酸、酢酸及び安息香酸などのモノカルボン酸及びこれらの酸の誘導体、又はシュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、ソルビン酸、フタル酸及びテレフタル酸から選択されるジカルボン酸及びこれらの酸の誘導体、又はヘミメリト酸、トリメリト酸、トリメシン酸、アグリニン酸、クエン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸から選択されるトリカルボン酸及びこれらの酸の誘導体、又はピロメリト酸及びメリト酸からなる群から選択される多カルボン酸及びこれらの酸の誘導体、又はポリアクリル酸及びポリメタクリル酸から選択されるポリカルボン酸及びこれらの酸の誘導体、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0183】

酸性成分は、以下の特徴：

- a) 5以下、4以下、又は3、5以下、又は3以下、又は2以下の pK_s 値、
 - b) スルホン酸、スルフィン酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、又はカルボン酸部分から選択される酸性部分を含むこと
- の単独又は組合せによって特徴付けることができる。

【0184】

所望であれば、酸性成分はまた、(メタ)アクリレート部分などの1つ以上の重合性部分を含んでもよい。所望であれば、酸性部分を有する1つ以上の重合性成分が存在してもよい。

【0185】

酸部分を有する重合性成分は、典型的には下記の式



(式中、Aは、(メタ)アクリル部分などのエチレン性不飽和基であり、

Bは、(i)他の官能基(例えば、ハロゲン化物(Cl、Br、Iを含む)、OH、又はこれらの混合物)で任意に置換された直鎖又は分枝鎖 $C_{1\sim 12}$ アルキル、(ii)他の官能基(例えば、ハロゲン化物、OH、又はこれらの混合物)で任意に置換された $C_{6\sim 12}$ アリール、(iii)1つ以上のエーテル、チオエーテル、エステル、チオエステル、チオカルボニル、アミド、ウレタン、カルボニル、及び/又はスルホニル結合によって互いに結合している4個～20個の炭素原子を有する有機基などのスペーサー基であり、

Cは酸性基、又は酸無水物などの酸性基の前駆体であり、m、nは独立して、1、2、3、4、5、又は6から選択され、

酸性基は、1つ以上の、 $-COOH$ 又は $-CO-O-CO-$ などのカルボン酸残基、 $-O-P(O)(OH)OH$ などのリン酸残基、 $-C-P(O)(OH)(OH)$ などのホスホン酸残基、 $-SO_3H$ などのスルホン酸残基、又は $-SO_2H$ などのスルフィン酸残基を含む)

によって表すことができる。

【0186】

酸部分を有する重合性成分の例としては、グリセロールホスフェートモノ(メタ)アクリレート、グリセロールホスフェートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(例えば、hydroxyethyl methacrylate、HEMA)ホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシエチル)ホスフェート、(メタ)アクリルオキシプロピルホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシプロピル)ホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシ)プロピルオキシホスフェート、(メタ)アクリルオキシヘキシルホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシヘキシル)ホスフェート、(メタ)アクリルオキシオクチルホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシオクチル)ホスフェート、(メタ)アクリルオキシデシルホスフェート、ビス((メタ)アクリルオキシデシル)ホスフェート、カプロラクトンメタクリレートホスフェート、クエン酸ジ-又はトリ-メタクリレート、ポリ(メタ)アクリル化オリゴマレイン酸、ポリ(メタ)アクリル化ポリマレイン酸、ポリ(メタ)アクリル化ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル化ポリ

10

20

30

40

50

カルボキシルーポリホスホン酸、ポリ（メタ）アクリル化ポリクロロリン酸、ポリ（メタ）アクリル化ポリスルホネート、ポリ（メタ）アクリル化ポリホウ酸などが挙げられるが、これらに限定されない。例えば水と容易に反応して、酸ハロゲン化物又は無水物などの上述の特定の例を形成することができる酸部分を有するこれらの固化性成分の誘導体もまた、企図される。

【0187】

また、（メタ）アクリル酸、芳香族の（メタ）アクリル化された酸（例えば、メタクリレート化トリメリト酸）などの不飽和カルボン酸のモノマー、オリゴマー、及びポリマー、並びにこれらの無水物を使用することもできる。

【0188】

存在する場合、酸性成分は、典型的には以下の量で存在する：

下限量：少なくとも2重量%、又は少なくとも3重量%、又は少なくとも4重量%；

上限量：最大50重量%、又は最大40重量%、又は最大30重量%；

範囲：2重量%～50重量%、又は3重量%～40重量%、又は4重量%～30重量%；

重量%は、部品のキットの触媒ペースト及びベースペーストを混合することによって得られた組成物の重量に対するものである。

【0189】

部品のキットのペーストに典型的に含有される硬化性成分は、レドックス開始剤系の存在下で重合され得る成分である。一実施形態によると、硬化性成分は酸性部分を含有しない。所望であれば、酸性部分を有しない1つ以上の重合性成分が存在してもよい。それらの成分の性質及び構造は、意図した目的が達成不能でない限り、特に限定されない。

【0190】

酸性部分を有しない重合性成分は、典型的には、エチレン性不飽和モノマー、モノマー又はオリゴマー又はポリマーを含むフリーラジカル重合性材料である。

【0191】

好適な酸性部分を有しない重合性成分は、以下の式：

$A_n B A_m$

（式中、Aは、（メタ）アクリル部分などのエチレン性不飽和基であり、

Bは、（i）他の官能基（例えば、ハロゲン化物（Cl、Br、Iを含む）、OH、若しくはこれらの混合物）で任意に置換された直鎖若しくは分枝鎖C₁～C₁₂アルキル、（ii）他の官能基（例えば、ハロゲン化物、OH、若しくはこれらの混合物）で任意に置換されたC₆～C₁₂アリール、又は（iii）1つ以上のエーテル、チオエーテル、エステル、チオエステル、チオカルボニル、アミド、ウレタン、カルボニル、及び／若しくはスルホニル結合によって互いに結合している4個～20個の炭素原子を有する有機基から選択され、

m、nは独立して、0、1、2、3、4、5、又は6から選択されるが、ただしn+mは0より大きく、つまり少なくとも1つのA基が存在する）

によって特徴付けることができる。

【0192】

そのような重合性材料としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）と2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate、TMDEI）との反応生成物であるUDMAと呼ばれるジウレタンジメタクリレート（異性体の混合物、例えば、Rohm Plex 6661-0）、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-プロパンジオールジアクリレート、1，3-プロパンジオールジメタクリレー

10

20

30

40

50

ト、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート、ビス〔1-（2-（メタ）アクリルオキシ）〕-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス〔1-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシ）〕-p-プロポキシフェニルジメチルメタン（bis[1-(3-methacryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxy-phenyl dimethylmethane、B i s G M A）、ビス〔1-（3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシ）〕-p-プロポキシフェニルジメチルメタン、及びトリスヒドロキシエチル-イソシアヌレートトリメタクリレートなどの、モノ-、ジ-、又はポリ-アクリレート及びメタクリレート；分子量200～500のポリエチレングリコールのビス-アクリレート及びビス-メタクリレート、アクリル化モノマー（米国特許第4, 652, 274号を参照）、及びアクリル化オリゴマー（米国特許第4, 642, 126号を参照）の共重合性混合物；並びにスチレン、ジアリルフタレート、ジビニルスクシネート、ジビニルアジペート、及びジビニルフタレートなどのビニル化合物；ウレタン、尿素、又はアミド基を含む多官能性（メタ）アクリレートが挙げられる。所望であれば、これらのフリーラジカル重合性材料のうちの2つ以上の混合物を使用することができる。

10

【0193】

存在し得る更なる重合性成分としては、エトキシ化ビス-フェノールAのジ（メタ）アクリレート、例えば、2, 2'-ビス（4-（メタ）アクリル-オキシテトラエトキシフェニル）プロパン、ウレタン（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリルアミドが挙げられる。使用されるモノマーは、更に、〔アルファ〕-シアノアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、及びソルビン酸のエステルであり得る。

20

【0194】

欧州特許第0235826号に記載のメタクリルエステル、例えば、ビス〔3〔4〕-メタクリル-オキシメチル-8（9）-トリシクロ〔5.2.1.02,6〕デシルメチルトリグリコレートを使用することも可能である。2, 2'-ビス-4（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニルプロパン（B i s - G M A）、2, 2'-ビス-4（3-メタクリルオキシプロポキシ）フェニルプロパン、7, 7, 9-トリメチル-4, 13-ジオキソ-3, 14-ジオキサ-5, 12-ジアザヘキサデカン-1, 16-ジオキシジメタクリレート（7,7,9-trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecane-1,16-dioxy dimethacrylate、U D M A）、ウレタン（メタ）アクリレート、及びビスヒドロキシメチルトリシクロ-（5.2.1.02,6）デカンのジ（メタ）アクリレートも好適である。

30

【0195】

これらのエチレン性不飽和モノマーは、単独で又は他のエチレン性不飽和モノマーと組み合わせて歯科用組成物に用いることができる。それらの成分に加えて又はそれらの成分のほかに、添加することのできる他の固化性成分としては、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリカーボネート（メタ）アクリレート、及びポリウレタン（メタ）アクリレートなどのオリゴマー又はポリマー化合物が挙げられる。これらの化合物の分子量は、典型的には、20,000 g/mol未満、特に15,000 g/mol未満、特に10,000 g/mol未満である。

40

【0196】

酸性部分を有しない硬化性成分は、典型的には以下の量で存在する：

下限量：少なくとも5重量%、又は少なくとも10重量%、又は少なくとも20重量%；

上限量：最大65重量%、又は最大55重量%、又は最大45重量%；

範囲：5重量%～65重量%、又は10重量%～55重量%、又は20重量%～45重量%；

重量%は、部品のキットの触媒ペースト及びベースペーストを混合することによって得

50

られた組成物の重量に対するものである。

【0197】

触媒ペースト及び／又はベースペーストは、充填剤、光開始剤、及びフッ化物剥離剤を含む添加剤、安定剤、着色剤を含む添加剤を含む更なる成分を含有してもよい。

【0198】

組成物中の各成分の量及び種類は、重合前後の所望の物理的特性及び取り扱い特性をもたらすように調整すべきである。

【0199】

所望であれば、1つ以上の充填剤が存在してもよい。充填剤の性質及び構造は、意図した目的が達成不能でない限り、特に限定されない。

10

【0200】

充填剤の添加は、例えば、粘度のようなレオロジー特性を調整するのに有益であり得る。充填剤の含有量もまた、典型的には、硬度又は曲げ強度のような、固化後の組成物の物性に影響する。

【0201】

充填剤粒子のサイズは、レジンマトリックスを形成する固化性成分との均質混合物を得ることができる程度とすべきである。充填剤の平均粒径は、5 nm～100 μmの範囲であってもよい。

【0202】

所望であれば、充填剤粒子の粒径の測定は、TEM（透過型電子顕微鏡）法で行うことができ、これによって集合を分析して平均粒子直径が得られる。

20

【0203】

粒子直径を測定するための好ましい方法は、以下の通り説明することができる：厚さおよそ80 nmの試料を、炭素安定化フォルムバル基材（Structure Probe, Inc.、West Chester、PAの一部門であるSPI Supplies）付き200メッシュの銅グリッド上に配置する。透過型電子顕微鏡（TEM）を、200 KvでJEOL（商標）200CX（JEOL, Ltd.、昭島、日本及びJEOL USA, Inc.により販売）を使用して得る。約50個～100個の粒子の集合のサイズを測定することができ、平均直径を求める。

【0204】

充填剤は、典型的に非酸反応性充填剤を含む。非酸反応性充填剤は、酸との酸／塩基反応を受けない充填剤である。

30

【0205】

有用な非酸反応性充填剤としては、ヒュームドシリカ、非酸反応性フルオロアルミノシリケートガラス、石英、粉末ガラス、CaF₂などの非水溶性フッ化物、ケイ酸、特に発熱性ケイ酸などのシリカゲル及びその顆粒、クリストバライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、モレキュラーシーブを含むゼオライトに基づく充填剤が挙げられる。

【0206】

好適なフュームドシリカとしては、例えば、Degussa AG（Hanau、ドイツ）から入手可能な商品名Aerosil（商標）シリーズOX-50、-130、-150、及び-200、Aerosil（商標）R8200、-R805で販売されている製品、Cabot Corp（Tuscola）から入手可能なCAB-O-SIL（商標）M5、並びにWackerから入手可能なHDKタイプ、例えば、HDK（商標）-H2000、HDK（商標）H15、HDK（商標）H18、HDK（商標）H20、及びHDK（商標）H30が挙げられる。

40

【0207】

また使用することができ、本明細書に記載の歯科用材料に放射線不透過性をもたらす充填剤としては、重金属酸化物及びフッ化物が挙げられる。本明細書で使用する場合、「放射線不透過性」は、従来の方法で標準的な歯科用X線装置を使用して、歯構造体と区別される、固化した歯科用材料の能力を表す。歯科用材料における放射線不透過性は、X線を

50

使用して歯の状態を診断する、ある特定の場合に有利である。例えば、放射線不透過材料は、充填剤を囲んでいる歯組織に形成されている場合がある二次齲蝕の検出を可能とする。

【0208】

約28よりも大きい原子番号を有する重金属の酸化物又はフッ化物が好ましい場合がある。充填剤を分散させた固化レジンに望ましくない色又は濃淡が付与されないように、重金属酸化物又はフッ化物を選択すべきである。例えば、鉄及びコバルトは、歯科用材料の歯の中間色に、黒ずんだ色及び明暗差のある色を付与するので好ましくない。より好ましくは、重金属酸化物又はフッ化物は、30よりも大きい原子番号を有する金属の酸化物又はフッ化物である。好適な金属酸化物は、イットリウム、ストロンチウム、バリウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブウム、タンタル、タングステン、ビスマス、モリブデン、スズ、亜鉛、ランタニド元素（すなわち、端値を含む57～71の範囲の原子番号を有する元素）、セリウム、及びこれらの組合せの酸化物である。好適な金属フッ化物は、例えば、三フッ化イットリウム及び三フッ化イッテルビウムである。最も好ましくは、30超72未満の原子番号を有する重金属の酸化物及びフッ化物が、任意に本発明の材料に含められる。放射線不透過性を付与する特に好ましい金属酸化物としては、酸化ランタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化セリウム、及びこれらの組合せが挙げられる。重金属酸化物粒子は凝集してもよい。この場合、凝集した粒子の平均直径は200nm以下であることが好ましい。

【0209】

放射線不透過性を上昇させる他の好適な充填剤は、バリウム及びストロンチウムの塩、とりわけ、硫酸ストロンチウム及び硫酸バリウムである。

【0210】

また使用することのできる充填剤としては、ナノサイズシリカなどのナノサイズ充填剤が挙げられるも含まれる。好適なナノサイズ粒子は、典型的には、5nm～80nmの範囲の平均粒径を有する。

【0211】

好ましいナノサイズシリカは、製品名NALCO（商標）COLLOIDAL SILICASでNalco Chemical Co.（Naperville, Ill.）から市販されているもの（例えば、好ましいシリカ粒子は、NALCO（商標）製品1040、1042、1050、1060、2327及び2329を使用して得ることができる）、Nissan Chemical America Company、Houston、Texasから入手可能なもの（例えば、SNOWTEX-ZL、-OL、-O、-N、-C、-20L、-40及び-50）、Admatechs Co., Ltd.、Japanから市販されているもの（例えば、SX009-MIE、SX009-MIF、SC1050-MJM及びSC1050-MLV）、Grace GmbH&Co. KG、Worms、ドイツから市販されているもの（例えば、製品名LUDOX（商標）、例えば、P-W50、P-W30、P-X30、P-T40及びP-T40ASで入手可能なもの）、Akzo Nobel Chemicals GmbH、Leverkusen、ドイツから市販されているもの（例えば、製品名LEVASIL（商標）、例えば、50/50%、100/45%、200/30%、200A/30%、200/40%、200A/40%、300/30%及び500/15%で入手可能なもの）、並びにBayer Material Science AG、Leverkusen、ドイツから市販されているもの（例えば、製品名DISPERCOLL（商標）S、例えば、5005、4510、4020及び3030で入手可能なもの）である。

【0212】

歯科用材料に入れる前にナノサイズシリカ粒子を表面処理することにより、レジン中により安定に分散させることができる。好ましくは、表面処理は、粒子が固化性レジン中に良好に分散されるようにナノサイズの粒子を安定化させ、その結果組成物を実質的に均質にする。更に、シリカの表面の少なくとも一部分が表面処理剤により改質され、このよう

にして安定化された粒子が、硬化中の固化性レジンと共重合できる、又は別の方法で反応できることが好ましい。

【0213】

したがって、シリカ粒子及び他の好適な非酸反応性充填剤を、レジン相溶化表面処理剤で処理してもよい。

【0214】

存在する場合、充填剤は、典型的には以下の量で存在する：

下限量：少なくとも1重量%、又は少なくとも5重量%、又は少なくとも10重量%；

上限量：最大80重量%、又は最大70重量%、又は最大60重量%；

範囲：1重量%～80重量%、又は5重量%～70重量%、又は10重量%～60重量%； 10

重量%は、部品のキットの触媒ペースト及びベースペーストを混合することによって得られた組成物の重量に対するものである。部品のキットはまた、光開始剤を含んでもよい。

【0215】

光開始剤は、ベースペースト若しくは触媒ペースト、又は両方のペースト中に存在してもよい。典型的には、光開始剤は、触媒ペースト中に存在する。

【0216】

光開始剤の性質及び構造は、意図した目的が達成不能でない限り、特に限定されない。フリーラジカル重合に好適な光開始剤は、歯科用材料を取り扱う当業者には一般に公知である。 20

【0217】

光開始剤としては、350nm～500nmの波長を有する可視光の作用によって、重合性モノマーを重合させることができるものが好ましい。

【0218】

好適な光開始剤は、多くの場合、アルファジークト部分、アントラキノン部分、チオキサントン部分又はベンゾイン部分を含有する。

【0219】

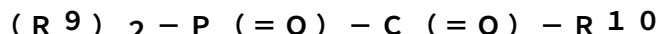
光開始剤の例としては、カンファーキノン、1-フェニルプロパン-1,2-ジオン、ベンジル、ジアセチル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジ(2-メトキシエチル)ケタール、4,4'-ジメチルベンジルジメチルケタール、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、1,2-ベンズ-アントラキノン、1-ヒドロキシ-アントラキノン、1-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-プロモアントラキノン、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-ニトロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロ-7-トリフルオロメチルチオキサントン、チオキサントン-10,10-ジオキシド、チオキサントン-10-オキシド、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、ビス(4-ジメチル-アミノ-フェニル)ケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンが挙げられる。 30 40

【0220】

アシルホスフィンオキシドを使用することも同様に有用であることが見出された。

【0221】

好適なアシルホスフィンオキシドは以下の式



(式中、各 R^9 は、独立して、アルキル、シクロアルキル、アリール、及びアラルキルなどのヒドロカルビル基であってもよく、そのいずれかがハロ-、アルキル-、若しくはアルコキシ基で置換されていてもよく、又は2つの R^9 基が結合してリン原子と共に環を形成することができ、 R^{10} は、ヒドロカルビル基、S-、O-、若しくはN-含有5若 50

しくは6員複素環式基、又は $-Z-C(=O)-P(=O)-(R^9)_2$ 基であり、Zは2個～6個の炭素原子を有するアルキレン又はフェニレンなどの二価ヒドロカルビル基を表す)

によって特徴付けることができる。

【0222】

好適なシステムはまた、例えば、米国特許第4,737,593号(Ellrichら)に記載されており、その内容は参照により本明細書に組み込まれる。

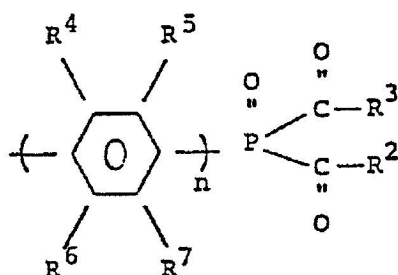
【0223】

好ましいアシルホスフィンオキシドは、 R^9 及び R^{10} 基が、フェニル、又は低級アルキル若しくは低級アルコキシ置換フェニルであるものである。「低級アルキル」及び「低級アルコキシ」とは、1個～4個の炭素原子を有するそのような基を意味する。特に、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドが有用であることが見出された(Lucirin(商標)TPO、BASF)。

【0224】

好適なビスアシルホスフィンオキシドはまた、以下の式：

【化3】



(式中、nは1又は2であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、H、 $C_1\sim 4$ アルキル、 $C_1\sim 4$ アルコキシル、F、Cl又はBrであり、 R^2 及び R^3 は、同じであるか、又は異なり、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル、又はビフェニリルラジカル、F、Cl、Br、I、 $C_1\sim 4$ アルキル及び／若しくは $C_1\sim 4$ アルコキシルによって置換されたシクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル、又はビフェニリルラジカル、又はS若しくはN-含有5員若しくは6員複素環を表し、あるいは、 R^2 及び R^3 は結合して、4個～10個の炭素原子を含有し、任意に1個～6個の $C_1\sim 4$ アルキルラジカルで置換された環を形成する)によって記述することができる。

【0225】

より具体的な例としては、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-ビフェニリルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-2-ナフチルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-クロロフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,4-ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)デシルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-オクチルフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロ-3,4,5-トリメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジクロロ-3,4,5-トリメトキシベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィ

ンオキシド、ビスー（２－メチル－１－ナフトイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビスー（２－メチル－１－ナフトイル）フェニルホスフィンオキシド、ビスー（２－メチル－１－ナフトイル）－４－ビフェニルホスフィンオキシド、ビスー（２－メチル－１－ナフトイル）－４－エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビスー（２－メチル－１－ナフトイル）－２－ナフチルホスフィンオキシド、ビスー（２－メチル－１－ナフトイル）－４－プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビスー（２－メチル－１－ナフトイル）－２，５－ジメチルホスフィンオキシド、ビスー（２－メトキシ－１－ナフトイル）－４－エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビスー（２－メトキシ－１－ナフトイル）－４－ビフェニルホスフィンオキシド、ビスー（２－メトキシ－１－ナフトイル）－２－ナフチルホスフィンオキシド及びビスー（２－クロロ－１－ナフトイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキシドが挙げられる。

10

【０２２６】

アシルホスフィンオキシドビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（以前はIRGACURE（商標）８１９、Ciba Specialty Chemicalsとして知られていた）が好ましい場合がある。

【０２２７】

存在する場合、光開始剤は、典型的には以下の量で存在する：

下限量：少なくとも０．１重量％、又は少なくとも０．２重量％、又は少なくとも０．３重量％；

上限：最大１０重量％、又は最大８重量％、又は最大６重量％；

20

範囲：０．１重量％～１０重量％、又は０．２重量％～８重量％、又は０．３重量％～６重量％；

重量％は、部品のキットの触媒ペースト及びベースペーストを混合することによって得られた組成物の重量に対するものである。

【０２２８】

部品のキットのペーストは、染料、顔料、着色剤、フッ化物剥離剤、及び他の添加剤を含む更なる成分を含有してもよい。

【０２２９】

使用することのできる染料又は色素の例としては、二酸化チタン又は硫化亜鉛（リトポン）、赤色酸化鉄３３９５、Bayferrox ９２０ Z Yellow、Neazon Blue ８０７（銅フタロシアニン系染料）又はHelio Fast Yellow ERが挙げられる。これらの添加剤は、歯科用組成物の個々の着色に使用することができる。

30

【０２３０】

存在し得る光漂白性着色剤の例としては、ローズベンガル、メチレンバイオレット、メチレンブルー、フルオレセイン、エオシンイエロー、エオシンＹ、エチルエオシン、エオシンプルーイッシュ、エオシンＢ、エリトロシンＢ、エリトロシンイエローイッシュブレンド、トルイジンブルー、４'，５'－ジプロモフルオレセイン、及びこれらのブレンドが挙げられる。光漂白性着色剤の更なる例は、米国特許第６，４４４，７２５号に見出すことができる。

40

【０２３１】

存在し得るフッ化物剥離剤の例としては、天然に存在する又は合成フッ化物鉱物が挙げられる。これらのフッ化物源は、任意に、表面処理剤で処理されてもよい。

【０２３２】

添加することのできる更なる添加剤としては、安定剤、とりわけフリーラジカルスカベンジャー、例えば、置換及び／又は非置換のヒドロキシ芳香族化合物（例えばブチル化ヒドロキシトルエン（butylated hydroxytoluene、BHT）、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル（hydroquinone monomethyl ether、MEHQ）、３，５－ジ－tert－ブチル－４－ヒドロキシアニソール（２，６－ジ－tert－ブチル－４－エトキシフェノール）、２，６－ジ－tert－ブチル－４－（ジメチルアミノ）

50

メチルフェノール又は2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(UV-9)、2-(2'-ヒドロキシ-4',6'-ジ-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシ-エチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、及びフェノトリアジンが挙げられる。

【0233】

添加することのできる更なる添加剤としては、抑制剤(例えば1,2-ジフェニルエチレン)、可塑剤(ポリエチレングリコール誘導体、ポリプロピレングリコール、低分子量ポリエステル、フタル酸ジブチル、ジオクチル、ジノニル及びジフェニル、ジ(イソノニルアジペート)、トリクレシルホスフェート、パラフィン油、三酢酸グリセロール、ビスフェノールAジアセテート、エトキシ化ビスフェノールAジアセテート、並びにシリコン油を含む)、及び香味剤が挙げられる。

10

【0234】

これらの補助剤又は添加剤は存在する必要はなく、補助剤又は添加剤は全く存在しなくてもよい。しかし、これらが存在する場合、典型的には、意図する目的にとって有害ではない量で存在する。

【0235】

存在する場合、添加剤は、典型的には以下の量で存在する：

20

下限量：少なくとも0.01重量%、又は少なくとも0.05重量%、又は少なくとも0.1重量%；

上限量：最大15重量%、又は最大10重量%、又は最大5重量%；

範囲：0.01重量%～15重量%、又は0.05重量%～10重量%、又は0.1重量%～5重量%。

【0236】

量は、触媒ペースト及びベースペーストを組み合わせた場合に得られる組成物全体の重量に対して与えられる。

【0237】

部品のキットの触媒ペースト及びベースペーストは、典型的には、保存中にパッケージングデバイス内に保存される。

30

【0238】

本明細書に記載の部品のキットの触媒ペースト及びベースペーストは、別々の密封可能な容器(例えば、プラスチック又はガラス製)内に含有されてもよい。

【0239】

使用のために、医師は、容器入り組成物の適切な分量を容器から取り、その分量を混合プレート上で手で混合することができる。

【0240】

好ましい実施形態によると、触媒ペースト及びベースペーストは、保存デバイスの別個のコンパートメントに含有される。

40

【0241】

保存デバイスは、典型的には、それぞれの部分を保存するための2つのコンパートメントを備え、各コンパートメントには、それぞれの部分を送達するためのノズルが備えられている。一旦、適切な分量が送達されたら、次いで、部分は、混合プレート上で手で混合され得る。

【0242】

別の好ましい実施形態によると、保存デバイスは、静的混合チップを受容するためのインターフェースを有する。混合チップは、それぞれのペーストを混合するために使用される。静的混合チップは、例えばSulzer Mixpac companyから市販されている。好適な保存デバイスは、カートリッジ、シリンジ及びチューブを含む。

50

【0243】

保存デバイスは、典型的には2つのハウジング又はコンパートメントを備え、これは、ノズルを有する前端、及び後端、及びハウジング又はコンパートメント中で移動可能な少なくとも1つのピストンを有する。

【0244】

使用することのできるカートリッジは、例えば米国特許出願公開第2007/0090079号、又は米国特許第5,918,772号に記載され、その開示は、参照により組み込まれる。使用することのできるカートリッジの一部は、例えば、Sulzer Mixpac AG (スイス) から市販されている。使用することのできる静的混合チップは、例えば米国特許出願公開第2006/0187752号、又は米国特許第5,944,419号に記載され、その開示は、参照により組み込まれる。使用することのできる混合チップは、同様に、Sulzer Mixpac AG (スイス) から市販されている。

10

【0245】

他の好適な保存デバイスは、例えば、国際公開第2010/123800号(3M)、国際公開第2005/016783号(3M)、国際公開第2007/104037号(3M)、国際公開第2009/061884号(3M)(特に、国際公開第2009/061884号(3M)の図14に示されるデバイス)又は国際公開第2015/073246号(3M)(特に、国際公開第2015/07346号の図1に示されるデバイス)に記載されている。これらの保存デバイスは、シリンジの形状を有する。これらの参考文献の内容は、同様に、参照により本明細書に組み込まれる。

20

【0246】

あるいは、それほど好ましくはないが、本明細書に記載のペースト/ペースト組成物は、2つの個々のシリンジ中で提供され得、その個々のペーストは、使用前に手で混合されてもよい。

【0247】

したがって、本発明はまた、本明細書に記載の部品のキットを保存するためのデバイスであって、2つのコンパートメント、コンパートメントA及びコンパートメントBを備え、コンパートメントAが、触媒ペーストを含有し、コンパートメントBが、ベースペーストを含有し、触媒ペースト及びベースペーストが本明細書に記載の通りのものであり、コンパートメントA及びコンパートメントBの両方が、ノズル、又は静的混合チップのエントランスオリフィスを受容するためのインターフェースを備える、デバイスを目的とする。

30

【0248】

ベースペーストと触媒ベースペーストとの混合比は、典型的には、容積に対して、3:1~1:3、好ましくは2:1~1:2、より好ましくは1:1である。

【0249】

本明細書に記載のマイクロカプセルは、硬化性成分及びレドックス開始剤系を含む硬化性組成物の製造に特に有用である。

【0250】

一実施形態によると、硬化性組成物は、歯科用又は歯科矯正用組成物である。

40

【0251】

一実施形態によると、硬化性組成物は、歯科用又は歯科矯正用セメント、接着剤又は充填材料である。

【0252】

本明細書に記載のマイクロカプセルは、2つのペースト、ベースペースト及び触媒ペーストを組み合わせることによって得られる硬化性組成物を製造するのに特に有用であり、ペーストのうちの一方は、本明細書に記載のマイクロカプセルを含有し、他方のペーストは酸性成分を含有する。

【0253】

2つのペーストを混合する場合、酸性成分を含有するペーストは、シェル中の酸に曝露

50

するとガスを生成する成分を含有するマイクロカプセルと接触する。接触すると、シェルは、ガス形成により軟弱化される。これにより、レドックス開始剤系の成分がマイクロカプセルの多孔質であるコアからより容易に放出されることが可能になる。自己接着性歯科用材料は、通常、酸性ペーストを含有する。

【0254】

このペーストの酸性度は、両方のペーストを混合する際にマイクロカプセルからシェルを除去するためのトリガーとして使用することができ、それによって、封入された成分又は薬剤、特に、レドックス開始剤系の成分が放出される。本発明はまた、硬化性組成物を硬化させる方法に関する。そのような方法は、以下の工程を含む。

【0255】

本明細書に記載のマイクロカプセルを含む触媒ペースト及び酸性又は塩基性成分を含むベースペーストを提供する。

【0256】

マイクロカプセルは、放出される成分として、レドックス開始剤系の第1の成分を含有する。

【0257】

触媒ペースト若しくはベースペーストのいずれか、又は触媒ペースト及びベースペーストは、硬化性成分、及びレドックス開始剤系の第2の成分を含む。

【0258】

開始剤系を形成するレドックス開始剤系の第1及び第2の成分は、硬化性成分の硬化を開始することができる。触媒ペースト及びベースペーストを混合する。

【0259】

ベースペースト中に含有される酸性成分は、酸に曝露するとガスを生成する成分を含有するシェルを溶解又は軟弱化し、その結果、その中に含有されたレドックス開始剤成分が放出される。

【0260】

互いに接触させると、レドックス開始剤成分は、硬化性組成物の硬化性成分の硬化を開始する。更なる好ましい実施形態を以下に記載する。

【0261】

一実施形態によると、部品のキットは、以下の通り特徴付けられる：

触媒ペーストが、

還元成分、好ましくはアスコルビン酸部分を含む成分を含む、本明細書に記載のマイクロカプセル、

硬化性非酸性（メタ）アクリレート成分、

充填剤

を含み、

ベースペーストBが、

酸性成分、好ましくは酸性部分を含む重合性成分、

硬化性（メタ）アクリレート成分、

充填剤

を含み、

酸化成分

を含み、

還元成分及び酸化剤が、硬化性（メタ）アクリレート成分を硬化させるためのレドックス開始剤系を形成する。

【0262】

別の実施形態によると、部品のキットは、以下の通り特徴付けられる：

触媒ペーストが、

酸化成分、好ましくは過酸化物部分を含む成分を含む、本明細書に記載のマイクロカプセル、

10

20

30

40

50

硬化性非酸性（メタ）アクリレート成分、
充填剤
を含み、
ベースペースト B が、
酸性成分、好ましくは酸性部分を含む重合性成分、
硬化性（メタ）アクリレート成分、
充填剤
を含み、
還元成分

を含み、
還元成分及び酸化剤が、硬化性（メタ）アクリレート成分を硬化させるためのレドックス開始剤系を形成する。

【0263】

マイクロカプセルのシェルは、典型的には水性組成物に可溶であり、好ましくは特定の段階で、上記のもの（カーボネート又は炭酸水素など）を含む酸に曝露するとガスを生成する成分を含有するポリマー材料で構成される。

【0264】

本明細書に引用した特許、特許文献、及び刊行物の全開示は、それぞれが個別に組み込まれたかのごとく、それらの全体が参照により組み込まれる。本発明に対する様々な改変及び変更が、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、当業者には明らかとなるであろう。上記の明細書、例及びデータは、本発明の組成物の製造及び使用並びに方法の説明を提供する。本発明は、本明細書に開示されている実施形態に限定されない。当業者であれば、本発明の多くの代替的な実施形態が、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、なされ得ることを認めるであろう。以下の実施例は、本発明を例示するために与えられる。

【実施例】

【0265】

特に指示がない限り、全ての部及び百分率は重量基準であり、全ての水は脱イオン水であり、全ての分子量は重量平均分子量 Mw である。更に、特に指示のない限り、全ての実験は周囲条件（23℃、1013 mbar）で実施した。

【0266】

10

20

30

40

50

【表 1】

材料

化合物	略称
トリエチレングリコールジメタクリレート	TEGDMA
ウレタンジメタクリレート	UDMA
ヒドロキシエチルメタクリレート	HEMA
1,3-グリセロールジメタクリレートホスフェート	GDM-P
脱イオン水	H ₂ O
ガラス粉末G018-163 (Schott)、2.5%シラン化 (充填剤)	GP
ヒュームドシリカ (レオロジー添加剤)	シリカ
ホスファイト (安定剤)	STAB
ブチル化ヒドロキシトルエン (安定剤)	BHT
Irgacure (商標) 819 (光開始剤)	IC 819
BHT、GDM-P中のCu(Ac) ₂	溶液1
ヒドロペルオキシド (酸化剤)	AHP
アスコルビン酸誘導体 (還元剤)	AAD
アミン塩酸塩; TEGDMA (促進剤) 中2重量%	アミン-HCL
Lycoat (商標) RS 780 (コーティング剤; Roquette Company)	Lycoat
Kollicoat (商標) IR (コーティング剤; BASF)	Kollicoat
OX 50 充填剤 (Evonik (商標))、3.0%シラン化	OX50
Aerosil (登録商標) R805 (Evonik (商標))	R805
Aerosil (登録商標) 200 (Evonik (商標))	Aerosil 200
ナノ炭酸カルシウム (粒径: 15~40nm)	Nano-CC
炭酸カルシウム (粒径: d98: 25 μm、d50: 5.5 μm)	CC
AAD (パルミチン酸アスコルビル) で充填したマイクロカプセル	MC0
AAD (パルミチン酸アスコルビル) で充填し、Kollicoatでコーティングしたマイクロカプセル	MC1
AAD (パルミチン酸アスコルビル) で充填し、炭酸カルシウムを含有するKollicoatでコーティングしたマイクロカプセル	MC2
AAD (パルミチン酸アスコルビル) で充填し、炭酸カルシウムを含有するLycoatでコーティングしたマイクロカプセル	MC3
AAD (パルミチン酸アスコルビル) で充填し、ナノ炭酸カルシウムを含有するKollicoatでコーティングしたマイクロカプセル	MC4
AAD (パルミチン酸アスコルビル) で充填し、ナノ炭酸カルシウムを含有するLycoat RS 780でコーティングしたマイクロカプセル	MC5
AAD (パルミチン酸アスコルビル) で充填し、Lycoat RS 780でコーティングしたマイクロカプセル	MC6

表 1

【0267】

方法

粘度

所望であれば、粘度は、Physica MCR 301 Rheometer (Anton Paar、Graz、オーストリア) を使用して、23℃で制御された剪断速度下でコーン／プレート形状のCP25-1を使用して測定することができる。直径は25mmであり、円錐角は1°であり、円錐先端部とプレートとの間の分離は49 μmである。剪断速度は、100 秒⁻¹から0.001 秒⁻¹まで、対数的に低下させる。

【0268】

走査電子顕微鏡 (SEM)

所望であれば、コーティングプロセスの品質、粒径、及びマイクロカプセルの形状は、例えば、デバイスJSM 5400 (Hitachi) を使用して、SEMによって更に分析及び決定することができる。

【0269】

光散乱

所望であれば、粒径分布は、例えば、デバイスHoriba (HORIBA、日本) を使用して、光散乱によって決定することができる。シェルの厚さは、例えば、幾何学的方

程式及び関係を使用して、その形状及び寸法に基づいて更に計算することができる。

【0270】

機械的安定性

所望であれば、マイクロカプセルの機械的安定性は、以下の通り決定することができる。

【0271】

分析されるマイクロカプセルに、Sudan blue II（青色を有する染料）を充填する。次いで、充填されたマイクロカプセルをコーティング剤でコーティングする。次いで、ペーストを、例えば、以下の組成物を使用して調製する：18重量%のTEGDMA、20重量%のUDMA、52.02重量%のガラス充填剤、8.0重量%のヒュームドシリカ、0.1重量%のIC 819、0.46重量%のコーティングされた充填マイクロカプセル。

10

【0272】

組成物を、市販の速度ミキサー（例えば、Speed Mixer（商標）DAC 150 SP; Hauschild、ドイツ）を使用し、3×90秒、2500RPM、及び3×20秒、3500RPMの条件を適用して混合し、各混合工程後に室温に冷却する。

【0273】

この組成物から、光硬化ディスクを調製する：700mgのペーストを、透明フィルムで被覆されたスライドガラス同士の上に配置された円筒型成形型（直径15mm、高さ1.5mm）に充填する。このサンドイッチ状構造体の両側から、Elipar（商標）S10光硬化デバイス（3M Oral Care）を使用して、20秒間（光ガイドなし）照射する。

20

【0274】

次いで、試験片を成形型から取り出し、真空機（3M Oral Care）を備えたVisio（商標）Beta Vario光オーブンに7分間入れて、試料を完全に光硬化させる。

【0275】

次いで、 $L^*a^*b^*$ 色座標を決定する。 b^* 値が正である場合、青色のSudan Blue IIは、明らかに、ペースト及びディスク調製中にマイクロカプセルから放出されなかった。これは、試験されたマイクロカプセルが機械的に安定であることを示す。 b^* 値が負である場合、青色のSudan Blue IIは、明らかに、ペースト及びディスク調製中にマイクロカプセルから放出された。これは、試験されたマイクロカプセルが機械的に安定ではないことを示す。

30

【0276】

加工（working）及び凝結（setting）時間の決定

28℃の温度で直径8mmのプレート／プレート形状を有するPhysica MCR 301レオメーター（Anton Paar、Graz、オーストリア）を使用した。100mgのペーストAxを、スパチュラの補助により混合パッド上で20秒間、100mgのペーストPB1（混合比1.0：1.0w/w）と手で混合した。次いで、プレート同士の上に混合物を適用し、間隙を0.75mmに設定した。周波数は1.25Hz、振動は1.75%偏向であった。

40

【0277】

加工時間（Ta）は、混合開始からG'とG''との交点に到達する時間までの時間として定義される。凝結時間（Tf）は、混合開始から混合ペーストが100,000Paの剪断応力に達する時間までの時間として定義される。

【0278】

マイクロカプセルの調製

Sartomerから得たモノマーSR 339（100グラム）及びSR 6030P（100グラム）並びにスルホエチルメタクリレート（10グラム）を、Covestro製のAccclaim（商標）Polyol PPG 4200（86グラム）及

50

びBASF製のIRGACURE（商標）819（600ミリグラム）と混合した。混合物を20分間激しく攪拌した。次いで、この混合物を、Cognis Corporationから入手した36gの界面活性剤APG 325と予め混合した1200グラムのグリセロールに添加した。混合物を高剪断ミキサーで10分間剪断混合した。

【0279】

次いで、混合物を、ポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate、PET）のシート同士の上に薄く広げ、硬化材料の表面から約10cmに配置した6ワットの長波長UVAランプ（UVP, LLC、Upland、CA、USAから入手）により、紫外光で15分間硬化させた。

【0280】

次いで、硬化混合物を、4つのボトルでイソプロピルアルコール（300mL）中に分散させ、3000rpmで遠心分離した。上清を除去し、得られた粒子を、500mLのイソプロピルアルコールを含む4つのボトルに再懸濁させて2回目のすすぎを行い、続いて遠心分離した。この後、粒子を4つのボトルの300mLのイソプロピルアルコール中に懸濁させ、2分間振盪し、再度遠心分離した。これにより、粒子中のPPG及び左細孔を抽出した。

【0281】

放出される成分によるマイクロカプセルの充填

多孔質であるポリマー粒子は、放出される成分、例えば、開始剤又は架橋剤で充填することができる。充填は、多孔質であるポリマー粒子を、液体活性物質又は活性物質の希釈物に混合しながら注意深く添加することによって実現される。溶媒は、乾燥によって後に除去されるべきである。

【0282】

MC0試料を調製するために、6gのパルミチン酸アスコルビルを22gのTHFと混合した。この液体混合物をガラス皿に入れた。20gの多孔質である粒子を、手で連続的に攪拌しながら添加した。

【0283】

カルシウムカーボネート含有ポリマーによる充填されたマイクロカプセルのコーティング

充填された多孔質であるポリマー粒子を、噴霧乾燥によりシェルでコーティングしてマイクロカプセルを形成した。実験室規模では、Buchi製の噴霧乾燥機、55℃～110℃の入口温度範囲を有するB型290を使用した。

【0284】

例えば、MC2は、5gのMC0を、5gの炭酸カルシウムを含有する100gのKollisoatの20重量%溶液と混合することによって調製した。任意に、APG（商標）325（BASF）などの界面活性剤を添加することができる。

【0285】

2つの異なる炭酸カルシウムグレードを使用した：ナノ炭酸カルシウム（Nano-CC）及び炭酸カルシウム（CC）。

【0286】

実験は、7つの異なるカプセルタイプで実施した。

1. MC0：AAPを充填したマイクロカプセル。

2. MC1：KollisoatでコーティングされたMC0。

3. MC2：CCを含有するKollisoatでコーティングされたMC0。

4. MC3：CCを含有するLycoatでコーティングされたMC0。

5. MC4：Nano-CCを含有するKollisoatでコーティングされたMC0。

得られたマイクロカプセルのSEM写真を図1に示す。

6. MC5：Nano-CCを含有するLycoatでコーティングされたMC0。

得られたマイクロカプセルのSEM写真を図2に示す。

10

20

30

40

50

7. MC6: LycoatでコーティングされたMC0。

【0287】

組成物／ペースト

ペーストPA_x

ペーストPA_xは、表5に示す各成分を秤量することによって調製した。

【0288】

市販のSpeed Mixer（商標）DAC 150 SP（Hauschild、ドイツ）を使用して、3×90秒、2500RPM及び3×20秒、3500RPMを適用することにより、ペーストを得た（各混合工程後、室温に冷却した）。

【0289】

カプセルタイプは、異なる量のパルミチン酸アスコルビルを含有する。したがって、表2の重量百分率をこれに従って調節して、同じ量のパルミチン酸アスコルビルを有するマイクロカプセルを比較することを実証する必要がある（表5を参照されたい）。

【0290】

【表2】

	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	PA7
成分	量[重量%]						
TEGDMA	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
UDMA	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
GP	50.4	46.6	46.6	46.6	46.6	47.3	47.3
R805	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
MC0	1.0	—	—	—	—	—	—
MC1	—	—	—	—	—	—	4.1
MC2	—	4.8	—	—	—	—	—
MC3	—	—	4.8	—	—	—	—
MC4	—	—	—	4.8	—	—	—
MC5	—	—	—	—	4.8	—	—
MC6	—	—	—	—	—	4.1	—
STAB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アミン-HCl	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
IC 819	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

表2

【0291】

ペーストPB1

ペーストPB1を、表6に示す各成分を秤量することによって調製した。

【0292】

市販のSpeed Mixer（商標）DAC 150 SP（Hauschild、ドイツ）を使用して、3×90秒、2500RPM及び2×60秒、3500RPMを適用することにより、ペーストを得た（各混合工程後、室温に冷却した）。

【0293】

【表3】

	PB1
成分	量[重量%]
HEMA	20.0
GDM-P	15.0
H2O	10.0
OX50	45.2
Aerosil 200	1.5
溶液1	6.0
AHP	2.3

表3

【0294】

硬化性組成物

ペーストPAxをペーストPB1（混合比1.0：1.0w/w）と混合することにより、表7に示す実施例1～7による硬化性組成物を調製した。混合は、混合パッドを使用して手で行った。

【0295】

【表4】

実施例	ペースト	ペースト
1	PA1	PB1
2	PA2	PB1
3	PA3	PB1
4	PA4	PB1
5	PA5	PB1
6	PA6	PB1
7	PA7	PB1

表4

表4

【0296】

得られた組成物の加工及び凝結時間を決定した。結果を表5に示す。

【0297】

【表5】

実施例	AAP[重量%]	ポリマーシェル	炭酸カルシウム	加工時間[分]	凝結時間[分]
1	0.12	—	—	2.7	3.7
2	0.12	Kollicoat	CC	5.5	8.0
4	0.12	Kollicoat	Nano-CC	6.5	10.0
7	0.12	Kollicoat	—	>30.0	>30.0
3	0.12	Lycoat	CC	7.6	11.2
5	0.12	Lycoat	Nano-CC	6.3	10.4
6	0.12	Lycoat	—	10.5	17.1

表5

【0298】

放出される活性剤で充填されたマイクロカプセルは、所望の範囲内の加工及び凝結時間を提供した（実施例1）。

【0299】

マイクロカプセルをKollicoat（商標）IR又はLycoat（商標）RS780のいずれかでコーティングした場合、加工及び凝結時間は、歯科用途に完全には十分ではなかった（実施例6及び7）。

【0300】

しかし、炭酸カルシウムをポリマーシェルに組み込むことにより、加工及び凝結時間が短縮され、活性剤がマイクロカプセルから迅速に放出されることが可能になる（実施例2、3、4及び5）。

【0301】

ナノサイズの炭酸カルシウムを使用した場合（実施例4及び5）、活性剤の放出は改善することさえできる。

10

20

30

40

50

【図面】
【図 1】

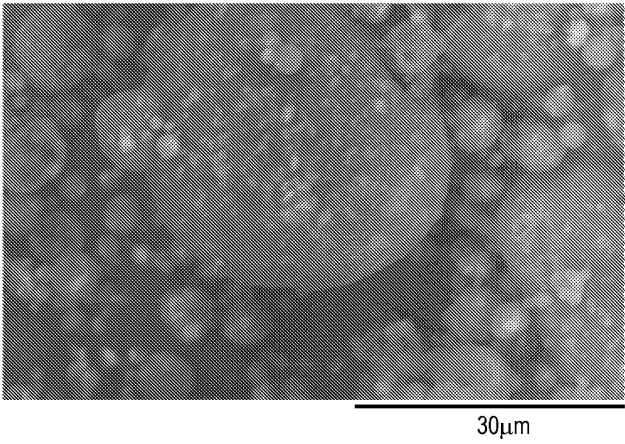


Fig. 1

【図 2】

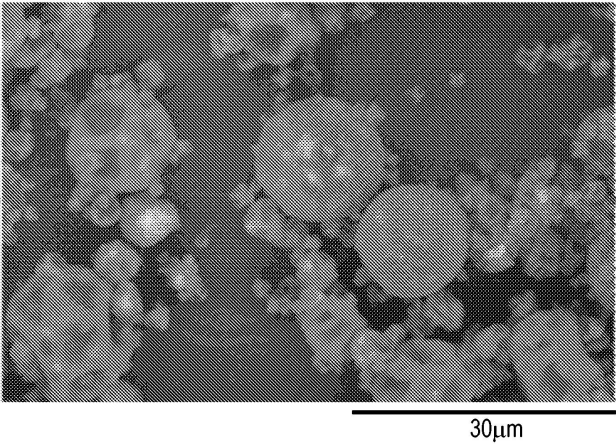


Fig. 2

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2020/055044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01J13/02	A61C5/64
	B01J13/20	B01J13/22
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B01J A61C A61K A61Q		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108 276 965 A (CHENGDU NEW KELI CHEM SCI CO) 13 July 2018 (2018-07-13) claim 1; example 1	1-15
A	JP 2005 115194 A (FUJI XEROX CO LTD; TOPPAN FORMS CO LTD) 28 April 2005 (2005-04-28) example 1	1-15
----- -/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
1 July 2020		15/07/2020
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mc Donnell, Shane

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2020/055044

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KOLONTAEVA OLGA A ET AL: "Incorporation of iodine in polymeric microparticles and emulsions", PROGRESS IN BIOMEDICAL OPTICS AND IMAGING, SPIE - INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, BELLINGHAM, WA, US, vol. 9917, 21 April 2016 (2016-04-21), pages 99171B-99171B, XP060064902, ISSN: 1605-7422, DOI: 10.1117/12.2229862 ISBN: 978-1-5106-0027-0 the whole document -----	1-15

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No
PCT/IB2020/055044

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 108276965	A	13-07-2018	NONE
JP 2005115194	A	28-04-2005	NONE

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,
TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 クラウセン, カイ ユー.

ドイツ, ゼーフェルト 8 2 2 2 9, エーエスパーエー プラッツ (番地なし)

(72)発明者 メチェアニッチ, シルク ディー.

ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カールーシュルツーシュトラッセ 1

(72)発明者 サホウアニ, ハッサン

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム (参考) 4C089 AA10 BA08 BA13 BA14 BC08 BC12 BC20 BD02 BE03

4G005 AA01 AB06 AB12 BA20 BB06 BB19 DA14Z DB11Z DB13Z DB14Z

DD04Z DD08Z DD12X DD12Z DD52Z DD53Z DD57Z DD58Z DD59X DD59Z DD63Z

EA03 EA06