(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月3日(03.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/175679 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 65/32 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/008352

(22) 国際出願日： 2020年2月28日(28.02.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-035751 2019年2月28日(28.02.2019) JP

(71) 出願人: 国立大学法人 東京大学 (**THE UNIVERSITY OF TOKYO**) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 伊藤 耕三 (**ITO, Kohzo**); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 前田 利菜 (**MAEDA, Rina**); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 上沼 駿太郎 (**UENUMA, Shuntaro**); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

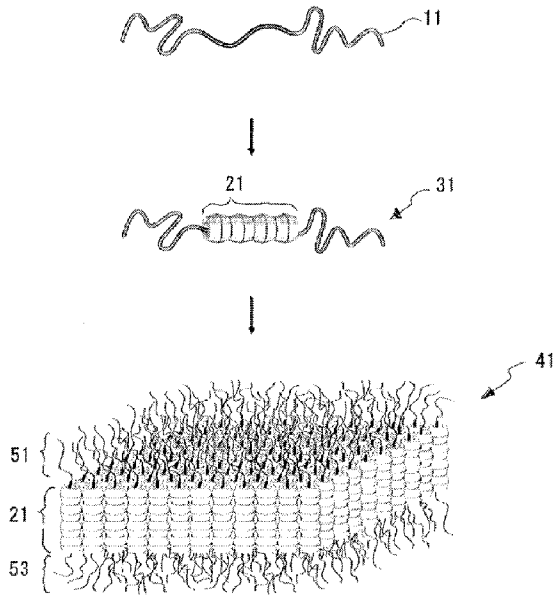
(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１ 北浜コニシビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** ISOLATED NANOSHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 単離ナノシート及びその製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** This isolated nanosheet is constituted of multiple pseudo-polyrotaxanes and/or polyrotaxanes resulting from first cyclic molecules being skewered together by a linear molecule piercing through openings in the molecules. The linear molecule includes a first linear molecule having, at both ends or near both ends thereof, a non-dissociating group that does not dissociate under nanosheet production conditions.

WO 2020/175679 A1

[続葉有]

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, 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.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約:第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートは、直鎖状分子は、その両端又は該両端の近傍にナノシート作成条件下で電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子を有する。

明　細　書

発明の名称 ： 単離ナノシート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有する単離ナノシート及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 厚みが１００ｎｍ以下であるナノシートは、近年、薬剤、触媒、光学材料、電極、生体材料などへの応用開発が進んでいる。材料としては酸化チタン、窒化ボロン、窒化炭素、グラフェンなどが従来用いられてきた（例えば、非特許文献１～５を参照のこと）が、これら無機材料は不純物が混入しやすく精製が困難である。また、生体安全性や適合性に問題があり、薬剤や生体材料への応用は困難であった。

[0003] 生体適合性を有する有機分子を用いてナノシートを合成する方法もいくつか提案されている。例えば、ポリ乳酸（ＰＬＡ）やポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）などを用いて形成される高分子ナノシートを挙げることができる。これらの高分子ナノシートは、高分子溶液を準備し、該溶液を基板上にスピンコートし、得られたシートを基板から剥離させ、さらに得られた剥離シートを粉砕することにより得られている（例えば非特許文献６を参照のこと）。上記の有機分子を用いるナノシートは、薬剤や生体材料への応用が期待できるが、合成プロセスやフィルム成形プロセスが煩雑である。また、製造に莫大なコストがかかることが問題となっている。

[0004] ナノシートは、ナノ状態として安定に存在することが困難であり、シートが対象物に不規則に付着するか又はシート同士が凝集するという問題や、それらを防ぐための表面の改質・修飾が困難という問題がある。これらの問題の解決も望まれている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Zhang, S.; Sunami et al., Nanomaterials-Basel 2017, 7 (9).

非特許文献2：Tan, C. L. et al., Chem Rev 2017, 117 (9), 6225-6331.

非特許文献3：Li, X. et al., Small 2017, 13 (5).

非特許文献4：Kong, X. K. et al., Chem Soc Rev 2017,46 (8), 2127-2157.

非特許文献5：Yang, G. H. et al., Nanoscale 2015, 7 (34), 14217-14231.

非特許文献6：Okamura, Y. et al., Adv Mater 2013, 25 (4), 545-551.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明の目的は、生体安全性や適合性に優れ、薬剤や生体材料への応用も可能であり、合成プロセスやフィルム成形プロセスが比較的簡便な単離ナノシートを提供することにある。

また、本発明の追加の目的は、上記目的に加えて、シートが対象物に不規則に付着せず、かつシート同士が凝集しない単離ナノシートを提供することにある。

[0007] さらに、本発明の別の目的は、上記単離ナノシートを有する材料を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、上記単離ナノシートの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様によれば、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートであって、前記直鎖状分子は、その両端又は該両端の近傍にナノシート作成条件下で電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子を有する、単離ナノシートが提供される。

本発明の別の態様によれば、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートの製造方法であって、ａ）両端又は該両端の近傍にナノシート作成条件

下では電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子を有する直鎖状分子を準備する工程；ｂ）第１の環状分子を準備する工程；及びｃ）前記直鎖状分子と前記第１の環状分子とを水又は水溶液中で混合させる工程；を有することにより、前記単離ナノシートを得る、上記方法が提供される。

[0009] 本発明のまた別の態様によれば、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートの製造方法であって、ａ’）直鎖状分子を準備する工程；ｂ）第１の環状分子を準備する工程；ｃ’）前記直鎖状分子と前記第１の環状分子とを水又は水溶液中で混合させて、擬ポリロタキサンを得る工程；ｄ）前記直鎖状分子の少なくとも一部の両末端に、ナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を導入し、第１の直鎖状分子とする工程；ｅ）前記擬ポリロタキサンの直鎖状分子及び／又は前記第１の直鎖状分子の少なくとも一部の両末端に、封鎖基を導入する工程；ｆ）得られた擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを水又は水溶液中で混合させる工程；を有することにより、前記単離ナノシートを得る、上記方法が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明により、生体安全性や適合性に優れ、薬剤や生体材料への応用も可能であり、合成プロセスやフィルム成形プロセスが比較的簡便であり、コストが低減されたナノシートを提供することができる。

また、本発明により、上記効果に加えて、シートが対象物に不規則に付着せず、かつシート同士が凝集しない単離ナノシートを提供することができる。

[0011] さらに、本発明により、上記単離ナノシートを有する材料を提供することができる。

また、本発明により、上記単離ナノシートの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]ポリマー１１と環状分子２１とから、擬ポリロタキサン３１が形成され、該擬ポリロタキサン３１が複数凝集することにより本発明の単離ナノシート４１が形成されることを模式的に示す図である。

[図2]単離ナノシートを構成する擬ポリロタキサン又はポリロタキサンの第１の直鎖状分子がＵ字状に折りたたんだ状態で単離ナノシートが形成されていることを模式的に示す図である。

[図3]単離ナノシートを構成する擬ポリロタキサン又はポリロタキサンの第１の直鎖状分子が４分岐鎖を有し、該４分岐鎖の各鎖に環状分子が包接され且つ該４分岐鎖の各鎖に「環状分子フリーの領域」が存在することを模式的に示す図である。

[図4]第１の環状分子を模式的に示す図であり、Ｄで示す距離が、「第１の環状分子の中心軸方向の厚さ」であることを示す図である。

[図5]実施例１の単離ナノシートＸ１の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す図である。

[図6]実施例２の単離ナノシートＸ２の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す図である。

[図7]実施例３の単離ナノシートＸ３の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す図である。

[図8]比較例１で調製した溶液の小角Ｘ線散乱測定による構造解析結果を示す図である。

[図9]実施例４の単離ナノシートＸ４の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す図である。

[図10]実施例４の単離ナノシートＸ４の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

[図11]単離ナノシートＸ１がシリコン基板に吸着している様子が観察される実施例５の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

[図12]実施例９の複数層ナノシートＸ９の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

[図13]実施例９の複数層ナノシートＸ９の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す図である。

[図14]比較例６で調製された溶液の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す図である。

[図15]比較例６で調製された溶液中に観測されるブロック状の粒子の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

[図16]比較例７で調製された溶液の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す図である。

[図17]比較例７で調製された溶液中に観測されるブロック状の粒子の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

[図18]比較例８で調製された溶液の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す図である。

[図19]比較例８で調製された溶液中に観測されるブロック状の粒子の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

[図20]実施例１０のナノシートＸ１０の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

[図21]実施例１１のナノシートＸ１１の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

[図22]実施例１２のナノシートＸ１２の走査型電子顕微鏡像を示す図である。

[図23]（Ａ）多孔膜、（Ｂ）ｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$EO_{75}PO_{30}EO_{75}$（５ｍＬ）及び（Ｃ）ｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$EO_{75}PO_{30}EO_{75}$（２０ｍＬ）のＳＥＭ像。

[図24]実施例１４のナノシートの吸光度。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本願に記載する発明を詳細に説明する。

本願は、単離ナノシートを提供する。

本発明の単離ナノシートは、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によっ

て串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成る。

本願において、「単離ナノシート」の「単離」とは、溶液中で集合せずに単独に存在することが可能であることを意味する。なお、「単離ナノシート」は、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成るナノシートが単独、即ち単層から成ってもいても、該ナノシートが複数層から成っていてもよい。なお、単離ナノシート形成の確認は、小角Ｘ線散乱測定、位相差光学顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察により行うことができる。特に、小角Ｘ線散乱測定により、形状因子によりシート状であること、具体的には形状因子がシート構造に特徴的なフリンジを示し、底角側に凝集による散乱強度の増大が見られなかったときに単離ナノシートである、と確認することができる（例えば、Ｘ線・光・中性子散乱の原理と応用（ＫＳ化学専門書）を参照のこと）。

[0014] また、本願において、「単離ナノシート」の「ナノ」とは、単離ナノシートの単層の厚さが１００ｎｍ以下、具体的には０．５～１００ｎｍ、好ましくは３～５０ｎｍ、より好ましくは５～２０ｎｍであることをいう。なお、単離ナノシートが複層からなる場合には構成する単層のナノシートの厚さが１００ｎｍ以下、具体的には０．５～１００ｎｍ、好ましくは３～５０ｎｍ、より好ましくは５～２０ｎｍであることをいう。

本願の単離ナノシートにおいて、単層からなるナノシートの厚さ方向は、擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンの長手方向、換言すると、直鎖状分子の長手方向であるのがよい。擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンの長手方向、直鎖状分子の長手方向が、本願の単層からなる単離ナノシートの厚さ方向であるのがよい。なお、後述する図２及び図３などに示す特殊な場合もあるが、この場合も、基本的には直鎖状分子の長手方向が、本願の単層からなる単離ナノシートの厚さ方向とすることができる。

なお、本願において、単離ナノシートの「単層」とは、小角Ｘ線散乱測定

、走査型電子顕微鏡像などにより、一つの層からなることが観測されることを意味する。

[0015] また、本願において、「擬ポリロタキサン」とは、「ポリロタキサン」と比較して規定すると、「ポリロタキサン」が直鎖状分子の両末端に、包接される環状分子が包接状態から脱離しない作用（封鎖作用）を有する基（封鎖基）を有する一方、「擬ポリロタキサン」はそのような「封鎖作用を有する基（封鎖基）」を有していない点で異なる、と規定される。要するに、本明細書において、「擬ポリロタキサン」とは、直鎖状分子の一方の末端だけに上記封鎖作用を有する基（封鎖基）を有するか、又は直鎖状分子の両末端に上記封鎖作用を有する基（封鎖基）を有さないものを意味する。

[0016] 本願の単離ナノシートを形成する擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンの直鎖状分子は、その両端又は該両端の近傍にナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子を有する。なお、鎖状ポリマーの近傍とは、通常、鎖状ポリマーの末端を除き、鎖状ポリマーの末端から１～１０個のモノマー単位、より好ましくは１～５個のモノマー単位の範囲を指す。

[0017] 単離ナノシートを構成する擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンの直鎖状分子は、第１の直鎖状分子を有するか、例えば、第１の直鎖状分子のみから本質的になるか、又は第１の直鎖状分子のみからになるのがよい。なお、「直鎖状分子が、第１の直鎖状分子のみからなる」とは、単離ナノシートを構成する擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンの直鎖状分子として、第１の直鎖状分子以外が存在しないことを意味する。また、「直鎖状分子が、第１の直鎖状分子のみから本質的になる」とは、単離ナノシートを構成する擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンの直鎖状分子として、第１の直鎖状分子以外も存在するが、その存在によって単離ナノシートの形成には悪影響を及ぼさない程度に存在することを意味する。

[0018] 本願において、「非電離基」とは、ナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では水又は水溶液中では電離しない基をいう。

非電離基は、上記定義を満たしていれば特に限定されないが、例えば、非電離基が、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、3-ペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、ペンテン基、ヘキシル基、ヘキセン基、ヘプチル基、ヘプテン基、オクチル基、オクテン基、ノニル基、ノネン基、デシル基、デセン基、ウンデシル基、ウンデセン基、ドデシル基、ドデセン基、トリデシル基、トリデセン基、テトラデシル基、テトラデセン基、ペンタデシル基、ペンタデセン基、ヘキサデシル基、ヘキサデセン基、ヘプタデシル基、ヘプタデセン基、オクタデシル基、オクタデセン基、ノナデシル基、ノナデセン基、エイコシル基、エイコセン基、ヘンイコシル基、ヘンイコセン基、テトラコシル基、テトラコセン基、トリアコンチル基、トリアコンテン基とそれらの異性体、4-イソプロピルベンゼンスルホニル基、1-オクタンスルホニル基、4-ビフェニルスルホニル基、4-tert-ブチルベンゼンスルホニル基、2-メシチレンスルホニル基、メタンスルホニル基、2-ニトロベンゼンスルホニル基、4-ニトロベンゼンスルホニル基、ペンタフルオロベンゼンスルホニル基、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、電離していない水酸基、ヘプタフルオロブチロイル基、ピバロイル基、パーフルオロベンゾイル基、電離していないアミノ基（－NH_2）、電離していないカルボン酸基（－ＣＯＯＨ）、及びイソバレリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種であるのがよい。

[0019] また、非電離基は、電離していない水酸基、ヘプタフルオロブチロイル基、パーフルオロベンゾイル基及びイソバレリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種であるのが好ましく、より好ましくはパーフルオロベンゾイル基及びイソバレリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種であるのがよい。

なお、「電離していない水酸基」、「電離していないアミノ基」、「電離していないカルボン酸基」の「電離していない」とは、上述したとおり、ナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では水又は水溶液中で

は電離していないことを意味する。

[0020] 本願の単離ナノシートを形成する擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを構成する第１の直鎖状分子は、その両端から内側に、第１の環状分子が存在しない第１及び第２の領域（以下、単に「環状分子フリーの領域」と記載する場合がある）を有するのがよい。即ち、第１の領域は、第１の直鎖状分子の一端から内側に存在し、第２の領域は、第１の直鎖状分子の他端から内側に存在する。

また、第１及び第２の領域の長さは、各々独立に、０．５～１００ｎｍ、好ましくは１～７０ｎｍ、より好ましくは１～５０ｎｍであるのがよい。

完全な理論に基づくものではないが、上記長さの「環状分子フリーの領域」を有することが、単離ナノシートの形成に有利に働くものと考えられる。

[0021] ここで、第１及び第２の領域の長さは、次のように求めることができる。

単離ナノシートの「単層」の厚さは、小角Ｘ線散乱または原子間力顕微鏡により求めることができる（厚さｔ）。また、第１の直鎖状分子の伸びきり鎖長（Ｌ）はゲル浸透クロマトグラフィーや核磁気共鳴などから分子量を測定することで求めることができる。形成される単離ナノシートは図１のような形状を有する。ここで、図１は、ポリマー１１と環状分子２１とから、擬ポリロタキサン３１が形成され、擬ポリロタキサン３１に包接される環状分子２１が隣接する擬ポリロタキサン３１に包接される環状分子２１と隣接し擬ポリロタキサン３１が複数凝集することにより本発明の単離ナノシート４１が形成されることを模式的に示す図である。なお、単離ナノシート４１は、環状分子２１が存在しない第１の領域５１及び第２の領域５２を有する。

[0022] したがって、図１で示す形状と得られた単離ナノシートの「単層」の厚さ（ｔ）及び伸びきり鎖長（L_1）とから、第１の領域の長さ（l_1）と第２の領域の長さ（l_2）との和（l_1+l_2）はＬ－ｔと求められ、第１の領域の長さ（l_1）と第２の領域の長さ（l_2）とが同じ長さであるとして、第１の領域の長さ（l_1）と第２の領域の長さ（l_2）の平均値は、

$l_1=l_2=(L_1-t)/2$（なお、以降、「式Ａ」という）

として求めることができる。

[0023] なお、直鎖状分子の伸びきり鎖長（L_1）と環状分子の包接率とから単離ナノシートのおおよその厚さ（ｔ’）を求めることができるが、単離ナノシートの厚さｔがおおよその厚さｔ’の１／２程度である場合、図１で示す状態ではなく、図２のような状態で単離ナノシートが形成されているものと考えられる。ここで、図２は、第１の直鎖状分子１２に環状分子２２が包接されて擬ポリロタキサン又はポリロタキサン３２を形成しているが、単離ナノシートを構成する擬ポリロタキサン又はポリロタキサン３２は第１の直鎖状分子１２がＵ字状に折りたたんだ状態で単離ナノシート４２が形成されていることを示す模式図である（ただし、図２は、説明のため、単離ナノシート４２の一部を抜粋して表している）。なお、図２においても、単離ナノシート４２は、環状分子２１が存在しない第１の領域５３及び第２の領域５４を有する。

[0024] したがって、単離ナノシートの厚さｔがおおよその厚さｔ’の１／２程度である場合には、第１の領域の長さ（l_1）及び第２の領域の長さ（l_2）は下記式Ｂのように求めることができる。即ち、環状分子が包接されている箇所は、厚さｔの２倍であるため、第１の領域の長さ（l_1）と第２の領域の長さ（l_2）の平均値は、

$l_1 = l_2 = (L_1 - 2t) / 4$ （式Ｂ）

として求めることができる。

[0025] さらに、単離ナノシートを構成する直鎖状分子が４分岐鎖を有する場合、４分岐鎖を有する第１の直鎖状分子の各々の鎖に環状分子が包接されて擬ポリロタキサン又はポリロタキサンが形成される状態、即ち図３で示す状態、の、擬ポリロタキサン又はポリロタキサンが互いに隣接することにより単離ナノシートが形成されているものと考えられる。図３は、４分岐鎖を有する第１の直鎖状分子１３の４分岐鎖各々に、環状分子２３が包接されて擬ポリロタキサン又はポリロタキサン（以下、「擬ポリロタキサン等」と略記する場合がる）３３が形成されていることを示す。また、図３は、擬ポリロタキ

サン等３３ａに包接される環状分子２３ａが隣接する擬ポリロタキサン等３３ｂに包接される環状分子２３ｂと隣接し擬ポリロタキサン等３３ａ及び３３ｂが凝集することにより本発明の単離ナノシート４３が形成されること（ただし、図３は、説明のため、単離ナノシートの一部を抜粋して表している）、及び、単離ナノシート４３においても環状分子２３が存在しない第１の領域５５及び第２の領域５６を有すること、を模式的に示す。

[0026] したがって、ｎ分岐鎖（ｎは３以上の整数である）を有する第１の直鎖状分子を用いて単離ナノシートが形成されている場合、第１の領域の長さ（l_1）及び第２の領域の長さ（l_2）は下記式Ｃのように求めることができる。即ち、ｎ分岐鎖を有する直鎖状分子の各鎖の伸びきり鎖長（L_2）をゲル浸透クロマトグラフィーや核磁気共鳴、静的光散乱などから分子量を測定することで求めることができる。ｎ個の鎖それぞれに環状分子が包接されているとし、$L_2 \times n$の領域が環状分子に包接される可能性があり、そのうち、厚さｔのｎ倍だけが包接されている。よって、第１の領域の長さ（l_1）と第２の領域の長さ（l_2）の平均値は、

$l_1 = l_2 = (nL_2 - nt) / 2n = (L_2 - t) / 2$（式Ｃ）

として求めることができる。なお、式Ｃは式Ａと同じであり、ｎ分岐鎖を有する場合であっても式Ａを用いることができることがわかる。

[0027] ここで、第１の直鎖状分子の伸びきり鎖長（Ｌ）は、用いる直鎖状分子の重量平均または数平均分子量から求めることができる。また、得られた単離ナノシートからも求めることができる。得られた単離ナノシートから第１の直鎖状分子の伸びきり鎖長（Ｌ）を求めるためには、得られた単離ナノシートの擬ポリロタキサン又はポリロタキサン状態から環状分子を外し、第１の直鎖状分子を得、その後、得られた第１の直鎖状分子の重量平均または数平均分子量を求めることにより得ることができる。

[0028] 非電離基は、上述したように、第１の直鎖状分子の「両端又は該両端の近傍に」「有する」のがよく、例えば、後述の「少なくとも２つの部位」と直接結合されていてもスペーサを介して間接的に結合されていてもよい。

本発明の単離ナノシートが、「擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサン」を「複数有して成る」とは、「擬ポリロタキサン」のみを「複数有して成る」場合、「ポリロタキサン」のみを「複数有して成る」場合、少なくとも１種の「擬ポリロタキサン」と少なくとも１種の「ポリロタキサン」を有してなり、「擬ポリロタキサン」と「ポリロタキサン」との合計が「複数」「有して成る」場合を意味する。

[0029] 第１の直鎖状分子は、少なくとも２つの部位を備えてもよい。

本願において、直鎖状分子及び第１の環状分子は、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接する形態を採ることができる分子であれば、特に限定されない。

少なくとも２つの部位を備える第１の直鎖状分子は、少なくとも３つの部位を有してもよい。以下、少なくとも３つの部位を備える第１の直鎖状分子を特に第２の直鎖状分子と称する。直鎖状分子は、例えば少なくとも３つの部位を有する第２の直鎖状分子から本質的になってもよく、また例えば直鎖状分子は、少なくとも３つの部位を有する第２の直鎖状分子のみからなってもよい。

[0030] 少なくとも２つの部位を有する第１の直鎖状分子は、少なくとも２つのブロックを備えるブロックコポリマーであるのがよい。

また、少なくとも３つの部位を有する第２の直鎖状分子は、少なくとも３つのブロックを備えるブロックコポリマーであるのがよい。

[0031] なお、「ブロックコポリマー」の各ブロックは、１つの繰り返し単位のみからなるのが好ましいが、ある繰り返し単位と次の繰り返し単位との間に第１のスペーサ基を有してもよい。

また、「ブロックコポリマー」の隣接するブロック間に、第１のスペーサ基と同じであっても異なってもよい第２のスペーサ基を有してもよい。

[0032] 第１及び／又は第２のスペーサ基として、例えば、炭素数１～２０の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基（一部、フェニル基などの芳香族環で置換されて

もよい）；炭素数１～２０の直鎖又は分岐鎖のエーテル類；炭素数１～２０の直鎖又は分岐鎖のエステル類；炭素数６～２４の芳香族基、例えばフェニル基などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0033] 第１の環状分子は、少なくとも２つの部位を備える第１の直鎖状分子の、該少なくとも２つの部位のうちの１つの部位に包接されてもよい。なお、少なくとも２つの部位を備える第１の直鎖状分子が、少なくとも３つの部位を有する第２の直鎖状分子を有するか、該第２の直鎖状分子から本質的になるか、又は該第２の直鎖状分子のみからなる場合、第１の環状分子は、第２の直鎖状分子の、該少なくとも３つの部位のうちの１つの部位に包接されてなってもよい。なお、直鎖状分子、及び／又は、第１及び／又は第２の直鎖状分子がブロックコポリマーである場合、第１の環状分子は、ある「ブロック」に包接されてなってもよい。

[0034] 第１の環状分子が直鎖状分子に包接される部位、例えば第１の直鎖状分子の少なくとも２つの部位のうちの１つの部位、第２の直鎖状分子の少なくとも３つの部位のうちの１つの部位、ブロックコポリマーのある「ブロック」は、その鎖長が、第１の環状分子の厚さよりも長いのがよい。ここで、第１の環状分子の厚さとは、より正確には、第１の環状分子の中心軸方向の厚さである。ここで、「第１の環状分子の中心軸方向の厚さ」について、図を用いて説明する。図４は、第１の環状分子を模式的に示す図である。図４において、Ｄで示す距離が、「第１の環状分子の中心軸方向の厚さ」である。

第１の環状分子が直鎖状分子に包接される部位、例えば第１の直鎖状分子の少なくとも２つの部位のうちの１つの部位、第２の直鎖状分子の少なくとも３つの部位のうちの１つの部位、及び／又は、ブロックコポリマーのある「ブロック」は、その鎖長が、第１の環状分子の中心軸方向の厚さの２倍以上、好ましくは５倍、より好ましくは１４倍であるのがよい。

[0035] 本願において、直鎖状分子は、上述したとおり、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接する形態を採ることができる直鎖状の分子であれば、特に限定されない。

[0036] 直鎖状分子の骨格として、例えば少なくとも２つ又は少なくとも３つの部位を形成する骨格として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ（メタ）アクリル酸、セルロース系樹脂（カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等）、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル－スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル－メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよい。例えばポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール及びポリビニルメチルエーテルからなる群から選ばれるのがよい。特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールであるのがよい。単離ナノシート中の直鎖状分子は、１種類であってもよいし、２種類以上であってもよい。

[0037] 直鎖状分子は、例えば少なくとも２つ又は少なくとも３つの部位を有する場合、直鎖状分子自体の重量平均分子量が５００～５００００、好ましくは１０００～２００００、より好ましくは６０００～１６０００であるのがよい。なお、直鎖状分子の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography、ＧＰＣ）で測定することができる。ＧＰＣの測定条件は、直鎖状分子の種類にも依るが、溶離液やカラムの種類、温度、標準物質、流速を適切に選択するのがよい。

[0038] また、直鎖状分子は、水溶性直鎖状分子であるのが好ましい。水溶性直鎖状分子は、水溶性、例えば水１Ｌに１ｇ溶解することが可能という特性を有するのであれば、特に限定されない。

[0039] 水溶性直鎖状分子の骨格として、例えば少なくとも２つ又は少なくとも３つの部位を形成する骨格として、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、プルラン、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリペプチド、及びポリエチレングリコールを含む共重合体を挙げることができるが、これに限定されない。

[0040] 即ち、水溶性直鎖状分子は、上記に挙げたポリマー種からなる群から選ばれる少なくとも１種、好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、及びポリエチレングリコールを含む共重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種、より好ましくはポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも１種であるのがよい。

水溶性直鎖状分子の分子量（数平均分子量又は重量平均分子量）は、特に限定されないが、５００～５００００、好ましくは１０００～５００００、より好ましくは２０００～２００００であるのがよい。

[0041] 本願において、第１の環状分子は、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接する形態を採ることができる分子であり、上述した

ように、例えば第１の直鎖状分子の少なくとも２つの部位のうちの１つの部位、第２の直鎖状分子の少なくとも３つの部位のうちの１つの部位、ブロックコポリマーのある「ブロック」に包接する形態を採ることができる分子であれば、特に限定されない。

[0042] 第１の環状分子として、例えば、α－シクロデキストリン（以降、本明細書において、「シクロデキストリン」を単に「ＣＤ」と表す場合がある）、β－シクロデキストリン、γ－シクロデキストリン、クラウンエーテル、ピラーアレン、カリックスアレン、シクロファン、ククルビットウリル、およびこれらの誘導体などを挙げることができるがこれらに限定されない。なお、誘導体として、メチル化α－シクロデキストリン、メチル化β－シクロデキストリン、メチル化γ－シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル化α－シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル化β－シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル化γ－シクロデキストリンなどを挙げることができるがこれらに限定されない。単離ナノシート中の第１の環状分子は、１種類であってもよいし、２種類以上であってもよい。

[0043] ＜＜包接率＞＞

本願において、包接率とは、擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンに含まれる環状分子の割合をいう。

また、規定包接率とは、擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンに用いた直鎖状分子及び第１の環状分子から算術的に規定される包接率をいい、具体的には上述の直鎖状分子の長さと上述の第１の環状分子の厚みから規定される。

[0044] 具体的に規定包接率を説明する。

直鎖状分子として、ポリエチレングリコールを用い、環状分子としてα－ＣＤを用いる場合を考慮する。

ポリエチレングリコールの繰り返し単位２つ分がα－ＣＤの厚さと同じであることが分子モデル計算から知られている。したがって、α－ＣＤのモルと繰り返し単位の数との比が１：２のときを規定包接率１００％とする。

[0045] 得られる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンに含まれる環状分子の割合、即ち包接率は、得られたナノシート分散液の小角Ｘ線散乱（ＳＡＸＳ）測定により求めることができる。

具体的には、得られる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンの分散液のＳＡＸＳの一次元プロファイルを、シート状構造を仮定した式を用いたフィッティングにより求めたシートの厚さ、および鎖状分子のトランス伸び切り鎖長の比により求めることができる。

[0046] このようにすることにより、擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンの包接率を求めることができる。

本願において、擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンの包接率は、規定包接率を１００％とするとき、１～１００％、好ましくは５～１００％、より好ましくは１０～１００％、最も好ましくは２０～１００％であるのがよい。

[0047] 本願において、直鎖状分子が、ＰＥＧからなる部位－ＰＰＧからなる部位－ＰＥＧからなる部位：で表される構成を有するコポリマーであり、第１の環状分子がβ－シクロデキストリン又はγ－シクロデキストリン、好ましくはβ－シクロデキストリンである場合であってもよい。

さらに、本願において、直鎖状分子が、ＰＥＧからなる部位：で表される構成のみからなるポリマーであり、非電離基がカルボン酸基又はアミノ基、第１の環状分子がα－シクロデキストリンであるのがよい。

[0048] 本願の単離ナノシートは、擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成るが、単離ナノシートとしての構成を維持できる限り、上述の「擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサン」以外の成分を有してもよい。

[0049] そのような成分として、第１の環状分子と同じであっても異なってもよい第２の環状分子、第２の環状分子の開口部に包接することができる第１の物質、第１の物質とは異なる、第２の環状分子とは包接状態とはなることができない第２の物質、本発明の「特定」の擬ポリロタキサン及び／又はポリロ

タキサン以外の擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0050] これらの「擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサン」以外の成分は、単層としての単離ナノシート中に、及び／又は複数層としての単離ナノシート中に、有してもよい。なお、複数層としての単離ナノシート中に有する場合、複数層を形成する各単層の単離ナノシート中に有しても、複数層の層間に有してもよい。

[0051] 第２の環状分子として、例えば第１の環状分子として挙げたものを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0052] 第１の物質は、本発明の単離ナノシートの適用分野、応用分野に依存し、例えば、ヒドロコルチゾン、フェニトイン、ナプロキセン、アデニンアラビノシド、アデノシン、イブプロフェン、ヒドロクロロチアジド、アセチルサリチル酸、サリチル酸メチル、アダマンタン、アゾベンゼン、アントラセン、ピレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ローダミン、ナイルレッドなどを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0053] 第２の物質は、本発明の単離ナノシートの適用分野、応用分野に依存して選択することができ、例えば、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリピリジン、ポリフェニレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリシラン、ポリシロキサン類など環状分子と包接錯体を形成しない高分子材料；ＤＮＡ、タンパク質、ポリペプチドなどの生体高分子および生体分子；シリカナノ粒子、酸化チタンナノ粒子、シリコンナノ粒子などの無機ナノ材料；フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン、グラファイト、カーボン量子ドットなどのカーボン材料；金ナノ粒子、ペロブスカイト量子ドット、ＣｄＳｅＳ／ＺｎＳ量子ドット、酸化鉄ナノ粒子などの金属ナノ材料；などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0054] また、本発明の単離ナノシートは、シクロデキストリンやポリエチレング

リコールなど生体安全性や生体適合性の高い分子から構成できるため、生体内で利用するのに適している。

本発明の単離ナノシートは、例えば、ドラッグデリバリ用材料（例えば、ドラッグデリバリのビヒクル）、生体イメージング、表面改質剤、接着剤、創傷部位癒着防止剤、ヘアケア材、コーティング材料、マウスウォッシュなどの口腔ケア材料、サプリメント用基剤、細胞や藻類などの凝集制御材料、酸素バリア性材料、保湿剤、紫外線防御性材料、臭気防止材料等として用いることができるが、これらに限定されない。

[0055] また、本発明は、上述の単離ナノシートを有する材料も提供する。そのような材料は、本発明の単離ナノシートの適用分野、応用分野に依存し、例えば、構造材料、人工生体代替材料、パッケージ材料、ゴム材料、ヘアケア材料、コーティング材料、塗料、マウスウォッシュなどの口腔ケア材料、接着剤、サプリメント用基剤、高機能飲料、凝集制御材料、酸素バリア性材料、保湿剤、紫外線防御性材料、臭気防止材料などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0056] 本発明は、上述の単離ナノシートの製造方法Ｉ及びＩＩを提供する。

＜製造方法Ｉ＞

本願において、該製造方法Ｉは、

ａ）両端又はその近傍にナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子を有する直鎖状分子を準備する工程；

ｂ）第１の環状分子を準備する工程；及び

ｃ）前記直鎖状分子と前記第１の環状分子とを水又は水溶液中で混合させる工程；

を有することにより、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートを得ることができる。

なお、「第１の直鎖状分子」、「非電離基」、「第１の環状分子」は上述

したとおりである。例えば、「第１の直鎖状分子」は「少なくとも２つの部位を備える」こととしてもよく、「少なくとも３つの部位を備える第２の直鎖状分子」などを用いてもよいことは、上述したとおりである。

[0057] ＜工程ａ）＞

工程ａ）は、両端又はその近傍にナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子を有する直鎖状分子を準備する工程である。

ここで、直鎖状分子は、市販のものを購入しても、調製してもよい。なお、上述したとおり、「少なくとも２つの部位を備える」「直鎖状分子」を用いてもよい。「少なくとも２つの部位を備える」「直鎖状分子」を調製する場合、以下の文献１～４などに記載されている方法により得ることができる。

文献１：Hillmyer, M. A. et al., Macromolecules 1996,29 (22), 6994-7002.

文献２：Ding, J. F. et al., Eur Polym J 1991,27 (9), 901-905.

文献３：Allgaier, J. et al., Macromolecules 2007,40 (3), 518-525.

文献４：Malik, M. I. et al., Eur Polym J 2009,45 (3), 899-910.

[0058] また、「両端又はその近傍にナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子」は、上述の「直鎖状分子」と同様に、市販のものを購入しても、調製してもよい。

調製する場合、上述の「直鎖状分子」の両端又はその近傍に、非電離基を導入する工程を設けるのがよい。

[0059] 非電離基を導入する工程として、従来公知の手法を用いることができ、例えばＤＭＴ／ＭＭ（4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド）、ＤＣＣ（N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド）、ＥＤＣ（1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド）、ＢＯＰ（ベンゾトリアゾール-1-イルオキシ-トリスジメチルアミノホスホニウム塩）、ＰｙＢＯＰ（(ベンゾトリアゾール-1-イルオキシ)トリピロリジノホ

スホニウムヘキサフルオロホスファート）、ＨＡＴＵ（O-(7-アザベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N′,N′-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート）などの縮合剤を用いたエステル化、アミド化などの縮合反応、求核置換反応、付加反応を挙げることができるがこれに限定されない。

[0060] ＜工程ｂ）＞

工程ｂ）は、第１の環状分子を準備する工程である。

この工程は、市販の環状分子を購入しても、調製してもよい。誘導体を調製する場合、例えば、文献５：Khan, A. R. et al., Chem Rev 1998, 98 (5), 1977-1996などに記載されている方法により得ることができる。

なお、工程ｂ）は、工程ｃ）よりも前に設ければよい。即ち、工程ｂ）は、工程ａ）の後に設ける必要はなく、工程ａ）とｂ）とは別途に行うことができる。

[0061] ＜工程ｃ）＞

工程ｃ）は、直鎖状分子と第１の環状分子とを水又は水溶液中で混合させる工程である。

水又は水溶液として、第１の環状分子、直鎖状分子の少なくともどちらか一方が溶解する溶媒であれば、特に限定されない。

工程ｃ）で用いる水又は水溶液として、具体的には、純水、アルコール水溶液、酸水溶液、アルカリ水溶液、緩衝液、培養液、血漿などを挙げることができるが、これらに限定されない。

上記工程ａ）～ｃ）を有することにより、上述の単離ナノシートを得ることができる。

[0062] なお、上述の製造方法において、上記工程ａ）～ｃ）以外の工程を有してもよい。

例えば、上記工程ａ）～ｃ）以外の工程として、工程ａ）前に設ける、上述した「少なくとも２つの部位を備える」「直鎖状分子」の調製工程、工程ｄ）後の設ける単離ナノシートの精製工程、工程ａ）前に設けてもよい環状分子と第１の物質との包接や擬ポリロタキサンまたはポリロタキサンの合成を

挙げることができるが、これらに限定されない。

また、単離ナノシートが、上述の、第２の環状分子、第１の物質、第２の物質を有する場合、本発明の製造方法は、該第２の環状分子、第１の物質、第２の物質を単離ナノシートへ導入するための工程を有してもよい。

[0063] さらに、ｃ）工程後に、ｇ）得られた単離ナノシートの一部の擬ポリロタキサンを修飾する工程；をさらに有するのがよい。

該修飾工程は、第１の直鎖状分子に、例えば第１の直鎖状分子の末端に、第１の置換基を導入する工程であってもよい。なお、第１の置換基は、単離ナノシートが得られる限り、第１の環状分子が脱離しないように封鎖する作用を有する封鎖基であっても、非電離基及び／又は電離基の作用を有する基であっても、その他の作用を有する基であってもよい。第１の置換基は、それらの作用のいかなる組合せを有していてもよく、全ての作用を奏するものであってもよい。

[0064] 例えば、封鎖する作用を有し、且つ非電離基の作用を有する基として、アダマンタン基、ネオペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、3-ペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、ペンテン基、ヘキシル基、ヘキセン基、ヘプチル基、ヘプテン基、オクチル基、オクテン基、ノニル基、ノネン基、デシル基、デセン基、ウンデシル基、ウンデセン基、ドデシル基、ドデセン基、トリデシル基、トリデセン基、テトラデシル基、テトラデセン基、ペンタデシル基、ペンタデセン基、ヘキサデシル基、ヘキサデセン基、ヘプタデシル基、ヘプタデセン基、オクタデシル基、オクタデセン基、ノナデシル基、ノナデセン基、エイコシル基、エイコセン基、ヘンイコシル基、ヘンイコセン基、テトラコシル基、テトラコセン基、トリアコンチル基、トリアコンテン基とそれらの異性体を挙げることができるがこれらに限定されない。

[0065] 電離基の作用を有する基として、葉酸、ビオチン、フルオレセイン、ＲＧＤ、ＧＲＧＤＳなどのオリゴペプチド、リツキシマブ、ベバシズマブ、トシリズマブ、インフリキシマブなどのモノクローナル抗体由来の基を導入して

もよい。例えば葉酸由来の基を導入する場合、得られた単離シート及び葉酸を、縮合剤、例えばＤＭＴ／ＭＭ（4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド）、ＤＣＣ（N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド）、ＥＤＣ（1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド）、ＢＯＰ（ベンゾトリアゾール-1-イルオキシ-トリスジメチルアミノホスホニウム塩）、ＰｙＢＯＰ（(ベンゾトリアゾール-1-イルオキシ)トリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスファート）、ＨＡＴＵ（O-(7-アザベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N′,N′-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスファート）の存在下で反応させることにより、行うことができる。

[0066] 該修飾工程は、単離ナノシートが得られる限り、第１の環状分子に第２の置換基を導入する工程であってもよい。

なお、第２の置換基は、－ＯＲ基、－Ｏ－Ｒ１－Ｘ基、－Ｏ－ＣＯ－ＮＨ－Ｒ２基、－Ｏ－ＣＯ－Ｒ３基、－Ｏ－Ｓｉ－Ｒ４基、及び－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－Ｒ５基からなる群から選ばれる非イオン性基で置換され、

前記Ｒは炭素数１～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも１個のエーテル基を含む炭素数２～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数３～１２の環状アルキル基、炭素数２～１２の環状アルキルエーテル基、炭素数２～１２の環状アルキルチオエーテル基であり、

前記Ｒ１は炭素数１～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が１つ除かれた基、少なくとも１個のエーテル基を含む炭素数２～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が１つ除かれた基、炭素数３～１２の環状アルキル基から水素が１つ除かれた基、炭素数２～１２の環状アルキルエーテル基から水素が１つ除かれた基、又は炭素数２～１２の環状アルキルチオエーテル基から水素が１つ除かれた基であり、ＸはＯＨ、ＮＨ２、又はＳＨであり、

前記Ｒ２は炭素数１～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも１個のエーテル基を含む炭素数２～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル

基、炭素数３～１２の環状アルキル基、炭素数２～１２の環状アルキルエーテル基、又は炭素数２～１２の環状アルキルチオエーテル基であり、

前記Ｒ３は炭素数１～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも１個のエーテル基を含む炭素数２～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数３～１２の環状アルキル基、炭素数２～１２の環状アルキルエーテル基、又は炭素数２～１２の環状アルキルチオエーテル基であり、

前記Ｒ４は炭素数１～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも１個のエーテル基を含む炭素数２～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数３～１２の環状アルキル基、炭素数２～１２の環状アルキルエーテル基、又は炭素数２～１２の環状アルキルチオエーテル基であり、

前記Ｒ５は炭素数１～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも１個のエーテル基を含む炭素数２～１２の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数３～１２の環状アルキル基、炭素数２～１２の環状アルキルエーテル基、又は炭素数２～１２の環状アルキルチオエーテル基を挙げることができるがこれらに限定されない。

[0067] ＜製造方法ＩＩ＞

本願の、擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートは、次の製造方法により得ることができる。

即ち、

ａ’）直鎖状分子を準備する工程；

ｂ）第１の環状分子を準備する工程；

ｃ’）前記直鎖状分子と前記第１の環状分子とを水又は水溶液中で混合させて、擬ポリロタキサンを得る工程；

ｄ）前記直鎖状分子の少なくとも一部の両末端に、ナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を導入し、第１の直鎖状分子とする工程；

ｅ）前記擬ポリロタキサンの直鎖状分子及び／又は前記第１の直鎖状分子の少なくとも一部の両末端に、封鎖基を導入する工程；

ｆ）得られた擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを水又は水溶液中で混合させる工程；

有することにより、上記単離ナノシートを得ることができる。

[0068] ここで、工程ａ’）は、上記工程ａ）で述べた「直鎖状分子」を用いることができる。

工程ｂ）工程は、上述の「工程ｂ）」と同じである。

工程ｃ’）は、上記工程ｃ）と同様に、直鎖状分子と第１の環状分子とを水又は水溶液中で混合させる工程であり、且つそれにより擬ポリロタキサンを得る工程である。

水又は水溶液として、工程ｃ）で述べたとおり、第１の環状分子、直鎖状分子の少なくともどちらか一方が溶解する溶媒であれば、特に限定されない。

工程ｃ）で用いる水又は水溶液として、具体的には、純水、アルコール水溶液、酸水溶液、アルカリ水溶液、緩衝液、培養液、血漿などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0069] 工程ｄ）は、直鎖状分子の少なくとも一部の両末端に、ナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を導入し、第１の直鎖状分子とする工程である。

非電離基を導入する方法として、上記工程ａ）で述べた方法を挙げることができるが、それに限定されない。

[0070] 工程ｅ）は、いわゆる封鎖基を導入する工程であり、封鎖基を導入することにより、擬ポリロタキサンの少なくとも一部をポリロタキサンとする工程である。

該工程は、従来公知の手法を用いることができ、例えばHarada et. al, Nature, 1992, 356, 325-327に記載される工程を挙げることができる。

また、封鎖基についても、従来公知のポリロタキサンに用いることができる封鎖基を挙げることができる。例えばM. Okada et. al, J Polym. Sci. A: Polym. Chem, 2000, 38, 4839-4849に記載される封鎖基を挙げることができ

る。

[0071] また、本発明は以下の構成を採用することもできる。

＜１＞ 第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートであって、

前記直鎖状分子は、その両端又は該両端の近傍にナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子を有する、単離ナノシート。

＜２＞ 上記＜１＞において、第１の直鎖状分子が、第１の直鎖状分子の両端から内側に、前記第１の環状分子が存在しない第１及び第２の領域を有し、該第１及び第２の領域の長さが０．５～１００ｎｍ、好ましくは１～７０ｎｍ、より好ましくは１～５０ｎｍであるのがよい。

[0072] ＜３＞ 上記＜１＞又は＜２＞において、単離ナノシートが、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成るナノシートの単層から成るか、又は前記ナノシートを複数層有して成る。

＜４＞ 上記＜１＞～＜３＞のいずれにおいて、直鎖状分子は、第１の直鎖状分子のみから本質的になる。

[0073] ＜５＞ 上記＜１＞～＜４＞のいずれかにおいて、非電離基が、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、3-ペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、ペンテン基、ヘキシル基、ヘキセン基、ヘプチル基、ヘプテン基、オクチル基、オクテン基、ノニル基、ノネン基、デシル基、デセン基、ウンデシル基、ウンデセン基、ドデシル基、ドデセン基、トリデシル基、トリデセン基、テトラデシル基、テトラデセン基、ペンタデシル基、ペンタデセン基、ヘキサデシル基、ヘキサデセン基、ヘプタデシル基、ヘプタデセン基、オクタデシル基、オクタデセン基、ノナデシル基、ノナデセン基、エイコシル基、エイコセン基、ヘンイコシル基、ヘンイコセン基、テトラコシル基、

テトラコセン基、トリアコンチル基、トリアコンテン基とそれらの異性体、4-イソプロピルベンゼンスルホニル基、1-オクタンスルホニル基、4-ビフェニルスルホニル基、4-tert-ブチルベンゼンスルホニル基、2-メシチレンスルホニル基、メタンスルホニル基、2-ニトロベンゼンスルホニル基、4-ニトロベンゼンスルホニル基、ペンタフルオロベンゼンスルホニル基、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、電離していない水酸基、ヘプタフルオロブチロイル基、ピバロイル基、パーフルオロベンゾイル基、電離していないアミノ基、電離していないカルボン酸基及びイソバレリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種であるのがよい。また、非電離基は、電離していない水酸基、ヘプタフルオロブチロイル基、パーフルオロベンゾイル基及びイソバレリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種であるのが好ましく、より好ましくはパーフルオロベンゾイル基及びイソバレリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種である。

[0074] ＜６＞ 上記＜１＞～＜５＞のいずれかにおいて、第１の直鎖状分子は、少なくとも２つの部位である２つのブロックを備えるブロックコポリマーである。

＜７＞ 上記＜１＞～＜５＞のいずれかにおいて、第１の直鎖状分子は、少なくとも３つの部位である３つのブロックを備えるブロックコポリマーである。

[0075] ＜８＞ 上記＜６＞又は＜７＞において、第１の環状分子が、少なくとも２つの部位のうちの１つの部位、又は前記少なくとも３つの部位のうちの１つの部位に包接されてなるの。

＜９＞ 上記＜６＞～＜８＞のいずれかにおいて、少なくとも２つの部位、又は少なくとも３つの部位が、それぞれ少なくとも２つのブロックを備えるか、又は少なくとも３つのブロックを備えるブロックコポリマー由来である。

[0076] ＜１０＞ 上記＜９＞において、少なくとも３つのブロックが、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）からなる部位、及びポリプロピレングリコール（

ＰＰＧ）からなる部位から形成される。

＜１１＞　上記＜１＞～＜１０＞のいずれかにおいて、単離ナノシートは、直鎖状分子による包接を受けない第２の環状分子をさらに有する。

＜１２＞　上記＜１１＞において、第２の環状分子は、その開口部に第１の物質を包接してなる。

[0077] ＜１３＞　上記＜１＞～＜１２＞のいずれかにおいて、単離ナノシートは、第２の環状分子により包接されない第２の物質をさらに有する。

＜１４＞　上記＜１３＞において、単離ナノシートが、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成るナノシートを複数層有して成り、該複数層のナノシート間に、前記第２の物質をさらに有する。

[0078] ＜１５＞　上記＜１＞～＜１４＞のいずれかにおいて、第１及び第２の環状分子が、α－シクロデキストリン、β－シクロデキストリン、γ－シクロデキストリン、クラウンエーテル、ピラーアレン、カリックスアレン、シクロファン、ククルビットウリル、およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる。

なお、誘導体として、メチル化α－シクロデキストリン、メチル化β－シクロデキストリン、メチル化γ－シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル化α－シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル化β－シクロデキストリン、ヒドロキシプロピル化γ－シクロデキストリンからなる群から選ばれる。

＜１６＞　上記＜１＞～＜１５＞のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ＰＥＧからなる部位－ＰＰＧからなる部位－ＰＥＧからなる部位：で表される構成を有するコポリマーであるのがよい。また、第１の環状分子がβ－シクロデキストリンである。

[0079] ＜１７＞　上記＜１＞～＜１５＞のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ＰＥＧからなる部位－ＰＰＧからなる部位－ＰＥＧからなる部位：で表される構成のみからなるトリブロックコポリマーであるのがよい。また、第１の環状分子がβ－シクロデキストリンである。

＜１８＞　上記＜１＞～＜１７＞のいずれかにおいて、単離ナノシートの単層の厚さが１００ｎｍ以下、具体的には０．５～１００ｎｍ、好ましくは３～５０ｎｍ、より好ましくは５～２０ｎｍであるのがよい。なお、単離ナノシートが複層からなる場合には構成する単層のナノシートの厚さが１００ｎｍ以下、具体的には０．５～１００ｎｍ、好ましくは３～５０ｎｍ、より好ましくは５～２０ｎｍである。

[0080] ＜１９＞　上記＜１＞～＜１８＞のいずれかの単離ナノシートが接着性を示す。

＜２０＞　上記＜１＞～＜１９＞のいずれかの単離ナノシートからなるドラッグデリバリ用材料、生体イメージング、表面改質剤、接着剤、創傷部位癒着防止剤、ヘアケア材、コーティング材料、マウスウォッシュなどの口腔ケア材料、サプリメント用基剤、細胞や藻類などの凝集制御材料、酸素バリア性材料、保湿剤、紫外線防御性材料、又は臭気防止材料。

＜２１＞　ドラッグデリバリ用材料、生体イメージング、表面改質剤、接着剤、創傷部位癒着防止剤、ヘアケア材、コーティング材料、マウスウォッシュなどの口腔ケア材料、サプリメント用基剤、細胞や藻類などの凝集制御材料、酸素バリア性材料、保湿剤、紫外線防御性材料、又は臭気防止材料における上記＜１＞～＜１９＞のいずれかの単離ナノシートの使用。

＜２２＞　上記＜１＞～＜１９＞のいずれかの単離ナノシートを有する材料。

＜２３＞　前記材料が、構造材料、人工生体代替材料、パッケージ材料、ゴム材料、ヘアケア材料、コーティング材料、塗料、マウスウォッシュなどの口腔ケア材料、接着剤、サプリメント用基剤、高機能飲料、凝集制御材料、酸素バリア性材料、保湿剤、紫外線防御性材料、又は臭気防止材料である＜２２＞に記載の材料。

＜２４＞　第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートの製造方法であって、

ａ）両端又は該両端の近傍にナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子を有する直鎖状分子を準備する工程；

ｂ）第１の環状分子を準備する工程；及び

ｃ）前記直鎖状分子と前記第１の環状分子とを水又は水溶液中で混合させる工程；

を有することにより、前記単離ナノシートを得る、上記方法。

＜２５＞　上記＜２４＞において、ｃ）工程後に、ｇ）得られた単離ナノシートの一部の擬ポリロタキサンを修飾する工程；をさらに有する。

[0081] ＜２６＞　第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートの製造方法であって、

ａ’）直鎖状分子を準備する工程；

ｂ）第１の環状分子を準備する工程；

ｃ’）前記直鎖状分子と前記第１の環状分子とを水又は水溶液中で混合させて、擬ポリロタキサンを得る工程；

ｄ）前記直鎖状分子の少なくとも一部の両末端に、ナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を導入し、第１の直鎖状分子とする工程；

ｅ）前記擬ポリロタキサンの直鎖状分子及び／又は前記第１の直鎖状分子の少なくとも一部の両末端に、封鎖基を導入する工程；

ｆ）得られた擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを水又は水溶液中で混合させる工程；

を有することにより、前記単離ナノシートを得る、上記方法。

[0082] ＜２７＞　上記＜２６＞において、ｆ）工程後に、ｇ）得られた単離ナノシートの一部の擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを修飾する工程；をさらに有する。

＜２８＞　上記＜２４＞～＜２７＞のいずれかにおいて、擬ポリロタキサ

ン及び／又はポリロタキサンは、第１の直鎖状分子の両端から内側に、第１の環状分子が存在しない第１及び第２の領域を有し、該第１及び第２の領域の長さが０．５～１００ｎｍ、好ましくは１～７０ｎｍ、より好ましくは１～５０ｎｍである。

＜２９＞　上記＜２４＞～＜２８＞のいずれかにおいて、単離ナノシートが、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンを複数有して成るナノシートの単層から成るか、又は前記ナノシートを複数層有して成る。

[0083] ＜３０＞　上記＜２４＞～＜２９＞のいずれかにおいて、直鎖状分子は、第１の直鎖状分子のみから本質的になる。

＜３１＞　上記＜２４＞～＜３０＞のいずれかにおいて、非電離基が、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、3-ペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、ペンテン基、ヘキシル基、ヘキセン基、ヘプチル基、ヘプテン基、オクチル基、オクテン基、ノニル基、ノネン基、デシル基、デセン基、ウンデシル基、ウンデセン基、ドデシル基、ドデセン基、トリデシル基、トリデセン基、テトラデシル基、テトラデセン基、ペンタデシル基、ペンタデセン基、ヘキサデシル基、ヘキサデセン基、ヘプタデシル基、ヘプタデセン基、オクタデシル基、オクタデセン基、ノナデシル基、ノナデセン基、エイコシル基、エイコセン基、ヘンイコシル基、ヘンイコセン基、テトラコシル基、テトラコセン基、トリアコンチル基、トリアコンテン基とそれらの異性体、4-イソプロピルベンゼンスルホニル基、1-オクタンスルホニル基、4-ビフェニルスルホニル基、4-tert-ブチルベンゼンスルホニル基、2-メシチレンスルホニル基、メタンスルホニル基、2-ニトロベンゼンスルホニル基、4-ニトロベンゼンスルホニル基、ペンタフルオロベンゼンスルホニル基、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、電離していない水酸基、ヘプタフルオロブチロイル基、ピバロイル基、パーフルオロベンゾイル基、電離していないアミノ基、電離していないカルボン酸基及びイソバレ

リル基からなる群から選ばれる少なくとも１種であるのがよい。また、非電離基は、電離していない水酸基、ヘプタフルオロブチロイル基、パーフルオロベンゾイル基及びイソバレリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種であるのが好ましく、より好ましくはパーフルオロベンゾイル基及びイソバレリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種である。

[0084] ＜３２＞　上記＜２４＞～＜３１＞のいずれかのｃ）工程又はｆ）工程において、物質をさらに混合し、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成るナノシートの単層中に該物質が含まれるか、又は前記ナノシートを複数層有して成る複数層間に該物質が含まれる。

＜３３＞　上記＜２４＞～＜３２＞のいずれかにおいて、単離ナノシートが、直鎖状分子による包接を受けない第２の環状分子をさらに有する。

＜３４＞　上記＜３２＞又は＜３３＞において、第２の環状分子は、その開口部に前記物質を包接してなる。

[0085] ＜３５＞　上記＜２５＞及び＜２７＞～＜３４＞のいずれかにおいて、修飾する工程が、第１の直鎖状分子の末端に第１の置換基を導入する工程である。

＜３６＞　上記＜２５＞及び＜２７＞～＜３５＞において、修飾する工程が、第１の環状分子に第２の置換基を導入する工程である。

実施例

[0086] 以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

［実施例１：重量平均分子量２ｋＤａのα，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコールとα－シクロデキストリンを用いた単離ナノシートＸ１の調製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、重量平均分子量２ｋＤａのα，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレン

グリコール１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。なお、該α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコールは、非電離基である水酸基を末端に有した。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌することにより目的の単離ナノシートＸ１を得た。

単離ナノシート形成の確認は、小角Ｘ線散乱測定、位相差光学顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察により行った。測定条件は次のとおりである。

[0087] 小角Ｘ線散乱測定は、Ｒｉｇａｋｕ　ＮＡＮＯＰＩＸを用いた。ディテクターにはＨｙｐｉｘ－３０００を用いた。測定に用いたＸ線の波長は０．１５４ｎｍであった。カメラ長のキャリブレーションには、ベヘン酸銀の回折ピークを利用してキャリブレーションを行った。測定はすべて室温で行った。

[0088] 位相差顕微鏡には、Ｎｉｋｏｎ　ＥＣＬＩＰＳＥ　Ｔｓ２Ｒを用いた。カメラにはＮｉｋｏｎ顕微鏡デジタルカメラＤＳ－Ｆｉ３を用いた。測定は室温で行った。

原子間力顕微鏡観察にはＢｒｕｋｅｒ　Ｎａｎｏ　Ｍｕｌｔｉｍｏｄｅ８を用いた。測定用の針としてＡｎｔｉｍｏｎｙ　ｄｏｐｅｄ　ｓｉｌｉｃｏｎ　ｃａｎｔｉｌｅｖｅｒ　ｔｉｐｓ（Ｂｒｕｋｅｒ　ＲＴＥＳＰＡ－３００）を用いた。共振周波数は３００　ｋＨｚ、ばね定数は４０Ｎｍ$^{-1}$であった。測定モードはタッピングモードで、すべて室温で測定を行った。

走査型電子顕微鏡観察には、ＪＥＯＬ　ＪＳＭ－７８００Ｆを用いた。加速電圧は１．０ｋｅＶで、室温、真空下で測定を行った。以下の実施例、比較例では、すべて同様な条件で実験を行った。

[0089] 図５に、単離ナノシートＸ１０の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す。図５において、シート構造の形状因子が確認され、単離ナノシートであることが確認できた。

単離ナノシートＸ１の包接率は９１％であった。単離ナノシートは、単層からなりその厚さは１４．６ｎｍであることが小角Ｘ線散乱測定からわかっ

た（厚さｔ）。直鎖状分子の伸びきり鎖長（Ｌ）がゲル浸透クロマトグラフィーから１６ｎｍであることが求められた。上記式Ａ：$l_1 = l_2 =$（Ｌ－ｔ）／２から、第１及び第２の領域の長さの平均値は０．７ｎｍであった。

[0090] ［実施例２：重量平均分子量４ｋＤａのα，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコールとα－シクロデキストリンを用いた単離ナノシートＸ２の調製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、重量平均分子量４ｋＤａのα，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。なお、該α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコールは、非電離基である水酸基を末端に有した。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌することにより目的の単離ナノシートＸ２を得た。

[0091] 単離ナノシート形成の確認は、実施例１と同様に、小角Ｘ線散乱測定、位相差光学顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察により行った。

図６に、単離ナノシートＸ２の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す。図６において、シート構造の形状因子が確認され、単離ナノシートであることが確認できた。

単離ナノシートＸ２の包接率は９１％であった。単離ナノシートは、単層からなりその厚さは２９．０ｎｍであることが小角Ｘ線散乱測定からわかった（厚さｔ）。軸分子の伸びきり鎖長（Ｌ）がゲル浸透クロマトグラフィーから３２ｎｍであることが求められた。上記式Ａ：$l_1 = l_2 =$（L_1－ｔ）／２から、第１及び第２の領域の長さの平均値は１．５ｎｍであった。

[0092] ［実施例３：重量平均分子量６ｋＤａのα，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコールとα－シクロデキストリンを用いた単離ナノシートＸ３の調製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた

。

次に、重量平均分子量６ｋＤａのα，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。なお、該α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコールは、非電離基である水酸基を末端に有した。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌することにより目的の単離ナノシートＸ３を得た。

単離ナノシート形成の確認は、実施例１と同様に、小角Ｘ線散乱測定、位相差光学顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察により行った。

[0093] 図７に、単離ナノシートＸ３の小角Ｘ線散乱測定の結果を示す。図７において、シート構造の形状因子が確認され、単離ナノシートであることが確認できた。

単離ナノシートＸ３の包接率は８７％であった。単離ナノシートは、単層からなりその厚さは２１ｎｍであることが小角Ｘ線散乱測定からわかった（厚さｔ）。直鎖状分子の伸びきり鎖長（Ｌ）がゲル浸透クロマトグラフィーから４８ｎｍであることが求められた。包接率が８７％であるのに対し、単離ナノシートの厚さ（ｔ）が２１ｎｍと短すぎることから、図２に示すように、直鎖状分子が一回折れたたまれてＵ字状となり単離ナノシートが形成されていると考えられる。この場合、上述したとおり、式Ｂを適用することにより、第１及び第２の領域の長さの平均値はそれぞれ１．５ｎｍと計算された。

[0094] ［比較例１：重量平均分子量２０ｋＤａのα，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコールとα－シクロデキストリンを用いた包接錯体の作製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、重量平均分子量２０ｋＤａのα，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌したが単離ナノシートは得られなかった。

小角Ｘ線散乱測定により調製した溶液の構造解析を行ったところ、図８に示すとおり、単離シート構造に基づくフリンジが観察されなかった。

[0095] ［実施例４：重量平均分子量１０ｋＤａの４分岐水酸基末端ポリエチレングリコールとα－シクロデキストリンを用いた単離ナノシートＸ４の調製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、重量平均分子量１０ｋＤａの４分岐水酸基末端ポリエチレングリコール１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。なお、４分岐水酸基末端ポリエチレングリコールは、非電離基である水酸基を末端に有した。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌したところ目的の単離ナノシートＸ４が得られた。単離ナノシート形成の確認は、実施例１と同様に、小角Ｘ線散乱測定、位相差光学顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察により行った。

[0096] 図９において、シート構造の形状因子が確認され、単離ナノシートであることが確認できた。また、図１０に、走査型電子顕微鏡観察による画像を示す。図１０から、単離ナノシートが確認できた。

単離ナノシートＸ４の包接率は４５％であった。単離ナノシートは、単層からなりその厚さは９ｎｍであることが小角Ｘ線散乱測定からわかった（厚さｔ）。また、４分岐した鎖それぞれの伸びきり鎖長（Ｌ）がゲル浸透クロマトグラフィーから２０ｎｍであることが求められた。本実施例ではｎ分岐鎖を有する直鎖状分子を用いていることから、上述の式Ｃ（式Ａと同じである）を適用することにより、第１及び第２の領域の長さの平均値は、（２０ｎｍ－９ｎｍ）／２＝５．５ｎｍと計算された

[0097] ［実施例５：水酸基を有する直鎖状分子を用いて作製した単離ナノシートＸ５の固体表面吸着実験］

実施例１により調製した重量平均分子量２ｋＤａのα，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコールとα－シクロデキストリンを用いた単離ナノシートＸ１の水分散液に表面に水酸基を有するシリコン基板を３秒浸漬し、引

き上げた後の基板表面の走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、図１１に示すとおり、シリコン基板にナノシートが吸着している様子が観察された。

この観察から、単離ナノシートＸ１は、非電離基である水酸基を有するが該水酸基がシリコン基板表面に対して接着性基として作用することが確認できた。

[0098] ［合成例１：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ヘプタフルオロブチレート（重量平均分子量２０００）の合成］

α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール（分子量２０００）１ｇを塩化メチレン１９ｍＬに溶解させ、トリエチルアミン０．９５ｇ（１２ｍｍｏｌ）、ヘプタフルオロブチルクロリド（１．５ｍＬ，１０ｍｍｏｌ）を投入した。その後、室温にて７時間撹拌した。イオン交換水５０ｍＬを投入し反応を停止させ、塩化メチレンを用いて抽出を行った。塩化メチレンを減圧下留去した後、エタノール２５０ｍＬから再結晶を行うことで、９９％以上の収率で、非電離基であるヘプタフルオロブチロイル基を末端に有した目的物、ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ヘプタフルオロブチレート（重量平均分子量２０００）を得た。

[0099] ［実施例６：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ヘプタフルオロブチレート（重量平均分子量２０００）とα－シクロデキストリンを用いた単離ナノシートＸ６の調製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、合成例１で得られたポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ヘプタフルオロブチレート（非電離・接着性官能基末端、重量平均分子量２０００）１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌することにより目的の単離ナノシートＸ６を得た。

[0100] 単離ナノシート形成の確認は、実施例１と同様に、小角Ｘ線散乱測定、位相差光学顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察により行った。

単離ナノシートＸ６の包接率は９３％であった。単離ナノシートは、単層からなりその厚さは１６ｎｍであることが小角Ｘ線散乱測定からわかった（厚さｔ）。直鎖状分子の伸びきり鎖長（Ｌ）がゲル浸透クロマトグラフィーから１７．２ｎｍであることが求められた。上記式Ａ：$l_1 = l_2 = (L - t)/2$から、第１及び第２の領域の長さの平均値は０．６ｎｍであった。

[0101] ［合成例２：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ヘプタフルオロブチレート（重量平均分子量６０００）の合成］

α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール（分子量６０００）０．４ｇを塩化メチレン１９ｍＬに溶解させ、トリエチルアミン０．３８ｇ（４．８ｍｍｏｌ）、ヘプタフルオロブチルクロリド（０．４ｍＬ，２．７ｍｍｏｌ）を投入した。その後、室温にて７時間撹拌した。イオン交換水５０ｍＬを投入し反応を停止させ、塩化メチレンを用いて抽出を行った。塩化メチレンを減圧下留去した後、エタノール２５０ｍＬから再結晶を行うことで、９９％以上の収率で、非電離基であるヘプタフルオロブチロイル基を末端に有した目的物、ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ヘプタフルオロブチレート（重量平均分子量６０００）を得た。

[0102] ［実施例７：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ヘプタフルオロブチレート（重量平均分子量６０００）とα－シクロデキストリンを用いた単離ナノシートＸ７の調製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、合成例２で得られたポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ヘプタフルオロブチレート（非電離・接着性官能基末端、重量平均分子量６０００）１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌することにより目的の単離ナノシートＸ７を得た。

単離ナノシート形成の確認は、実施例１と同様に、小角Ｘ線散乱測定、位相差光学顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察により行った。

[0103] 単離ナノシートＸ７の包接率は８５％であった。単離ナノシートは、単層からなりその厚さは２１ｎｍであることが小角Ｘ線散乱測定からわかった（厚さｔ）。直鎖状分子の伸びきり鎖長（Ｌ）がゲル浸透クロマトグラフィーから４９．２ｎｍであることが求められた。包接率が８５％であるのに対し、単離ナノシートの厚さ（ｔ）が２１ｎｍと短すぎることから、図２に示すように、直鎖状分子が一回折れたたまれてＵ字状となり単離ナノシートが形成されていると考えられる。この場合、上述したとおり、式Ｂを適用することにより、第１及び第２の領域の長さの平均値はそれぞれ１．８ｎｍと計算された。

[0104] ［合成例３：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ピバレート（重量平均分子量２０００）の合成］

α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール（分子量２０００）１ｇを塩化メチレン１９ｍＬに溶解させ、トリエチルアミン０．９５ｇ（１２ｍｍｏｌ）、ピバロイルクロリド（１．２ｍＬ，１０ｍｍｏｌ）を投入した。その後、室温にて７時間撹拌した。イオン交換水５０ｍＬを投入し反応を停止させ、塩化メチレンを用いて抽出を行った。塩化メチレンを減圧下留去した後、エタノール２５０ｍＬから再結晶を行うことで、９９％以上の収率で、非電離基であるピバロイル基を末端に有した目的物、ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ピバレート（重量平均分子量２０００）を得た。

[0105] ［実施例８：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ピバレート（重量平均分子量２０００）とα－シクロデキストリンを用いた単離ナノシートＸ８の調製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、合成例３で得られたポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ピバレート（非電離・接着性官能基末端、重量平均分子量２０００）１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌することにより目的の単離ナノシートＸ８を得た。

[0106] 単離ナノシート形成の確認は、実施例１と同様に、小角Ｘ線散乱測定、位相差光学顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察により行った。

単離ナノシートＸ８の包接率は５４％であった。単離ナノシートは、単層からなりその厚さは９ｎｍであることが小角Ｘ線散乱測定からわかった（厚さｔ）。直鎖状分子の伸びきり鎖長（Ｌ）がゲル浸透クロマトグラフィーから１６．６ｎｍであることが求められた。上述したとおり、式Ａを適用することにより、第１及び第２の領域の長さの平均値はそれぞれ３．８ｎｍと計算された。

[0107] ［比較合成例１：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－プロピオネート（重量平均分子量２０００）の合成］

α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール（分子量２０００）１ｇを塩化メチレン１９ｍＬに溶解させ、トリエチルアミン０．９５ｇ（１２ｍｍｏｌ）、プロピオニルクロリド（０．９３ｍＬ，１０ｍｍｏｌ）を投入した。その後、室温にて７時間撹拌した。イオン交換水５０ｍＬを投入し反応を停止させ、塩化メチレンを用いて抽出を行った。塩化メチレンを減圧下留去した後、エタノール２５０ｍＬから再結晶を行うことで、９９％以上の収率で目的物を得た。

[0108] ［比較例２：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－プロピオネート（重量平均分子量２０００）とα－シクロデキストリンを用いた包接錯体の作製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、比較合成例１で得られたポリエチレングリコール－α，ω－ビス－プロピオネート（重量平均分子量２０００）１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌したが単離ナノシートは得られなかった。

小角Ｘ線散乱測定により調製した溶液の構造解析を行ったところ、単離シ

ート構造に基づくフリンジが観察されなかった。

[0109] ［比較合成例２：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ｎ－ブチレート（重量平均分子量２０００）の合成］

α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール（分子量２０００）１ｇを塩化メチレン１９ｍＬに溶解させ、トリエチルアミン０．９５ｇ（１２ｍｍｏｌ）、ｎ－ブチルクロリド（１．１ｍＬ，１０ｍｍｏｌ）を投入した。その後、室温にて７時間撹拌した。イオン交換水５０ｍＬを投入し反応を停止させ、塩化メチレンを用いて抽出を行った。塩化メチレンを減圧下留去した後、エタノール２５０ｍＬから再結晶を行うことで、９９％以上の収率で目的物を得た。

[0110] ［比較例３：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ｎ－ブチレート（重量平均分子量２０００）とα－シクロデキストリンを用いた包接錯体の作製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、比較合成例２で得られたポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ｎ－ブチレート（重量平均分子量２０００）１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌したが単離ナノシートは得られなかった。

小角Ｘ線散乱測定により調製した溶液の構造解析を行ったところ、単離シート構造に基づくフリンジが観察されなかった。

[0111] ［比較合成例３：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ｎ－バレリレート（非電離・接着性官能基末端、重量平均分子量２０００）の合成］

α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール（分子量２０００）１ｇを塩化メチレン１９ｍＬに溶解させ、トリエチルアミン０．９５ｇ（１２ｍｍｏｌ）、ｎ－バレリルクロリド（１．２ｍＬ，１０ｍｍｏｌ）を投入した。その後、室温にて７時間撹拌した。イオン交換水５０ｍＬを投入し反応を停止させ、塩化メチレンを用いて抽出を行った。塩化メチレンを減圧下留

去した後、エタノール２５０ｍＬから再結晶を行うことで、９９％以上の収率で目的物を得た。

[0112] ［比較例４：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ｎ－バレリレート（重量平均分子量２０００）とα－シクロデキストリンを用いた包接錯体の作製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、比較合成例３で得られたポリエチレングリコール－α，ω－ビス－ｎ－バレリレート（重量平均分子量２０００）１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌したが単離ナノシートは得られなかった。

小角Ｘ線散乱測定により調製した溶液の構造解析を行ったところ、単離シート構造に基づくフリンジが観察されなかった。

[0113] ［比較合成例４：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－メタクリレート（重量平均分子量２０００）の合成］

α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール（分子量２０００）１ｇを塩化メチレン１９ｍＬに溶解させ、トリエチルアミン０．９５ｇ（１２ｍｍｏｌ）、メタクリロイルクロリド（１．１ｍＬ，１０ｍｍｏｌ）を投入した。その後、室温にて７時間撹拌した。イオン交換水５０ｍＬを投入し反応を停止させ、塩化メチレンを用いて抽出を行った。塩化メチレンを減圧下留去した後、エタノール２５０ｍＬから再結晶を行うことで、９９％以上の収率で目的物を得た。

[0114] ［比較例５：ポリエチレングリコール－α，ω－ビス－メタクリレート（重量平均分子量２０００）とα－シクロデキストリンを用いた包接錯体の作製］

まず、α－シクロデキストリン４．０４ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。

次に、比較合成例４で得られたポリエチレングリコール－α，ω－ビス－

メタクリレート（重量平均分子量２０００）１．０ｇを水１６．６ｍＬに溶解させた。これらの水溶液を混合し、室温にて一週間撹拌したが単離ナノシートは得られなかった。

小角Ｘ線散乱測定により調製した溶液の構造解析を行ったところ、単離シート構造に基づくフリンジが観察されなかった。

[0115] ［実施例９：α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール－ｂｌｏｃｋ－ポリプロピレングリコール－ｂｌｏｃｋ－ポリエチレングリコール（Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）　Ｆ６８；　$PEO_{76}PPO_{29}PEO_{76}$，M_w＝８４００ｇ／ｍｏｌ）とβ－シクロデキストリンを用いた複数層ナノシートＸ９の調製］

まず、β－シクロデキストリン０．４５ｇを水２５ｍＬに溶解させた。

[0116] 次に、トリブロックコポリマーである$PEO_{76}PPO_{29}PEO_{76}$　０．１ｇを先に調製したβ－シクロデキストリン水溶液に投入し、室温にて一週間撹拌することにより目的の複数層ナノシートＸ９を得た。

単離ナノシート形成の確認は、走査型電子顕微鏡観察（図１２）及び小角Ｘ線散乱測定（図１３）により行った。

走査型電子顕微鏡観察（図１２）により、ナノシートが複数層からなることを実像から確認した。さらに、小角Ｘ線散乱測定（図１３）においても、ナノシートの積層構造に基づく構造因子が確認され、ナノシートが複数層からなることを確認できた。また、ピーク位置の解析により、複数層ナノシート間の間隔は３６ｎｍであることを確認した。

[0117] ［比較例６：α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール－ｂｌｏｃｋ－ポリプロピレングリコール－ｂｌｏｃｋ－ポリエチレングリコール（Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）　Ｌ６１；　$PEO_2PPO_{29}PEO_2$，M_w＝２０００ｇ／ｍｏｌ）とβ－シクロデキストリンを用いたナノシート調製の試み］

実施例９とは、用いたトリブロックコポリマーのＰＥＯの繰り返し単位が、実施例６では「７６」であるのに対して、本比較例６では「２」である点

が異なるだけで、実施例９と同様に、ナノシートの作製を試みた。

即ち、β－シクロデキストリン水溶液（０．４５ｇを水２５ｍＬに溶解）を用意し、それにトリブロックコポリマー０．１ｇを投入し、室温にて一週間撹拌した。

しかしながら、目的のナノシートは得られなかった。

小角Ｘ線散乱測定により、トリブロックコポリマー０．１ｇを投入した溶液の構造解析を行ったところ、シート構造に基づくフリンジや複数層シート構造に基づく構造因子は観察されなかった（図１４）。走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、厚く、大きなブロック状の粒子が観測され、ナノシート構造が形成されていないことを確認した（図１５）。

[0118] ［比較例７：α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール－ｂｌｏｃｋ－ポリプロピレングリコール－ｂｌｏｃｋ－ポリエチレングリコール（Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）　Ｌ６２；　$PEO_5PPO_{29}PEO_5$，M_w＝２５００ｇ／ｍｏｌ）とβ－シクロデキストリンを用いたナノシート調製の試み］

実施例９とは、用いたトリブロックコポリマーのＰＥＯの繰り返し単位が、実施例６では「７６」であるのに対して、本比較例７では「５」である点が異なるだけで、実施例９と同様に、ナノシートの作製を試みた。

即ち、β－シクロデキストリン水溶液（０．４５ｇを水２５ｍＬに溶解）を用意し、それにトリブロックコポリマー０．１ｇを投入し、室温にて一週間撹拌した。

しかしながら、目的のナノシートはほとんど得られなかった。

小角Ｘ線散乱測定により、トリブロックコポリマー０．１ｇを投入した溶液の構造解析を行ったところ、シート構造に基づくフリンジがわずかに観察されただけであった（図１６）。走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、ブロック状の粒子が数多く観測され、ナノシート構造がほとんど形成されていないことを確認した（図１７）。

[0119] ［比較例８：α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール－ｂｌｏｃ

ｋ－ポリプロピレングリコール－ｂｌｏｃｋ－ポリエチレングリコール（Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）　Ｌ６４；　$PEO_{14}PPO_{29}PEO_{14}$，M_w＝２９００ｇ／ｍｏｌ）とβ－シクロデキストリンを用いたナノシート調製の試み］

実施例９とは、用いたトリブロックコポリマーのＰＥＯの繰り返し単位が、実施例６では「７６」であるのに対して、本比較例８では「１４」である点が異なるだけで、実施例９と同様に、ナノシートの作製を試みた。

即ち、β－シクロデキストリン水溶液（０．４５ｇを水２５ｍＬに溶解）を用意し、それにトリブロックコポリマー０．１ｇを投入し、室温にて一週間撹拌した。

しかしながら、目的のナノシートはほとんど得られなかった。

小角Ｘ線散乱測定により、トリブロックコポリマー０．１ｇを投入した溶液の構造解析を行ったところ、シート構造に基づくフリンジがわずかに観察されただけであった（図１８）。走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、ブロック状の粒子が数多く観測され、ナノシート構造がほとんど形成されていないことを確認した（図１９）。

[0120] ［実施例１０：α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール－ｂｌｏｃｋ－ポリプロピレングリコール－ｂｌｏｃｋ－ポリエチレングリコール（Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）　Ｆ６８；　$PEO_{76}PPO_{29}PEO_{76}$，M_w＝８４００ｇ／ｍｏｌ）とγ－シクロデキストリンを用いたナノシートＸ１０の調製］

まず、γ－シクロデキストリン４．０４ｇを水３３．２ｍＬに溶解させた。

次に、$PEO_{76}PPO_{29}PEO_{76}$　１．０ｇを先に調製したγ－シクロデキストリン水溶液に投入し、室温にて一週間撹拌したところ、目的のナノシートＸ１０が得られた。

走査型電子顕微鏡観察により、ナノシートが形成されたことを実像から確認した（図２０）。

[0121] ［実施例１１：α,ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコール-block-ポリプロピレングリコール-block-ポリエチレングリコール（Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）　Ｆ１０８；　$PEO_{140}PPO_{56}PEO_{140}$，$M_w$＝１４６００　ｇ／ｍｏｌとγ－シクロデキストリンを用いたナノシートＸ１１の調製］

まず、γ－シクロデキストリン４．０４ｇを水３３．２ｍＬに溶解させた。

次に、$PEO_{140}PPO_{56}PEO_{140}$　１．０ｇを先に調製したγ－シクロデキストリン水溶液に投入し、室温にて一週間撹拌したところ、目的のナノシートＸ１１が得られた。

走査型電子顕微鏡観察により、ナノシートが形成されたことを実像から確認した（図２１）。

単離ナノシートＸ１１の包接率は２６％であった。単離ナノシートは、単層からなりその厚さは３１ｎｍであることが小角Ｘ線散乱測定からわかった（厚さｔ）。直鎖状分子の伸びきり鎖長（Ｌ）がゲル浸透クロマトグラフィーから１１７．３ｎｍであることが求められた。上述したとおり、式Ａを適用することにより、第１及び第２の領域の長さの平均値はそれぞれ４３．２ｎｍと計算された。

[0122] ［実施例１２：重量平均分子量２０ｋＤａのα，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコールとγ－シクロデキストリンを用いたナノシートＸ１２の調製］

まず、γ－シクロデキストリン４．０４ｇを水３３．２ｍＬに溶解させた。該α，ω－ビス－ヒドロキシポリエチレングリコールは、非電離基である水酸基を末端に有した。

次に、$PEO_{140}PPO_{56}PEO_{140}$　１．０ｇを先に調製したγ－シクロデキストリン水溶液に投入し、室温にて一週間撹拌したところ、目的のナノシートＸ１２を得た。

走査型電子顕微鏡観察により、ナノシートが形成されたことを実像から確認した（図２２）。

[0123] ［実施例１３：ナノシートによるコーティングのガスバリア機能］

β－ＣＤは富士フイルム和光純薬株式会社から購入した。$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$（下付き文字はユニット数）はSigma Aldrichより購入した。

シート状ナノ構造体の調製は次の通りである。 β－ＣＤの１８ｍｇを２３±１℃で脱イオン水（ｐＨは約７）１ｍＬに溶解させた。$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$ ４ｍｇを調製したβ－ＣＤ水溶液１ｍＬに加えた。混合溶液をボルテックスで１分間撹拌した。次に溶液をシェーカーの上に置き、熟成させた。一週間で沈殿物と液層が分離し、複合体形成がほぼ完了した。試料をβ－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$と名付ける。

β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$の分散水５ｍＬ及び２０ｍＬを多孔膜（PMMA-milipore：TYPE JCWP 10.0μm、親水性、空孔直径約10μm）に通し、β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$を張り付けた。その後室温で自然乾燥させた。これらの試料をｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$（５ｍＬ）およびｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$（２０ｍＬ）と名付ける。

多孔膜、ｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$（５ｍＬ）およびｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$（２０ｍＬ）のＳＥＭ像をそれぞれ図２３（Ａ）、２３（Ｂ）、２３（Ｃ）に示す。多孔膜に多数の空孔があいていることを、ｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$（５ｍＬ）ではβ－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$が空孔を通過せず膜にとどまっている様子を確認できた。ｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$（２０ｍＬ）では、空孔が完全に覆われている様子を確認することができた。

ｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$（２０ｍＬ）において空孔が完全に覆われている様子を確認できたため、次に、これを用いて酸素透過性を評価するための試料を作成した。作成法は次の通りである。ニトリルゴムの２ｗｔ％の濃度で有機溶媒に溶解し、これにｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$（２０ｍＬ）を浸した。その後、試料を取り出して室温で自然乾燥することで、ｐｏｒｅ－β－ＣＤ／$ＥＯ_{75}ＰＯ_{30}ＥＯ_{75}$（２０ｍＬ）を担持したニトリルゴムフィルムを作成した。

ｐｏｒｅ－β－ＣＤ／ＥＯ$_{75}$ＰＯ$_{30}$ＥＯ$_{75}$（２０ｍＬ）を担持したニトリルゴムフィルムの酸素透過性を測定したところ、酸素透過係数は18.6 cc・mm/(m2・day・atm)であった。酸素透過係数が、通常のニトリルゴムフィルムの値（18.6 cc・mm/(m2・day・atm)）の１／３００程度に抑えられていることから、β－ＣＤ／ＥＯ$_{75}$ＰＯ$_{30}$ＥＯ$_{75}$が酸素バリア性を有していることがわかった。酸素係数の測定装置と測定条件は以下の通りである：

測定装置：MOCON（登録商標）クーロメトリック酸素透過率測定装置（OX-TRAN（登録商標）2/22L）

検出器：自己加湿型クーロメトリックスセンサー

対応規格：JIS K7126-2（プラスチック－フィルム及びシート－ガス透過度試験方法－第2部：等圧法）

（ISO 15105-2）、ASTM D3985・F1927・F1307

測定温度：23℃

相対湿度：0%

有効膜面積：1cm^{-2}

[0124] ［実施例１４　ナノシートのＵＶカット機能］

β－ＣＤは富士フイルム和光純薬株式会社から購入した。ＥＯ$_{75}$ＰＯ$_{30}$ＥＯ$_{75}$（下付き文字はユニット数）はSigma Aldrichより購入した。

シート状ナノ構造体は実施例１３と同じ手法で調製した。試料をβ－ＣＤ／ＥＯ$_{75}$ＰＯ$_{30}$ＥＯ$_{75}$と名付ける。

β－ＣＤ／ＥＯ$_{75}$ＰＯ$_{30}$ＥＯ$_{75}$の分散水のＵＶカット機能を、紫外可視分光光度計（ＵＶ３１５０、株式会社島津製作所）を用いて評価した。入射光の波長は２５０ｎｍから８００ｎｍとし、吸光度を測定した。

測定結果を図２４に示す。ＵＶＡ（３１５から４００ｎｍ）およびＵＶＢ（２９０から３２０ｎｍ）の波長領域において透過率が低く、可視波長領域（４００ｎｍから７００ｎｍ）において光が透過していることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] 第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートであって、

前記直鎖状分子は、その両端又は該両端の近傍にナノシート作成条件下で電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子を有する、単離ナノシート。

[請求項2] 前記第１の直鎖状分子が、前記第１の直鎖状分子の両端から内側に、前記第１の環状分子が存在しない第１及び第２の領域を有し、該第１及び第２の領域の長さが０．５～１００ｎｍである請求項１記載の単離ナノシート。

[請求項3] 前記単離ナノシートが、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成るナノシートの単層から成るか、又は前記ナノシートを複数層有して成る請求項１又は２記載の単離ナノシート。

[請求項4] 前記直鎖状分子は、前記第１の直鎖状分子のみから本質的になる請求項１～３のいずれか一項記載の単離ナノシート。

[請求項5] 前記非電離基が、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、3-ペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、ペンテン基、ヘキシル基、ヘキセン基、ヘプチル基、ヘプテン基、オクチル基、オクテン基、ノニル基、ノネン基、デシル基、デセン基、ウンデシル基、ウンデセン基、ドデシル基、ドデセン基、トリデシル基、トリデセン基、テトラデシル基、テトラデセン基、ペンタデシル基、ペンタデセン基、ヘキサデシル基、ヘキサデセン基、ヘプタデシル基、ヘプタデセン基、オクタデシル基、オクタデセン基、ノナデシル基、ノナデセン基、エイコシル基、エイコセン基、ヘンイコシル基、ヘンイコセン基、テトラコシル基、テトラコセン基、トリアコンチル基、トリアコンテン基と

それらの異性体、4-イソプロピルベンゼンスルホニル基、1-オクタンスルホニル基、4-ビフェニルスルホニル基、4-tert-ブチルベンゼンスルホニル基、2-メシチレンスルホニル基、メタンスルホニル基、2-ニトロベンゼンスルホニル基、4-ニトロベンゼンスルホニル基、ペンタフルオロベンゼンスルホニル基、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、電離していない水酸基、ヘプタフルオロブチロイル基、ピバロイル基、パーフルオロベンゾイル基、電離していないアミノ基、電離していないカルボン酸基及びイソバレリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１～４のいずれか一項記載の単離ナノシート。

[請求項6] 単離ナノシートは、直鎖状分子による包接を受けない第２の環状分子をさらに有する請求項１～５のいずれか一項記載の単離ナノシート。

[請求項7] 第２の環状分子は、その開口部に第１の物質を包接してなる請求項６記載の単離ナノシート。

[請求項8] 単離ナノシートは、第２の環状分子により包接されない第２の物質をさらに有する請求項１～７のいずれか一項記載の単離ナノシート。

[請求項9] 単離ナノシートが、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成るナノシートを複数層有して成り、該複数層のナノシート間に、前記第２の物質をさらに有する請求項８記載の単離ナノシート。

[請求項10] 第１及び第２の環状分子が、α－シクロデキストリン、β－シクロデキストリン、γ－シクロデキストリン、クラウンエーテル、ピラーアレン、カリックスアレン、シクロファン、ククルビットウリル、およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる請求項１～９のいずれか一項記載の単離ナノシート。

[請求項11] 単離ナノシートの単離ナノシートの単層の厚さが１００ｎｍ以下で

ある請求項１～１０のいずれか一項記載の単離ナノシート。

[請求項12] 請求項１～１１のいずれか一項記載の単離ナノシートであって、接着性を示す単離ナノシート。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれか一項記載の単離ナノシートを有する材料。

[請求項14] 第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートの製造方法であって、

ａ）両端又は該両端の近傍にナノシート作成条件下では電離しない非電離基を有する第１の直鎖状分子を有する直鎖状分子を準備する工程；

ｂ）第１の環状分子を準備する工程；及び

ｃ）前記直鎖状分子と前記第１の環状分子とを水又は水溶液中で混合させる工程；

を有することにより、前記単離ナノシートを得る、上記方法。

[請求項15] 前記ｃ）工程後に、ｇ）得られた単離ナノシートの一部の擬ポリロタキサンを修飾する工程；をさらに有する請求項１４記載の方法。

[請求項16] 第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成る単離ナノシートの製造方法であって、

ａ’）直鎖状分子を準備する工程；

ｂ）第１の環状分子を準備する工程；

ｃ’）前記直鎖状分子と前記第１の環状分子とを水又は水溶液中で混合させて、擬ポリロタキサンを得る工程；

ｄ）前記直鎖状分子の少なくとも一部の両末端に、ナノシート作成条件下では、好ましくは水又は水溶液中では電離しない非電離基を導入し、第１の直鎖状分子とする工程；

ｅ）前記擬ポリロタキサンの直鎖状分子及び／又は前記第１の直鎖

状分子の少なくとも一部の両末端に、封鎖基を導入する工程；

ｆ）得られた擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを水又は水溶液中で混合させる工程；

を有することにより、前記単離ナノシートを得る、上記方法。

[請求項17] 前記ｆ）工程後に、ｇ）得られた単離ナノシートの一部の擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを修飾する工程；をさらに有する請求項１６記載の方法。

[請求項18] 擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンは、第１の直鎖状分子の両端から内側に、第１の環状分子が存在しない第１及び第２の領域を有し、該第１及び第２の領域の長さが０．５～１００ｎｍである請求項１４～１７のいずれか一項記載の方法。

[請求項19] 単離ナノシートが、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンを複数有して成るナノシートの単層から成るか、又は前記ナノシートを複数層有して成る請求項１４～１８のいずれか一項記載の方法。

[請求項20] 直鎖状分子は、第１の直鎖状分子のみから本質的になる請求項１４～１９のいずれか一項記載の方法。

[請求項21] 非電離基が、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、3-ペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、ペンテン基、ヘキシル基、ヘキセン基、ヘプチル基、ヘプテン基、オクチル基、オクテン基、ノニル基、ノネン基、デシル基、デセン基、ウンデシル基、ウンデセン基、ドデシル基、ドデセン基、トリデシル基、トリデセン基、テトラデシル基、テトラデセン基、ペンタデシル基、ペンタデセン基、ヘキサデシル基、ヘキサデセン基、ヘプタデシル基、ヘプタデセン基、オクタデシル基、オクタデセン基、ノナデシル基、ノナデセン基、エイコシル基、エイコセン基、ヘンイコシル基、ヘンイコセン基、テトラコシル基、テトラコセン基、トリアコンチル基、トリアコンテン基とそれ

らの異性体、4-イソプロピルベンゼンスルホニル基、1-オクタンスルホニル基、4-ビフェニルスルホニル基、4-tert-ブチルベンゼンスルホニル基、2-メシチレンスルホニル基、メタンスルホニル基、2-ニトロベンゼンスルホニル基、4-ニトロベンゼンスルホニル基、ペンタフルオロベンゼンスルホニル基、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、電離していない水酸基、ヘプタフルオロブチロイル基、ピバロイル基、パーフルオロベンゾイル基、電離していないアミノ基、電離していないカルボン酸基及びイソバレリル基からなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１４～２０のいずれか一項記載の方法。

[請求項22] 前記ｃ）工程又は前記ｆ）工程において、物質をさらに混合し、第１の環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン及び／又はポリロタキサンを複数有して成るナノシートの単層中に該物質が含まれるか、又は前記ナノシートを複数層有して成る複数層間に該物質が含まれる請求項１４～２１のいずれか一項記載の方法。

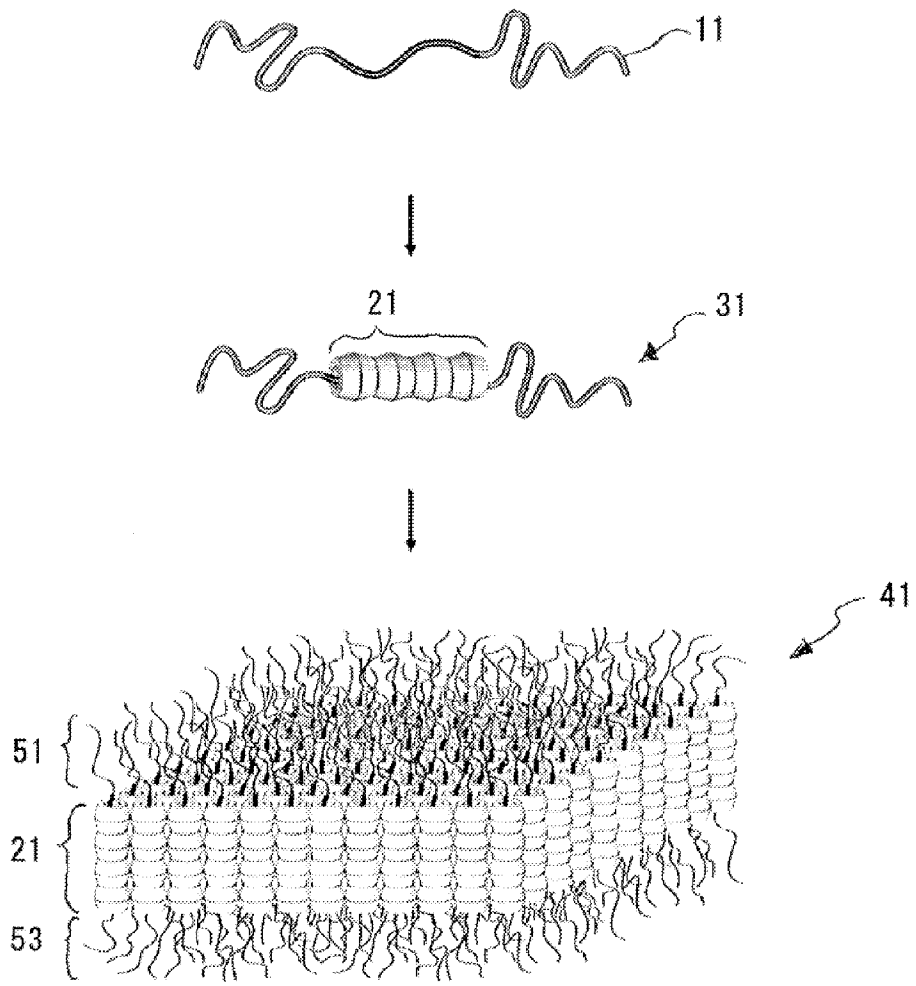
[請求項23] 前記単離ナノシートが、直鎖状分子による包接を受けない第２の環状分子をさらに有する請求項１４～２１のいずれか一項記載の方法。

[請求項24] 第２の環状分子は、その開口部に前記物質を包接してなる請求項２３記載の方法。

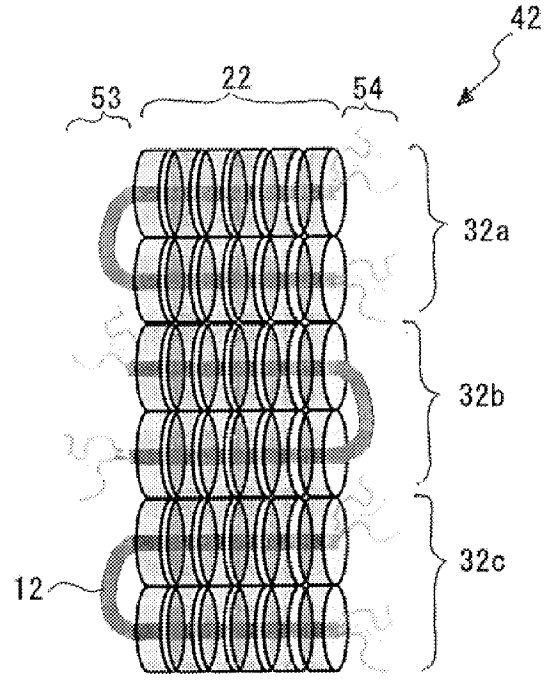
[請求項25] 修飾する工程が、第１の直鎖状分子の末端に第１の置換基を導入する工程である請求項１５及び１７～２４のいずれか一項記載の方法。

[請求項26] 修飾する工程が、第１の環状分子に第２の置換基を導入する工程である請求項１５及び１７～２５のいずれか一項記載の方法。

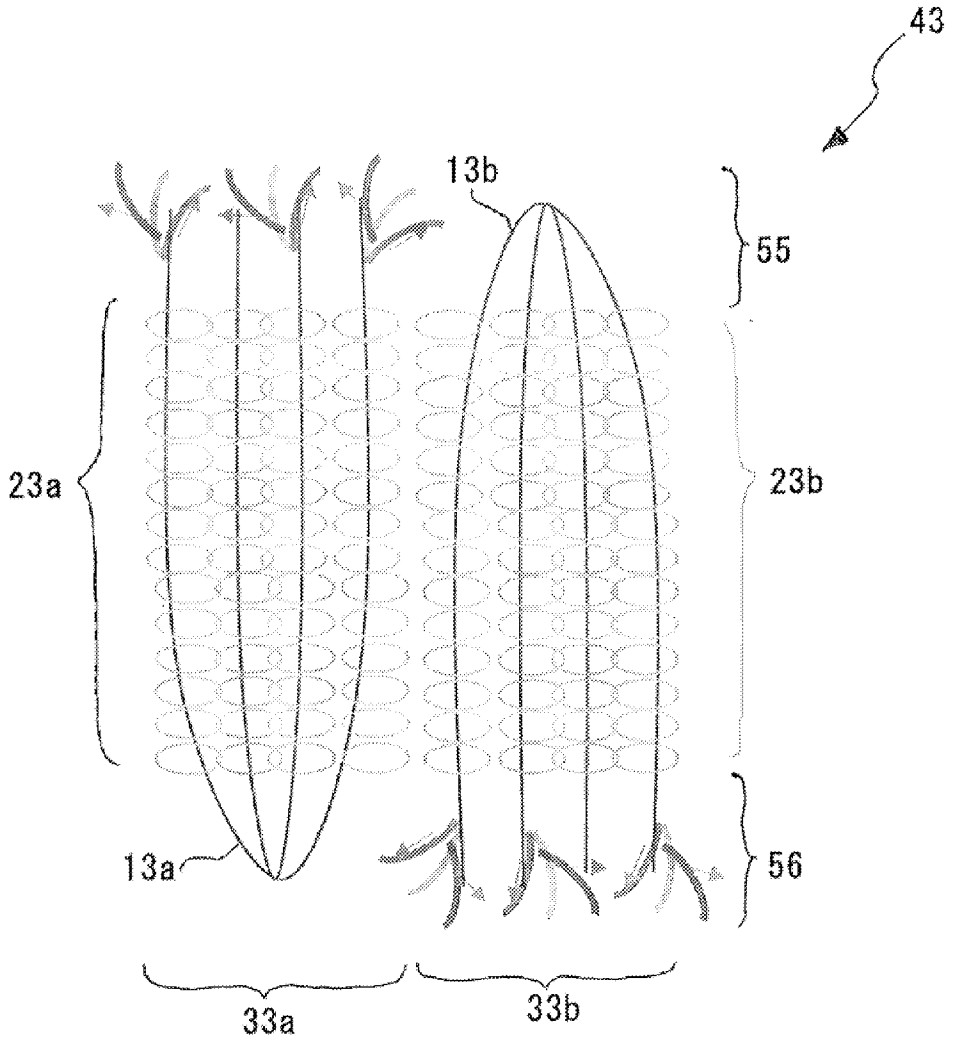
[図1]



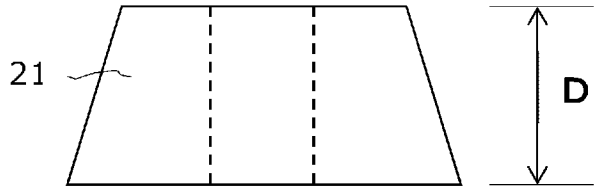
[図2]



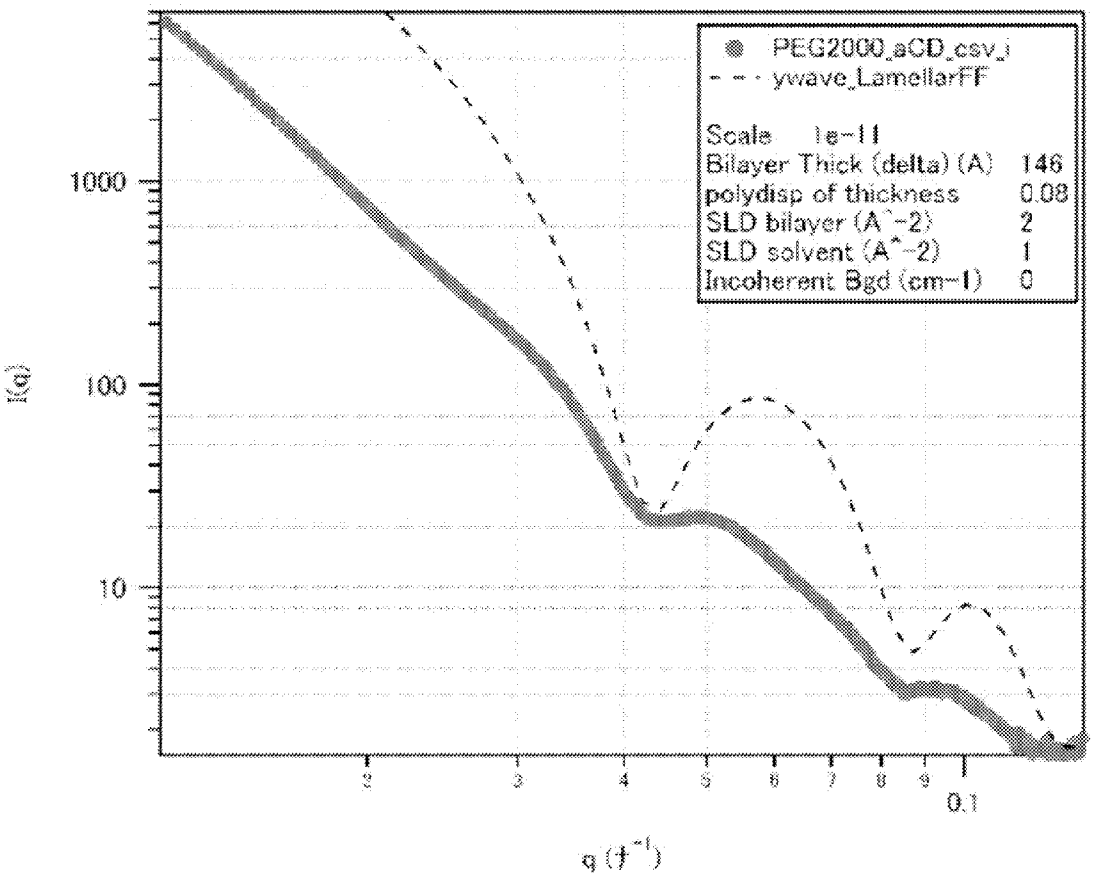
[図3]



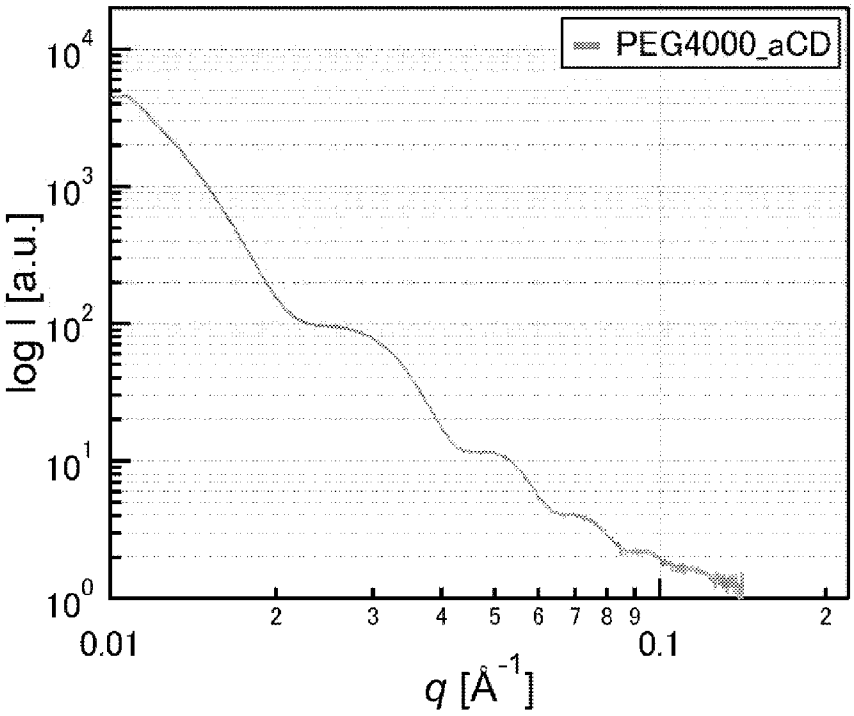
[図4]



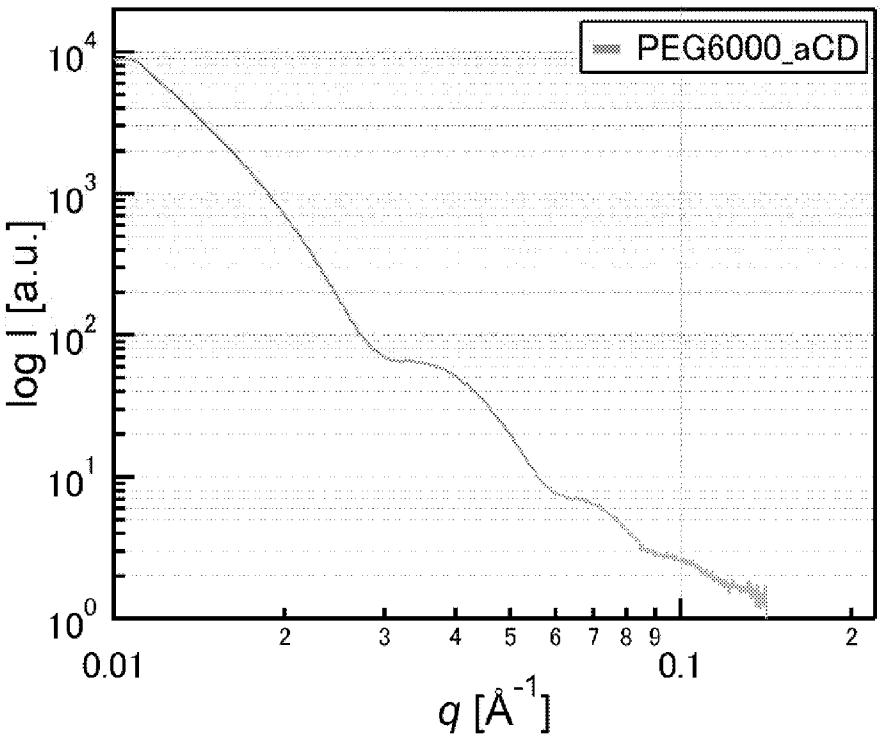
[図5]


PEG2000_aCD_csv_
ywave_LamellarFF
Scale 1e-11
Bilayer Thick (delta) (A) 146
polydisp of thickness 0.08
SLD bilayer (A^-2) 2
SLD solvent (A^-2) 1
Incoherent Bgd (cm-1) 0
1000
100
10
I(q)
2
3
4
5
6
7
8
9
0.1
q (Å^-1)

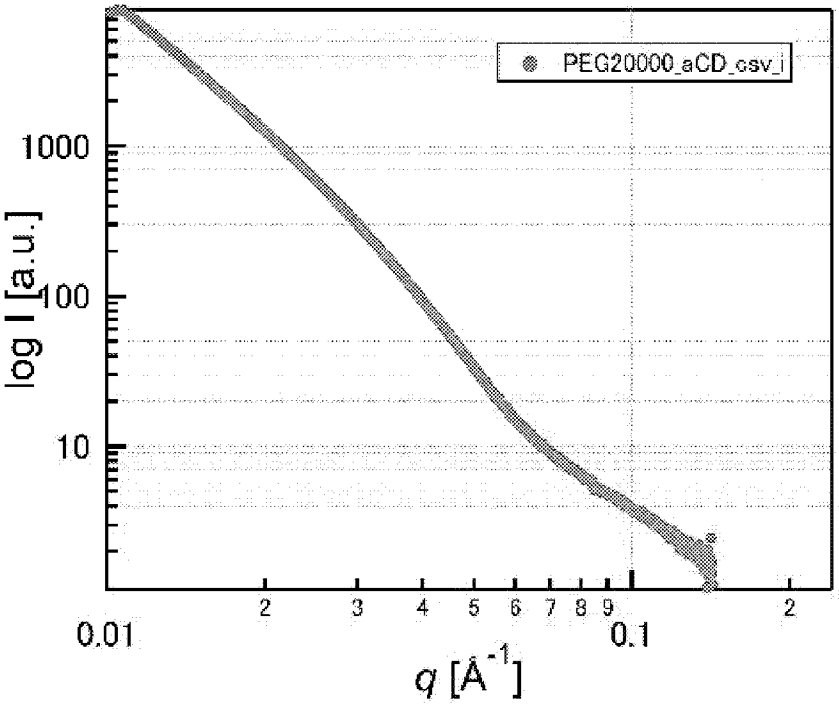
[図6]


PEG4000_aCD
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
log I [a.u.]
0.01
2
3
4
5
6
7
8
9
0.1
2
q [Å^-1]

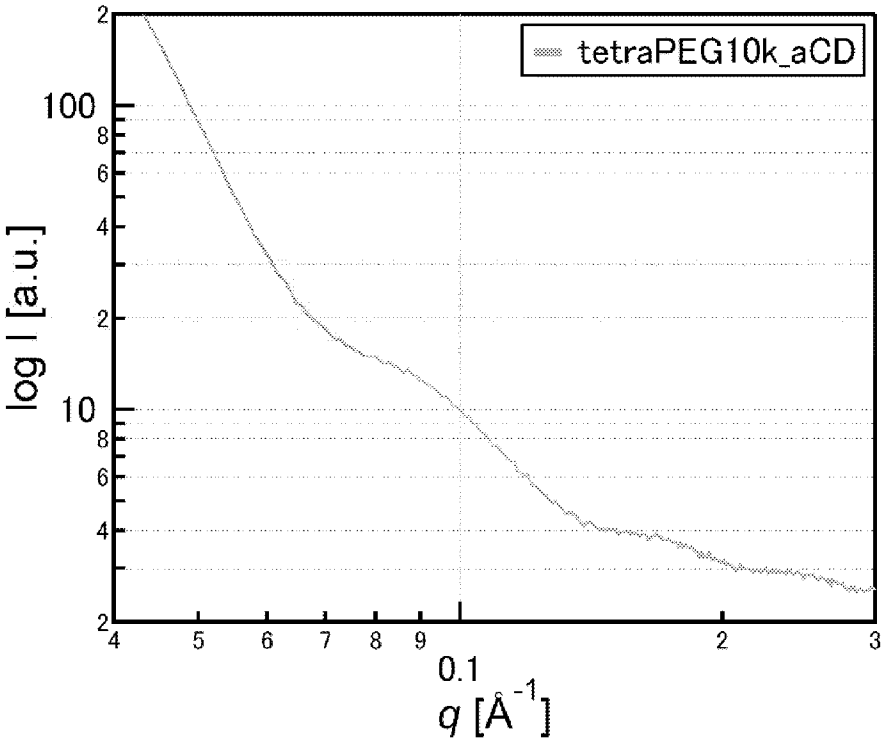
[図7]


PEG6000_aCD
log I [a.u.]
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
0.01
0.1
2
3
4
5
6
7
8
9
q [Å^{-1}]

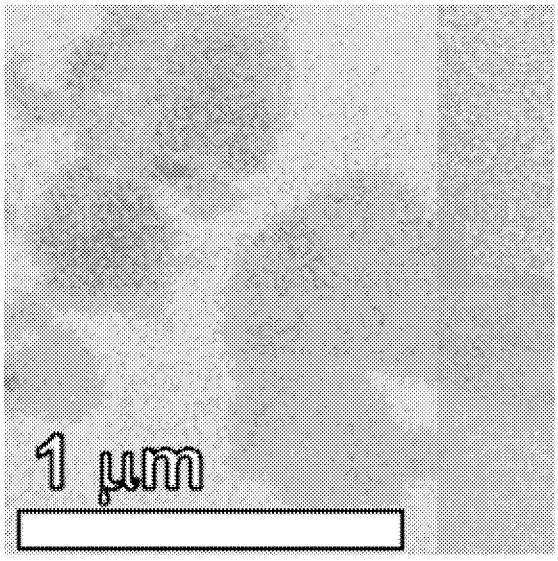
[図8]


PEG20000_aCD_csv_i
log I [a.u.]
1000
100
10
0.01
0.1
2
3
4
5
6
7
8
9
q [Å^{-1}]

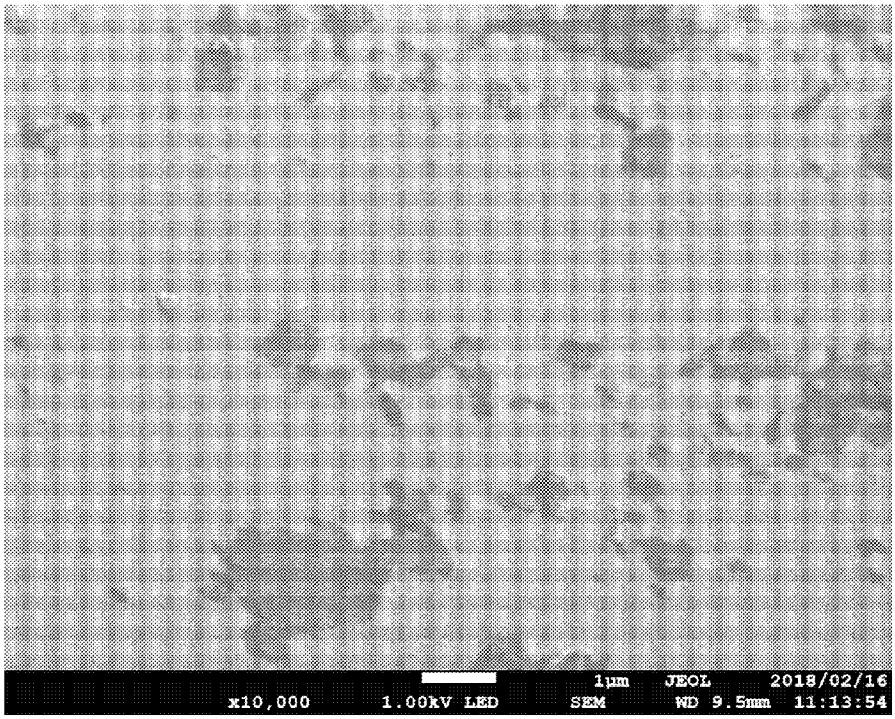
[図9]



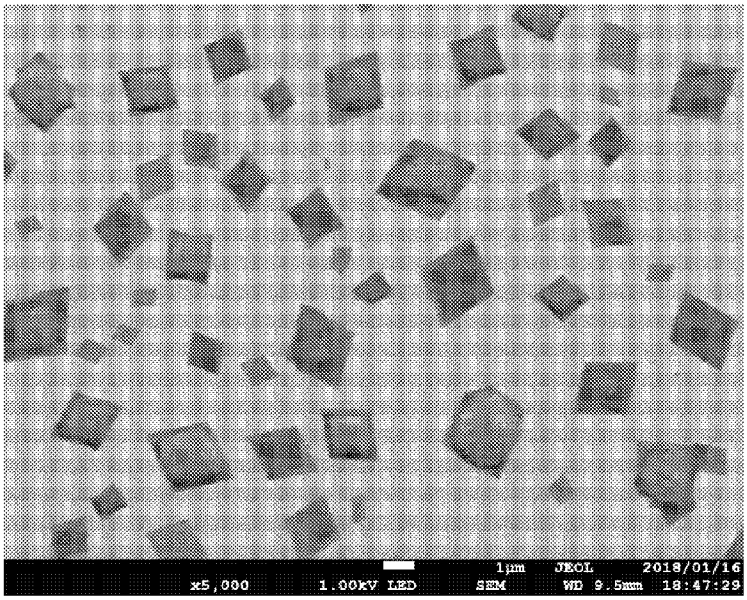
[図10]



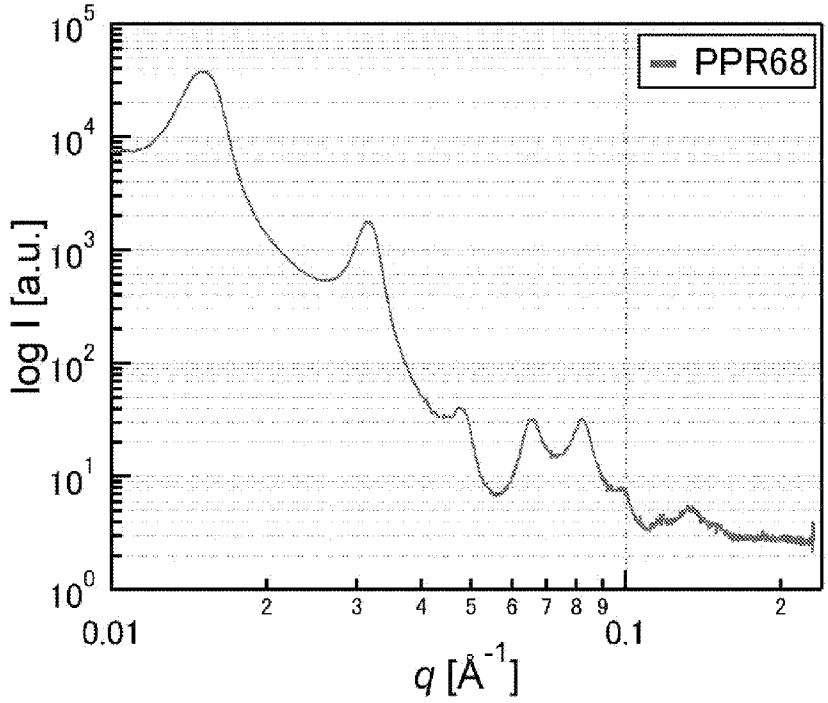
[図11]


1μm JEOL 2018/02/16
x10,000 1.00kV LED SEM WD 9.5mm 11:13:54

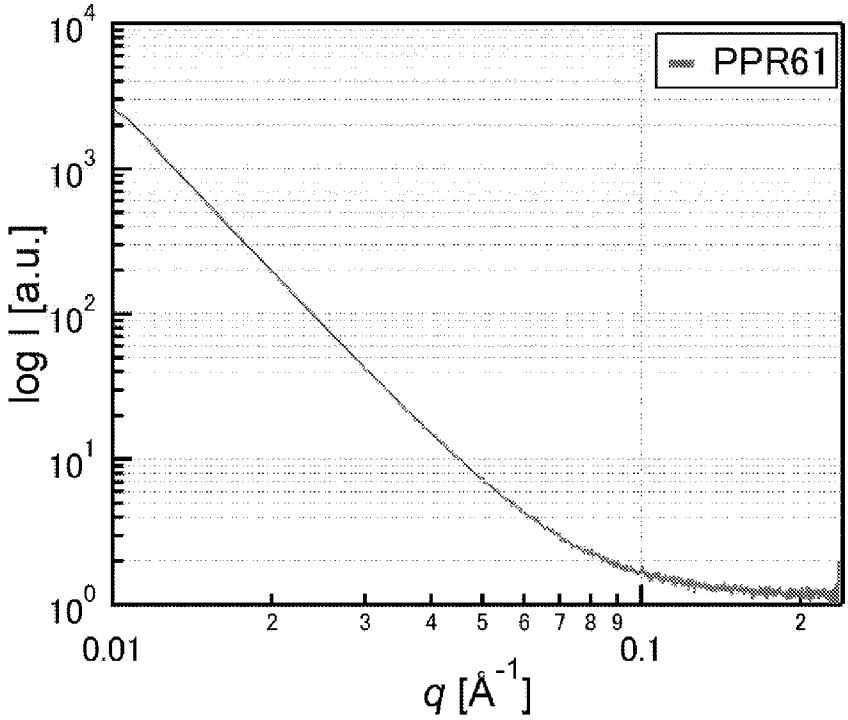
[図12]


1μm JEOL 2018/01/16
x5,000 1.00kV LED SEM WD 9.5mm 18:47:29

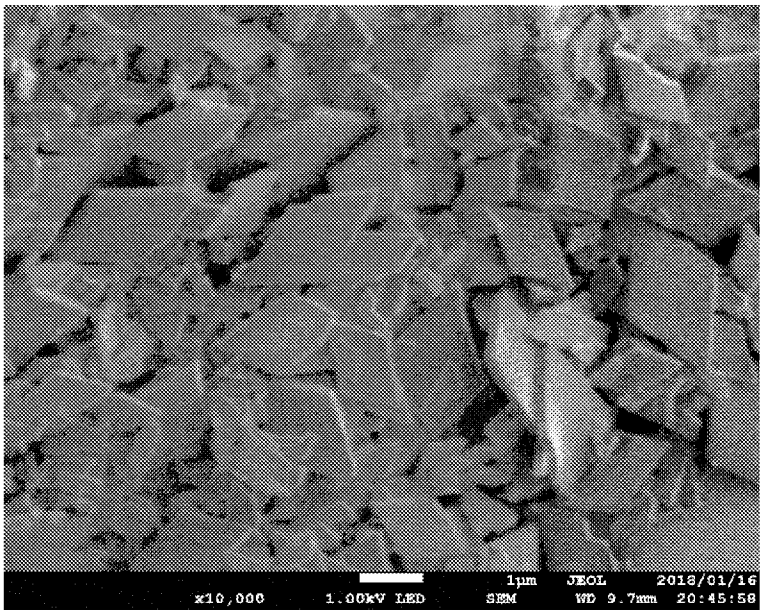
[図13]



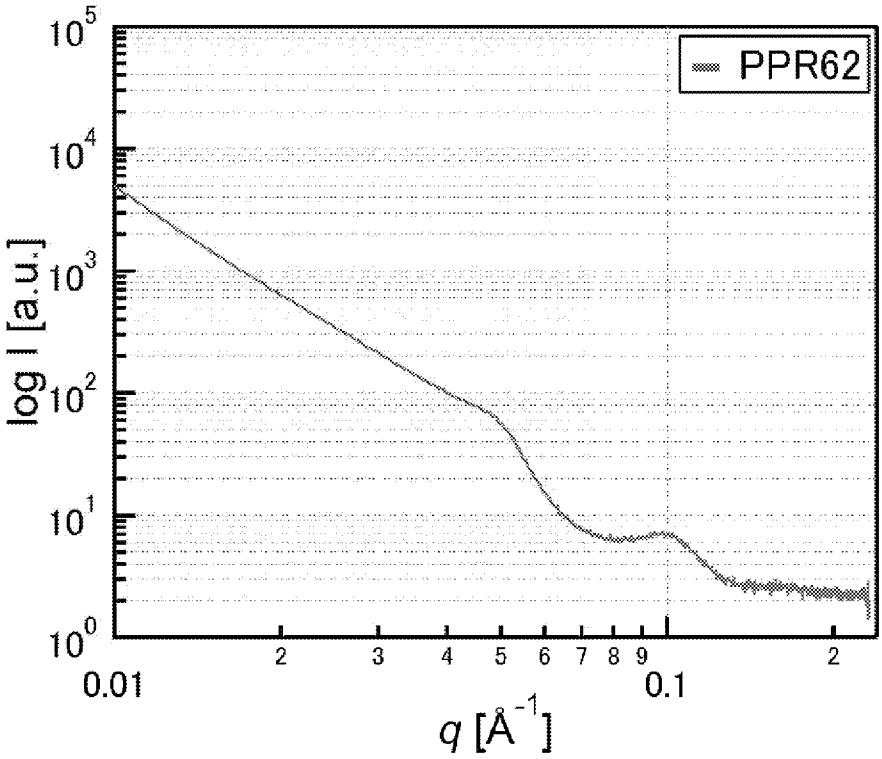
[図14]



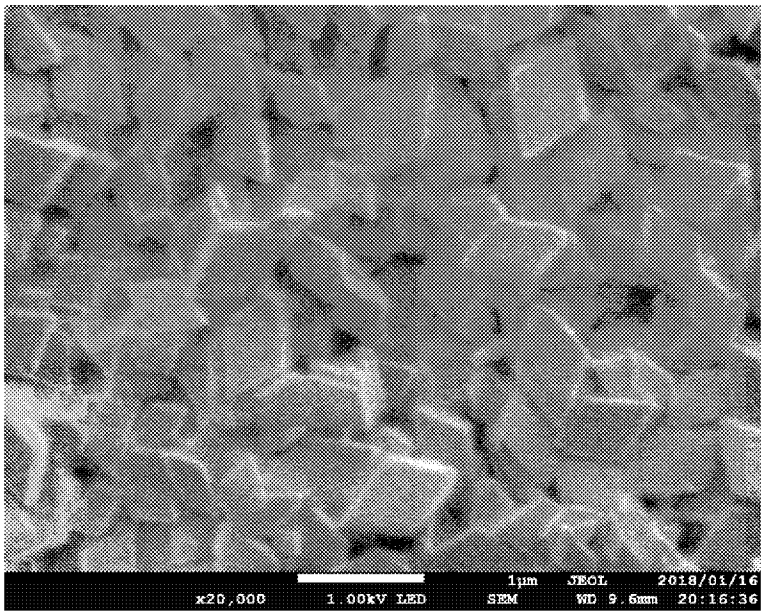
[図15]


x10,000 1.00kV LED SEM 1μm JEOL WD 9.7mm 2018/01/16 20:45:58

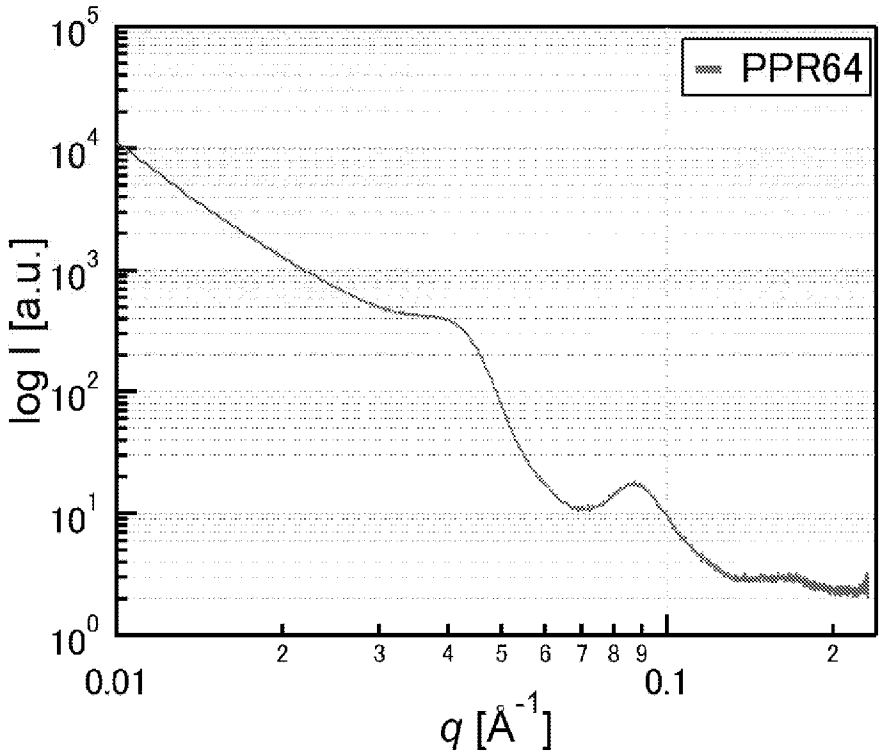
[図16]


PPR62
log I [a.u.]
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
0.01
2
3
4
5
6
7
8
9
0.1
2
q [Å^{-1}]

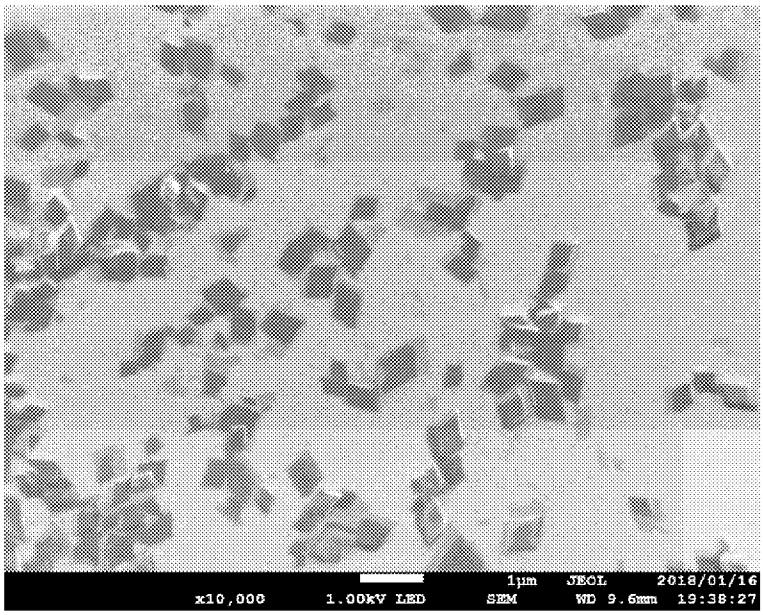
[図17]


1μm JEOL 2018/01/16
x20,000 1.00kV LED SEM WD 9.6mm 20:16:36

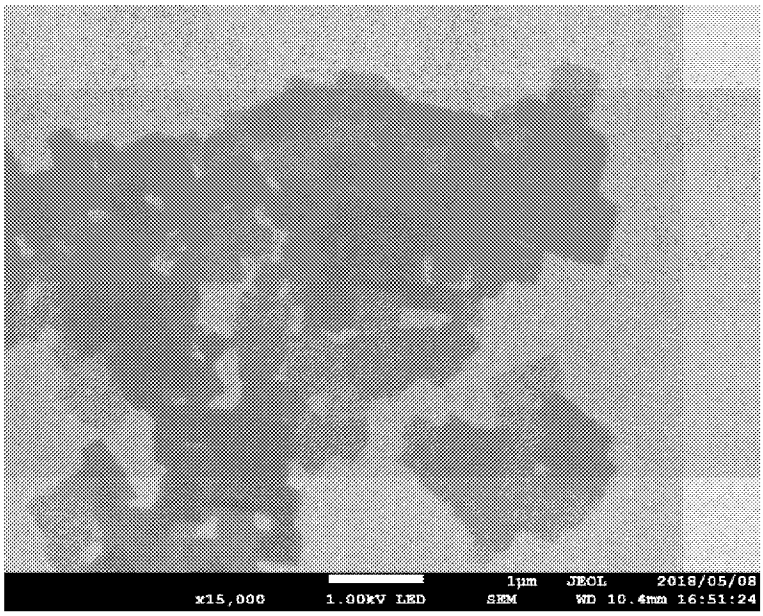
[図18]


PPR64
log I [a.u.]
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
0.01
2
3
4
5
6
7
8
9
0.1
2
q [Å^{-1}]

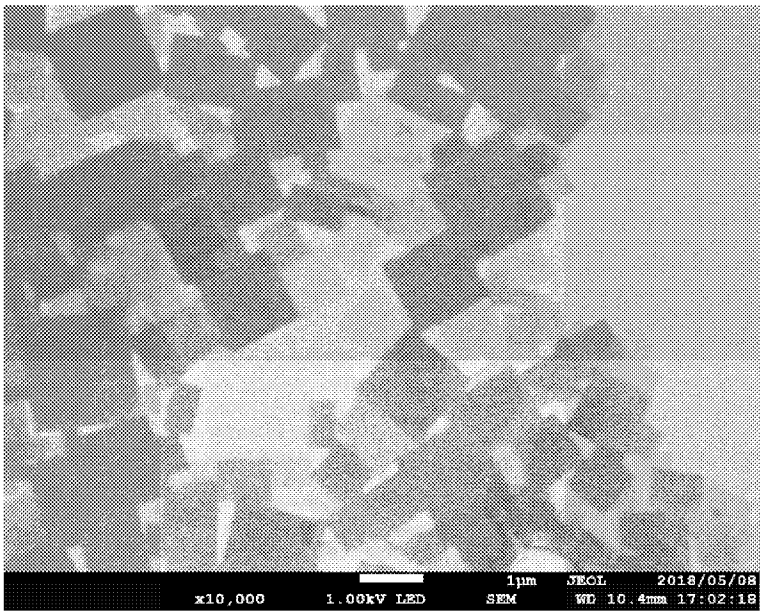
[図19]


1μm JEOL 2018/01/16
x10,000 1.00kV LED SEM WD 9.6mm 19:38:27

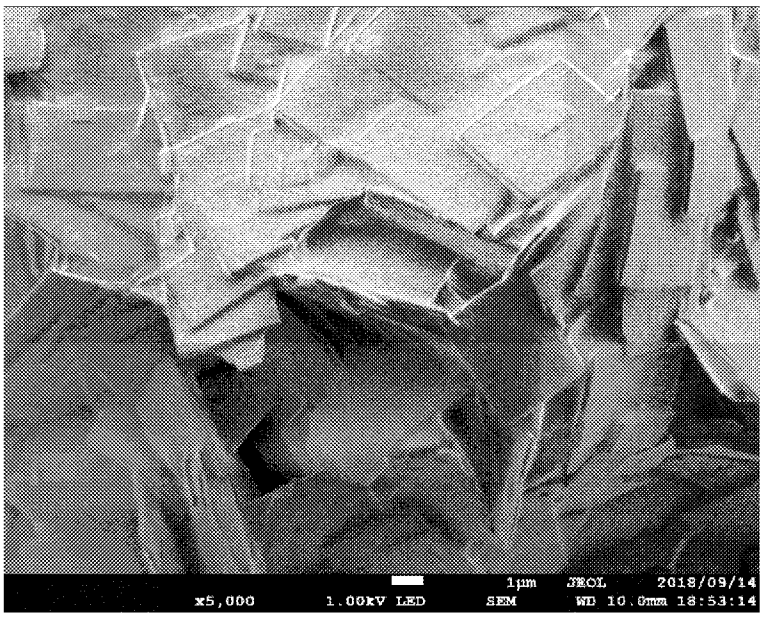
[図20]


1μm JEOL 2018/05/08
x15,000 1.00kV LED SEM WD 10.4mm 16:51:24

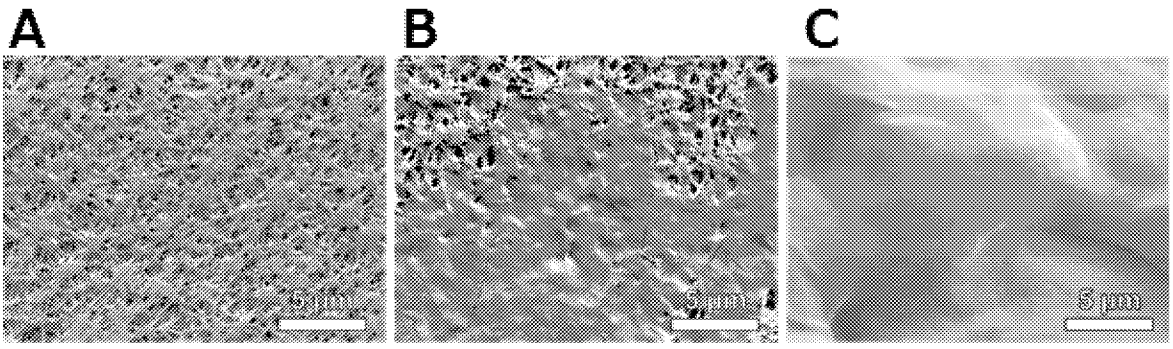
[図21]


1μm JEOL 2018/05/08
x10,000 1.00kV LED SEM WD 10.4mm 17:02:18

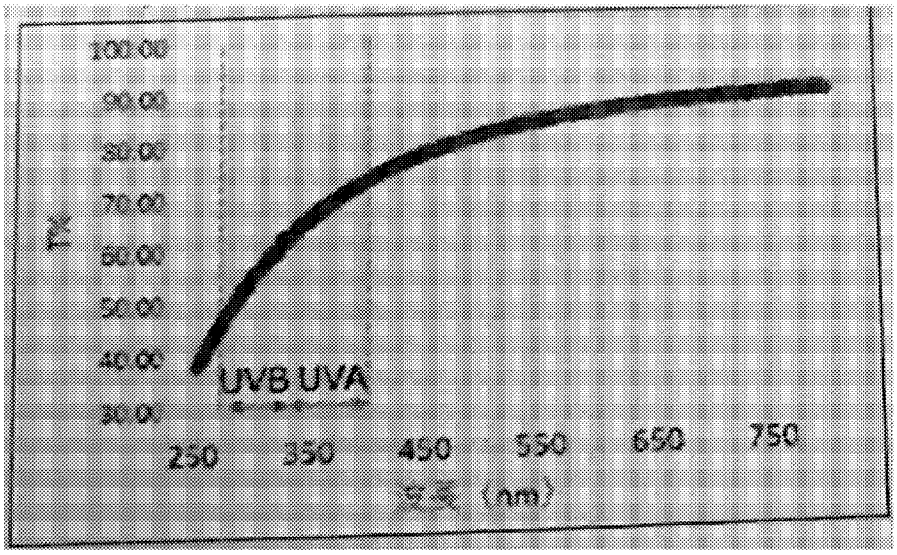
[図22]


1μm JEOL 2018/09/14
x5,000 1.00kV LED SEM WD 10.0mm 18:53:14

[図23]


A
B
C

[図24]


100.00
90.00
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
UVB UVA
250
350
450
550
650
750
波長（nm）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/008352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G 65/32(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i
FI: C08G65/32; C08J5/18

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)
C08G65/00-67/04; C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	前田 利菜ほか, 第40回日本バイオマテリアル学会大会予稿集, 日本バイオマテリアル学会, 2018, in particular, p. 253, (MAEDA, Rina et al., Preprints of the 40th conference of Japanese Society for Biomaterials, Japanese Society for Biomaterials)	1-26
A	JP 2017-222809 A (KUMAMOTO UNIVERSITY) 21.12.2017 (2017-12-21) claims 1-2, examples, table 2	1-26
A	JP 2009-292727 A (ADVANCED SOFTMATERIALS INC.) 17.12.2009 (2009-12-17) claim 1, examples	1-26

☒ 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
20 April 2020 (20.04.2020)	28 April 2020 (28.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/008352

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	UENUMA, Shuntaro et al., "Formation of Isolated Pseudo-Polyrotaxane Nanosheet Consisting of α-Cyclodextrin and Poly(ethylene glycol)", Macromolecules, 14 May 2019, vol. 52, pp. 3881-3887, in particular, RESULTS AND DISCUSSION, METHODS, fig. 2-3, 5	1-5,10,14,18-21 6-9,15-17,22-26
P,A	WO 2020/013215 A1 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 16.01.2020 (2020-01-16) claims 1-26, examples	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/008352

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-222809 A	21 Dec. 2017	(Family: none)	
JP 2009-292727 A	17 Dec. 2009	(Family: none)	
WO 2020/013215 A1	16 Jan. 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/008352

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 65/32(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i
FI: C08G65/32; C08J5/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G65/00-67/04; C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	前田 利菜 ほか, 第40回日本バイオマテリアル学会大会予稿集, 日本バイオマテリアル学会, 2018, 特にp.253	1-26
A	JP 2017-222809 A (国立大学法人　熊本大学) 21.12.2017 (2017-12-21) 請求項1-2,実施例,表2	1-26
A	JP 2009-292727 A (アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社) 17.12.2009 (2009-12-17) 請求項1,実施例	1-26
P, X	UENUMA, Shuntaro et al., Formation of Isolated Pseudo-Polyrotaxane Nanosheet Consisting of α-Cyclodextrin and Poly(ethylene glycol), Macromolecules, 2019.05.14, Vol.52, p.3881-3887, 特にRESULTS AND DISCUSSION, METHODS, Figures 2-3,5	1-5,10,14,18-21
P, A		6-9,15-17,22-26
P, A	WO 2020/013215 A1 (国立大学法人 東京大学) 16.01.2020 (2020-01-16) 請求項1-26,実施例	1-26

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
20.04.2020	28.04.2020

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

中川　裕文 4J 5580

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/008352

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-222809 A	21.12.2017	（ファミリーなし）	
JP 2009-292727 A	17.12.2009	（ファミリーなし）	
WO 2020/013215 A1	16.01.2020	（ファミリーなし）	