

(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
2016年10月13日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/163550 A1

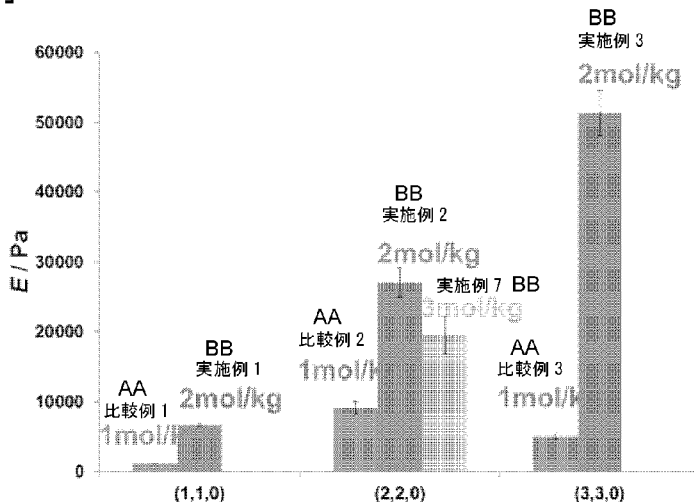
- (51) 国際特許分類:
C08F 220/56 (2006.01) C08F 220/58 (2006.01)
C08F 2/10 (2006.01) C08L 33/24 (2006.01)
C08F 4/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061623
- (22) 国際出願日: 2016年4月8日(08.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-081082 2015年4月10日(10.04.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 原田 明(HARADA, Akira); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). ▲高▼島 義徳(TAKASHIMA, Yoshinori); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 中畑 雅樹(NAKAHATA, Masaki); 〒5650871 大阪府吹田
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜T N K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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

[続葉有]

(54) Title: SELF-REPAIRING MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 自己修復材料及びその製造方法

[図1]



AA... COMPARATIVE EXAMPLE
BB... EXAMPLE

(57) Abstract: The present invention provides a self-repairing material having self-repairing properties and shape memory combined with high mechanical strength, and a manufacturing method therefor. This self-repairing material comprises a polymer containing specific monomer units in specific proportions and the concentrations of the monomer units are within specified ranges.

(57) 要約: 本発明は、自己修復性及び形状記憶性と併せて、高い力学的強度を備えた自己修復材料及びその製造方法を提供する。本発明の自己修復材料は、特定の単量体単位を特定の割合で含む重合体を含み、前記単量体単位の濃度が特定の範囲内に含まれる。

WO 2016/163550 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：自己修復材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、重合体を含む自己修復材料及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自己修復性の高分子材料については、近年盛んに研究されているが、通常の共有結合による架橋により形成されたゲルは、結合を切断すると、元通りに結合することは不可能であることから、自己修復は困難であるという問題があった。

[0003] 一方、結合が可逆的である非共有結合による自己修復材料として、水素結合、イオン相互作用、芳香族 $\pi-\pi$ 相互作用、金属錯体形成及び配位結合を利用した結合、結合-解離が容易なラジカル生成を利用した動的共有結合などがあるが（特許文献1）、いずれも結合の力が不十分である。また、切断された箇所とは異なる箇所で再結合してしまい、形状記憶性という観点からも問題があった。

[0004] これに対し、特許文献2では、ホスト基含有モノマー、ゲスト基含有モノマー及びアクリル系モノマーを、水系溶媒中に溶解し、次いでこれらのモノマーを共重合させることにより、ホスト基含有モノマー、ゲスト基含有モノマー及びアクリル系モノマーからなるゲルにより、ホスト-ゲスト相互作用による自己修復性及び形状記憶性が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-239722号公報

特許文献2：国際公開公報第2013/162019号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記文献に開示されたゲルは、自己修復性及び形状記憶性を有するものの

、外部からの物理的な強いストレスが加えられると破断してしまう場合があり、その力学的強度については、さらなる改善の余地があった。本発明は、自己修復性及び形状記憶性と併せて、高い力学的強度を備えた自己修復材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の課題に鑑みて鋭意研究を行った結果、特定の単量体単位からなる重合体を特定の割合及び濃度で含むことにより、自己修復性及び形状記憶性と併せて、高い力学的強度を備えた自己修復材料が得られることを見出し、本発明に至った。かかる知見に基づき、さらに研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の自己修復材料及びその製造方法に関する。

項1．自己修復材料であって、

式 (A) :

[化1]



[式中、

RMは水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、R¹はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^Aはα-シクロデキストリン、β-シクロデキストリン又はγ-シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A) に由来する単量体単位 (a) 、

式 (B) :

[化2]



[式中、 R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^2 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有しているもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有しているもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有しているもよいアルキル基、1個の置換基を有しているもよいアミノ基、1個以上の置換基を有しているもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

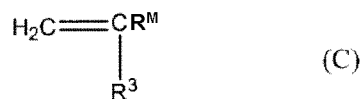
R^{B} はそれぞれ1個以上の置換基を有しているもよい炭素数1~30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、

R^2 と R^{B} とは一緒になって、1個以上の置換基を有しているもよい1価の基を形成しているもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B) に由来する単量体単位 (b) 、及び

式 (C) :

[化3]



[式中、

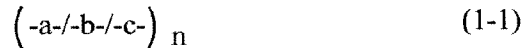
R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有しているもよいアミノ基、1個の置換基を有しているもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有しているもよいアミド基を表

す。]

で表される1種以上の単量体 (C) に由来する単量体単位 (c)
を含む重合体であって、

式 (1-1) :

[化4]



[式中、

a、b及びcはそれぞれ前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) を表し、
nは繰り返し数であって、2以上の整数。]

で表される重合体と、

水系媒体とを含み、

前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg
以下のゲルである、自己修復材料。

項2. 自己修復材料であって、

式 (A) :

[化5]



[式中、

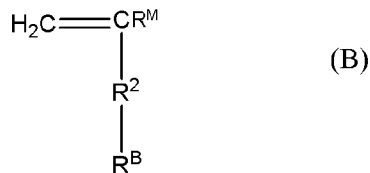
R^Mは水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群
より選択され、R¹はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有して
いてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキ
シ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有し
ていてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アル
デヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水
素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^Aは α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン又は γ -シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A) に由来する単量体単位 (a) 、

式 (B) :

[化6]



[式中、

R^Mは上記式 (A) のR^Mと同義であり、R²はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

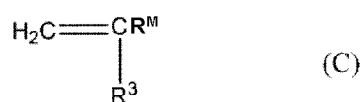
R^Bはそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよい炭素数1~30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、

R²とR^Bとは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1価の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B) に由来する単量体単位 (b) 、及び

式 (C) :

[化7]



[式中、

R^M は上記式 (A) の R^M と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有していてもよいアミド基を表す。]

で表される1種以上の単量体 (C) に由来する単量体単位 (c) を含む重合体であって、

式 (1-1) :

[化8]



[式中、

a、b及びcはそれぞれ前記単量体単位 (a) 、 (b) 及び (c) を表し、
nは繰り返し数であって、2以上の整数。]

で表される重合体と、

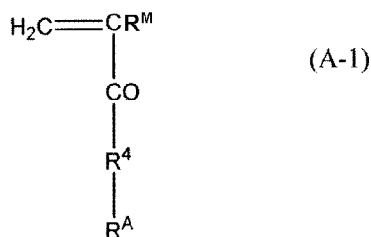
水系媒体とを含み、

前記単量体単位 (a) 、 (b) 及び (c) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下のゲルを乾燥させて得られるキセロゲルである、自己修復材料。

項3. 前記自己修復材料中における、単量体単位の総量に対する前記単量体単位 (a) 及び (b) の割合が、それぞれ1~10モル%及び1~10モル%の範囲に含まれる、請求項1又は2に記載の自己修復材料。

項4. 前記単量体 (A) が式 (A-1) :

[化9]



[式中、

R^M は上記式 (A) の R^M と同義であり、 R^4 は、酸素原子又は $-\text{NR}^5-$ を表し、

R⁵は、水素原子又は1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R^Aは前記と同意義を表す。]

で表される1種以上の単量体である、請求項1～3のいずれか一項に記載の自己修復材料。

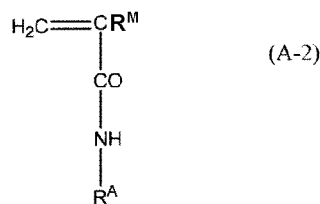
項5. 前記式(B)において、前記R²が、アルキル基、アルデヒド基、カルボキシル基及びアミド基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基である、請求項1～4のいずれか一項に記載の自己修復材料。

項6. 前記式(B)において、前記R²及びR^Bが一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよいアダマンチルアミド基を形成している、請求項1～5のいずれか一項に記載の自己修復材料。

項7. 前記単量体(B)がアクリルアミドアダマンタンである、請求項1～6のいずれか一項に記載の自己修復材料。

項8. 前記単量体(A)が式(A-2) :

[化10]



[式中、

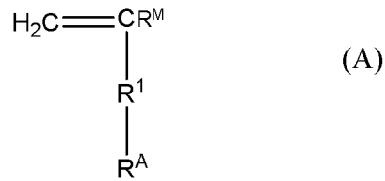
R^Mは上記式(A)のR^Mと同義であり、R^Aは前記と同意義を表す。]

で表される1種以上の単量体である、請求項1～7のいずれか一項に記載の自己修復材料。

項9. 前記R^Aが、β-シクロデキストリンである、請求項1～8のいずれか一項に記載の自己修復材料。

項10. 式(A) :

[化11]



[式中、

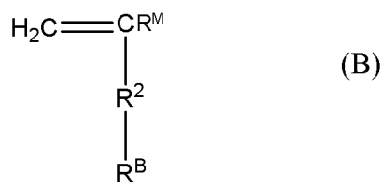
R^{M} は水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、 R^1 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^{A} は α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン又は γ -シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A)、

式 (B) :

[化12]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^2 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し

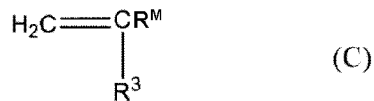
、
 R^B はそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよい炭素数1~30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、

R^2 と R^B とは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1価の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B) 、

式 (C) :

[化13]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有していてもよいアミド基を表す。]

で表される1種以上の単量体 (C) 、

重合開始剤、及び

水系溶媒を含み、

前記単量体単位 (a) 、 (b) 及び (c) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下である、

請求項 1 又は 2 に記載の自己修復材料を製造するための液状組成物。

項 1 1 . 自己修復材料の製造方法であって、

式 (A) :

[化14]



[式中、

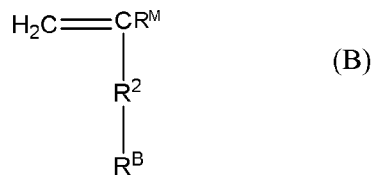
R^{M} は水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、 R^1 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^{A} は α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン又は γ -シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A)、

式 (B) :

[化15]



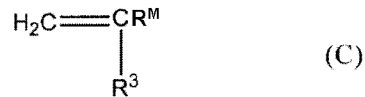
[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^2 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^Bはそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、R²とR^Bとは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1価の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B) 及び、式 (C) :

[化16]



[式中、

R^Mは上記式 (A) のR^Mと同義であり、R³はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有していてもよいアミド基を表す。]

で表される1種以上の単量体 (C) を水系溶媒中で混合し、溶解し、前記単量体 (A)、(B) 及び (C) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下である単量体混合溶液Aを得る工程Aと、

前記単量体混合溶液Aに重合開始剤を加えて式 (1-1) :

[化17]



[式中、

a、b及びcはそれぞれ前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) を表し、nは繰り返し数であって、2以上の整数。]

で表される重合体を含むゲルを得る工程Bとを含む、製造方法。

項 1 2. 前記工程Bで得られたゲルを乾燥させてキセロゲルを得る工程Cをさらに含む、請求項 1 1 に記載の製造方法。

項 1 3. 前記単量体混合溶液Aにおける単量体 (A)、(B) 及び (C) の総量に対する前記単量体 (A) 及び前記単量体 (B) のモル比が、それぞれ1~10モル%及び1~10モル%の範囲に含まれる、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の製造方法。

項 1 4. 前記重合開始剤が、光重合開始剤である、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

項 1 5. 前記重合開始剤が、過硫酸アンモニウム (APS) 又はN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) である、請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、自己修復性及び形状記憶性と併せて、高い力学的強度を備えた自己修復材料が得られる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]実施例 1 ~ 3 及び 7 並びに比較例 1 ~ 3 のヤング率を示す図である。
[図2]実施例 2、6 及び 7 並びに比較例 1 及び 4 のヤング率を示す図である。
[図3]実施例 1 ~ 5 のヤング率及びそれぞれの写真を示す図である。
[図4]実施例 1 ~ 3 及び 1 9 の応力-ひずみ曲線を示す図である。
[図5]実施例 3 及び比較例 5 の応力-ひずみ曲線を示す図である。
[図6]実施例 2 及び実施例 8 の応力-ひずみ曲線を示す図である。
[図7]実施例 2、1 4、1 5、1 7 及び 1 8 の応力-ひずみ曲線を示す図である。
[図8]実施例 2 0、2 1 及び 2 3 ~ 2 5 の応力-ひずみ曲線を示す図である。
[図9]実施例 2 3 及び比較例 6 の応力-ひずみ曲線を示す図である。
[図10]比較例 1、実施例 2 及び実施例 7 について繰返し引張り試験を行った際の、加えたひずみと時間との関係及び得られた応力-ひずみ曲線を示す図である。
[図11]実施例 3 についての切断試験 (a)、鉛筆貫通試験 (b) 及びカッター刃貫通試験 (c) の過程を示す写真である。

[図12]実施例3についての切断片再接着試験の過程を示す写真である。

[図13]実施例26～28についての傷修復の過程を示す写真である。

[図14]実施例26～28の膜厚みを示す図である。

[図15]実施例26～28の傷修復前後の膜厚みの変化を示す図である。

[図16]実施例8～13のゲルの写真である。

[図17]実施例14～18のゲル写真である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の詳細を説明する。本明細書中、「(メタ)アクリル」は「アクリル」と「メタクリル」との一方又は双方を意味し、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート」と「メタクリレート」との一方又は双方を意味する。

[0011] 本明細書中、特に断りのない限り、「アシル基」は、「アクリロイル基」、「アルカノイル基」、及び「アロイル基」を包含する。

[0012] 本明細書中、特に断りのない限り、「芳香環基」は、「アリアル基」、及び「ヘテロアリアル基」を包含する。

[0013] 本明細書中、特に断りのない限り、「複素環基」は、「非芳香族複素環基」、及び「ヘテロアリアル基」を包含する。

[0014] 本明細書中、特に断りのない限り、「アルキル基」としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、及びヘキシル等の、直鎖状又は分枝鎖状の、炭素数1～30のアルキル基が挙げられる。

[0015] 本明細書中、特に断りのない限り、「アルケニル基」としては、例えば、ビニル、1-プロペン-1-イル、2-プロペン-1-イル、イソプロペニル、2-ブテン-1-イル、4-ペンテン-1-イル、及び5-ヘキセン-1-イル等の、直鎖状又は分枝鎖状の、炭素数2～10のアルケニル基が挙げられる。

[0016] 本明細書中、特に断りのない限り、「アルキニル基」としては、例えば、エチニル、1-プロピン-1-イル、2-プロピン-1-イル、4-ペンチン-1-イル、5-ヘキシン-1-イル等の、直鎖状又は分枝鎖状の、炭素数2～10のアルキニル基

が挙げられる。

- [0017] 本明細書中、特に断りのない限り、「シクロアルキル基」としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、及びシクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル等の炭素数3~30のシクロアルキル基が挙げられる。
- [0018] 本明細書中、特に断りのない限り、「シクロアルケニル基」としては、例えば、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロヘプテニル等の、炭素数3~10のシクロアルケニル基が挙げられる。
- [0019] 本明細書中、特に断りのない限り、「シクロアルカジエニル基」としては、例えば、シクロブタジエニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、シクロヘプタジエニル、シクロオクタジエニル、シクロノナジエニル、シクロデカジエニル等の、炭素数4~10のシクロアルカジエニル基が挙げられる。
- [0020] 本明細書中、特に断りのない限り、「アルコキシ基」としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、ペンチルオキシ、及びヘキシルオキシ等の、直鎖状又は分枝鎖状の、炭素数1~10のアルコキシ基が挙げられる。
- [0021] 本明細書中、特に断りのない限り、「アルカノイル基」は、式： $R-CO-$ （当該式中、Rはアルキル基を表す。）で表される基である。
- [0022] 本明細書中、特に断りのない限り、「アリール基」は、単環性、2環性、3環性、又は4環性であることができる。
- [0023] 本明細書中、特に断りのない限り、「アリール基」は、炭素数6~18のアリール基であることができる。
- [0024] 本明細書中、特に断りのない限り、「アリール基」としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-ビフェニル、3-ビフェニル、4-ビフェニル、及び2-アンスリルが挙げられる。
- [0025] 本明細書中、特に断りのない限り、「アラルキル基」としては、例えば、

ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、1-ナフチルメチル、2-ナフチルメチル、2,2-ジフェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、2-ビフェニルメチル、3-ビフェニルメチル、及び4-ビフェニルメチルが挙げられる。

[0026] 本明細書中、特に断りのない限り、「アロイル基」は、式： $R-CO-$ （当該式中、Rはアリール基を表す。）で表される基である。

[0027] 本明細書中、特に断りのない限り、「非芳香族複素環基」は、単環性、2環性、3環性、又は4環性であることができる。

[0028] 本明細書中、特に断りのない限り、「非芳香族複素環基」は、例えば、環構成原子として、炭素原子に加えて酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子から選ばれる1~4個のヘテロ原子を含有する非芳香族複素環基である。

[0029] 本明細書中、特に断りのない限り、「非芳香族複素環基」は、飽和、又は不飽和であることができる。

[0030] 本明細書中、特に断りのない限り、「非芳香族複素環基」としては、例えば、テトラヒドロフリル、オキサゾリジニル、イミダゾリニル（例、1-イミダゾリニル、2-イミダゾリニル、4-イミダゾリニル）、アジリジニル（例、1-アジリジニル、2-アジリジニル）、アゼチジニル（例、1-アゼチジニル、2-アゼチジニル）、ピロリジニル（例、1-ピロリジニル、2-ピロリジニル、3-ピロリジニル）、ピペリジニル（例、1-ピペリジニル、2-ピペリジニル、3-ピペリジニル）、アゼパニル（例、1-アゼパニル、2-アゼパニル、3-アゼパニル、4-アゼパニル）、アゾカニル（例、1-アゾカニル、2-アゾカニル、3-アゾカニル、4-アゾカニル）、ピペラジニル（例、1,4-ピペラジン-1-イル、1,4-ピペラジン-2-イル）、ジアゼピニル（例、1,4-ジアゼピン-1-イル、1,4-ジアゼピン-2-イル、1,4-ジアゼピン-5-イル、1,4-ジアゼピン-6-イル）、ジアゾカニル（例、1,4-ジアゾカン-1-イル、1,4-ジアゾカン-2-イル、1,4-ジアゾカン-5-イル、1,4-ジアゾカン-6-イル、1,5-ジアゾカン-1-イル、1,5-ジアゾカン-2-イル、1,5-ジアゾカン-3-イル）、テトラヒドロピラニル（例、テトラヒドロピラン-4-イル）、モルホリニル（例、4-モルホリニル）、チ

オモルホリニル（例、4-チオモルホリニル）、2-オキサゾリジニル、ジヒドロフリル、ジヒドロピラニル、及びジヒドロキノリル等が挙げられる。

[0031] 本明細書中、特に断りのない限り、「チオアルコキシ基」としては、例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、sec-ブチルチオ、ペンチルチオ、及びヘキシルチオ等の、直鎖状又は分枝鎖状の、炭素数1~10のチオアルコキシ基が挙げられる。

[0032] 自己修復材料

本発明の一実施形態である自己修復材料は、

式 (A) :

[0033] [化18]



[式中、

RMは水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、R¹はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

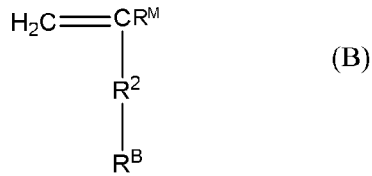
R^Aはα-シクロデキストリン、β-シクロデキストリン又はγ-シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A) に由来する単量体単位 (a) 、

式 (B) :

[0034]

[化19]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^2 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

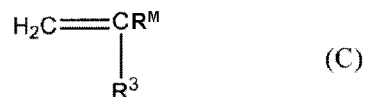
R^{B} はそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよい炭素数1~30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、

R^2 と R^{B} とは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1価の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B) に由来する単量体単位 (b)、及び

式 (C) :

[0035] [化20]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、カルボキシル基又はアミド基を表す。]

で表される1種以上の単量体 (C) に由来する単量体単位 (c)

を含む重合体であって、

式 (1-1) :

[0036] [化21]



[式中、

a、b及びcはそれぞれ前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) を表し、

nは繰り返し数であって、2以上の整数。]

で表される重合体と、

水とを含み、

前記単量体単位の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下のゲルである自己修復材料であることができる。

[0037] また、本発明の別の実施形態である自己修復材料は、

式 (A) :

[0038] [化22]



[式中、

RMは水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、R¹はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^Aはα-シクロデキストリン、β-シクロデキストリン又はγ-シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A) に由来する単量体単位 (a) 、

式 (B) :

[0039] [化23]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^2 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

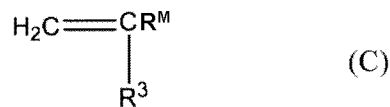
R^{B} はそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよい炭素数1~30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、

R^2 と R^{B} とは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1価の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B) に由来する単量体単位 (b) 、及び

式 (C) :

[0040] [化24]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チ

オール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、カルボキシル基又はアミド基を表す。]

で表される1種以上の化合物 (C) に由来する単量体単位 (c) を含む重合体であって、

式 (1-1) :

[0041] [化25]



[式中、

a、b及びcはそれぞれ前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) を表し、nは繰り返し数であって、2以上の整数。]

で表される重合体と、

水系媒体とを含み、

前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下のゲルの乾燥体であるキセロゲルである。

[0042] なお、本明細書中において、ゲルとは、分散媒中に存在する重合体が独立した運動性を失って集合して固化した状態を意味し、キセロゲルとは、乾いたゲル、すなわち乾膠体を意味する。

[0043] 前記式 (1-1) で表される重合体における単量体単位 (a)、(b) 及び (c) は、ランダムに結合していてもよく、前記重合体中におけるそれぞれの単量体単位の存在比も、同一又は異なるものであることができる。

[0044] 本発明のゲル又はキセロゲルは、前記R^AとR^Bとが非共有結合的に結合し、包接錯体を形成しているものと考えられる。

[0045] 包接錯体を形成するR^A及びR^Bの好ましい組み合わせとしては、例えば、R^Aとして α -シクロデキストリン (空洞サイズ: 4.7 ~ 5.2 Å) を用いる場合、R^B又はR²とR^Bとにより形成される基としては、それぞれ1個以上の置換基を有していてもよい炭素数4~18のアルキル化合物およびそのアルコール誘導体、カルボン酸誘導体、アミノ誘導体、環状アルキル基又はフェニル基を有するア

ゾベンゼン誘導体、桂皮酸誘導体等から1個の水素原子を除くことにより形成される1価の基が挙げられる。上記炭素数4~18のアルキル基としては、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

[0046] R^A として β -シクロデキストリン（空洞サイズ：6.0 ~ 6.5 Å）を用いる場合、 R^B 又は R^2 と R^B とにより形成される基としては、それぞれ1個以上の置換基を有していてもよいt-ブチル基、アダマンチル基、芳香族化合物およびそのアルコール誘導体、カルボン酸誘導体、アミン誘導体、フェロセン誘導体、アゾベンゼン、ナフタレン誘導体、ダンシル基等から1個の水素原子を除くことにより形成される1価の基が挙げられる。

[0047] R^A として γ -シクロデキストリン（空洞サイズ：7.5 ~ 8.5 Å）を用いる場合、 R^B 又は R^2 と R^B とにより形成される基としては、それぞれ1個以上の置換基を有していてもよい炭素数18までのアルキル基、アルコキシ基およびそのアルコール誘導体、カルボン酸誘導体、アミノ誘導体、アダマンチル基、フラーレン等の炭素原子で構成されるクラスター類、および芳香族系ダンシル基、フェロセン誘導体、アントラセン誘導体等から1個の水素原子を除くことにより形成される1価の基が挙げられる。

[0048] 本発明の自己修復材料は、 R^A と R^B による非共有結合によりゲル又はキセロゲルを形成しており、該自己修復材料の切断時には、主に当該非共有結合性の R^A - R^B 間の相互作用により架橋された部分が解離して切断されるため、切断面同士を密着させて静置するだけで、当該架橋が回復し、切断面で接着するという自己修復性を有する。

[0049] また、本発明の自己修復材料は、切断面と異なる面と接触させても全く接合が観察されず、さらには、切断面に競争分子を塗布すると接着しなくなることから、自己修復における修復面選択性も有している。

[0050] さらに、本発明の自己修復材料における非共有結合性の R^A - R^B 間の相互作用

は、再包接しやすいため、再接着後のゲルは、初期のゲル強度に戻りやすい。また、接着時間を長くするほど、強度回復率も高くなる。

[0051] また、本発明の自己修復材料は、 R^A と R^B との非共有結合によりゲル又はキセロゲルを形成していることから、自立性が高く、高い伸張性を有する。さらに、伸張後には、速やかに元の形状に戻るとい、形状記憶性も有している。

[0052] さらに、本発明の自己修復材料であるゲルに含まれる重合体を構成する単量体の総濃度が特定の濃度範囲であることにより、該ゲル及びこれを乾燥してなるキセロゲルである自己修復材料において、極めて高い力学的強度を示す。

[0053] 本発明の自己修復材料は、前記単量体単位 (a) を1~10モル%及び前記単量体単位 (b) を1~10モル%含有することが好ましく、前記単量体単位 (a) を1~5モル%及び前記単量体単位 (b) を1~5モル%含有することがより好ましく、前記単量体単位 (a) を3~4モル%及び前記単量体単位 (b) を3~4モル%含有することがさらに好ましく、前記単量体単位 (a) を3モル%及び前記単量体単位 (b) を3モル%含有することが特に好ましい。

[0054] 本発明の自己修復材料は、さらに、化学架橋剤を含んでいてもよい。化学架橋剤としては特に限定されず、 N,N' -メチレンビスアクリルアミド (MBAAm)、ジビニルベンゼン (DVB) 等を好適に用いることができる。

[0055] 前記式 (1-1) における繰り返し数を表す n については、2以上の整数であれば特に限定されず、10以上100000以下であることが好ましく、50以上50000以下であることがより好ましく、100以上10000以下であることが特に好ましい。

[0056] また、前記式 (1-1) で表される重合体を構成する単量体単位 (a)、(b) 及び (c) における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^A 及び R^B は、その発現ごとに同一又は異なってもよい。

[0057] 本発明の自己修復材料における化学架橋剤の割合は、該自己修復材料に含まれる前記単量体 (A)、前記単量体 (B) 及び前記単量体 (C) の種類と割合

によって異なり、5 モル%以下の範囲で適宜選択することができる。

[0058] また、本発明の自己修復材料であるゲルに含まれる重合体を構成する単量体の総濃度としては、2~5 mol/kgであることが好ましく、2~3 mol/kgであることがより好ましく、2.0 mol/kgであることが特に好ましい。前記単量体の総濃度が上記の範囲に含まれる自己修復材料において、特に高い力学的強度を示す。

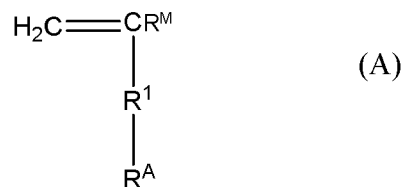
[0059] さらに、単量体の種類によって異なるが、上記の単量体の総濃度とすることで、透明度の高いゲルを得ることもできる。

[0060] 本発明の自己修復材料は、本発明の効果を妨げない範囲で、上記の単量体、単量体単位及び化学架橋剤以外の化合物、単量体、単量体単位等を含んでもよい。

[0061] 単量体 (A)

本発明における単量体 (A) は、式 (A) :

[0062] [化26]



[式中、

RMは水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、R¹はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有しているもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有しているもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有しているもよいアルキル基、1個の置換基を有しているもよいアミノ基、1個以上の置換基を有しているもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^Aはα-シクロデキストリン、β-シクロデキストリン又はγ-シクロデキストリンを表す。]

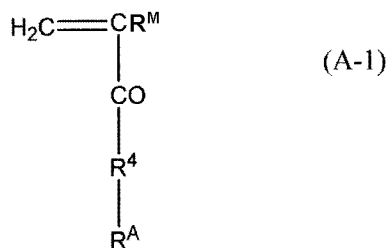
で表される1種以上の単量体である。前記単量体 (A) としては、1種のみを用

いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0063] R^A としては、例えば、シクロデキストリン (CD)、カリックスアレーン、クラウンエーテル、シクロファン、ククルビットウリルの誘導体などの人工ホスト分子が挙げられる。具体的には、 α -シクロデキストリン (α -CD)、 β -シクロデキストリン (β -CD)、 γ -シクロデキストリン (γ -CD)、カリックス[6]アレーンスルホン酸、カリックス[8]アレーンスルホン酸、12-クラウン-4、18-クラウン-6、[6]パラシクロファン、[2, 2]パラシクロファン、ククルビット[6]ウリル、ククルビット[8]ウリルなどが挙げられる。このうち α -CD、 β -CD又は γ -CDが好ましく、 β -CDが特に好ましい。

[0064] 前記単量体 (A) としては、より具体的には、式 (A-1) :

[0065] [化27]

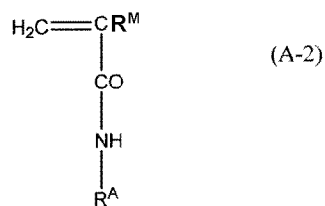


[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^4 は、酸素原子又は $-\text{NR}^5-$ を表し、 R^5 は、水素原子又は1個以上の置換基を有してもよいアルキル基を表し、 R^{A} は前記と同意義を表す。]

で表される1種以上の単量体が好ましい。これらのうち、特に式 (A-2) :

[0066] [化28]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^{A} は前記と同意義を表す。]

で表される1種以上の単量体が特に好ましい。

[0067] 上記式 (A-2) で表される単量体 (A) は、アクリル酸クロライドに、6-アミノシクロデキストリンを反応させて製造することができる。通常、溶媒中で、アクリル酸クロライドと、6-アミノシクロデキストリンとを混合し、攪拌することにより製造することができる。

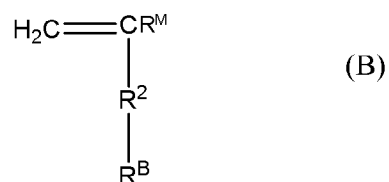
[0068] 上記反応は、無溶媒、或いは有機合成反応で一般に使用される溶媒（有機溶媒又は水性溶媒）を使用することができる。有機溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）等が挙げられる。また、水系溶媒としては、水、必要に応じ、リン酸ナトリウムや炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの塩を含むバッファー等が挙げられる。溶媒を使用する場合、溶媒の使用量は、適宜調節すればよい。上記式 (A-2) で表される単量体 (A) は、上記の製造方法の他にも、（メタ）アクリル酸に、1,1'-カルボニルジイミダゾール（CDI）や1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩（EDC）を氷冷下添加し、その後アミノシクロデキストリンを添加して一晩攪拌することでアミド結合を形成する方法や、アクリル酸に、ジシクロヘキシルアルボジイミド（DCC）と、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール（HOBt）又はN-ヒドロキシスクシンイミド（HOSu）を縮合剤として用い、活性エステルを経てアミド化合物を得る方法で製造することもできる。

[0069] 前記R¹、R⁴、R⁵及びR^Aは、その発現ごとに同一又は異なってもよい。

[0070] 単量体 (B)

本発明における単量体 (B) は、式 (B) :

[0071] [化29]



[式中、

R^Mは上記式 (A) のR^Mと同義であり、R²はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してい

てもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^B はそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよい炭素数1~30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、

R^2 と R^B とは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1価の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体である。前記単量体 (B) としては、1種のみ用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0072] 前記式 (B) における R^2 は、アルキル基、アルデヒド基、カルボキシル基及びアミド基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基であることが好ましく、カルボキシル基及びアミド基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基であることがより好ましく、アミド基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基であることが特に好ましい。

[0073] 前記式 (B) における R^B は、例えば、それぞれ1個以上の置換基を有していてもよい単環又は2環以上のアリール基が挙げられ、具体的には、それぞれ1個以上の置換基を有していてもよいフェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基等が挙げられる。また、前記式 (B) における R^B は、有機金属錯体であるフェロセンを置換基として有するアルキル基であってもよい。前記式 (B) における前記 R^2 及び R^B が一緒になって、それぞれ1個以上の置換基を有していてもよいアダマンチルアミド基又はアダマンチルエステル基を形成していることがより好ましい。また、前記単量体 (B) としては、(メタ) アクリルアミドアダマンタンであることが特に

好ましい。

[0074] 前記式 (B) においてR²が、カルボキシル基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基である場合、前記単量体 (B) は、アクリル酸クロライドに、R^Bの金属アルコキシドを反応させて製造することができる。通常、溶媒中で、アクリル酸クロライドと、R^Bの金属アルコキシドとを混合し、攪拌することによって製造することができる。

[0075] 前記式 (B) においてR²が、アミド基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基である場合、前記単量体 (B) は、アクリル酸クロライドに、R^Bのアミン体を反応させて製造することができる。通常、溶媒中で、アクリル酸クロライドと、R^Bのアミン体とを混合し、攪拌することによって製造することができる。

[0076] 上記反応は、前記単量体 (A) の製造に用いられる溶媒と同じ溶媒を使用することができる。溶媒を使用する場合、溶媒の使用量は、適宜調節すればよい。

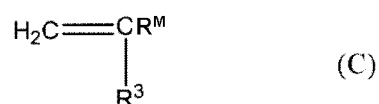
[0077] 他にも、アクリル酸に、1,1'-カルボニルジイミダゾール (CDI) や1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (EDC) を氷冷下添加し、その後、R^Bのアミン体を添加し、一晚攪拌することでアミド結合を形成する方法や、アクリル酸に、ジシクロヘキシルアルボジイミド (DCC) と、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール (HOBt) 又はN-ヒドロキシスクシンイミド (HOSu)を縮合剤として用い、活性エステルを経てアミド化合物を得る方法で製造することもできる。

[0078] 前記R²及びR^Bは、その発現ごとに同一又は異なってもよい。

[0079] 単量体 (C)

本発明における単量体 (C) は、式 (C) :

[0080] [化30]



[式中、

R^M は上記式 (A) の R^M と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有していてもよいアミド基を表す。]

で表される1種以上の単量体である。前記単量体 (C) としては、1種のみ用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0081] 前記単量体 (C) としては、水溶性ビニルモノマーであれば特に制限されず、前記式 (C) における R^3 としては、ハロゲン原子、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有していてもよいアミド基が好ましく、カルボキシル基又はアミド基がより好ましく、アミド基が特に好ましい。

[0082] 前記 R^3 は、その発現ごとに同一又は異なってもよい。

[0083] 自己修復材料の製造方法

本発明の自己修復材料は、例えば以下に示す方法によって製造することができる。すなわち、

式 (A) :

[0084] [化31]



[式中、

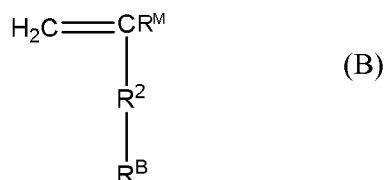
R^M は水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、 R^1 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^A は α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン又は γ -シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A)、

式 (B) :

[0085] [化32]



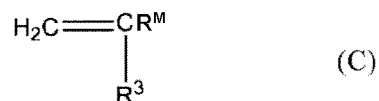
[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^2 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミド基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^{B} はそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、 R^2 と R^{B} とは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1価の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B) 及び、式 (C) :

[0086] [化33]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有していてもよいアミド基を表

す。]

で表される1種以上の単量体 (C) を水系溶媒中で混合し、密封容器内で加熱攪拌し、溶解し、前記単量体 (A)、(B) 及び (C) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下である単量体混合溶液Aを得る工程Aと、

前記単量体混合溶液Aに重合開始剤を加えて式 (1-1) :

[0087] [化34]



[式中、

a、b及びcはそれぞれ前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) を表し、
nは繰り返し数であって、2以上の整数。]

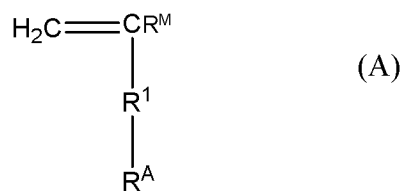
で表される重合体を含むゲルを得る工程Bとを含む製造方法によって製造することができる。

[0088] 以下、各工程について、説明する。

[0089] 工程A

工程Aでは、式 (A) :

[0090] [化35]



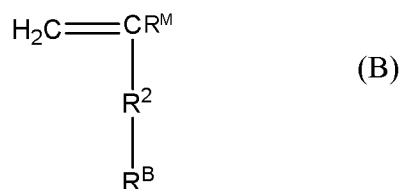
[式中、

R^M、R¹及びR^A前記と同意義を表す。]

で表される1種以上の単量体 (A)、

式 (B) :

[0091] [化36]



[式中、

R^M 、 R^2 及び R^B は前記と同意義を表す。]

で表される1種以上の単量体 (B) 及び、

式 (C) :

[0092] [化37]



[式中、

R^M 、 R^3 は前記と同意義を表す。]

で表される1種以上の単量体 (C) を水系溶媒中で混合し、溶解し、前記単量体 (A)、(B) 及び (C) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下である単量体混合溶液Aを得る。

[0093] 工程Aにおける水系溶媒としては、水、又は、水及び水と相溶性のある有機溶媒との混合溶媒が挙げられ、好ましくは、水である。

[0094] 水と相溶性のある有機溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等が挙げられる。これらの有機溶媒は、1種単独で、又は2種以上を併せて使用することができる。また、上記混合溶媒における、水と当該有機溶媒との配合割合 (体積比) は、9:1~5:5とすることが好ましく、9:1~8:2とすることが特に好ましい。

[0095] 溶媒中への単量体の溶解は、特に限定されず、例えば、以下に示す方法により行うことができる。すなわち、

単量体 (A) 及び単量体 (B) を溶媒に加えて混合し、密封容器内で加熱攪拌し、単量体 (A) 及び単量体 (B) を溶解する。得られた溶液を放冷し、これに単量体 (C) を加えて溶解させることにより行うことができる。単量体 (A)、単量体 (B) 及び単量体 (C) は、それぞれ1種のみ使用してもよく、それぞれ2種以上を使用してもよい。

[0096] 攪拌手段は特に限定されず、例えば、マグネティックスターラー及びスタ

ーラーチップを用いた方法、振とう機を用いる方法、攪拌機を用いる方法等が挙げられる。攪拌の温度及び時間は、用いる単量体 (A)、単量体 (B) 及び単量体 (C) の、種類及び濃度によるが、室温 (20~25℃) 下、1時間~3日間行うことができる。好ましくは、25℃で1時間攪拌する。

[0097] 加熱手段も特に限定されず、例えば、ホットスターラーを用いる方法、恒温槽を用いる方法等が挙げられる。加熱の温度及び時間は、用いる単量体 (A)、単量体 (B) 及び単量体 (C) の、種類及び濃度によるが、1時間から2日間の間、40~90℃に加温して行うことができる。好ましくは、70~90℃で1~3時間加温することにより行う。

[0098] 溶媒中への単量体の溶解は、上記攪拌終了後に加熱することにより行ってもよいし、上記一定時間攪拌後、さらに攪拌を続けながら加熱することにより行ってもよい。

[0099] 溶媒中に溶解する単量体の割合 (単量体全体で100モル%とする) としては、例えば、前記単量体 (A) を1~10モル%及び前記単量体 (B) を1~10モル%含有することが好ましく、前記単量体 (A) を1~5モル%及び前記単量体 (B) を1~5モル%含有することがより好ましく、前記単量体 (A) を3~4モル%及び前記単量体 (B) を3~4モル%含有することがさらに好ましく、前記単量体 (A) を3モル%及び前記単量体 (B) を3モル%含有することが特に好ましい。

[0100] 前記単量体混合溶液Aは、本発明の効果を妨げない範囲で、上記の単量体以外の化合物、単量体等を含んでいてもよい。

[0101] 工程B

工程Bでは、前記単量体混合溶液A中の単量体を重合させることにより、式 (1-1) :

[0102] [化38]



[式中、

a、b及びcはそれぞれ前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) を表す。]

で表される重合体を含むゲルを得る。

- [0103] 工程Bにおける重合反応は、前記単量体混合溶液A中に、重合開始剤、及び必要に応じて重合促進剤を加えて行う。
- [0104] 重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム（以下、APSと称することもある）、アゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNと称することもある）、1,1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、光重合開始剤（イルガキュア（登録商標）シリーズ等）等が挙げられる。好ましくは、APS、AIBNである。
- [0105] 重合開始剤の濃度としては、総モノマー量に対し、0.5～5モル%とすることが好ましい。
- [0106] 工程Bにおいては、さらに、化学架橋剤を加えてもよい。化学架橋剤としては前記のものを用いることができる。
- [0107] 化学架橋剤の濃度としては、前記単量体（A）、前記単量体（B）及び前記単量体（C）の種類と割合によって異なり、5モル%以下の範囲で適宜選択することができる。
- [0108] 重合促進剤としては、例えば、[2-（ジメチルアミノ）エチル]ジメチルアミン（以下、TEMEDと称することもある）等が挙げられる。好ましくは、TEMEDである。
- [0109] 重合反応は、0～100℃で行うことができる。好ましくは、20～25℃である。重合反応の時間は、1～24時間であり、好ましくは、12～24時間である。
- [0110] 重合開始剤として、光重合開始剤を用いる場合は、例えば、前記単量体混合溶液A中に、重合開始剤、及び必要に応じて重合促進剤を加えて得られる液状組成物に波長200～400 nmのUV光を照射することにより重合反応を行うことができる。
- [0111] 工程A及び工程Bを含む製造方法によって得られるゲルにおける前記単量体単位（a）、（b）及び（c）の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下であることが好ましく、2.0～3.0 mol/kgであることがより好ましく、2.0 mol/kgで

あることが特に好ましい。

[0112] 本発明の製造方法は、前記工程A及び前記工程Bにより得られたゲルを乾燥し、キセロゲルを得る工程Cをさらに含むことができる。

[0113] ゲルを乾燥させる方法としては特に限定されず、例えば、室温（20～25℃）下、8時間～3日間放置することにより行うことができる。好ましくは、25℃で3日間放置する。

[0114] 本発明の自己修復材料は、その優れた強靱性と自己修復性及び形状記憶性を活かし、例えば、ペイント樹脂やコーティングフィルム、衝撃吸収材、プラスチック容器、医療用血管塞栓材（ヒドロゲルビーズ等）等の用途に用いることができる。

[0115] 本発明の自己修復材料の製造法においては、前記の種々の用途に合わせてゲル化又はキセロゲル化を行うことができる。例えば、フィルム状の自己修復材料を製造する場合は、前記単量体混合溶液A中に、重合開始剤、及び必要に応じて重合促進剤を加えて得られる液状組成物をガラス板等で挟みこむか、あるいは、エアブラシ等を用いて前記液状組成物を噴霧塗布し、これをゲル化あるいはキセロゲル化する方法等が考えられる。

実施例

[0116] 以下に、実施例を挙げてさらに詳細に説明する。但し、本発明はかかる実施例になんら限定されるものではない。

[0117] [測定機器]

実施例及び比較例において、各種物性測定は以下のとおり測定した。

[0118] <伸縮性>

圧縮試験

測定機器：YAMADEN製 RE-33005B

測定条件：テフロン（登録商標）製の円柱型プランジャー（直径 5 mm）を用いて、水平に設置したサンプルに上から押し込み、与えたひずみに対する応力を計測した。得られた応力-ひずみ曲線の初期勾配をひずみ100%に補外した値からサンプルの弾性率を算出した。

[0119] 引張り試験

測定機器：SHIMADZU製 AUTOGRAPH AG-X plus

測定条件：適切なサイズに成形したサンプルを測定用クリップに上下から固定し、上下方向に引っ張り、与えたひずみに対する応力を計測した。得られた応力-ひずみ曲線からサンプルの力学特性を評価した。

[0120] <自己修復性>

膜厚測定

測定機器：KEYENCE製 VK-X150

測定条件：フィルム状に成形したサンプルを水平に設置し上方からレーザ一顕微鏡で観察し、フィルムの上面と下面に相当する高さを計測し、それらの差から膜厚を算出した。

[0121] <¹H NMR 測定（組成比算出）>

測定機器：JEOL製 ECA-500

測定温度：30℃

溶媒 : DMSO-d⁶ <ゲル>

[0122] 実施例 1 サンプル瓶（3 mL）に、単量体（A）として6-アクリルアミド-β-シクロデキストリン（βCD-AAm）、及び単量体（B）として1-アクリルアミドアダマンタン（Ad-AAm）に水を加えて混合し、密封して90℃にて3時間加熱攪拌した。得られた溶液を室温まで放冷し、そこに単量体（C）としてアクリルアミド（AAm）（和光純薬工業株式会社製）を加えて溶解した。得られた溶液におけるβCD-AAm、Ad-AAm及びAAmの濃度並びにこれらの単量体の総濃度をそれぞれ20 mmol/kg、20 mmol/kg、1.96 mol/kg及び2 mol/kgとした。その後、過硫酸アンモニウム（APS）20 mmol/kg及び[2-（ジメチルアミノ）エチル]ジメチルアミン（TEMED）20 mmol/kgをこの順に加え、室温で1時間放置して重合させ、洗浄し、単量体の総量に対してβCD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がいずれも1モル%であるゲル（HG1）を得た。

[0123] 実施例 2

単量体の総量に対してβCD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がい

ずれも2モル%であることを除き、実施例1と同様にしてゲル (HG2) を得た。
。

[0124] 実施例3

単量体の総量に対して β CD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がいずれも3モル%であることを除き、実施例1と同様にしてゲル (HG3) を得た。
。

[0125] 実施例4

単量体の総量に対して β CD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がいずれも4モル%であることを除き、実施例1と同様にしてゲル (HG4) を得た。
。

[0126] 実施例5

単量体の総量に対して β CD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がいずれも5モル%であることを除き、実施例1と同様にしてゲル (HG5) を得た。
。

[0127] 実施例6

単量体の総濃度を2.5 mol/kgとしたことを除き、実施例2と同様にしてゲル (HG6) を得た。

[0128] 実施例7

単量体の総濃度を3.0 mol/kgとしたことを除き、実施例2と同様にしてゲル (HG7) を得た。

[0129] 実施例8

単量体 (B) として、1-アクリルアミドアダマンタン (Ad-AAm) に替えてアダマンテートM-104 (登録商標、大阪有機化学工業株式会社製) を用いたことを除き、実施例2と同様にしてゲル (HG8) を得た。

[0130] 実施例9

単量体 (B) として、1-アクリルアミドアダマンタン (Ad-AAm) に替えてアダマンテートM-105 (登録商標、大阪有機化学工業株式会社製) を用いたことを除き、実施例2と同様にしてゲル (HG9) を得た。

[0131] 実施例 1 0

単量体 (B) として、1-アクリルアミドアダマンタン (Ad-AAm) に替えてアダマンテートM-109 (登録商標、大阪有機化学工業株式会社製) を用いたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG10) を得た。

[0132] 実施例 1 1

単量体 (B) として、1-アクリルアミドアダマンタン (Ad-AAm) に替えてアダマンテートHM (登録商標、大阪有機化学工業株式会社製) を用いたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG11) を得た。

[0133] 実施例 1 2

単量体 (B) として、1-アクリルアミドアダマンタン (Ad-AAm) に替えてMADMA (登録商標、大阪有機化学工業株式会社製) を用いたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG12) を得た。

[0134] 実施例 1 3

単量体 (B) として、1-アクリルアミドアダマンタン (Ad-AAm) に替えてEAMA(P) (登録商標、大阪有機化学工業株式会社製) を用いたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG13) を得た。

[0135] 実施例 1 4

単量体 (C) として、アクリルアミド (AAm) (和光純薬工業株式会社製) に替えてN,N-ジメチルアクリルアミド (DMA) (シグマアルドリッチ社製) を用いたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG14) を得た。

[0136] 実施例 1 5

単量体 (C) として、アクリルアミド (AAm) (和光純薬工業株式会社製) に替えてN-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) (和光純薬工業株式会社製) を用いたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG15) を得た。

[0137] 実施例 1 6

単量体 (C) として、アクリルアミド (AAm) (和光純薬工業株式会社製) に替えてヒドロキシエチルアクリレート (HEA) (東京化成工業株式会社製) を用いたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG16) を得た。

[0138] 実施例 1 7

単量体 (C) として、アクリルアミド (AAm) (和光純薬工業株式会社製) に替えてヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) (東京化成工業株式会社製) を用いたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG17) を得た。

[0139] 実施例 1 8

単量体 (C) として、アクリルアミド (AAm) (和光純薬工業株式会社製) に替えてヒドロキシメチルアクリルアミド (HMAAm) (和光純薬工業株式会社製) を用いたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG18) を得た。

[0140] 実施例 1 9

サンプル瓶 (3 mL) に、単量体 (A) として 6-アクリルアミド- β -シクロデキストリン (β CD-AAm)、及び単量体 (B) として 1-アクリルアミドアダマンタン (Ad-AAm) に水を加えて混合し、密封して 90°C にて 3 時間加熱攪拌した。得られた溶液を室温まで放冷し、そこに単量体 (C) としてアクリルアミド (AAm) (和光純薬工業株式会社製)、及び化学架橋剤として N,N'-メチレンビスアクリルアミド (MBAAm) (ナカライテスク株式会社製) を加えて溶解した。得られた溶液における β CD-AAm、Ad-AAm、AAm、MBAAm の濃度並びにこれらの単量体の総濃度をそれぞれそれぞれ 20 mmol/kg、20 mmol/kg、10 mmol/kg、1.94 mol/kg 及び 2 mol/kg とした。その後、過硫酸アンモニウム (APS) 20 mmol/kg 及び [2-(ジメチルアミノ)エチル]ジメチルアミン (TEMED) 20 mmol/kg をこの順に加え、室温で 1 時間放置して重合させ、洗浄し、単量体の総量に対して β CD-AAm 由来単位、Ad-AAm 由来単位及び MBAAm 由来単位のモル比がそれぞれ 2 モル%、2 モル%、2 モル% 及び 1 モル% であるゲル (HG19) を得た。

[0141] <キセロゲル>

実施例 2 0

実施例 2 と同様にして得たゲルを乾燥し、キセロゲル (XG1) を得た。

[0142] 実施例 2 1

実施例 1 4 と同様にして得たゲルを乾燥し、キセロゲル (XG2) を得た。

[0143] 実施例 2 2

実施例 1 5 と同様にして得たゲルを乾燥し、キセロゲル (XG3) を得た。

[0144] 実施例 2 3

実施例 1 6 と同様にして得たゲルを乾燥し、キセロゲル (XG4) を得た。

[0145] 実施例 2 4

実施例 1 7 と同様にして得たゲルを乾燥し、キセロゲル (XG5) を得た。

[0146] 実施例 2 5

実施例 1 8 と同様にして得たゲルを乾燥し、キセロゲル (XG6) を得た。

[0147] 実施例 2 6 (サンドイッチ法によるフィルム状のゲル)

サンプル瓶 (3 mL) に、単量体 (A) として6-アクリルアミド- β -シクロデキストリン (β CD-AAm)、及び単量体 (B) として1-アクリルアミドアダマンタン (Ad-AAm) に水を加えて混合し、密封して90°Cにて3時間加熱攪拌した。得られた溶液を室温まで放冷し、そこに単量体 (C) としてアクリルアミド (AAm) (和光純薬工業株式会社製) を加えて溶解した。得られた溶液における β CD-AAm、Ad-AAm及びAAmの濃度並びにこれらの単量体の総濃度をそれぞれ20 mmol/kg、20 mmol/kg、1.96 mol/kg及び2 mol/kgとした。この液に光重合開始剤 (イルガキュア (登録商標)) を加えた溶液をテフロン (登録商標) とガラスで挟み、UV光を照射することによってフィルム状のゲルを得た。

[0148] 実施例 2 7 (サンドイッチ法によるフィルム状のゲル)

サンプル瓶 (3 mL) に、単量体 (A) として6-アクリルアミド- β -シクロデキストリン (β CD-AAm)、及び単量体 (B) として1-アクリルアミドアダマンタン (Ad-AAm) に水を加えて混合し、密封して90°Cにて3時間加熱攪拌した。得られた溶液を室温まで放冷し、そこに単量体 (C) としてアクリルアミド (AAm) (和光純薬工業株式会社製) を加えて溶解した。得られた溶液における β CD-AAm、Ad-AAm及びAAmの濃度並びにこれらの単量体の総濃度をそれぞれ20 mmol/kg、20 mmol/kg、1.96 mol/kg及び2 mol/kgとした。この液に光重合開始剤 (イルガキュア (登録商標)) を加えた溶液を2枚のガラスで挟み、UV光を照射することによってフィルム状のゲルを得た。

[0149] 実施例 28 (エアブラシ法によるフィルム状のゲル)

サンプル瓶 (3 mL) に、単量体 (A) として6-アクリルアミド- β -シクロデキストリン (β CD-AAm)、及び単量体 (B) として1-アクリルアミドアダマンタン (Ad-AAm) に水を加えて混合し、密封して90°Cにて3時間加熱攪拌した。得られた溶液を室温まで放冷し、そこに単量体 (C) としてアクリルアミド (AAm) (和光純薬工業株式会社製) を加えて溶解した。得られた溶液における β CD-AAm、Ad-AAm及びAAmの濃度並びにこれらの単量体の総濃度をそれぞれ20 mmol/kg、20 mmol/kg、1.96 mol/kg及び2 mol/kgとした。この液に光重合開始剤 (イルガキュア (登録商標)) を加えた溶液をエアブラシを用いてガラスの表面に塗布し、UV光を照射することによってフィルム状のゲルを得た。

[0150] 比較例 1

単量体の総濃度を1 mol/kgとしたことを除き、実施例 1 と同様にしてゲル (HG20) を得た。

[0151] 比較例 2

単量体の総濃度を1 mol/kgとしたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG21) を得た。

[0152] 比較例 3

単量体の総濃度を1 mol/kgとしたことを除き、実施例 3 と同様にしてゲル (HG22) を得た。

[0153] 比較例 4

単量体の総濃度を1.5 mol/kgとしたことを除き、実施例 2 と同様にしてゲル (HG23) を得た。

[0154] 比較例 5

ポリウレタン製耐震用ゴム (輸入販売元: コーナン商事株式会社)

比較例 6

サンプル瓶 (3 mL) に、単量体 (C) としてヒドロキシエチルアクリレート (HEA) (東京化成工業株式会社製)、及び化学架橋剤としてN,N-メチレンビスアクリルアミド (MBAAm) (ナカライテスク株式会社製) を加えて溶解した

。得られた溶液における、HEA、MBAAmの濃度並びにこれらの単量体の総濃度をそれぞれ1.98 mol/kg、20 mmol/kg、及び2 mol/kgとした。その後、過硫酸アンモニウム (APS) 20 mmol/kg及び [2- (ジメチルアミノ) エチル] ジメチルアミン (TEMED) 20 mmol/kgをこの順に加え、室温で1時間放置して重合させ、洗浄しゲルを得、該ゲルを乾燥し、キセロゲル (XG7) を得た。

[0155] 試験例 1 (伸縮性の評価)

試験例 1 - 1 (圧縮試験)

上記の試験法により得られた応力-ひずみ曲線の初期傾きからゲルのヤング率 (E) を測定した。実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 4 のゲルにおける圧縮試験の結果を図 1 ~ 3 に示す。

[0156] 図 1 及び 2 に示す通り、単量体の総量に対し、 β CD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がいずれも2モル%である場合、単量体の総濃度が2 mol/kg以上であることにより、ヤング率が顕著に向上した。また、図 3 に示す通り、単量体の総濃度が2 mol/kgである場合、単量体の総量に対して β CD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がいずれも3モル%である場合において、最も高いヤング率を示した。

[0157] 試験例 1 - 2 (引張り試験)

上記の試験法により得られた応力-ひずみ曲線を図 4 ~ 9 に示す。

[0158] 図 4 に示す通り、単量体の総濃度が2 mol/kgである場合、単量体の総量に対して β CD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比が高くなるに従って、ヤング率及び破断伸度が向上した (実施例 1 ~ 3) 。

[0159] また、図 5 に示すとおり、単量体の総濃度が2 mol/kgであって、単量体の総量に対して β CD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がいずれも3モル%である場合 (実施例 3)、比較例 5 であるポリウレタン製耐震用ゴムに対して同等のヤング率を示しながら、極めて高い破断伸度を示した。

[0160] また、図 6 に示すとおり、単量体 (B) としてアダマンテートM-104を用いた場合 (実施例 8)、同一の組成比でAd-AAmを用いた場合 (実施例 2) と比べてヤング率は低いものの、高い破断伸度を示した。

[0161] また、図7に示すとおり、単量体(C)として、NIPAAmを用いた場合(実施例15)、同一の組成比でAAmを用いた場合(実施例2)と比べてヤング率は低いものの、高い破断伸度を示した。

[0162] 図8及び9は、キセロゲルにおける引張り試験による応力-ひずみ曲線である。単量体(C)として、DMA、HEA、HEMA又はHMAAmを用いた場合(それぞれ実施例21、23~25)、同一の組成比でAAmを用いた場合(実施例20)と比べてヤング率は低いものの、高い破断伸度を示した。また、図9に示すとおり、単量体(A)および単量体(B)を用いず、単量体(C)としてHEAを用い、化学架橋剤としてMBAAmを2モル%含む場合(比較例6)と比べ、単量体(A)及び単量体(B)を用いたキセロゲルでは高い破断伸度を維持したまま高い破断強度を示した。

[0163] 試験例1-3(繰返し引張り試験)

比較例1、実施例2及び実施例7のゲルを用いて、繰返し引張り試験を行った。引張り速度は1 mm/sとした。ゲルに対し、ひずみを以下のように繰返し加えてその応力を測定した。加えたひずみと時間との関係及び得られた応力-ひずみ曲線を図10に示す。

- [0164] (1) 0%→200%→0%
(2) 0%→400%→0%
(3) 0%→600%→0%
(4) 0%→800%→0%
(5) 0%→1000%→0%

[0165] 試験例2(強靱性の評価)

試験例2-1(切断試験)

図11に示す通り、単量体の総濃度が2 mol/kgであって、単量体の総量に対して β CD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がいずれも3モル%であるゲル(実施例3)は、カッターにより切断を試みた場合であっても、容易に切断されなかった。

[0166] 試験例2-2(鉛筆貫通試験及びカッター刃貫通試験)

図 1 1 に示す通り、単量体の総濃度が2 mol/kgであって、単量体の総量に対して β CD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がいずれも2モル%であるゲル（実施例 2）は、尖った鉛筆の先端又はカッター刃の先端による貫通を試みた場合であっても、容易に貫通されなかった。

[0167] 試験例 3（自己修復性）

試験例 3 - 1（切断片再接着試験）

単量体の総濃度が2 mol/kgであって、単量体の総量に対して β CD-AAm由来単位及びAd-AAm由来単位のモル比がいずれも3モル%であるゲル（実施例 3）をカッターを用いて高い力をかけて切断した切断片を、その切断面で接触させたところ、再接着した。ゲルを切断し、接触させ、再接着する工程を図 1 2 に示す。

[0168] 試験例 3 - 2（傷修復性）

実施例 2 6～2 8 で得られたフィルム状のゲルを室温で静置し乾燥させた。得られたフィルム状のキセロゲルの表面に、剃刀で傷を付した。キセロゲル表面の前記傷部に、少量の水を添加することによって、該傷は修復した。

[0169] キセロゲルに傷を付し、水の添加により修復する過程を図 1 3 に示す。

[0170] また、実施例 2 6～2 8 におけるフィルム状のキセロゲルの膜厚、及び剃刀で傷を付したときの自己修復前後の膜厚をそれぞれ図 1 4 及び 1 5 に示す。剃刀による傷の深さを示す膜厚の高低差が極めて小さくなり、自己修復したことが認められた。

請求の範囲

[請求項1] 自己修復材料であって、

式 (A) :

[化1]



[式中、

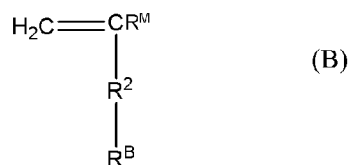
R^{M} は水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、 R^{1} はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個の置換基を有してもよいアミノ基、1個以上の置換基を有してもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^{A} は α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン又は γ -シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A) に由来する単量体単位 (a) 、

式 (B) :

[化2]



[式中、 R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^{2} はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個の置換基を有してもよい

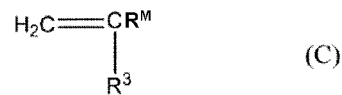
アミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1個の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基を表し、

R^B はそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよい炭素数1~30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1個の基からなる群より選択される1種を表し、

R^2 と R^B とは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1個の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B) に由来する単量体単位 (b)、及び式 (C) :

[化3]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有していてもよいアミド基を表す。]

で表される1種以上の単量体 (C) に由来する単量体単位 (c) を含む重合体であって、

式 (1-1) :

[化4]



[式中、

a、b及びcはそれぞれ前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) を表し、nは繰り返し数であって、2以上の整数。]

で表される重合体と、

水系媒体とを含み、

前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下のゲルである、自己修復材料。

[請求項2]

自己修復材料であって、

式 (A) :

[化5]



[式中、

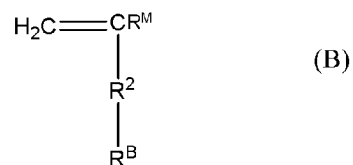
R^{M} は水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、 R^1 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個の置換基を有してもよいアミノ基、1個以上の置換基を有してもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^{A} は α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン又は γ -シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A) に由来する単量体単位 (a)、

式 (B) :

[化6]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^2 はヒドロキシル基、チオール

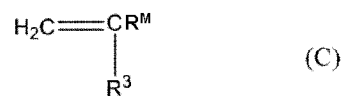
基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^B はそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよい炭素数1~30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、

R^2 と R^B とは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1価の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B) に由来する単量体単位 (b)、及び式 (C) :

[化7]



[式中、

R^M は上記式 (A) の R^M と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有していてもよいアミド基を表す。]

で表される1種以上の単量体 (C) に由来する単量体単位 (c) を含む重合体であって、

式 (1-1) :

[化8]



[式中、

a、b及びcはそれぞれ前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) を表し、
nは繰り返し数であって、2以上の整数。]

で表される重合体と、

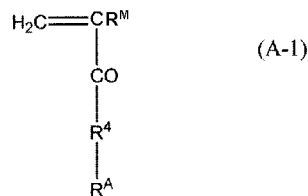
水系媒体とを含み、

前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下のゲルを乾燥させて得られるキセロゲルである、自己修復材料。

[請求項3] 前記自己修復材料中における、単量体単位の総量に対する前記単量体単位 (a) 及び (b) の割合が、それぞれ1~10モル%及び1~10モル%の範囲に含まれる、請求項1又は2に記載の自己修復材料。

[請求項4] 前記単量体 (A) が式 (A-1) :

[化9]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^{A} は、酸素原子又は $-\text{NR}^{\text{B}}$ を表し、

R^{B} は、水素原子又は1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基を表し、

R^{A} は前記と同意義を表す。]

で表される1種以上の単量体である、請求項1~3のいずれか一項に記載の自己修復材料。

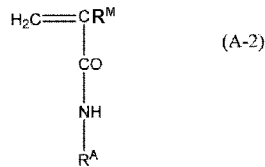
[請求項5] 前記式 (B) において、前記 R^{C} が、アルキル基、アルデヒド基、カルボキシル基及びアミド基からなる群より選択される1個の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基である、請求項1~4のいずれか一項に記載の自己修復材料。

[請求項6] 前記式 (B) において、前記 R^2 及び R^3 が一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよいアダマンチルアミド基を形成している、請求項1～5のいずれか一項に記載の自己修復材料。

[請求項7] 前記単量体 (B) がアクリルアミドアダマンタンである、請求項1～6のいずれか一項に記載の自己修復材料。

[請求項8] 前記単量体 (A) が式 (A-2) :

[化10]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^{A} は前記と同意義を表す。]

で表される1種以上の単量体である、請求項1～7のいずれか一項に記載の自己修復材料。

[請求項9] 前記 R^{A} が、 β -シクロデキストリンである、請求項1～8のいずれか一項に記載の自己修復材料。

[請求項10] 式 (A) :

[化11]



[式中、

R^{M} は水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、 R^{I} はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基

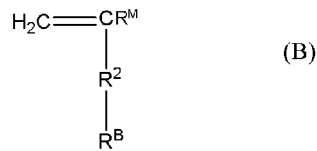
からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^A は α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン又は γ -シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A)、

式 (B) :

[化12]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^2 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^{B} はそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよい炭素数1~30のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、

R^2 と R^{B} とは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1価の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B)、

式 (C) :

[化13]



[式中、

R^M は上記式 (A) の R^M と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有していてもよいアミド基を表す。]

で表される1種以上の単量体 (C)、

重合開始剤、及び

水系溶媒を含み、

前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下である、

請求項 1 又は 2 に記載の自己修復材料を製造するための液状組成物。

[請求項11]

自己修復材料の製造方法であって、

式 (A) :

[化14]



[式中、

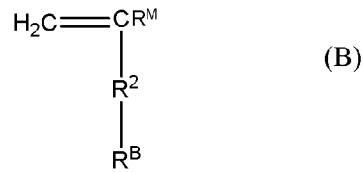
R^M は水素、メチル基、エチル基、プロピル基及びイソプロピル基からなる群より選択され、 R^1 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1個の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基を表し、

R^A は α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン又は γ -シクロデキストリンを表す。]

で表される1種以上の単量体 (A) 、

式 (B) :

[化15]



[式中、

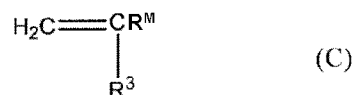
R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^2 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を表し、

R^{B} はそれぞれ1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基及び有機金属錯体から水素原子を1個除去することにより形成される1価の基からなる群より選択される1種を表し、

R^2 と R^{B} とは一緒になって、1個以上の置換基を有していてもよい1価の基を形成していてもよい。]

で表される1種以上の単量体 (B) 及び、式 (C) :

[化16]



[式中、

R^{M} は上記式 (A) の R^{M} と同義であり、 R^3 はハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、1個の置換基を有していてもよいアミノ基、1個の置換基を有していてもよいカルボキシル基又は1個の置換基を有して

いてもよいアミド基を表す。]

で表される1種以上の単量体 (C) を水系溶媒中で混合し、溶解し、前記単量体 (A)、(B) 及び (C) の総濃度が2.0 mol/kg以上5.0 mol/kg以下である単量体混合溶液Aを得る工程Aと、

前記単量体混合溶液Aに重合開始剤を加えて式 (1-1) :

[化17]



[式中、

a、b及びcはそれぞれ前記単量体単位 (a)、(b) 及び (c) を表し、nは繰り返し数であって、2以上の整数。]

で表される重合体を含むゲルを得る工程Bとを含む、製造方法。

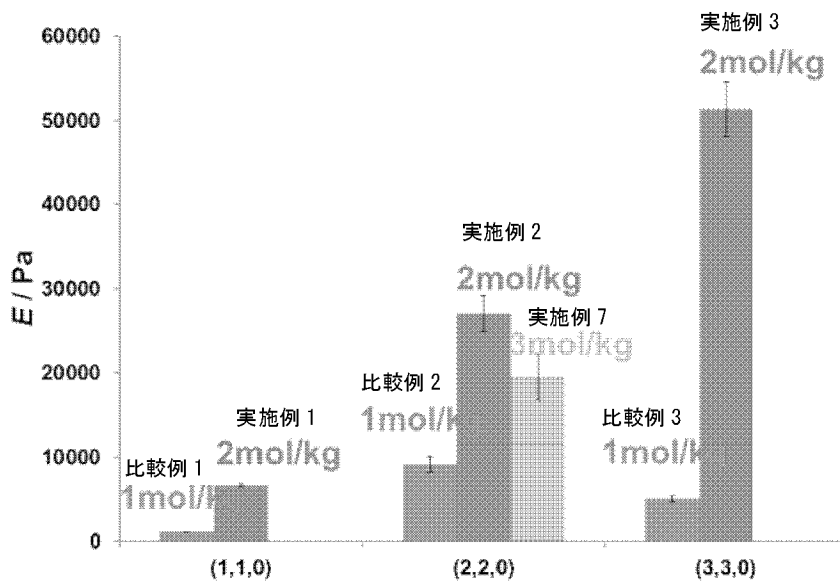
[請求項12] 前記工程Bで得られたゲルを乾燥させてキセロゲルを得る工程Cをさらに含む、請求項11に記載の製造方法。

[請求項13] 前記単量体混合溶液Aにおける単量体 (A)、(B) 及び (C) の総量に対する前記単量体 (A) 及び前記単量体 (B) のモル比が、それぞれ1~10モル%及び1~10モル%の範囲に含まれる、請求項11又は12に記載の製造方法。

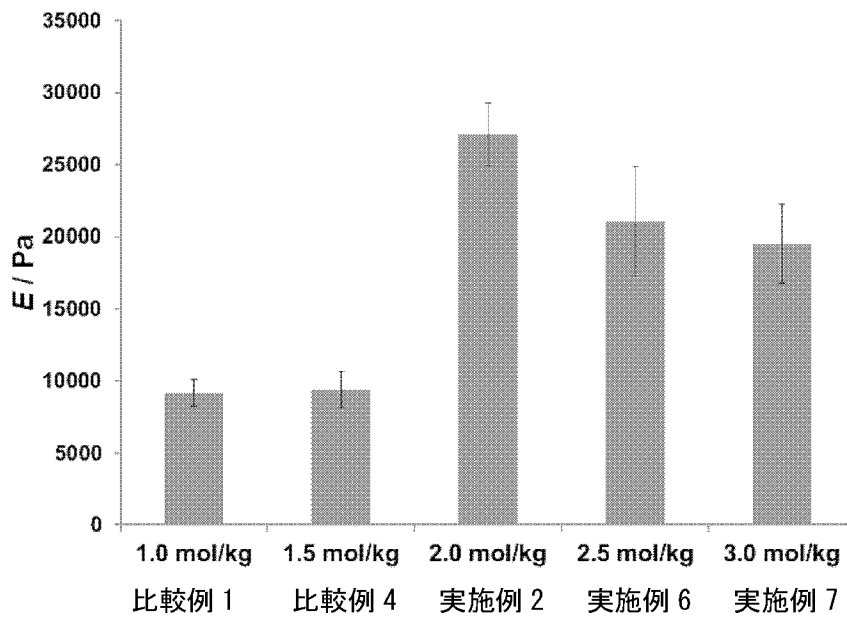
[請求項14] 前記重合開始剤が、光重合開始剤である、請求項11~13のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項15] 前記重合開始剤が、過硫酸アンモニウム (APS) 又はN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) である、請求項11~14のいずれか一項に記載の製造方法。

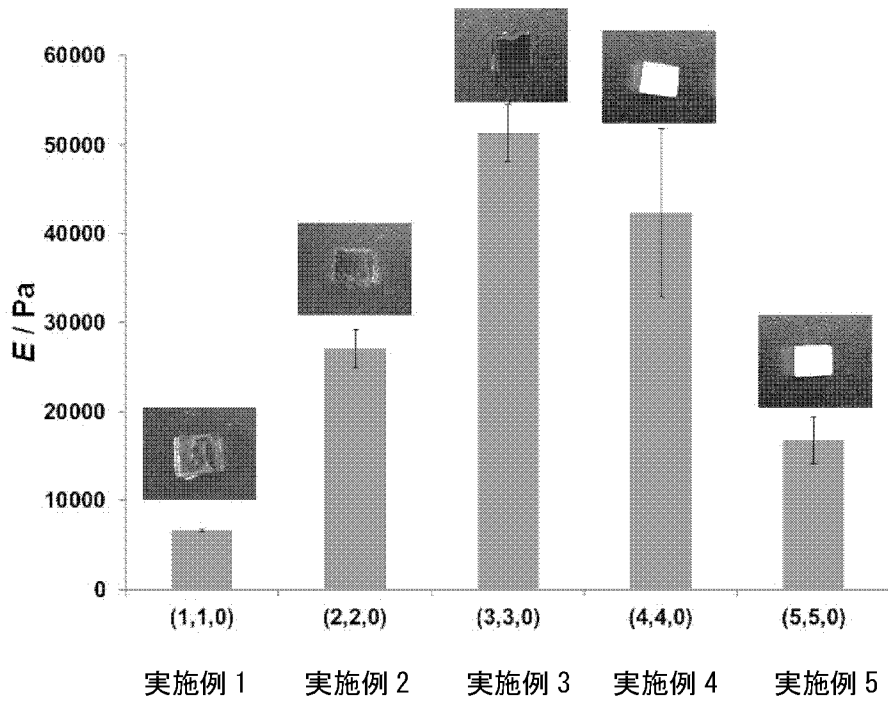
[図1]



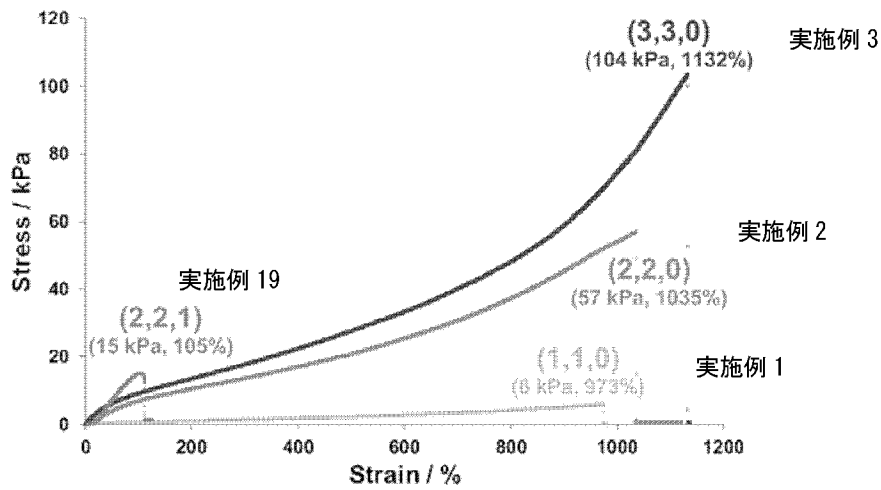
[図2]



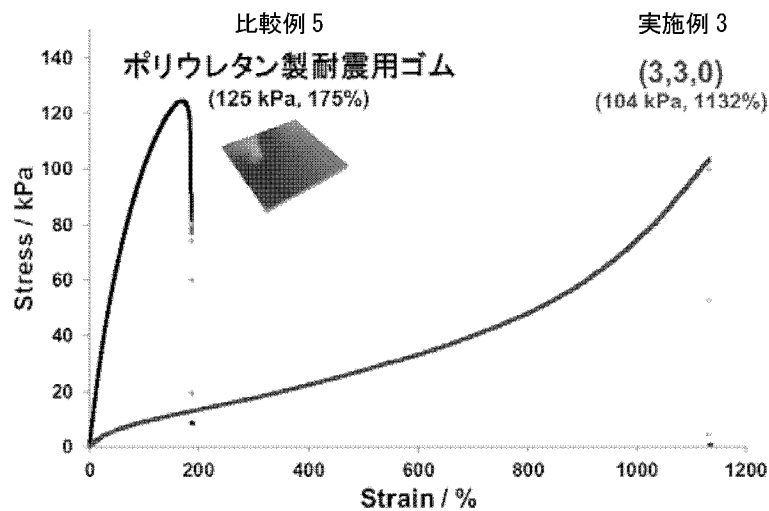
[図3]



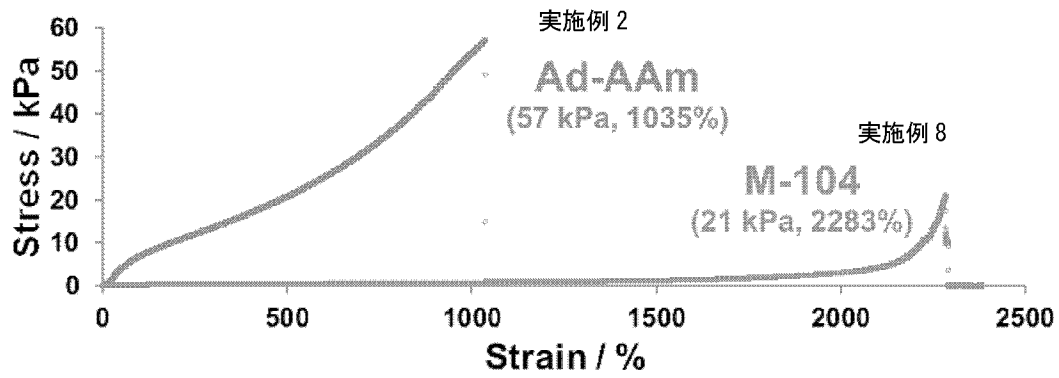
[図4]



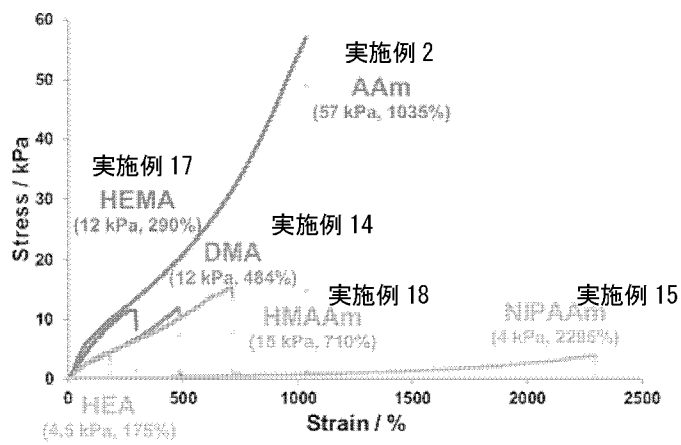
[図5]



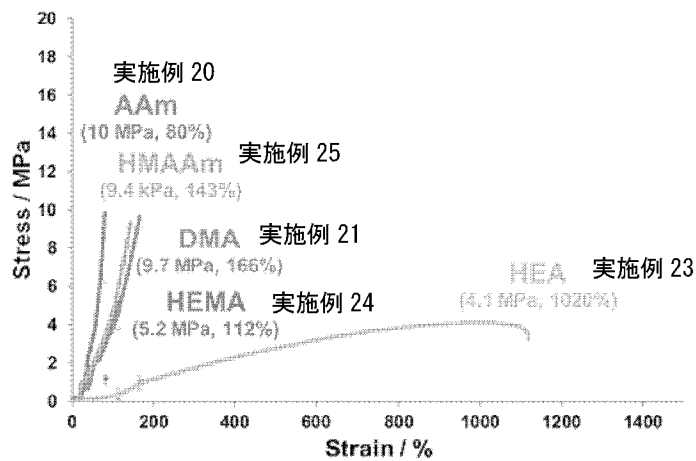
[図6]



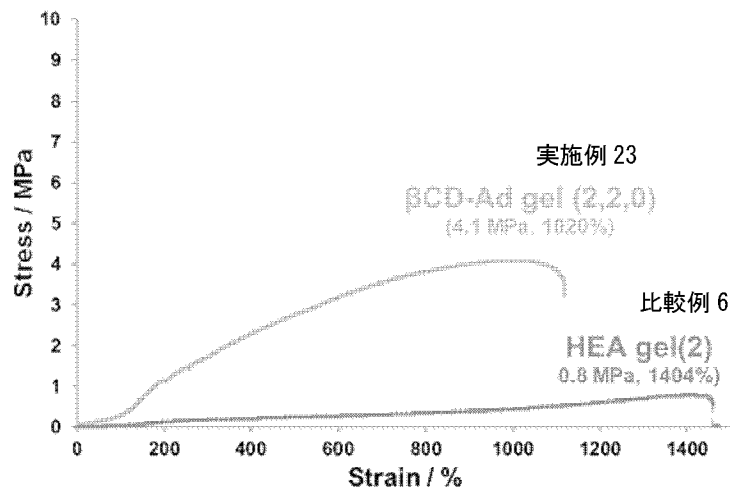
[図7]



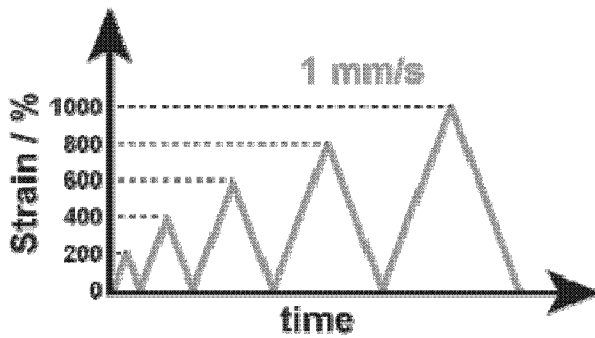
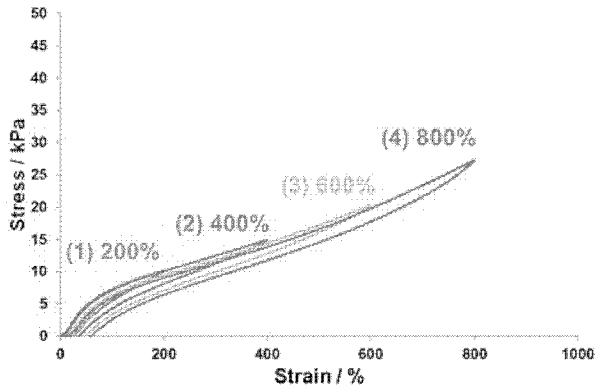
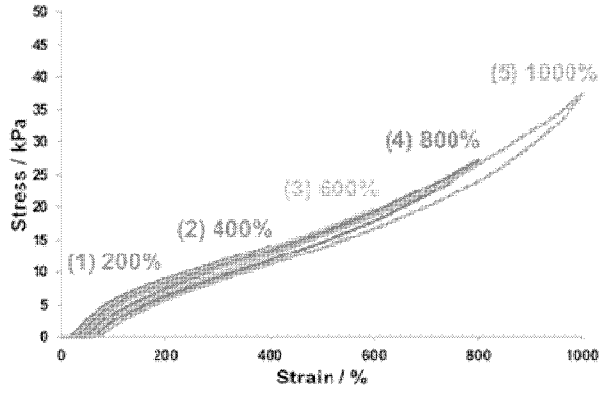
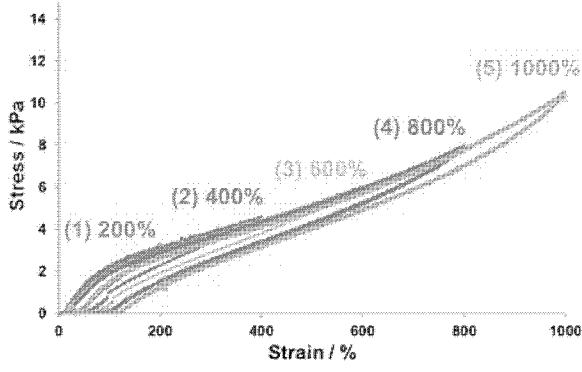
[図8]



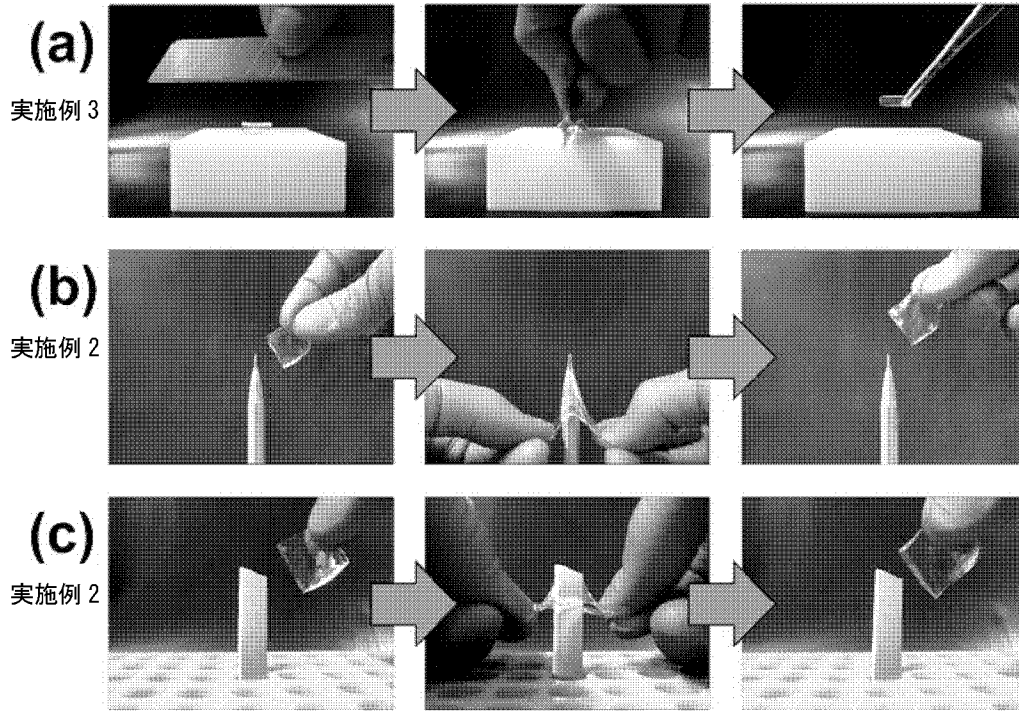
[図9]



[図10]

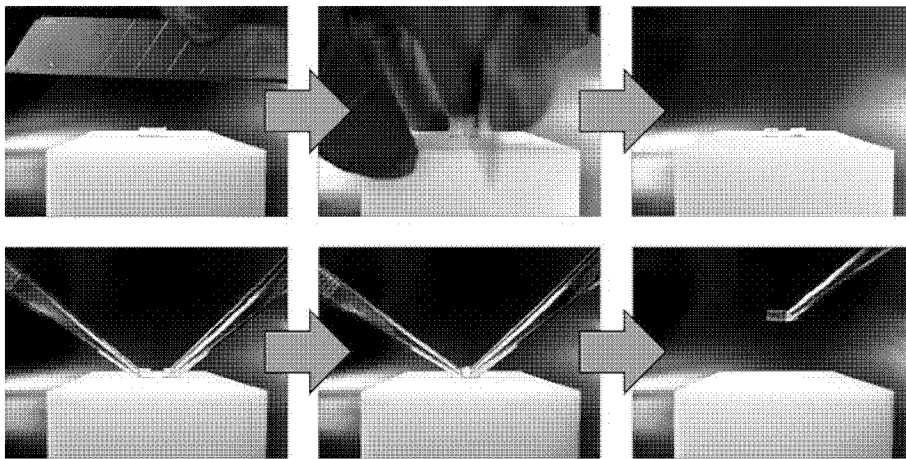


[図11]

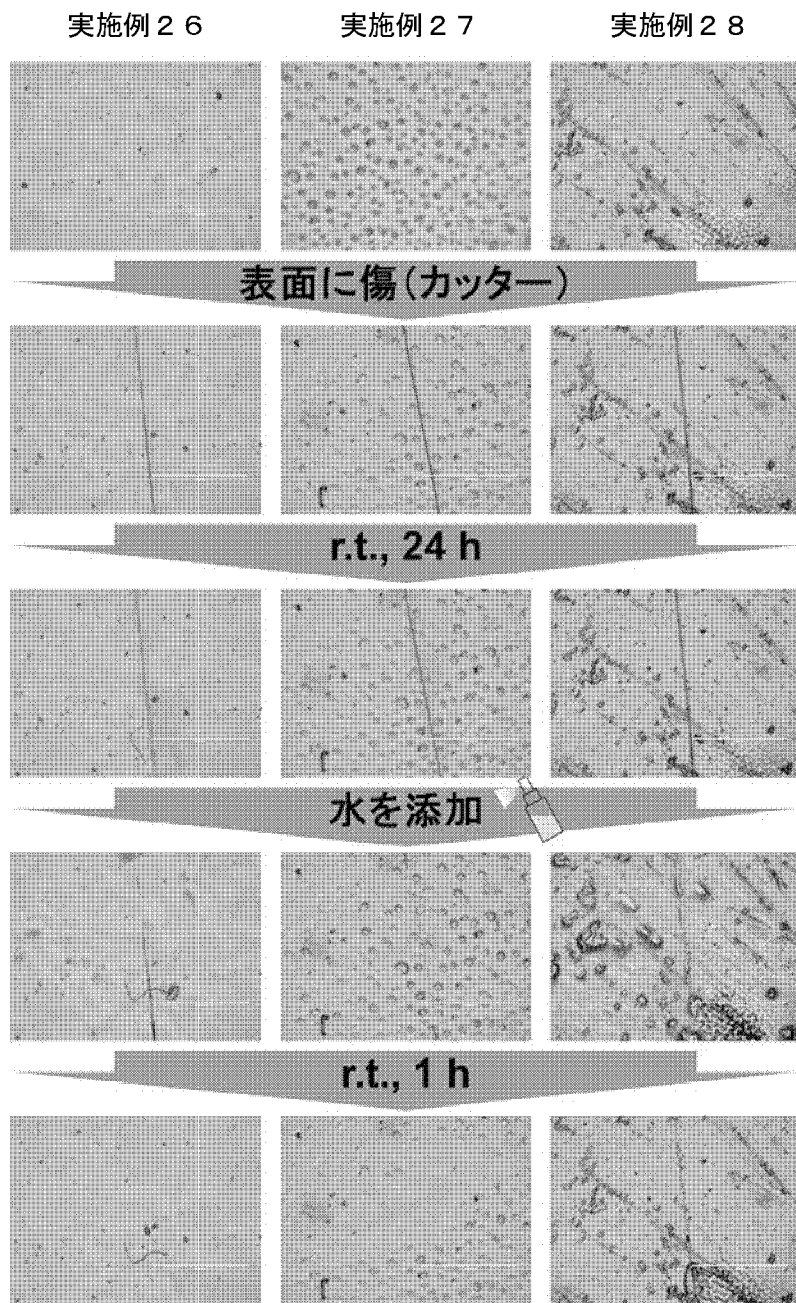


[図12]

実施例 3

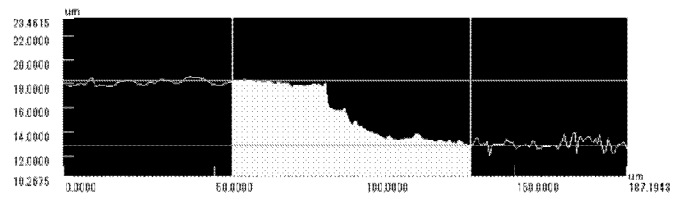
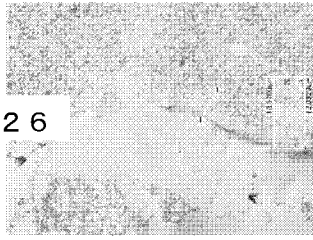


[図13]

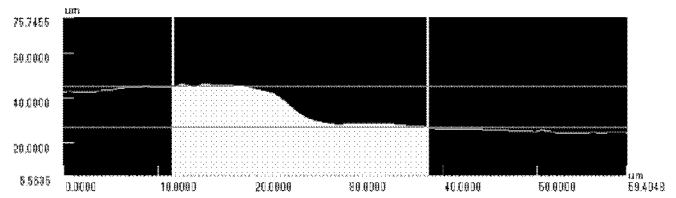


[図14]

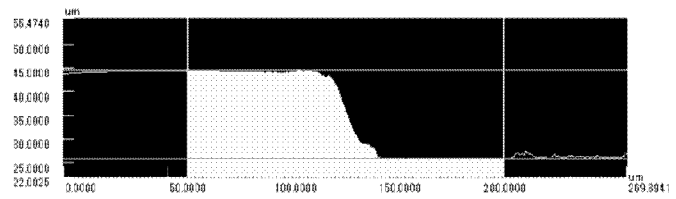
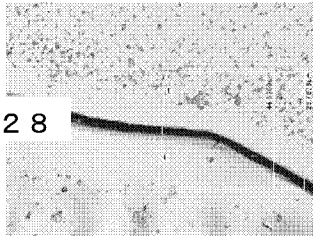
実施例 2 6

膜厚 : $5.4 \pm 0.1 \mu\text{m}$

実施例 2 7

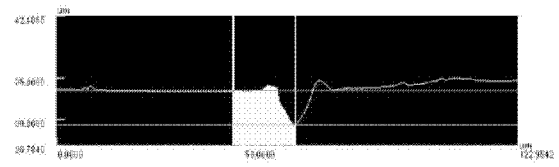
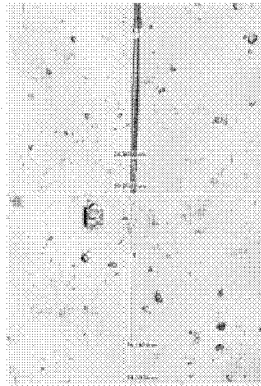
膜厚 : $17.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$

実施例 2 8

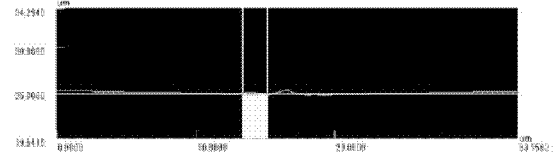
膜厚 : $18.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$

[図15]

修復前
実施例 2 6

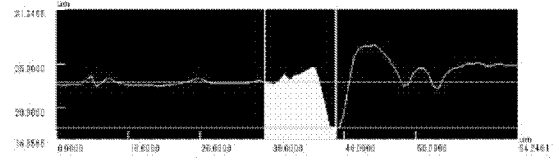
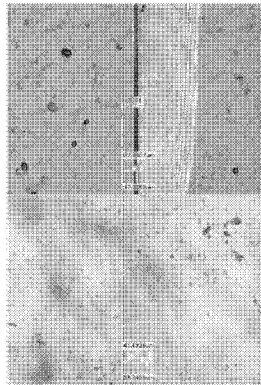


修復後

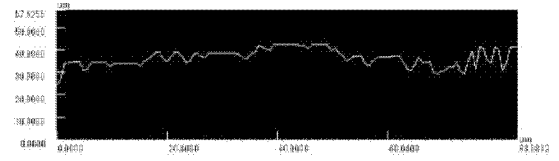


高低差 : 4.1 μm \rightarrow 0.14 μm

修復前
実施例 2 7

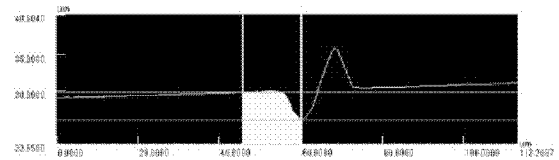
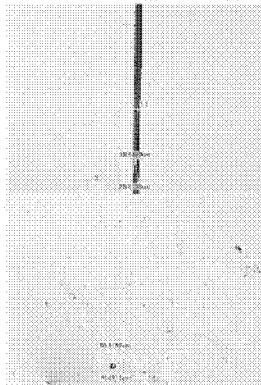


修復後

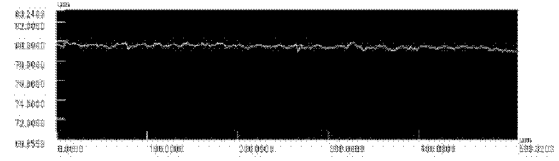


高低差 : 5.3 μm \rightarrow 計測不能

修復前
実施例 2 8

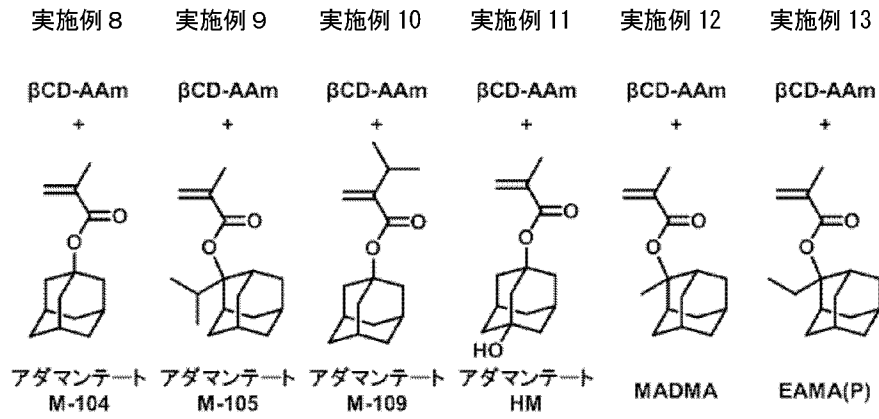


修復後

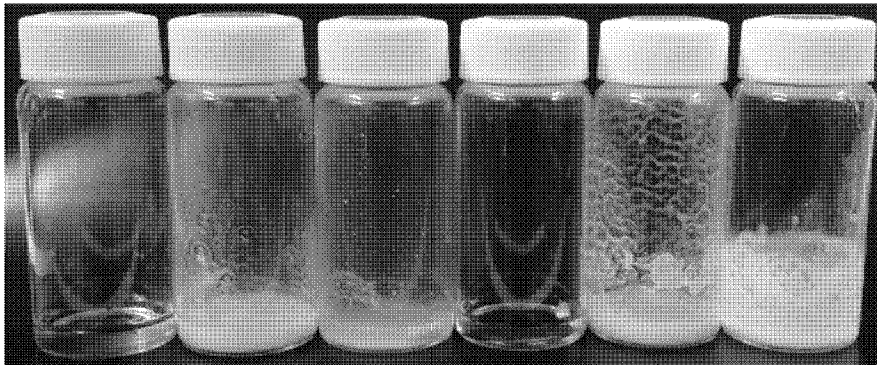


高低差 : 3.9 μm \rightarrow 計測不能

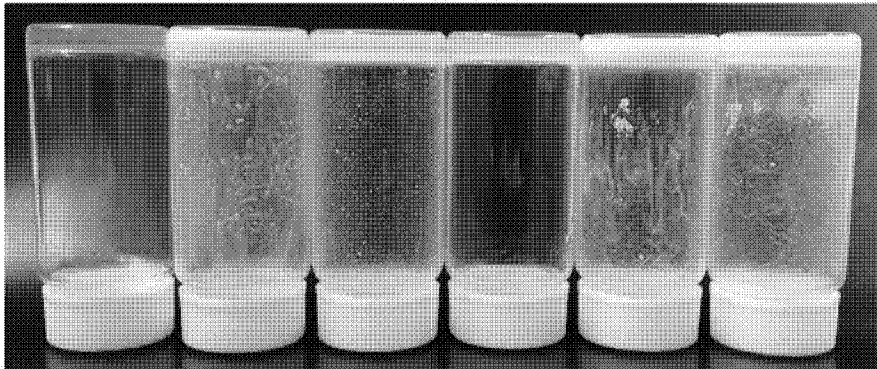
[図16]



90 °C, 3 h

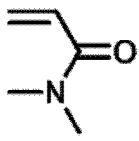


AAm, APS, TEMED



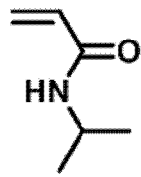
[図17]

実施例 14



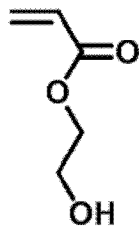
DMA

実施例 15



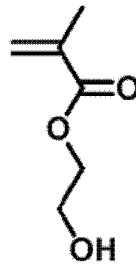
NIPAAm

実施例 16



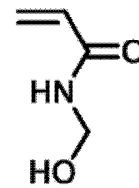
HEA

実施例 17

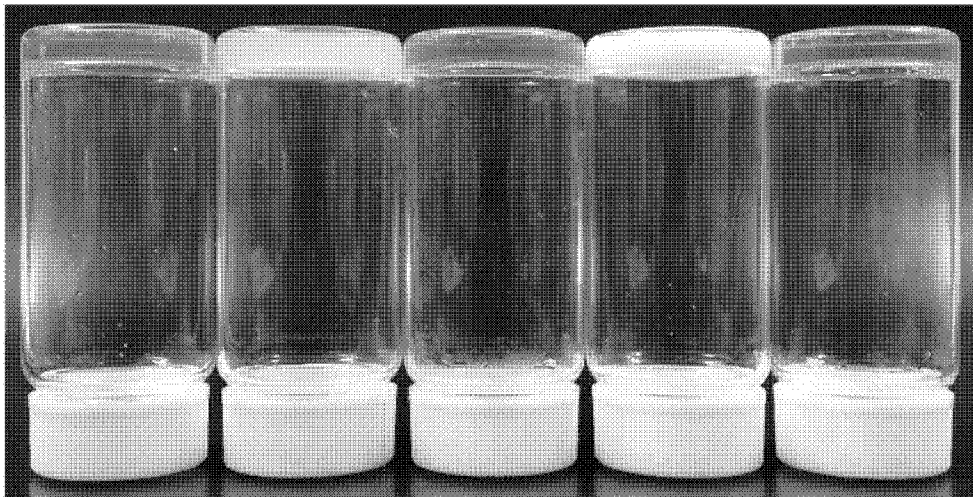


HEMA

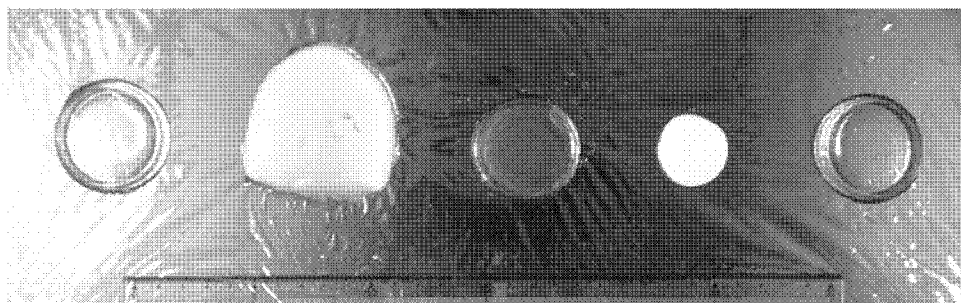
実施例 18



HMAAm



DMSO洗淨、水洗淨



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/061623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F220/56(2006.01)i, C08F2/10(2006.01)i, C08F4/40(2006.01)i, C08F220/58(2006.01)i, C08L33/24(2006.01)i

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)
C08L1/00-101/14, C08F6/00-246/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Kakuta, Takahiro; Takashima, Yoshinori; Sano, Takaaki; Nakamura, Takashi; Kobayashi, Yuichiro; Yamaguchi, Hiroyasu; Harada, Akira, Adhesion between Semihard Polymer Materials Containing Cyclodextrin and Adamantane Based on Host-Guest Interactions, Macromolecules, 2015.01.29, vol.48/no.3, 732-738&Supporting Information, 2.1.Preparation of Dried Materials., Supporting Information, S10	2-9 1, 10-15
X A	WO 2013/162019 A1 (Osaka University), 31 October 2013 (31.10.2013), claims; [129], experimental example 1 & US 2015/0073091 A1 & EP 2842976 A1 claims; [113], experimental example 1	2-9 1, 10-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02 June 2016 (02.06.16)	Date of mailing of the international search report 14 June 2016 (14.06.16)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061623

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Kakuta, Takahiro; Takashima, Yoshinori; Harada, Akira, Highly Elastic Supramolecular Hydrogels Using Host-Guest Inclusion Complexes with Cyclodextrins, Macromolecules, vol.46/no.11, American Chemical Society, 2013.05.21, 4575-4579&Supporting Information, entire text	1-15
A	Kakuta, Takahiro; Takashima, Yoshinori; Nakahata, Masaki; Otsubo, Miyuki; Yamaguchi, Hiroyasu; Harada, Akira, Preorganized Hydrogel: Self-Healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed by Polymerization of Host-Guest-Monomers that Contain Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups, Advanced Materials, vol.25 no.20, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.05.28, 2849-2853&Supporting Information, entire text	1-15

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08F220/56(2006.01)i, C08F2/10(2006.01)i, C08F4/40(2006.01)i, C08F220/58(2006.01)i, C08L33/24(2006.01)i</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08F6/00-246/00</p>										
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2016年									
日本国実用新案登録公報	1996-2016年									
日本国登録実用新案公報	1994-2016年									
<p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
X A	Kakuta, Takahiro; Takashima, Yoshinori; Sano, Takaaki; Nakamura, Takashi; Kobayashi, Yuichiro; Yamaguchi, Hiroyasu; Harada, Akira, Adhesion between Semihard Polymer Materials Containing Cyclodextrin and Adamantane Based on Host-Guest Interactions, Macromolecules, 2015.01.29, 48巻/3号, 732-738&Supporting Information, 2.1.Preparation of Dried Materials., Supporting Information の S10	2-9 1, 10-15								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>						
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>									
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
02.06.2016	14.06.2016									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤本 保 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 5812								

C (続き) . 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
X A	WO 2013/162019 A1 (国立大学法人大阪大学) 2013.10.31, 請求の範囲, [129]実験例 1 & US 2015/0073091 A1 & EP 2842976 A1 請求の範囲, [113]実験例 1	2-9 1, 10-15
A	Kakuta, Takahiro; Takashima, Yoshinori; Harada, Akira, Highly Elastic Supramolecular Hydrogels Using Host-Guest Inclusion Complexes with Cyclodextrins, Macromolecules, 46 巻/11 号, American Chemical Society, 2013.05.21, 4575-4579&Supporting Information, 全文	1-15
A	Kakuta, Takahiro; Takashima, Yoshinori; Nakahata, Masaki; Otsubo, Miyuki; Yamaguchi, Hiroyasu; Harada, Akira, Preorganized Hydrogel: Self-Healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed by Polymerization of Host-Guest-Monomers that Contain Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups, Advanced Materials, 25 巻 20 号, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.05.28, 2849-2853&Supporting Information, 全文	1-15