(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
2024年6月27日(27.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/135791 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 279/04 (2006.01) *C07F 9/117* (2006.01)
C01B 25/44 (2006.01) *C08B 37/02* (2006.01)
C07C 279/08 (2006.01) *C08B 37/04* (2006.01)
C07C 279/12 (2006.01) *C08B 37/08* (2006.01)
C07C 323/44 (2006.01) *C08B 37/10* (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01) *C08B 37/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/046016

(22) 国際出願日： 2023年12月21日(21.12.2023)

(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 2022-204315 2022年12月21日(21.12.2022) 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: 相田 卓三 (AIDA, Takuzo); 〒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). 黄 虎彪 (HUANG, Hubiao); 〒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). 程 逸人 (CHENG, Yiren); 〒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). 平野 英司 (HIRANO, Eiji); 〒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: 弁理士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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2024/135791 A1

(54) **Title:** MECHANICALLY-STURDY SUSTAINABLE PLASTIC, AND GREEN AND NONCOVALENT PRODUCTION METHOD OF SAME

(54) 発明の名称： 機械的に堅牢なサステイナブルプラスチック及びそのグリーンで非共有結合的な製造方法

(57) **Abstract:** A composite comprising an oxyanion and an organic cation obtained through ionization of a compound having at least two amino groups or guanidino groups, wherein the organic cation and the oxyanion are bound by an ionic bond and a hydrogen bond.

(57) 要約：少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物がイオン化してなる有機カチオンと、オキシアニオンとを含有し、前記有機カチオンと前記オキシアニオンとが、イオン結合と水素結合により結合されている、複合体。

明　細　書

発明の名称 ：

機械的に堅牢なサステイナブルプラスチック及びそのグリーンで非共有結合的な製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、機械的に堅牢なサステイナブルなプラスチック及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002]　我々の日常にはポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリウレタンなどの種々のプラスチックが使用されている。1950年以降生産されたプラスチックは83億トンを超え、63億トンがごみとして廃棄され（非特許文献１）、使用済みプラスチックが海洋や土壌などの環境に及ぼす影響が問題となっている。

[0003]　プラスチックの輸出入に関する2021年バーゼル法、我が国の「プラスチックに係る資源循環の促進等に関する法律」など、国内外でプラスチックの規制に関する法律が施行され、プラスチックの規制が進み、環境低負荷なプラスチックの利用が求められている。

[0004]　プラスチックのリサイクルも推進されてはいるが、リサイクル率は世界でも生産量の約9%に過ぎず（非特許文献１）、使用済みプラスチックの大部分がいまだ焼却処分である。ポリエチレンテレフタレートでは比較的リサイクルが進んでいるとはいうものの、ポリエチレンテレフタレートは分解してリサイクルすることが難しい。

[0005]　触媒によりリサイクル可能なポリマー（非特許文献２）や、生分解性ポリマー（非特許文献３）が各種開発されているが、プラスチックのリサイクルには、リサイクルの工程や多くコストがかかる、プラスチックの再生に貴金属などの触媒を用いるためコストがかかる、モノマーへの分解が困難などの問題がある。

[0006] 一方で、モノマー同士が非共有結合により結合した超分子ポリマーは、モノマー同士が弱い可逆的な相互作用により接着しており、外部の刺激により分離したり、結合がされても自己修復により再度接着するなどリサイクル可能であるため、環境低負荷な新たな材料として期待されている。例えば、非特許文献４は、３つのウレイド-4-ピリミジノン基を有する1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパンのモノマーの集合により構成されたスチフネスが高く自己修復性の良好な光応答性超分子ポリマーガラスについて開示している。非特許文献５は、1,3,5-トリス（アルキル）ベンゼンコアに３つの2,6-ビス（1’-メチルベンゾイミダゾリル）ピリジンを結合させたモノマー又はポリ（エチレン－co-ブチレン）に２つの2,6-ビス（1’-メチルベンゾイミダゾリル）ピリジンを結合させたモノマーを$Zn(NTf_2)_2$と組み合わせることにより構成された金属超分子コポリマーについて開示している。しかし、従来の光応答性超分子ポリマーガラスは機械的強度が劣っている。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Sci. Adv. 2017, 3, e1700782.

非特許文献2：Science 2018, 360, 398-403.

非特許文献3：Nature 2020, 590, 423-427.

非特許文献4：Nature Commun. 2016, 7, 10995.

非特許文献5：Nature Commun. 2022, 13, 356.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決すべき課題は、水溶媒でグリーン合成及び成形加工できる、力学的に堅牢な複合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下に記載の実施形態を包含する。

項１.

少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物がイオン化してなる有機カチオンと、

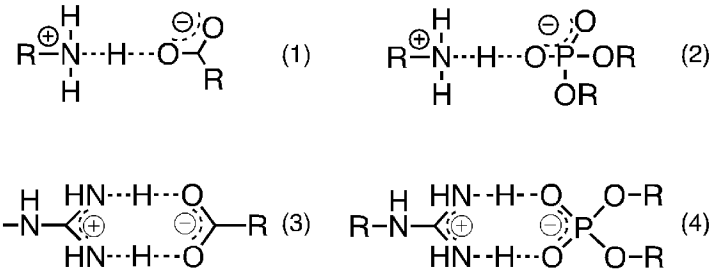
オキシアニオンとを含有し、

前記有機カチオンと前記オキシアニオンとが、イオン結合と水素結合により結合されている、複合体。

[0010] 項２．

前記有機カチオンと、前記オキシアニオンとが、下記の式(1)～(4)のうちの１種又は２種以上で表されるイオン結合と水素結合により結合されている、項１に記載の複合体。

[0011] [化1]



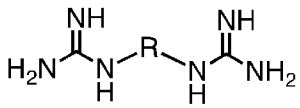
(1) (2) (3) (4)

（式(1)～（4）の各々において、Ｒは任意の一価の有機基である。）

[0012] 項３．

前記有機カチオンが、下記式(6)で表されるグアニジン化合物がイオン化してなる有機カチオンである項１に記載の複合体。

[0013] [化2]



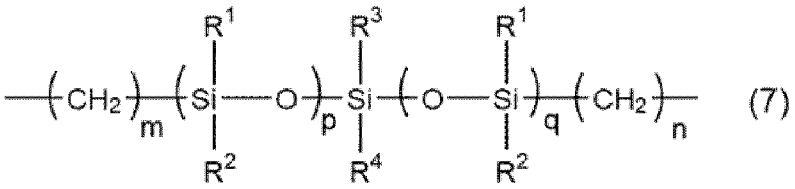
(6)

[0014] （式中、Ｒは、置換又は非置換の炭化水素鎖であって、

炭化水素鎖が置換されている場合、炭化水素鎖のメチレン基の一部が、－ＮＨ－、－Ｎ（アルキル基）－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－Ｏ－ＣＯＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｓ－、シクロアルカン、シクロアルカノン、ベンゼン、式(7)で表される基、及び置換又は非置換の－Ｎ（グアニジルアルキレン基）－からなる群から選択された基により置換され、前記－Ｎ（グアニジルアルキレ

ン基）が置換されている場合、グアジニルアルキレン基のメチレン基の一部が前記炭化水素鎖のメチレン基の一部を置換する基と同じ基により置換されている。）

[0015] [化3]



(7)

[0016] （式中、R_1、R_2はそれぞれ独立して炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基であり、R_3、R_4はそれぞれ独立して炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基であり、ｍは１～６であり、ｎは１～６であり、ｐは０～２０の範囲の整数であり、ｑは０～２０の範囲の整数であり、ただしｐ＋ｑは１以上の整数である。）

項４．

前記グアニジン化合物が、（Ｉ）の化合物、（ＩＩ）の化合物、又はその両方を含む項３に記載の複合体。

（Ｉ）式(6)で表される化合物であって、Ａが置換又は非置換の炭化水素鎖であって、炭化水素鎖が置換されている場合、炭化水素鎖のメチレン基の一部が、－ＮＨ－、－Ｎ（アルキル基）－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－Ｏ－ＣＯＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｓ－、シクロアルカン、シクロアルカノン、ベンゼン、及び置換又は非置換の－Ｎ（グアニジルアルキレン基）－からなる群から選択された基により置換され、前記－Ｎ（グアニジルアルキレン基）が置換されている場合、グアジニルアルキレン基のメチレン基の一部が前記炭化水素鎖のメチレン基の一部を置換する基と同じ基により置換されている、化合物、ただし炭化水素鎖のメチレン基の一部が式(7)で表される基により置換されている化合物を除く

（ＩＩ）式(6)で表される化合物であって、Ａが置換された炭化水素鎖であって、炭化水素鎖のメチレン基の一部が式(7)で表される基により置換されてい

る、化合物

項５．

前記オキシアニオンは硫黄、リン、ケイ素、又は炭素のオキシアニオンである項１に記載の複合体。

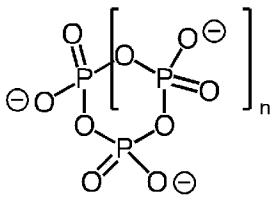
項６．

前記オキシアニオンはポリオキシアニオンである項５に記載の複合体。

項７．

前記オキシアニオンは、下記式(10)で表される環状リン酸アニオン、下記式(11)で表される線状リン酸アニオン、フィチン酸のアニオン、又はカルボン酸のアニオンである項５に記載の複合体。

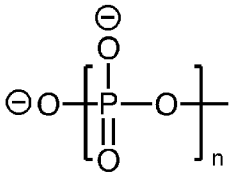
[0017] [化4]



(10)

[0018] （式中、ｎは１又は４である）

[0019] [化5]



(11)

[0020] （式中、ｎは１から１０００までの整数である）

項８．

前記オキシアニオンは、アニオン性官能基を有する多糖類が電離して生じるオキシアニオンである項１又は５に記載の複合体。

項９．

有機溶媒に不溶である項１に記載の複合体。

項１０．

２０℃の水中で加工可能である項１に記載の複合体。

項１１．

自己修復性を有する項１に記載の複合体。

項１２．

０．５ｍｍ厚さの前記複合体の４００～８００ｎｍにおける光透過率が９０％以上である項１に記載の複合体。

項１３．

超分子プラスチックである項１に記載の複合体。

項１４．

超分子ポリマーガラスである項１に記載の複合体。

項１５．

項１～１４のいずれか一項に記載の複合体を含む組成物。

項１６．

項１～１４のいずれか一項に記載の複合体を含む物品。

項１７．

少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物と、オキシアニオン含有化合物とを水または水溶液中で混合し、前記少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物のイオン化により形成された有機カチオンと、前記オキシアニオン含有化合物のイオン化により形成されたオキシアニオンとが、イオン結合と水素結合により結合された複合体を生成することを含む、複合体の製造方法。

項１８．

超分子ポリマー複合体を製造するための、少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物と、硫黄、リン、ケイ素、又は炭素のオキシアニオン含有化合物との使用。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、製造及び加工における環境負荷が少ないか又は存在しない、力学的に堅牢な複合体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]超分子ポリマーガラス（SPG)のポリマーネットワークを示す模式図。

[図2A]超分子ポリマーガラス（SPG)の製造時の液－液相分離を示す写真。

[図2B]超分子ポリマーのミセルの顕微鏡写真。

[図3]各種プラスチックと第１世代の超分子ポリマーガラスの光透過性（Transparency）を示すグラフ。PMMA: ポリメタクリル酸メチル、PC: ポリカーボネート、PET: ポリエチレンテレフタレート、PS: ポリスチレン、Glass:無機ガラス、SPG: 超分子ポリマーガラス。

[図4]ホットプレスにより成形した第１世代の超分子ポリマーガラスに重りを乗せた状態の写真。

[図5]各種プラスチックと第１世代の超分子ポリマーガラスのヤング率を示すグラフ。右から２番目：第１世代モノマー$^{Gu}M^{Gen.I}$-(9-2)を使用。一番右：第１世代モノマー$^{Gu}M^{Gen.I}$-(9-4)を使用。Rubber: ゴム、PVA: ポリ酢酸ビニル、PTFE: ポリテトラフルオロエチレン、PP: ポリプロピレン、PET: ポリエチレンテレフタレート、PS: ポリスチレン、PMMA: ポリメタクリル酸メチル、PEEK: 、芳香族ポリエーテルケトン、Nylon: ナイロン、SPG: 超分子ポリマーガラス

[図6]各種プラスチックと第１世代の超分子ポリマーガラスの引張り強度を示すグラフ。右から２番目：第１世代モノマー$^{Gu}M^{Gen.I}$-(9-2)を使用。一番右：第１世代モノマー$^{Gu}M^{Gen.I}$-(9-4)を使用。Rubber: ゴム、PVA: ポリ酢酸ビニル、PTFE: ポリテトラフルオロエチレン、PP: ポリプロピレン、PET: ポリエチレンテレフタレート、PS: ポリスチレン、PMMA: ポリメタクリル酸メチル、PEEK: 、芳香族ポリエーテルケトン、Nylon: ナイロン、SPG: 超分子ポリマーガラス

[図7]第１世代の超分子ポリマーガラス（$^{Gen.1}$SPG、一番右）、第２世代の超分子ポリマーガラス（$^{Gen.2}$SPG、一番左）、並びに３つの第３世代の超分子ポリマーガラス（$^{Gen.2}$SPG及び$^{Gen.1}$SPG、中央の３つのバー）のヤング係数。第３世代の超分子ポリマーガラスのそれぞれの製造に使用されているグアニジン化合物

（それぞれM1及びM2とする）の混合モル比を変更。左から右へM1:M2のモル比が4:1、1:1、1:4）。

[図8]（Ａ）（Ｂ）第１世代の超分子ポリマーガラスの水中加工性を示す写真。（Ａ）水への投入後、10 s 時間後、（Ｂ）水への投入後、2 h 時間後。

[図9]ジアミンとヘキサメタリン酸ナトリウムを用いた超分子ポリマーガラスの合成。

[図10A]$^{Gu}M^{Gen.II}$-1とフィチン酸からなるSPGの押し込み実験の測定結果。Force:力、Displacement：変位。

[図10B]$^{Gu}M^{Gen.I}$-2とフィチン酸からなるSPGの押し込み実験の測定結果。Force:力、Displacement：変位。

[図11A]ジアミンとアルギン酸からなるSPGの押し込み実験の測定結果。

[図11B]グアニジンとアルギン酸からなるSPGの押し込み実験の測定結果。

[図11C]ジアミン／グアニジンと、アルギン酸及びヘキサメタリン酸とからなるSPGの押し込み実験の測定結果。

[図12]コンドロイチン硫酸と第１世代モノマー($^{Gu}M^{Gen.I}$)を混合して生じた超分子ポリマーエマルジョンの写真。

[図13]実施例６で合成された超分子ポリマーガラスの写真。

[図14]ヘパリン硫酸ナトリウムと第１世代モノマー($^{Gu}M^{Gen.I}$)を混合して生じた超分子ポリマーエマルジョンの写真。

[図15]実施例７で合成された超分子ポリマーガラスの写真。

[図16]デキストラン硫酸ナトリウムと第１世代モノマー($^{Gu}M^{Gen.I}$)を混合して生じた超分子ポリマーエマルジョンの写真。

[図17]実施例８で合成された超分子ポリマーガラスの写真。

[図18]-SO_3Naで置換されたβ－シクロデキストリンと（第１世代モノマー($^{Gu}M^{Gen.I}$)を混合して生じた超分子ポリマーエマルジョンの写真。左側の挿入図はエマルジョンが入ったガラス管を指す。

[図19]実施例９で合成された超分子ポリマーガラスの写真。

発明を実施するための形態

[0023] 本明細書で使用する場合、「含有する」及び「含む」は、「のみからなる（consist of）」も包含する概念である。

[0024] 本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。また、本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値又は実施例から一義的に導き出せる値に置き換えてもよい。更に、本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。

[0025] 本明細書で使用する場合、「複合体」は、二種類以上の物質が結合して構成された材料（material）を指す。複合体を構成する各物質を「モノマー」と称する場合がある。二種類以上の分子が結合して構成された複合体を「分子集合体」と称する場合がある。

[0026] 本明細書で使用する場合、「超分子ポリマー」は、二種類以上のモノマーが可逆的な相互作用により結合されてなる重合体を指す。可逆的な相互作用としては、水素結合、イオン結合、疎水性相互作用、静電相互作用、及び／又はファンデルワールス力等の非共有結合が挙げられる。

[0027] 本明細書で使用する場合、「超分子プラスチック」は、二種類以上のモノマーが可逆的な相互作用により結合されてなる重合体又はこれを含む組成物を指す。「超分子プラスチック」は、「超分子ポリマー」と同じであってもよいし、「超分子ポリマー」以外の物質を含んでもよい。「超分子プラスチック」は合成樹脂であってもよい。

[0028] 本明細書で使用する場合、「ガラス」とは、非晶質の固体材料を指す。非晶質は無定形とも称され、Ｘ線回折法で明確な回折現象が観察されず、無秩序な原子配列を取ることを指す。

[0029] 本明細書で使用する場合、「有機カチオン」とは、少なくとも１つの炭素原子を含む構造からなるカチオンを指す。

[0030] 本明細書で使用する場合、「オキシアニオン」とは、非金属と結合した酸

素を有するアニオンを指す。

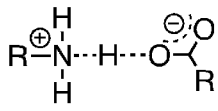
[0031] 本開示の第１態様によれば、少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物がイオン化してなる有機カチオンと、オキシアニオンとを含有し、上記有機カチオンと上記オキシアニオンとが、イオン結合と水素結合により結合されている、複合体が提供される。

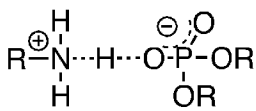
[0032] 発明の理解を容易にするために、図１に超分子ポリマーである複合体の例を模式的に示す。なお、以下に説明する超分子ポリマーの物性は、本発明の複合体に当てはめることができる。

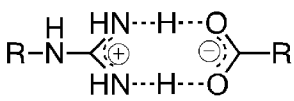
[0033] 超分子ポリマー（１）は、少なくとも２つのアミノ基を有する化合物又は少なくとも２つのグアニジノ基を有する化合物がイオン化してなる有機カチオン（２）と、オキシアニオン（３）とが、非共有結合にて結合しているため、これらのモノマー間の結合が強固であり、超分子ポリマーの機械的強度が従来の超分子ポリマーと比較して高い。また、モノマー同士が共有結合している場合に比べて、有機カチオンとオキシアニオンの分離が容易であるため、リサイクル性に優れている。有機カチオンとオキシアニオンは、例えば極性媒体である水又は水溶液中に一定時間以上浸漬させることにより分離することができる。なお、少なくとも２つのアミノ基を有する化合物は、少なくとも２つのグアニジノ基を有する化合物を除く。

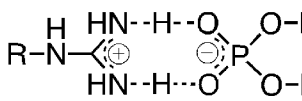
[0034] いくつかの実施形態では、上記有機カチオンと、上記オキシアニオンとが、下記の式(1)～(4)のうちの１種又は２種以上で表されるイオン結合と水素結合により結合されている。

[0035] [化6]


(1)


(2)


(3)


(4)

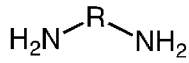
[0036] 式(1)～（4）の各々において、Ｒは任意の一価の有機基である。本明細書

において、有機基とは、炭素原子を１つ以上有する基を指す。一分子中に２個以上のＲが存在する場合、Ｒは同一であっても異なっていてもよい。

式(1)及び(2)に示されるように、アミン化合物の２つのアミノ基由来の水素とオキシアニオンの酸素の間で水素結合を形成すると共に、アンモニウムカチオンとオキシアニオンがイオン結合を形成する。あるいは、式(3)及び(4)に示されるように、グアニジン化合物の２つのグアニジノ基由来の水素とオキシアニオンの酸素の間で水素結合を形成すると共に、グアニジウムカチオンとオキシアニオンがイオン結合を形成する。このため、超分子ポリマーの機械的強度が向上する。一方で、有機カチオンとオキシアニオンの結合は共有結合と比較して分離が容易である。

[0037] いくつかの実施形態では、少なくとも２つのアミノ基を有する化合物が、下記式(5)で表されるアミン化合物である。

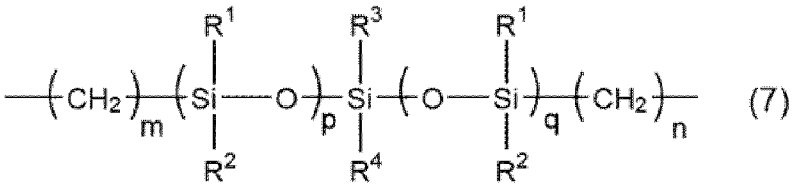
[0038] [化7]



(5)

[0039] （式中、Ｒは、置換又は非置換の炭化水素鎖であって、炭化水素鎖が置換されている場合、炭化水素鎖のメチレン基の一部が、－ＮＨ－、－Ｎ（アルキル基）－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－Ｏ－ＣＯＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｓ－、シクロアルカン、シクロアルカノン、ベンゼン、式(7)で表される基、及び置換又は非置換の－Ｎ（グアニジルアルキレン基）－からなる群から選択された基により置換され、前記－Ｎ（グアニジルアルキレン基）が置換されている場合、グアジニルアルキレン基のメチレン基の一部が前記炭化水素鎖のメチレン基の一部を置換する基と同じ基により置換されている。）

[0040] [化8]



(7)

[0041] （式中、R_1、R_2はそれぞれ独立して炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基であり、R_3、R_4はそれぞれ独立して炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基であり、ｍは１～６であり、ｎは１～６であり、ｐは０～２０の範囲の整数であり、ｑは０～２０の範囲の整数であり、ただしｐ＋ｑは１以上の整数である。）

[0042] Ｒの炭化水素鎖は、脂肪族炭化水素鎖、脂環式炭化水素鎖、芳香族炭化水素鎖、又はこれらの組み合わせであってよい。脂肪族炭化水素鎖は、飽和直鎖脂肪族炭化水素鎖であっても不飽和脂肪族炭化水素鎖であってもよく、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。好ましくは、炭化水素鎖は直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素鎖である。

[0043] 炭化水素鎖のメチレン基の一部が置換される場合、置換されるメチレン基の数は限定されないが、１～２０個であることが好ましく、１～１０個であることが好ましく、１～５個であることがさらに好ましい。

[0044] 特定の実施形態では、炭化水素鎖のメチレン基の置換基である－Ｎ（アルキル基）のアルキル基は、好ましくは炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖のアルキルである。特定の実施形態では、炭化水素鎖のメチレン基の置換基である－Ｎ（グアニジルアルキレン基）のアルキレン基は、好ましくは炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。

[0045] 式(7)において、R_1、R_2の炭素数１～６のアルキル基は、直鎖、分岐鎖、又は環状鎖であってもよい。R_3、R_4の炭素数１～６のアルキル基は、直鎖、分岐鎖、又は環状鎖であってもよい。特定の実施形態において、R_1、R_2、R_3、R_4の炭素数１～６のアルキル基はそれぞれ独立して炭素数１～６の直鎖アルキル基である。特定の実施形態において、ｐとｑのはいずれも１～２０の範囲の整数である。特定の実施形態において、ｐとｑのうちの一方は１～２０の範囲の整数であり、ｐとｑのうちの一方は０である。

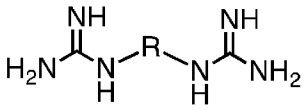
[0046] 少なくとも２つのアミノ基を有する化合物は、一分子中に２つ、３つ、または４つ以上のアミノ基を有してもよい。

[0047] アミン化合物が、１分子内にアミノ基を３つ有する場合、１分子内にアミ

ノ基を２つ有する場合よりも機械的強度が通常大きくなる。また、グアニジン化合物が炭化水素鎖中に窒素に－ＮＨ－による置換基を有する場合、水への溶解性が向上するとともに、無定形を取りやすくなる。

[0048] いくつかの実施形態では、少なくとも２つのグアニジノ基を有する化合物が、下記式(6)で表されるグアニジン化合物である。

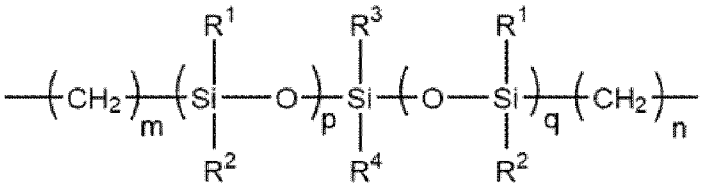
[0049] [化9]



(6)

[0050] （式中、Ｒは、置換又は非置換の炭化水素鎖であって、炭化水素鎖が置換されている場合、炭化水素鎖のメチレン基の一部が、－ＮＨ－、－Ｎ（アルキル基）－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－Ｏ－ＣＯＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｓ－、シクロアルカン、シクロアルカノン、ベンゼン、式(7)で表される基、及び置換又は非置換の－Ｎ（グアニジルアルキレン基）－からなる群から選択された基により置換され、前記－Ｎ（グアニジルアルキレン基）が置換されている場合、グアジニルアルキレン基のメチレン基の一部が前記炭化水素鎖のメチレン基の一部を置換する基と同じ基により置換されている。）

[0051] [化10]



(7)

[0052] （式中、R_1、R_2はそれぞれ独立して炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基であり、R_3、R_4はそれぞれ独立して炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基であり、ｍは１～６であり、ｎは１～６であり、ｐは０～２０の範囲の整数であり、ｑは０～２０の範囲の整数であり、ただしｐ＋ｑは１以上の整数である。）

Ｒの炭化水素鎖は、脂肪族炭化水素鎖、脂環式炭化水素鎖、芳香族炭化水素鎖、又はこれらの組み合わせであってよい。脂肪族炭化水素鎖は、飽和直

鎖脂肪族炭化水素鎖であっても不飽和脂肪族炭化水素鎖であってもよく、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。好ましくは、炭化水素鎖は直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素鎖である。

[0053] 炭化水素鎖のメチレン基の一部が置換される場合、置換されるメチレン基の数は限定されないが、１～２０個であることが好ましく、１～１０個であることが好ましく、１～５個であることがさらに好ましい。

[0054] 特定の実施形態では、炭化水素鎖のメチレン基の置換基である－Ｎ（アルキル基）のアルキル基は、好ましくは炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖のアルキルである。特定の実施形態では、炭化水素鎖のメチレン基の置換基である－Ｎ（グアニジルアルキレン基）のアルキレン基は、好ましくは炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖のアルキレンである。

[0055] 式(7)において、R_1、R_2の炭素数１～６のアルキル基は、直鎖、分岐鎖、又は環状鎖であってもよい。R_3、R_4の炭素数１～６のアルキル基は、直鎖、分岐鎖、又は環状鎖であってもよい。特定の実施形態において、R_1、R_2、R_3、R_4の炭素数１～６のアルキル基はそれぞれ独立して炭素数１～６の直鎖アルキル基である。特定の実施形態において、ｐとｑのはいずれも１～２０の範囲の整数である。特定の実施形態において、ｐとｑのうちの一方は１～２０の範囲の整数であり、ｐとｑのうちの一方は０である。

[0056] 少なくとも２つのグアニジノ基を有するグアニジン化合物は、一分子中に２つ、３つ、または４つ以上のグアニジノ基を有してもよい。

[0057] グアニジン化合物が、１分子内にグアニジノ基を３つ有する場合、１分子内にグアニジノ基を２つ有する場合よりも機械的強度が通常大きくなる。また、グアニジン化合物が炭化水素鎖中に窒素に－ＮＨ－による置換基を有する場合、水への溶解性が向上するとともに、無定形を取りやすくなる。

[0058] いくつかの実施形態において、上記グアニジン化合物は、下記の（Ｉ）のグアニジン化合物であるか、下記の（ＩＩ）のグアニジン化合物であるか、又は（Ｉ）のグアニジン化合物と（ＩＩ）のグアニジン化合物の両方を含む。

[0059] （Ｉ）のグアニジン化合物：

式(6)で表される化合物であって、Ａが置換又は非置換の炭化水素鎖であって、炭化水素鎖が置換されている場合、炭化水素鎖のメチレン基の一部が、－ＮＨ－、－Ｎ（アルキル基）－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－Ｏ－ＣＯＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｓ－、シクロアルカン、シクロアルカノン、ベンゼン、及び置換又は非置換の－Ｎ（グアニジルアルキレン基）－からなる群から選択された基により置換され、前記－Ｎ（グアニジルアルキレン基）が置換されている場合、グアジニルアルキレン基のメチレン基の一部が前記炭化水素鎖のメチレン基の一部を置換する基と同じ基により置換されている、化合物。ただし炭化水素鎖のメチレン基の一部が式(7)で表される基により置換されている化合物を除く

[0060] （ＩＩ）のグアニジン化合物：

式(6)で表される化合物であって、Ａが置換された炭化水素鎖であって、炭化水素鎖のメチレン基の一部が式(7)で表される基により置換されている、化合物。

[0061] （Ｉ）のグアニジン化合物を用いて製造された超分子ポリマーは、機械的強度が大きいが、水に溶けやすく、水中加工性が高い。

[0062] （Ｉ）のグアニジン化合物がプロトン化してなる有機カチオンの特定の具体例としては、以下の有機カチオンが挙げられる。

[0063] （ＩＩ）のグアニジン化合物を用いて製造された超分子ポリマーは、（Ｉ）のグアニジン化合物を用いて製造された超分子ポリマーに比べて、水への溶解性が低いが、機械的強度が小さい傾向にある。

[0064] このため、（Ｉ）のグアニジン化合物と（ＩＩ）のグアニジン化合物の両方を用いて製造された超分子ポリマーは、（Ｉ）のグアニジン化合物のグアニジン化合物を用いて製造された超分子ポリマーの水への溶解性を抑制しつつ、（ＩＩ）のグアニジン化合物を用いて製造された超分子ポリマーの機械的強度を改善することができる。

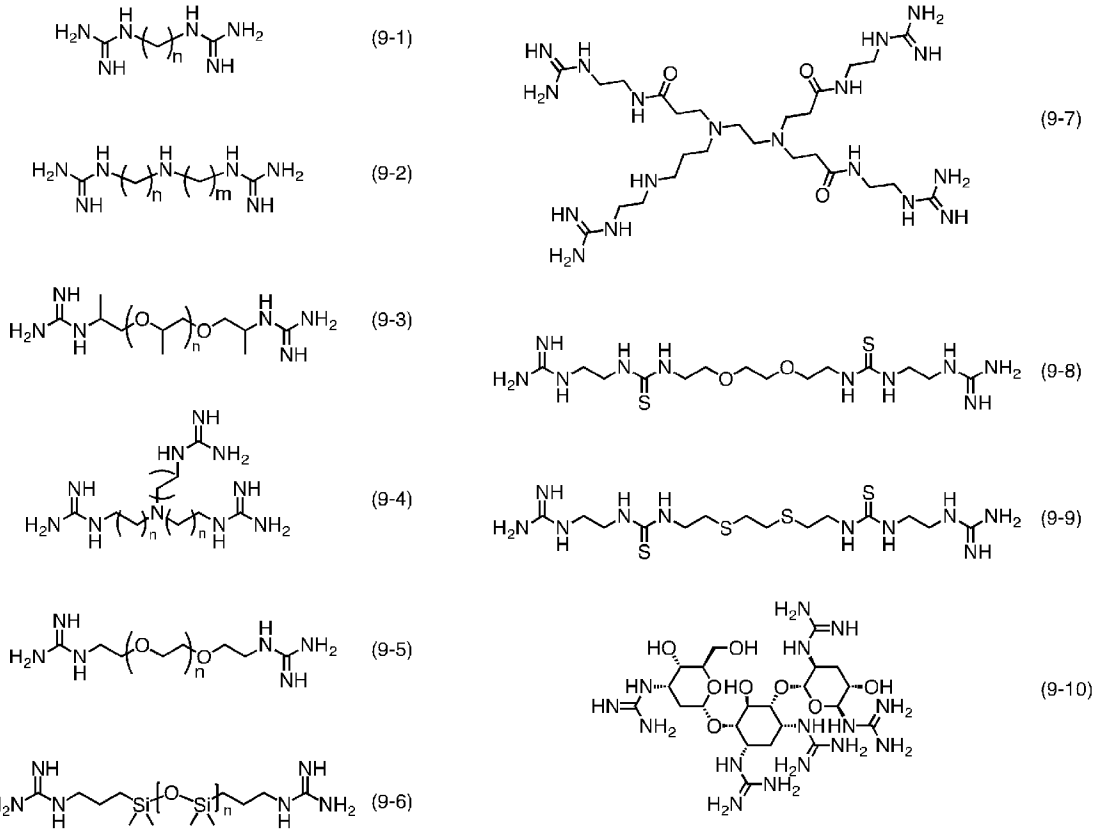
[0065] （Ｉ）のグアニジン化合物と（ＩＩ）のグアニジン化合物の両方を用いて

製造される超分子ポリマーにおいて、（Ｉ）のグアニジン化合物と（ＩＩ）のグアニジン化合物の各々は、本明細書に開示したどの（Ｉ）のグアニジン化合物と（ＩＩ）のグアニジン化合物の組み合わせを用いてもよい。（Ｉ）のグアニジン化合物及び（ＩＩ）のグアニジン化合物の各々は１種類であってもよいし、２種類以上であってもよい。

[0066] 超分子ポリマーを製造するための、（Ｉ）のグアニジン化合物の（ＩＩ）のグアニジン化合物に対するモル比は特に限定されないが、９０：１０～１０：９０であることが好ましく、２０：８０～８０：２０であることがより好ましい。

[0067] （ＩＩ）のグアニジン化合物がプロトン化してなる有機カチオンの特定の具体例としては、以下の式(9-1)～(9-10)で表される有機カチオンが挙げられる。

[0068] [化11]



[0069] (式(9-1)～(9-6)の各々においてｎは１から１００までの整数である。

[0070] 式(9-2)において、ｍは１から１００までの整数である。）

[0071] グアニジンは生体内にも存在する安全性が高い物質である。グアニジン化合物は、公知の方法により合成してもよいし、市販品を利用してもよい。

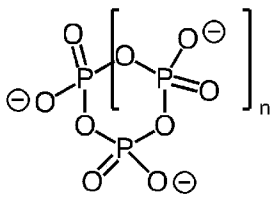
[0072] オキシアニオンは、中心元素と、中心元素に結合した酸素からなる構造を有するアニオンを指す。中心元素としては特に限定されず、金属元素であっても非金属であってもよいが、安全性又は環境に対する低負荷の点で、硫黄、リン、ケイ素、又は炭素がより好ましい。

[0073] いくつかの実施形態では、上記オキシアニオンは硫黄、リン、ケイ素、又は炭素のオキシアニオンである。オキシアニオンは、硫黄、リン、ケイ素、又は炭素のオキシアニオン含有化合物が、電離することにより生じる。硫黄、リン、ケイ素、又は炭素のオキシアニオン含有化合物としては、硫酸塩、亜硫酸塩、スルホン酸塩、プロトン化リン酸塩、リン酸塩、ポリリン酸塩、メタリン酸塩、亜ホスホン酸塩、オキシリン酸塩、ケイ酸塩、カルボン酸塩、炭酸塩、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される塩が挙げられるが、これらに限定されない。塩は好ましくは金属塩であり、金属塩を構成する好ましい金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウムなどが挙げられるがこれらに限定されない。超分子ポリマー中には１種類のオキシアニオンが含まれていてもよいし、２種類以上のオキシアニオンが含まれていてもよい。代わりに、硫黄、リン、ケイ素、又は炭素のオキシアニオン含有化合物としては、硫酸エステル、ホスホジエステル、ケイ酸エステル、およびカルボン酸エステル、それらの組み合わせから成る群から選択される塩が挙げられるが、これらに限定されない。

[0074] いくつかの実施形態では、上記オキシアニオンは、一分子中に中心元素を２つ以上有するポリオキシアニオンである。オキシアニオンが二価以上のアニオンであることにより、相手分子である上記有機カチオンと２か所以上で結合することができ、上記有機カチオンと上記オキシアニオンとの結合によるネットワーク構造の形成が可能となる。

[0075] いくつかの実施形態では、上記オキシアニオンは、下記式(10)で表される環状リン酸アニオン、下記式(11)で表される線状リン酸アニオン、フィチン酸のアニオン、又はカルボン酸のアニオンである。

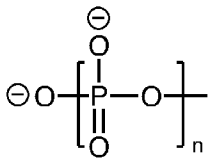
[0076] [化12]



(10)

[0077] （式中、ｎは１～４の整数である）

[0078] [化13]



(11)

[0079] （式中、ｎは１から１０００までの整数である）

[0080] 式(10)の環状リン酸アニオンにおいて、ｎは好ましくは１又は４であり、より好ましくはｎは４である。ｎが４である場合のヘキサリン酸イオンの原料として使用されるヘキサメタリン酸ナトリウムは、米国食品医薬局（FDA）でも認可されている化合物であり、安全性が高い。また、機械的強度の高い超分子ポリマーを得る点で、ｎが４であるオキシアニオンがより好ましい。ｎの上限値は好ましくは１００である。

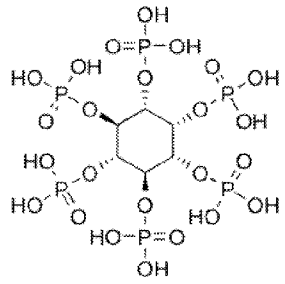
[0081] 式(11)で表される線状リン酸アニオンｎは好ましくは１～１０００である。

[0082] 硫黄、リン、ケイ素、又は炭素のオキシアニオン含有化合物は、公知の方法により合成してもよいし、市販品を利用してもよい。

[0083] フィチン酸のアニオンは、式(12)で表されるフィチン酸が脱プロトン化して生じるアニオンである。

[0084]

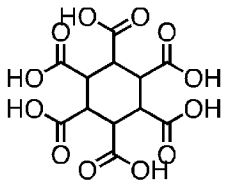
[化14]



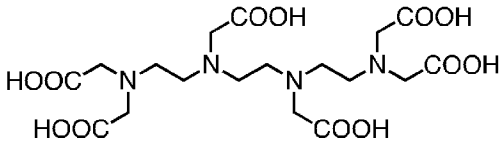
(12)

[0085] カルボン酸のアニオンは、カルボアニオンとも称され、式(13-1)及び(13-2)で表されるカルボン酸が脱プロトン化して生じるアニオンや、式(14)で表されるアルギン酸のアニオンが挙げられるが、これらに限定されない。

[0086] [化15]

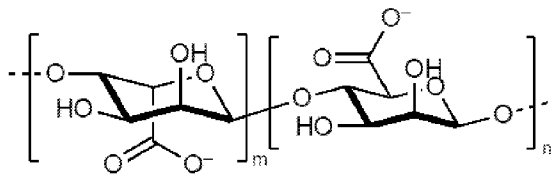


(13-1)



(13-2)

[0087] [化16]



(14)

[0088] いくつかの実施形態では、オキシアニオン含有化合物は多糖類であり、上記オキシアニオンは、多糖類が電離して生ずるオキシアニオンである。好ましくは、多糖類はアニオン性官能基を有する多糖類であり、さらに好ましくはアニオン性官能基を有する酸性多糖類である。かかるアニオン性官能基としては、酸基、塩、酸エステル、又はこれらの組み合わせが挙げられる。ア

ニオン性官能基が塩の場合、硫酸塩、亜硫酸塩、スルホン酸塩、プロトン化リン酸塩、リン酸塩、ポリリン酸塩、メタリン酸塩、亜ホスホン酸塩、オキシリン酸塩、ケイ酸塩、カルボン酸塩、炭酸塩、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される塩が挙げられるが、これらに限定されない。塩は好ましくは金属塩であり、金属塩を構成する好ましい金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウムなどが挙げられるがこれらに限定されない。好ましいアニオン性官能基としては、例えば硫酸基、硫酸塩、硫酸エステル、カルボキシ基、カルボン酸塩、カルボン酸エステル、スルホ基、スルホン酸塩、スルホン酸エステル、リン酸基、リン酸塩、リン酸エステル、ホスホン酸基、ホスホン酸塩、ホスホン酸エステル、又はこれらの組み合わせが挙げられる。より好ましくは、多糖類は硫酸基、硫酸塩、硫酸エステル塩、カルボキシ基、カルボン酸塩、カルボン酸エステル、スルホ基、スルホン酸塩、スルホン酸エステル、リン酸基、リン酸塩、リン酸エステル、ホスホン酸基、ホスホン酸塩、ホスホン酸エステル、及びホスホジエステルから成る群から選択される少なくとも２つのアニオン性官能基を有する多糖類である。少なくとも２つのアニオン性官能基は、同一の種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。

アニオン性官能基を有する多糖類は、多糖類の構成単位であるモノマーユニット一つ当たり、一つのアニオン性官能基を含むことが好ましい。モノマーユニットの全部がアニオン性官能基を有してもよいし、モノマーユニットの一部がアニオン性官能基を有してもよい。少なくとも２つのアニオン性官能基は、多糖類の構成単位であるモノマーユニットの炭素を含む五員環又は六員環に直接結合していてもよいし、置換又は非置換の炭化水素鎖を介して五員環又は六員環に結合していてもよい。炭化水素鎖としてはアルキレン基（例えばメチレン基）が挙げられるがこれに限定されない。

前記少なくとも２つの官能基が電離した場合の基としては、例えば硫酸エステル基（$-O-SO_3^-$）、スルホン酸基（$-SO_3^-$）、カルボキシレート基（$-COO^-$）

、リン酸基（$-O-PO_3^{2-}$）、ホスホリル基（$-PO_3^{2-}$）などが挙げられる。

アニオン性官能基を有する多糖類は、天然の多糖類であってもよいし、合成の多糖類であってもよい。アニオン性官能基を有する多糖類としては、アニオン性官能基を有する多糖類は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のいずれであってもよい。多糖類としては例えばカルボキシメチルセルロース、ジェランガム、アルギン酸、硫酸化アルギン酸、カラギーナン、キサンタンガム、コンドロイチン硫酸、ヘパリン、ヒアルロン酸、ペクチン酸、アラビアガム、寒天、トラガントガム、デキストラン硫酸ナトリウム、シクロデキストリンの硫酸化ナトリウム塩等が挙げられるがこれらに限定されない。

電離してオキシアニオンを生ずる多糖類、特にはアニオン性官能基を有する多糖類のモノマーユニットの数は特に限定されないが、２～１００，０００であることが好ましい。

電離してオキシアニオンを生ずる多糖類、特にはアニオン性官能基を有する多糖類の分子量は特に限定されないが、好ましくは重量平均分子量で１，０００～１０，０００，０００、好ましくは５，０００～１，０００，０００である。多糖類の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定により計算することができる。

上記の電離してオキシアニオンを生ずる多糖類、特にはアニオン性官能基を有する多糖類から生じたオキシアニオンは、本明細書に記載された任意の少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物がイオン化してなる有機カチオンとイオン結合と水素結合により結合して、複合体を形成することができる。

いくつかの実施形態では、上記超分子ポリマーの以下の押し込み実験の測定条件で測定したヤング率が５ＧＰａ以上であり、好ましくは１０ＧＰａ以上であり、より好ましくは１５ＧＰａ以上であり、より好ましくは２０ＧＰａ以上である。

測定条件：超分子ポリマーを縦と横を１ｃｍ＊１ｃｍ、厚みを０．５ｍｍに切断して、サンプルを製造する。このサンプルに、２０℃の測定温度で、押

し込み硬さ試験機ENT-NEXUS（ELIONIX Inc.）を用いてヤング率を決定した。押し込みにはダイヤモンド圧子チップを用いた。試験荷重５０ｍＮ、負荷時間 ２００００ｍｓｅｃ、 保持時間５０００ｍｓｅｃ、除荷時間２００００ｍｓｅｃとした。

[0089] ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフレート、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、及び芳香族ポリエーテルケトンなどの共有結合により重合した公知の合成樹脂のヤング率は５ＧＰａ以下であるものが多いが、超分子ポリマーガラス（SPG)のヤング率を、かかる合成樹脂のヤング率よりも大きいものとし得る。

[0090] いくつかの実施形態では、上記超分子ポリマー以下の測定条件で測定した引張り強度が、好ましくは５ＭＰａ以上、かつ５０ＭＰａ以下である。これらの値は、共有結合に重合した公知のいくつかの合成樹脂の引張り強度に匹敵する値であり、超分子ポリマーガラス（SPG)の引張り強度を、かかる合成樹脂の引張り強度と同じかそれよりも大きいものとし得る。

測定条件：超分子ポリマーを縦と横を２ｍｍ＊３５ｍｍ、厚みを０．５ｍｍに切断して、サンプルを製造する。試験速度は１０ｍｍ／ｓとした。引っ張り機のセンサは５００Ｎを指していた。測定温度は２０℃とする。

[0091] いくつかの実施形態では、超分子ポリマーガラス（SPG)は２０℃の水中で加工可能である。超分子ポリマーガラス（SPG)は、有機カチオンと前記オキシアニオンとが、イオン結合と水素結合により結合されているため、水中に一定期間置くと、超分子ポリマーに水が結合して膨潤し、柔らかくなり、手で又は機械で加工可能となる。水中に塩化ナトリウムなどの電解質を入れるとさらにモノマーへの解離が進む。また、例えば超分子ポリマーを、水で湿らせて、平板状、球状などの任意の形状に成形することができる。また、成形した超分子ポリマーを乾燥させ、成形後の超分子ポリマーの形状を維持することもできる。本実施形態の超分子ポリマーは、水で１００％分解可能であってもよく、このような超分子ポリマーは環境への負荷が低い点で有利である。

[0092] いくつかの実施形態では、超分子ポリマーガラス（SPG)はガラス転移温度を超える温度で種々の形状に成形可能である。

[0093] いくつかの実施形態では、超分子ポリマーガラス（SPG)は自己修復性を有する。例えば、超分子ポリマーを２つの部材に破断しても、破断面を水で湿らせて２つの破断面を接触させてしばらく置くと、２つの部材が結合する。

[0094] いくつかの実施形態では、上記超分子ポリマーの２０℃におけるヤング率が５ＧＰａ以上であり、好ましくは１０ＧＰａ以上であり、より好ましくは１５ＧＰａ以上であり、より好ましくは２０ＧＰａ以上であり、かつ上記超分子ポリマーの２０℃における引張り強度が、５ＭＰａ以上、かつ５０ＧＰａ以下である。このような構成の超分子ポリマーは、剛性が高く、かつ引張りに対する機械的強度が大きい。

[0095] いくつかの実施形態では、超分子ポリマーガラス（SPG)は有機溶媒に不溶である。有機溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、アセトン、ヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0096] いくつかの実施形態では、０．５ｍｍの厚みの超分子ポリマーガラスの４００～８００ｎｍにおける光透過率が９５％以上である。このような超分子ポリマーは透明性に優れている。

[0097] 本発明の第１態様の複合体である超分子ポリマーは、以下の［１］～［８］のうちの１つ又は複数の利点を有する。特の好ましい実施形態では［５］以外のすべての利点を有するか、［１］～［８］のすべての利点を有する。

[0098] ［１］定量的グリーン合成

少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物がイオン化してなる有機カチオンと、オキシアニオンとは１：１のモル比で非共有的に結合して、超分子ポリマーを生ずる。超分子ポリマーは、加熱や加圧を要せずに合成することができる。また、超分子ポリマーは水又は水系溶媒中で合成することができ、有機溶媒も不要である。

［２］グリーン成形加工

超分子ポリマーは水中で加工可能である。加工のための加熱も不要である。

［３］超堅牢

超分子ポリマーの２０℃におけるヤング率が５ＧＰａ以上であり、および／または２０℃における引張り強度が、５ＭＰａ以上、かつ５０ＧＰａ以下である。

［４］自己修復

超分子ポリマーを２つの部材に破断しても、破断面を水で湿らせて２つの破断面を接触させて置くと、２つの部材が結合する。

［５］耐水性

（ＩＩ）のグアニジン化合物を用いて製造された超分子ポリマーの場合、（Ｉ）のグアニジン化合物を用いて製造された超分子ポリマーに比べて、水への溶解性が低い。

［６］有機溶媒耐性

超分子ポリマーは有機溶媒に不溶である。有機溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、アセトン、ヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられる。［７］完全リサイクル

従来のプラスチックポリマーとは異なり、本実施例のSPGのリサイクルには触媒やエネルギーを消費する手順を必要としない。SPGを塩化アンモニウム又は酸の水溶液に浸漬すると、グアニジノ基とホスホジエステル基の間の塩架橋の相互作用が破壊されることにより、原料モノマーにまで完全に戻せる。モノマーは例えばイオン交換樹脂などの精製方法により回収することができる。これは資源循環を可能とし、マイクロプラスチックフリーの海洋を実現する。これはプラスチックの常識を変える。

[0099] いくつかの実施形態では、第１態様の複合体中の有機カチオンオキシアニオンとは、イオン結合と水素結合以外のさらなる共有結合または非共有結合

により結合されてもよい。このようなさらなる共有結合または非共有結合は、上記有機カチオン及び／又は上記オキシアニオンに公知の方法で官能基を導入することにより形成することができる。

[0100] いくつかの実施形態では、第１態様の複合体は、超分子ポリマーである。いくつかの実施形態では、第１態様の複合体は、超分子プラスチックである。いくつかの実施形態では、第１態様の複合体は、超分子ポリマーガラスである。複合体が超分子ポリマーであると、製造及び加工における環境負荷がより少なくなるか、又は存在しない点で好ましい。

[0101] 本開示の第２態様によれば、上記第１態様の複合体を含有する組成物が提供される。組成物は、合成樹脂、エラストマー、ゴムなどのポリマーをさらに含んでもよい。また、組成物は、ポリマー以外の添加剤をさらに含んでもよい。添加剤としては、合成樹脂、エラストマー、ゴム、界面活性剤、滑剤、分散剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、防腐剤、香料などが挙げられるがこれらに限定されない。

[0102] 本開示の第３態様によれば、上記第１態様の複合体を含む物品が提供される。物品は、第１態様の複合体以外の部材を備えてもよい。物品としては、容器、包装、金属機械工業品（産業機械、電気機械、精密機械、電気機械）、家電製品、パソコン及び携帯などの、台所用品、掃除用品、文具、おもちゃ、スポーツ用品、家具、衣服、洗剤、医薬品、化粧品、コーティング、建材、乗物（軽車両、車両）及びその部品などが挙げられるがこれらに限定されない。

[0103] 本開示の第４態様によれば、少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物と、オキシアニオン含有化合物とを水または水溶液中で混合し、前記少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物のイオン化により形成された有機カチオンと前記オキシアニオン含有化合物のイオン化により形成されたオキシアニオンとが、イオン結合と水素結合により結合された複合体を生成すること、を含む、複合体の製造方法が提供される。複合体は、上記第１態様の複合体であってよい。いくつかの実施形態では、

複合体は、超分子ポリマーである。いくつかの実施形態では、複合体は、超分子ポリマーガラスである。

[0104] 少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物、オキシアニオン含有化合物、及び複合体については第１態様の複合体に関して説明した通りである。特に第１態様の複合体である超分子ポリマーは、一段階で製造することができる。

[0105] 少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物と、オキシアニオン含有化合物とを水または水溶液中で混合すると、少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物のイオン化により形成された有機カチオンと前記オキシアニオン含有化合物のイオン化により形成されたオキシアニオンとがイオン結合と水素結合して超分子ポリマーを形成すると共に、少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有するが電離して生じるアニオンとオキシアニオン含有化合物が電離して生じる有機カチオンとが中和し、水に溶解する。超分子ポリマーは溶媒と液－液相分離するため、遠心及び回収などの公知の方法により超分子ポリマーを水または水溶液から容易に分離又は回収することができる。得られた超分子ポリマーを、乾燥させると、モノマー分子が非共有結合的に結合していながらも機械的強度の高い超分子ポリマーが得られる。超分子ポリマーを水または水溶液から分離又は回収した後で、平板状、球状などの任意の形状に成形することもできる。成形方法としては、プレス成形、射出成形、押出成形など、任意の成形方法を使用することができる。

[0106] 本態様の複合体の製造方法は、水系で実施可能であり、有機溶媒の使用を控えることができる点で、環境にやさしい。また、加熱も加圧も不要であり、５～４０℃の温度及び周囲雰囲気下又は大気圧下で複合体を製造することができる。また、高価な希土類金属（レアメタル）触媒を使用しなくて済む点で、低コストである。

[0107] 本開示の第５態様によれば、超分子ポリマー複合体を製造するための、少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物と、硫黄、リン、

ケイ素又は炭素のオキシアニオン含有化合物との使用が提供される。少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物、及び硫黄、リン、ケイ素又は炭素のオキシアニオン含有化合物については第１態様の複合体に関して説明した通りである。

[0108] 本明細書中に引用されているすべての特許出願および文献の開示は、それらの全体が参照により本明細書に組み込まれるものとする。

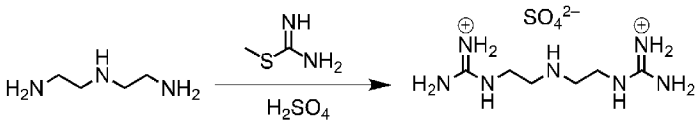
[0109] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例

[0110] 実施例１　グアニジニウムベースのモノマー(^{Gu}M)の合成

１．第１世代モノマー１（$^{Gu}M^{Gen.I}$-1）の合成

[0111] [化17]

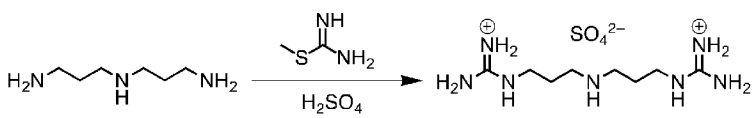


[0112] 水と エタノール（v/v 1:1, 500 mL）の混合溶液に、ジエチルトリアミン(54 mL, 0.5 mol) 及びS-メチルイソチオウレア ・ 0.5 H_2SO_4(139.2 g, 1 mol)を添加した。反応混合物を室温で16時間攪拌し、白色沈殿物を生じさせた。粗生成物をろ過してエタノールでリンスし、水とイソプロパノールの混合物中で再結晶させ、$^{Gu}M^{Gen.I}$-1を得た（収率：93%　ジエチルトリアミンに基づく)。生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。^{1}H NMR (600 MHz, 298 K, D_2O): δ 3.32 (t, 4H, NH-CH_2-CH_2), 2.81 (t, 4H, CH_2-NH-CH_2) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, 298 K, D_2O): δ 157.07 (C=NH), 46.62 (CH_2-NH-CH_2), 40.63 (NH-CH_2-CH_2) ppm.

[0113] ２．第１世代モノマー２（$^{Gu}M^{Gen.I}$-2）の合成

[0114] [化18]



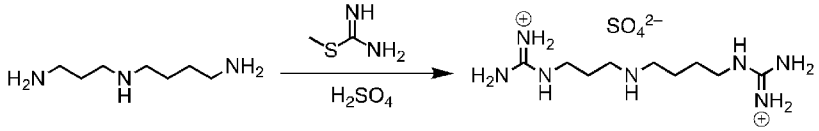
[0115] オーブンで乾燥させた1L ３ツ口丸底フラスコ中で、S-メチルイソチオウレア・1/2 H_2SO_4 (250.5 g, 1.8 mol) を700 mL Milli-Q 水に溶解させた。この溶液に70 mLのノルスペルミジンを添加した。反応混合物を72時間還流した。反応混合物を室温まで冷却した。フラスコを4℃で12時間フリーザーに入れ、白色沈殿を生じさせた。粗生成物をろ過し、氷水で洗浄し、mL Milli-Q 水で再結晶させ、$^{Gu}M^{Gen.I}$-2 を得た。(収率: 95% ノルスペルミジンに基づく)。生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298 K, D_2O): δ 2.04 (p, 4H; $CH_2C\underline{H_2}CH_2$), 3.16 (t, 4H; $C\underline{H_2}$-NH-$C\underline{H_2}$), 3.64 (t, 4H; NH-$C\underline{H_2}$-CH_2) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, 298 K, D_2O): δ 159.73 ($\underline{C}$=NH), 47.85 ($\underline{C}H_2$-NH-$\underline{C}H_2$), 41.04 (NH-$\underline{C}H_2$-CH_2), 27.83 (CH_2-$\underline{C}H_2$-CH_2) ppm.

[0116] ３．第１世代モノマー３ ($^{Gu}M^{Gen.I}$-3) の合成

[0117] [化19]



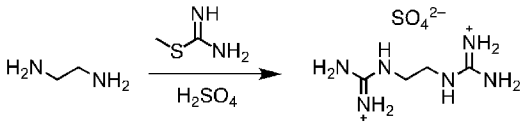
[0118] オーブンで乾燥させた100 mL ３ツ口丸底フラスコ中で、S-メチルイソチオウレア・0.5 H_2SO_4 (12.53 g, 0.09 mol) を35 mL Milli-Q 水に溶解させた。この溶液に4 mLのスペルミジンを添加した。反応混合物を72時間還流した。反応混合物を室温まで冷却した。粗残留物をろ過し、氷水で洗浄し、水とエタノールの混合溶液(v/v 1:1) で再結晶させ、$^{Gu}M^{Gen.I}$-3 を得た(収率: 53% スペルミジンに基づく)。 生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298K, D_2O): δ 3.31 (t, 2H, NH-$C\underline{H_2}$-$(CH_2)_2$-NH-CH_2), 3.24 (t, 2H, NH-$C\underline{H_2}$-$(CH_2)_3$-NH-CH_2), 3.12 (m, 2H, NH-$(CH_2)_2$-CH_2-NH-CH_2), 3.09 (m, 2H, NH-$(CH_2)_3$-$C\underline{H_2}$-NH-CH_2), 2.00 (tt, 2H, NH-CH_2-$C\underline{H_2}$-CH_2-NH), 1.76 (m, 2H, NH-$(CH_2)_2$-$C\underline{H_2}$-CH_2-NH-CH_2), 1.67 (m, 2H, NH-CH_2-$C\underline{H_2}$-$(CH_2)_2$-NH-CH_2) ppm. ^{13}C NMR (150 MHz, 298K, D_2O): δ 156.9 ($\underline{C}$=NH), 47.21 (NH-$(CH_2)_3$-$\underline{C}H_2$-NH-CH_2), 44.83 (NH-$(CH_2)_2$-$\underline{C}H_2$-NH-CH_2), 40.41 (NH-$\underline{C}H_2$-$(CH_2)_3$-NH-CH_2), 38.19

(NH-$\underline{C}H_2$-$(CH_2)_2$-NH-CH_2), 25.03 (NH-CH_2-$\underline{C}H_2$-$(CH_2)_2$-NH-CH_2), 24.95 (NH-CH_2-$\underline{C}H_2$-CH_2-NH), 22.83 (NH-$(CH_2)_2$-$\underline{C}H_2$-CH_2-NH-CH_2) ppm.

[0119] ４．第１世代モノマー４（$^{Gu}M^{Gen.I}$-4）の合成

[0120] [化20]



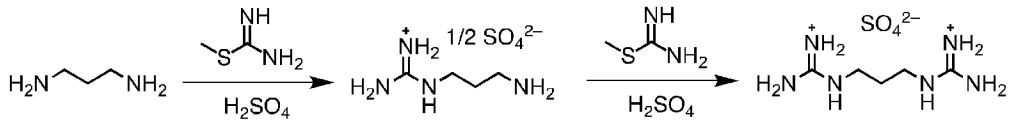
[0121] オーブンで乾燥させた200 mL ３ツ口丸底フラスコ中で、S-メチルイソチオウレア・0.5 H_2SO_4（13.9 g, 0.1 mol）を水とエタノールの混合溶液(v/v 1:3)に溶解させた。この溶液に16 mLのエチレンジアミンを添加した。反応混合物を24時間攪拌し、白色沈殿を生じさせた。粗残留物 をエタノールで洗浄し、水とエタノールの混合溶液(v/v 1:1）で再結晶させ、透明な結晶である$^{Gu}M^{Gen.I}$-4を得た（収率: 96% エチレンジアミンに基づく)。生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298K, D_2O): δ 3.44 (s, 4H, $C\underline{H_2}$-$C\underline{H_2}$).^{13}CNMR (150 MHz, 298K, D_2O): δ 159.95 ($\underline{C}$=NH), 42.95 ($\underline{C}H_2$-$\underline{C}H_2$).

[0122] ５．第１世代モノマー５（$^{Gu}M^{Gen.I}$-5）の合成

$^{Gu}M^{Gen.I}$-5 は以下の２つの工程を介して合成した:

[0123] [化21]



[0124] 工程 I: オーブンで乾燥させた200 mL ３ツ口丸底フラスコ中で、S-メチルイソチオウレア・0.5 H_2SO_4（13.9 g, 0.1 mol）を50 mLの水とエタノールの混合溶液(v/v 1:3)に溶解させた。この溶液に10 mLの1,3-ジアミノプロパンを添加した。数分間攪拌した後、水とエタノールの混合溶液(v/v 1:3)を注ぎ、さらに30分攪拌を続けた。粗残留物をろ過し、水で洗浄し、再結晶させ、結晶状の所望の生成物を得た(収率: 72% 1,3-ジアミノプロパンに基づく)。生

成物を^{1}H NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298K, D_2O): δ 3.31 (t, 4H, $\underline{CH_2}$-NH), 3.08 (p, 2H, $C\underline{H_2}$-NH_2), 1.98 (p, 2H, CH_2-$C\underline{H_2}$-CH_2) ppm.

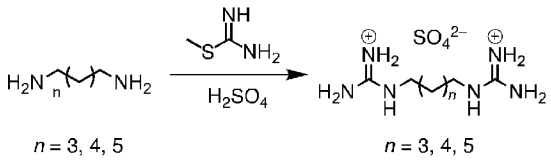
工程II: 工程Iで得た生成物(7.4 g)とS-メチルイソチオウレア ・ 0.5 H_2SO_4 (4.81 g, 34.5 mmol)を50 mLの水に溶解させた。この混合物に1.5 mLの水酸化ナトリウム水溶液 (5 M)を滴下して加え、8時間還流した。反応混合物を室温まで冷却した。フラスコを4℃で12時間フリーザーに入れ、白色沈殿を生じさせた。粗生成物をろ過し、水で洗浄し、再結晶させ、$^{Gu}M^{Gen.I}$-5を得た (収率: 38% 1,3-ジアミノプロパンに基づく)。生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298K, D_2O): δ 3.28 (t, 4H, $\underline{CH_2}$-NH), 1.89 (p, 2H, CH_2-$C\underline{H_2}$-CH_2) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, 298K, D_2O): δ 156.85 ($\underline{C}$=NH), 38.34 ($\underline{CH_2}$-NH), 26.97 (CH_2-$\underline{CH_2}$-CH_2) ppm.

[0125] ６．第１世代モノマー６、７、及び８ ($^{Gu}M^{Gen.I}$-6, $^{Gu}M^{Gen.I}$-7, and $^{Gu}M^{Gen.I}$-8) の合成

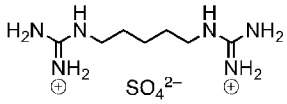
[0126] [化22]



[0127] この一連のグアニジウムモノマー($^{Gu}M^{Gen.I}$-6から $^{Gu}M^{Gen.I}$-8まで)は、$^{Gu}M^{Gen.I}$-5と同じ合成プロトコールに従った。S-メチルイソチオウレア・0.5 H_2SO_4 (250.5 g, 1.8 mol)の溶液に脂肪族ジアミン (0.5 mol)を添加し、反応混合物を105℃で3日間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した。フラスコを4℃で12時間フリーザーに入れ、白色沈殿を生じさせた。粗生成物をろ過し、水で洗浄し、再結晶させ、所望の生成物($^{Gu}M^{Gen.I}$-6 から $^{Gu}M^{Gen.I}$-8まで)を得た。生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。$^{Gu}M^{Gen.I}$-6 (n = 3)

[0128]

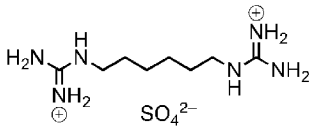
[化23]



[0129] ^{1}H NMR (600 MHz, 298K, D_2O): δ 3.22 (t, 4H, $C\underline{H_2}$-NH), 1.56 (t, 4H, CH_2-$C\underline{H_2}$-$C\underline{H_2}$-CH_2) ppm.

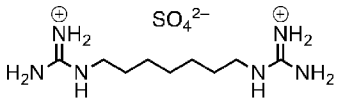
$^{Gu}M^{Gen.I}$-7(n = 4)

[0130] [化24]



[0131] ^{1}H NMR (600 MHz, 298K, D_2O): δ 3.19 (t, 4H, $C\underline{H_2}$-NH), 1.62 (t, 4H, CH_2-$C\underline{H_2}$-CH_2-$C\underline{H_2}$-CH_2), 1.41 (p, 2H, CH_2-CH_2-$C\underline{H_2}$-CH_2-CH_2) ppm.^{13}CNMR (150 MHz, 298K, D_2O): δ 156.76 ($\underline{C}$=NH), 40.89 ($\underline{C}H_2$-NH), 26.97 (CH_2-$C\underline{H_2}$-CH_2-$C\underline{H_2}$-CH_2), 22.90 (CH_2-CH_2-$C\underline{H_2}$-CH_2-CH_2) ppm.$^{Gu}M^{Gen.I}$-8(n = 5)

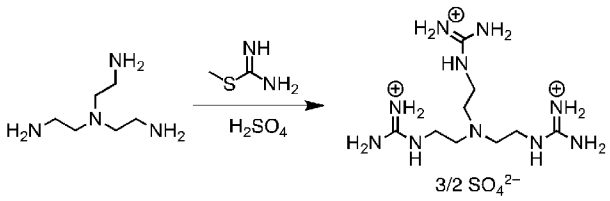
[0132] [化25]



[0133] ^{1}H NMR (600 MHz, 298K, D_2O): δ 2.60 (t, 4H, $C\underline{H_2}$-NH), 1.44 (t, 4H, NH-CH_2-$C\underline{H_2}$), 1.33 (p, 6H, NH-CH_2-CH_2-$C\underline{H_2}$-$C\underline{H_2}$-$C\underline{H_2}$) ppm.^{13}CNMR (150 MHz, 298K, D_2O): δ 156.73 ($\underline{C}$=NH), 41.20 ($\underline{C}H_2$-NH), 27.82 (NH-CH_2-$\underline{C}H_2$), 27.73 (NH-CH_2-CH_2-$\underline{C}H_2$), 25.63 (NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2) ppm.

[0134] 7．第１世代モノマー９（$^{Gu}M^{Gen.I}$-9）の合成

[0135] [化26]



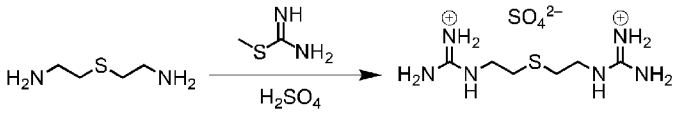
[0136] オーブンで乾燥させた200 mL ３ツ口丸底フラスコ中で、S-メチルイソチオウレア・0.5 H_2SO_4（13.9 g, 0.1 mol）をMilli-Q水に溶解させた。この溶液に5 mLのビス（2-アミノエチル)エタン-1,2-ジアミンを添加した。反応混合物を24時間還流し、白色沈殿を生じさせた。粗残留物をエタノールで洗浄し、Milli-Q水で再結晶させ、透明な結晶である$^{Gu}M^{Gen.I}$-9を得た(収率: 96% ビス（2-アミノエチル)エタン-1,2-ジアミン)。生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298K, D_2O): δ 3.29 (t, 4H, $C\underline{H}_2$-NH), 2.70 (t, 4H, N-$C\underline{H}_2$-CH_2) ppm.

^{13}CNMR (150 MHz, 298K, D_2O): δ 156.93 ($\underline{C}$=NH), 52.33 ($\underline{C}H_2$-NH), 38.92 (N-$\underline{C}H_2$-CH_2) ppm.

[0137] ８．第１世代モノマー１０（$^{Gu}M^{Gen.I}$-10）の合成

[0138] [化27]



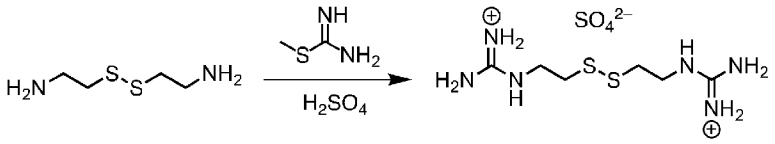
[0139] オーブンで乾燥させた300 mL ３ツ口丸底フラスコ中で、S-メチルイソチオウレア・0.5 H_2SO_4（13.9 g, 0.1 mol）を80 mLのMilli-Q水に溶解させた。この溶液に30.6 mLの2,2'-チオビス(エタン-1-アミン）(0.25 mol)を添加した。混合物を3日間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、白色沈殿を生じさせた。沈殿物を吸引し、水から再結晶させ、白色の結晶である$^{Gu}M^{Gen.I}$-10を得た(収率: 72% 2,2'-チオビス（エタン-1-アミン)に基づく)。生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298 K, D_2O): δ 3.43 (t, 4H; NH-$C\underline{H}_2$), 2.83 (t, 4H; $C\underline{H}_2$-S) ppm.^{13}C NMR (150 MHz, 298 K, D_2O): δ 156.90 ($\underline{C}$=N), 40.50 (NH-$\underline{C}H_2$) 30.27 ($\underline{C}H_2$-S) ppm.

[0140] ９．第１世代モノマー１１（$^{Gu}M^{Gen.I}$-11）の合成

[0141]

[化28]

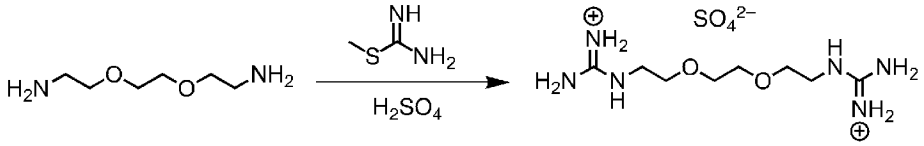


[0142] オーブンで乾燥させた300 mL ３ツ口丸底フラスコ中で、S-メチルイソチオウレア・0.5 H_2SO_4（13.9 g, 0.1 mol）を80 mL Milli-Q水に溶解させた。この溶液に40 mLの2,2'-ジスルファネジルジエタンアミン(0.25 mol）を添加した。混合物を24時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、白色沈殿を生じさせた。沈殿物を吸引し、水から再結晶し、白色結晶である$^{Gu}M^{Gen.I}$-11を得た（収率: 96% 2,2'-ジスルファネジルジエタンアミンに基づく)。生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298 K, D_2O): δ 3.60 (t, 4H; NH-C$\underline{H_2}$), 3.38 (t, 4H; C$\underline{H_2}$-S) ppm. ^{13}C NMR (150 MHz, 298 K, D_2O): δ 156.90 ($\underline{C}$=N), 39.77 (NH-$\underline{C}H_2$), 36.11 (NH-CH_2-$\underline{C}H_2$) ppm.

[0143] １０．第１世代モノマー１２（$^{Gu}M^{Gen.I}$-12）の合成

[0144] [化29]



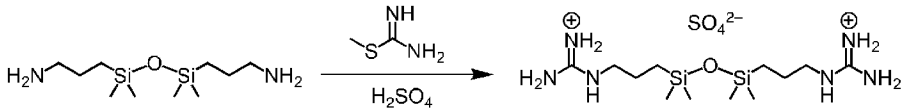
[0145] オーブンで乾燥させた300 mL ３ツ口丸底フラスコ中で、2,2'-(エタン-1,2-ジイルビス（オキシ)ビス（エタン-1-アミン）(38.5 mL, 0.25 mol）をS-メチルイソチオウレア・1/2 H_2SO_4（13.9 g, 0.1 mol）をMilli-Q水に溶解させた溶液に添加した。混合物を24時間還流した。小型エバポレーターで濃縮した後、4℃で3日間静置した。透明な沈殿物が生じ、これを冷エタノールで洗浄した。水/エタノールからの再結晶により透明な結晶である$^{Gu}M^{Gen.I}$-12を生じた(収率: 32% 2,2'-(エタン-1,2-ジイルビス（オキシ)ビス（エタン-1-アミン)に基づく)。生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298 K, D_2O): δ 3.72 (t, 4H; NH-C$\underline{H}_2$), 3.70 (p, 4H; NH-CH_2-C$\underline{H}_2$-O), 3.41 (t, 4H; O-C$\underline{H}_2$-C$\underline{H}_2$-O) ppm.

^{13}C NMR (150 MHz, 298 K, D_2O): δ 157.30 (C=N), 69.68 ($\underline{C}H_2$-O) 68.81 (O-$\underline{C}H_2$-$\underline{C}H_2$-O), 41.16 (NH-$\underline{C}H_2$) ppm.

[0146] １１．第２世代モノマー１（$^{Gu}M^{Gen.II}$-1）の合成

[0147] [化30]

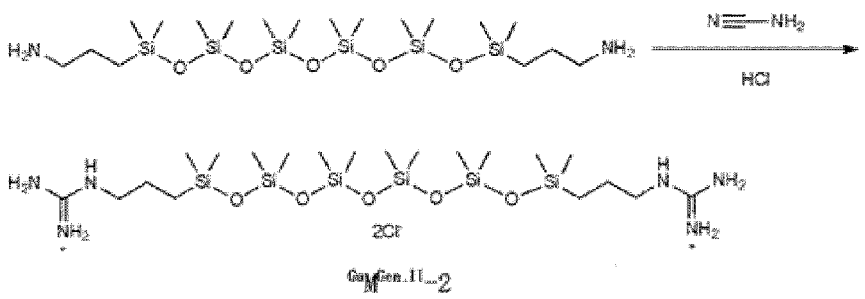


[0148] オーブンで乾燥させた1000 mL ３ツ口丸底フラスコ中で、S-メチルイソチオウレア・0.5 H_2SO_4 (40 g, 0.3 mol) を700 mL Milli-Q 水に溶解させた。この溶液に14 mLの1,3-ビス (3-アミノプロピル)テトラエチルシロキサンを添加した。反応混合物を24時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、粗残留物をろ過し、冷水で洗浄し、$^{Gu}M^{Gen.II}$-1 を得た(収率: 53% 1,3-ビス (3-アミノプロピル)テトラエチルシロキサンに基づく)。生成物を^{1}H NMR及び^{13}C NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298 K, D_2O): δ 3.18 (t, 4H; NH-C$\underline{H}_2$), 1.62 (p, 4H; NH-CH_2-C$\underline{H}_2$), 0.61 (t, 4H; C$\underline{H}_2$-O-Si), 0.14 (s, 12H; Si-C$\underline{H}_3$) ppm.^{13}C NMR (150 MHz, 298 K, D_2O): δ 156.67 (C=N), 43.70 (NH-$\underline{C}H_2$), 22.14 (NH-CH_2-$\underline{C}H_2$), 14.10 ($\underline{C}H_2$-O-Si), 0.70 (Si-$\underline{C}H_3$) ppm.

[0149] １２．第２世代モノマー２（$^{Gu}M^{Gen.II}$-2）の合成

[0150] [化31]



[0151] オーブンで乾燥させた100 mL ３ツ口丸底フラスコ中で、3,3'-(1,1,3,3,5

,5,7,7,9,9,11,11-ドデカメチルヘキサシロキサン-1,11-ジイル)ビス(プロパン-1-アミン)（5.4 mL, 10 mmol）を塩酸(1.5 mL, wt.% = 36.5%)のエタノール（20 mL)溶液に溶解させた。この溶液にシアナミド（1.6g, 0.04 mol)を添加した。反応混合物を4時間還流した。反応混合物を室温まで冷却した後、乾燥するまで減圧下でエバポレートし、粘性の液体を得た。得られた粘性の液体を温水でリンスし(70 ° C 100 mL × 3)、液体の$^{Gu}M^{Gen.II}$-2 を得た(収率: 12 % 3,3'-(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-ドデカメチルヘキサシロキサン-1,11-ジイル)ビス(プロパン-1-アミンに基づく)。生成物を^{1}H NMRで同定した。

^{1}H NMR (600 MHz, 298 K, MeOD): δ 2.92 (t, 4H; NH-C$\underline{H_2}$), 1.71 (p, 4H; NH-CH_2-C$\underline{H_2}$), 0.64 (t, 4H; C$\underline{H_2}$-O-Si), 0.12 (m, 36H; Si-C$\underline{H_3}$) ppm.

[0152] 実施例２　超分子ポリマーガラス(SPG)の合成

１．第１世代超分子ポリマーガラス($^{Gen.I}$SPG)の合成

第１世代超分子ポリマーガラスは、実施例１で製造した第１世代モノマーを用いて合成される。この第１世代超分子ポリマーガラスの合成は、水系で実施可能であり、いかなる有機溶媒も高価な希土類金属（レアメタル）触媒も関与しない。以下の実施例２，４～９において、特に断りのない限り、超分子ポリマーガラスは実施例１と同様、フラスコ中で合成した。

[0153] ヘキサメタリン酸ナトリウム（またはトリメタリン酸ナトリウム）の水溶液に、実施例１で製造したグアニジニウムベースの各第１世代モノマー($^{Gu}M^{Gen.I}$)の水溶液を、グアニジウムモノマーのリン酸ジエステルに対する理論混合モル比が1：1となるよう添加した。いずれの第１世代モノマーを用いた場合でも、混合した水溶液は即座に液-液相分離し、濁った超分子ポリマーエマルジョンを生じた（図２Ａ，Ｂ、図２Ａにおいて、水層１０と超分子ポリマーガラスからなる粘性液体１１の層と界面１２にて相分離している）。遠心し、超分子ポリマーエマルジョンを濃縮して粘性の液体とし、これを純水でリンスし、真空乾燥し、収率98%で第１世代の超分子ポリマーガラス（$^{Gen.I}$SPG）を得た。

[0154] ２．第２世代超分子ポリマーガラス($^{Gen.II}$SPG)の合成

第２世代超分子ポリマーガラスは、第２世代モノマーを用いて合成される。

[0155] ヘキサメタリン酸ナトリウム（またはトリメタリン酸ナトリウム）の水溶液に、実施例１で製造したグアニジニウムベースの各第２世代モノマー($^{Gu}M^{Gen.II}$)の水溶液を、グアニジウムモノマーのリン酸ジエステルに対する理論混合モル比が1：1となるよう添加した。いずれの第２世代モノマーを用いた場合でも、混合した水溶液は即座に液-液相分離し、濁った超分子ポリマーエマルジョンを生じた。遠心し、超分子ポリマーエマルジョンを濃縮して粘性の液体とし、これを純水でリンスし、真空乾燥し、収率72%で第２世代の超分子ポリマーガラス（$^{Gen.II}$SPG）を得た。

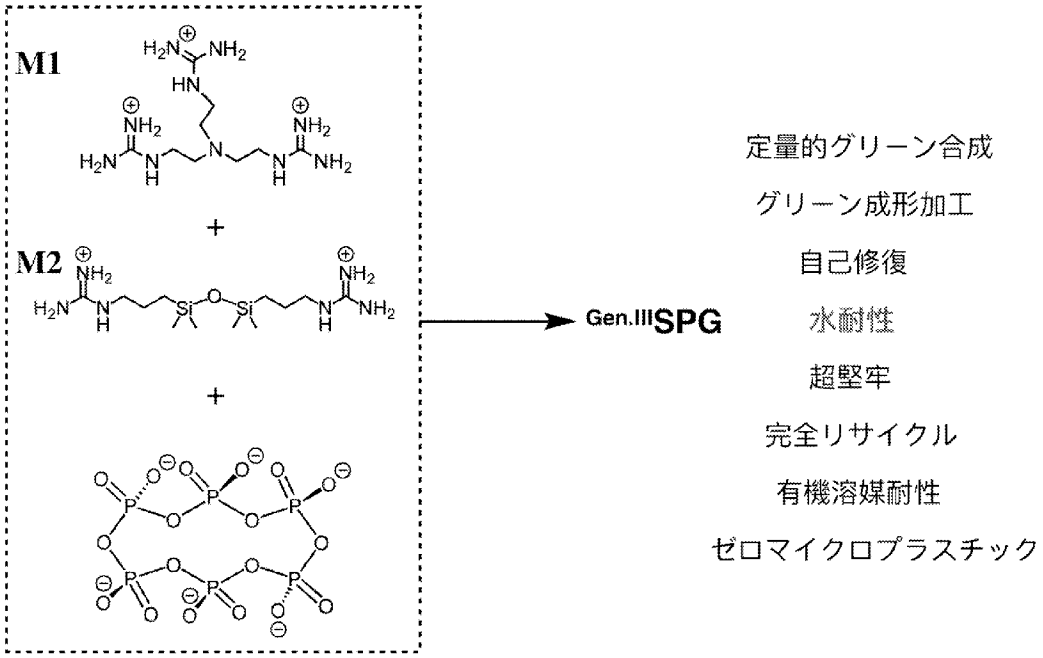
[0156] ３．第３超分子ポリマーガラス($^{Gen.III}$SPG)の合成

第３世代超分子ポリマーガラスは、第１世代モノマーと第２世代モノマーの両方を用いて合成される。

[0157] ヘキサメタリン酸ナトリウム（またはトリメタリン酸ナトリウム）の水溶液に、実施例１で製造したグアニジニウムベースの第１世代モノマー($^{Gu}M^{Gen.I}$)と各第２世代モノマー($^{Gu}M^{Gen.II}$)を組み合わせて配合した水溶液を、グアニジウムモノマーのリン酸ジエステルに対する理論混合モル比が1：1となるよう添加した。混合した水溶液は即座に液-液相分離し、濁った超分子ポリマーエマルジョンを生じた。遠心し、超分子ポリマーエマルジョンを濃縮して粘性の液体とし、これを純水でリンスし、真空乾燥し、収率90%で第３世代の超分子ポリマーガラス（$^{Gen.III}$SPG）を得た。

[0158]

[化32]



[0159] 実施例３　超分子ポリマーガラス（SPG）の物性の評価

１．超分子ポリマーガラス(SPG)の光透過性

長さ100mm、幅100mm、及び厚さ0.5mmのサイズのSPGフィルムを製造し、SPGフィルムの光透過率を紫外－可視分光計の透過モードにより測定した。

（結果）

その結果、SPGフィルムの光学透過性は、モノマーの分子構造によるが、90％から97%の範囲であり、市販の透明樹脂フィルム（ポリメタクリル酸メチル(PMMA)）、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリスチレン（PS）、無機ガラス(Glass)に匹敵する光透過率であった（図３）。

[0160] ２．超分子ポリマーガラス(SPG)の機械的特性

長さ100mm、幅100mm、及び厚さ0.5mmのサイズのSPGフィルムを製造した。このフィルムを金属プレート上に載せ、押し込み硬さ試験機ENT-NEXUS（ELIONIX Inc.）を用いてヤング率を決定した。押し込み試験にはダイヤモンド圧子チップを用いた。最大負荷重50ｍＮ、負荷／非負荷速度を2.5mN/sとした。最大負荷の持続時間は5sとした。非負荷の曲線から試験機を用いてヤング率と押し込み硬さを決定した。測定温度は25℃であった。

[0161] 市販の材料の引張り強度はWikipedia及び公知文献に記載されていた値である。引張り強度は、長さ35mm、幅2mm、厚さ0.5mmのサンプルを製造し、試験速度を10mm/sとして引っ張り機で測定した。

（結果）

図４に示すように、第１世代超分子ポリマーガラスは、上に重りを載せても形状を維持し、荷重に耐えることができる。

[0162] 図５に示すように、予想外なことに、SPGフィルムのヤング率は第2世代超分子ポリマーガラスで5Gpaを超え、第１世代超分子ポリマーガラスでは15Gpaを超え、市販の樹脂フィルムよりも高かった。

[0163] 図６に示すように、第１世代及び第２世代の超分子ポリマーガラスの引張り強度は20～50Gpaの範囲内にあり、市販の樹脂フィルムと比較して遜色がなかった。

[0164] ３．第３世代の超分子ポリマーガラス(SPG)の機械的特性

第３世代のSPGについても、上記の「２．超分子ポリマーガラス(SPG)の機械的特性」と同じ条件でヤング率を測定した。ただし、測定温度は３０℃であった。

（結果）

図７に示すように、ヤング率は第２世代のSPG（$^{Gen.2}$SPG、一番左）が低く、第１世代のSPG（$^{Gen.1}$SPG、一番右）が高いが、第１世代のSPGと第２世代のSPGを混合することにより、ヤング率を調製することができた。

[0165] ４．超分子ポリマーガラス（SPG）の加工性

実施例２で製造した第１世代から第３世代までのSPGのガラス転移温度（Tg）は35℃から125℃までの範囲に及んだ。各SPGは、PETなどの従来の合成樹脂と同様に、T_g周辺の温度でのホットプレスにより、様々な形状又はパターンに加工可能であった。

[0166] ５．超分子ポリマーガラス（SPG）の自己修復性

実施例２で製造した$^{Gu}M^{Gen.I}$-2に基づく SPGは、周囲条件(20 ℃、湿度60%)で圧力を加えることにより２つの破片とされた後、完全に自己修復することが

できた。自己修復後、SPGの機械的性質は損なわれなかった。また、実施例２で製造したSPGはいずれも、水又は湿気の支援があると自己修復することができる。具体的には、第１世代超分子ポリマーガラスGen.ISPGは高湿度(RH80%)条件下で30分間プレスすることにより自己修復することができ、第２世代超分子ポリマーガラスGen.IISPG は、水の噴霧下で20分間プレスすることにより自己修復することができた。

[0167] ６．第１世代超分子ポリマーガラス（Gen.ISPG）の水中加工性

実施例２で製造した各第１世代超分子ポリマーガラスGen.ISPGを水中に浸漬すると、次第に軟化し（図８（Ａ））、数時間後には粘性の超分子ポリマーの液体となった（図８（Ｂ））。この粘性液体を80℃で6時間テフロン（登録商標）の容器中で真空乾燥させると、モノマーの損失も機械的性質の損失もなく、機械的強度のあるGen.ISPG が得られた。Gen.ISPGは水を噴霧することによっても粘着的に軟化し、種々の構造物に成形することができる。

[0168] 実施例４　アンモニウムベースのモノマーを用いた超分子ポリマーガラスの合成

アンモニウム系分子のアンモニウム基は、カルボキシレート基やホスホジエステル基などのオキシアニオンと相互作用して架橋した超分子ネットワークを形成し、SPGを生じさせる。

[0169] 典型的な例として、ジ/トリ/テトラアミノ基を有する市販の低分子は、塩橋を介して、オキシアニオンと超分子ポリマーを形成することができる。

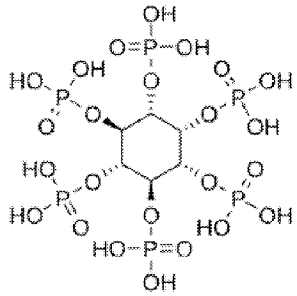
[0170] 図９に示すように、ジアミンモノマーを0.06Mでエタノールに溶解し、調製したジアミンモノマー溶液に0.2Mのヘキサメタリン酸ナトリウム溶液を添加した。 溶液はすぐに濁り、瞬時に液－液相分離現象が観察された。 12000 r/minで10分間遠心分離したところ、図９の左下写真の点線に示すような明確な液－液相分離が観察された。下側の粘性液体を50mLの脱イオン水で3回洗浄した。 80℃で3時間真空乾燥した後、収率 約98% で透明なガラスを得た。

[0171] 実施例５　再生可能な原料モノマーを用いたSPGの合成

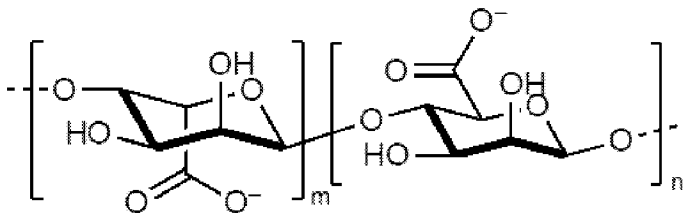
水溶性の低分子生体分子又は生体高分子（バイオポリマー）は地球上に豊

富に貯蔵されており、これらも我々の戦略を用いて SPG を形成することが可能であろう。本実施例では、オキソアニオンの原料モノマーとして再生可能な原料であるフィチン酸及びアルギン酸の２つを用いてSPGを作製した。

[0172] [化33]



フィチン酸



アルギン酸アニオン

[0173] フィチン酸はイノシトールの6倍体のリン酸二水素エステルであり、穀類、豆類、油糧種子、ナッツ類におけるリンの主な貯蔵形態である。アルギン酸は、自然界に存在する褐藻類や特定の細菌属から精製される天然由来の食用多糖類である。カルボキシル基が豊富で、アンモニウム基やグアニジウム基と塩橋を形成することができる。また、アルギン酸は、SPGの機械的特性を補強するための添加物として、Gen.1 SPGやGen.2 SPGに組み込むことも可能である。

[0174] １－１．フィチン酸系SPG

グアニジニウム系モノマーの水溶液をフィチン酸の水溶液に、グアニジノ基とリン酸基（グアニジニウムイオンとリン酸イオン）の化学量論的モル比が1：1となるように加えた。この混合水溶液は瞬時に液－液相分離し、濁った超分子ポリマーエマルションが得られた この超分子ポリマーエマルジョンを遠心分離して粘性液体に濃縮し、粘性液体をMilli-Q水で洗浄した後、真空乾燥すると超分子ポリマーガラス（SPG）が得られた。SPGは、ホットプレスにより様々な形状やパターンに加工することができた。

[0175] １－２．フィチン酸系SPGの特性

１－１で製造したSPGフィルムの機械的特性を、実施例３の２．と同じ測定条件でENT-NEXUS（ELIONIX Inc.）を用いた圧子試験により決定した。押し込み実験にはBerkovich形状のダイヤモンド圧子チップを用いた。フィチン酸とG

$^{u}M^{Gen.II}$-1 の組み合わせの場合、SPGのヤング率は5.5 GPaであった（図１０Ａ）。また、$^{Gu}M^{Gen.II}$-1 の代わりに$^{Gu}M^{Gen.I}$-2 を用いてSPGを作製した場合、SPGのヤング率は10GPaまで増加した（図１０Ｂ）。

[0176] ２－１．アルギン酸系SPG

アルギン酸の希釈水溶液に、アミン系またはグアニジン系のモノマーを、グアニジノ基／アミノ基とカルボキシル基（グアニジニウムイオン／アンモニウムイオン）とカルボン酸イオン）の化学量論的モル比が1：1となるように添加した。この混合水溶液は瞬時に液－液相分離し、濁った超分子ポリマーエマルションが得られた。この超分子ポリマーエマルジョンを遠心分離して粘性液体に濃縮し、粘性液体をMilli-Q水で洗浄した後、真空下で乾燥すると超分子ポリマーガラスが得られた。

[0177] ２－２．アルギン酸強化型SPG

アルギン酸とヘキサメタリン酸の混合水溶液に、アミン系またはグアニジン系のモノマーを、グアニジノ基／アミノ基とカルボキシル基（グアニジニウムイオン／アンモニウムイオン）とカルボン酸イオン）の化学量論的モル比が1：1となるように添加した。この混合水溶液は瞬時に液－液相分離し、濁った超分子ポリマーエマルションが得られた。この超分子ポリマーエマルジョンを遠心分離して粘性液体に濃縮し、粘性液体をMilli-Q水で洗浄した後、真空下で乾燥すると超分子ポリマーガラスを得た。

[0178] ２－３．結果

SPGフィルムの機械的特性を、実施例３の２．と同じ測定条件でENT-NEXUS（ELIONIX Inc.）を用いた圧子試験により決定した。押し込み実験には、Berkovich形状のダイヤモンド圧子チップを用いた。アルギン酸系SPGおよびアルギン酸強化SPGの機械的特性を図１１Ａ～Ｃに示す。

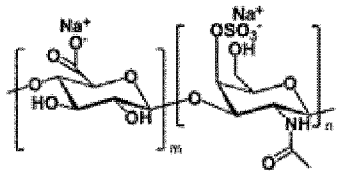
[0179] いずれのサンプルも、SPGのヤング率は10Gpaを超えて高かった（図１１Ａ、Ｂ、Ｃでそれぞれ12.21Gpa、17.51Gpa、16.16GPa）。

[0180] 実施例６　天然多糖を用いたSPGの合成

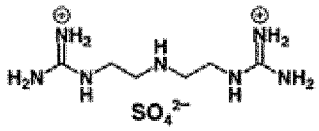
コンドロイチン硫酸の水溶液と、実施例１で製造したグアニジニウムベー

スの各第１世代モノマー(GuMGen.I)の水溶液とを、グアニジウムモノマーのコンドロイチン硫酸中のアニオン性官能基に対する理論混合モル比が1：1となるよう混合した。混合した水溶液は液-液相分離し、濁った超分子ポリマーエマルジョンを生じた（図１２）。遠心し、超分子ポリマーエマルジョンを濃縮して粘性の液体とし、これを純水でリンスし、真空乾燥し、収率95%で超分子ポリマーガラス を得た（図１３）。

[0181] [化34]



コンドロイチン硫酸

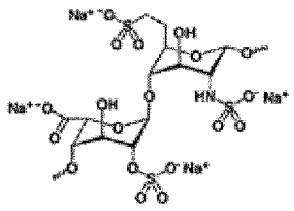


グアニジニウムイオンモノマー

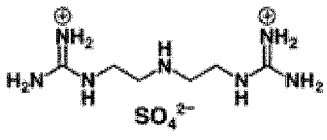
[0182] 実施例７　天然多糖を用いたSPGの合成

ヘパリン硫酸ナトリウムの水溶液と、実施例１で製造したグアニジニウムベースの各第１世代モノマー(GuMGen.I)の水溶液とを、グアニジウムモノマーのヘパリン硫酸ナトリウム中のアニオン性官能基に対する理論混合モル比が1：1となるよう混合した。混合した水溶液は液-液相分離し、濁った超分子ポリマーエマルジョンを生じた（図１４）。遠心し、超分子ポリマーエマルジョンを濃縮して粘性の液体とし、これを純水でリンスし、真空乾燥し、収率98%で超分子ポリマーガラスを得た（図１５）。

[0183] [化35]



ヘパリン



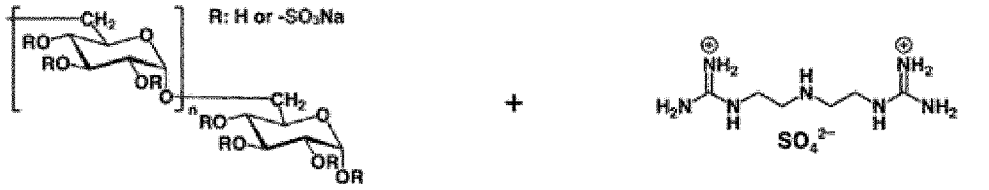
グアニジニウムイオンモノマー

[0184] 実施例８　合成多糖を用いたSPGの合成

デキストラン硫酸ナトリウムの水溶液と、実施例１で製造したグアニジニ

ウムベースの各第１世代モノマー(GuMGen.1)の水溶液とを、グアニジウムモノマーのデキストラン硫酸ナトリウム中のアニオン性官能基に対する理論混合モル比が1：1となるよう混合した。混合した水溶液は液-液相分離し、濁った超分子ポリマーエマルジョンを生じた（図１６）。遠心し、超分子ポリマーエマルジョンを濃縮して粘性の液体とし、これを純水でリンスし、真空乾燥し、収率100%で超分子ポリマーガラスを得た（図１７）。

[0185] [化36]

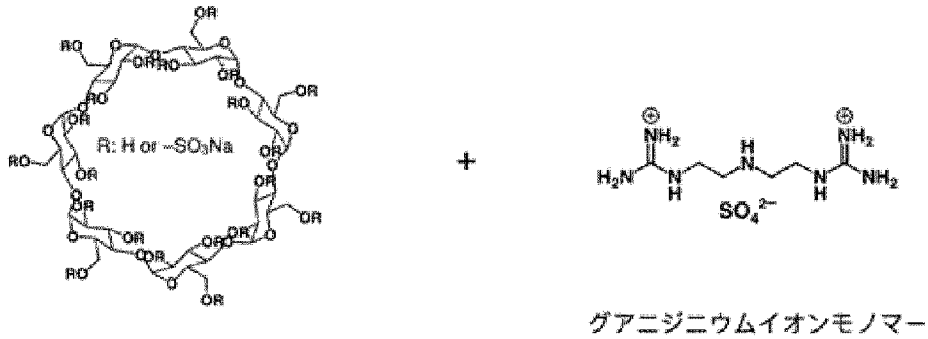


デキストラン硫酸ナトリウム　　グアニジニウムイオンモノマー

[0186] 実施例９　合成多糖を用いたSPGの合成

水酸基の水素の一部が-SO_3Naで置換されたβ－シクロデキストリン（商品番号CAS7585-39-9）の水溶液と、実施例１で製造したグアニジニウムベースの各第１世代モノマー(GuMGen.1)の水溶液とを、グアニジウムモノマーのβ－シクロデキストリン中のアニオン性官能基に対する理論混合モル比が1： 1となるよう混合した。混合した水溶液は液-液相分離し、濁った超分子ポリマーエマルジョンを生じた（図１８）。遠心し、超分子ポリマーエマルジョンを濃縮して粘性の液体とし、これを純水でリンスし、真空乾燥し、収率98%で超分子ポリマーガラス を得た（図１９）。

[0187] [化37]



β-シクロデキストリン,
硫酸化 ナトリウム塩　　グアニジニウムイオンモノマー

[0188] 実施例２、４～９の超分子ポリマーガラスの合成は、試料の加熱又は冷却を必要とせず、大気圧下で行うことができた。

請求の範囲

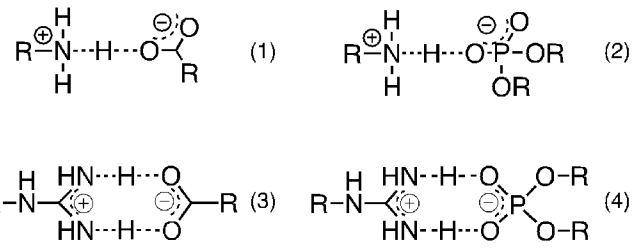
[請求項1] 少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物がイオン化してなる有機カチオンと、

オキシアニオンとを含有し、

前記有機カチオンと前記オキシアニオンとが、イオン結合と水素結合により結合されている、複合体。

[請求項2] 前記有機カチオンと、前記オキシアニオンとが、下記の式(1)～(4)のうちの１種又は２種以上で表されるイオン結合と水素結合により結合されている、請求項１に記載の複合体。

[化1]

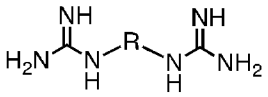


(1) (2) (3) (4)

（式(1)～（4）の各々において、Ｒは任意の一価の有機基である。）

[請求項3] 前記有機カチオンが、下記式（6）で表されるグアニジン化合物がイオン化してなる有機カチオンである請求項１に記載の複合体。

[化2]



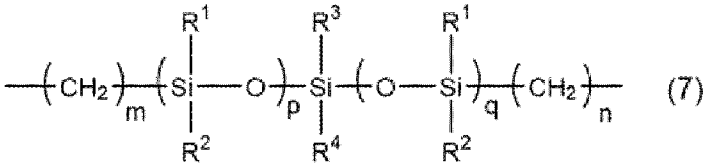
(6)

（式中、Ｒは、置換又は非置換の炭化水素鎖であって、

炭化水素鎖が置換されている場合、炭化水素鎖のメチレン基の一部が、－ＮＨ－、－Ｎ（アルキル基）－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－Ｏ－ＣＯＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｓ－、シクロアルカン、シクロアルカノン、ベンゼン、式(7)で表される基、及び置換又は非置換の－Ｎ（グアニジルアルキレン基）－からなる群から選択された基により置換され、前記－Ｎ（グアニジルアルキレン基）が置換されている場合、グ

アジニルアルキレン基のメチレン基の一部が前記炭化水素鎖のメチレン基の一部を置換する基と同じ基により置換されている。）

[化3]



（式中、R_1、R_2はそれぞれ独立して炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基であり、R_3、R_4はそれぞれ独立して炭素数１～６のアルキル基又はフェニル基であり、ｍは１～６であり、ｎは１～６であり、ｐは０～２０の範囲の整数であり、ｑは０～２０の範囲の整数であり、ただしｐ＋ｑは１以上の整数である。）

[請求項4] 前記グアニジン化合物が、（Ｉ）の化合物、（ＩＩ）の化合物、又はその両方を含む請求項３に記載の複合体。

（Ｉ）式(6)で表される化合物であって、Ａが置換又は非置換の炭化水素鎖であって、炭化水素鎖が置換されている場合、炭化水素鎖のメチレン基の一部が、－ＮＨ－、－Ｎ（アルキル基）－、－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－Ｏ－ＣＯＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｓ－、シクロアルカン、シクロアルカノン、ベンゼン、及び置換又は非置換の－Ｎ（グアニジルアルキレン基）－からなる群から選択された基により置換され、前記－Ｎ（グアニジルアルキレン基）が置換されている場合、グアジニルアルキレン基のメチレン基の一部が前記炭化水素鎖のメチレン基の一部を置換する基と同じ基により置換されている、化合物、ただし炭化水素鎖のメチレン基の一部が式(7)で表される基により置換されている化合物を除く

（ＩＩ）式(6)で表される化合物であって、Ａが置換された炭化水素鎖であって、炭化水素鎖のメチレン基の一部が式(7)で表される基により置換されている、化合物

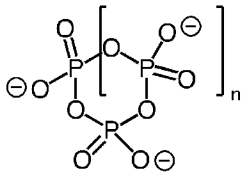
[請求項5] 前記オキシアニオンは硫黄、リン、ケイ素、又は炭素のオキシアニ

オンである請求項１に記載の複合体。

[請求項6] 前記オキシアニオンはポリオキシアニオンである請求項５に記載の複合体。

[請求項7] 前記オキシアニオンは、下記式(10)で表される環状リン酸アニオン、下記式(11)で表される線状リン酸アニオン、フィチン酸のアニオン、又はカルボン酸のアニオンである請求項５に記載の複合体。

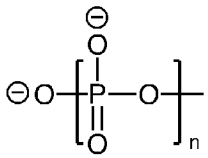
[化4]



(10)

（式中、ｎは１又は４である）

[化5]



(11)

（式中、ｎは１から１０００までの整数である）

[請求項8] 前記オキシアニオンは、アニオン性官能基を有する多糖類が電離して生じるオキシアニオンである請求項１に記載の複合体。

[請求項9] 有機溶媒に不溶である請求項１に記載の複合体。

[請求項10] ２０℃の水中で加工可能である請求項１に記載の複合体。

[請求項11] 自己修復性を有する請求項１に記載の複合体。

[請求項12] ０．５ｍｍ厚さの前記複合体の４００～８００ｎｍにおける光透過率が９０％以上である請求項１に記載の複合体。

[請求項13] 超分子プラスチックである請求項１に記載の複合体。

[請求項14] 超分子ポリマーガラスである請求項１に記載の複合体。

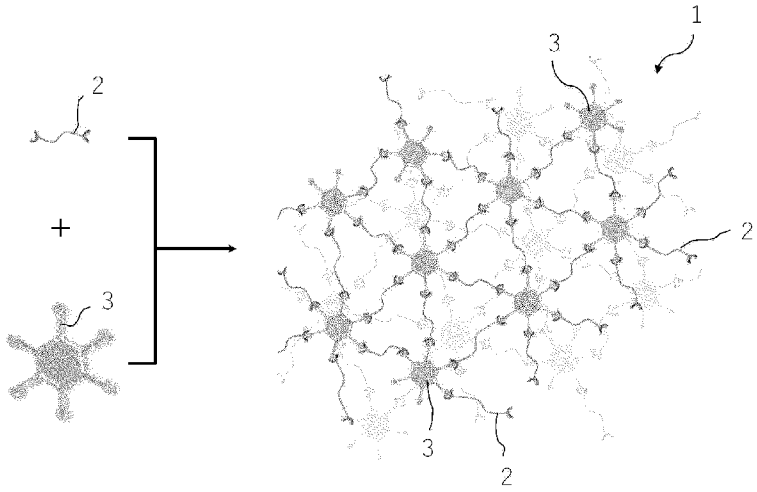
[請求項15] 請求項１～１４のいずれか一項に記載の複合体を含む組成物。

[請求項16] 請求項１～１４のいずれか一項に記載の複合体を含む物品。

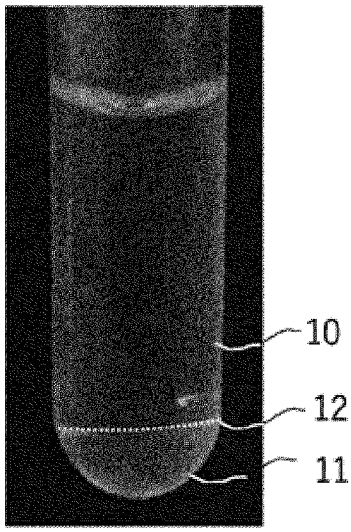
[請求項17] 少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物と、オキシアニオン含有化合物とを水または水溶液中で混合し、前記少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物のイオン化により形成された有機カチオンと、前記オキシアニオン含有化合物のイオン化により形成されたオキシアニオンとが、イオン結合と水素結合により結合された複合体を生成することを含む、複合体の製造方法。

[請求項18] 超分子ポリマー複合体を製造するための、少なくとも２つのアミノ基又はグアニジノ基を有する化合物と、硫黄、リン、ケイ素、又は炭素のオキシアニオン含有化合物との使用。

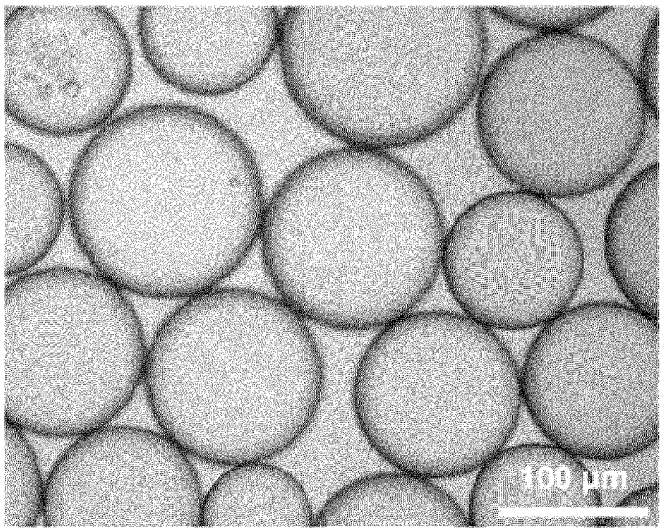
[図1]



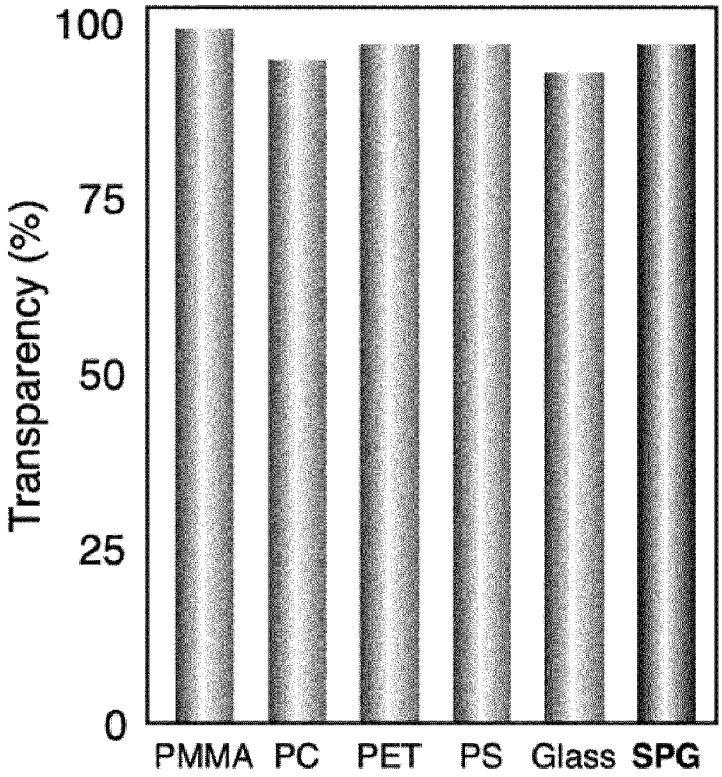
[図2A]



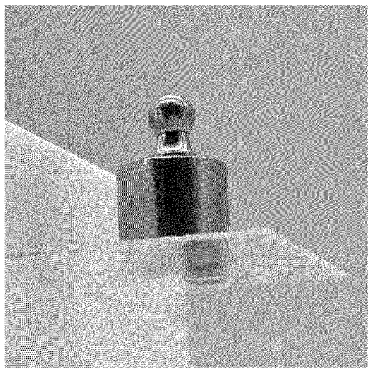
[図2B]



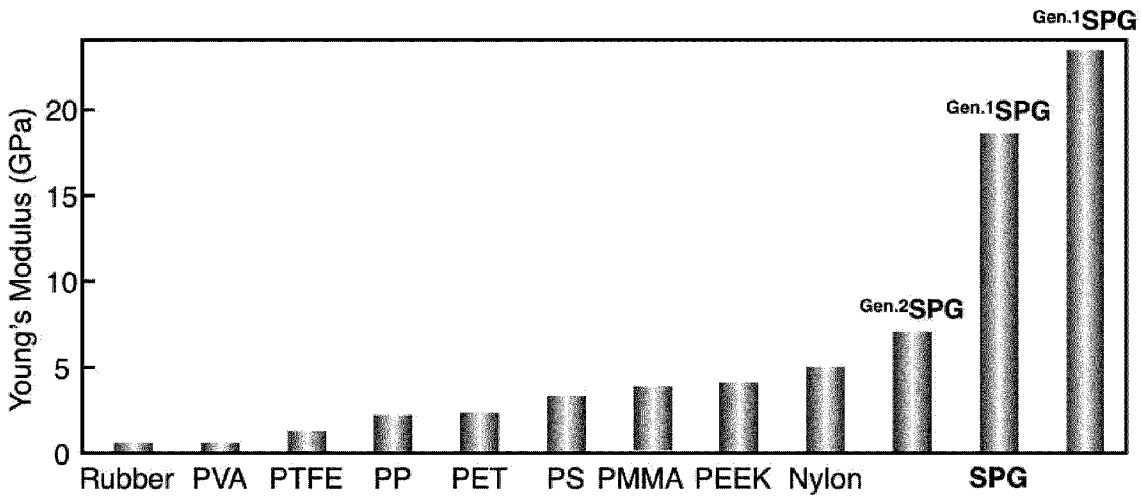
[図3]


100
75
50
25
0
Transparency (%)
PMMA
PC
PET
PS
Glass
SPG

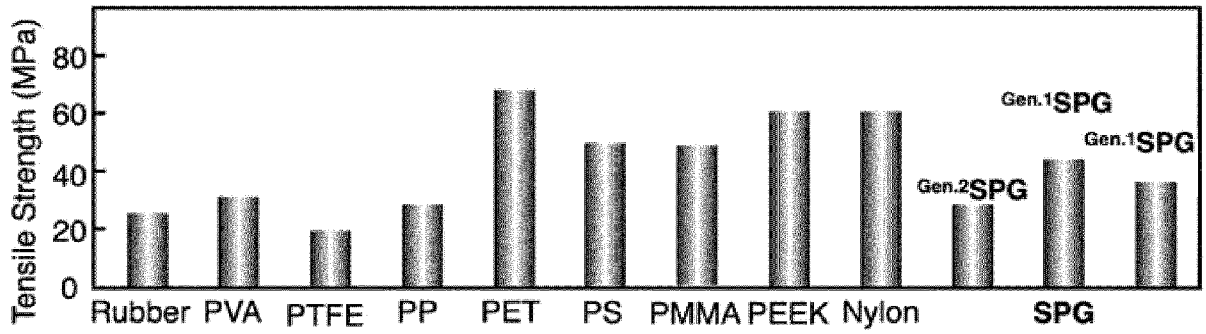
[図4]



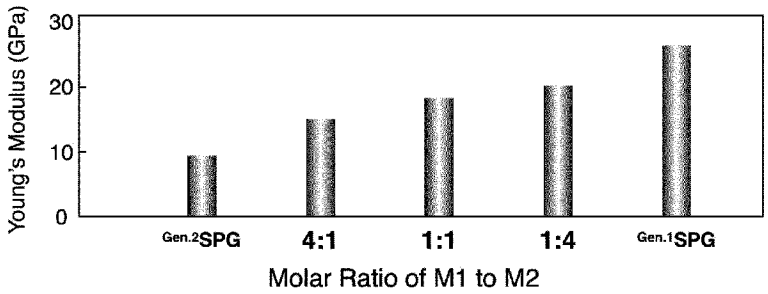
[図5]


Gen.1SPG
Gen.1SPG
Gen.2SPG
20
15
10
5
0
Young's Modulus (GPa)
Rubber
PVA
PTFE
PP
PET
PS
PMMA
PEEK
Nylon
SPG

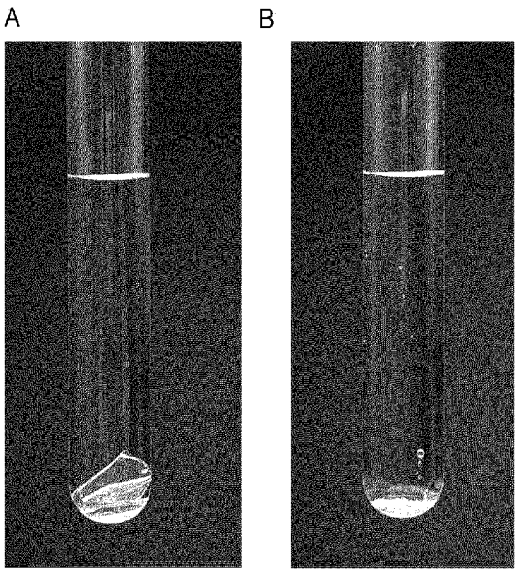
[図6]


Tensile Strength (MPa)
0
20
40
60
80
Rubber
PVA
PTFE
PP
PET
PS
PMMA
PEEK
Nylon
Gen.2SPG
Gen.1SPG
Gen.1SPG
SPG

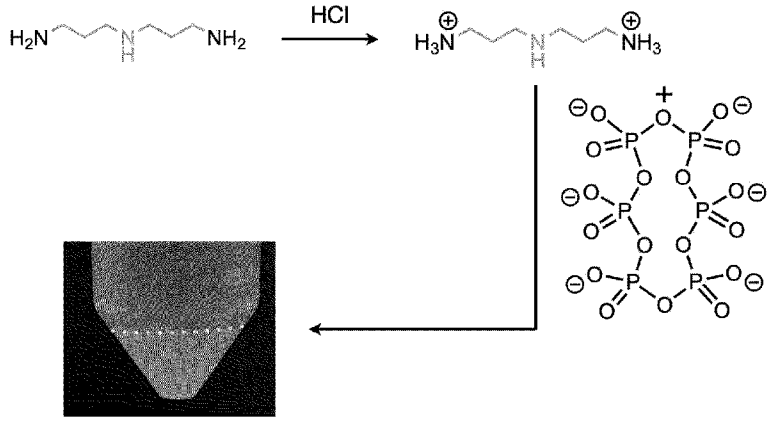
[図7]


Young's Modulus (GPa)
0
10
20
30
Gen.2SPG
4:1
1:1
1:4
Gen.1SPG
Molar Ratio of M1 to M2

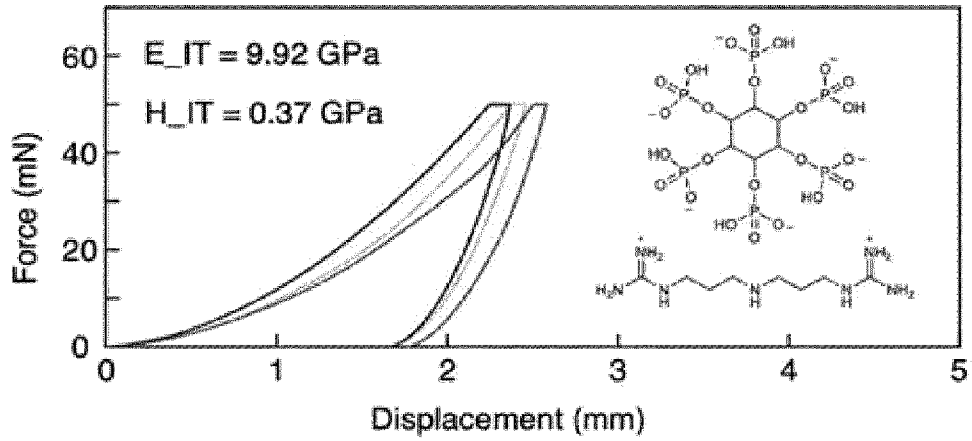
[図8]


A
B

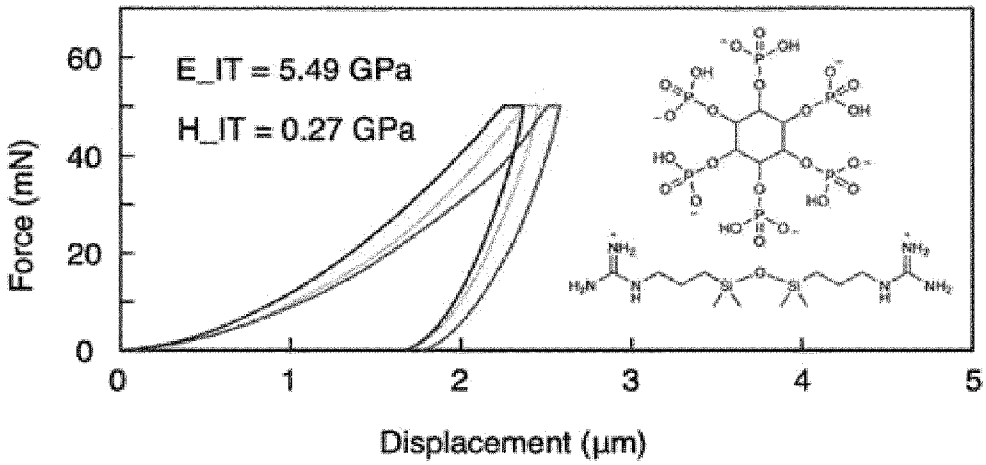
[図9]


HCl

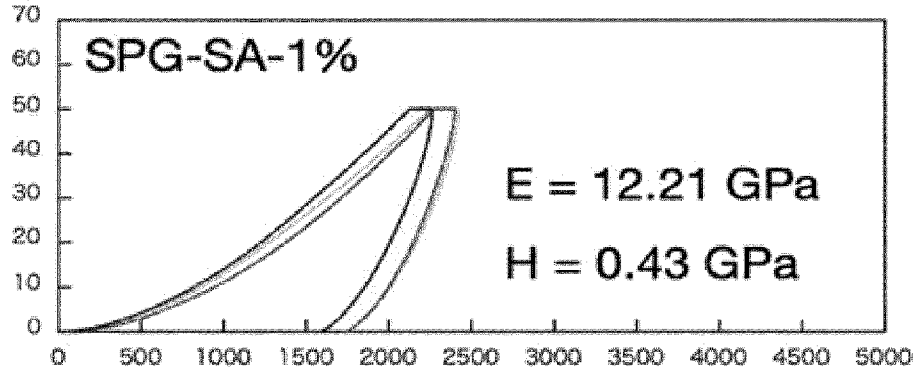
[図10A]



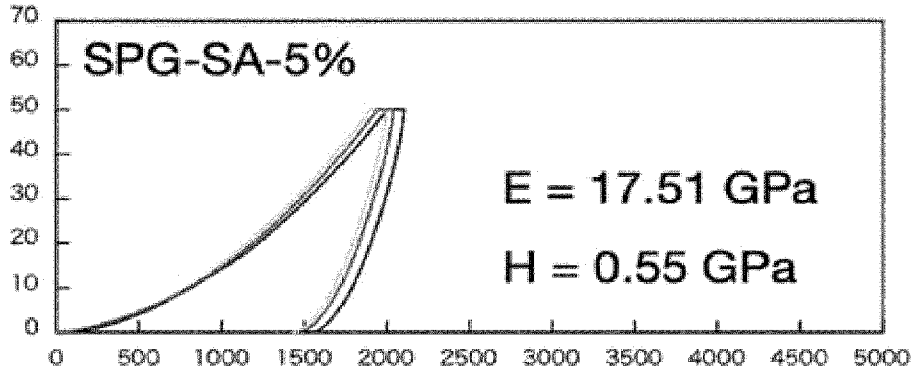
[図10B]



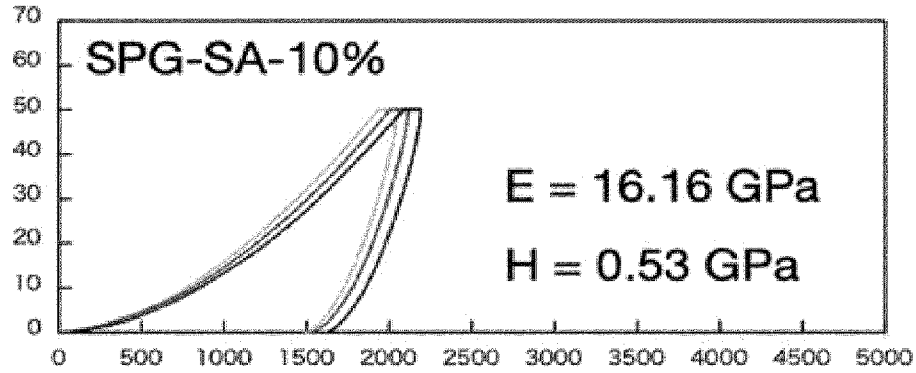
[図11A]



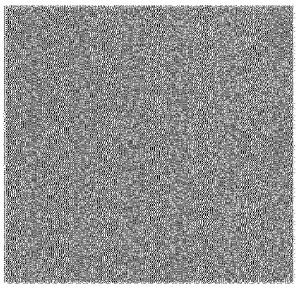
[図11B]



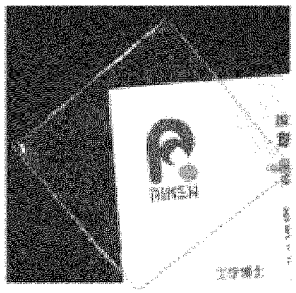
[図11C]



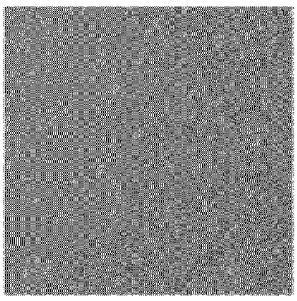
[図12]



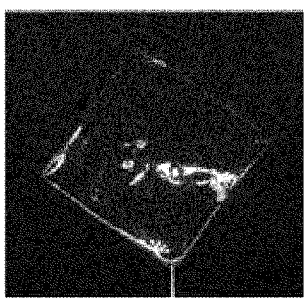
[図13]



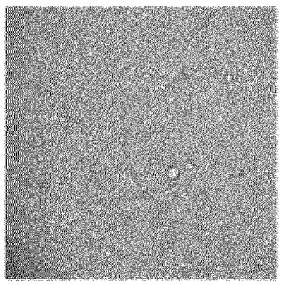
[図14]



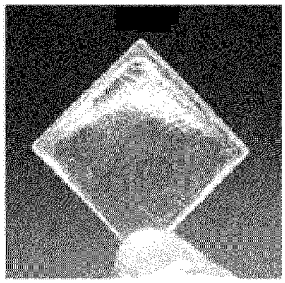
[図15]



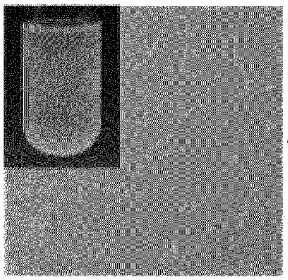
[図16]



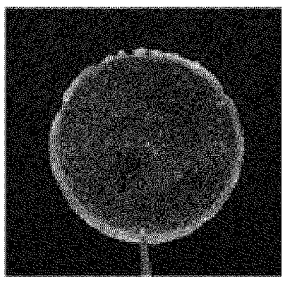
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/046016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 279/04(2006.01)i; ***C01B 25/44***(2006.01)i; ***C07C 279/08***(2006.01)i; ***C07C 279/12***(2006.01)i; ***C07C 323/44***(2006.01)i; ***C07F 7/18***(2006.01)i; ***C07F 9/117***(2006.01)i; ***C08B 37/02***(2006.01)i; ***C08B 37/04***(2006.01)i; ***C08B 37/08***(2006.01)i; ***C08B 37/10***(2006.01)i; ***C08B 37/16***(2006.01)i

FI: C07C279/04; C01B25/44; C07C279/08; C07C279/12; C07C323/44; C07F7/18 X; C07F9/117; C08B37/02; C08B37/04; C08B37/08; C08B37/10; C08B37/16

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)

C07C279/04; C01B25/44; C07C279/08; C07C279/12; C07C323/44; C07F7/18; C07F9/117; C08B37/02; C08B37/04; C08B37/08; C08B37/10; C08B37/16

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); 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	JP 2014-224194 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD.) 04 December 2014 (2014-12-04) abstract, claims, paragraph [0022], examples	1-18
X	WO 2011/001657 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 06 January 2011 (2011-01-06) abstract, claims, examples	1-7, 9-18
X	JP 2009-51772 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 12 March 2009 (2009-03-12) abstract, claims, examples	1, 2, 5-7, 9-18
X	WO 2020/069999 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.) 09 April 2020 (2020-04-09) abstract, claims, paragraphs [0008], [0077]-[0081]	1, 2, 5-7, 9-16, 18

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
08 March 2024	**26 March 2024**

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LUO, Feng et al. Oppositely charged polyelectrolytes form tough, self-healing, and rebuildable hydrogels. Advanced Materials. 2015, 27, 2722-2727, DOI: 10.1002/adma.201500140 fig. 1, table 1, pp. 2726-2727	1, 2, 5, 6, 8-16, 18
X	JP 2016-501303 A (DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET) 18 January 2016 (2016-01-18) abstract, claims, examples	1, 2, 5-7, 9-16, 18
X	CN 106519239 A (SOUTHWEST UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 March 2017 (2017-03-22) abstract, claims, example 2	1, 2, 5-7, 9-18
P, X	CN 116731344 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 12 September 2023 (2023-09-12) abstract, claims, paragraph [0006], examples	1, 2, 5-7, 9-18
A	NOTTI, Anna et al. Stimuli-responsive internally ion-paired supramolecular polymer based on a bis-pillar[5]arene dicarboxylic acid monomer. The Journal of Organic Chemistry. 2021, 86, 1676-1684	1-18
A	PRAGASAM, A. J. A. et al. Growth and characterization of amino acid (glycine and valine) substituted L-arginine diphosphate single crystals. Optical Materials. 2006, 29, 173-179 pp. 173-174	1-18
A	JP 2005-514498 A (ARKEMA FRANCE) 19 May 2005 (2005-05-19)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/046016

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-224194 A	04 December 2014	(Family: none)	
WO 2011/001657 A1	06 January 2011	US 2012/0101041 A1 abstract, claims, examples US 2014/0221292 A1 EP 2450392 A1	
JP 2009-51772 A	12 March 2009	(Family: none)	
WO 2020/069999 A1	09 April 2020	(Family: none)	
JP 2016-501303 A	18 January 2016	US 2015/0318074 A1 abstract, claims, examples WO 2014/086885 A1 EP 2928963 A1 CA 2894003 A DK 201570405 A AU 2013354100 A KR 10-2015-0091400 A CN 104981516 A IL 239257 A MX 2015007145 A BR 112015013204 A CL 2015001550 A	
CN 106519239 A	22 March 2017	(Family: none)	
CN 116731344 A	12 September 2023	(Family: none)	
JP 2005-514498 A	19 May 2005	US 2005/0148760 A1 US 2007/0123694 A1 US 2008/0167442 A1 WO 2003/059964 A2 EP 1465930 A2 AU 2003216726 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/046016

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 279/04(2006.01)i; C01B 25/44(2006.01)i; C07C 279/08(2006.01)i; C07C 279/12(2006.01)i; C07C 323/44(2006.01)i; C07F 7/18(2006.01)i; C07F 9/117(2006.01)i; C08B 37/02(2006.01)i; C08B 37/04(2006.01)i; C08B 37/08(2006.01)i; C08B 37/10(2006.01)i; C08B 37/16(2006.01)i
FI: C07C279/04; C01B25/44; C07C279/08; C07C279/12; C07C323/44; C07F7/18 X; C07F9/117; C08B37/02; C08B37/04; C08B37/08; C08B37/10; C08B37/16

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））

C07C279/04; C01B25/44; C07C279/08; C07C279/12; C07C323/44; C07F7/18; C07F9/117; C08B37/02; C08B37/04; C08B37/08; C08B37/10; C08B37/16

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

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
X	JP 2014-224194 A (日産化学工業株式会社) 04.12.2014 (2014-12-04) 要約、特許請求の範囲、段落００２２、実施例	1-18
X	WO 2011/001657 A1 (独立行政法人科学技術振興機構) 06.01.2011 (2011-01-06) 要約、特許請求の範囲、実施例	1-7,9-18
X	JP 2009-51772 A (トヨタ自動車株式会社) 12.03.2009 (2009-03-12) 要約、特許請求の範囲、実施例	1,2,5-7,9-18
X	WO 2020/069999 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.) 09.04.2020 (2020-04-09) 要約、特許請求の範囲、段落0008, 0077～0081	1,2,5-7,9-16,18

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
08.03.2024	26.03.2024

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）
土橋　敬介 4H 3839
電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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
X	LUO, Feng et al., Oppositely charged polyelectrolytes form tough, self-healing, and rebuildable hydrogels, Advanced Materials, 2015, 27, 2722-2727, DOI: 10.1002/adma.201500140 図１，表１、2726～2727頁	1,2,5,6,8-16,18
X	JP 2016-501303 A (ダンマルクス テクニスケ ウニベルシテット) 18.01.2016 (2016-01-18) 要約、特許請求の範囲、実施例	1,2,5-7,9-16,18
X	CN 106519239 A (SOUTHWEST UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22.03.2017 (2017-03-22) 要約、特許請求の範囲、実施例２	1,2,5-7,9-18
P, X	CN 116731344 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 12.09.2023 (2023-09-12) 要約、特許請求の範囲、段落0006、実施例	1,2,5-7,9-18
A	NOTTI, Anna et al., Stimuli-responsive internally ion-paired supramolecular polymer based on a bis-pillar[5]arene dicarboxylic acid monomer, The Journal of Organic Chemistry, 2021, 86, 1676-1684	1-18
A	PRAGASAM, A. J. A. et al., Growth and characterization of amino acid (glycine and valine) substituted L-arginine diphosphate single crystals, Optical Materials, 2006, 29, 173-179 173-174頁	1-18
A	JP 2005-514498 A (アルケマ) 19.05.2005 (2005-05-19)	1-18

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/JP2023/046016

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-224194 A	04.12.2014	（ファミリーなし）	
WO 2011/001657 A1	06.01.2011	US 2012/0101041 A1 要約、特許請求の範囲、実施例 US 2014/0221292 A1 EP 2450392 A1	
JP 2009-51772 A	12.03.2009	（ファミリーなし）	
WO 2020/069999 A1	09.04.2020	（ファミリーなし）	
JP 2016-501303 A	18.01.2016	US 2015/0318074 A1 要約、特許請求の範囲、実施例 WO 2014/086885 A1 EP 2928963 A1 CA 2894003 A DK 201570405 A AU 2013354100 A KR 10-2015-0091400 A CN 104981516 A IL 239257 A MX 2015007145 A BR 112015013204 A CL 2015001550 A	
CN 106519239 A	22.03.2017	（ファミリーなし）	
CN 116731344 A	12.09.2023	（ファミリーなし）	
JP 2005-514498 A	19.05.2005	US 2005/0148760 A1 US 2007/0123694 A1 US 2008/0167442 A1 WO 2003/059964 A2 EP 1465930 A2 AU 2003216726 A	