

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月8日 (08.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/83566 A1

- (51) 国際特許分類: C08B 37/16, A61L 27/18, 15/26, A61F 2/10, 2/14, 2/16, 2/08, 2/30, A61K 47/40, C09J 201/00, C09D 201/00, C08J 3/24, B60C 1/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03717
- (22) 国際出願日: 2001年4月27日 (27.04.2001)
- (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2000-129467 2000年4月28日 (28.04.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 先端科学技術インキュベーションセンター (CENTER FOR ADVANCED SCIENCE AND TECHNOLOGY INCUBATION, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 新丸の内ビルディング6階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 奥村泰志 (OKUMURA, Yasushi) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市
- (54) 代理人: 井波 実 (INAMI, Minoru); 〒102-0093 東京都千代田区平河町2丁目3番11号 花菱イマス平河町ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: COMPOUND COMPRISING CROSSLINKED POLYROTAXANE

(54) 発明の名称: 架橋ポリロタキサンを有する化合物

(57) Abstract: A novel compound and novel gelatinous substance which have high absorbability, evenness in expansion, and elasticity. Although conventional gels include chemical gels and physical gels, no novel gels or compounds have been realized which have fracture resistance, high entropy elasticity, and biodegradability. The invention provides a novel compound and a novel gelatinous substance which each comprises a crosslinked polyrotaxane obtained by chemically bonding two or more polyrotaxane molecules through the cyclic molecules or rotators thereof.

(57) 要約:

本発明は、高吸収性、均一膨張性、及び弾性を有する新規な化合物、新規なゲル状物質に関する。

従来、ゲルとして化学ゲル及び物理ゲルが存在するが、耐破壊性、高エントロピー弾性及び生分解性を有する新規なゲル及び化合物は、未だ実現していない。

そこで、本発明は、2つ以上のポリロタキサン分子をその環状分子又は回転子同士を化学結合させることにより得られた架橋ポリロタキサンを有する、新規な化合物、新規なゲル状物質を提供する。

WO 01/83566 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

架橋ポリロタキサンを有する化合物

技術分野

本発明は、高吸収性、均一膨張性、及び弾性又は粘弾性を有する新規な化合物、新規なゲル状物質に関する。詳細には、本発明は、2つ以上のポリロタキサン分子をその環状分子又は回転子同士を化学結合させることにより得られた架橋ポリロタキサンを有する化合物に関する。

背景技術

従来より、種々の化学ゲル及び物理ゲルが存在している。これらのうち、化学ゲルは一般に、高分子同士が架橋されていわゆる網目構造を有している。この網目構造は、架橋点から次の架橋点までの距離が均一ではないため、化学ゲルに張力を加えた場合、架橋点間の距離が短い箇所から破壊され、不均一に破壊するという問題点を有していた。また、物理ゲルは、複数のポリマー間の引力によりゲル化しているものである。しかしながら、物理ゲルは、引力により生じている構造上、永久変形が生じやすく、高温又は溶媒中では溶解、低温では結晶化するという問題点を有している。

また、架橋点が移動可能なゲル、複数のポリマー同士が摺動可能なゲル、いわゆるスリッピングゲル又はスライディングゲルは、1950年代よりモデル提案され、学識上よく知られていた。また、そのようなゲルが存在することによる可能性が種々議論されていた。しかし、そのようなゲルは未だ実現化しておらず、その実現化は学識者間の注目の的であった。

一方、特開平6-25307号公報は、いわゆるポリロタキサンという化合物を開示している。この化合物は、回転子 (rotator) としての複数の α -シクロデキストリン分子、及び軸 (axis) としてのポリエチレングリコール分子が一分子中に非共有結合的に一体化してなり、且つ軸の両末端を封鎖基で封鎖されている分子である。即ち、 α -シクロデキストリン分子がポリエチレングリコール分子

により串刺し状に包接されており、且つ該 α -シクロデキストリンが該ポリエチレングリコール分子から脱離できないように該ポリエチレングリコールの両末端を封鎖基で封鎖されている化合物を開示している。

しかしながら、従来より公知の種々の化学ゲルは存在するものの、それらは全て張力に対して徐々に破壊する性質を有している。即ち、応力に対して変形して化学ゲル全体としてその形状を維持するものの、ミクロ的には化学ゲルの一部が破壊するため、化学ゲルが徐々に破壊するという問題点を有している。また、物理ゲルはその性質上、永久変形が生じやすく、高温又は溶媒中では溶解、低温では結晶化の問題を常に有している。

また、いわゆるスリッピングゲル又はスライディングゲルは、理論上で議論されていたが、未だ実現化していない。

さらに、特開平6-25307号公報は、新規な化合物であるポリロタキサン及びその製法について開示しているが、その用途が明らかになされていなかった。

発明の開示

そこで、本発明は、従来の化学ゲル及び物理ゲルにない構造及び性質を有する新規なゲル、即ち第3のゲルを提供することを目的とする。

また、本発明の目的は、上記目的の他に、又は上記目的に加えて、可動な架橋点により、応力がゲル内部又は化合物内部で分散して化学ゲルより破壊強度が高い新規なゲル、新規な化合物を提供することにある。

さらに、本発明は、上記目的の他に、又は上記目的に加えて、物理ゲルよりエントロピー弾性に富む、新規なゲル、新規な化合物を提供することをその目的とする。

また、本発明は、上記目的の他に、又は上記目的に加えて、微生物に容易に分解される生分解性の新規なゲル、生分解性の新規な化合物を提供することをその目的とする。

本発明者らは、鋭意検討の結果、以下の発明<1>~<77>により、上記目的を達成できることを見出した。

即ち、<1> 第1の環状分子の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接さ

れてなる第1のポリロタキサンであって該第1の直鎖状分子の両末端に第1のブロック基を有し該第1のブロック基が前記第1の環状分子を脱離できないように配置される第1のポリロタキサン、及び第2の環状分子の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなる第2のポリロタキサンであって該第2の直鎖状分子の両末端に第2のブロック基を有し該第2のブロック基が前記第2の環状分子を脱離できないように配置される第2のポリロタキサンを有し、前記第1及び第2の環状分子の環は実質的な環であり、前記第1の環状分子の少なくとも1つと前記第2の環状分子の少なくとも1つとが化学結合を介して結合されてなる架橋ポリロタキサンを有する化合物。

<2> <1>の化合物において、第1のブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有することにより前記第1の環状分子を脱離できないようにするのがよい。

<3> <1>又は<2>の化合物において、第2のブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有することにより前記第2の環状分子を脱離できないようにするのがよい。

<4> 第1の環状分子の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなる第1のポリロタキサンであって該第1の直鎖状分子の両末端に第1のブロック基を有し該第1のブロック基が前記第1の環状分子を脱離できなくするのに十分な嵩高さを有する第1のポリロタキサン、及び第2の環状分子の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなる第2のポリロタキサンであって該第2の直鎖状分子の両末端に第2のブロック基を有し該第2のブロック基が前記第2の環状分子を脱離できなくするのに十分な嵩高さを有する第2のポリロタキサンを有し、前記第1の環状分子の少なくとも1つと前記第2の環状分子の少なくとも1つとが化学結合を介して結合されてなる架橋ポリロタキサンを有する化合物。

<5> <1>～<4>の化合物において、少なくとも2個の第1の環状分子が1個の第1の直鎖状分子により串刺し状に包接され、かつ少なくとも2個の第2の環状分子が1個の第2の直鎖状分子により串刺し状に包接されるのがよい。

<6> <1>～<5>のいずれかの化合物において、第1の環状分子が第1の直鎖状分子により串刺し状に包接される際に第1の環状分子が最大限に包接される量を第1の最大包接量とし、その値を1とした場合、前記第1の環状分子が

前記第1の最大包接量の0.001~0.6の量、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4で直鎖状分子に串刺し状に包接されており、且つ第2の環状分子が第2の直鎖状分子に串刺し状に包接される際に第2の環状分子が最大限に包接される量を第2の最大包接量とし、その値を1とした場合、前記第2の環状分子が前記第2の最大包接量の0.001~0.6の量、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4で直鎖状分子状に串刺し状に包接されるのがよい。

<7> <1>~<6>の化合物において、第1の環状分子と第2の環状分子とは同じであっても異なってもよい。

<8> <1>~<7>の化合物において、第1の直鎖状分子と第2の直鎖状分子とは同じであっても異なってもよい。

<9> <1>~<8>の化合物において、第1の直鎖状分子及び/又は第2の直鎖状分子は、その分子量が1,000以上、例えば1,000~1,000,000、好ましくは5,000以上、例えば5,000~1,000,000又は5,000~500,000、より好ましくは10,000以上、例えば10,000~1,000,000、10,000~500,000又は10,000~300,000であるのがよい。

<10> <1>~<9>の化合物において、第1のブロック基と第2のブロック基とは同じであっても異なってもよい。

<11> <1>~<10>の化合物において、第1の直鎖状分子の一端にある第1のブロック基と第1の直鎖状分子の他端にある第1のブロック基とは同じであっても異なってもよく、第2の直鎖状分子の一端にある第2のブロック基と第2の直鎖状分子の他端にある第2のブロック基とは同じであっても異なってもよい。

<12> <1>~<11>の化合物において、第1及び/又は第2の環状分子がシクロデキストリン類、クラウンエーテル類、ベンゾクラウン類、ジベンゾクラウン類、及びジシクロヘキサノクラウン類からなる群から選ばれるのがよい。

<13> <1>~<12>の化合物において、第1及び/又は第2の直鎖状分子が、ポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブ

タジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよい。特にポリエチレングリコールであるのがよい。

<14> <1>~<13>の化合物において、ブロック基がジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのがよい。

<15> <1>~<14>の化合物において、ブロック基が分子量1,000~1,000,000を有する高分子の主鎖又は側鎖であるのがよい。

<16> <1>~<15>の化合物において、前記第1の環状分子の少なくとも1つと前記第2の環状分子の少なくとも1つとが架橋剤により化学結合されているのがよい。

<17> <16>の化合物において、架橋剤の分子量が2,000未満、好ましくは1,000未満、より好ましくは600未満、最も好ましくは400未満であるのがよい。

<18> <16>又は<17>の化合物において、前記架橋剤が塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ジビニルスルホン、1,1-カルボニルジイミダゾール及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれるのがよい。

<19> <1>~<18>の化合物において、前記環状分子が α -シクロデキストリンであり、前記直鎖状分子がポリエチレングリコールであり、前記ブロック基がジニトロフェニル基であり、架橋剤が塩化シアヌルであるのがよい。

<20> <1>~<19>の化合物において、該化合物が弾性材料又は溶媒吸収材料である。

<21> <1>~<19>の化合物において、該化合物が粘弾性材料又は溶媒吸収材料である。

<22> α -シクロデキストリン分子の開口部にポリエチレングリコール分子が串刺し状に包接されてなるポリロタキサン分子であって該ポリエチレングリコール分子の両末端にブロック基を有し該ブロック基が前記 α -シクロデキスト

リン分子を脱離できないように配置されるポリロタキサン分子を少なくとも2つ有する化合物であって、該2つのポリロタキサン分子の α -シクロデキストリン分子同士が化学結合を介して結合されてなる架橋ポリロタキサン。

<23> <22>の架橋ポリロタキサンにおいて、第1のブロック基が嵩高さ及び/又はイオン性を有することにより前記第1の環状分子を脱離できないようにするのがよい。

<24> <22>又は<23>の架橋ポリロタキサンにおいて、第2のブロック基が嵩高さ及び/又はイオン性を有することにより前記第2の環状分子を脱離できないようにするのがよい。

<25> α -シクロデキストリン分子の開口部にポリエチレングリコール分子が串刺し状に包接されてなるポリロタキサン分子であって該ポリエチレングリコール分子の両末端にブロック基を有し該ブロック基が前記 α -シクロデキストリン分子を脱離できなくするのに十分な嵩高さをも有するポリロタキサン分子を少なくとも2つ有する化合物であって、該2つのポリロタキサン分子の α -シクロデキストリン分子同士が化学結合を介して結合されてなる架橋ポリロタキサン。

<26> <22>~<25>のいずれかの架橋ポリロタキサンにおいて、該2つのポリロタキサン分子は、少なくとも2個の α -シクロデキストリン分子が1個のポリエチレングリコール分子により串刺し状に包接されてなるのがよい。

<27> <22>~<26>のいずれかの架橋ポリロタキサンにおいて、複数の α -シクロデキストリン分子がポリエチレングリコール分子により串刺し状に包接される際に第1の α -シクロデキストリン分子が最大限に包接される量を最大包接量とし、その値を1とした場合、前記 α -シクロデキストリン分子が前記最大包接量の0.001~0.6、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4の値でポリエチレングリコールにより串刺し状に包接されるのがよい。

<28> <22>~<27>のいずれかの架橋ポリロタキサンにおいて、ブロック基がジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのがよい。

< 2 9 > < 2 2 > ~ < 2 8 > のいずれかの架橋ポリロタキサンにおいて、ポリエチレングリコールは、その分子量が 1, 0 0 0 以上、例えば 1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 5, 0 0 0 以上、例えば 5, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 又は 5, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0、より好ましくは 1 0, 0 0 0 以上、例えば 1 0, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、1 0, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0 又は 1 0, 0 0 0 ~ 3 0 0, 0 0 0 であるのがよい。

< 3 0 > < 2 2 > ~ < 2 9 > のいずれかの架橋ポリロタキサンにおいて、ブロック基が分子量 1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 を有する高分子の主鎖又は側鎖であるのがよい。

< 3 1 > < 2 2 > ~ < 3 0 > のいずれかの架橋ポリロタキサンにおいて、化学結合が架橋剤によりなされているのがよい。

< 3 2 > < 3 1 > の架橋ポリロタキサンにおいて、架橋剤の分子量が 2, 0 0 0 未満、好ましくは 1, 0 0 0 未満、より好ましくは 6 0 0 未満、最も好ましくは 4 0 0 未満であるのがよい。

< 3 3 > < 3 1 > 又は < 3 2 > の架橋ポリロタキサンにおいて、前記架橋剤が塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ジビニルスルホン、1, 1-カルボニルジイミダゾール及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれるのがよい。

< 3 4 > < 2 2 > ~ < 3 3 > のいずれかの架橋ポリロタキサンにおいて、該架橋ポリロタキサンが弾性材料又は溶媒吸収材料である。

< 3 5 > < 2 2 > ~ < 3 3 > のいずれかの架橋ポリロタキサンにおいて、該架橋ポリロタキサンが粘弾性材料又は溶媒吸収材料である。

< 3 6 > 環状分子及び直鎖状分子を混合して環状分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接されてなるポリロタキサンを調製する工程、前記環状分子が串刺し状態から脱離しないように該直鎖状分子の両末端をブロック基でブロックする工程、環状分子同士を化学結合を介して結合して 2 つ以上のポリロタキサンを架橋する工程を有する、架橋ポリロタキサンを有する化合物の製造方法であって、前記環状分子の環は実質的な環である、架橋ポリロタキサンを有する化合物の製

造方法。

< 37 > 環状分子及び直鎖状分子を混合して環状分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接されてなるポリロタキサンを調製する工程、前記環状分子が串刺し状態から脱離しないように該直鎖状分子の両末端をブロック基でブロックする工程、環状分子同士を化学結合を介して結合して2つ以上のポリロタキサンを架橋する工程を有する、架橋ポリロタキサンを有する化合物の製造方法。

< 38 > < 36 >又は< 37 >の方法において、前記直鎖状分子の両末端のブロック基は同じであっても異なってもよい。

< 39 > < 36 >～< 38 >の方法において、ブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有することにより前記環状分子を串刺し状態から脱離できないようにするのがよい。

< 40 > < 36 >～< 39 >の方法のポリロタキサンを調製する工程において、少なくとも2個の環状分子が1個の直鎖状分子により串刺し状に包接されるように、調製条件を設定又は制御するのがよい。該調製条件は、調製時間及び温度などがある他、環状分子の飽和溶液中に、過剰な直鎖状分子を溶解することなどが挙げられる。

< 41 > < 36 >～< 40 >の方法のポリロタキサンを調製する工程において、環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を最大包接量とし、その値を1とした場合、環状分子が最大包接量の0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の値で直鎖状分子に串刺し状に包接されるように、調製条件を制御するのがよい。該調製条件は、調製時間及び温度などがある他、環状分子の飽和溶液中に、過剰な直鎖状分子を溶解することなどが挙げられる。

< 42 > < 36 >～< 41 >の方法において、該化合物が弾性材料又は溶媒吸収材料である。

< 43 > < 36 >～< 41 >の方法において、該化合物が粘弾性材料又は溶媒吸収材料である。

< 44 > α -シクロデキストリン及びポリエチレングリコールを混合して α -シクロデキストリンの開口部にポリエチレングリコールが串刺し状に包接され

てなるポリロタキサンを調製する工程、 α -シクロデキストリンが串刺し状態から脱離しないようにポリエチレングリコール分子の両末端をブロック基でブロックする工程、 α -シクロデキストリン同士を化学結合を介して結合させて2つ以上のポリロタキサン分子を架橋する工程を有する、架橋ポリロタキサンの製造方法。

<45> <44>の方法において、ブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有し、これにより環状分子が串刺し状態から脱離しないようにするのがよい。

<46> <44>又は<45>の方法のポリロタキサンを調製する工程において、少なくとも2個の α -シクロデキストリンが1個のポリエチレングリコール分子により串刺し状に包接されるように、調製条件を制御するのがよい。該調製条件は、調製時間及び温度などがある他、 α -シクロデキストリンの飽和溶液中に、過剰なポリエチレングリコールを溶解することなどが挙げられる。

<47> <44>～<46>の方法のポリロタキサンを調製する工程において、 α -シクロデキストリンがポリエチレングリコール分子により串刺し状に包接される際に α -シクロデキストリンが最大限に包接される量を最大包接量とし、その値を1とした場合、 α -シクロデキストリンが最大包接量の0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の値でポリエチレングリコール分子に串刺し状に包接されるように、調製条件を制御するのがよい。該調製条件は、調製時間及び温度などがある他、 α -シクロデキストリンの飽和溶液中に、過剰なポリエチレングリコールを溶解することなどが挙げられる。

<48> <44>～<47>の方法において、架橋ポリロタキサンが弾性材料又は溶媒吸収材料である。

<49> <44>～<47>の方法において、架橋ポリロタキサンが粘弾性材料又は溶媒吸収材料である。

<50> 第1の実質的な環及び第2の実質的な環を有するビスクロ分子を準備する工程、該ビスクロ分子と第1の直鎖状分子と第2の直鎖状分子とを混合してビスクロ分子の第1の環の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり第2の環の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり且つ該ビ

シクロ分子により架橋されている架橋ポリロタキサンを調製する工程、及び前記ビシクロ分子が串刺し状態から脱離しないように該直鎖状分子の両末端をブロック基でブロックする工程を有する、架橋ポリロタキサンを有する化合物の製造方法。

<51> <50>の方法において、第1の直鎖状分子と第2の直鎖状分子とは同じであっても異なってもよい。

<52> <50>又は<51>の方法において、第1の直鎖状分子及び/又は第2の直鎖状分子は、その分子量が1,000以上、例えば1,000~1,000,000、好ましくは5,000以上、例えば5,000~1,000,000又は5,000~500,000、より好ましくは10,000以上、例えば10,000~1,000,000、10,000~500,000又は10,000~300,000であるのがよい。

<53> <50>~<52>のいずれかの方法において、第1の実質的な環及び/又は第2の実質的な環は開環であり、ブロック工程前及び/又はブロック工程後に、前記開環を閉環とする工程を有するのがよい。

<54> <50>~<53>の方法において、前記直鎖状分子の両末端のブロック基は同じであっても異なってもよい。

<55> <50>~<54>の方法において、ブロック基が嵩高さ及び/又はイオン性を有することにより前記環状分子を串刺し状態から脱離できないようにするのがよい。

<56> <50>~<55>の方法の架橋ポリロタキサンの調製工程において、直鎖状分子1個当たり、少なくとも2個のビシクロ分子が串刺し状に包接されるのがよい。また、そのように構成されるように、調製条件を設定又は制御するのがよい。該調製条件は、調製時間及び温度などがある他、環状分子の飽和溶液中に、過剰な直鎖状分子を溶解することなどが挙げられる。

<57> <50>~<56>の方法の架橋ポリロタキサンの調製工程において、ビシクロ分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際にビシクロ分子が最大限に包接される量を最大包接量とし、その値を1とした場合、ビシクロ分子が最大包接量の0.001~0.6、好ましくは0.01~0.5、より好まし

くは0.05～0.4の値で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。また、その調製条件を制御するのがよい。該調製条件は、調製時間及び温度などがある他、環状分子の飽和溶液中に、過剰な直鎖状分子を溶解することなどが挙げられる。

<58> <50>～<57>の方法において、該化合物が弾性材料又は溶媒吸収材料である。

<59> <50>～<57>の方法において、該化合物が粘弾性材料又は溶媒吸収材料である。

<60> 第1のポリロタキサンと第1のポリロタキサンとが架橋されてなる架橋ポリロタキサンを有する化合物であって、前記第1のポリロタキサンは、第1の環状分子の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり、該第1の直鎖状分子の両末端に第1のブロック基を有し該第1のブロック基が前記第1の環状分子を脱離できないように配置され、第2のポリロタキサンは、第2の環状分子の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり、該第2の直鎖状分子の両末端に第2のブロック基を有し該第2のブロック基が前記第2の環状分子を脱離できないように配置され、前記第1及び第2の環状分子の環は実質的な環であり、前記架橋は、前記第1の環状分子の少なくとも1つと前記第2の環状分子の少なくとも1つとが化学結合を介して結合されてなり、前記第1の環状分子が前記第1の直鎖状分子上で移動可能であり、前記第2の環状分子が前記第2の直鎖状分子上で移動可能であり、前記化合物に力を加えたとき、前記力が均一に分散されるように前記第1及び第2の環状分子が移動することにより、前記化合物に粘弾性をもたらす、上記化合物。

<61> 上記<1>～<19>の架橋ポリロタキサンを有する化合物において、前記第1の環状分子が前記第1の直鎖状分子上で移動可能であり、前記第2の環状分子が前記第2の直鎖状分子上で移動可能であり、前記化合物に力を加えたとき、前記力が均一に分散されるように前記第1及び第2の環状分子が移動することにより、前記化合物に粘弾性をもたらすのがよい。

<62> 第1のポリロタキサンと第1のポリロタキサンとが架橋されてなる架橋ポリロタキサンを有する化合物であって、前記第1のポリロタキサンは、第

1の環状分子の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり、該第1の直鎖状分子の両末端に第1のブロック基を有し該第1のブロック基が前記第1の環状分子を脱離できないように配置され、第2のポリロタキサンは、第2の環状分子の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり、該第2の直鎖状分子の両末端に第2のブロック基を有し該第2のブロック基が前記第2の環状分子を脱離できないように配置され、前記第1及び第2の環状分子の環は実質的な環であり、前記架橋は、前記第1の環状分子の少なくとも1つと前記第2の環状分子の少なくとも1つとが化学結合を介して結合されてなり、前記第1の直鎖状分子上の前記第1の環状分子の包接量；前記第2の直鎖状分子上の前記第2の環状分子の包接量；前記第1及び第2の直鎖状分子の分子量及び剛直性；及び前記第1の環状分子と第2の環状分子との架橋の度合い；からなる群から選ばれるいずれか1種を制御することにより前記化合物の粘弾性を制御する、上記化合物。

<63> 上記<1>~<19>の化合物において、前記第1の直鎖状分子上の前記第1の環状分子の包接量；前記第2の直鎖状分子上の前記第2の環状分子の包接量；前記第1及び第2の直鎖状分子の分子量及び剛直性；及び前記第1の環状分子と第2の環状分子との架橋の度合い；からなる群から選ばれるいずれか1種を制御することにより前記化合物の粘弾性を制御するのがよい。

<64> 上記<1>~<19>、及び<60>~<63>の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなるコンタクトレンズ。

<65> 上記<1>~<19>、及び<60>~<63>の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなる生体材料。

<66> 上記<1>~<19>、及び<60>~<63>の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなる医療用材料。

<67> 上記<1>~<19>、及び<60>~<63>の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなるタイヤ。

<68> 上記<1>~<19>、及び<60>~<63>の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなる塗布剤。

<69> 上記<1>~<19>、及び<60>~<63>の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなる接着剤。

<70> 上記<22>~<33>のいずれかの架橋ポリロタキサンにおいて、前記 α -デキストリン分子がポリエチレングリコール分子上で移動可能であり、前記架橋ポリロタキサンに力を加えたとき、該力が均一に分散されるように前記 α -デキストリン分子がポリエチレングリコール分子に対して相対的に移動することにより、前記架橋ポリロタキサンに粘弾性をもたらすのがよい。

<71> 上記<22>~<33>のいずれかの架橋ポリロタキサンにおいて、前記ポリエチレングリコール分子上の前記 α -シクロデキストリン分子の包接量；前記ポリエチレングリコール分子の分子量及び剛直性；及び前記 α -シクロデキストリン分子同士の架橋の度合い；からなる群から選ばれるいずれか1種を制御することにより前記架橋ポリロタキサンの粘弾性を制御するのがよい。

<72> 上記<22>~<33>、<70>及び<71>のいずれかの架橋ポリロタキサンを含んでなるコンタクトレンズ。

<73> 上記<22>~<33>、<70>及び<71>のいずれかの架橋ポリロタキサンを含んでなる生体材料。

<74> 上記<22>~<33>、<70>及び<71>のいずれかの架橋ポリロタキサンを含んでなる医療用材料。

<75> 上記<22>~<33>、<70>及び<71>のいずれかの架橋ポリロタキサンを含んでなるタイヤ。

<76> 上記<22>~<33>、<70>及び<71>のいずれかの架橋ポリロタキサンを含んでなる塗布剤。

<77> 上記<22>~<33>、<70>及び<71>のいずれかの架橋ポリロタキサンを含んでなる接着剤。

図面の簡単な説明

図1は、ポリロタキサン分子の模式図である。

図2は、環状分子が最大限に詰まった、従来からあるポリロタキサン分子の模式図である。

図3は、本発明の架橋ポリロタキサンの模式図である。

図4は、本発明の架橋ポリロタキサンが高い破壊強度を示すことを説明する図

である。

発明の実施の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の新規な化合物は、2以上のポリロタキサン分子を有してなり、該2以上のポリロタキサン分子の環状分子同士が化学結合を介して架橋する架橋ポリロタキサン、又は該架橋ポリロタキサンを一部に有する化合物である。

本発明の新規な化合物を、図1を参照しながら、具体的に説明する。図1は、本発明の化合物に含まれるポリロタキサン分子を模式的に示す図である。図1中、ポリロタキサン分子1は、「回転子」としての2つ以上の環状分子3、該環状分子3の開口部を串刺し状にして包接される「軸」としての直鎖状分子5、及び該串刺し状の環状分子3が脱離しないように該直鎖状分子5の両端に位置するブロック基7を有する。本発明の化合物は、このポリロタキサン分子1を2個以上有する。

なお、本明細書において、「ポリロタキサン」又は「ポリロタキサン分子」とは、「回転子」としての環状分子、及び「軸」としての直鎖状分子を有し、該環状分子の開口部を串刺し状にして包接し非共有結合的に一体化された分子をいう。また、「ブロック化(した)ポリロタキサン(分子)」とは、「ポリロタキサン(分子)」の直鎖状分子の両末端がブロック基によりブロックされている分子をいう。

環状分子3は、少なくとも2個が直鎖状分子5上に存在するのがよい。また、環状分子3は、直鎖状分子5上に最大限に存在することができる量、即ち最大包接量を1とした場合、その値に対して0.001~0.6の量、好ましくは0.01~0.5の量、より好ましくは0.05~0.4の量で存在するのがよい。

図2は、直鎖状分子5上に環状分子3が最大限に存在する場合のポリロタキサン分子9を示す模式図である。即ち、本発明の化合物は、図2のポリロタキサン分子9のように環状分子3が密に詰まった包接化合物を用いるのではなく、図1のポリロタキサン分子1のように環状分子3が疎に詰まった包接化合物を用いるのがよい。

さらに、本発明の新規な化合物は、図1のポリロタキサン分子1を2個以上有

してなり、その環状分子3同士が化学結合により結合又は架橋されてなる。

図3は、本発明の新規な化合物、架橋ポリロタキサン10を模式的に示す図である。図3中、架橋環状分子11は、2つの環状分子3が化学結合により結合又は架橋しており、架橋環状分子11により2個以上のポリロタキサン分子1が架橋されて架橋ポリロタキサン10を形成する。

なお、本発明の化合物は、該架橋ポリロタキサン10を一部に有する化合物をもその範囲に含む。

本発明の架橋ポリロタキサン10は、図3に示すように、直鎖状分子間の直接の架橋点が存在せず、幾何学的な拘束によりゲル化する。即ち、従来の物理ゲル又は化学ゲルのような直接の架橋点を有するものとは異なった構造である。したがって、本発明の化合物は、従来のゲルとは異なった、種々の特性を有する新規なゲル又は新規な化合物を提供することができる。

具体的には、本発明の化合物に応力を加えたとき、ポリマー間に直接の架橋が存在しないため、該化合物内の内部応力が分散されることにより、高い破壊強度をもたらすことができる。また、膨潤の際においても、直鎖状分子が無駄なく網目構造を形成するため、より均一且つより高い膨潤特性をもたらすことができる。この本発明の化合物の特性を次により詳細に説明する。

図1において、環状分子3と直鎖状分子5とは非共有結合的に一体化した包接状態にあり、環状分子3は直鎖状分子5上をA方向に容易に移動することができる。特に、環状分子3が大分子量の直鎖状分子5上に、疎に包接されていれば、A方向への移動はより容易となる。また、相対的にみれば、図1のポリロタキサン分子1は、環状分子3が固定されれば、直鎖状分子5が容易に移動することができる状態にある。よって、図3のように、環状分子3同士が架橋環状分子11を形成しても、直鎖状分子5は容易に移動することができる。

このような作用を示す本発明の化合物は、図4に示すように、B方向に応力が負荷された場合であっても架橋環状分子11又は直鎖状分子5が容易に移動して内部応力を均一にすることができる。したがって、本発明のゲル又は化合物は、高い破壊強度を提供することができる。また、本発明の化合物は、図3の架橋ポリロタキサン10の構造に由来して、従来の物理ゲルよりもエントロピー弾性が

非常に高い化合物を提供することができる。要するに、本発明のゲル又は化合物は、高い破壊強度を示す材料、優れた伸張性を示す材料、優れた復元性を示す材料、及び／又はエントロピー弾性が非常に高い材料を提供することができる。

さらに、本発明の化合物は、そのブロックを脱ブロックすることにより、架橋環状分子、未架橋の環状分子、直鎖状分子、及びブロック基に分解することができる。即ち、上述したように、環状分子又は直鎖状分子は、相対的に容易に移動することができる。ブロック基を除去すれば、環状分子は直鎖状分子から脱離して串刺し状態から解放され、本発明の化合物は各々の構成物質に分解することができる。

例えば、1) 分解した各々の構成物質を回収し、容易にリサイクル使用することができる。また、2) 各々の構成物質を生分解可能な分子から構成することにより、本発明の化合物をより容易に処理することができる。即ち、本発明の化合物又はゲルは、環境保全などに有効な、いわゆる「環境にやさしい」化合物又はゲルを提供することができる。

また、本発明の化合物は、用いる環状分子及び直鎖状分子に依存するが、高吸湿性及び高吸水性を示す。即ち、環状分子及び直鎖状分子として親水性のものを用いるか、又は本発明の架橋ポリロタキサンを一部に有する化合物として親水性のものを用いることにより、本発明の化合物は、高吸湿性及び高吸水性を示す。また、図3の架橋ポリロタキサン10の構造に由来して、吸水性又は吸湿性を示す場合、均一に膨張する。均一膨張は、従来の高吸水性ポリマー又はゲルなどには観察されない現象である。

以下、本発明の化合物に含まれる直鎖状分子、環状分子及びブロック基、並びに環状分子同士の結合又は架橋について詳細に説明する。

(直鎖状分子)

本発明の化合物に含まれる直鎖状分子は、環状分子に包接され、非共有結合的に一体化することができる分子又は物質であって、直鎖状のものであれば、特に限定されない。なお、本発明において、「直鎖状分子」とは、高分子を含めた分子、及びその他上記の要件を満たす全ての物質をいう。

また、本発明において、「直鎖状分子」の「直鎖」は、実質的に「直鎖」である

ことを意味する。即ち、回転子である環状分子が回転可能、もしくは直鎖状分子上で環状分子が摺動又は移動可能であれば、直鎖状分子は分岐鎖を有していてもよい。また、「直鎖」の長さは、直鎖状分子上で環状分子が摺動又は移動可能であれば、その長さに特に制限はない。

さらに、本発明において、「直鎖状分子」の「直鎖」は、本発明の架橋ポリロタキサンを一部に有する化合物との関係で、相対的に決まる。即ち、架橋ポリロタキサンを一部に有する化合物の場合、化合物中に架橋ポリロタキサンが一部に含まれる。該架橋ポリロタキサン中に、直鎖状分子が含まれる。したがって、直鎖状分子は、化合物中においてごく一部である場合もあり得る。ごく一部であっても、上記のように、該直鎖状分子上で環状分子が摺動又は移動可能であれば、その長さに特に制限はない。

本発明の直鎖状分子として、親水性ポリマー、例えばポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び/またはこれらの共重合体など；疎水性ポリマー、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体を挙げることができる。

これらのうち、ポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンが好ましい。特にポリエチレングリコールであるのが好ましい。

本発明の直鎖状分子は、それ自体が高い破壊強度を有するのがよい。化合物又はゲルの破壊強度は、ブロック基と直鎖状分子との結合強度、環状分子同士の結合強度など、その他の因子にも依るが、本発明の直鎖状分子自体が高い破壊強度を有すれば、より高い破壊強度を提供することができる。

本発明の直鎖状分子は、その分子量が1,000以上、例えば1,000~1,000,000、好ましくは5,000以上、例えば5,000~1,000,000又は5,000~500,000、より好ましくは10,000以上、例えば10,000~1,000,000、10,000~500,000又は10,000~300,000であるのがよい。

また、本発明の直鎖状分子が、上述のように生分解性分子であるのが「環境にやさしい」点で好ましい。

本発明の直鎖状分子は、その両末端に反応基を有するのが好ましい。この反応基を有することにより、ブロック基と容易に反応することができる。反応基は、用いるブロック基に依存するが、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基などを挙げることができる。

(環状分子)

本発明の環状分子は、上記直鎖状分子と包接可能な環状分子であれば、いずれの環状分子であっても用いることができる。

なお、本発明において、「環状分子」とは、環状分子を含めた種々の環状物質をいう。また、本発明において、「環状分子」とは、実質的に環状である分子又は物質をいう。即ち、「実質的に環状である」とは、英字の「C」のように、完全に閉環ではないものを含む意であり、英字の「C」の一端と多端とが結合しておらず重なった螺旋構造を有するものも含む意である。さらに、後述する「ビシクロ分子」についての環についても、「環状分子」の「実質的に環状である」と同様に定義することができる。即ち、「ビシクロ分子」の一方の環又は双方の環は、英字の「C」のように、完全に閉環ではないものであってもよく、英字の「C」の一端と他端とが結合しておらず重なった螺旋構造を有するものであってもよい。

本発明の環状分子として例えば、種々のシクロデキストリン類（例えば α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、ジメチ

ルシクロデキストリン及びグルコシルシクロデキストリン、これらの誘導体又は変性体など)、クラウンエーテル類、ベンゾクラウン類、ジベンゾクラウン類、及びジシクロヘキサノクラウン類、並びにこれらの誘導体又は変性体を挙げる事ができる。

上述のシクロデキストリン類及びクラウンエーテル類などは、その種類により環状分子の開口部の大きさが異なる。したがって、用いる直鎖状分子の種類、具体的には用いる直鎖状分子を円柱状と見立てた場合、その円柱の断面の直径、直鎖状分子の疎水性又は親水性などにより、用いる環状分子を選択することができる。また、開口部が相対的に大きな環状分子と、相対的に直径が小さな円柱状の直鎖状分子を用いた場合、環状分子の開口部に2以上の直鎖状分子を包接することもできる。

このうち、シクロデキストリン類は、生分解性を有するため、上述の「環境にやさしい」点で好ましい。

環状分子として α -シクロデキストリン、及び直鎖状分子としてポリエチレングリコールを用いるのが好ましい。

本発明の環状分子は、その環の外側に反応基を有するのが好ましい。環状分子同士を結合又は架橋する際、この反応基を用いて容易に反応を行うことができる。反応基は、用いる架橋剤などにも依存するが、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、アルデヒド基などを挙げる事ができる。また、上述のブロック化反応の際にブロック基と反応しない基を用いるのがよい。

(ブロック基)

本発明のブロック基は、環状分子が直鎖状分子により串刺し状になった形態を保持する基であれば、いかなる基を用いてもよい。このような基として、例えば「嵩高さ」を有する基及び／又は「イオン性」を有する基などを挙げる事ができる。ここで、「基」というのは、分子基及び高分子基を含めた種々の基を意味する。即ち、「嵩高さ」を有する基として、図1で模式的に球形で表した基であっても、図4で側壁のように表した固体支持体であってもよい。また、「イオン性」を有する基の「イオン性」と、環状分子の有する「イオン性」とが影響しあうことにより、例えば反発しあうことにより、環状分子が直鎖状分子により串刺し状に

なった形態を保持することができる。

また、本発明のブロック基は、上述のように、串刺し状になった形態を保持するものであれば、高分子の主鎖であっても側鎖であってもよい。ブロック基が高分子Aである場合、マトリクスとして高分子Aがありその一部に本発明の化合物が含まれる形態であっても、逆にマトリクスとして本発明の化合物がありその一部に高分子Aが含まれる形態であってもよい。このように、種々の特性を有する高分子Aと組み合わせることにより、本発明の化合物の特性と高分子Aの特性とを組み合わせることで有する複合材料を形成することができる。

具体的には、分子基のブロック基として、2, 4-ジニトロフェニル基、3, 5-ジニトロフェニル基などのジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類及びピレン類、並びにこれらの誘導体又は変性体を挙げるることができる。より具体的には、環状分子として α -シクロデキストリン、及び直鎖状分子としてポリエチレングリコールを用いる場合であっても、シクロデキストリン類、2, 4-ジニトロフェニル基、3, 5-ジニトロフェニル基などのジニトロフェニル基類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類及びピレン類、並びにこれらの誘導体又は変性体を挙げるることができる。

(架橋環状分子)

本発明の化合物は、図1に示すポリロタキサン分子1を2以上有してなり、その環状分子3同士が結合又は架橋することにより、得ることができる。

架橋に用いる2以上のポリロタキサン分子は同じであっても異なってもよい。即ち、第1のポリロタキサン分子とそれとは異なる第2のポリロタキサン分子とを結合又は架橋することもできる。第1のポリロタキサン分子は、第1の環状分子を有し、第2のポリロタキサン分子は第2の環状分子を有し、第1の環状分子と第2の環状分子とを結合又は架橋させてもよい。この際、第1の環状分子と第2の環状分子とは同じであっても異なってもよい。

第1の環状分子と第2の環状分子とは、化学結合を介して架橋されるのがよい。この際、化学結合は、単なる結合であっても、種々の原子又は分子を介する結合であってもよい。

環状分子は、上述のように、その環の外側に反応基を有するのが好ましい。特に、ブロック化ポリロタキサン分子を形成した後、架橋剤を用いて環状分子同士を架橋するのが好ましい。この際、架橋反応の条件は、ブロック化したポリロタキサンのブロック基を除去しない条件でなければならない。

また、第1の環状分子とそれとは異なる第2の環状分子とを結合又は架橋することができる。第1及び第2の環状分子は、それぞれが互いに反応して結合を形成することができる反応基を有することができる。

また、本発明の化合物は、上記ブロック基の除去による分解の他、架橋環状分子の架橋の切断によっても分解することができる。この場合、架橋の切断により、2つ以上のブロック化したポリロタキサンを得ることができる。本発明の化合物がポリロタキサン以外の他の成分を含んでいる場合、架橋から解放されたポリロタキサンの回収、及びその他の成分の回収を行うことができる。

本発明に用いることができる架橋剤は、従来より公知の架橋剤を用いることができる。例えば、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン（例えば2,4-ジイソシアン酸トリレイン）、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びジビニルスルホンなどを挙げることができる。また、シランカップリング剤（例えば種々のアルコキシシラン）及びチタンカップリング剤（例えば種々のアルコキシチタン）などの各種カップリング剤を挙げることができる。さらに、ソフトコンタクトレンズ用材料に用いられる各種の光架橋剤、例えばホルミルスチリルピリジウムなどのスチルバゾリウム塩系の光架橋剤（K. Ichimura et al., Journal of polymer science. Polymer chemistry edition 20, 1411-1432 (1982)（本文献は、参考として本明細書に含まれる）を参照のこと）、並びにその他の光架橋剤、例えば光二量化による光架橋剤、具体的にはケイ皮酸、アントラセン、チミン類などを挙げることができる。

架橋剤は、その分子量が2,000未満、好ましくは1,000未満、より好ましくは600未満、最も好ましくは400未満であるのが好ましい。

環状分子として α -シクロデキストリンを用い、且つ架橋剤を用いて架橋する場合、該架橋剤の例として、塩化シアヌル、2,4-ジイソシアン酸トリレイン、1,1'-

カルボニルジイミダゾール、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、並びにテトラメトキシシラン及びテトラエトキシシラン等のアルコキシシラン類などを挙げるができる。特に、環状分子として α -シクロデキストリンを用い、且つ架橋剤として塩化シアヌルを用いるのが好ましい。

上記において、本発明の架橋環状分子として、主に、ポリロタキサンを形成した後、環状分子同士を架橋させて形成したものを述べてきた。これに加えて、架橋環状分子構造を有する物質、即ち第1の環及び第2の環を有する「ビシクロ分子」を用いることができる。この場合、例えば「ビシクロ分子」と直鎖状分子とを混合し、「ビシクロ分子」の第1の環及び第2の環に直鎖状分子を串刺し状に包接して本発明の架橋ポリロタキサンを得ることができる。この場合、包接した後に、直鎖状分子の両端をブロック基でブロックするのがよい。

本発明の化合物は、次のように調製することができる。

まず、環状分子及び直鎖状分子を混合して環状分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接されてなるポリロタキサンを調製する。この調製工程における混合の際、種々の溶媒を用いてもよい。この溶媒は、環状分子及び／又は直鎖状分子を溶解する溶媒、もしくは環状分子及び／又は直鎖状分子を懸濁する溶媒などを挙げるができる。具体的には、本発明で用いる環状分子及び／又は直鎖状分子などに依存して適宜選択することができる。

ポリロタキサンの調製の際、直鎖状分子上で串刺し状にされる環状分子の量を制御するのが好ましい。少なくとも2個の環状分子が直鎖状分子上で串刺し状に包接されるのがよい。また、環状分子が直鎖状分子上に最大限に存在することができる量、即ち最大包接量を1とした場合、環状分子の量は、最大包接量の0.001~0.6、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4の値で存在するのがよい。

上述の環状分子の量は、混合する時間、温度、圧力、用いる直鎖状分子の分子量を高分子量にするなどによって制御することができる。より具体的には、環状分子の飽和溶液中に、過剰な直鎖状分子を溶解することなどが挙げられる。

本発明のポリロタキサンは、上述のように、環状分子を直鎖状分子に密に詰めないことが好ましい。密に詰めないことにより、架橋した際に、架橋環状分子又

は直鎖状分子の可動距離を保持することができる。この可動距離により、上述したように、高い破壊強度、高エントロピー弾性、優れた伸張性、及び／又は優れた復元性、所望により高吸収性又は高吸湿性を提供することができる。

次いで、得られたポリロタキサンから環状分子が串刺し状態から脱離しないように直鎖状分子の両末端をブロック基でブロックしてブロック化ポリロタキサンを調製する。

得られたブロック化ポリロタキサンの環状分子同士を化学結合を介して結合して2つ以上のブロック化ポリロタキサンを架橋し、架橋ポリロタキサンを得る。

次に、より具体的に、本発明の化合物の調製方法を説明する。即ち、環状分子として α -シクロデキストリン、直鎖状分子としてポリエチレングリコール、ブロック基として2, 4-ジニトロフェニル基、架橋剤として塩化シアヌルを用いた場合の本発明の化合物の調製方法を記載する。

まず、後に行うブロック化処理のために、ポリエチレングリコールの両末端をアミノ基に変性してポリエチレングリコール誘導体を得る。 α -シクロデキストリン及びポリエチレングリコール誘導体を混合してポリロタキサンを調製する。調製に際して、最大包接量を1とした場合、包接量が1に対して、0.001～0.6となるように、例えば混合時間を1～48時間とし、混合温度を0℃～100℃とすることができる。

一般に、ポリエチレングリコールの平均分子量20,000に対して、 α -シクロデキストリンは、最大230個包接することができる。したがって、この値が最大包接量である。上記条件は、ポリエチレングリコールの平均分子量20,000を用いて、 α -シクロデキストリンが平均60～65個(63個)、即ち最大包接量の0.26～0.29(0.28)の値で包接するための条件である。 α -シクロデキストリンの包接量は、NMR、光吸収、元素分析などにより確認することができる。

得られたポリロタキサンを、DMFに溶解した2, 4-ジニトロフルオロベンゼンと反応させることにより、ブロック化ポリロタキサンを得る。

次いで、得られたブロック化ポリロタキサンを水酸化ナトリウム水溶液に溶解する。この液に塩化シアヌルを添加して反応させることにより、 α -シクロデキ

ストリン同士が架橋した、架橋ポリロタキサンを得る。

また、上記の方法以外に、架橋環状分子、即ち「ビシクロ分子」を用いて、次の方法により、本発明の架橋ポリロタキサン又は架橋ポリロタキサンを得ることができる。即ち、ビシクロ分子をまず準備する。ビシクロ分子は、上述したように、第1の実質的な環及び第2の実質的な環を有する。次いで、該ビシクロ分子と第1の直鎖状分子と第2の直鎖状分子とを混合してビシクロ分子の第1の環の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり第2の環の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり且つ該ビシクロ分子により架橋されている架橋ポリロタキサンを調製する。次いで、ビシクロ分子が串刺し状態から脱離しないように該直鎖状分子の両末端をブロック基でブロックする工程に付する。

なお、ビシクロ分子は、「ビシクロ」とあるが、第1の実質的な環及び第2の実質的な環の他に、1又は2以上の環を有することができる。また、ビシクロ分子として、英字「C」を2つ結合させた構造を有する分子を用いてもよい。この場合、直鎖状分子を串刺し状に包接させた後に、またはブロック基でブロックした後に、該「C」状のものを閉環させることができる。なお、英字「C」を2つ結合させた構造を有する分子、及び該分子の閉環に関して、M. Asakawa et al., ANGEWANTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION 37(3), 333-337(1998)、及び M. Asakawa et al., EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY 5, 985-994(1999)を参照のこと（これらの文献は、本明細書に参考として含まれる）。

実施例

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。なお、実施例は本発明の具体例を示すのみであり、本発明を限定するものではない。

(実施例1)

<ポリエチレングリコールの両末端の活性化>

100mlの三角フラスコにポリエチレングリコール（PEGと略記する。平均分子量20,000）4g及び乾燥塩化メチレン20mlを入れてPEGを溶解した。この溶液をアルゴン雰囲気下におき、1, 1'-カルボニルジイミダゾ

ール0.8 gを加え、引き続きアルゴン雰囲気下、室温(20℃)で6時間、攪拌、反応させた。

上記で得られた反応物を、高速攪拌したジエチルエーテル300 mlに注いだ。10分間静置後、沈殿物を有する液を10,000 rpmで5分間、遠心分離した。沈殿物を取り出し、40℃で3時間真空乾燥して、生成物を3.74 g得た。

得られた生成物を塩化メチレン20 mlに溶解した。この液をエチレンジアミン10 mlに3時間かけて滴下し、滴下後40分間攪拌した。得られた反応物をロータリーエバポレーターにかけ塩化メチレンを除去し、その後、水50 mlに溶解し、透析チューブ(分画分子量8,000)に入れ、水中で3日間透析した。得られた透析物をロータリーエバポレーターで乾燥し、さらにこの乾燥物を塩化メチレン20 mlに溶解し、ジエチルエーテル180 mlで再沈させた。沈殿物を有する液を100,000 rpmで5分間、遠心分離し、40℃で2時間真空乾燥して、PEGの両末端にアミノ基を導入した生成物(DAT-PEGと略記する)を2.83 g得た。なお、この生成物の代わりに市販入手可能なポリエチレングリコールビスアミン(PEG-BAと略記する)(Fulka社製)を用いることもできる。

<ポリロタキサンの調製>

α -シクロデキストリン(α -CDと略記する)3.6 g及びDAT-PEG(分子量約2万)0.9 gをそれぞれ80℃の水15 mlに溶解した後、それぞれを混合し、5℃で6時間冷蔵し、ポリロタキサンを調製した。その後、40℃で12時間真空乾燥した。

<ブロック化ポリロタキサンの調製>

上記で得られたポリロタキサンを100 mlの三角フラスコに入れた。別個に、N,N-ジメチルホルムアミド10 mlと2,4-ジニトロフルオロベンゼン2.4 mlとを混合した溶液を用意し、ポリロタキサンが入ったフラスコ中にこの混合溶液を滴下し、アルゴン封入下、常温で反応させた。5時間後、混合物にジメチルスルホキシド40 mlを加えて透明溶液とした。水750 mlを激しく攪拌させたものに、この溶液を滴下し、薄黄色の沈殿物を得た。この沈殿物をジメチルスルホキシド50 mlに再び溶解し、この溶解物を、激しく攪拌した0.1%塩

化ナトリウム水溶液 700 ml に滴下し、再び沈殿させた。この沈殿物を、水とメタノールとによる洗浄、洗浄後に 10,000 rpm、1 分間の遠心分離を各 3 回行った。得られた物質を 50°C で 12 時間真空乾燥して、ブロック化ポリロタキサン 3.03 g を得た。

<ブロック化ポリロタキサン中の α -CD 量>

得られたブロック化ポリロタキサン中に含まれる α -CD の量を光吸収測定及び NMR により求めた。求めた結果、 α -CD は 63 個包接されていることが分かった。一方、用いた PEG に α -CD を密に詰めた場合、最大包接量が 230 個であることが計算で求めることができる。この計算値と、光吸収測定及び NMR の測定値から、本実施例で用いたブロック化ポリロタキサンの α -CD の量は、最大包接量の 0.28 であることがわかった。

<架橋ポリロタキサンの調製>

ブロック化ポリロタキサン 100 mg を 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 0.5 ml に溶解した。この溶液に、塩化シアヌル 35 mg を 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 0.5 ml に溶解した溶液を混合し、架橋反応を開始した。常温で 3 時間後、ゲル化が確認された。このゲルは、架橋ポリロタキサンゲルであることを確認した。

このゲルは、水中における膨張率が約 40 倍を示す透明、黄色の架橋ポリロタキサンゲルであった。

得られたゲルに含まれる PEG 量が約 2.5 重量%であるにも関わらず、得られたゲルを手にとって、ボールのように弾ませたところ、よく弾むことが観察された。また、ゲルに張力を与えると 2 倍以上に伸張し、該張力を除くと元の形状に復元した。

ゲルを乾燥した後、水で膨潤させたところ、乾燥重量の約 400 倍に膨潤した。即ち、ゲルに含まれる PEG の約 1,600 倍の水を吸収したことがわかった。

<架橋ポリロタキサンの分解>

上記で得られたゲルを高温、即ち 50°C、強アルカリ、即ち 1 N 水酸化ナトリウム水溶液に加えたところ、7 時間後にゲルが溶解した。この溶液を高速液クロマトグラフィー—質量分析計などで調べたところ、この溶液は、DAT-PEG、

2, 4-ジニトロフェノール、架橋した α -CD、及び（未架橋の） α -CDを有することがわかった。即ち、架橋ポリロタキサンは、ブロック基が除去される条件下に置くと、容易に各々の成分に分解されることがわかった。

（実施例 2）

実施例 1 の〈架橋ポリロタキサンの調製〉において、溶媒として 1 N 水酸化ナトリウム水溶液の代わりにジメチルスルホキシド（DMSO）を用いた以外、実施例 1 と同様の方法により、架橋ポリロタキサンを得た。但し、〈架橋ポリロタキサンの調製〉の、塩化シアヌルの DMSO 溶液を調製する際に、25℃に保ちながら塩化シアヌルを DMSO に溶解した。また、ゲル化の反応には 50℃で 2 時間を要した。

このようにして得られたゲルは、実施例 1 と同様に、高い弾性、優れた伸張性、優れた復元性、及び高い溶媒吸収性を示した。

（実施例 3～5）

実施例 2 と同様の方法により架橋ポリロタキサンを得た。但し、架橋剤として、塩化シアヌルの代わりに、実施例 3 ではテトラエトシキシランを、実施例 4 では 1,1'-カルボニルジイミダゾール、実施例 5 では 2,4-ジイソシアン酸トリレインを用いた。

このようにして得られたゲルは、実施例 1 と同様に、高い弾性、優れた伸張性、優れた復元性、及び高い溶媒吸収性を示した。

（実施例 6）

〈両末端に活性基を有するポリマーの調製〉

100ml 三角フラスコに PEG（平均分子量 7 万）4.0g 及び乾燥塩化メチレン 30ml を入れてアルゴン雰囲気下におき、PEG を溶解した。この溶液にさらに N,N'-カルボニルジイミダゾール（CDI）0.8g を加えて、引き続きアルゴン雰囲気下で、室温（20℃）で 15 時間、攪拌、反応させた。その後、PEG の両末端がカルボニルジイミダゾールで活性化された CDI-PEG を得

た。

300 ml 三角フラスコにジエチルエーテル100 mlを注ぎ、高速攪拌した。この中に、上記で得られた溶液を注ぎ、CDI-PEGを析出させた後、遠心分離を行った。沈殿物であるCDI-PEGをさらにジエチルエーテルで2回洗浄し、その後真空乾燥し、乾燥重量が3.81 gであるCDI-PEGを得た。

得られたCDI-PEGを塩化メチレン30 mlに溶解して溶液を得た。この溶液を攪拌しながら、該溶液にエチレンジアミン5 mlを滴下した。滴下後、1.5時間攪拌を行った。

得られた溶液を高速攪拌したジエチルエーテル200 mlに滴下して、両端がアミノ基であるDAT-PEGを析出させた。遠心分離後、真空乾燥した。さらに得られた乾燥物について、塩化メチレンとジエチルエーテルとを用いる析出精製を3回行って、乾燥重量が2.82 gであるDAT-PEGを得た。

<ポリロタキサンの調製>

水30 ml、 α -CD 3.6 g及びDAT-PEG 1.2 gを、80°Cで1時間加熱して、透明な溶液とした。その後5°Cで12時間冷蔵することにより、包接錯体のペーストを得た。

2,4,6-トリニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム二水和物120 mgをホウ酸塩pH標準液(pH 9.2) 6.0 mlに溶解し溶液を調製した。この溶液を上記包接ペースト中に混合して攪拌した。1時間後、さらに水20 mlを追加して、さらに1時間、反応を継続した。得られたものを遠心分離後、生成物を水(80°C) 40 mlで5回洗浄した。その後、乾燥してポリロタキサン1.27 gを得た。

<ポリロタキサンのゲル化>

上記で得られたポリロタキサン100 mgをジメチルスルホキシド(DMSO) 1 mlに溶解した。この溶液にテトラエトキシシラン50 μ lを添加した。この液を70°Cで12時間反応させた結果、柔軟で黄色透明なゲルを得た。なお、テトラエトキシシランは、ポリロタキサン中の α -CDのOH基と反応し、 α -CD同士を架橋していることを確認した。

産業上の利用可能性

本発明の架橋ポリロタキサンを有する化合物は、その特性、例えば高吸収性、均一膨張性、及び／又は弾性もしくは粘弾性を有することにより、種々の製品に応用することができる。例えば、輪ゴム、パッキング材料、寒天培地、生地、スポーツシューズなどの靴底のクッション材、自動車や種々の装置の緩衝材（バンパー）、高吸水性を利用したおもちゃ、装置の摩擦部分のコーティング材（例えばポンプのハウジング又は摺動部分のためのコーティング材）、接着剤、密封のためのシール材、吸水性を生かした除湿剤又は結露除去材、ウォーターベッドに類似するベッドマット用充填材、特撮用材料又は模型用材料、ソフトコンタクトレンズ用材料（特に、高い含水率及び／又は優れた強度を有するソフトコンタクトレンズ用材料）、タイヤ用材料、電気泳動用ゲル、ガムなどに準ずる新規食材、イヌ用ガム、人工角膜、人工水晶体、人工硝子体、人工皮膚、人工筋肉、人工関節又は人工軟骨など、並びに豊胸用材料などの生体適合性材料を含む生体材料、湿布材又は創傷被覆材などの体外に用いる医療用材料、ドラッグデリバリーシステム、耳栓、ウェットスーツ、野球場の外野の壁に設けられている保護マット、パソコンのアームレスト、子供用オムツ、サニタリーナプキン又は大人用失禁用品などの使い捨てサニタリー用品、写真用感光材料、芳香剤、種々の塗料及び上記コーティング材を含むコーティング材などの塗布剤、分離機能膜、水膨潤ゴム、止水テープ、土嚢、杭引き抜き材用材料、油中水分除去材料、調湿材、吸湿ゲル化剤、除湿剤、屋内人工スキー場の人工雪用材料、建築物用耐火被覆材、土石流防止材、コンクリート敷設用材料などのコンクリート製品、廃泥ゲル化剤、逸泥防止剤、土壤保水剤又は育苗用培地などの緑化材料、クロマトグラフィー担体用材料、バイオリアクター担体用材料、もしくは燃料電池の各種要素材料、例えば電解質などの種々の電池材料などを挙げるができる。

請 求 の 範 囲

1. 第1の環状分子の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなる第1のポリロタキサンであって該第1の直鎖状分子の両末端に第1のブロック基を有し該第1のブロック基が前記第1の環状分子を脱離できないように配置される第1のポリロタキサン、及び第2の環状分子の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなる第2のポリロタキサンであって該第2の直鎖状分子の両末端に第2のブロック基を有し該第2のブロック基が前記第2の環状分子を脱離できないように配置される第2のポリロタキサンを有し、前記第1及び第2の環状分子の環は実質的な環であり、前記第1の環状分子の少なくとも1つと前記第2の環状分子の少なくとも1つとが化学結合を介して結合されてなる架橋ポリロタキサンを有する化合物。
2. 第1のブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有することにより前記第1の環状分子を脱離できないようにする請求項1記載の化合物。
3. 第2のブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有することにより前記第2の環状分子を脱離できないようにする請求項1又は請求項2記載の化合物。
4. 第1の環状分子の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなる第1のポリロタキサンであって該第1の直鎖状分子の両末端に第1のブロック基を有し該第1のブロック基が前記第1の環状分子を脱離できなくするのに十分な嵩高さを有する第1のポリロタキサン、及び第2の環状分子の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなる第2のポリロタキサンであって該第2の直鎖状分子の両末端に第2のブロック基を有し該第2のブロック基が前記第2の環状分子を脱離できなくするのに十分な嵩高さを有する第2のポリロタキサンを有し、前記第1の環状分子の少なくとも1つと前記第2の環状分子の少なくとも1つとが化学結合を介して結合されてなる架橋ポリロタキサンを有する化合物。
5. 少なくとも2個の第1の環状分子が1個の第1の直鎖状分子により串刺し

状に包接され、かつ少なくとも2個の第2の環状分子が1個の第2の直鎖状分子により串刺し状に包接される請求項1～請求項4のいずれか1項記載の化合物。

6. 第1の環状分子が第1の直鎖状分子により串刺し状に包接される際に第1の環状分子が最大限に包接される量を第1の最大包接量とし、その値を1とした場合、前記第1の環状分子が前記第1の最大包接量の0.001～0.6の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されており、且つ第2の環状分子が第2の直鎖状分子に串刺し状に包接される際に第2の環状分子が最大限に包接される量を第2の最大包接量とし、その値を1とした場合、前記第2の環状分子が前記第2の最大包接量の0.001～0.6の量で直鎖状分子状に串刺し状に包接される請求項1～請求項5のいずれか1項記載の化合物。
7. 第1の環状分子と第2の環状分子とは同じであっても異なってもよい請求項1～請求項6のいずれか1項記載の化合物。
8. 第1の直鎖状分子と第2の直鎖状分子とは同じであっても異なってもよい請求項1～請求項7のいずれか1項記載の化合物。
9. 第1の直鎖状分子及び／又は第2の直鎖状分子は、その分子量が1,000以上、例えば1,000～1,000,000、好ましくは5,000以上、例えば5,000～1,000,000又は5,000～500,000、より好ましくは10,000以上、例えば10,000～1,000,000、10,000～500,000又は10,000～300,000である請求項1～請求項8のいずれか1項記載の化合物。
10. 第1のブロック基と第2のブロック基とは同じであっても異なってもよい請求項1～請求項9のいずれか1項記載の化合物。
11. 第1の直鎖状分子の一端にある第1のブロック基と第1の直鎖状分子の他端にある第1のブロック基とは同じであっても異なってもよく、第2の直鎖状分子の一端にある第2のブロック基と第2の直鎖状分子の他端にある第2のブロック基とは同じであっても異なってもよい請求項1～請求項10のいずれか1項記載の化合物。

- 1 2. 第 1 及び／又は第 2 の環状分子がシクロデキストリン類、クラウンエーテル類、ベンゾクラウン類、ジベンゾクラウン類、及びジシクロヘキサノクラウン類からなる群から選ばれる請求項 1 ～請求項 1 1 のいずれか 1 項記載の化合物。
- 1 3. 第 1 及び／又は第 2 の直鎖状分子が、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれる請求項 1 ～請求項 1 2 のいずれか 1 項記載の化合物。
- 1 4. ブロック基がジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれる請求項 1 ～請求項 1 3 のいずれか 1 項記載の化合物。
- 1 5. ブロック基が分子量 1, 0 0 0 ～ 1, 0 0 0, 0 0 0 を有する高分子の主鎖又は側鎖である請求項 1 ～請求項 1 4 のいずれか 1 項記載の化合物。
- 1 6. 前記第 1 の環状分子の少なくとも 1 つと前記第 2 の環状分子の少なくとも 1 つとが架橋剤により化学結合されている請求項 1 ～請求項 1 5 のいずれか 1 項記載の化合物。
- 1 7. 架橋剤は、その分子量が 2, 0 0 0 未満、好ましくは 1, 0 0 0 未満、より好ましくは 6 0 0 未満、最も好ましくは 4 0 0 未満である請求項 1 ～請求項 1 6 のいずれか 1 項記載の化合物。
- 1 8. 前記架橋剤が塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブromoベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアニ酸トリレイン、ジビニルスルホン、1,1-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれる請求項 1 6 又は 1 7 記載の化合物。
- 1 9. 前記環状分子が α -シクロデキストリンであり、前記直鎖状分子がポリエチレングリコールであり、前記ブロック基がジニトロフェニル基であり、架橋剤が塩化シアヌルである請求項 1 ～請求項 1 8 のいずれか 1 項記載の化合物。

20. 化合物が粘弾性材料又は溶媒吸収材料である請求項1～請求項19のいずれか1項記載の化合物。
21. α -シクロデキストリン分子の開口部にポリエチレングリコール分子が串刺し状に包接されてなるポリロタキサン分子であって該ポリエチレングリコール分子の両末端にブロック基を有し該ブロック基が前記 α -シクロデキストリン分子を脱離できないように配置されるポリロタキサン分子を少なくとも2つ有する化合物であって、該2つのポリロタキサン分子の α -シクロデキストリン分子同士が化学結合を介して結合されてなる架橋ポリロタキサン。
22. 第1のブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有することにより前記第1の環状分子を脱離できないようにする請求項21記載の架橋ポリロタキサン。
23. 第2のブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有することにより前記第2の環状分子を脱離できないようにする請求項21又は請求項22記載の架橋ポリロタキサン。
24. α -シクロデキストリン分子の開口部にポリエチレングリコール分子が串刺し状に包接されてなるポリロタキサン分子であって該ポリエチレングリコール分子の両末端にブロック基を有し該ブロック基が前記 α -シクロデキストリン分子を脱離できなくするのに十分な嵩高さをも有するポリロタキサン分子を少なくとも2つ有する化合物であって、該2つのポリロタキサン分子の α -シクロデキストリン分子同士が化学結合を介して結合されてなる架橋ポリロタキサン。
25. 該2つのポリロタキサン分子は、少なくとも2個の α -シクロデキストリン分子が1個のポリエチレングリコール分子により串刺し状に包接されてなる請求項21～請求項24のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
26. 複数の α -シクロデキストリン分子がポリエチレングリコール分子により串刺し状に包接される際に第1の α -シクロデキストリン分子が最大限に包接される量を最大包接量とし、その値を1とした場合、前記 α -シクロデキストリン分子が前記最大包接量の0.001～0.6の値でポリエ

チレングリコールにより串刺し状に包接される請求項 2 1 ~ 請求項 2 5 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサン。

- 2 7. ブロック基がジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれる請求項 2 1 ~ 請求項 2 6 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサン。
- 2 8. ポリエチレングリコール分子は、その分子量が 1, 0 0 0 以上、例えば 1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 5, 0 0 0 以上、例えば 5, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 又は 5, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0、より好ましくは 1 0, 0 0 0 以上、例えば 1 0, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0、1 0, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0 又は 1 0, 0 0 0 ~ 3 0 0, 0 0 0 である請求項 2 1 ~ 請求項 2 7 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサン。
- 2 9. ブロック基が分子量 1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 を有する高分子の主鎖又は側鎖である請求項 2 1 ~ 請求項 2 8 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサン。
- 3 0. 化学結合が架橋剤によりなされている請求項 2 1 ~ 請求項 2 9 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサン。
- 3 1. 前記架橋剤の分子量が 2, 0 0 0 未満、好ましくは 1, 0 0 0 未満、より好ましくは 6 0 0 未満、最も好ましくは 4 0 0 未満である請求項 3 0 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサン。
- 3 2. 前記架橋剤が塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ジビニルスルホン、1,1-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれる請求項 3 0 又は 3 1 記載の架橋ポリロタキサン。
- 3 3. 架橋ポリロタキサンが粘弾性材料又は溶媒吸収材料である請求項 2 1 ~ 請求項 3 2 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサン。
- 3 4. 環状分子及び直鎖状分子を混合して環状分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接されてなるポリロタキサンを調製する工程、前記環状分子が

串刺し状態から脱離しないように該直鎖状分子の両末端をブロック基でブロックする工程、環状分子同士を化学結合を介して結合して2つ以上のポリロタキサンを架橋する工程を有する、架橋ポリロタキサンを有する化合物の製造方法であって、前記環状分子の環は実質的な環である、架橋ポリロタキサンを有する化合物の製造方法。

35. 環状分子及び直鎖状分子を混合して環状分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接されてなるポリロタキサンを調製する工程、前記環状分子が串刺し状態から脱離しないように該直鎖状分子の両末端をブロック基でブロックする工程、環状分子同士を化学結合を介して結合して2つ以上のポリロタキサンを架橋する工程を有する、架橋ポリロタキサンを有する化合物の製造方法。
36. 前記直鎖状分子の両末端のブロック基は同じであっても異なってもよい請求項34又は請求項35記載の方法。
37. ブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有することにより前記環状分子を串刺し状態から脱離できないようにする請求項34～請求項36のいずれか1項記載の方法。
38. ポリロタキサンを調製する工程において、少なくとも2個の環状分子が1個の直鎖状分子により串刺し状に包接されるように、調製時間及び調製温度を含む調製条件を設定又は制御する請求項34～請求項37のいずれか1項記載の方法。
39. ポリロタキサンを調製する工程において、環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を最大包接量とし、その値を1とした場合、環状分子が最大包接量の0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の値で直鎖状分子に串刺し状に包接されるように、調製条件を制御する請求項34～請求項38のいずれか1項記載の方法。
40. 化合物が粘弾性材料又は溶媒吸収材料である請求項34～請求項39のいずれか1項記載の方法。
41. α -シクロデキストリン及びポリエチレングリコールを混合して α -シ

クロデキストリンの開口部にポリエチレングリコールが串刺し状に包接されてなるポリロタキサンを調製する工程、 α -シクロデキストリンが串刺し状態から脱離しないようにポリエチレングリコール分子の両末端をブロック基でブロックする工程、 α -シクロデキストリン同士を化学結合を介して結合させて2つ以上のポリロタキサン分子を架橋する工程を有する、架橋ポリロタキサンの製造方法。

- 4 2. ブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有し、これにより環状分子が串刺し状態から脱離しないようにする請求項4 1記載の方法。
- 4 3. ポリロタキサンを調製する工程において、少なくとも2個の α -シクロデキストリンが1個のポリエチレングリコール分子により串刺し状に包接されるように、調製時間及び調製温度を含む調製条件を設定又は制御する請求項4 1又は請求項4 2記載の方法。
- 4 4. ポリロタキサンを調製する工程において、 α -シクロデキストリンがポリエチレングリコール分子により串刺し状に包接される際に α -シクロデキストリンが最大限に包接される量を最大包接量とし、その値を1とした場合、 α -シクロデキストリンが最大包接量の0.001~0.6、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4の値でポリエチレングリコール分子に串刺し状に包接されるように、調製条件を制御する請求項4 1~請求項4 3のいずれか1項記載の方法。
- 4 5. 架橋ポリロタキサンが粘弾性材料又は溶媒吸収材料である請求項4 1~請求項4 4のいずれか1項記載の方法。
- 4 6. 第1の実質的な環及び第2の実質的な環を有するビシクロ分子を準備する工程、該ビシクロ分子と第1の直鎖状分子と第2の直鎖状分子とを混合してビシクロ分子の第1の環の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり第2の環の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり且つ該ビシクロ分子により架橋されている架橋ポリロタキサンを調製する工程、及び前記ビシクロ分子が串刺し状態から脱離しないように該直鎖状分子の両末端をブロック基でブロックする工程を有する、架橋ポリロタキサンを有する化合物の製造方法。

47. 第1の直鎖状分子と第2の直鎖状分子とは同じであっても異なってもよい請求項46記載の方法。
48. 第1の実質的な環及び／又は第2の実質的な環は開環であり、ブロック工程前及び／又はブロック工程後に、前記開環を閉環とする工程を有する請求項46又は請求項47記載の方法。
49. 前記直鎖状分子の両末端のブロック基は同じであっても異なってもよい請求項46～請求項48のいずれか1項記載の方法。
50. ブロック基が嵩高さ及び／又はイオン性を有することにより前記環状分子を串刺し状態から脱離できないようにする請求項46～請求項49のいずれか1項記載の方法。
51. 架橋ポリロタキサンの調製工程において、直鎖状分子1個当たり、少なくとも2個のビシクロ分子が串刺し状に包接される請求項46～請求項50のいずれか1項記載の方法。
52. 架橋ポリロタキサンの調製工程において、直鎖状分子1個当たり、少なくとも2個のビシクロ分子が串刺し状に包接されるように、調製時間及び調製温度を含む調製条件を設定又は制御する請求項46～請求項51のいずれか1項記載の方法。
53. 架橋ポリロタキサンの調製工程において、ビシクロ分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際にビシクロ分子が最大限に包接される量を最大包接量とし、その値を1とした場合、ビシクロ分子が最大包接量の0.001～0.6の値で直鎖状分子に串刺し状に包接される請求項46～請求項52のいずれか1項記載の方法。
54. 架橋ポリロタキサンの調製工程において、ビシクロ分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際にビシクロ分子が最大限に包接される量を最大包接量とし、その値を1とした場合、ビシクロ分子が最大包接量の0.001～0.6の値で直鎖状分子に串刺し状に包接されるように、調製時間及び調製温度を含む調製条件を設定又は制御する請求項46～請求項53のいずれか1項記載の方法。
55. 該化合物が粘弾性材料又は溶媒吸収材料である請求項46～請求項54

のいずれか1項記載の方法。

56. 第1のポリロタキサンと第1のポリロタキサンとが架橋されてなる架橋ポリロタキサンを有する化合物であって、前記第1のポリロタキサンは、第1の環状分子の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり、該第1の直鎖状分子の両末端に第1のブロック基を有し該第1のブロック基が前記第1の環状分子を脱離できないように配置され、第2のポリロタキサンは、第2の環状分子の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり、該第2の直鎖状分子の両末端に第2のブロック基を有し該第2のブロック基が前記第2の環状分子を脱離できないように配置され、前記第1及び第2の環状分子の環は実質的な環であり、前記架橋は、前記第1の環状分子の少なくとも1つと前記第2の環状分子の少なくとも1つとが化学結合を介して結合されてなり、前記第1の環状分子が前記第1の直鎖状分子上で移動可能であり、前記第2の環状分子が前記第2の直鎖状分子上で移動可能であり、前記化合物に力を加えたとき、前記力が均一に分散されるように前記第1及び第2の環状分子が移動することにより、前記化合物に粘弾性をもたらす、上記化合物。
57. 前記第1の環状分子が前記第1の直鎖状分子上で移動可能であり、前記第2の環状分子が前記第2の直鎖状分子上で移動可能であり、前記化合物に力を加えたとき、前記力が均一に分散されるように前記第1及び第2の環状分子が移動することにより、前記化合物に粘弾性をもたらす請求項1～請求項19のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサンを有する化合物。
58. 第1のポリロタキサンと第1のポリロタキサンとが架橋されてなる架橋ポリロタキサンを有する化合物であって、前記第1のポリロタキサンは、第1の環状分子の開口部に第1の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり、該第1の直鎖状分子の両末端に第1のブロック基を有し該第1のブロック基が前記第1の環状分子を脱離できないように配置され、第2のポリロタキサンは、第2の環状分子の開口部に第2の直鎖状分子が串刺し状に包接されてなり、該第2の直鎖状分子の両末端に第2のブロック基を有し該第2のブロック基が前記第2の環状分子を脱離できないように配置され、前

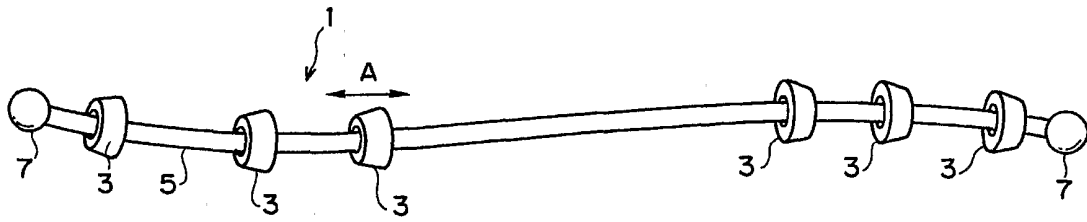
記第 1 及び第 2 の環状分子の環は実質的な環であり、前記架橋は、前記第 1 の環状分子の少なくとも 1 つと前記第 2 の環状分子の少なくとも 1 つとが化学結合を介して結合されてなり、前記第 1 の直鎖状分子上の前記第 1 の環状分子の包接量；前記第 2 の直鎖状分子上の前記第 2 の環状分子の包接量；前記第 1 及び第 2 の直鎖状分子の分子量及び剛直性；及び前記第 1 の環状分子と第 2 の環状分子との架橋の度合い；からなる群から選ばれるいずれか 1 種を制御することにより前記化合物の粘弾性を制御する、上記化合物。

59. 前記第 1 の直鎖状分子上の前記第 1 の環状分子の包接量；前記第 2 の直鎖状分子上の前記第 2 の環状分子の包接量；前記第 1 及び第 2 の直鎖状分子の分子量及び剛直性；及び前記第 1 の環状分子と第 2 の環状分子との架橋の度合い；からなる群から選ばれるいずれか 1 種を制御することにより前記化合物の粘弾性を制御する請求項 1 ～請求項 19 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを有する化合物。
60. 請求項 1 ～請求項 19、及び請求項 56 ～59 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなるコンタクトレンズ。
61. 請求項 1 ～請求項 19、及び請求項 56 ～59 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなる生体材料。
62. 請求項 1 ～請求項 19、及び請求項 56 ～59 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなる医療用材料。
63. 請求項 1 ～請求項 19、及び請求項 56 ～59 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなるタイヤ。
64. 請求項 1 ～請求項 19、及び請求項 56 ～59 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなる塗布剤。
65. 請求項 1 ～請求項 19、及び請求項 56 ～59 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを有する化合物を含んでなる接着剤。
66. 前記 α -デキストリン分子がポリエチレングリコール分子上で移動可能であり、前記架橋ポリロタキサンに力を加えたとき、該力が均一に分散されるように前記 α -デキストリン分子がポリエチレングリコール分子に対

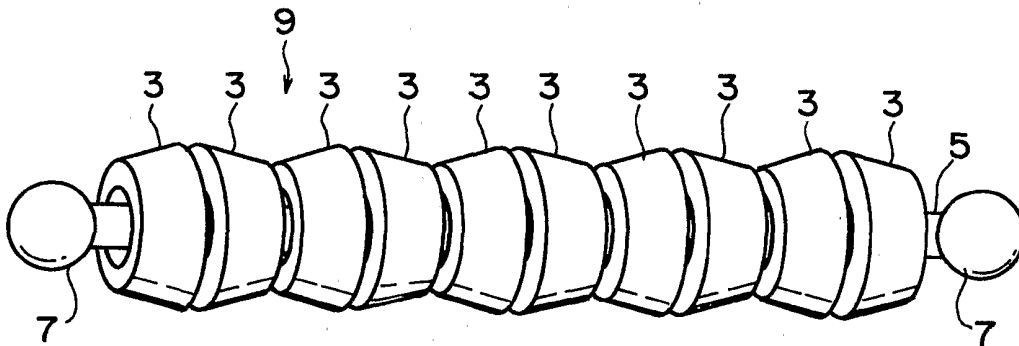
して相対的に移動することにより、前記架橋ポリロタキサンに粘弾性をもたらす請求項 2 1～請求項 3 2 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサン。

- 6 7. 前記ポリエチレングリコール分子上の前記 α -シクロデキストリン分子の包接量；前記ポリエチレングリコール分子の分子量及び剛直性；及び前記 α -シクロデキストリン分子同士の架橋の度合い；からなる群から選ばれるいずれか 1 種を制御することにより前記架橋ポリロタキサンの粘弾性を制御する請求項 2 1～請求項 3 2 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサン。
- 6 8. 請求項 2 1～請求項 3 2、請求項 6 6、及び請求項 6 7 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを含んでなるコンタクトレンズ。
- 6 9. 請求項 2 1～請求項 3 2、請求項 6 6、及び請求項 6 7 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを含んでなる生体材料。
- 7 0. 請求項 2 1～請求項 3 2、請求項 6 6、及び請求項 6 7 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを含んでなる医療用材料。
- 7 1. 請求項 2 1～請求項 3 2、請求項 6 6、及び請求項 6 7 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを含んでなるタイヤ。
- 7 2. 請求項 2 1～請求項 3 2、請求項 6 6、及び請求項 6 7 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを含んでなる塗布剤。
- 7 3. 請求項 2 1～請求項 3 2、請求項 6 6、及び請求項 6 7 のいずれか 1 項記載の架橋ポリロタキサンを含んでなる接着剤。

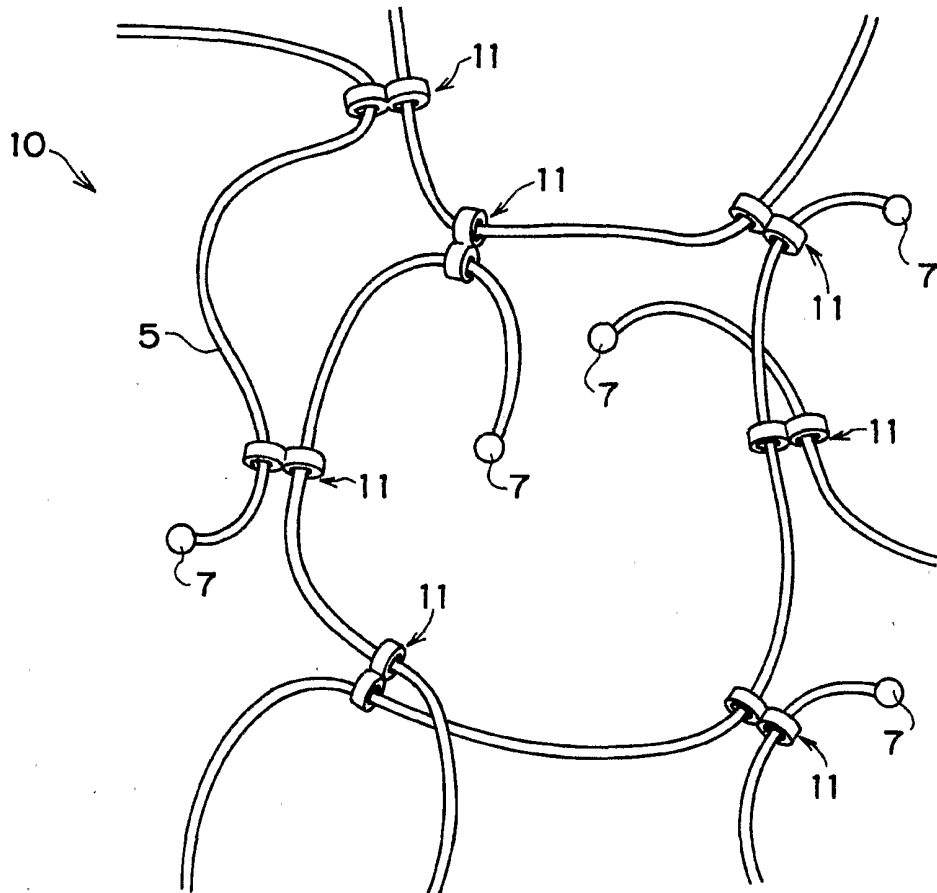
第 1 図



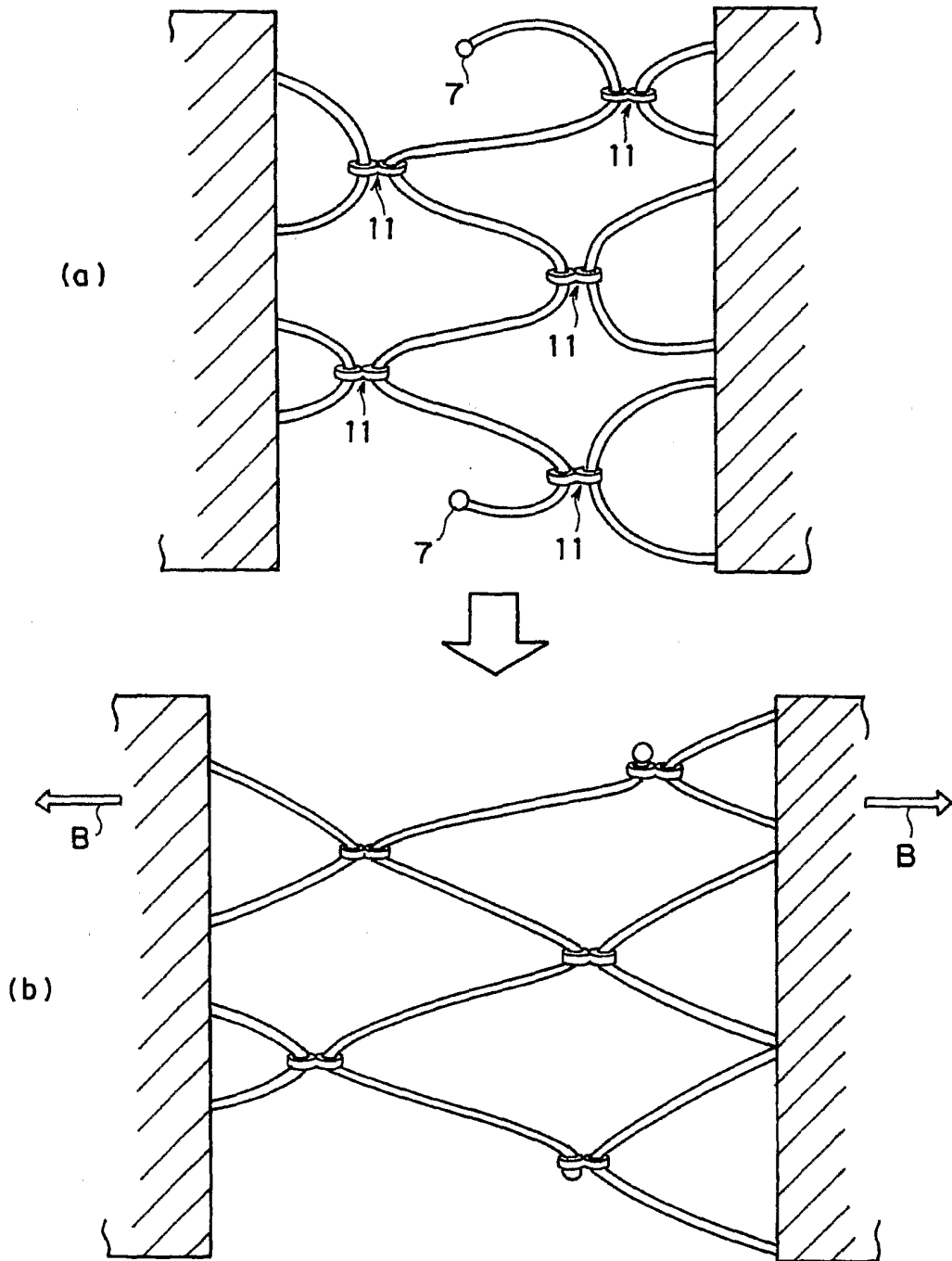
第 2 図



第 3 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08B37/16, A61L27/18, A61L15/26, A61F2/10, A61F2/14, A61F2/16, A61F2/08, A61F2/30, A61K47/40, C09J201/00, C09D201/00, C08J3/24, B60C1/00

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)

Int.Cl⁷ C08B37/16, A61L27/18, A61L15/26, A61F2/10, A61F2/14, A61F2/16, A61F2/08, A61F2/30, A61K47/40, C09J201/00, C09D201/00, C08J3/24, B60C1/00

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Gong, Caiguo; Gibson, Harry W., Self-Threading-Based Approach for Branched and/or Cross-linked Poly(methacrylate rotaxane)s, J. Am. Chem. Soc. (1997), 119(25), 5862-5866	1-73
A	JP, 7-48451, A (Nihon Shokuhin Kako Ltd.), 21 February, 1995 (21.02.95), entire description (Family: none)	1-73
A	US, 6037387, A (JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, HOKURIKU), 14 March, 2000 (14.03.00), entire description & JP, 10-306104, A	1-73

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document 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
04 June, 2001 (04.06.01)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2001 (19.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int cl⁷ C08B37/16, A61L27/18, A61L15/26, A61F2/10, A61F2/14, A61F2/16, A61F2/08, A61F2/30, A61K47/40, C09J201/00, C09D201/00, C08J3/24, B60C1/00

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))
 Int cl⁷ C08B37/16, A61L27/18, A61L15/26, A61F2/10, A61F2/14, A61F2/16, A61F2/08, A61F2/30, A61K47/40, C09J201/00, C09D201/00, C08J3/24, B60C1/00

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

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

CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (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 請求の範囲の番号
A	Gong, Caiguo; Gibson, Harry W., Self-Threading-Based Approach for Branched and/or Cross-linked Poly(methacrylate rotaxanes), J. Am. Chem. Soc. (1997), 119(25), 5862-5866	1-73
A	JP, 7-48451, A (日本食品化工株式会社) 21. 2月. 1995 (21. 02. 95) 文献全体 (ファミリーなし)	1-73
A	US, 6037387, A (JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, HOKURIKU) 14. 3月. 2000 (14. 03. 00) 文献全体 & JP, 10-306104, A	1-73

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願


の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
- 「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 04. 06. 01

国際調査報告の発送日 19.06.01

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)
 内藤 伸一  4P 8615
 電話番号 03-3581-1101 内線 3492