(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
2023年6月8日(08.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/101015 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/00 (2006.01) *C08F 220/56* (2006.01)
C08F 220/12 (2006.01) *C08F 230/02* (2006.01)
C08F 220/54 (2006.01) *C08F 236/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/044594

(22) 国際出願日： 2022年12月2日(02.12.2022)

(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 2021-196860 2021年12月3日(03.12.2021) JP
特願 2021-196875 2021年12月3日(03.12.2021) JP

(71) 出願人: キリンホールディングス株式会社 (**KIRIN HOLDINGS KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番２号 中野セントラルパークサウス Tokyo (JP). 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: 高 井 ま ど か (**TAKAI Madoka**); 〒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). 増田 造(**MASUDA Tsukuru**); 〒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). 三枝 由依(**SAEGUSA Yui**); 〒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). 辻 俊一(**TSUJI Toshikazu**); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番２号 キリンホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 宮嶋 学, 外(**MIYAJIMA Manabu** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１丁目６番６号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (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, 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, 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 2023/101015 A1

(54) **Title:** HIGH-STRENGTH HIGH-VISCOSITY POLYMER GEL

(54) 発明の名称： 高強度高粘性高分子ゲル

(57) **Abstract:** Disclosed is a polymer gel that includes, as a structural element, a structure derived from a principal monomer M1, a crosslinking agent monomer M2, and a radical polymerization initiator I. The reactivity ratio r_1 of the principal monomer M1 and the monomer reactivity ratio r_2 of the crosslinking agent monomer M2 satisfy the condition $r_1>r_2$, the ratio of the number of moles of crosslinking agent to the number of moles of the principal monomer M1 is no more than 1%, and the decomposition speed (10^{-7}/s) of the radical polymerization initiator I at 25 ° C is at least 25. The polymer gel has high strength and high viscosity.

(57) 要約：主モノマーM1、架橋剤モノマーM2およびラジカル重合開始剤Iに由来する構造を構成要素として含んでなる高分子ゲルが開示される。この高分子ゲルは、主モノマーM1の反応性比r_1および架橋剤モノマーM2のモノマー反応性比r_2が、$r_1>r_2$の条件を満たし、主モノマーM1の添加量に対する架橋剤の添加量のモル比率が１％以下であり、ラジカル重合開始剤Iの25℃における分解速度(10^{-7}/s)が25以上である。この高分子ゲルは、高強度、高粘性という性質を有する。

明　細　書

発明の名称 ： 高強度高粘性高分子ゲル

関連出願の参照

[0001] 本特許出願は、先に出願された日本国における特許出願である特願２０２１－１９６８６０号（出願日：２０２１年１２月３日）又は特願２０２１－１９６８７５号（出願日：２０２１年１２月３日）に基づく優先権の主張を伴うものである。この先の特許出願における全開示内容は、引用することにより本明細書の一部とされる。

発明の背景

[0002] 技術分野

本発明は、高強度高粘性高分子ゲルに関する。

[0003] 背景技術

ビニルモノマーと化学架橋剤のラジカル共重合は、高分子ハイドロゲルを得る方法として一般的に用いられている。高分子ハイドロゲルの中でも、高強度であるものは、例えば、特定の化学種や特定の製造方法により得ることができる場合がある（特許文献１）。しかし、一般に、高分子ハイドロゲル（特に、化学架橋型の高分子ハイドロゲル）は、高強度なものであったとしても、粘性が低いことが多いという特徴があった。高分子ハイドロゲルの粘性が低い場合には、利用シーンによっては、脆い、柔軟性に欠ける、若しくは、衝撃及び振動吸収性に優れない等の問題が発生し得る。

[0004] 高強度高分子ゲルについては、数多くの研究がなされている。例えば、アニオン変性セルロースナノファイバーを含む高強度のハイドロゲル及びその製造方法を提供することが報告されている（特許文献１）。しかしながら、特許文献１に係る先行技術は、アニオン変性セルロースナノファイバーという特定の化学種に限定されている上に、その製造において、高温・高圧処理が必要であるし、その粘性は低く、ハイドロゲルの破断強度も、２．０～８．０ｋＰａに留まる。

[0005] また、多価イオン含有化合物と、１個のエチレン性不飽和基を有する単官能性モノマーと２～６個のエチレン性不飽和基を有する多官能性モノマーとの共重合体とを含む高分子マトリックス等から構成されたハイドロゲルであって、３０ｋＰａ以上の引張り破断強度、２００％以上の引張り破断伸びを示すことを特徴とするハイドロゲルも報告されている（特許文献２）。しかしながら、特許文献２に係る先行技術は、高分子マトリックスについて特定の素材に限定されている上に、その粘性は低く、多価イオン含有化合物がゲルの構成に必要であり、そのハイドロゲルの用途が制限され得る。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１８-１９９７５３号公報

特許文献2：特開２０１７-１７１８２５号公報

発明の概要

[0007] 本発明者らは、高強度かつ高粘性である高分子ゲルを提供するために鋭意検討を行った結果、所定の特性を有する主モノマーと架橋剤モノマーとの組み合わせの使用、主モノマーに対する架橋剤モノマーの使用量比率の調整、および所定の特性を有する重合開始剤の使用により、高強度かつ高粘性である高分子ゲルを提供できることを見出した。

[0008] 従って、本発明は、新規な高強度高粘性高分子ゲルを提供する。

[0009] 本発明は、以下の発明を包含する。

（１）主モノマーM1、架橋剤モノマーM2およびラジカル重合開始剤Iに由来する構造を構成要素として含んでなる高分子ゲルであって、

主モノマーM1のモノマー反応性比r_1および架橋剤モノマーM2のモノマー反応性比r_2が、$r_1>r_2$の条件を満たし、

主モノマーM1の添加量に対する架橋剤モノマーM2の添加量のモル比率が１％以下であり、

ラジカル重合開始剤Iの25℃における分解速度(10^{-7}/s)が25以上である、高分子ゲル。

（２）さらに主モノマーM1のモノマー反応性比r_1および架橋剤モノマーM2のモノマー反応性比r_2が、$r_1>1$かつ$r_2<1$の条件を満たす、（１）に記載の高分子ゲル。

（３）25℃において、0.1～10の角周波数ω（rad・s^{-1}）におけるtanδの最大値が0.1以上であり、かつ、角周波数ω（rad・s^{-1}）を0.1から10に変化させた場合における貯蔵弾性率G'の最大値が最小値の２倍以上である、（１）または（２）に記載の高分子ゲル。

（４）25℃において、圧縮試験における破断点におけるひずみ（ε）が0.8以上である、（１）～（３）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（５）25℃において、引張試験における破断点におけるひずみ（ε）が2以上である、（１）～（４）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（６）25℃における、引張試験における弾性率（G）が2300 Pa以下、且つ破断点におけるひずみ（ε）が1以上である、（１）～（５）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（７）25℃における、含水率が4～97%である、（１）～（６）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（８）$r_1>3$かつ$r_2<0.7$である、（１）～（７）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（９）r_1およびr_2の積$r_1 \cdot r_2$が2以上である、（１）～（８）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（１０）主モノマーM1と架橋剤モノマーM2との組み合わせが、メタクリルアミドとアクリルアミドの組み合わせ、またはメタクリレートとアクリルアミドの組み合わせである、（１）～（９）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（１１）主モノマーM1が、ＭＰＣ（2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン）、ｍＯＥＧＭＡ（オリゴエチレングリコールメタクリレート）、ＭＴＡＣ（メタクリラートエチルトリメチルアンモニウムクロリド）、ＳＰＭ（3-(メタクリロイルオキシ)プロパンスルホン酸カリウム）およびＭＤＢＳ（4-[(3-メタクリルアミドプロピル)ジメチルアンモニオ]ブタン-1-スルホ

ン酸）からなる群から選択されるモノマーであり、架橋剤モノマーM2がＭＢＡＡｍ（Ｎ，Ｎ’-メチレンビスアクリルアミド）、ＯＢＡＡｍ（Ｎ，Ｎ’－［オキシビス（２，１－エタンジイルオキシ－３，１－プロパンジイル）］ビスアクリルアミド）およびＰＥＧＤＭ（ポリエチレングリコールジメタクリレート）からなる群から選択されるモノマーである、（１）～（１０）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（１２）ラジカル重合開始剤Iが、ＡＤＩＰ（２，２’-アゾビス-（２-（１，３-ジメチル-４，５-ジヒドロ-１Ｈ-イミダゾール-３-イウム-２-イル））プロパン　トリフレート）またはＡＰＳ／ＴＥＭＥＤ（過硫酸アンモニウム／Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’-テトラメチルエチレンジアミン）である、（１）～（１１）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（１３）接着性を有する、（１）～（１２）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（１４）主モノマーM1がメタクリレートである、（１）～（１３）のいずれかに記載の高分子ゲル。

（１５）（１）～（１４）のいずれかに記載の高分子ゲルを製造する方法であって、

前記主モノマーM1、前記架橋剤モノマーM2および前記ラジカル重合開始剤Iによる重合反応を行う工程を含んでなり、

主モノマーM1の添加量に対する架橋剤モノマーM2の添加量のモル比率が１％以下である、方法。

（１６）重合反応が35℃以下の温度で行われる、（１５）に記載の方法。

（１７）主モノマーM1、架橋剤モノマーM2およびラジカル重合開始剤Iに由来する構造を構成要素として含んでなる高分子ゲルであって、

主モノマーM1のモノマー反応性比r_1および架橋剤モノマーM2のモノマー反応性比r_2が、$r_1>r_2$の条件を満たし、

主モノマーM1の含有量に対する架橋剤モノマーM2の含有量のモル比率が１％以下であり、

ラジカル重合開始剤Iの25℃における分解速度(10^{-7}/s)が25以上である、高分子ゲル。

[0010] 本発明によれば、高強度高粘性高分子ゲルが提供される。さらに、本発明の範囲内において、高タフネスな高強度高粘性高分子ゲルや、接着性を有する高強度高粘性高分子ゲルを得ることも可能である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、重合開始剤としてADIPを用いて作製した高分子ゲルの動的粘弾性の結果を示すグラフである。

[図2-1]図２－１は、重合開始剤としてAPS/TEMEDを用いて作製した各種高分子ゲルの動的粘弾性の結果を示すグラフである。

[図2-2]図２－２は、重合開始剤としてAPS/TEMEDを用いて作製した各種高分子ゲルの動的粘弾性の結果を示すグラフである。

[図3]図３は、ADIPの水中での分解速度のアレニウスプロットを示すグラフである。

[図4]図４は、各重合開始剤を用いた場合のアクリルアミド・メタクリレートの重合挙動を示すグラフである。

[図5]図５は、共重合における各モノマーの反応性を評価した結果を示すグラフである。

[図6]図６は、重合開始剤としてAPS/TEMEDを用いて作製したPmOEGMA高分子ゲルの架橋剤MBAAmモル比率依存的な動的粘弾性の変化を示すグラフである。

[図7]図７は、重合開始剤としてAPS/TEMEDを用いて作製したPMPC高分子ゲルの架橋剤MBAAmモル比率依存的な動的粘弾性の変化を示すグラフである。

[図8]図８は、重合開始剤としてAPS/TEMEDを用いて作製したPMPC高分子ゲルの圧縮試験の結果を示すグラフである。

[図9]図９は、重合開始剤としてAPS/TEMEDを用いて作製したPMPC高分子ゲルのガラスを対象物とした接着性試験の結果を示すグラフである。

[図10]図１０は、重合開始剤としてAPS/TEMEDを用いて作製したPMPC高分子ゲルの鶏皮を対象物とした接着性試験の結果を示すグラフである。

[図11]図１１は、架橋剤モノマーとしてOBAAmを用いて作製したPMPC高分子ゲルの引張試験の結果を示すグラフである。

[図12]図１２は、重合反応開始前の、MPCおよびMBAAmの混合物の^{1}H-NMRの測定結果である。

[図13]図１３は、重合反応開始2時間後の、MPCおよびMBAAmの混合物の^{1}H-NMRの測定結果である。

[図14]図１４は、主モノマーおよび架橋剤モノマーの各組み合わせにおける、重合反応開始前後の消費量の評価結果を表すグラフである。

[図15]図１５は、Ａ１及びＡ２それぞれ、主モノマー、架橋剤モノマー、および重合開始剤の各組み合わせにより作製した高分子ゲルの引張試験の結果を示すグラフである。

[図16]図１６は、図１５より得られた弾性率と破断ひずみを各ゲルについてプロットし、合成条件との相関を評価した結果を表すグラフである。

[図17]図１７は、図１６に、公知文献に記載のゲルの弾性率と破断ひずみを重ねてプロットした結果を表すグラフである。

[図18]図１８は、ゲルの含水率とガラスへの接着力の関係を示すグラフである。

[図19]図１９は、乾燥後に復水したゲルのガラスへの接着性を示すグラフである。

発明の具体的説明

[0012] 本発明においてモノマー反応性比「r_1」および「r_2」は、主モノマーをM_1、架橋剤モノマーをM_2としたとき、次のように定義される：$r_1 = k_{11}/k_{12}$、$r_2 = k_{22}/k_{21}$。さらに、k_{11}、k_{12}、k_{22}、k_{21}の定義は以下の通りである。共重合反応の成長過程は、成長種（すなわち、成長ポリマーの反応性末端のモノマー）をM_1*またはM_2*とした場合、それぞれの成長種に対してM_1またはM_2と反応することができる。具体的にM_1*とM_1が反応しM_1*が生成する過程の速度定数をk_{11}、M_1*とM_2が反応しM_2*が生成する過程の速度定数をk_{12}、M_2*とM_1が反応しM_1*が生成する過程の速度定数をk_{21}、M_2*とM_2が反応しM_2*が生成する過程の速度定数をk_{22}とする

。

[0013] モノマー反応性比r_1およびr_2（またはk_{11}、k_{12}、k_{22}およびk_{21}）の測定方法としては様々な方法があるが、実験的にはさまざまなモノマー比でいくつかの重合を行い、重合の初期に生成する共重合体の組成を仕込みのモノマー組成と関係づけて求めることができる。共重合体の組成は^{1}H-NMRやFT-IR等で求めることができる。仕込みモノマー比を$F = [M_1]/[M_2]$、ポリマー中の比率を$f = d[M_1]/d[M_2]$とすると、モノマー反応性比を用いて次の式１が成り立つ。

[数1]

$$\frac{F}{f}(f-1) = \frac{F^2}{f}r_1 - r_2 \qquad (式1)$$

F^2/f と $(F/f)(f-1)$ を計算で求めて直角座標にプロットし、勾配と切片からr_1およびr_2を求めることができる（Fineman-Ross 法）。

[0014] さらに、モノマー反応性比の決定には、より信頼性のある解析を行うため、次式２のように変形するKelen-Tudos法を用 いることがより望ましい。

[数2]

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\xi - \frac{r_2}{\alpha} \qquad (式2)$$

（ただし、α は定数であり、F/f の最大値と最小値の相乗平均である。また、$\eta = \frac{F(f-1)/f}{\alpha+F^2/f}$ であり、$\xi = \frac{F^2/f}{\alpha+F^2/f}$ である）

ηに対してξを直角座標にプロットし，勾配と切片からr_1およびr_2を求めることができる。

[0015] 本発明において「分解速度定数」(10^{-7} s^{-1})は、重合開始剤Iから重合開始剤ラジカルI*が生成される反応の速度として定義される。例えば、アゾ系ラジカル重合開始剤の場合は、分解速度定数は1分子の重合開始剤Iから2分子の重合開始剤ラジカルI*が生成する反応における速度定数のことであり、レドックス系重合開始剤である過硫酸塩の場合も同様に考えることができる。また、過硫酸塩とテトラメチレンジアミン（TEMED）を用いた場合でも、２つの開始剤ラジカルが発生することが示されている（Feng XD, Guo XQ, Qiu KY., M

akromol. Chem. 1988, 189, 77-83）。

[0016] 分解速度の測定方法には様々な方法があるが、例えば以下の方法で具体的に測定できる。アゾ系ラジカル重合開始剤であれば、アゾ基由来の吸光度を測定することによって重合開始剤の濃度を検出することができるため、反応温度における重合開始剤濃度の変化率を求めることによって、分解速度を決定することができる。あるいは、分解速度k_dは以下のアレニウス式（式３）で示されるため、文献の報告値を使うなどして算出してもよい。式３におけるAは頻度因子、E（kJ・mol^{-1}・K^{-1})は活性化エネルギー、Rは気体定数である。

[数3]

$$k_d = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (式3)$$

[0017] 本発明において、貯蔵弾性率「G’」（動的貯蔵弾性率G’）は、例えば、動的粘弾性測定装置を用いて測定することができる。例えば、G’は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0018] 損失弾性率「G’’」は、動的粘弾性測定装置を用いて測定することができる。例えば、G’’は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0019] 本発明において損失正接である「tanδ」は、損失弾性率G’’／貯蔵弾性率G’を意味する。

[0020] 本発明において圧縮試験における「ひずみ（ε）」とは、実施例に記載の圧縮試験によるひずみ値を意味する。

[0021] 本発明において引張試験における「ひずみ（ε）」とは、実施例に記載の引張試験によるひずみ値を意味する。

[0022] 本発明において「接着力」は、実施例に記載の方法に従って測定される接着力(N/m^2 = Pa)を意味し、この値が200以上であるときに、接着力があると判断される。

[0023] 本発明の高分子ゲルは、主モノマーM1、架橋剤モノマーM2およびラジカル重合開始剤Iに由来する構造を構成要素として含んでなる高分子ゲルである。本発明の高分子ゲルは、主モノマーM1、架橋剤モノマーM2およびラジカル重

合開始剤Iによる重合反応を行うことにより製造することができる。この重合反応において、主モノマーM1の添加量に対する架橋剤モノマーM2の添加量のモル比率は１％以下とされ、好ましくは０．００１～１％、より好ましくは０．０１～１％とされる。本発明の好ましい実施態様によれば、この重合反応は35℃以下（例えば25℃前後）の温度で行われる。

[0024] 本発明においては、主モノマーM1の反応性比r_1および架橋剤モノマーM2の反応性比r_2が、$r_1>r_2$の条件を満たすように、主モノマーM1および架橋剤モノマーM2が選択される。本発明の好ましい実施態様によれば、主モノマーM1の反応性比r_1および架橋剤モノマーM2の反応性比r_2が、$r_1>1$かつ$r_2<1$の条件を満たすように、主モノマーM1および架橋剤モノマーM2が選択される。本発明の他の好ましい実施態様によれば、主モノマーM1および架橋剤モノマーM2は、$r_1>3$かつ$r_2<0.7$の条件を満たすように選択される。また、本発明の他の好ましい実施態様によれば、主モノマーM1および架橋剤モノマーM2は、r_1およびr_2の積$r_1 \cdot r_2$が2以上となるように選択される。これらの理由は、r_1およびr_2が特定の範囲のものとなることにより、共有結合による化学架橋点の数を減らし、化学架橋点間距離を大きくし、非共有結合（高分子鎖の絡み合いや、官能基間の相互作用（ファン・デル・ワールス力、水素結合、静電相互作用、疎水性相互作用等）等）による物理架橋点を増やすことができるからであると考察される。

[0025] 本発明の好ましい実施態様によれば、主モノマーM1と架橋剤モノマーM2との組み合わせは、メタクリルアミドとアクリルアミドの組み合わせ、またはメタクリレートとアクリルアミドの組み合わせとされる。本発明のさらに好ましい実施態様によれば、主モノマーM1が、ＭＰＣ（２-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン）、ｍＯＥＧＭＡ（オリゴエチレングリコールメタクリレート）、ＭＴＡＣ（メタクリラートエチルトリメチルアンモニウムクロリド）、ＳＰＭ（3-(メタクリロイルオキシ)プロパンスルホン酸カリウム）およびＭＤＢＳ（4-[(3-メタクリルアミドプロピル)ジメチルアンモニオ]ブタン-1-スルホン酸）からなる群から選択されるモノマーとされ、架橋剤

モノマーM2は分子内にビニル基を２つ以上有し、さらに好ましくはがＭＢＡＡｍ（Ｎ，Ｎ’-メチレンビスアクリルアミド）、ＰＥＧＤＭ（ポリエチレングリコールジメタクリレート）およびＯＢＡＡｍ（Ｎ，Ｎ’-[オキシビス(2,1-エタンジイルオキシ-3,1-プロパンジイル)]ビスアクリルアミド）からなる群から選択されるモノマーとされる。本発明の他のさらに好ましい実施態様によれば、主モノマーM1はメタクリレートもしくはメタクリルアミドとされる。

[0026] 本発明の好ましい実施態様によれば、重合反応における前記主モノマーM1の使用量は、例えば、下限値は０．３Ｍ以上、０．５Ｍ以上、１．５Ｍ以上とすることができ、上限値は３．０Ｍ以下、２．５Ｍ以下、１．５Ｍ以下とすることができる。その中でも、重合反応における前記主モノマーM1の使用量は、好ましくは０．３～３．０Ｍ、より好ましくは０．５～２．５Ｍ、さらに好ましくは約１．５Ｍとされる。

[0027] 本発明において、ラジカル重合開始剤Iの25℃における分解速度(10^{-7}/s)は25以上とされる。本発明においては、35℃以下（望ましくは25℃前後）という比較的低い温度で重合反応を行うことが、反応の操作性の観点や本発明に係るゲルを生体内で形成する用途に応用可能である観点から、好ましい。その場合、ポリマー鎖同士の熱的な揺らぎを抑えることによって停止反応も起こりにくくなることでポリマー鎖が伸長しやすくなるが、一方で、重合開始剤の分解速度が遅すぎれば、開始剤ラジカルが少なくなるために開始反応が起こりにくくなり、その結果、ポリマーの本数が少なくなり、ゲルのようなポリマー鎖同士のつながりを持った構造ができにくくなる。一定の分解速度以上を満たすことにより、比較的低い温度でもゲル化を起こしうるのに十分な開始剤ラジカル濃度を保つことができると考えられる。

[0028] 本発明の好ましい実施態様によれば、ラジカル重合開始剤Iは、ＡＤＩＰ（２，２’-アゾビス-（２-（１，３-ジメチル-４，５-ジヒドロ-１Ｈ-イミダゾール-３-イウム-２-イル））プロパン　トリフレート）またはＡＰＳ／ＴＥＭＥＤ（過硫酸アンモニウム／Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’-テトラメチルエチレン

ジアミン）とされ、さらに好ましくはＡＤＩＰとされる。

[0029] 本発明の好ましい実施態様によれば、重合反応におけるラジカル重合開始剤Iの使用量は、前記主モノマーM1の添加モル量に対して、例えば、下限値は０．３％以上、０．５％以上、１．０％以上とすることができ、上限値は２．０％以下、１．５％以下、１．０Ｍ以下とすることができる。その中でも、重合反応におけるラジカル重合開始剤Iの使用量は、前記主モノマーM1の添加モル量に対して、好ましくは０．３～２．０％、より好ましくは０．５～１．５％、さらに好ましくは約１．０％とされる。

[0030] 本発明の好ましい実施態様によれば、本発明の高分子ゲルは、高強度という点で、25℃において、角周波数ω（rad・s^{-1}）を0.1から10に変化させた場合における貯蔵弾性率G'の最大値が最小値の2倍以上であることが好ましく、3倍以上であることがより好ましく、4倍以上であることがさらにより好ましい。一般的な高分子ゲルにおいては、25℃において、角周波数ω（rad・s^{-1}）を0.1から10に変化させた場合における貯蔵弾性率G'の最大値が最小値の2倍未満であることが多いと考えられる。

[0031] 本発明の好ましい実施態様によれば、本発明の高分子ゲルは、高粘性という点で、25℃において、0.1～10の角周波数ω（rad・s^{-1}）におけるtanδの最大値が0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.3以上であることがさらにより好ましい。この理由は、tanδの最大値が大きいほど、本発明の高分子ゲルがより高粘性な性質を示すと考えられるからである。tanδの最大値「0.1」は、高分子ゲルにおいては一般的に大きい値であると考えられる。

[0032] 本発明の高分子ゲルがより高強度及び／又はより高粘性であることは、より広い産業分野での応用（例えば、化粧品製剤、医療材料、細胞培養基材等）が可能になり得る点で、好ましい。

[0033] 本発明の好ましい実施態様によれば、本発明の高分子ゲルは、高タフネスという点で、25℃における圧縮試験において、破断点における応力（σ）が250kPa以上であることが好ましく、270kPa以上であることがより好ましく、29

0kPa以上であることがさらにより好ましい。この理由は、圧縮試験における破断点における応力（σ）が大きいほど、より大きな応力（σ）に耐えることができ、より高強度であるからである。ここで、本発明における「タフネス」は、材料の粘り強さの指標であり、圧縮試験であるか引張試験であるかを問わず、応力-ひずみ曲線（Strain-Stress curve）下で、破断点までの面積値により評価することが好ましい。本発明の好ましい実施態様によれば、本発明の高分子ゲルは、高タフネスという点で、25℃における圧縮試験において、破断点におけるひずみ（ε）が0.8以上であることが好ましく、0.85以上であることがより好ましく、0.9以上であることがさらにより好ましい。この理由は、圧縮試験における破断点におけるひずみ（ε）が大きいほど、よく圧縮できる（大きく変形可能である）ことを示すと考えられるからである。驚くべきことに、より高粘性なゲルでは、エネルギーの散逸が起こりやすい、および／または亀裂が進展しにくいことで、変形能の増加につながり得ると考えられる。

[0034] 本発明の好ましい実施態様によれば、本発明の高分子ゲルは、高タフネスという点で、25℃における引張試験において、破断点における応力（σ）が1kPa以上であることが好ましく、100kPa以上であることがより好ましく、150kPa以上であることがさらにより好ましく、200kPa以上であることがさらにより好ましい。この理由は、引張試験における破断点における応力（σ）が大きいほど、より大きな応力（σ）に耐えることができ、より高強度であるからである。本発明の好ましい実施態様によれば、本発明の高分子ゲルは、高タフネスという点で、25℃における引張試験において、破断点におけるひずみ（ε）が2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、4以上であることがさらにより好ましい。この理由は、引張試験における破断点におけるひずみ（ε）が大きいほど、よく伸びる（大きく変形可能である）ことを示すと考えられるからである。驚くべきことに、より高粘性なゲルでは、エネルギーの散逸が起こりやすい、および／または亀裂が進展しにくいことで、変形能の増加につながり得ると考えられる。

[0035] 特に、本発明の好ましい実施態様によれば、本発明の高分子ゲルは、高タフネスという点で、25℃における引張試験により取得される破断点におけるひずみ（ε）と高分子ゲルの応力-ひずみ曲線から得られる弾性率（G）がそれぞれ、破断点におけるひずみ（ε）が1以上（より好ましくは2以上）から弾性率（G）2300 Pa以下（より好ましくは1200 Pa以下）であることが好ましい。破断ひずみ1以上および弾性率2300 Pa以下の高分子ゲルは柔らかく変形性に優れる特性を有する。

[0036] 本発明の好ましい実施態様によれば、本発明の高分子ゲルは接着性を有するものとされ、さらに接着力(N/m^2 = Pa)が200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらにより好ましい。さらに接着力測定の引張試験の際に、対象物とゲルが離れる（剥離する）時の距離（以下、剥離距離という）が0.3 mm以上であることが好ましく、0.4 mm以上であることがより好ましい。ここで、剥離距離の測定においては、接着の対象物は、接着力測定の引張試験の際に変形が認められないものが好ましく、剛体のような変形のないもの（金属やガラス等の固体が該当し、固体であっても、例えば皮膚表面のように接着力測定の引張試験を行う際に変形するものは除く）であることがより好ましい。さらに、本発明の高分子ゲルが接着性を有する場合において、対象物は皮膚やガラス等とすることもできる。本発明の高分子ゲルは、高強度高粘性であることにより（例えば、上記パラメータ（例えば、G’、G’’、tanδ等）を満たすこと等）、高分子鎖が流動的となり、接着面の隙間に入り込んだ上で、高分子鎖の絡み合いや官能基間の相互作用等により接着面と接着し、さらには開始剤分解速度の速い重合開始剤を用いたことで、片末端が自由に動く部分鎖であるダングリング鎖が出現しやすくなり、ポリマー鎖が被着物に絡みつき、さらには、高分子ゲルが変形しやすくなったことで、応力が加えられても、接着状態を維持しやすくなり得ると考えられる。本発明の高分子ゲルが接着力を有することは、接着剤（粘着剤（感圧性接着剤）を含む）として利用できる点、さらにはより広い産業分野での応用（例えば、化粧品製剤、医療材料、細胞培養基材等

）が可能になる点で、好ましい。

[0037] 本発明の好ましい実施態様によれば、本発明の高分子ゲルは適度な含水率を示すものとされ、例えば、下限値は4%以上、7%以上、10%以上とすることができ、上限値は97%以下、95%以下80%以下とすることができる。その中でも、本発明の高分子ゲルの含水率は、好ましくは含水率4～97%（4%以上且つ97%以下）、さらに好ましくは7～95%以下、さらに好ましくは10～80%である。

[0038] 本発明において、含水率はゲルに含まれる水分の割合を重量基準で示したものになる。具体的に、含水率はゲルの全重量（W_{all}）と十分に乾燥した後の水分をほとんど含まない状態のゲルの重量（W_d）を算出することで求めることができる。すなわち、含水率は以下の式４で求められ、W_{all}からW_dを差し引いた数字がゲルに含まれる水分量を意味する。

[数4]

$$含水率（\%）＝（W_{all}-W_d）/W_{all} \times 100 \quad （式4）$$

[0039] また、本発明の高分子ゲルはその用途に応じて洗浄工程を追加することも可能であり、重合後のゲルを所望の溶媒（水や生理食塩水など）に一定時間浸漬し、適宜溶媒を新鮮なものに置換することで、高分子ゲル内部の不要な成分を洗い流すことができる。

[0040] 本発明において、さらに含水率を適切に制御すれば高分子ゲルの接着性が認められることから、大気中での自然乾燥、デシケータ、オーブン等の乾燥工程を経ることで、洗浄後のゲルは接着性を十分に発揮できる。本発明の高分子ゲルは一定程度乾燥しても機能が失われることはなく、適宜水を含ませたり、乾燥させたりすることで、その高分子ゲルの接着力を自由自在に制御することができる。また十分に乾燥した状態（例えば含水率が3%以下）になっても復水をすることで接着力も元に戻るという特徴も持つ。本発明の高分子ゲルが洗浄工程を入れても接着性を有することは、生体や細胞等への直接的な使用が含まれる産業分野での応用（例えば、化粧品製剤、医療材料、細胞培養基材等）が可能になる点で、好ましい。

実施例

[0041] 以下に実施例を示すことにより本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0042] 圧縮試験

圧縮試験は以下の条件で行った。

・装置：EZ-SX, Shimadzu

・荷重500 Nまで測定可能なユニットを用いた。

・変形速度：1 mm/min

・ゲルの形状について、直径15 mmの円柱形状のものを試験片とした。

圧縮試験では、変位xと力Fの関係を計測した。サンプルの初期の断面積Aと高さHから、次式に従ってひずみεと応力σを算出した：$\varepsilon = x/H$, $\sigma = F/A$。

[0043] 引張試験

引張試験は以下の条件で行った。

・装置：EZ-SX, Shimadzu

・荷重10 Nまで測定可能なユニットを用いて測定

・測定温度：25℃

・変形速度：10 mm/min

・ゲルの形状について、幅9 mm、厚さ2 mm及び変形領域の初期長約10 mm（7 mm - 20 mmまで可)の短冊形状のものを試験片とした。

引張試験では、変位xと力Fの関係を各試験片において３回ずつ計測した。サンプルの初期の断面積Aと高さHから、次式に従ってひずみεと応力σを算出した：$\varepsilon = x/H$, $\sigma = F/A$。

[0044] 貯蔵弾性率G’および損失弾性率G’’

動的貯蔵弾性率G’および損失弾性率G’’は動的粘弾性測定装置を用いて測定した。G’およびG’’の測定条件は以下の通りとした。

・装置：MCR302, Anton Peer

・測定治具：平板プレート

・ひずみγ：1 %

・角周波数ω：0.1 - 10.0 rad・s^{-1} → 周波数分散

[0045] 損失正接tanδ

tanδは、tanδ=G''/G'の式に従って算出した。

[0046] モノマー反応性比r_1およびr_2

主モノマーをM_1、架橋剤モノマーをM_2とする。モノマー反応性比r_1、r_2の定義は次の通りとした：$r_1 = k_{11}/k_{12}$、$r_2 = k_{22}/k_{21}$。さらに、k_{11}、k_{12}、k_{22}、k_{21}の定義は以下の通りである。共重合反応の成長過程は、成長種（すなわち、成長ポリマーの反応性末端のモノマー）をM_1*またはM_2*とした場合、それぞれの成長種に対してM_1またはM_2と反応することができる。具体的にM_1*とM_1が反応しM_1*が生成する過程の速度定数をk_{11}、M_1*とM_2が反応しM_2*が生成する過程の速度定数をk_{12}、M_2*とM_1が反応しM_1*が生成する過程の速度定数をk_{21}、M_2*とM_2が反応しM_2*が生成する過程の速度定数をk_{22}とした。

[0047] モノマー反応性比r_1およびr_2は、さまざまなモノマー比でいくつかの重合を行い、重合の初期に生成する共重合体の組成を仕込みのモノマー組成と関係づけて求めた。共重合体の組成は^{1}H-NMRによって特定した。仕込みモノマー比を$F = [M_1]/[M_2]$、ポリマー中の比率を$f = d[M_1]/d[M_2]$とし、Kelen-Tudos法に従って、式２によってr_1およびr_2を算出した。

[数5]

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\xi - \frac{r_2}{\alpha} \qquad (式２)$$

（ただし、αは定数であり、F^2/fの最大値と最小値の相乗平均である。また、$\eta = \frac{F(f-1)}{\alpha+F^2/f}$であり、$\xi = \frac{F^2/f}{\alpha+F^2/f}$である）

[0048] 分解速度定数(10^{-7} s^{-1})

分解速度は次のように測定した。アゾ系ラジカル重合開始剤の場合、アゾ基由来の吸光度を測定することによって重合開始剤の濃度を検出することができるため、反応温度における重合開始剤濃度の変化率を求めることによって、分解速度を決定した。あるいは、分解速度k_dは以下のアレニウス式（式３）で示されるため、文献の報告値を用いて算出した。式３におけるAは頻度因

子、E（kJ・mol^{-1}・K^{-1})は活性化エネルギー、Rは気体定数である。

[数6]

$$k_d = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (式3)$$

[0049] 接着力

接着力は以下の条件で測定した。

・装置：EZ-SX, Shimadzu

・ゲルとサンプルが離れている状態を力F=0とした。

・ゲルとサンプルを接着させ（F<0となる）、F=0となるように変位を調整した（x=0）

・ゲルとサンプルを剥離する方向に変位を与えて、力を計測した

・接触エリア：1 cm × 1 cm

[0050] 実施例１：ＡＤＩＰによる粘性ゲルの合成

イミダゾリウム型のカチオン性ラジカル重合開始剤：ＡＤＩＰ（２，２’-アゾビス-（２-（１，３-ジメチル-４，５-ジヒドロ-１Ｈ-イミダゾール-３-イウム-２-イル））プロパン　トリフレート）を重合開始剤として用い、主モノマーとしてＭＰＣ（２-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン）、架橋剤モノマーとしてＭＢＡＡｍ（Ｎ，Ｎ’-メチレンビスアクリルアミド）を用いてラジカル重合反応を行い、ゲルを合成した。ＡＤＩＰは、特開２０１７-５１１１３号公報に記載の方法に従って合成した。

[0051] 具体的には、次の手順：(i)主モノマー、架橋剤モノマーおよびラジカル重合開始剤を水に溶解する（サンプル管やファルコンチューブにて；適宜、氷浴しながら）；(ii)Ａｒバブリングを５分間（氷浴しながら）；(iii)得られた混合物（プレゲル溶液）を鋳型に入れる；および(iv)２５℃で静置、によってラジカル重合反応を行った。各試薬の用量は以下の表１の通りとした。

[0052]

[表1]

表1：ADIP 重合開始剤によるゲルの合成に用いた試薬

試薬	量	量(mmol)	MPC の添加量に対するモル比(%)
MPC	2.76 g	9.4	100
MBAAm	1.0 mg	0.010	0.11
ADIP	9.8 mg	0.0090	0.10
水	6 mL		

[0053] 上記のラジカル重合反応によって、高分子ゲルを得ることができた。さらに得たゲルの動的貯蔵弾性率G’ および損失弾性率G”は動的粘弾性測定装置を用いて測定し、その結果を図１に示した。

[0054] 実施例１において得たゲルの粘弾性挙動評価においては、角周波数ω（rad・s^{-1}）を0.1から10に変化させた場合における貯蔵弾性率G’の最大値が最小値の２倍未満もしくは、tanδが0.1以下のものを「弾性的」と評価し、角周波数ω（rad・s^{-1}）を0.1から10に変化させた場合における貯蔵弾性率G’の最大値が最小値の２倍以上で、かつ、tan δが0.1より大きいものを「粘弾性的」と評価した。

[0055] その結果、実施例１において得たゲルの動的貯蔵弾性率G’の最大値は最小値の8.0倍であり、tanδの最大値は1.0であった。すなわち、このゲルは粘弾性的な挙動を示し、高強度高粘性高分子ゲルであった。さらに、このゲルは、一般的な弾性ゲルより高粘性であることが見出され、意外なことに、脆くなく（砕けない）、伸びに優れるという特徴をも持つことも見出された。

[0056] 実施例２：粘性ゲル合成の条件の検討

2.1. 粘性化の指標の定義とモノマー/架橋剤構造に関する検討

高強度高粘性挙動を示すゲルを探索するために、様々なモノマーと架橋剤を用いてゲルを合成し、動的貯蔵弾性率G’ および損失弾性率G”を測定した。

[0057] 実施例２において得たゲルの粘弾性挙動評価においては、実施例１と同様に、角周波数ω（rad・s^{-1}）を0.1から10に変化させた場合における貯蔵弾性率G’の最大値が最小値の２倍未満もしくは、tan δの最大値が0.1以下のものを「弾性的」と評価し、角周波数ω（rad・s^{-1}）を0.1から10に変化させた場

合における貯蔵弾性率G'の最大値が最小値の２倍以上で、かつ、tan δの最大値が0.1より大きいものを「粘弾性的」と評価した。

[0058] ゲルの合成には、APS/TEMEDをラジカル重合開始剤として用い、表2に示す主モノマーと架橋剤モノマーを用いてラジカル重合反応を行った。重合反応は、[主モノマー] = 1.5 M, [架橋剤モノマー] = 6 mM（主モノマーモル量に対し0.4 %)、[APS/TEMED] =各々15 mM（主モノマーモル量に対し1 %)の条件で行った。

[0059] [表2]

表２:重合したゲルのモノマーと架橋剤の組み合わせ

サンプル名	主モノマー	モノマー主鎖構造	架橋剤モノマー	架橋剤主鎖構造
MPC/MB	MPC	メタクリレート	MBAAm	アクリルアミド
mOEGMA/MB	mOEGMA	メタクリレート	MBAAm	アクリルアミド
DMAAm/MB	DMAAm	アクリルアミド	MBAAm	アクリルアミド
MPC/PE	MPC	メタクリレート	PEGDM	メタクリレート

[0060] 表２に示す条件で得られたゲルにおいて動的粘弾性測定を行った。結果を図2と表３に示す。なお、実施例２において、角周波数ω（rad・s^{-1}）を0.1から10に変化させた場合における貯蔵弾性率G'の最大値を最小値で除した値を「G'の最大値／最小値比」と示した。

[0061] [表3]

表3:種々のゲルの粘弾性挙動評価

サンプル名	G'の最大値／最小値比	tan δの最大値	粘弾性挙動評価結果
MPC/MB	5.7	0.76	粘弾性的
mOEGMA/MB	3.6	0.49	粘弾性的
DMAAm/MB	1.4	0.15	弾性的
MPC/PE	1.1	0.052	弾性的

[0062] 重合開始剤APS/TEMEDを用いた場合でもMPCとMBAAmおよびmOEGMAとMBAAmの組合せにおいて、粘弾性的な挙動を示す高強度高粘性高分子ゲルが得られた。これらゲルのtanδは0.3以上であり（一般的な化学ゲルと比較して、大きい値であると考えられる）、貯蔵弾性率に周波数依存性がみられた。これは、材料が高粘性であることを示しており、化学架橋以外にも、非共有結合による物理架橋による効果が見られていると考えられた。一方で、アクリルア

ミド主鎖をもつDMAAmを主モノマーに、MBAAmを架橋剤モノマーに用いた場合と、MPCを主モノマーに、メタクリレート主鎖を持つPEGDMを架橋剤モノマーに用いた場合には、粘弾性挙動を示すゲルを得ることができず、脆く、硬い弾性的な挙動を示すゲルが得られた。すなわち、主鎖と架橋剤の組合せによって、粘性化するものが生じることが見出され、モノマー側鎖の骨格には依存しない可能性が示唆された。より高強度及び／又はより高粘性な高分子ゲルを得るには、好ましい組合せとして、メタクリレートとアクリルアミドがあることが示された。

[0063] 2.2. モノマーと架橋剤の組み合わせの定量化

2.2.1. 反応性の観点からのメカニズム考察

ラジカル重合におけるゲルの高粘性化には、架橋剤モノマーと主モノマーの共重合における反応性が影響していると予想された。そこで、アクリルアミドモノマーとメタクリレートモノマーの反応性について評価した。ADIPの水中での反応性として、分解速度のアレニウスプロットを図３に示す。分解に関する速度論的なパラメータは以下の通りであった：活性化エネルギーE = 122.9 kJ mol^{-1}、頻度因子：A = 1.1 × 10^{16} s^{-1}。

[0064] (i) 単独重合

単独重合では、重合開始剤としてADIPまたはAPS/TEMEDを用いた場合のいずれも、メタクリレートの方がアクリルアミドよりも遅く進行した（図４）。また、ADIPを用いた場合、APS/TEMEDを用いた場合よりもゆっくりと重合が進行した。これはラジカルの発生速度が遅いことによると考えられた。

[0065] (ii) 共重合

MPCと、骨格が異なるアクリルアミド系モノマーおよび骨格が同じメタクリレート系モノマーのそれぞれとのモノマー反応性比を評価した。ここでは、

・モノマーA (MA) = MPC

・モノマーB (MB) = ジメチルアクリルアミドDMAAmまたはオリゴエチレングリコールメタクリレート mOEGMA

・モノマー反応性比：$r_A = k_{AA}/k_{AB}$, $r_B = k_{BB}/k_{BA}$

とした。仕込みの割合を変えながら重合反応を行い、ポリマーに対する導入量を^{1}H-NMRによって評価した。さらに、モノマー反応性比をKelen-Tudos法により解析した。結果を図５に示す。なお、図５において、MAをM1と、MBをM2と示した。

[0066] MPCとDMAAmの共重合では、$r_A = k_{AA}/k_{AB} = 8.72$、$r_B = k_{BB}/k_{BA} = 0.68$という結果が得られた。これは、メタクリレート構造のMPCが連続しやすく、アクリルアミド構造のDMAAmは散らばりやすいことを示した。一方で、メタクリレート構造同士のMPCとmOEGMAの共重合では、$r_A = k_{AA}/k_{AB} = 1.06$、$r_B = k_{BB}/k_{BA} = 1.50$という結果が得られた。いずれの反応性も1に近く、骨格が揃っていればある程度ランダムに入ることを示した。

[0067] これらの結果から、上記モノマーAと上記モノマーB とで、$r_1 > r_2$であり、さらに$r_1 > 1$, $r_2 < 1$となるような場合、上記モノマーBが散らばりやすい反応性の組み合わせであった。これら反応性は基本主鎖の構造に大きく影響することから、上記モノマー1と上記モノマー2に対して、上記モノマー1に相当する主モノマー及び上記モノマー2の主鎖構造を共通とする架橋剤モノマーの間においても、$r_1 > r_2$となり、さらにより好ましくは$r_1 > 1$, $r_2 < 1$となるように適切に選択することで、所望のゲル構造中の架橋剤位置をより分散させることができ、その結果、粘弾性挙動を示すゲルが得られると考えられた。

[0068] 2.3.架橋剤モノマー濃度について

2.3.1. APS/TEMED重合開始剤及びmOEGMAモノマーを用いた重合反応における重合開始剤及び架橋剤モノマー比率の影響

ゲルの架橋密度を変化させるために、APS/TEMED重合開始剤を用いた重合反応において、主モノマーに対する架橋剤モノマーの比率を変化させ、得られた各ゲルの動的貯蔵弾性率G’および損失弾性率G’’を測定した。

主モノマーとしてはmOEGMAを使用し、架橋剤モノマーとしてはMBAAmを用いた。重合反応は、[主モノマーmOEGMA] = 1.5 M, [架橋剤モノマーMBAAm] = 60.6 mM (mOEGMAモル量に対し、それぞれ4 %, 0.4 %), [APS/TEMED] = 各々15 mM (mOEGMAモル量に対し1 %)の条件で行った。得られたゲルの動的粘弾性測定

の結果を図６と表４に示す。

[0069] [表4]

表4：mOEGMA—MBAAmゲルの粘弾性挙動評価

mOEGMA 添加量に対するMBAAm 添加量のモル比率(%)	G'の最大値／最小値比	tan δ の最大値	粘弾性挙動評価結果
4	1.3	0.15	弾性的
0.4	3.6	0.43	粘弾性的

[0070] 上記の結果より、主モノマーであるmOEGMAの添加量に対する架橋剤モノマーMBAAmの添加量のモル比率が１％以下である場合に、高強度高粘性高分子ゲルを得ることができることが見出された。

[0071] 2.3.2. APS/TEMED重合開始剤及びMPCモノマーを用いた重合反応における重合開始剤及び架橋剤モノマー比率の影響

ゲルの架橋密度を変化させるために、APS/TEMED重合開始剤を用いた重合反応において、主モノマーに対する架橋剤モノマーの比率を変化させ、得られた各ゲルの動的貯蔵弾性率G’および損失弾性率G’’を測定した。主モノマーとしてはMPCを使用し、架橋剤モノマーとしてはMBAAmを用いた。MPCの添加量に対するAPS/TEMED添加量のモル比率は１％とした。得られたゲルの動的粘弾性測定の結果を表５及び図７に示す。また、ゲルの圧縮試験の結果を図８に示す。

[0072] [表5]

表6：ポリマーの動的粘弾性

MPC 添加量に対するMBAAm 添加量のモル比率(%)	G'の最大値／最小値比	tan δ の最大値	粘弾性挙動評価結果
4%	1.1	0.026	弾性的
1%	2.9	0.62	粘弾性的
0.4%	5.7	0.78	粘弾性的

[0073] 動的粘弾性測定の結果から、MPC添加量に対するMBAAm添加量のモル比率（以下、架橋剤モル比率という場合がある）が１％または0.4%であるゲルでは、粘弾性挙動が認められ、高強度高粘性高分子ゲルが得られた。しかし、架橋剤モル比率を４％にまで上げると、粘弾性挙動は認められなくなり、一般的な弾性挙動を示す化学ゲルとなった。これらのことから、主モノマーであ

るMPCの添加量に対する架橋剤モノマーMBAAmの添加量のモル比率が１％以下である場合に、高強度高粘性高分子ゲルが得られることが示された。

[0074] また、図８に示されるグラフは、左側のプロットが架橋剤モル比率４％のもの、真ん中のプロットが架橋剤モル比率１％のもの、右側のプロットが架橋剤モル比率０．４％のものである。図８に記載のグラフにおいて、縦軸は応力（Stress）の強さを示し、横軸は破断点におけるひずみ（Strain）を示す。図８に示される圧縮試験の結果から、架橋剤モル比率を１％以下とした場合に、脆くない（砕けない）という特徴を持つ高強度高粘性高分子ゲルが得られることがわかった。

[0075] 実施例３：粘性ゲルの固体材料および生体への接着性

上記の実施例２の2.3.2.においてAPS/TEMED重合開始剤を用いて得られたゲルについて、接着性（接着力）試験を行った。

[0076] 図９に接着試験の結果を示す。実施例２の2.3.2.において粘弾性挙動が認められた架橋剤モル比率が１％であるゲルでは、ガラス基板に対して、２００（N/m^2 = Pa）以上の接着力を示し、また、剥離距離は０．３ｍｍ以上を示した。その一方で、実施例２の2.3.2.において粘弾性挙動が認められなかった架橋剤モル比率が4%であるゲルでは、ガラスに対して、２００（N/m^2 = Pa）以上の接着力を示したものの、すぐに剥離してしまい、剥離距離は０．３ｍｍ未満であった。すなわち、実施例２の2.3.2.において架橋剤モル比率が１％であるゲルの方が、4%であるゲルに比べて、接着性について有意に優れた。

[0077] さらに、皮膚モデルとして鶏皮を基板として用いた場合にも架橋剤モル比率が1%であるゲルの方が、4%であるゲルよりも剥離距離は伸長し、接着力も2倍以上高い結果となった（図１０）。

[0078] よって、架橋剤モル比率が１％であるゲルの方が、4%であるゲルに比べて、接着性について優れることが分かった。

[0079] 実施例４：使用する重合開始剤

上記の実施例において使用した重合開始剤の分解速度に関するパラメータ

を以下の表６にまとめる。

[表6]

表６：重合開始剤の分解速度に関するパラメータ

重合開始剤	V-50	VA-044	ADIP	APS/TEMED
25℃分解速度(10^{-7}/s)	1.7	14	32	1.3×10^{9}

[0080] 上記の実施例において、ADIPとAPS/TEMEDを用いた場合に好ましい物性を有するゲルが得られていること、ならびにゲル中の架橋密度や架橋の分布にとって重合開始剤の分解速度は重要であると考えられることから、使用する重合開始剤の25℃における分解速度(10^{-7}/s)は25以上であることが好ましく、30以上であることがさらに好ましいものと考えられた。

[0081] 実施例５：N,N'-[Oxybis(2,1-ethanediyloxy-3,1-propanediyl)]bisacrylamide (OBAAm)を用いた粘弾性ゲルの合成

主モノマーとしてMPC（２-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン）、架橋剤モノマーとしてOBAAmを用いてラジカル重合反応を行い、ゲルを合成した。重合開始剤はAPS/TEMEDを用いた。重合反応は、[主モノマーMPC] = 1.5 M, [架橋剤モノマーMBAAm] = 15、6 mM (MPCモル量に対し、それぞれ1 %, 0.4 %), [APS/TEMED重合開始剤] = 15 mM (MPCモル量に対し1 %)の条件で行った。

具体的には、次の手順：(i)主モノマー、架橋剤モノマーおよびラジカル重合開始剤を水に溶解する（サンプル管やファルコンチューブにて；適宜、氷浴しながら）；(ii)得られた混合物（プレゲル溶液）を鋳型に入れる；および(iii)２５℃で静置する、によってラジカル重合反応を行った。

以下、架橋剤モノマーOBAAmのモル比率1%のゲルをAPS-MPC-OBAAm(1)、架橋剤モノマーOBAAmのモル比率0.4%のゲルをAPS-MPC-OBAAm(0.4)と呼ぶ。得られた２つのゲルにおける引張試験結果を図１１に示した。

[0082] 図１１に記載のグラフにおいて、縦軸は応力（Stress）の強さを示し、横軸は破断点におけるひずみ（Strain）を示す。応力（Stress）が１ｋＰａ以

上又はひずみ（Strain）が２以上であるときに、砕けない（脆くない）という特徴を持つ高強度高粘性高分子ゲルが得られることが明らかとなった。図１１に示される引張試験の結果から、このゲルは、実施例2において得たゲル（サンプル名：MPC/PE及びMPC/MB）のうち、架橋剤モノマーをMBAAmからOBAAmという比較的構造の大きいモノマーに変えて重合したが、得られたゲルはいずれも破断点におけるひずみが２以上であり、砕けない（脆くない）という特徴を持つ高強度高粘性高分子ゲルであることがわかった。

[0083] 実施例６：主モノマーおよび架橋剤モノマーの反応性比の算出

上述のKelen-Tudos法を用いて、^{1}H-NMR 測定(JEOL ECS-400 spectrometer)を行うことで、主モノマーおよび架橋剤モノマーの反応性比の算出を行った。

[0084] 主モノマーおよび架橋剤モノマーの反応性比の算出は以下の手順により行った。

1. 主モノマー（DMAAm、MPC又はmOEGMA）と架橋剤モノマー（MBAAm）を水に溶解した（総モノマー濃度 = 0.35 M、volume = 3 mL、15 mLファルコンチューブを使用）。

2. 測定前の比率の確認のため、60 μLサンプリングし、さらに、500 μLのD2Oで希釈して^{1}H-NMR測定を行った（測定(1)：反応前）。

3. 1.の溶液にADIPを添加した（3.5 mM）。

4. Arバブリングを5分間行った。

5. 15 mLファルコンチューブのフタを閉めて、25 °Cで静置した。

6. 2時間経過後に60 μLサンプリングし、さらに、500 μLのD_2Oで希釈して^{1}H-NMR 測定を行った（測定(2)：反応2時間後）。

[0085] 結果

測定(1)及び測定(2)に関して、代表例として、主モノマーをMPCとし、架橋剤モノマーをMBAAmとして測定を行った際の結果を図１２および図１３に示す。

[0086] 主モノマー（DMAAm、MPC又はmOEGMA）と架橋剤モノマー（MBAAm）の各組合

せについて、以下表７に記載したように、仕込みを変えながら^{1}H NMRで消費量を追跡した。解析から得られたプロットを図１４に示す。なお、縦軸のηおよび横軸のζは数式2で定義された無次元数を示す。

[表7]

表７．^{1}H-NMR測定から計算した反応前の仕込みC=C結合数の比と、反応後の消費量によるポリマー鎖への導入比

M1 = DMAAm M2 = MBAAm	反応前 (C=C結合数の比)		反応後 (消費量によるポリマー鎖への導入比)	
	M1	M2	M1	M2
	94.6	5.4	89.1	10.9
	91.0	9.0	83.8	16.2
	86.8	13.2	72.8	27.2
	79.8	20.2	58.9	41.1

M1 = MPC M2 = MBAAm	反応前 (C=C結合数の比)		反応後 (消費量によるポリマー鎖への導入比)	
	M1	M2	M1	M2
	83.4	16.6	91.6	8.4
	69.8	30.2	80.9	19.1
	51.7	48.3	66.4	33.6
	37.9	62.1	44.4	55.6

M1 = mOEGMA M2 = MBAAm	反応前 (C=C結合数の比)		反応後 (消費量によるポリマー鎖への導入比)	
	M1	M2	M1	M2
	84.2	15.8	91.9	8.1
	69.1	30.9	82.6	17.4
	53.2	46.8	71.3	28.7
	40.8	59.2	58.5	41.5

[0087] 図１４のプロットから近似直線の傾きと切片を算出した。具体的には、前記式2より近似直線の傾きがr_1+r_2/a、切片が$-r_2/a$となることに基づき算出した。主モノマー（DMAAm、MPC又はmOEGMA）と架橋剤モノマー（MBAAm）の各組合せにおける反応性比を以下表８に示す。

[表8]

表８：主モノマーおよび架橋剤モノマーのモノマー反応性比の値

主モノマー			架橋剤モノマー					
略号	主鎖構造	性質	略号	主鎖構造	性質	r_1	r_2	粘弾性の評価
MPC	メタクリレート	双性イオン性	MBAAm	アクリルアミド	非イオン性	2.36	1.10	粘弾性的
mOEGMA	メタクリレート	非イオン性	MBAAm	アクリルアミド	非イオン性	2.11	0.49	粘弾性的
DMAAm	アクリルアミド	非イオン性	MBAAm	アクリルアミド	非イオン性	0.56	4.56	弾性的

[0088] 実施例７：引張試験

実施例2.3.2において得たゲル（主モノマーとしてMPC、架橋剤モノマーとしてMBAAm、重合開始剤としてAPS/TEMEDを用いたゲル）における引張試験結果を図１５（Ａ１）に示した。図１５（Ａ１）においてMBAAmのモル比率4%のゲルをAPS-MPC-MBAAm(4)、1%のゲルをAPS-MPC-MBAAm(1)、0.4%のゲルをAPS-MPC-MBAAm(0.4)とした。また実施例2.1にて脆い弾性ゲルであることがわかったMPC/PE（以下、APS-MPC-PEGDMと呼ぶ）についても同様に引張試験を行い、図１５（Ａ２）に示した。

[0089] 図１５に記載のＡ１及びＡ２のそれぞれのグラフにおいて、縦軸は応力（Stress）の強さを示し、横軸は破断点におけるひずみ（Strain）を示す。図１５に示した引張試験の結果から、実施例2において得られた高強度高粘性高分子ゲルは、引張試験において破断点におけるひずみ（Strain）が２以上であるという特徴を持ち、この特徴を示すときに砕けない（脆くない）という特徴を持つことがわかった。

[0090] 実施例８：弾性率及び破断強度の関係

図１１および図１５に示した各ゲルの応力-ひずみ曲線から得られた弾性率と破断ひずみを各ゲルについてプロットし、合成条件との相関における傾向を検討した。結果を図１６に示す。

[0091] 図１６に示すように、MPCとアクリルアミド架橋剤の組み合わせで、柔らかく変形性に優れるゲルが得られることが分かった。

[0092] また、弾性率Gと破断ひずみの関係は、log-logプロットにおいておおよそ

直線的な関係であり、弾性率がおおよそ2300Paより小さくなると、破断するひずみが上昇することがわかった。即ち、破断ひずみ1以上、弾性率2300 Pa以下のゲルが柔らかく変形性に優れるゲルであるとわかった。

[0093] 次に公知文献（Norioka et al. NPG Asia Materials (2021) 13:34）に開示されたゲル（APSで重合し、主モノマーはMPCもしくはDMAAm、架橋剤モノマーはMBAAmであり、前者を公知文献APS-MPC-MBAAm、後者を公知文献APS-DMAAm-MBAAmとした）との比較を行った。図１６の弾性率-破断ひずみのプロットに、前記文献にて開示されたゲルの引張試験の弾性率と破断ひずみの値を、重ねてプロットした。それぞれ公知文献APS-MPC-MBAAmを●、公知文献APS-DMAAm-MBAAmを■としてプロットした。結果を図１７に示す。

[0094] 図１７(A)に示すように文献公知のゲルは、いずれも破断ひずみ1以上且つ弾性率2300 Pa以下の範囲から外れており、通常のゲルと比較して高い強度を持つことは文献上でも明らかとなっているが、柔らかく変形性に優れるゲルの特性を有していないことが示された。

[0095] また、図１７(A)に示すゲルのうち、破断ひずみをλ、弾性率をGとしたとき、以下の式5 を満たすゲルが、より弾性率が小さいことで小さい外力に対しても変形が可能であり、かつ破断ひずみが大きく大変形に耐えることができるゲルの特性を有することが示された（図17(B)）。

[数7]

$$\lambda \leqq 715.94G^{(-0.659)} \quad (式5)$$

[0096] 実施例９：製造したゲルの水分量

ゲルの合成には、APS/TEMEDをラジカル重合開始剤として用い、主モノマーとしてMPC、架橋剤モノマーとしてMBAAmを用いてラジカル重合反応を行った。重合反応は、[主モノマー] = 1.5 M, [架橋剤モノマー] = 15 mM（主モノマーモル量に対し1 %)、[APS/TEMED重合開始剤] =15 mM（主モノマーモル量に対し1 %)の条件で行った。本重合したゲルは実施例2.3.2で示した架橋剤モノマーMBAAmの比率が主モノマーに対して1%のゲルと同等であり、高強度高粘

性高分子ゲルの物性を示し、ガラスへの強い接着力を示した（図18（A））。

[0097] 重合したゲルから未反応物を除去するために水中に2日間浸漬し、その後デシケータ内もしくはオーブン（90℃）で乾燥させ、ゲルから一定の水分を蒸発させて取り除いた。その後、ゲルの重量および十分に乾燥した後のゲルの重量を測定し、含水率を求めた。含水率の算出方法は式４に従って算出した。

[0098] 図１８に含水率ごとのガラス基板への接着力を示す。図１８におけるstroke(mm)は引張試験におけるゲルと被着体を接触させた状態から与えた変位、Adhesion Force(kPa)はガラスとゲルとの接着力を示す。

[0099] 含水率が97%の状態でも得られた高分子ゲルは２００（N/m^2 = Pa）以上の接着力を示す（図１８(B)）が、さらに乾燥して含水率を下げていくと徐々にガラス基板への接着力が強くなり（図１８(C)）、剥離距離も０．３ｍｍ以上を示した。さらに水分量を減らして含水率が3%程度になると接着力は全くなくなり（図１８(D)）、一定程度の含水率を保持することが接着力の発揮に必要な条件であることが明らかとなった。

[0100] しかし、含水率3%程度の十分に乾燥したゲルに再び水を滴下し、復水することで図１９（縦軸、横軸は図１８と同じ）に示すように再度接着力が増すことが明らかとなった。なお、復水時の含水率は53%であった。ゲルの本性質は産業的に実応用する際に非常に有効であり、乾燥した状態で素材を所望の場所まで運び、使用時に必要な水分を加えることで接着性が制御可能な高強度高粘性高分子ゲルになることを示した。

請求の範囲

[請求項1] 主モノマーM1、架橋剤モノマーM2およびラジカル重合開始剤Iに由来する構造を構成要素として含んでなる高分子ゲルであって、

主モノマーM1のモノマー反応性比r_1および架橋剤モノマーM2のモノマー反応性比r_2が、$r_1>r_2$の条件を満たし、

主モノマーM1の添加量に対する架橋剤モノマーM2の添加量のモル比率が１％以下であり、

ラジカル重合開始剤Iの25℃における分解速度(10^{-7}/s)が25以上である、高分子ゲル。

[請求項2] さらに主モノマーM1のモノマー反応性比r_1および架橋剤モノマーM2のモノマー反応性比r_2が、$r_1>1$かつ$r_2<1$の条件を満たす、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項3] 25℃において、0.1～10の角周波数ω（rad・s^{-1}）におけるtanδの最大値が0.1以上であり、かつ、角周波数ω（rad・s^{-1}）を0.1から10に変化させた場合における貯蔵弾性率G'の最大値が最小値の２倍以上である、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項4] 25℃において、圧縮試験における破断点におけるひずみ（ε）が0.8以上である、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項5] 25℃において、引張試験における破断点におけるひずみ（ε）が2以上である、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項6] 25℃における、引張試験における弾性率（G）が2300 Pa以下、且つ破断点におけるひずみ（ε）が1以上である、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項7] 25℃における、含水率が4～97%である、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項8] $r_1>3$かつ$r_2<0.7$である、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項9] r_1およびr_2の積$r_1\cdot r_2$が2以上である、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項10] 主モノマーM1と架橋剤モノマーM2との組み合わせが、メタクリルアミドとアクリルアミドの組み合わせ、またはメタクリレートとアクリルアミドの組み合わせである、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項11] 主モノマーM1が、ＭＰＣ（２-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン）、ｍＯＥＧＭＡ（オリゴエチレングリコールメタクリレート）、ＭＴＡＣ（メタクリラートエチルトリメチルアンモニウムクロリド）、ＳＰＭ（3-(メタクリロイルオキシ)プロパンスルホン酸カリウム）およびＭＤＢＳ（4-[(3-メタクリルアミドプロピル)ジメチルアンモニオ]ブタン-1-スルホン酸）からなる群から選択されるモノマーであり、架橋剤モノマーM2がＭＢＡＡｍ（Ｎ，Ｎ’-メチレンビスアクリルアミド）、ＯＢＡＡｍ（Ｎ，Ｎ’－［オキシビス（２，１－エタンジイルオキシ－３，１－プロパンジイル）］ビスアクリルアミド）およびＰＥＧＤＭ（ポリエチレングリコールジメタクリレート）からなる群から選択されるモノマーである、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項12] ラジカル重合開始剤Iが、ＡＤＩＰ（２，２’-アゾビス-（２-（１，３-ジメチル-４，５-ジヒドロ-１Ｈ-イミダゾール-３-イウム-２-イル））プロパン　トリフレート）またはＡＰＳ／ＴＥＭＥＤ（過硫酸アンモニウム／Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’-テトラメチルエチレンジアミン）である、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項13] 接着性を有する、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項14] 主モノマーM1がメタクリレートである、請求項１に記載の高分子ゲル。

[請求項15] 請求項１～１４のいずれか一項に記載の高分子ゲルを製造する方法であって、

前記主モノマーM1、前記架橋剤モノマーM2および前記ラジカル重合開始剤Iによる重合反応を行う工程を含んでなり、

主モノマーM1の添加量に対する架橋剤モノマーM2の添加量のモル比

率が１％以下である、方法。

[請求項16] 重合反応が35℃以下の温度で行われる、請求項１５に記載の方法。

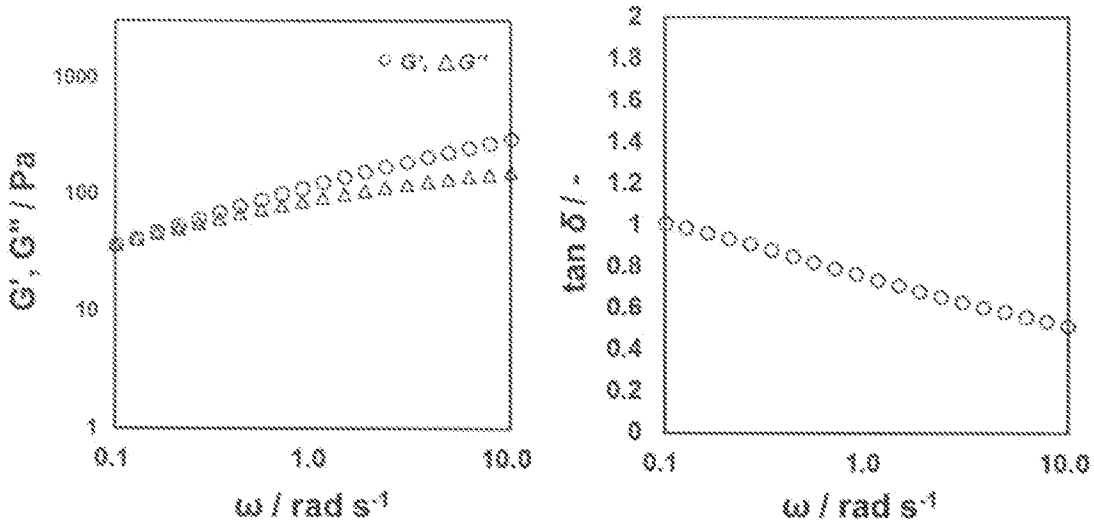
[請求項17] 主モノマーM1、架橋剤モノマーM2およびラジカル重合開始剤Iに由来する構造を構成要素として含んでなる高分子ゲルであって、

主モノマーM1のモノマー反応性比r_1および架橋剤モノマーM2のモノマー反応性比r_2が、$r_1>r_2$の条件を満たし、

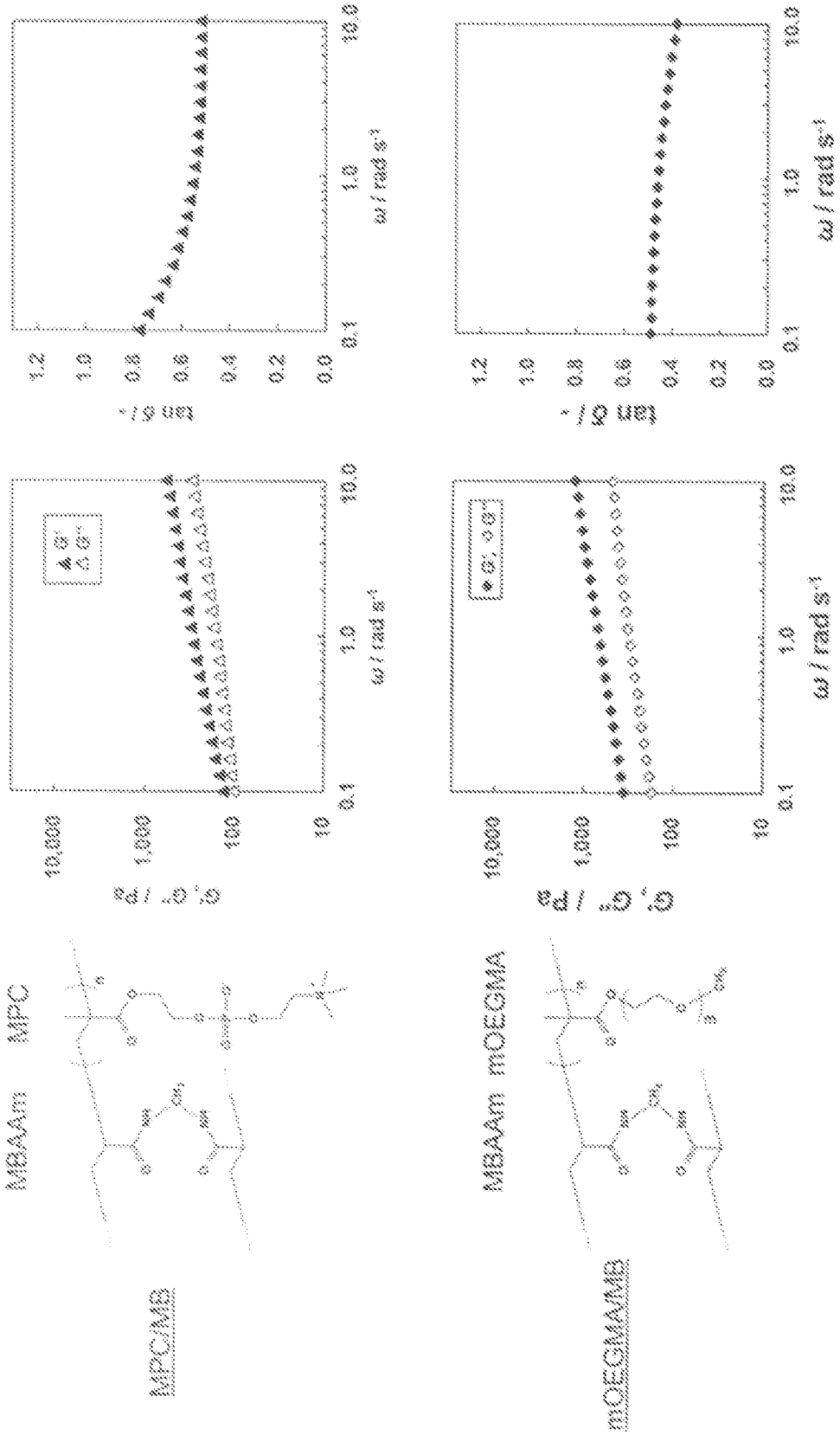
主モノマーM1の含有量に対する架橋剤モノマーM2の含有量のモル比率が１％以下であり、

ラジカル重合開始剤Iの25℃における分解速度(10^{-7}/s)が25以上である、高分子ゲル。

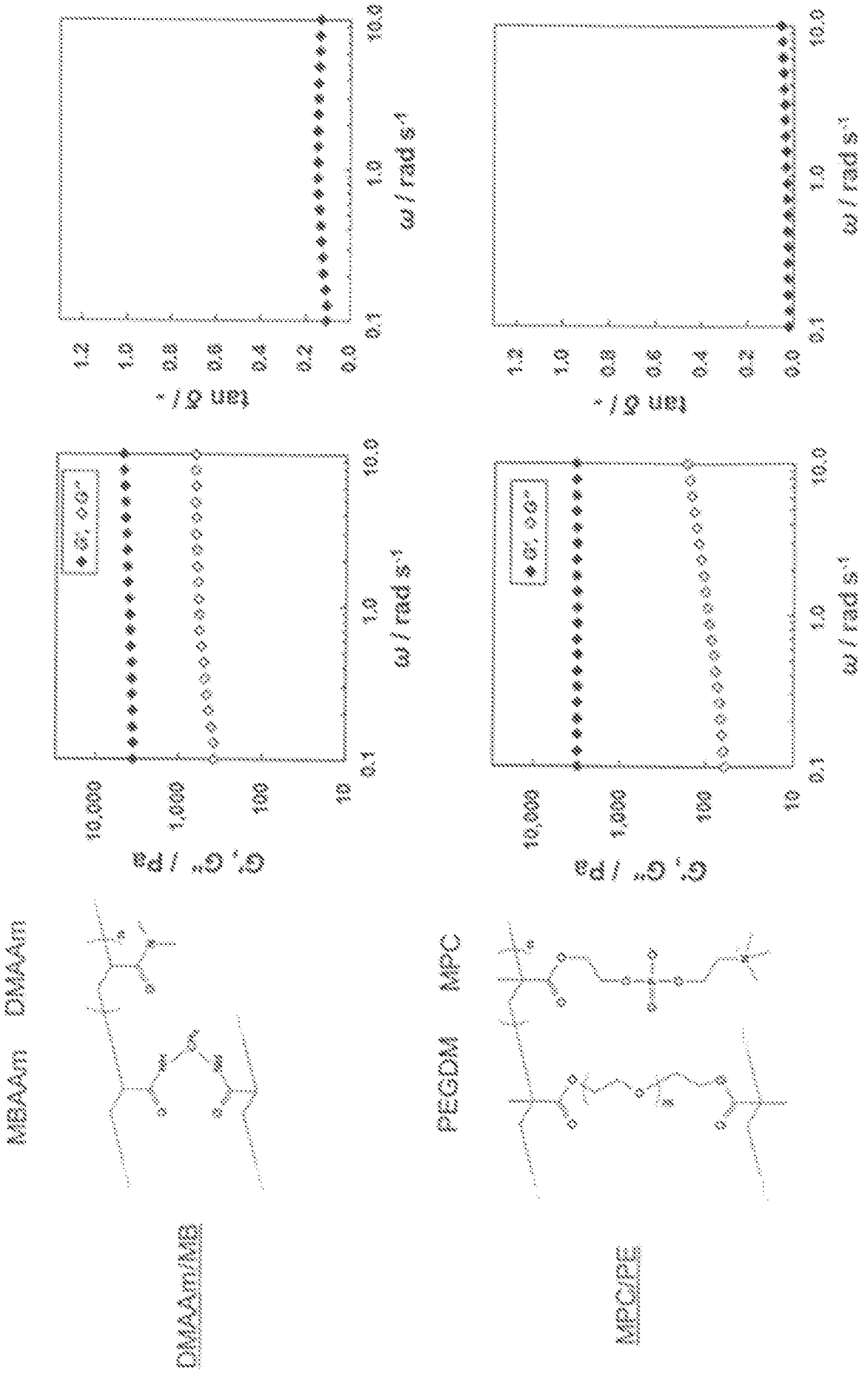
[図1]


G', ΔG''
G', G'' / Pa
1000
100
10
1
0.1
1.0
10.0
ω / rad s-1
tan δ / -
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.1
1.0
10.0
ω / rad s-1

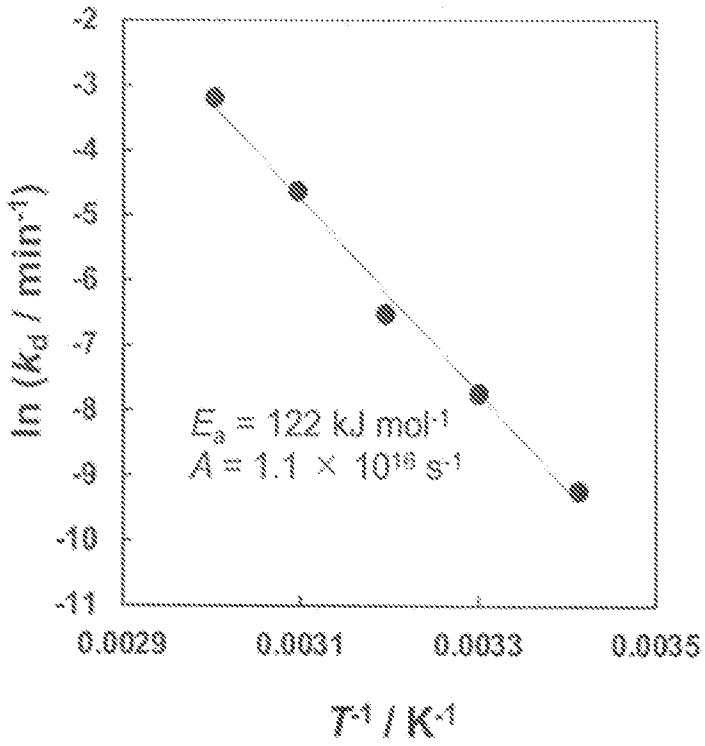
[図2-1]



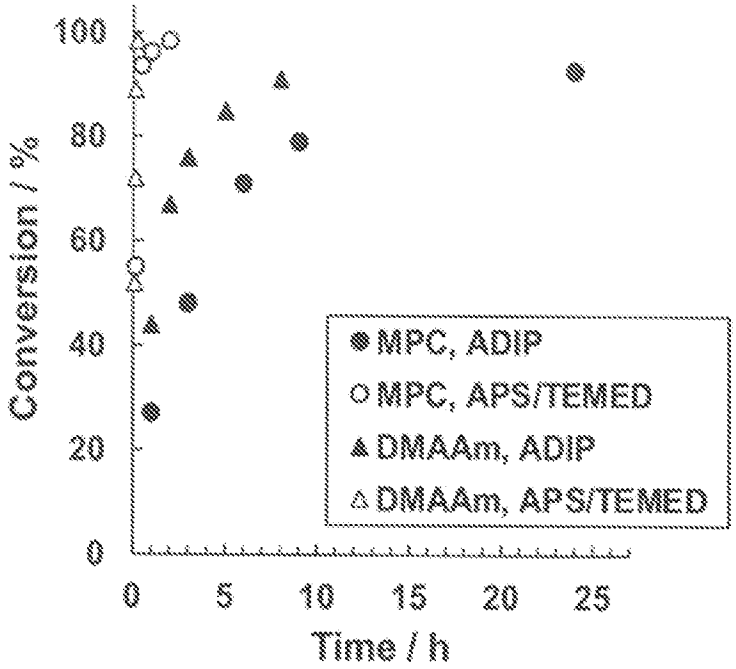
[図2-2]



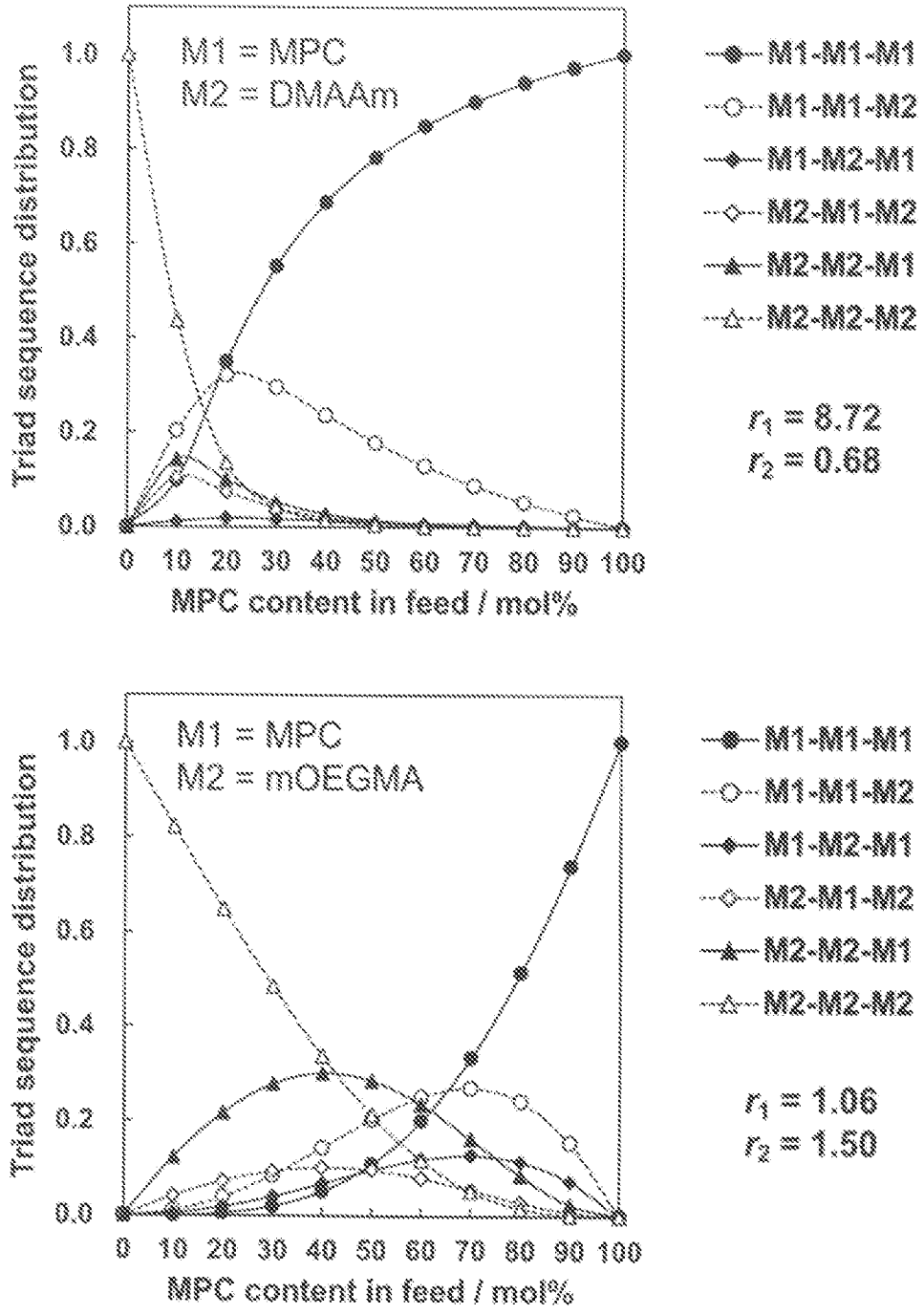
[図3]


ln (k_d / min^{-1})
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-8
-9
-10
-11
E_a = 122 kJ mol^{-1}
A = 1.1 × 10^{16} s^{-1}
0.0029
0.0031
0.0033
0.0035
T^{-1} / K^{-1}

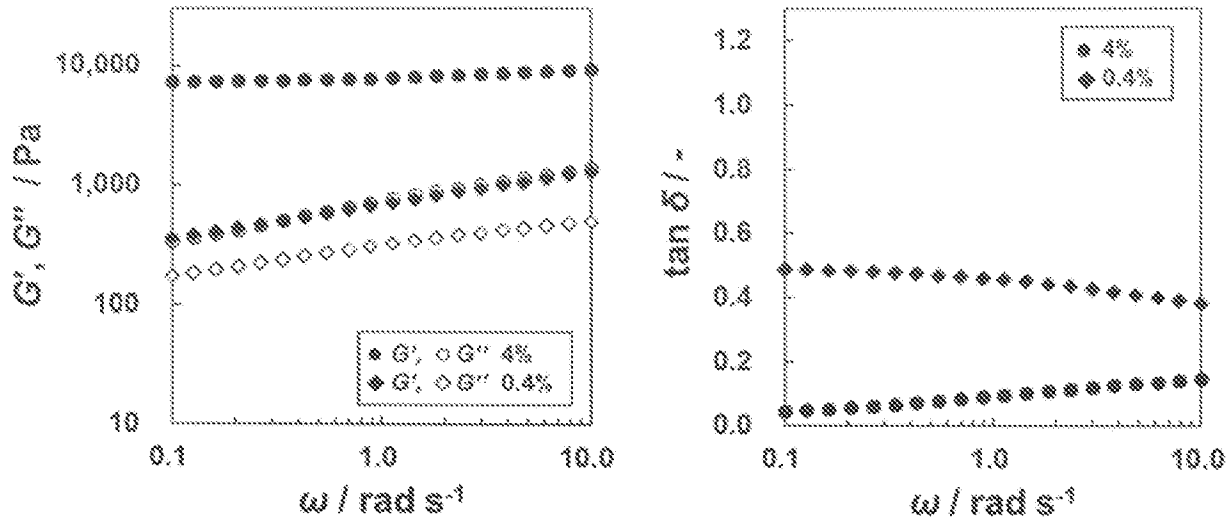
[図4]


Conversion / %
100
80
60
40
20
0
0
5
10
15
20
25
Time / h
MPC, ADIP
MPC, APS/TEMED
DMAAm, ADIP
DMAAm, APS/TEMED

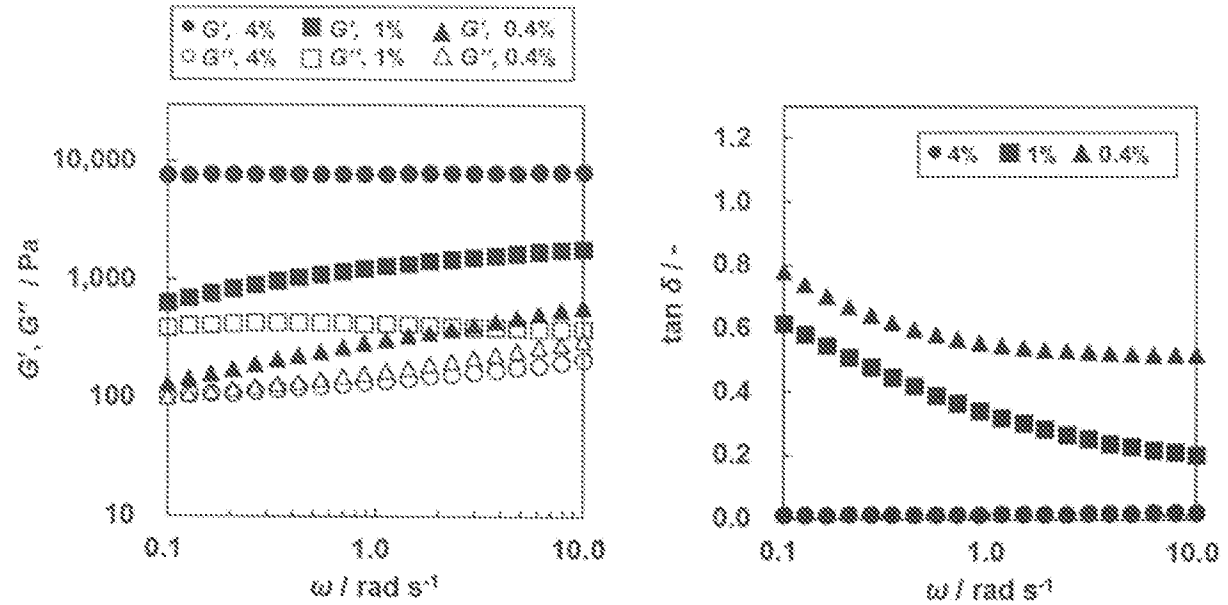
[図5]


M1 = MPC
M2 = DMAAm
Triad sequence distribution
MPC content in feed / mol%
M1-M1-M1
M1-M1-M2
M1-M2-M1
M2-M1-M2
M2-M2-M1
M2-M2-M2
r_1 = 8.72
r_2 = 0.68
M1 = MPC
M2 = mOEGMA
Triad sequence distribution
MPC content in feed / mol%
M1-M1-M1
M1-M1-M2
M1-M2-M1
M2-M1-M2
M2-M2-M1
M2-M2-M2
r_1 = 1.06
r_2 = 1.50

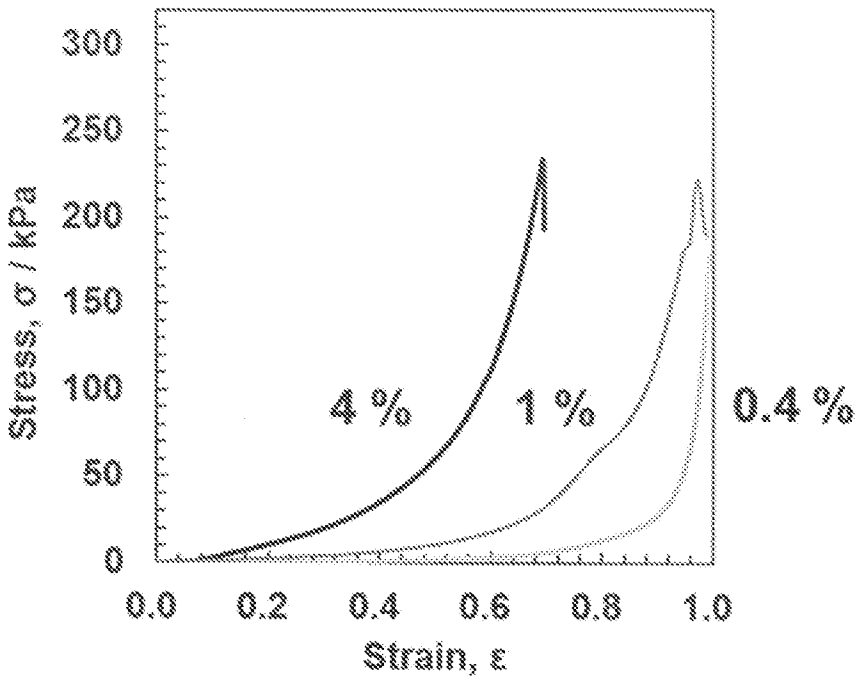
[図6]


10,000
1,000
100
10
G', G'' / Pa
G', G'' 4%
G', G'' 0.4%
0.1
1.0
10.0
ω / rad s-1
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
tan δ / -
4%
0.4%
0.1
1.0
10.0
ω / rad s-1

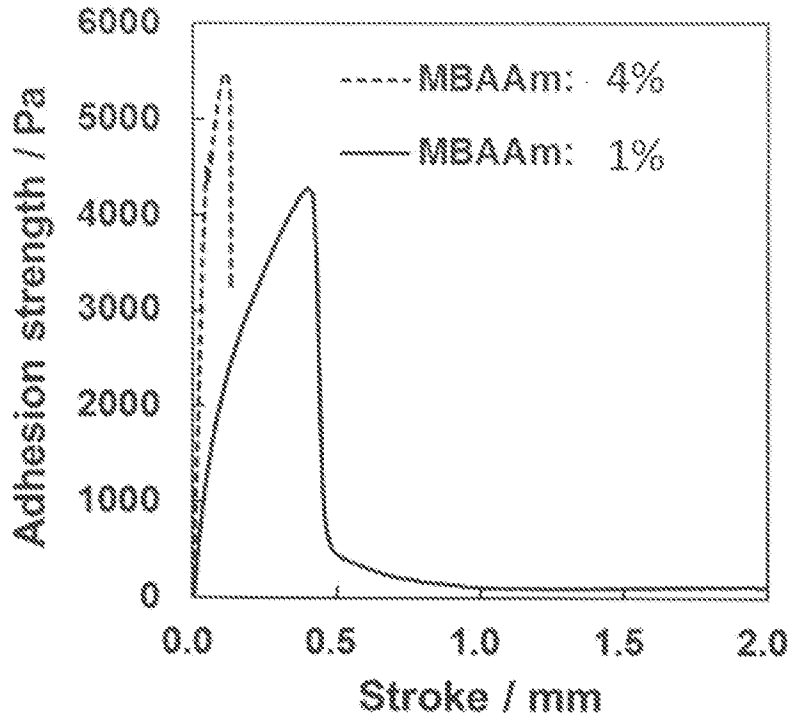
[図7]


G', 4%
G', 1%
G', 0.4%
G'', 4%
G'', 1%
G'', 0.4%
10,000
1,000
100
10
G', G'' / Pa
0.1
1.0
10.0
ω / rad s-1
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
tan δ / -
4%
1%
0.4%
0.1
1.0
10.0
ω / rad s-1

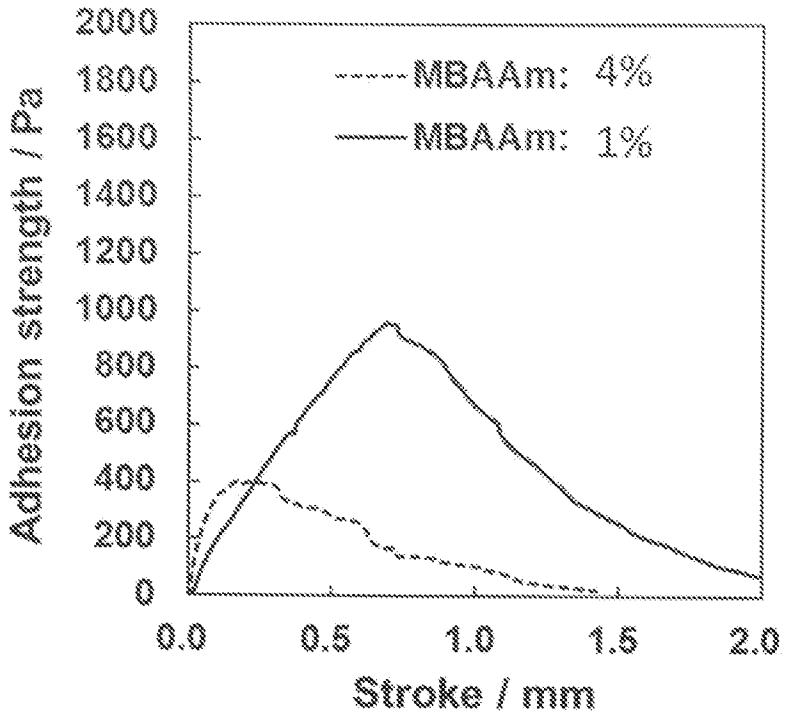
[図8]


300
250
200
150
100
50
0
Stress, σ / kPa
4 %
1 %
0.4 %
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Strain, ε

[図9]

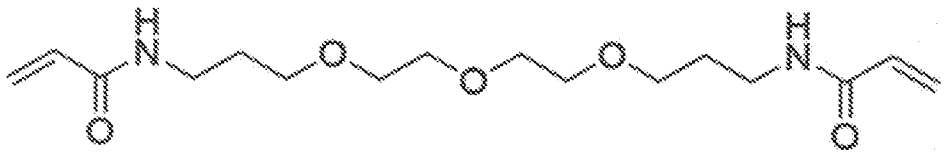

6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
Adhesion strength / Pa
MBAAm: 4%
MBAAm: 1%
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
Stroke / mm

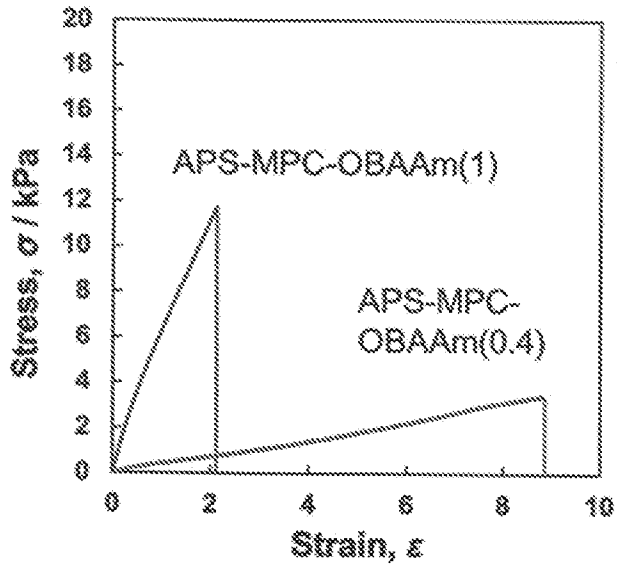
[図10]


Adhesion strength / Pa
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
MBAAm: 4%
MBAAm: 1%
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
Stroke / mm

[図11]

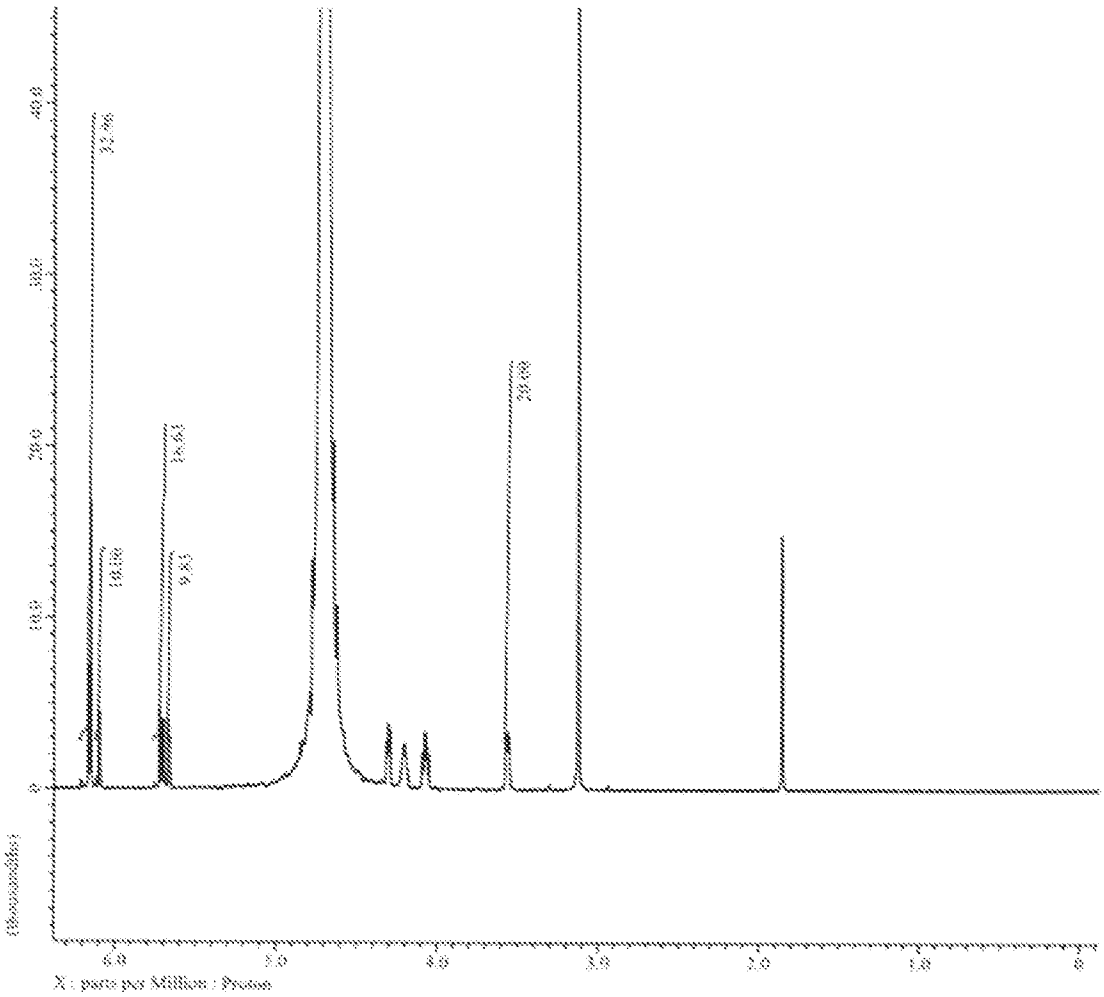
N,*N*'-[Oxybis(2,1-ethanediyloxy-3,1-propanediyl)]bisacrylamide (OBAAm)





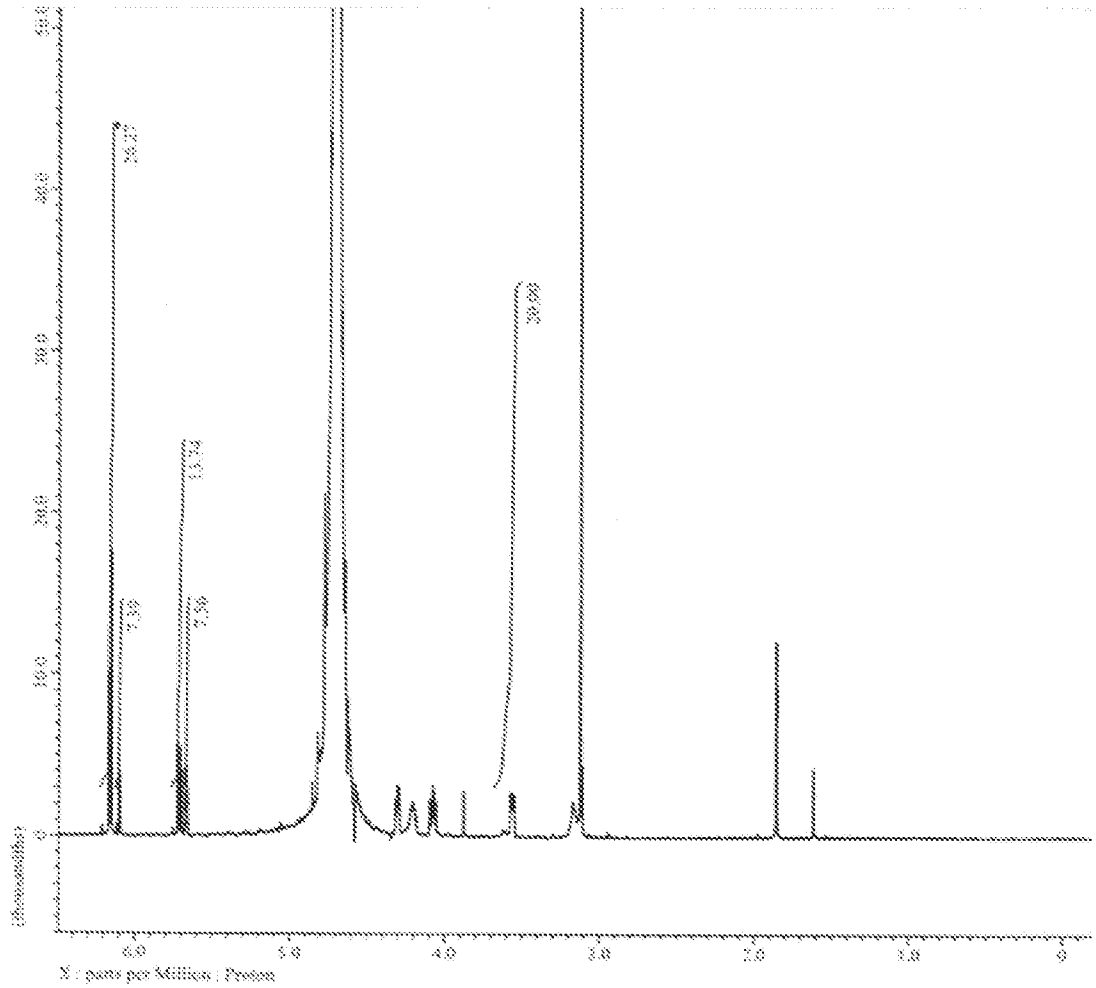
[図12]

^{1}H-NMR スペクトル（横軸 ppm）：仕込み MPC : MBAAm = 50 : 50 (mol%) [C=C 結合の数の比に換算すると MPC : MBAAm = 33.3 : 66.7 (mol%)]、反応前

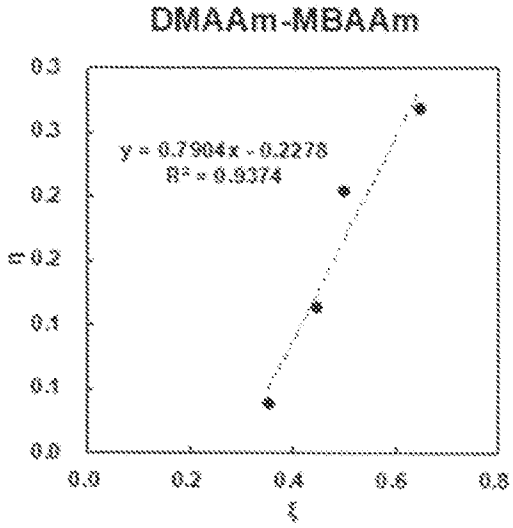


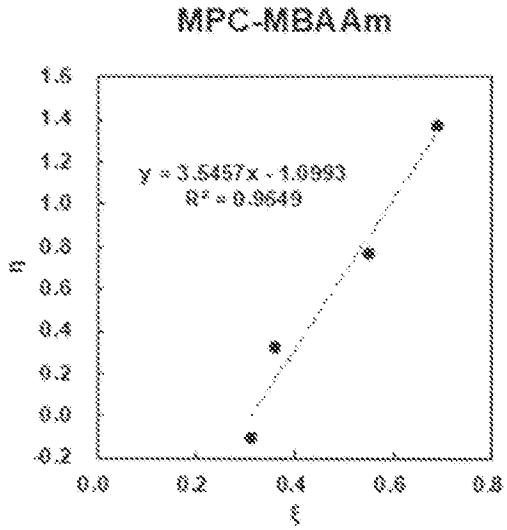
[図13]

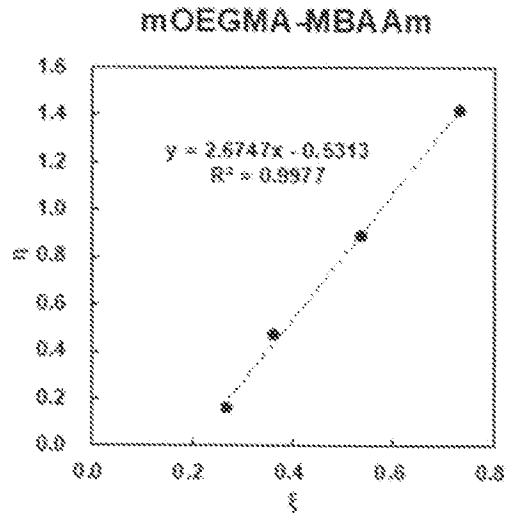
^{1}H-NMR スペクトル（横軸 ppm）：仕込み MPC : MBAAm = 50 : 50 (mol%)，[C=C 結合の数の比に換算すると MPC : MBAAm = 33.3 : 66.7 (mol%)] 反応 2 時間後



[図14]

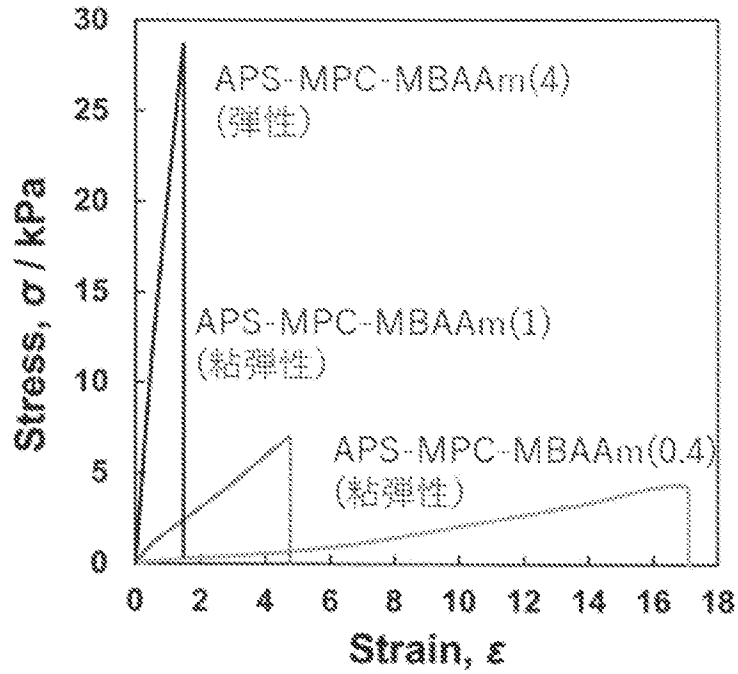

DMAAm-MBAAm
y = 0.7904x - 0.2278
R² = 0.9374
η
ξ


MPC-MBAAm
y = 3.5497x - 1.0993
R² = 0.9649
η
ξ

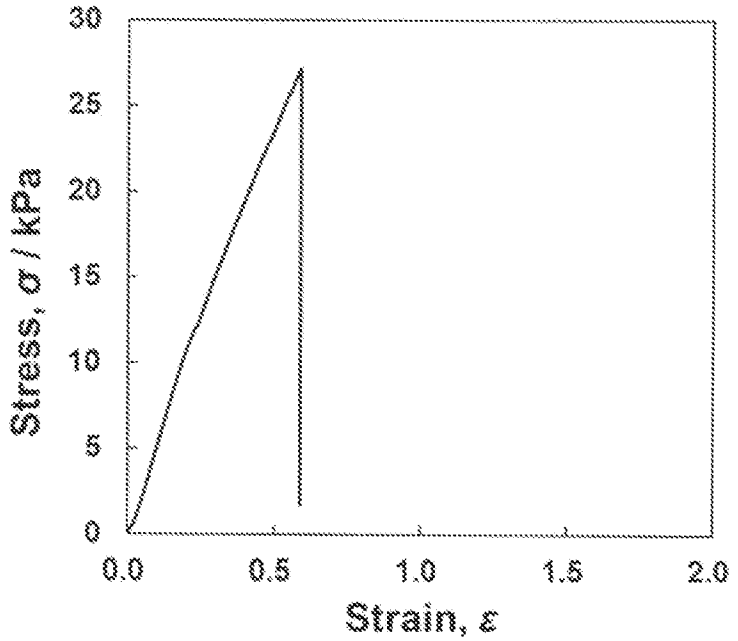

mOEGMA-MBAAm
y = 2.5747x - 0.5313
R² = 0.9977
η
ξ

[図15]

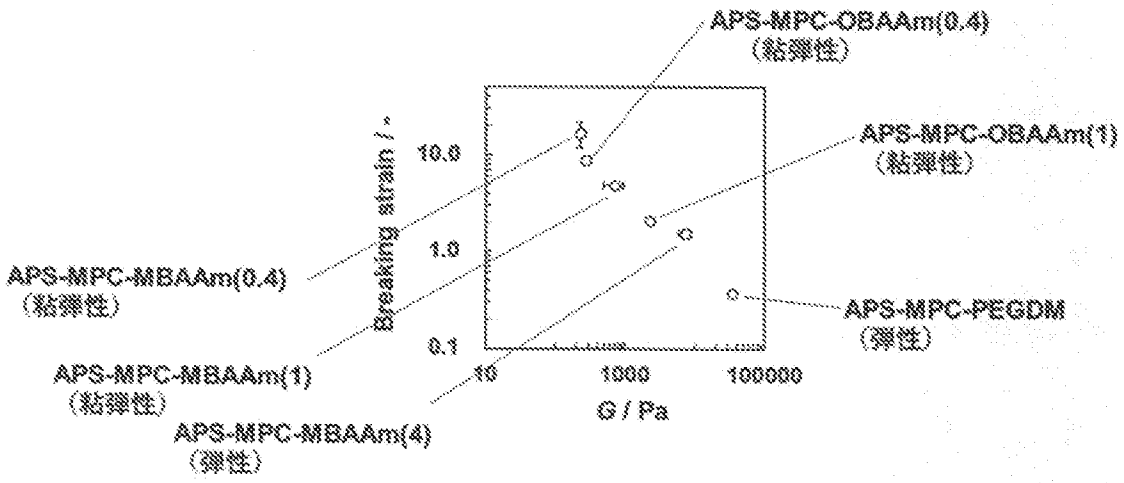
（Ａ１）


APS-MPC-MBAAm(4)
(弾性)
APS-MPC-MBAAm(1)
(粘弾性)
APS-MPC-MBAAm(0.4)
(粘弾性)
Stress, σ / kPa
Strain, ε
0
5
10
15
20
25
30
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18

（Ａ２）

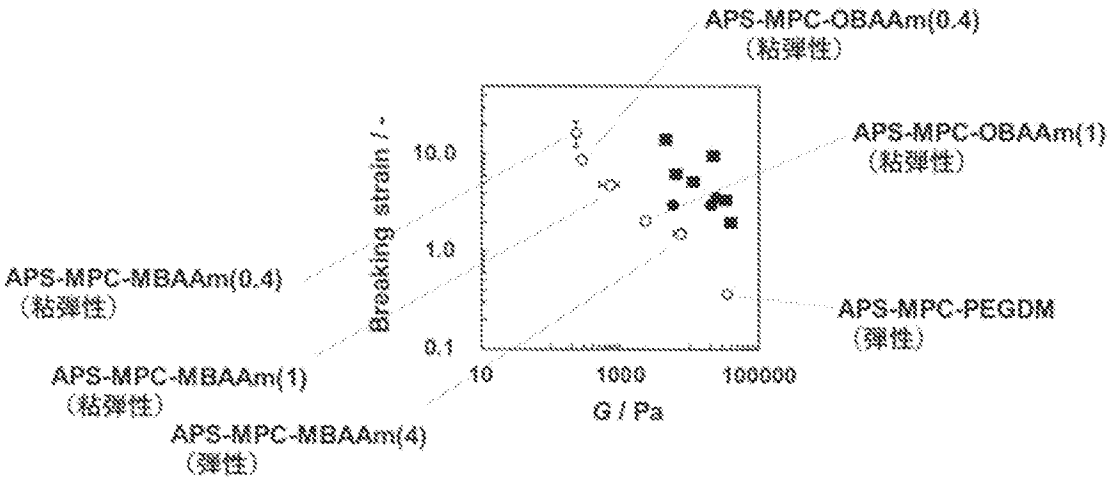

Stress, σ / kPa
Strain, ε
0
5
10
15
20
25
30
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0

[図16]

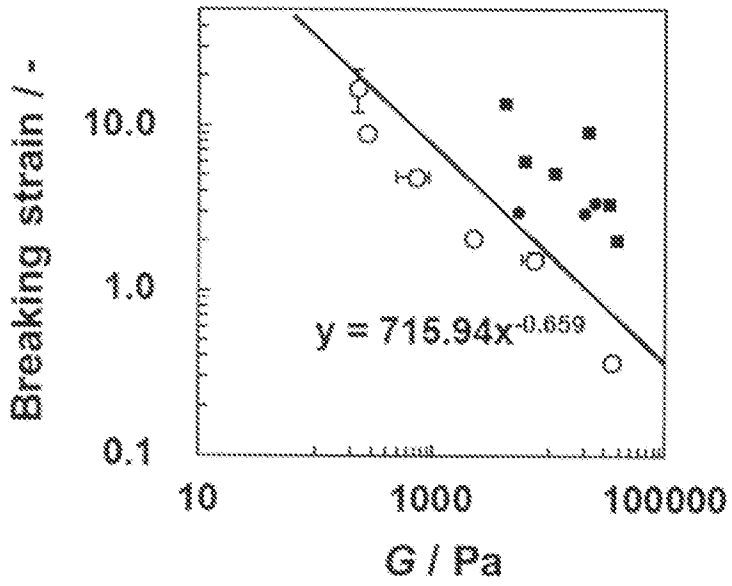

APS-MPC-OBAAm(0.4)
（粘弾性）
APS-MPC-OBAAm(1)
（粘弾性）
APS-MPC-PEGDM
（弾性）
APS-MPC-MBAAm(0.4)
（粘弾性）
APS-MPC-MBAAm(1)
（粘弾性）
APS-MPC-MBAAm(4)
（弾性）
Breaking strain / -
10.0
1.0
0.1
10
1000
100000
G / Pa

[図17]

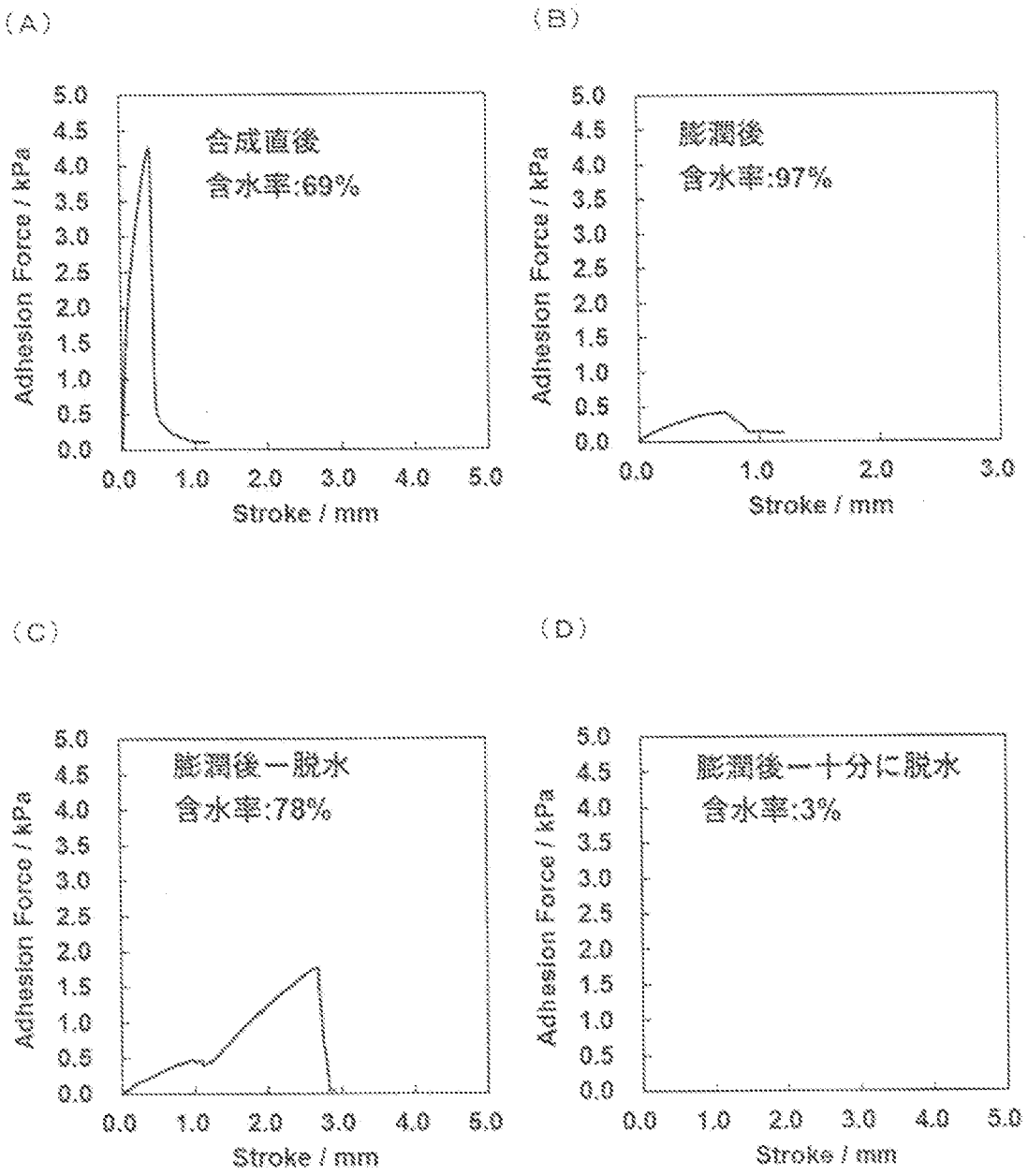
(A)


APS-MPC-OBAAm(0.4)
(粘弾性)
APS-MPC-OBAAm(1)
(粘弾性)
APS-MPC-PEGDM
(弾性)
APS-MPC-MBAAm(0.4)
(粘弾性)
APS-MPC-MBAAm(1)
(粘弾性)
APS-MPC-MBAAm(4)
(弾性)
Breaking strain / -
10.0
1.0
0.1
10
1000
100000
G / Pa

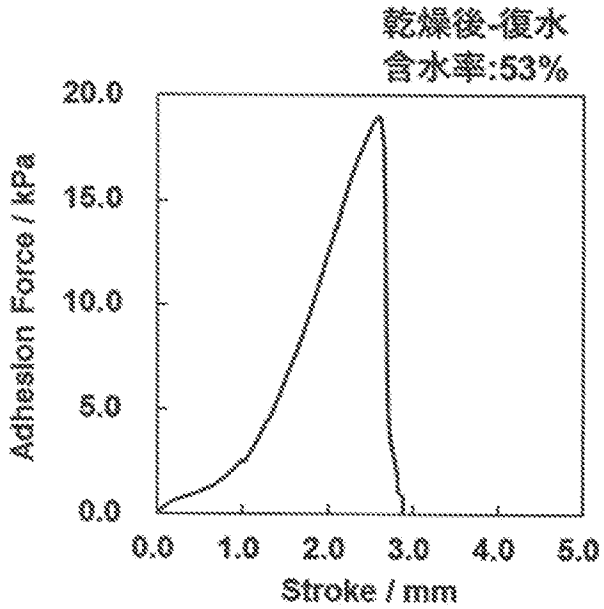
(B)


Breaking strain / -
10.0
1.0
0.1
y = 715.94x-0.659
10
1000
100000
G / Pa

[図18]


(A)
合成直後
含水率:69%
Adhesion Force / kPa
Stroke / mm
(B)
膨潤後
含水率:97%
Adhesion Force / kPa
Stroke / mm
(C)
膨潤後ー脱水
含水率:78%
Adhesion Force / kPa
Stroke / mm
(D)
膨潤後ー十分に脱水
含水率:3%
Adhesion Force / kPa
Stroke / mm

[図19]


乾燥後-復水
含水率:53%
Adhesion Force / kPa
20.0
15.0
10.0
5.0
0.0
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
Stroke / mm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/044594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/00(2006.01)i; ***C08F 220/12***(2006.01)i; ***C08F 220/54***(2006.01)i; ***C08F 220/56***(2006.01)i; ***C08F 230/02***(2006.01)i; ***C08F 236/20***(2006.01)i
FI: C08F220/00; C08F220/12; C08F220/54; C08F220/56; C08F230/02; C08F236/20

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)

C08F220/00; C08F220/12; C08F220/54; C08F220/56; C08F230/02; C08F236/20

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-180240 A (KANSAI UNIVERSITY) 05 November 2020 (2020-11-05) claims, examples, etc.	1-17
A	JP 2020-180239 A (KANSAI UNIVERSITY) 05 November 2020 (2020-11-05)	1-17
A	US 2020/0277450 A1 (TECHNION RESEARCH & DEVELOPMENT FOUNDATION LTD.) 03 September 2020 (2020-09-03)	1-17
A	US 2006/0127878 A1 (SALOMON, David Henry) 15 June 2006 (2006-06-15)	1-17
A	JP 2019-065005 A (KIRIN CO., LTD.) 25 April 2019 (2019-04-25)	1-17
A	JP 2020-50623 A (KIRIN HOLDINGS CO., LTD.) 02 April 2020 (2020-04-02)	1-17

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 January 2023	**07 February 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/044594

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-180240 A	05 November 2020	(Family: none)	
JP 2020-180239 A	05 November 2020	(Family: none)	
US 2020/0277450 A1	03 September 2020	IL 255404 A	
US 2006/0127878 A1	15 June 2006	US 2007/0068816 A1	
		AU 2002953408 A	
		AU 2002953409 A	
		AU 2003902305 A	
		AU 2003287768 A	
JP 2019-065005 A	25 April 2019	(Family: none)	
JP 2020-50623 A	02 April 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/044594

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 220/00(2006.01)i; C08F 220/12(2006.01)i; C08F 220/54(2006.01)i; C08F 220/56(2006.01)i; C08F 230/02(2006.01)i; C08F 236/20(2006.01)i
FI: C08F220/00; C08F220/12; C08F220/54; C08F220/56; C08F230/02; C08F236/20

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））

C08F220/00; C08F220/12; C08F220/54; C08F220/56; C08F230/02; C08F236/20

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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）

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 2020-180240 A (学校法人 関西大学) 05.11.2020 (2020-11-05) 特許請求の範囲、実施例等	1-17
A	JP 2020-180239 A (学校法人 関西大学) 05.11.2020 (2020-11-05)	1-17
A	US 2020/0277450 A1 (TECHNION RESEARCH & DEVELOPMENT FOUNDATION LIMITED) 03.09.2020 (2020-09-03)	1-17
A	US 2006/0127878 A1 (SALOMON, David Henry) 15.06.2006 (2006-06-15)	1-17
A	JP 2019-065005 A (キリン株式会社) 25.04.2019 (2019-04-25)	1-17
A	JP 2020-50623 A (キリンホールディングス株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02)	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
23.01.2023	07.02.2023

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

権限のある職員（特許庁審査官）
中落　臣諭 4J 1202

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/044594

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-180240 A	05.11.2020	（ファミリーなし）	
JP 2020-180239 A	05.11.2020	（ファミリーなし）	
US 2020/0277450 A1	03.09.2020	IL 255404 A	
US 2006/0127878 A1	15.06.2006	US 2007/0068816 A1	
		AU 2002953408 A	
		AU 2002953409 A	
		AU 2003902305 A	
		AU 2003287768 A	
JP 2019-065005 A	25.04.2019	（ファミリーなし）	
JP 2020-50623 A	02.04.2020	（ファミリーなし）	