

(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
2014年3月27日(27.03.2014)

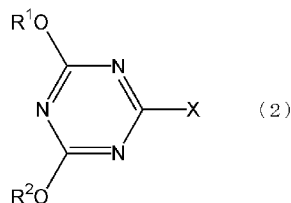
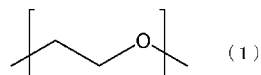


(10) 国際公開番号
WO 2014/045921 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/329 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074247
 - (22) 国際出願日: 2013年9月9日(09.09.2013)
 - (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 2012-205834 2012年9月19日(19.09.2012) JP
 - (71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP). アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社(ADVANCED SOFTMATERIALS INC.) [JP/JP]; 〒2770882 千葉県柏市柏の葉5丁目4番地6 Chiba (JP).
 - (72) 発明者: 山崎 智朗(YAMASAKI Tomoaki); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 木村 彰(KIMURA Akira); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 岡崎 宏紀(OKAZAKI Hiroki); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 趙 長明(ZHAO Changming); 〒2770882 千葉県柏市柏の葉5丁目4番地6 アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社内 Chiba (JP).
 - (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POLYROTAXANE

(54) 発明の名称: ポリロタキサンの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for manufacturing polyrotaxane that can produce polyrotaxane with a high inclusion rate using an industrially advantageous method. The present invention is a method for manufacturing polyrotaxane, the polyrotaxane having: cyclodextrin; a compound having repeating structural units expressed by formula (1) that penetrates and is trapped in a skewered form in the openings of the cyclodextrin; and a blocking group located on both ends of the compound having repeating structural units expressed by formula (1), the blocking group preventing removal of the cyclodextrin. The method has: a first step for mixing cyclodextrin and the compound having repeating structural units expressed by formula (1) in an aqueous solvent, and obtaining a pseudo-polyrotaxane aqueous dispersion containing pseudo-polyrotaxane particles where the compound having repeating structural units expressed by formula (1) is trapped in skewered form in the openings of the cyclodextrin molecule; and a second step where a triazine compound expressed by formula (2), a compound having at least one tertiary amino group, the pseudo-polyrotaxane aqueous dispersion obtained in the first step, and a blocking agent are mixed together and a blocking group is introduced to both ends of the compound having repeating structural units expressed by formula (1) in the pseudo-polyrotaxane. In formula (2), R¹ and R² each independently represent an alkyl group with 1 to 4 carbon atoms, or an aryl group with 6 to 8 carbon atoms, and X represents a halogen atom.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/045921 A1



本発明は、高い包接率を有するポリロタキサンを工業的に有利な方法で製造することができるポリロタキサンの製造方法を提供することを目的とする。本発明は、シクロデキストリンと、該シクロデキストリンの開口部に串刺し状に貫通して包接された下記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物と、該式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端に配置され、シクロデキストリンの脱離を防止する封鎖基とを有するポリロタキサンの製造方法であって、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンとを水性媒体中で混合し、シクロデキストリン分子の開口部に前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物が串刺し状に包接された擬ポリロタキサン粒子を含有する擬ポリロタキサン水性分散体を得る工程1と、下記式(2)で表されるトリアジン化合物と、少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物と、前記工程1で得られた擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤とを混合し、前記擬ポリロタキサンにおける式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端に封鎖基を導入する工程2とを有するポリロタキサンの製造方法である。式(2)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又は炭素数6~8のアリール基であり、Xはハロゲン原子を示す。

明 細 書

発明の名称：ポリロタキサンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリロタキサンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 架橋ポリロタキサンは、擬ポリロタキサンの両末端に封鎖基を導入したポリロタキサンを複数架橋することで得られる。例えば、擬ポリロタキサンが、ポリエチレングリコール（以下、「PEG」ともいう）鎖を有する化合物（以下、「PEG化合物」ともいう）と該PEG化合物を包接するシクロデキストリンとからなる場合、得られる架橋ポリロタキサンは、PEG化合物のPEG鎖によって串刺し状に貫通されているシクロデキストリンが、いわゆる滑車効果によって該PEG鎖に沿って移動可能となるため、張力が加わっても滑車効果によりその張力を均一に分散させることができる。そのため、架橋ポリロタキサンは、クラックや傷が生じにくい等、従来の架橋ポリマーにない優れた特性を有する。

[0003] 特許文献1には、PEG鎖の両末端がカルボキシル化されたカルボキシル化ポリエチレングリコールと α -シクロデキストリンとを70℃の温水に溶解させた後、両者を混合、冷却する事により擬ポリロタキサン水性分散体とし、当該水性分散体を凍結乾燥することにより擬ポリロタキサンを作製し、得られた擬ポリロタキサンをジメチルホルムアミド中で、縮合剤としてBOP試薬（ベンゾトリアゾール-1-イル-オキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウム・ヘキサフルオロフォスフェート）、触媒としてジイソプロピルエチルアミンの存在下にて、アダマンタンアミンと反応させるポリロタキサンの製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-154675号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ポリロタキサンの製造に用いられる擬ポリロタキサンは、通常、PEG化合物とシクロデキストリンとを水性媒体中で混合することにより生成するため、水性分散体として得られる。効率よく、かつ、化学的に安定な結合により擬ポリロタキサンの両末端に封鎖基を導入してポリロタキサンを得るためには、PEG鎖の両末端をカルボキシル基とし、封鎖基を該カルボキシル基と反応する基、例えば、アミノ基、水酸基等として反応させることが有効である。

しかしながら、このような擬ポリロタキサンの両末端に封鎖基を導入する反応においては、系内の水分が反応を失活させる。そのため、反応を効率よく進行させるには、反応系中に水を存在させないか又は反応系中の水分量を極めて微量に制御する必要があり、擬ポリロタキサン水性分散体を遠心分離、濾過等により固液分離した後、乾燥処理する方法や、擬ポリロタキサン水性分散体をそのまま乾燥処理する方法等により、十分に水を除去する必要がある。

従来のポリロタキサンの製造方法では、PEG鎖の両末端に封鎖基を導入する反応を阻害する水を、乾燥により十分に除去する必要があるため、非常に長い乾燥時間を要する。

また、70℃以下の乾燥温度であっても含水状態で長時間加熱するとシクロデキストリンが遊離し、包接率が低くなってしまうという問題がある。

更に、乾燥することにより得られた擬ポリロタキサンが塊状となるため、ポリエチレングリコールの両末端に封鎖基を導入する反応の前に、粉碎、分級等により粉末状にする必要がある、工程が煩雑になるという問題がある。

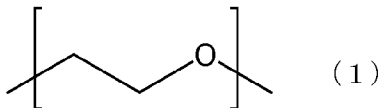
本発明は、高い包接率を有するポリロタキサンを工業的に有利な方法で製造することができるポリロタキサンの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

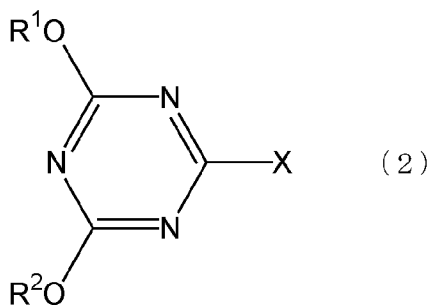
[0006] 本発明は、シクロデキストリンと、該シクロデキストリンの開口部に串刺し

状に貫通して包接された下記式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物と、該式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端に配置され、シクロデキストリンの脱離を防止する封鎖基とを有するポリロタキサンの製造方法であって、式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンとを水性媒体中で混合し、シクロデキストリン分子の開口部に前記式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物が串刺し状に包接された擬ポリロタキサン粒子を含有する擬ポリロタキサン水性分散体を得る工程１と、下記式（２）で表されるトリアジン化合物と、少なくとも１つの三級アミノ基を有する化合物と、前記工程１で得られた擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤とを混合し、前記擬ポリロタキサンにおける式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端に封鎖基を導入する工程２とを有するポリロタキサンの製造方法である。

[0007] [化1]



[0008] [化2]



[0009] 式（２）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数１～４のアルキル基又は炭素数６～８のアリール基であり、 X はハロゲン原子を示す。

以下に本発明を詳述する。

[0010] 本発明者らは、前記式（２）で示されるトリアジン化合物と、少なくとも１つの三級アミノ基を有する化合物と、擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤とを混合して反応させる方法によって、前記擬ポリロタキサンにおけるポリエチレングリコール鎖の両末端に封鎖基を導入することにより、擬ポリロ

タキサン水性分散体を乾燥することなく、工業的に有利に高い包接率を有するポリロタキサンを製造することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 本発明のポリロタキサンの製造方法は、前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンとを水性媒体中で混合し、シクロデキストリン分子の開口部に前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物が串刺し状に包接された擬ポリロタキサン粒子を含有する擬ポリロタキサン水性分散体を得る工程1を有する。

[0012] 前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の質量平均分子量は1000~50万であることが好ましく、1万~30万であることがより好ましく、1万~10万であることが更に好ましい。前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の質量平均分子量が1000未満であると、得られるポリロタキサンを架橋して得られる架橋ポリロタキサンが、クラックや傷が生じにくい等の特性を十分に発揮できないものとなる場合がある。前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の質量平均分子量が50万を超えると、擬ポリロタキサン水性分散体の流動性が低く、工程2において均一な攪拌混合が困難となる場合がある。

なお、本明細書において、前記質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定を行い、ポリエチレングリコール換算により求められる値である。GPCによってポリエチレングリコール換算による質量平均分子量を測定する際のカラムとしては、例えば、TSK gel Super AWM-H(東ソー社製)等が挙げられる。

[0013] 前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物は、両末端に反応性基を有することが好ましい。前記反応性基は、従来公知の方法により、前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端に導入することができる。

前記反応性基は、採用する封鎖基の種類により適宜変更することができ、特に限定されないが、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール

基等が挙げられ、なかでも、カルボキシル基であることが好ましい。更に、両末端基がともに水酸基、カルボキシル基、アミノ基のいずれかであることが好ましく、両末端基がともにカルボキシル基であることがより好ましい。前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端にカルボキシル基を導入する方法としては、例えば、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル)と次亜塩素酸ナトリウムとを用いてポリエチレングリコールの両末端を酸化させる方法等が挙げられる。

[0014] 前記工程1において、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンとの質量比(式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物:シクロデキストリン)は、1:2~1:5であることが好ましく、1:2.5~1:4.5であることがより好ましく、1:3~1:4であることが更に好ましい。シクロデキストリンの質量が式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の質量の2倍未満であると、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物を包接するシクロデキストリンの個数(包接量)が低下する場合がある。シクロデキストリンの質量が式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の質量の5倍を超えても、包接量はあまり増加せず経済的でない。

[0015] 前記シクロデキストリンとしては、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、及び、これらの誘導体等が挙げられる。なかでも、包接性の観点から、 α -シクロデキストリンであることが好ましい。これらのシクロデキストリンは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0016] 前記水性媒体としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、テトラヒドロフラン等の水性有機溶媒、これらの水性有機溶媒と水との混合溶媒、水等が挙げられる。なかでも、水性有機溶媒と水

との混合溶媒又は水が好ましく、包接性の観点から、水がより好ましい。

[0017] 前記工程 1 における式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンとの混合条件としては、両者を前記水性媒体中に添加して混合すればよいが、式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンとを水性媒体に溶解させることが好ましい。具体的には、通常 50~100℃、好ましくは 60~90℃、より好ましくは 70~80℃に加熱して溶解させることによりほぼ透明な混合溶液を得ることができる。

[0018] 得られた式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンとの混合溶液を冷却することにより、式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンとからなる擬ポリロタキサン粒子が析出し、概ね白色状の擬ポリロタキサン水性分散体を得られる。

[0019] 前記混合溶液を冷却する際に、混合溶液を流動させながら連続的又は断続的に冷却して擬ポリロタキサン粒子を析出させることにより、流動性がよく、経時的に流動性が低下しない擬ポリロタキサン水性分散体を得ることができる。このような擬ポリロタキサン水性分散体を用いることにより、工程 2 において均一な攪拌混合が可能となり、容易に封鎖反応を完結することができる。

なお、前記混合溶液を冷却する際に、静置下で冷却して擬ポリロタキサン粒子を析出させた場合には、極めて流動性の低いペースト状やクリーム状、又は、流動性のないゲル状の擬ポリロタキサン水性分散体を得られる。ペースト状やクリーム状で得られた擬ポリロタキサン水性分散体であっても経時的に流動性を失うため、工程 2 の前に適当な条件下で攪拌、混合する等により、流動性を付与しておくことが好ましい。

[0020] 前記混合溶液を冷却する際、冷却後の到達温度は、0~30℃であることが好ましく、1~20℃であることがより好ましく、1~15℃であることが更に好ましい。0℃未満まで冷却した場合、凍結等により得られる擬ポリロタキサン水性分散体の流動性が低下することがある。30℃を超える場合、

擬ポリロタキサン粒子が十分に析出しないことがある。

[0021] 前記混合溶液を冷却する際の冷却速度は、 $0.01 \sim 30^\circ\text{C}/\text{分}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 20^\circ\text{C}/\text{分}$ であることがより好ましく、 $0.05 \sim 10^\circ\text{C}/\text{分}$ であることが更に好ましい。前記混合溶液を冷却する際の冷却速度が $0.01^\circ\text{C}/\text{分}$ 未満であると、析出する擬ポリロタキサン粒子が微細となりすぎるため、得られる擬ポリロタキサン水性分散体の流動性が低下し、工程2での攪拌混合が難しくなる場合がある。前記混合溶液を冷却する際の冷却速度が $30^\circ\text{C}/\text{分}$ を超えると、擬ポリロタキサン粒子が大きくなるため工程2での反応率が低下し、ポリロタキサンの収率が低下する場合がある。

[0022] 上述したように、擬ポリロタキサン粒子をより完全に析出させるため、断続的に冷却することもでき、また、冷却の過程で冷却速度や前記混合溶液の攪拌条件を変えること等により、前記混合溶液の流動状態を変化させることもできる。

[0023] 前記混合溶液を冷却し、所望の温度に到達した後、得られた擬ポリロタキサン水性分散体の流動状態を保持する時間は、通常数秒～1週間、好ましくは数時間～3日である。

[0024] 前記混合溶液を冷却する際に、混合溶液を流動させる方法としては、攪拌翼による攪拌、超音波照射等の従来公知の方法を使用することができる。

[0025] 混合溶液を流動させる程度は特に限定されず、緩やかな攪拌により混合溶液が僅かに流動する程度からホモジナイザー等での強攪拌による激しい流動状態となる程度まで任意に選択することができるが、過小な流動状態では析出する擬ポリロタキサン粒子が大きくなるため、工程2での反応率が低下してポリロタキサンの収率が低下する場合があり、過大な流動状態では析出する擬ポリロタキサン粒子が微細となりすぎ、得られる擬ポリロタキサン水性分散体の流動性が低下するため、工程2での攪拌混合が難しくなる場合がある。

一方、混合溶液を流動させない状態で冷却した場合、極めて流動性が低い流動性のないゲル状の擬ポリロタキサン水性分散体となる。

[0026] 擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は、冷却速度、冷却後の到達温度、冷却する際の混合溶液の流動状態等により変化するが、擬ポリロタキサン水性分散体の流動性、分散安定性の観点より、 $1\sim 200\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 未満であると、分散体の流動性が低下するか流動性を示さないため工程2での攪拌混合が難しくなる場合がある。擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径が $200\ \mu\text{m}$ を超えると、工程2での反応率が低下してポリロタキサンの収率が低下することがある。

なお、本明細書において前記擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置により分析することができる。

[0027] 前記工程1で得られた擬ポリロタキサン水性分散体に占める擬ポリロタキサンの濃度（以下、擬ポリロタキサン水性分散体に占める擬ポリロタキサンの濃度を、「擬ポリロタキサン水性分散体の固形分濃度」ともいう）は、 $5\sim 25$ 質量%であることが好ましく、 $5\sim 20$ 質量%であることがより好ましく、 $10\sim 20$ 質量%であることが更に好ましい。前記擬ポリロタキサン水性分散体の固形分濃度が 5 質量%未満であると、経済的でない。前記擬ポリロタキサン水性分散体の固形分濃度が 25 質量%を超えると、擬ポリロタキサン水性分散体の流動性が低下する場合がある。

[0028] 本発明のポリロタキサンの製造方法は、前記式(2)で表されるトリアジン化合物と、少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物と、前記工程1で得られた擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤とを混合し、前記擬ポリロタキサンにおける前記式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端に封鎖基を導入する工程2を有する。

前記式(2)で表されるトリアジン化合物と、少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物と、前記工程1にて得られた擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤とを混合して反応させることにより、従来行われてきた乾燥工程

が不要となるだけでなく、乾燥工程でのシクロデキストリンの遊離を回避することができるため、高い包接率を有するポリロタキサンが得られる。また、乾燥工程による擬ポリロタキサンの塊状化を回避することができ、粉碎、分級等が不要となるため、より簡便なプロセスにより包接率の高いポリロタキサンを製造することができる。

[0029] 前記式(2)で表されるトリアジン化合物において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又は炭素数6~8のアリール基である。 R^1 及び R^2 で表される炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられ、炭素数6~8のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。

[0030] 前記式(2)で表されるトリアジン化合物において、 X はハロゲン原子を示す。

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。なかでも、合成が容易であることから、塩素が好ましい。

[0031] 前記式(2)で表されるトリアジン化合物としては、例えば、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン、2-クロロ-4,6-ジエトキシ-1,3,5-トリアジン、2-クロロ-4,6-ジ-*n*-プロポキシ-1,3,5-トリアジン、2-クロロ-4,6-ジイソプロポキシ-1,3,5-トリアジン、2-クロロ-4,6-ジ-*n*-ブトキシ-1,3,5-トリアジン、2-クロロ-4,6-ジフェノキシ-1,3,5-トリアジン等が挙げられる。なかでも、合成が容易な2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン、2-クロロ-4,6-ジエトキシ-1,3,5-トリアジン、2-クロロ-4,6-ジフェノキシ-1,3,5-トリアジンが好ましく、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジンがより好ましい。これらのトリアジン化合物は工業原料として入手可能なものもあるが、一般に、塩化シアヌルと対応するアルコールとを、炭酸カリウム(又は炭酸水素ナトリウム等)及び相間移動触媒の存在下で反応させ

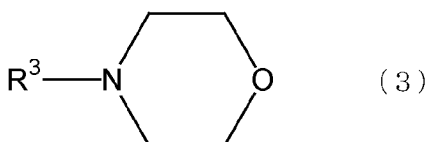
ることによって製造することができる。

[0032] 前記式(2)で表されるトリアジン化合物の使用量は、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端基の種類、封鎖剤の種類等により適宜選択できるが、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端モル数に対して、0.7~50倍モルであることが好ましく、0.9~50倍モルであることがより好ましく、1.5~40倍モルであることが更に好ましい。前記式(2)で表されるトリアジン化合物の使用量が、0.7倍モルより少ない場合、縮合反応が完結せずポリロタキサンの収率が低下するおそれがある。前記式(2)で表されるトリアジン化合物を、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端モル数に対して50倍モルを超えて使用してもそれ以上の効果が得られず経済的でない。

[0033] 前記少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物としては、例えば、下記式(3)で表されるモルホリン化合物、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-メチルインドリン、N-メチルイソインドリン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルイソプロピルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジイソプロピルメチルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等の脂肪族三級アミンや、N,N,N',N'-テトラメチルプロパンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジエチルピペラジン等の脂肪族三級のジアミンや、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、N-メチルインドール、N-メチルイソインドール、N-メチルピロール、インドリジン、N-メチルカルバゾール等の芳香族三級アミンや、芳香族三級のジアミン等が挙げられる。

[0034]

[化3]



[0035] 式 (3) 中、 R^3 は、炭素数 1～4 のアルキル基を示す。

R^3 で表される炭素数 1～4 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられる。

[0036] これら少なくとも 1 つの三級アミノ基を有する化合物のなかでも、工業的に入手が容易であり、ポリロタキサンの高収率で得られるという観点から、前記式 (3) で示されるモルホリン化合物、*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン、1,4-ジメチルピペラジンが好ましく、式 (3) における R^3 がメチル基である *N*-メチルモルホリンがより好ましい。

[0037] 前記工程 2 において、前記少なくとも 1 つの三級アミノ基を有する化合物の使用量は、前記式 (2) で表されるトリアジン化合物 1 モルに対して、0.1～3 モルが好ましく、0.5～2 モルがより好ましく、0.7～1.5 モルが更に好ましい。前記少なくとも 1 つの三級アミノ基を有する化合物の使用量が式 (2) で表されるトリアジン化合物 1 モルに対して 0.1 モル未満である場合、縮合反応が完結しないおそれがある。前記少なくとも 1 つの三級アミノ基を有する化合物を、式 (2) で表されるトリアジン化合物 1 モルに対して 3 モルを超えて使用してもそれ以上の効果が得られず経済的でない。

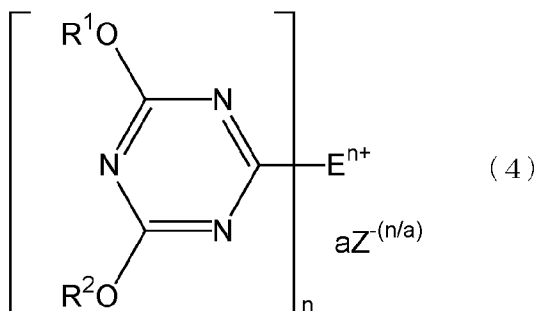
[0038] 前記工程 2 において、前記式 (2) で表されるトリアジン化合物と、少なくとも 1 つの三級アミノ基を有する化合物と、擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤とを混合する方法は特に限定されず、前記工程 1 にて得られた擬ポリロタキサン水性分散体に、封鎖剤、式 (2) で表されるトリアジン化合物、少なくとも 1 つの三級アミノ基を有する化合物をそのまま添加して混合してもよいし、水、溶剤等に分散又は溶解してから添加してもよい。また、封鎖剤、式 (2) で表されるトリアジン化合物、及び、少なくとも 1 つの三級

アミノ基を有する化合物を、それぞれ個別に添加してもよいし、事前に混合してから擬ポリロタキサン水性分散体に添加してもよい。

[0039] 前記工程 2 において、擬ポリロタキサン水性分散体、封鎖剤、式 (2) で表されるトリアジン化合物、及び、少なくとも 1 つの三級アミノ基を有する化合物の混合順序は特に限定されないが、式 (2) で表されるトリアジン化合物及び少なくとも 1 つの三級アミノ基を有する化合物を擬ポリロタキサン水性分散体に添加し、式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端を活性エステル化した後、一括で、又は、断続的若しくは連続的に封鎖剤を水性分散体に添加する方法が、高い収率でポリロタキサンが得られ易いため好ましい。

[0040] また、前記工程 2 は、式 (2) で表されるトリアジン化合物と、少なくとも 1 つの三級アミノ基を有する化合物とを混合して反応させ、下記式 (4) で表される四級アンモニウム塩を得る工程 2-1 と、得られた式 (4) で表される四級アンモニウム塩と、工程 1 で得られた擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤とを混合する工程 2-2 とを有するものであってもよい。

[0041] [化4]



[0042] 式 (4) 中、E は、三級アミノ基を 1 又は 2 個有する有機基であり、かつ、前記三級アミノ基の窒素原子でトリアジン環に結合している 1 又は 2 個の有機基であり、n は、E が三級アミノ基を 1 個有する場合は 1 であり、E が三級アミノ基を 2 個有する場合は 2 であり、R¹ 及び R² は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、又は、炭素数 6 ~ 8 のアリール基を示し、a は、1 又は 2 で、n が 1 の場合は 1 であり、Z^{-(n/a)} は、(n/a) 価のカウンターアニオンを示す。

[0043] 前記式(4)で表される四級アンモニウム塩は、四級窒素原子にトリアジン環が結合した化学構造を分子中に1又は2個有しており、前記トリアジン環は、4位及び6位がアルコキシ基又はアリアルコキシ基で置換された1, 3, 5-トリアジン環であって、2位で四級窒素原子に結合した化学構造を有する。

前記四級窒素原子には、トリアジン環と他の3個の炭素原子(二重結合により炭素原子と結合している場合は2個の炭素原子)が結合しているが、これらの炭素原子は、互いに別の3個の有機基に含まれていてもよいし、1又は2個の有機基に含まれていてもよい。

[0044] 前記式(4)で表される四級アンモニウム塩において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又は炭素数6~8のアリール基である。 R^1 及び R^2 で表される炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられ、炭素数6~8のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。

[0045] 前記式(4)で表される四級アンモニウム塩のなかでも、 R^1 及び R^2 がそれぞれ、メチル基、エチル基、又は、フェニル基である四級アンモニウム塩が好ましい。

[0046] 前記式(4)において、*n*は、Eが三級アミノ基を1個有する場合は1であり、Eが三級アミノ基を2個有する場合は2であり、*a*は、1又は2で、*n*が1の場合は1であり、 $Z^{-(n/a)}$ は、(*n*/*a*)価、即ち1価又は2価のカウンターアニオンである。

前記式(4)において、 $Z^{-(n/a)}$ で表される1価又は2価のカウンターアニオンとしては、例えば、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ素アニオン、硫酸アニオン、炭酸アニオン等が挙げられる。前記ハロゲン化物イオンとしては、例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等が挙げられる。前記式(4)において、*n*が2でありカウンターアニオンが1価である場合、*a*は2となるが、このとき2個のカ

ウンターアニオンはそれぞれ異なる種類であってもよい。

[0047] 前記式(4)で表される四級アンモニウム塩は、公知の方法により製造することができる。例えば、Zが塩化物イオンである前記式(4)で表される四級アンモニウム塩は、式(2)におけるXが塩素原子であるトリアジン化合物と、少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物とを有機溶媒中で反応させ、析出した結晶を濾別することによって製造することができる。

[0048] また、Zが過塩素酸アニオンである前記式(4)で表される四級アンモニウム塩は、式(2)におけるXが塩素原子であるトリアジン化合物と、少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物とを有機溶媒中で反応させる際に、過塩素酸ナトリウムを同時に添加することによって製造することができる。

[0049] 更に、Zが四フッ化ホウ素アニオンである前記式(4)で表される四級アンモニウム塩は、式(2)におけるXが塩素原子であるトリアジン化合物と、少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物とを有機溶媒中で反応させる際に、テトラフルオロホウ酸ナトリウムを同時に添加することによって製造することができる。

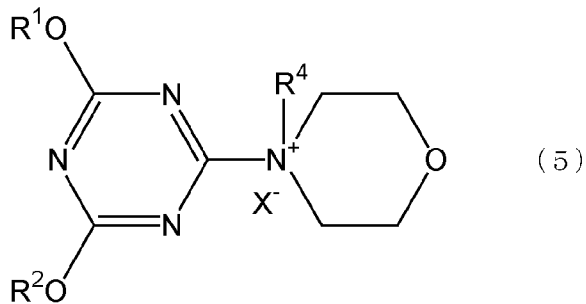
[0050] なお、過塩素酸ナトリウム及びテトラフルオロホウ酸ナトリウムを用いた場合には、塩化ナトリウムが副生し、生成物の濾別工程で生成物に該塩化ナトリウムが含まれるが、本発明においては、反応系中に塩化ナトリウムが混在しても一向に差し支えない。

[0051] 前記式(4)で表される四級アンモニウム塩としては、具体的には例えば、1-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-メチルピペリジニウムクロライド、1-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-メチルピペリジニウムパークロレート、1-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-メチルピペリジニウムテトラフルオロボレート、1-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-エチルピペリジニウムクロライド、1-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-1-エチルピペリジニウムパークロレート、1-(4,6-ジメトキシ-1,3,

5-トリアジン-2-イル) - 1-エチルピペリジニウムテトラフルオロボレート、1-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 1-メチルピロリジニウムクロライド、1-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 1-メチルピロリジニウムパークロレート、1-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 1-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、1-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 1-エチルピロリジニウムクロライド、1-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 1-エチルピロリジニウムパークロレート、1-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 1-エチルピロリジニウムテトラフルオロボレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) トリエチルアンモニウムパークロレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) トリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ジメチルシクロヘキシルアンモニウムパークロレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ジメチルシクロヘキシルアンモニウムテトラフルオロボレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ピリジニウムパークロレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ピリジニウムテトラフルオロボレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ピリジニウムパークロレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ピリジニウムテトラフルオロボレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ジメチルフェニルアンモニウムパークロレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ジメチルフェニルアンモニウムテトラフルオロボレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ジメチルフェニルアンモニウムパークロレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) ジメチルフェニルアンモニウムテトラフルオロボレート、(4, 6-ジメトキシ-1

、3, 5-トリアジン-2-イル)ジメチルベンジルアンモニウムパークロレート、(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ジメチルベンジルアンモニウムテトラフルオロボレート、(4, 6-ジエトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ジメチルベンジルアンモニウムパークロレート、(4, 6-ジエトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ジメチルベンジルアンモニウムテトラフルオロボレート、1, 4-ジ(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジクロライド、1, 4-ジ(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジパークロレート、1, 4-ジ(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジテトラフルオロボレート、1, 4-ジ(4, 6-ジエトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジクロライド、1, 4-ジ(4, 6-ジエトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジパークロレート、1, 4-ジ(4, 6-ジエトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジテトラフルオロボレート、1, 4-ジ(4, 6-ジ-n-プロポキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジクロライド、1, 4-ジ(4, 6-ジ-n-プロポキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジパークロレート、1, 4-ジ(4, 6-ジ-n-プロポキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジテトラフルオロボレート、1, 4-ジ(4, 6-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジクロライド、1, 4-ジ(4, 6-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-1, 4-ジメチルピペラジニウムジパークロレート、下記式(5)で示される四級アンモニウム塩等が挙げられる。なかでも、合成が容易であるという観点から、下記式(5)で示される四級アンモニウム塩が好ましい。

[0052] [化5]



[0053] 式 (5) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1～4 のアルキル基又は炭素数 6～8 のアリール基であり、 R^4 は炭素数 1～4 のアルキル基であり、 X はハロゲン原子を示す。

[0054] 前記式 (5) において、 R^1 及び R^2 で表される炭素数 1～4 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基等が挙げられる。

前記式 (5) において、 R^1 及び R^2 で表される炭素数 6～8 のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。

前記式 (5) において、 R^4 で示される炭素数 1～4 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基等が挙げられる。

[0055] 前記式 (5) で示される四級アンモニウム塩のなかでも、高い包接率が得られやすいという観点から、 R^1 及び R^2 で表される炭素数 1～4 のアルキル基はメチル基又はエチル基が好ましく、炭素数 6～8 のアリール基はフェニル基が好ましく、 R^4 で表される炭素数 1～4 のアルキル基はメチル基又はエチル基が好ましい。

[0056] 前記式 (5) で示される四級アンモニウム塩としては、具体的には例えば、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライド、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムパークロレート、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、4-(4,6-ジエトキシ-1,

3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-メチルモルホリニウムパークロレート、4-(4, 6-ジエトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-メチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、4-(4, 6-ジ-n-プロポキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-メチルモルホリニウムパークロレート、4-(4, 6-ジ-n-プロポキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-メチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、4-(4, 6-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-メチルモルホリニウムパークロレート、4-(4, 6-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-メチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、4-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-エチルモルホリニウムパークロレート、4-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-エチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、4-(4, 6-ジエトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-エチルモルホリニウムパークロレート、4-(4, 6-ジエトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-エチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、4-(4, 6-ジ-n-プロポキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-エチルモルホリニウムパークロレート、4-(4, 6-ジ-n-プロポキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-エチルモルホリニウムテトラフルオロボレート、4-(4, 6-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-エチルモルホリニウムパークロレート、4-(4, 6-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) - 4-エチルモルホリニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

[0057] 前記式(4)で表される四級アンモニウム塩の使用量は、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端基の種類、封鎖剤の種類等により適宜選択できるが、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端モル数に対して0.7~50倍モルであることが好ましく、0.9~50倍モルであることがより好ましく、1.5~40倍モルであることが更に

好ましい。前記式（４）で表される四級アンモニウム塩の使用量が、０．７倍モルより少ない場合、縮合反応が完結せずポリロタキサンの収率が低下するおそれがある。前記式（４）で表される四級アンモニウム塩を、式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端モル数に対して５０倍モルを超えて使用しても、それ以上の効果が得られず経済的でない。

[0058] 前記工程２－２において、擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤と、式（４）で表される四級アンモニウム塩とを混合する方法は特に限定されず、前記工程１にて得られた擬ポリロタキサン水性分散体に、封鎖剤、及び、前記工程２－１で得られた式（４）で表される四級アンモニウム塩をそのまま添加して混合してもよいし、水、溶剤等に分散又は溶解してから添加してもよい。また、封鎖剤、及び、式（４）で表される四級アンモニウム塩を、それぞれ個別に添加してもよいし、事前に混合してから擬ポリロタキサン水性分散体に添加してもよい。

[0059] 前記工程２－２において、封鎖剤、及び、式（４）で表される四級アンモニウム塩の添加順序は特に限定されないが、前記工程２－１で得られた式（４）で表される四級アンモニウム塩を擬ポリロタキサン水性分散体に添加し、式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端を活性エステル化した後、一括で、又は、断続的若しくは連続的に封鎖剤を水性分散体に添加する方法が、高い収率でポリロタキサンが得られ易いため好ましい。

[0060] 前記工程２－２において、円滑に反応を進行させるため、更に、前記少なくとも一つの三級アミノ基を有する化合物を触媒として添加することが好ましく、前記式（３）で表されるモルホリン化合物を添加することがより好ましい。

[0061] 前記工程２－２において、前記少なくとも一つの三級アミノ基を有する化合物の使用量は、前記式（４）で表される四級アンモニウム塩１モルに対して０．０１～３モルが好ましく、０．０５～２モルがより好ましく、０．１～１モルが更に好ましい。前記少なくとも一つの三級アミノ基を有する化合物の使用量が前記式（４）で表される四級アンモニウム塩１モルに対して０．

0.1モル未満である場合、縮合反応が完結しないおそれがある。前記少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物を、前記式(4)で表される四級アンモニウム塩1モルに対して3モルを超えて使用してもそれ以上の効果が得られず経済的でない。

[0062] 前記封鎖剤としては、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端基と反応する反応性基と、得られるポリロタキサンのシクロデキストリンが串刺し状の包接状態から解放されないようにシクロデキストリンを封鎖する封鎖基とを有する化合物であれば特に限定されず、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端基の種類により適宜選択できる。例えば、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端基がカルボキシル基の場合、封鎖剤の反応性基としては、アミノ基又は水酸基であることが好ましい。

封鎖剤の封鎖基としては、例えば、ジニトロフェニル基、アダマンタン基、アントラセン基、トリチル基、シクロデキストリン類、フルオレセイン類、ピレン類、及び、これらの誘導体基等が挙げられる。

[0063] 前記封鎖剤としては、具体的には例えば、2,4-ジニトロフェニルアミン、1-アダマンタンアミン及びその塩、1-ヒドロキシアダマンタン、1-アミノアントラセン等が挙げられ、反応性及び化学結合の安定性の観点から、1-アダマンタンアミン、又は、アダマンタンアミン塩酸塩等のアダマンタンアミン塩が好ましい。

[0064] 前記封鎖剤の使用量は、擬ポリロタキサンにおける式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端に封鎖基を導入する反応条件等によるが、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端モル数に対して1~50倍モルであることが好ましく、2~50倍モルであることがより好ましく、2~40倍モルであることが更に好ましい。封鎖剤の使用量が1倍モルより少ない場合、封鎖基の導入が不十分となるためポリロタキサンの収率が低下するおそれがある。前記封鎖剤を、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端モル数に対して50倍モルを超えて使用し

てもそれ以上の効果が得られず経済的でない。

[0065] 前記工程 2 における温度は、5～80℃であることが好ましく、10～80℃であることがより好ましく、20～80℃であることが更に好ましい。前記温度が5℃未満であると、封鎖基の導入が不十分となる場合がある。前記温度が80℃を超えると、擬ポリロタキサンのシクロデキストリンが遊離し、包接率が低下するおそれがある。

封鎖基の導入は通常、大気圧下で実施可能であるが、減圧、常圧、加圧のいずれの状態でも行うことができる。

[0066] 前記工程 2 における時間は、条件によるが、通常1～20時間で封鎖基の導入を完結させることができる。また、工程 2 の時間が短すぎると、式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端への封鎖基の導入が不十分となり、ポリロタキサンの収率が低下するおそれがある。

[0067] 本発明において、工程 1 にて得られた擬ポリロタキサン水性分散体は、そのままの固形分濃度で、封鎖剤と、式 (2) で表されるトリアジン化合物及び少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物、又は、式 (2) で表されるトリアジン化合物及び少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物を混合して得られた式 (4) で表される四級アンモニウム塩と混合して反応させることができる。また、封鎖剤と、式 (2) で表されるトリアジン化合物及び少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物、又は、式 (2) で表されるトリアジン化合物及び少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物を混合して得られた式 (4) で表される四級アンモニウム塩と混合して反応させる前に、擬ポリロタキサン水性分散体に水性媒体を添加して希釈したり、遠心分離、濾過等により擬ポリロタキサン水性分散体を濃縮したりすることにより、所望の固形分濃度に調整することができる。

[0068] 前記工程 2 における擬ポリロタキサン水性分散体の固形分濃度は、5～40質量%であることが好ましく、5～35質量%であることがより好ましく、10～30質量%であることが更に好ましい。前記擬ポリロタキサン水性分散体の固形分濃度が5質量%未満であると、経済的でない。前記擬ポリロタ

キサン水性分散体の固形分濃度が40質量%を超えると、工程2での均一な攪拌混合が難しくなり、封鎖基の導入が完結しないおそれがある。

[0069] なお、擬ポリロタキサン水性分散体を加熱することにより水性媒体を除去し、濃縮又は乾固した場合、シクロデキストリンが遊離し、包接率が低下する場合がある。

[0070] 本発明のポリロタキサンの製造方法において、前記工程2は、無機塩及び／又は水性有機溶媒の存在下で実施されることが好ましい。無機塩及び／又は水性有機溶媒の存在下で実施されることにより、工程2における反応過程でのシクロデキストリンの遊離がより抑制され、工業的に有利により高い包接率を有するポリロタキサンを製造できる。

[0071] 前記無機塩及び／又は前記水性有機溶媒は、工程1、工程2のいずれの段階で混合してもよく、工程2において、擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤と、式(2)で表されるトリアジン化合物及び少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物、又は、式(2)で表されるトリアジン化合物及び少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物を混合して得られた式(4)で表される四級アンモニウム塩と、無機塩及び／又は水性有機溶媒とが混合された状態で反応されればよい。より効率的に高い包接率を有するポリロタキサンが得られるという観点から、工程2で無機塩及び／又は水性有機溶媒を混合することが好ましい。

[0072] 前記無機塩としては、例えば、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、リン酸一水素二カリウム、リン酸二水素一ナトリウム等の無機酸のアルカリ金属塩や、塩化カルシウム等の無機酸のアルカリ土類金属塩や、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等が挙げられる。これらの無機塩は単独で使用してもよいし、二種以上を組合せて使用してもよい。

前記無機塩のなかでも、シクロデキストリンの遊離を効率よく抑制するという観点から、塩化カリウム、塩化ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウムが好ましく、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムがより好ましい。

[0073] 前記無機塩の使用量は特に限定されず、使用する封鎖剤、式(2)で表されるトリアジン化合物又は式(4)で表される四級アンモニウム塩、少なくとも一つの三級アミノ基を有する化合物の種類等に応じて適宜選択することができる。工程2における水性媒体全体と無機塩の総質量に対する無機塩の濃度は1質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。前記無機塩の濃度が1質量%未満である場合、シクロデキストリンの遊離を抑制できない場合がある。

また、前記無機塩の濃度は、工程2での温度における無機塩の飽和濃度以下であることが好ましい。工程2での温度における無機塩の飽和濃度を超えて無機塩を使用してもそれ以上の効果が得られず、経済的でない。

なお、「水性媒体全体」とは、無機塩とともに水性有機溶媒を用いる場合は該水性有機溶媒を含む水性媒体を意味する。

[0074] 工程2において存在することが好ましい水性有機溶媒としては特に限定されないが、前記工程1において水性媒体として例示した水性有機溶媒等が挙げられる。これら水性有機溶媒は単独で使用してもよいし、二種以上を組合せて使用してもよい。

[0075] 前記水性有機溶媒のなかでも、シクロデキストリンの遊離を効率よく抑制するという観点から、25℃でのシクロデキストリンの溶解度が、水性有機溶媒100gに対して10g以下である水性有機溶媒が好ましく、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランがより好ましい。

[0076] 前記水性有機溶媒の使用量は特に限定されず、使用する封鎖剤、式(2)で表されるトリアジン化合物又は式(4)で表される四級アンモニウム塩、少なくとも一つの三級アミノ基を有する化合物の種類等に応じて適宜選択することができる。工程2における水性媒体全体の質量に対する水性有機溶媒の濃度は、5～95質量%が好ましく、10～90質量%がより好ましく、20～80質量%が更に好ましい。水性媒体全体の質量に対する水性有機溶媒の濃度が5質量%未満であると、シクロデキストリンが遊離しやすくなる場

合があり、95質量%を超えて水性有機溶媒を使用してもそれ以上の効果が得られず、経済的でない。

[0077] 得られるポリロタキサンや架橋ポリロタキサンの用途、使用目的によるが、本発明のポリロタキサンの製造方法によれば、当該ポリロタキサンの包接率を6～60%とすることができる。前記包接率が6%未満であると、滑車効果が発現しない場合がある。前記包接率が60%を超えると、環状分子であるシクロデキストリンが密に配置され過ぎてシクロデキストリンの可動性が低下する場合がある。シクロデキストリンが適度な可動性を示すためには、包接率は15～40%が好ましく、20～40%がより好ましい。

なお、本明細書において前記包接率とは、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物へのシクロデキストリンの最大包接量に対する式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物を包接しているシクロデキストリンの包接量の割合であり、式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンの混合比、水性媒体の種類等を変化させることにより、任意に調整することができる。また、前記最大包接量とは、式(1)で表される繰り返し単位2つに対し、シクロデキストリンが1つ包接された最密包接状態とした場合のシクロデキストリンの個数をいう。

[0078] 前記包接率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定することができる。具体的には、 DM SO-d_6 に擬ポリロタキサンの両末端に封鎖基を導入したポリロタキサンを溶解し、NMR測定装置(例えば、バリアン・テクノロジー・ジャパン社製、「VARIAN Mercury-400BB」等)により測定し、包接率は、4～6ppmのシクロデキストリン由来の積分値と3～4ppmのシクロデキストリン及び式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の積分値との比較で算出することができる。

発明の効果

[0079] 本発明によれば、高い包接率を有するポリロタキサンを工業的に有利な方法で製造することができるポリロタキサンの製造方法を提供することができる。

。

発明を実施するための形態

[0080] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。以下、PEGを酸化してPEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物を製造する方法について、国際公開第05/052026号パンフレットに記載された方法を参考にして行った。

[0081] (製造例1)

1 L容のフラスコ内で、PEG (質量平均分子量35000) 100 g、TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル) 1 g、臭化ナトリウム10 gを水1 Lに溶解させた。次いで、次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素濃度5%) 50 mLを添加し、室温で30分間攪拌した。余った次亜塩素酸ナトリウムを分解させるために、エタノールを50 mL添加して反応を終了させた。

分液ロートを用い、500 mLの塩化メチレンを用いた抽出を3回繰り返して有機層を分取した後、エバポレーターで塩化メチレンを留去し、2 Lの温エタノールに溶解させてから冷凍庫 (-4°C) 中で一晩静置し、PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物を析出させ、回収し、減圧乾燥することにより、PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物100 gを得た。

[0082] (製造例2)

1 L容のフラスコ内で、高分子量PEG (質量平均分子量10万) 100 g、TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル) 1 g、臭化ナトリウム10 gを水1 Lに溶解させた。次いで、次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素濃度5%) 50 mLを添加し、室温で30分間攪拌した。余った次亜塩素酸ナトリウムを分解させるために、エタノールを50 mL添加して反応を終了させた。

分液ロートを用い、500 mLの塩化メチレンを用いた抽出を3回繰り返して有機層を分取した後、エバポレーターで塩化メチレンを留去し、2 Lの温エタノールに溶解させてから冷凍庫 (-4°C) 中で一晩静置し、PEG鎖の

両末端にカルボキシル基を有する化合物を析出させ、回収し、減圧乾燥することにより、PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物100gを得た。

[0083] (実施例1)

(1) 擬ポリロタキサンの水性分散体の調製

攪拌機付きの1L容のフラスコ内に、水650mLを加え、製造例1の方法で調製したPEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物20g及び α -シクロデキストリン80gを70℃まで加熱し、溶解させた。

攪拌翼を用い、700rpmの回転速度で攪拌しながら、0.4℃/分の冷却速度にて5℃まで冷却し、更に同温度にて10時間攪拌し続けることにより、流動性のよい乳液状の擬ポリロタキサン水性分散体(固形分濃度13.3質量%)を得た。

レーザー回折式粒径測定装置を用いて測定した結果、擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は10 μ mであった。

[0084] (2) 擬ポリロタキサンの封鎖

調製した擬ポリロタキサン水性分散体750g(固形分濃度13.3質量%)に、攪拌翼を用い、700rpmの回転速度で攪拌しながら、封鎖剤としてアダマンタンアミン塩酸塩5.1g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して20倍モル)、2-クロロ-4,6-ジメトキシー-1,3,5-トリアジン4.8g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して20倍モル)、N-メチルモルホリン3.5g(2-クロロ-4,6-ジメトキシー-1,3,5-トリアジンに対して1.27倍モル)を添加し、60℃まで昇温し、同温度にて4時間その温度を保持し、反応させた。得られた混合物を遠心分離し、上澄み液を除去して得られた含液ケーキ状のポリロタキサンに、水300gを加えて攪拌下で70℃まで昇温し、同温度で60分間攪拌して、再度遠心分離し、上澄み液を除去した。この洗浄操作を更に2回繰り返し、得られた含液ケーキ状の精製ポリロタキサンを凍結乾燥(-10~20℃にて48時間乾

燥) し、ポリロタキサソ 36 g を得た。

[0085] (実施例 2)

「(2) 擬ポリロタキサソの封鎖」において、2-クロロ-4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジソの添加量を 2.4 g (PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して 10 倍モル) としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリロタキサソ 18 g を得た。

[0086] (実施例 3)

「(2) 擬ポリロタキサソの封鎖」において、2-クロロ-4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジソの添加量を 0.17 g (PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して 0.7 倍モル)、N-メチルモルホリンの添加量を 0.25 g (2-クロロ-4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジソに対して 2.55 倍モル) としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリロタキサソ 16 g を得た。

[0087] (実施例 4)

「(2) 擬ポリロタキサソの封鎖」において、N-メチルモルホリンの添加量を 5.5 g (2-クロロ-4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジソに対して 2 倍モル) としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリロタキサソ 20 g を得た。

[0088] (実施例 5)

「(2) 擬ポリロタキサソの封鎖」において、2-クロロ-4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジソの添加量を 14.4 g (PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して 60 倍モル)、N-メチルモルホリンの添加量を 12.6 g (2-クロロ-4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジソに対して 1.5 倍モル) としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリロタキサソ 42 g を得た。

[0089] (実施例 6)

「(2) 擬ポリロタキサソの封鎖」において、アダマソタンアミン塩酸塩の添加量を 10.2 g (PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の

末端モル数に対して40倍モル)、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジンの添加量を9.6g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して40倍モル)、N-メチルモルホリンの添加量を7.0g(2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジンに対して1.27倍モル)とし、反応温度を80℃としたこと以外は、実施例1と同様にしてポリロタキサン42gを得た。

[0090] (実施例7)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、更に塩化ナトリウム245g(「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調整」と「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」との総仕込み量に対して濃度24.0質量%)を添加して反応させたこと以外は、実施例6と同様にしてポリロタキサン58gを得た。

[0091] (実施例8)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、更に硫酸ナトリウム100g(「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調整」と「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」との総仕込み量に対して濃度11.6質量%)を添加して反応させたこと以外は、実施例1と同様にしてポリロタキサン52gを得た。

[0092] (実施例9)

「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、得られた擬ポリロタキサン水性分散体を遠心分離して、上澄み液を除去し、擬ポリロタキサン水性分散体に占める擬ポリロタキサンの濃度(固形分濃度)が30質量%となるように、得られた含液ケーキ状のポリロタキサンに水を添加し、攪拌、混合して固形分濃度30質量%の擬ポリロタキサン水性分散体330gとし、「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、擬ポリロタキサン水性分散体750g(固形分濃度13.3質量%)に代えて擬ポリロタキサン水性分散体330g(固形分濃度30質量%)を使用したこと以外は、実施例1と同様にしてポリロタキサン41gを得た。

擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は11 μ mであった。

[0093] (実施例 10)

「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、得られた擬ポリロタキサン水性分散体を遠心分離して、上澄み液を除去し、擬ポリロタキサン水性分散体に占める擬ポリロタキサンの濃度(固形分濃度)が25質量%、アセトンと水の質量比が1:1となるように、得られた含液ケーキ状のポリロタキサンに水及びアセトンを添加し、攪拌、混合して固形分濃度25質量%の擬ポリロタキサン水性分散体400gとし、「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、擬ポリロタキサン水性分散体750g(固形分濃度13.3質量%)に代えて擬ポリロタキサン水性分散体400g(固形分濃度25質量%)を使用したこと以外は、実施例1と同様にしてポリロタキサン48gを得た。

擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は11 μ mであった。

[0094] (実施例 11)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、アダマンタンアミン塩酸塩の添加量を0.31g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して1.2倍モル)、N-メチルモルホリンの添加量を2.8g(2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジンに対して等倍モル)としたこと以外は、実施例10と同様にしてポリロタキサン40gを得た。

[0095] (実施例 12)

「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、得られた含液ケーキ状のポリロタキサンに、水及びアセトンに代えて水及びジメチルアセトアミドを添加したこと以外は、実施例10と同様にしてポリロタキサン48gを得た。

擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は11 μ mであった。

[0096] (実施例 13)

「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、製造例1の方法で調製したPEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物に代えて製造例2の方法で調製したPEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物を使用し、「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、アダマンタンアミン塩酸塩の添加量を3.5g (PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して40倍モル)、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジンの添加量を3.5g (PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して40倍モル)、N-メチルモルホリンの添加量を2.5g (2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジンに対して1.25倍モル)としたこと以外は、実施例6と同様にしてポリロタキサン42gを得た。

擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は12 μ mであった。

[0097] (実施例14)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、封鎖剤としてアダマンタンアミン塩酸塩に代えて1-ヒドロキシアダマンタン5.1g (PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して30倍モル)を添加したこと以外は、実施例10と同様にしてポリロタキサン26gを得た。

[0098] (実施例15)

(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調製

実施例1と同様にして、流動性のよい乳液状の擬ポリロタキサン水性分散体(固形分濃度13.3質量%)を得た。

レーザー回折式粒径測定装置を用いて測定した結果、擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は10 μ mであった。

[0099] (2) 擬ポリロタキサンの封鎖

調製した擬ポリロタキサン水性分散体750g(固形分濃度13.3質量%)に、攪拌翼を用い、700rpmの回転速度で攪拌しながら、封鎖剤としてアダマンタンアミン塩酸塩5.1g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基

を有する化合物の末端モル数に対して20倍モル)、予め2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン4.8gとN-メチルモルホリン2.8gとを混合し、反応させて得られた4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライド7.6g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して20倍モル)を添加し、60℃まで昇温し、同温度にて4時間その温度を保持し、反応させた。得られた混合物を遠心分離し、上澄み液を除去して得られた含液ケーキ状のポリロタキサンの、水300gを加えて攪拌下で70℃まで昇温し、同温度で60分間攪拌して、再度遠心分離し、上澄み液を除去した。この洗浄操作を更に2回繰り返す、得られた含液ケーキ状の精製ポリロタキサンを凍結乾燥(-10~20℃にて48時間乾燥)し、ポリロタキサン14gを得た。

[0100] (実施例16)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、アダマンタンアミン塩酸塩の添加量を10.2g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して40倍モル)、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドの添加量を15.2g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して40倍モル)としたこと以外は、実施例15と同様にしてポリロタキサン18gを得た。

[0101] (実施例17)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドの添加量を0.27g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して0.7倍モル)としたこと以外は、実施例16と同様にしてポリロタキサン15gを得た。

[0102] (実施例18)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、更にN-メチルモルホリンを

0.7 g (4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドに対して0.25倍モル) 添加したこと以外は、実施例15と同様にしてポリロタキサン39 gを得た。

[0103] (実施例19)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、更にN-メチルモルホリンを1.4 g (4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドに対して0.25倍モル) 添加したこと以外は、実施例16と同様にしてポリロタキサン50 gを得た。

[0104] (実施例20)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドの添加量を3.8 g (PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して10倍モル)、及び、更に添加するN-メチルモルホリンの添加量を0.35 g (4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドに対して0.25倍モル) としたこと以外は、実施例18と同様にしてポリロタキサン20 gを得た。

[0105] (実施例21)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、更にN-メチルモルホリンを2.8 g (4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドに対して0.5倍モル) 添加したこと以外は、実施例16と同様にしてポリロタキサン42 gを得た。

[0106] (実施例22)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、更に添加するN-メチルモルホリンの添加量を2.8 g (4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドに対して等倍モル) としたこと以外は、実施例18と同様にしてポリロタキサン20 gを得た。

[0107] (実施例 23)

「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、更に塩化ナトリウム 245 g (「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調整」の総仕込み量に対して濃度 24.6 質量%) を添加し、「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、反応温度を 80℃としたこと以外は、実施例 19 と同様にしてポリロタキサン 58 g を得た。

擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は 10 μm であった。

[0108] (実施例 24)

「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、更に硫酸ナトリウム 100 g (「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調整」の総仕込み量に対して濃度 11.8 質量%) を添加したこと以外は、実施例 18 と同様にしてポリロタキサン 52 g を得た。

擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は 10 μm であった。

[0109] (実施例 25)

「(1) 擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、得られた擬ポリロタキサン水性分散体を遠心分離して、上澄み液を除去し、擬ポリロタキサン水性分散体に占める擬ポリロタキサンの濃度(固形分濃度)が 30 質量%となるように、得られた含液ケーキ状のポリロタキサンに水を添加し、攪拌、混合して固形分濃度 30 質量%の擬ポリロタキサン水性分散体 330 g とし、「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、擬ポリロタキサン水性分散体 750 g (固形分濃度 13.3 質量%) に代えて擬ポリロタキサン水性分散体 330 g (固形分濃度 30 質量%) を使用したこと以外は、実施例 18 と同様にしてポリロタキサン 41 g を得た。

擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は 11 μm であった。

[0110] (実施例 26)

「（１）擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、得られた擬ポリロタキサン水性分散体を遠心分離して、上澄み液を除去し、擬ポリロタキサン水性分散体に占める擬ポリロタキサンの濃度（固形分濃度）が２５質量％、アセトンと水の質量比が１：１となるように、得られた含液ケーキ状のポリロタキサンに水及びアセトンを添加し、攪拌、混合して固形分濃度２５質量％の擬ポリロタキサン水性分散体４００ｇとし、「（２）擬ポリロタキサンの封鎖」において、擬ポリロタキサン水性分散体７５０ｇ（固形分濃度１３．３質量％）に代えて擬ポリロタキサン水性分散体４００ｇ（固形分濃度２５質量％）を使用したこと以外は、実施例１８と同様にしてポリロタキサン４６ｇを得た。

[0111]（実施例２７）

「（２）擬ポリロタキサンの封鎖」において、アダマンタンアミン塩酸塩の添加量を０．３１ｇ（PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して１．２倍モル）としたこと以外は、実施例１８と同様にしてポリロタキサン３８ｇを得た。

[0112]（実施例２８）

「（１）擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、得られた含液ケーキ状のポリロタキサンに、水及びアセトンに代えて水及びジメチルアセトアミドを添加したこと以外は、実施例２６と同様にしてポリロタキサン４６ｇを得た。

擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は１１μmであった。

[0113]（実施例２９）

「（１）擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、製造例１の方法で調製したPEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物に代えて製造例２の方法で調製したPEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物を使用し、「（２）擬ポリロタキサンの封鎖」において、アダマンタンアミン塩酸塩の添加量を３．５ｇ（PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合

物の末端モル数に対して40倍モル)、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドの添加量を5.5g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して40倍モル)、及び、更に添加するN-メチルモルホリンの添加量を0.5g(4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドに対して0.25倍モル)としたこと以外は、実施例19と同様にしてポリロタキサン42gを得た。

擬ポリロタキサン水性分散体中の擬ポリロタキサン粒子の体積平均粒子径は12 μ mであった。

[0114] (実施例30)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、封鎖剤としてアダマンタンアミン塩酸塩に代えて1-ヒドロキシアダマンタン5.1g(PEG鎖の両末端にカルボキシル基を有する化合物の末端モル数に対して30倍モル)を使用したこと以外は、実施例19と同様にしてポリロタキサン26gを得た。

[0115] (実施例31)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、三級アミンとしてN-メチルモルホリンに代えて1,4-ジメチルピペラジンを3.95g(2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジンに対して1.27倍モル)添加したこと以外は、実施例1と同様にしてポリロタキサン24gを得た。

[0116] (実施例32)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、三級アミンとしてN-メチルモルホリンに代えて1,4-ジメチルピペラジンを0.79g(4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロライドに対して0.25倍モル)添加したこと以外は、実施例18と同様にしてポリロタキサン30gを得た。

[0117] (実施例33)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、三級アミンとしてN-メチル

モルホリンに代えてN，N-ジイソプロピルエチルアミンを0.89g（4-（4，6-ジメトキシ-1，3，5-トリアジン-2-イル）-4-メチルモルホリニウムクロライドに対して0.25倍モル）添加したこと以外は、実施例18と同様にしてポリロタキサン31gを得た。

[0118]（実施例34）

「（2）擬ポリロタキサンの封鎖」において、N-メチルモルホリンの添加量を2.8g（2-クロロ-4，6-ジメトキシ-1，3，5-トリアジンに対して等倍モル）とし、更に1，4-ジメチルピペラジンを0.79g（2-クロロ-4，6-ジメトキシ-1，3，5-トリアジンに対して0.22倍モル）添加したこと以外は、実施例1と同様にしてポリロタキサン24gを得た。

[0119]（比較例1）

「（2）擬ポリロタキサンの封鎖」において、2-クロロ-4，6-ジメトキシ-1，3，5-トリアジン及びN-メチルモルホリンに代えてBOP試薬（ベンゾトリアゾール-1-イル-オキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウム・ヘキサフルオロフォスフェート）4.8g及びジイソプロピルエチルアミン3.5gを使用したこと以外は、実施例1と同様にして擬ポリロタキサンの封鎖を行ったが、封鎖反応が進行しないため、ポリロタキサンを得ることができなかった。

[0120]（比較例2）

「（1）擬ポリロタキサン水性分散体の調製」において、得られた擬ポリロタキサン水性分散体を凍結乾燥（-10～20℃にて48時間乾燥）し、得られた塊状の擬ポリロタキサンを粉砕して得られた粉末状の擬ポリロタキサン100gにジメチルホルムアミド650mlを加えて攪拌、混合することにより水性分散体とし、「（2）擬ポリロタキサンの封鎖」において、2-クロロ-4，6-ジメトキシ-1，3，5-トリアジン及びN-メチルモルホリンに代えてBOP試薬（ベンゾトリアゾール-1-イル-オキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウム・ヘキサフルオロフォスフェート）4.

8 g 及びジイソプロピルエチルアミン 3.5 g を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリロタキサン 5.6 g を得た。

[0121] (比較例 3)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、N-メチルモルホリンを使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして擬ポリロタキサンの封鎖を行ったが、封鎖反応が進行しないため、ポリロタキサンを得ることができなかった。

[0122] (比較例 4)

「(2) 擬ポリロタキサンの封鎖」において、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジンを使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして擬ポリロタキサンの封鎖を行ったが、封鎖反応が進行しないため、ポリロタキサンを得ることができなかった。

[0123] <評価>

実施例及び比較例で得られたポリロタキサンについて、NMR測定装置（バリアン・テクノロジーズ・ジャパン社製、「VARIAN Mercury-400BB」）を用いた¹H-NMRにより包接率を測定した。結果を表 1 に示した。

[0124]

[表1]

実施例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
包接率(%)	32	32	32	32	33	32	36	35	32	36	35	36	30	31	31
実施例															
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
包接率(%)	32	32	32	33	32	32	32	36	35	32	36	35	36	30	31
比較例															
	実施例														
	31	32	33	34	1	2	3	4							
包接率(%)	30	31	30	32	-	19	-	-							

産業上の利用可能性

[0125] 本発明によれば、高い包接率を有するポリロタキサンを工業的に有利な方法で製造することができるポリロタキサンの製造方法を提供することができる

。

請求の範囲

[請求項1]

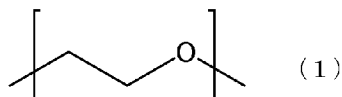
シクロデキストリンと、該シクロデキストリンの開口部に串刺し状に貫通して包接された下記式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物と、該式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端に配置され、シクロデキストリンの脱離を防止する封鎖基とを有するポリロタキサンの製造方法であって、

式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンとを水性媒体中で混合し、シクロデキストリン分子の開口部に前記式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物が串刺し状に包接された擬ポリロタキサン粒子を含有する擬ポリロタキサン水性分散体を得る工程１と、

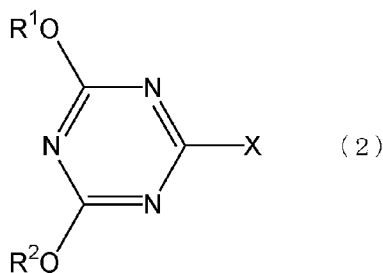
下記式（２）で表されるトリアジン化合物と、少なくとも１つの三級アミノ基を有する化合物と、前記工程１で得られた擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤とを混合し、前記擬ポリロタキサンにおける式（１）で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端に封鎖基を導入する工程２とを有する

ことを特徴とするポリロタキサンの製造方法。

[化1]



[化2]



式（２）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数１～４のアルキル基又は炭素数６～８のアリール基であり、 X はハロゲン原子を示す

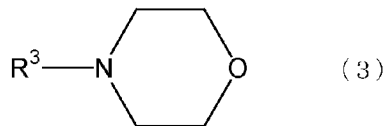
。

[請求項2] 式(2)で表されるトリアジン化合物は、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジンであることを特徴とする請求項1記載のポリロタキサンの製造方法。

[請求項3] 式(2)で表されるトリアジン化合物の使用量が式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端モル数に対して0.7~50倍モルであることを特徴とする請求項1又は2記載のポリロタキサンの製造方法。

[請求項4] 少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物は、下記式(3)で表されるモルホリン化合物であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のポリロタキサンの製造方法。

[化3]



式(3)中、R³は、炭素数1~4のアルキル基を示す。

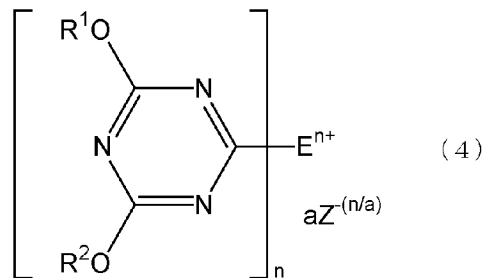
[請求項5] 式(3)で表されるモルホリン化合物は、N-メチルモルホリンであることを特徴とする請求項4記載のポリロタキサンの製造方法。

[請求項6] 少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物の使用量が式(2)で表されるトリアジン化合物1モルに対して0.1~3モルであることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載のポリロタキサンの製造方法。

[請求項7] 工程2は、式(2)で表されるトリアジン化合物と、少なくとも1つの三級アミノ基を有する化合物とを混合して反応させ、下記式(4)で表される四級アンモニウム塩を得る工程2-1と、得られた式(4)で表される四級アンモニウム塩と、工程1で得られた擬ポリロタキサン水性分散体と、封鎖剤とを混合する工程2-2とを有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載のポリロタキ

サンの製造方法。

[化4]

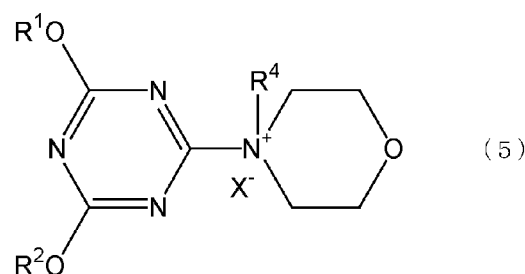


式(4)中、Eは、三級アミノ基を1又は2個有する有機基であり、かつ、前記三級アミノ基の窒素原子でトリアジン環に結合している1又は2個の有機基であり、nは、Eが三級アミノ基を1個有する場合は1であり、Eが三級アミノ基を2個有する場合は2であり、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基、又は、炭素数6～8のアリール基を示し、aは、1又は2で、nが1の場合は1であり、Z^{-(n/a)}は、(n/a)個のカウンターアニオンを示す。

[請求項8]

式(4)で表される四級アンモニウム塩は、下記式(5)で表される四級アンモニウム塩であることを特徴とする請求項7記載のポリロタキサンの製造方法。

[化5]



式(5)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～8のアリール基であり、R⁴は炭素数1～4のアルキル基であり、Xはハロゲン原子を示す。

[請求項9]

式(4)で表される四級アンモニウム塩の使用量が式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の末端モル数に対して0.7～50倍モルであることを特徴とする請求項7又は8記載のポリロタキサ

ンの製造方法。

- [請求項10] 工程2-2において、更に式(3)で示されるモルホリン化合物を添加することを特徴とする請求項7、8又は9記載のポリロタキサンの製造方法。
- [請求項11] 工程1で用いる式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の質量平均分子量が1000~50万であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載のポリロタキサンの製造方法。
- [請求項12] 工程1で用いる式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物の両末端基は、ともに水酸基、カルボキシル基、アミノ基のいずれかであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11記載のポリロタキサンの製造方法。
- [請求項13] 工程1で用いる式(1)で表される繰り返し構造単位を有する化合物とシクロデキストリンとの質量比が1:2~1:5であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12記載のポリロタキサンの製造方法。
- [請求項14] 工程1で用いる水性媒体は、水性有機溶媒と水との混合溶媒又は水であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載のポリロタキサンの製造方法。
- [請求項15] 工程2は、無機塩の存在下で実施されることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13又は14記載のポリロタキサンの製造方法。
- [請求項16] 工程2は、水性有機溶媒の存在下で実施されることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15記載のポリロタキサンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/074247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G65/329(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G65/00-65/48, C08B37/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
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.
E, X E, A	WO 2013/147301 A1 (Ube Industries, Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims; paragraphs [0006], [0009], [0012] to [0015], [0019], [0023] to [0024]; examples (Family: none)	1-9, 11-14, 16 10, 15
P, A	WO 2012/124220 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims & WO 2012/124219 A1 & WO 2012/124218 A1 & WO 2012/124217 A1	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 19 November, 2013 (19.11.13)		Date of mailing of the international search report 03 December, 2013 (03.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-154675 A (Kozo ITO), 16 June 2005 (16.06.2005), claims & US 2009/0088546 A1 & EP 1693399 A1 & WO 2005/052026 A1	1-16
A	WO 2005/080469 A1 (Kozo ITO), 01 September 2005 (01.09.2005), claims & JP 4821005 B & US 2009/0312490 A1 & EP 1707587 A1	1-16
A	JP 2005-255672 A (The New Industry Research Organization), 22 September 2005 (22.09.2005), paragraph [0005] (Family: none)	1-16
A	WO 2009/041666 A1 (Nanodex Inc.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; paragraphs [0044] to [0045] & US 2010/0209347 A1 & EP 2194068 A1	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G65/329(2006.01)i		
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.Cl. C08G65/00-65/48, 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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
E, X E, A P, A A	WO 2013/147301 A1 (宇部興産株式会社) 2013. 10. 03, 請求の範囲, [0006], [0009], [0012]-[0015], [0019], [0023]-[0024], 実施例 (ファミリーなし) WO 2012/124220 A1 (住友精化株式会社) 2012. 09. 20, 請求の範囲 & WO 2012/124219 A1 & WO 2012/124218 A1 & WO 2012/124217 A1 JP 2005-154675 A (伊藤耕三) 2005. 06. 16, 特許請求の範囲 & US 2009/0088546 A1 & EP 1693399 A1 & WO 2005/052026 A1	1-9, 11-14, 16 10, 15 1-16 1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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 19. 11. 2013	国際調査報告の発送日 03. 12. 2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 のぞみ 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4513

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2005/080469 A1 (伊藤耕三) 2005. 09. 01, 請求の範囲 & JP 4821005 B & US 2009/0312490 A1 & EP 1707587 A1	1-16
A	JP 2005-255672 A (財団法人新産業創造研究機構) 2005. 09. 22, 【0005】 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2009/041666 A1 (ナノデックス株式会社) 2009. 04. 02, 請求の範囲, [0044]-[0045] & US 2010/0209347 A1 & EP 2194068 A1	1-16