

(43) 国際公開日
2008 年 9 月 12 日 (12.09.2008)

PCT

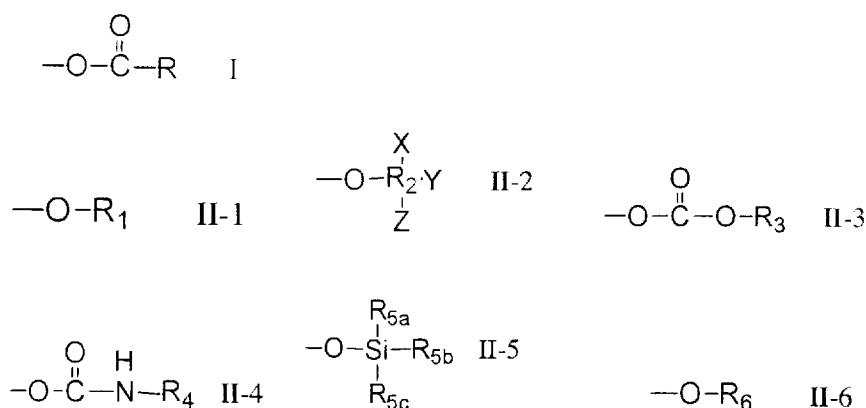
(10) 国際公開番号
WO 2008/108411 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 37/16 (2006.01) A61L 15/16 (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01) A61L 27/00 (2006.01)
A61K 47/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053966
- (22) 国際出願日: 2008 年 3 月 5 日 (05.03.2008)
- (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2007-056019 2007 年 3 月 6 日 (06.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): アドバ
ンスト・ソフトマテリアルズ株式会社 (ADVANCED
SOFTMATERIALS, INC.) [JP/JP]; 〒1130033 東京都
文京区本郷七丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): ルスリム クリ
スティアン (RUSLIM, Christian) [ID/JP]; 〒1130033
東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 アドバンスト・
ソフトマテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 麻
里子 (SUZUKI, Mariko) [JP/JP]; 〒1130033 東京都文
京区本郷七丁目 3 番 1 号 アドバンスト・ソフトマ
テリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 趙 長明 (ZHAO,
Changming) [CN/JP]; 〒1130033 東京都文京区本郷七
丁目 3 番 1 号 アドバンスト・ソフトマテリアルズ
株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 井波 実 (INAMI, Minoru); 〒1020093 東京都
千代田区平河町二丁目 3 番 1 1 号 花菱イマス平河
町ビル 4 階 成瀬・稲葉・井波特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

[続葉有]

(54) Title: POLYROTAXANES AND MATERIAL HAVING POLYROTAXANE, CROSSLINKED POLYROTAXANES AND MATERIAL HAVING THE CROSSLINKED POLYROTAXANE, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: ポリロタキサンおよびポリロタキサンを有する材料、架橋ポリロタキサン及び該架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法



(57) Abstract: 1) A polyrotaxane which has enhanced solubility and is soluble in various solvents, 2) a polyrotaxane which is reversibly responsive to an external stimulus, 3) a chemically crosslinked polyrotaxane which has a high Young's modulus and a high elongation and has a high transmittance, and/or 4) a chemically crosslinked polyrotaxane which is reversibly responsive to an external stimulus; and/or a material containing any of these; and/or processes for producing these. The polyrotaxanes each comprises: a pseudo-polyrotaxane having a structure constituted of cyclic molecules and a linear molecule with which the holes of the cyclic molecules are pierced to form a clathrate; and a blocking group disposed at each end of the pseudo-polyrotaxane so as to prevent the cyclic molecules from leaving. The cyclic molecules have a functional group represented by the following formula (I) and at least one functional group selected among functional groups represented by the following formulae (II-1) to (II-6).

(57) 要約: 本発明は、1) 種々の溶媒に可溶な溶解性を高めたポリ ロタキサン、2) 可逆的な外部刺激応答性を示すポリロタキサン、3) 高ヤング率及び高伸長率を有し且つ透過率が高い化学架橋ポリロタキサン、及び/又は 4) 可逆的な外部刺激応答性を示す化学架橋ポリロタキサン、並びに/もしくはこれらを含む材料、並びに/もしくはこれらの製法を提供する。 本発明は、環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包

[続葉有]



WO 2008/108411 A1



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, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

接されてなる擬ポリロタキサンの両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンであって、該環状分子が下記式 I の官能基、および下記式 I-1 ~ I-6 から選択される少なくとも 1 種類の官能基を有するポリロタキサンを提供する。

明 細 書

ポリロタキサンおよびポリロタキサンを有する材料、架橋ポリロタキサン及び該架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリロタキサンおよびポリロタキサンを有する材料、架橋ポリロタキサン及び該架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法に関する。

特に、本発明は、1)種々の溶媒に可溶な 溶解性を高めたポリロタキサン、2)可逆的な外部刺激応答性を示すポリロタキサン、3)高ヤング率及び高伸長率を有し且つ透過率が高い化学架橋ポリロタキサン、及び／又は4)可逆的な外部刺激応答性を示す化学架橋ポリロタキサン、並びに／もしくはこれらを含む材料、並びに／もしくはこれらの製法に関する。

背景技術

[0002] 従来、環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン、及び該ポリロタキサン同士を架橋させた架橋ポリロタキサンが特許文献1に開示されている。

特許文献1は、例えば環状分子として α -シクロデキストリン、直鎖分子としてポリエチレングリコールからなるポリ ロタキサンを開示するが、該ポリロタキサンは強アルカリ水、ジメチルスルホキシド(DMSO)にしか溶解しない。

ポリロタキサンの溶解性の向上を目的として、シクロデキストリンの水酸基の一部をヒドロキシプロピル基に置換した ポリロタキサン、又はアセチル基に置換したポリロタキサンが特許文献2に開示されている。

[0003] また、従来、熱可塑剤と逆な温度特性、すなわち低温側ではゾル状態、高温側ではゲル状態、を示す代表的なハイドロゲルとしてN,N'-ジイソプロピルアクリルアミド系高分子、ポリプロピレン系高分子が知られている。また、特許文献3は、ポリロタキサンに含まれるシクロデキストリンの水酸基をオキシアルキル化又はオキシアルキルカルバモイル化することにより、同様な温度応答特性を示すことを 開示する。さらに、該特

許文献3は、上記温度特性により、細胞培養媒体、創傷被覆材、生体接着剤などの医療やバイオテクノロジー分野に応用が期待されることが開示される。

特許文献1:特許第3475252号公報。

特許文献2:WO2005/080469。

特許文献3:WO2005/080470A1。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献2における溶解性の向上は不十分であり、可溶性溶媒が限定されている。アセトン、ジクロロメタン、アルコールなどの一般工業用溶媒に溶解可能なポリロタキサンが求められ、これによりポリロタキサンの様々な分野への応用が期待されている。

また、特許文献2に開示されるヒドロキシプロピル化ポリロタキサン又はアセチル化ポリロタキサンの架橋体は、可視領域における透過性を有するものの、未置換のポリロタキサンの架橋体よりも、粘弾性及び／又は伸長率、特に伸長率が劣っていた。製品として、高粘弾性を有し、伸長率が高く且つ可視領域において透過性を有する、いわゆる3者の要件を同時に満たす架橋ポリロタキサンが望まれているが、特許文献2のポリロタキサンは、これには十分には応えられなかった。

[0005] さらに、特許文献3のオキシアルキル化又はオキシアルキルカルバモイル化により得られる材料は、該温度特性を示すためには、該オキシアルキル化率又はオキシアルキルカルバモイル化率を高くする必要がある、それらの置換率を達成するためには製造上の課題が存在した。また、ゾルーゲル転移点を制御する要望がある一方、特許文献3の材料では、該転移点が制御できないか又は制御できる範囲が限定されていたという問題があった。

また、外部刺激応答性を有する材料として、高ヤング率、高伸長率及び／又は高透過率を有する化学架橋ポリロタキサンの開発が望まれていた。

[0006] そこで、本発明の目的は、上記の課題を解決することにある。

本発明の第1の目的は、種々の溶媒に可溶な溶解性を高めたポリロタキサン及び該ポリロタキサンを含有する材料、並びにそれらの製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、可逆的な外部刺激応答性を示すポリロタキサン及び該ポリロタキサンを含有する材料、並びにそれらの製造方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、高ヤング率及び高伸長率を有し且つ透過率が高い化学架橋ポリロタキサン及び該化学架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法を提供することにある。

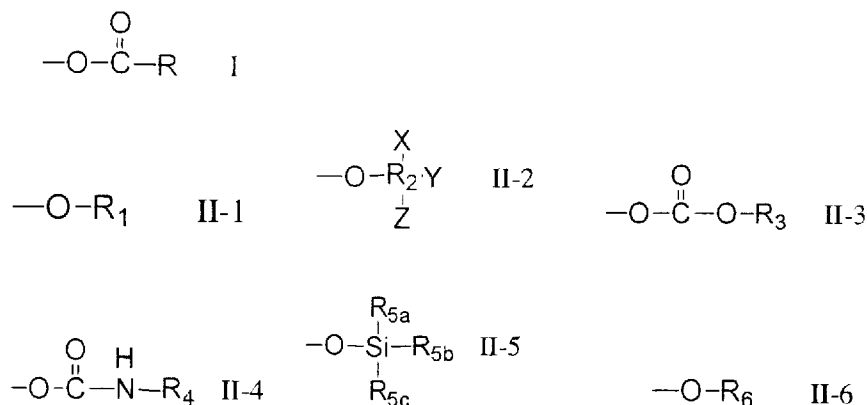
本発明の第4の目的は、可逆的な外部刺激応答性を示す化学架橋ポリロタキサン及び該化学架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、次の発明を見出した。

<1> 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンであって、該環状分子が下記式Iの官能基、および下記式II-1~II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R 、 R_1 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、炭素数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であってX~Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X~Zの残りは水素原子であり、 R_6 は光反応性基である)を有する、上記ポリロタキサン。

[0008] [化1]



[0009] <2> 上記<2>において、環状分子が水酸基を有する環状分子であり、該水酸基の一部が、式Iの官能基及び式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基によって置換されるのがよい。

<3> 上記<1>又は<2>において、ポリロタキサンは、外部刺激の有無により未架橋状態から架橋状態へ、又は架橋状態から未架橋状態へ、と可逆的に変化する可逆的外部刺激 応答性を有するのがよい。なお、未架橋状態とは該ポリロタキサンの2分子以上が共に未架橋である状態をいい、架橋状態とは該ポリロタキサンの少なくとも2分子が架橋する状態をいう。

<4> 上記<3>において、外部刺激が熱であるのがよい。

<5> 上記<3>又は<4>において、外部刺激が熱であり、未架橋状態から架橋状態、または、架橋状態から未架橋状態へと転移する転移温度の範囲が5～90℃、好ましくは10～80℃、より好ましくは20～60℃であるのがよい。

[0010] <6> 上記<2>～<5>において、水酸基を有する環状分子は、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択されるのがよい。

<7> 上記<2>～<6>において、環状分子の水酸基数を1とする場合、式Iの官能基数が0.05～0.9、好ましくは0.2～0.7、より好ましくは0.3～0.5であり、且つ式IIの官能基数が0.05～0.9、好ましくは0.2～0.7、より好ましくは0.3～0.5であるのがよい。

[0011] <8> 上記<1>～<7>のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ポリビニルアル

コール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリルースチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等;及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソブレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよく、例えばポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、より具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0012] <9> 上記<1>～<8>のいずれかにおいて、直鎖状分子は、その分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

<10> 上記<1>～<9>のいずれかにおいて、封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類(置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこ

れらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、置換されていてもよい多核芳香族類(置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

<11> 上記<1>～<10>のいずれかにおいて、環状分子が α -シクロデキストリン由来であり、直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

[0013] <12> 上記<1>～<11>のいずれかにおいて、環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

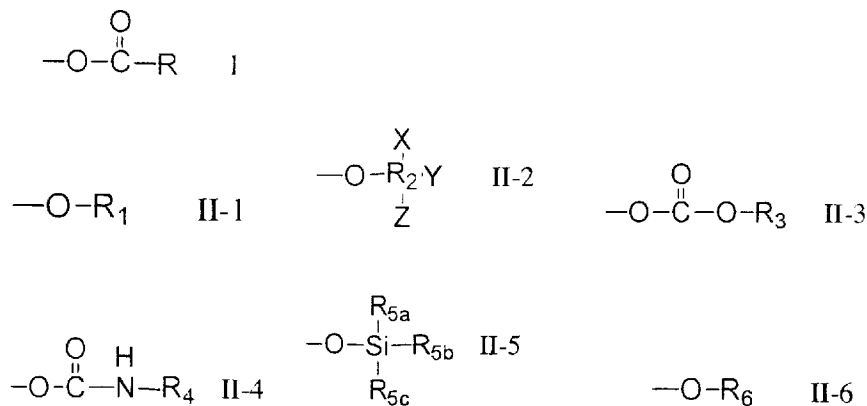
<13> 上記<1>～<12>のいずれかのポリロタキサンを含有する材料。

[0014] <14> 水酸基を有する環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンであって、該環状分子の水酸基の一部が下記式Iの官能基、および下記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R 、 R_1 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水

素原子3つを取り除いた置換基であってX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、NH₂基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、R₆は光反応性基である)に置換されてなる、上記ポリロタキサンの製造方法であって、

- 1) 擬ポリロタキサンを調製する擬ポリ ロタキサン調製工程；
- 2) 得られた擬ポリロタキサンの両端を封鎖基で 封鎖してポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程；及び
- 3) 環状分子の水酸基の一部を上記官能基に置換する官能基置換工程を有し、該官能基置換工程を
 - A) 1) 擬ポリロタキサン調製工程前、及び/または、
 - B) 2) ポリロタキサン調製工程後、
 に設ける、上記方法。

[0015] [化2]



[0016] <15> 上記<14>において、官能基置換工程を、2)ポリロタキサン調製工程後に設けるのがよい。

<16> 上記<14>又は<15>のいずれの官能基置換工程において、式Iの官能基を導入する工程を、

- X) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程前に；
 - Y) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程後に；又は
 - Z) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程と同時に；
- 行うのがよい。

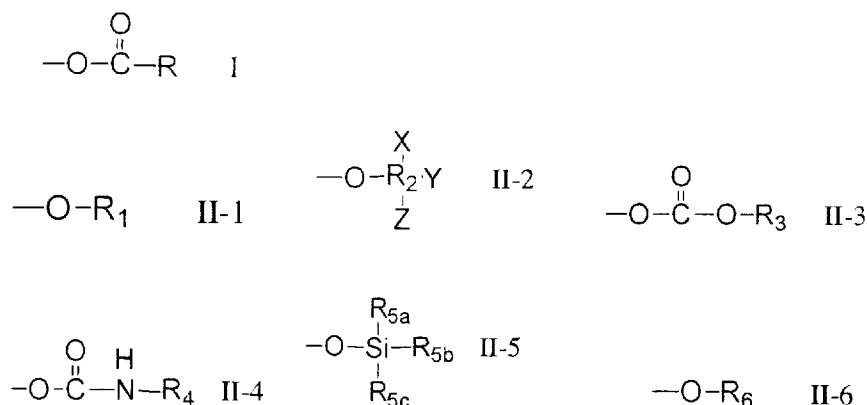
<17> 上記<14>～<16>のいずれかの官能基置換工程において、式Iの官

能基を導入する工程を、Y)式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程後に行うのがよい。

[0017] <18> 少なくとも2分子のポリロタキサンが物理結合を介して架橋してなる架橋ポリロタキサンであって、

該ポリロタキサンは、環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなり、該環状分子が下記式Iの官能基、および下記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R 、 R_1 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であってX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、 R_6 は光反応性基である)を有する、上記架橋ポリロタキサン。

[0018] [化3]



[0019] <19> 上記<18>において、環状分子が水酸基を有する環状分子であり、該水酸基の一部が、式Iの官能基及び式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基によって置換されるのがよい。

<20> 上記<18>又は<19>において、ポリロタキサンは、外部刺激の有無により、未架橋状態から架橋状態へ、又は架橋状態から未架橋状態へ、と可逆的に変化する可逆的外部刺激応答性を有するのがよい。なお、未架橋状態とは該ポリロタキサンの2分子以上が共に未架橋である状態をいい、架橋状態とは該ポリロタキサンの少なくとも2分子が架橋する状態をいう。

<21> 上記<20>において、外部刺激が熱であるのがよい。

<22> 上記<20>又は<21>において、外部刺激が熱であり、未架橋状態から架橋状態、または、架橋状態から未架橋状態へと転移する転移温度の範囲が5～90℃、好ましくは10～80℃、より好ましくは20～60℃であるのがよい。

[0020] <23> 上記<19>～<22>のいずれかにおいて、水酸基を有する環状分子は、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択されるのがよい。

<24> 上記<19>～<23>のいずれかにおいて、環状分子の水酸基数を1とする場合、式Iの官能基数が0.05～0.9、好ましくは0.2～0.7、より好ましくは0.3～0.5、且つ式IIの官能基数が0.05～0.9、好ましくは0.2～0.7、より好ましくは0.3～0.5であるのがよい。

[0021] <25> 上記<18>～<24>のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキ

シメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリ オレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリルースチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル－メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよく、例えばポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、より具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0022] <26> 上記<18>～<25>のいずれかにおいて、直鎖状分子は、その分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

<27> 上記<18>～<26>のいずれかにおいて 封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類(置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、置換されていても

よい多核芳香族類(置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

[0023] <28> 上記<18>～<27>のいずれかにおいて、環状分子が α -シクロデキストリン由来であり、直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

<29> 上記<18>～<28>のいずれかにおいて、環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

<30> 上記<18>～<29>のいずれかの架橋ポリロタキサンを含有する材料。

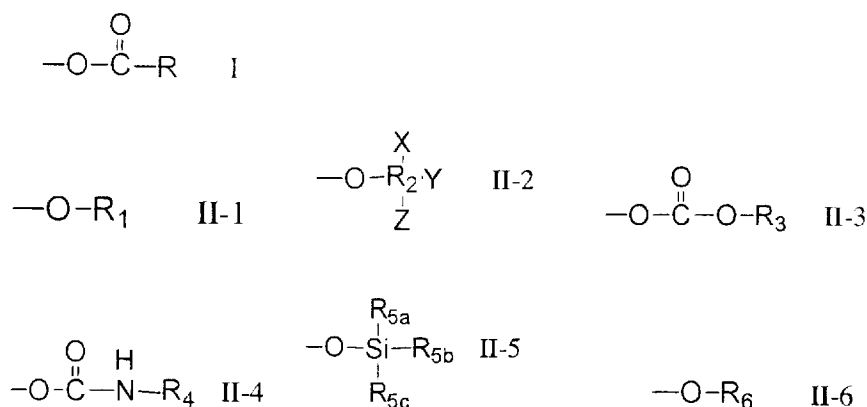
[0024] <31> 少なくとも2分子のポリロタキサンが物理結合を介して架橋してなる架橋ポリロタキサンの製造方法であつて、

該ポリロタキサンは、水酸基を有する環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなり、該環状分子の水酸基の一部が下記式Iの官能基、および下記式I-I-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R 、 R_1 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12

の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であつてX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、NH₂基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、R₆は光反応性基である)に置換されてなり、

- 1) 擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程；
 - 2) 該擬ポリロタキサンの両端を封鎖して ポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程；及び
 - 3) 環状分子の水酸基の一部を、式Iの官能基、および式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基に置換する官能基置換工程；
- によりポリロタキサンを得て、
- 4) 得られたポリロタキサンの少なくとも2分子を溶媒に溶解する工程；及び
 - 5) 溶媒中の少なくとも2分子のポリロタキサンに外部刺激を与えることにより、物理結合を介して、該ポリロタキサンが物理架橋する物理架橋工程；
- を有し、
- 3) 官能基置換工程を、
- A) 1) 擬ポリロタキサン調製工程前、及び／又は
- B) 2) ポリロタキサン調製工程後、
- に設ける、上記方法。

[0025] [化4]



[0026] <32> 上記<31>において、官能基置換工程を、2) ポリロタキサン調製工程後に設けるのがよい。

<33> 上記<31>又は<32>の官能基置換工程において、式Iの官能基を導入する工程を、

X) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程前に;

Y) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程後に;又は

Z) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程と同時に;

行うのがよい。

[0027] <34> 上記<31>～<33>のいずれかの官能基置換工程において、式Iの官能基を導入する工程を、Y) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程後に行うのがよい。

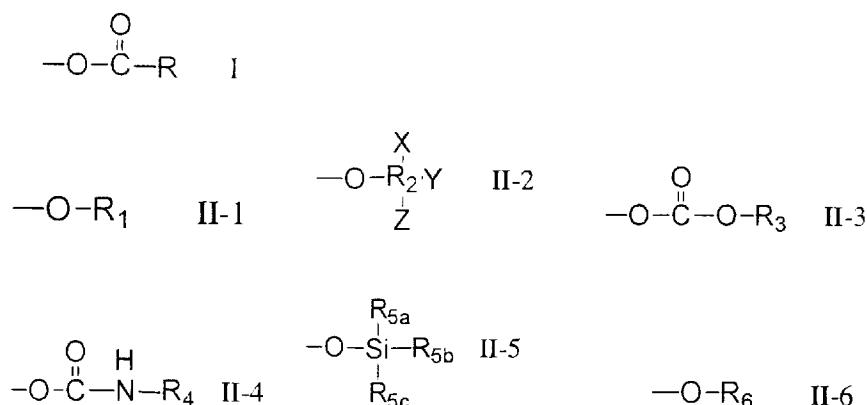
<35> 上記<31>～<34>のいずれかにおいて、溶媒が親水性溶媒であるのがよい。

[0028] <36> 第1のポリマー及び第1のポリロタキサンを有し、該第1のポリマーの全部又は一部と該第1のポリロタキサンの全部又は一部とが架橋してなる架橋ポリロタキサンであって、

前記第1のポリロタキサンは、第1の環状分子の開口部が第1の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第1の擬ポリロタキサンの両端に、第1の環状分子が脱離しないように第1の封鎖基を配置してなり、該ポリロタキサンの第1の環状分子が下記式Iの官能基、および下記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R 、 R_1 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状ア

ルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であつてX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、NH₂基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、R₆は光反応性基である)を有する、上記架橋ポリロタキサン。

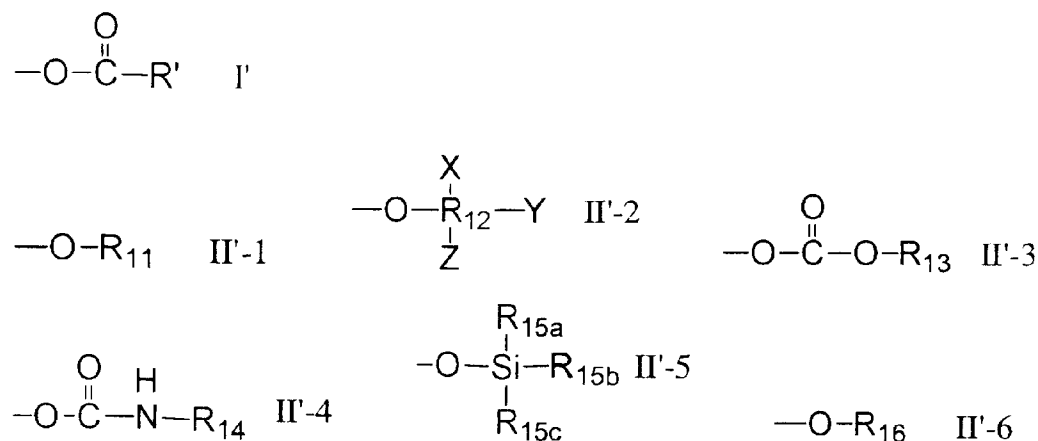
[0029] [化5]



[0030] <37> 上記<36>において、第1のポリマーが第2のポリロタキサンであり、該第2のポリロタキサンは、該第2の環状分子の開口部が該第2の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる該第2の擬ポリロタキサンの両端に、該第2の環状分子が脱離しないように該第2の封鎖基を配置してなり、該ポリロタキサンの該第2の環状分子が下記式I'の官能基、および下記式II'-1～II'-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中のR'、R₁₁、R₁₃及びR₁₄は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、R_{15a}、R_{15b}及びR_{15c}は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、R₁₂は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル

基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であつてX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、 R_{16} は光反応性基である)を有する、請求項36記載の架橋ポリロタキサン。

[0031] [化6]



[0032] <38> 上記<36>又は<37>において、環状分子が水酸基を有する環状分子であり、該水酸基の一部が、式Iの官能基及び式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基によって置換されるのがよい。

<39> 上記<36>～<38>のいずれかにおいて、架橋ポリロタキサンの透過率が波長400～800nmにおいて、90%/mm以上、好ましくは95%/mm以上、より好ましくは98%/mm以上であるのがよい。

<40> 上記<36>～<39>のいずれかにおいて、架橋ポリロタキサンの伸長率が100～1500%、好ましくは200%以上、より好ましくは300%以上、さらに好ましくは600%以上、最も好ましくは1000%以上であるのがよい。

<41> 上記<36>～<40>のいずれかにおいて、架橋ポリロタキサンは、透過率が波長400～800nmにおいて、90%/mm以上、好ましくは95%/mm以上、より好ましくは98%/mm以上であり、且つ伸長率が300%以上、好ましくは600%以上、より好ましくは1000%以上であるのがよい。

[0033] <42> 上記<36>～<41>のいずれかにおいて、架橋ポリロタキサンは、外部刺激の有無により、光学特性及び／又は膨潤収縮特性が、可逆的に変化するの

よい。

<43> 上記<42>において、外部刺激が熱であつて、温度が5℃～90℃、好ましくは10～80℃、より好ましくは20～60℃の範囲において光学特性及び／又は膨潤収縮特性が可逆的に変化するのよい。

<44> 上記<43>において、光学特性は、架橋ポリロタキサンの透明性であるのよい。なお、ここで、「透明性」とは、架橋ポリロタキサンの透過率が波長400～800nmにおいて、90％／mm以上、好ましくは95％／mm以上、より好ましくは98％／mm以上であることをいう。

<45> 上記<43>又は<44>において、膨潤収縮特性は、架橋ポリロタキサンの溶媒吸収及び／又は溶媒放出による含溶媒量の変化であるのよい。

[0034] <46> 上記<38>～<45>のいずれかにおいて、水酸基を有する第1及び／又は第2の環状分子は、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択されるのよい。

<47> 上記<38>～<46>のいずれかにおいて、第1及び／又は第2の環状分子の水酸基数を1とする場合、式Iの官能基数が0.05～0.9、好ましくは0.2～0.7、より好ましくは0.3～0.5、且つ式IIの官能基数が0.05～0.9、好ましくは0.2～0.7、より好ましくは0.3～0.5であるのよい。

[0035] <48> 上記<36>～<47>のいずれかにおいて、第1及び／又は第2の直鎖状分子が、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂

、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよく、例えばポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、より具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0036] <49> 上記<36>～<48>のいずれかにおいて、第1及び／又は第2の直鎖状分子は、その分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

[0037] <50> 上記<36>～<49>のいずれかにおいて、第1及び／又は第2の封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類（置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、置換されていてもよい多核芳香族類（置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

[0038] <51> 上記<36>～<50>のいずれかにおいて、第1及び／又は第2の環状

分子が α -シクロデキストリン由来であり、前記第1及び／又は第2の直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

<52> 上記<36>～<51>のいずれかにおいて、第1及び／又は第2の環状分子が第1及び／又は第2の直鎖状分子により串刺し状に包接される際に第1及び／又は第2の環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、第1及び／又は第2の環状分子が0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で第1及び／又は第2の直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

[0039] <53> 上記<36>～<52>のいずれかの架橋ポリロタキサンを含有する材料。特に上記<37>～<52>のいずれかの架橋ポリロタキサンを含有する材料。より特に上記<38>～<52>のいずれかの架橋ポリロタキサンを含有する材料。

[0040] <54> 第1のポリマー及び第1のポリロタキサンを有し、該第1のポリマーの全部又は一部と該第1のポリロタキサンの全部又は一部とが架橋してなる架橋ポリロタキサンの製造方法であって、

第1のポリロタキサンは、水酸基を有する第1の環状分子の開口部が第1の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第1の擬ポリロタキサンの両端に、第1の環状分子が脱離しないように第1の封鎖基を配置してなり、該ポリロタキサンの第1の環状分子の水酸基の一部が下記式Iの官能基、および下記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R 、 R_1 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチ

オエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であ
ってX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X
～Zの残りは水素原子であり、 R_6 は光反応性基である)に置換されてなり、

1) 第1の擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程;

2) 該第1の擬ポリロタキサンの両端を封鎖して第1のポリロタキサンを調製するポリロ
タキサン調製工程;及び

3) 第1の環状分子の水酸基の一部を、式Iの官能基、および式II-1～II-6から選
択される少なくとも1種類の官能基に置換する官能基置換工程;

により第1のポリロタキサンを得て、

4) 得られた第1のポリロタキサンと第1のポリマーとを化学結合により架橋する架橋工
程;

を有し、

3) 官能基置換工程を、

A) 1) 擬ポリロタキサン調製工程前、及び／又は

B) 2) ポリロタキサン調製工程後、

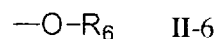
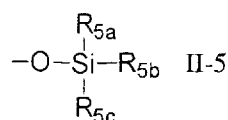
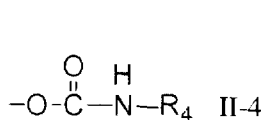
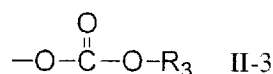
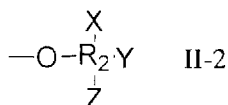
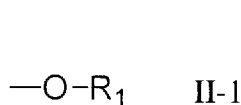
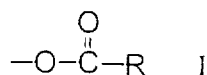
に設け、

4) 架橋工程を、

G) 架橋剤の添加による架橋反応、または

H) 該第1のポリロタキサンに含まれる光反応性基に光照射を行い、光架橋反応、
により行う、上記方法。

[0041] [化7]

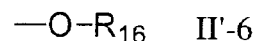
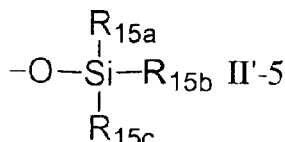
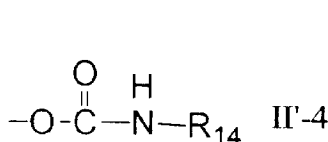
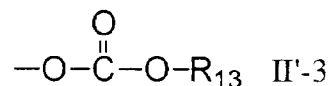
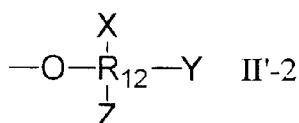
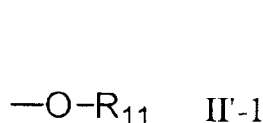
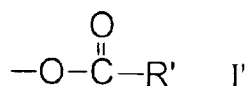


[0042] <55> 上記<54>において、第1のポリマーが第2のポリロタキサンであり、該第2のポリロタキサンは、第2の環状分子の開口部が第2の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第2の擬ポリロタキサンの両端に、第2の環状分子が脱離しないように第2の封鎖基を配置してなり、該ポリロタキサンの該第2の環状分子が下記式I'の官能基、および下記式II' - 1 ~ II' - 6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中のR'、R₁₁、R₁₃及びR₁₄は各々独立に、炭素数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基であり、R_{15a}、R_{15b}及びR_{15c}は各々独立に、炭素数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基であり、R₁₂は炭素数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であってX~Zのうち少なくとも1つが水酸基、NH₂基又はSH基から選ばれる基であり、X~Zの残りは水素原子であり、R₁₆は光反応性基である)を有し、

該第2のポリロタキサンは、

- 1') 前記第2の擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程;
 - 2') 該第2の擬ポリロタキサンの両端を封鎖して 前記第2のポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程;及び
 - 3') 第2の環状分子の水酸基の一部を、前記式I'の官能基、および前記式II' - 1 ~ II' - 6から選択される少なくとも1種類の官能基に置換する官能基置換工程;
- により得られるのがよい。

[0043] [化8]



[0044] <56> 上記<54>又は<55>において、4)架橋工程を、G)架橋剤の添加による架橋反応により行い、該架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、脂肪族多官能イソシアネート、芳香族多官能イソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジビニルスルホン、1, 1'-カルボニルジイミダゾール、アルコキシシラン類、およびそれらの誘導体、並びに光架橋反応開始剤からなる群から選ばれるのがよい。なお、光架橋反応開始剤として、キノン類、芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ビイミダゾール化合物及びその誘導体、N-フェニルグリシン類、チオキサントン類とアルキルアミノ安息香酸との組み合わせ、ビイミダゾール化合物及びその誘導体とミヒラーズケトンとの組み合わせ、アクリジン類、及びオキシムエステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。具体的には、2-エチルアントラキノ、オクタエチルアントラキノ、1, 2-ベンズアントラキノ、2, 3-ベンズアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2, 3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、1, 4-ナフトキノ、9, 10-フェナントラキノ、2-メチル-1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチルアントラキノ、3-クロロ-2-メチルアントラキノなどのキノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン[4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどのベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、トリアリールイミダゾリル二量体等のビイミダゾー

ル化合物及びその誘導体、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N-フェニルグリシン等のN-フェニルグリシン類、チオキサントン類とアルキルアミノ安息香酸の組み合わせ、例えばエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、2-クロルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、イソプロピルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチルとの組み合わせ、また、トリアリールイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物及びその誘導体とミヒラーズケトンとの組み合わせ、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-o-ベンゾインオキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム等のオキシムエステル類であるのがよい。好ましくは、ジエチルチオキサントン、クロルチオキサントン等のチオキサントン類、ジメチルアミノ安息香酸エチル等のジアルキルアミノ安息香酸エステル類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、トリアリールイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物及びその誘導体、9-フェニルアクリジン、N-フェニルグリシン類、及びこれらの組み合わせであるのがよい。なお、トリアリールイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物及びその誘導体としては、例えば、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,2',5-トリス-(o-クロロフェニル)-4-(3,4-ジメトキシフェニル)-4',5'-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4-ビス-(o-クロロフェニル)-5-(3,4-ジメトキシフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4,5-トリス-(o-クロロフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-クロロフェニル)-ビス-4,5-(3,4-ジメトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2,2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2,2'-ビス-(2,3-ジフルオロメチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2,2'-ビス-(2,4-ジフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2,2'-ビス-(2,5-ジフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2,2'-ビス-(2,6-ジフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2,2'-ビス-(2,3,4-トリフ

ルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 3, 5－トリフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 3, 6－トリフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 4, 5－トリフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 4, 6－トリフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 3, 4, 5－テトラフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 3, 4, 6－テトラフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体、2, 2'－ビス－(2, 3, 4, 5, 6－ペンタフルオロフェニル)－4, 4', 5, 5'－テトラキス－(3－メトキシフェニル)－イミダゾリル二量体等が挙げられる。

[0045] <57> 上記<54>～<56>のいずれかにおいて、官能基置換工程を、2) 及び／又は2')の第1及び／又は第2のポリロタキサン調製工程後に設けるのがよい。

<58> 上記<54>～<57>のいずれかの官能基置換工程において、式I又は式I'の官能基を導入する工程を、

X) 式II又は式II'のいずれか1つの官能基を導入する工程前に；

Y) 式II又は式II'のいずれか1つの官能基を導入する工程後に；又は

Z) 式II又は式II'のいずれか1つの官能基を導入する工程と同時に；

行うのがよい。

<59> 上記<54>～<58>のいずれかの官能基置換工程において、式I又は式I'の官能基を導入する工程を、Y) 式II又は式II'のいずれか1つの官能基を導入する工程後に行うのがよい。

発明の効果

[0046] 本発明により、種々の溶媒に可溶な溶解性を高めたポリロタキサン及び該ポリロタキサンを含有する材料、並びにそれらの製造方法を提供することができる。

また、本発明により、上記効果の他に、又は上記効果に加えて、可逆的な外部刺激応答性を示すポリロタキサン及び該ポリロタキサンを含有する材料、並びにそれらの

製造方法を提供することができる。

さらに、本発明により、上記効果の他に、又は上記効果に加えて、高ヤング率及び高伸長率を有し且つ透過率が高い化学架橋ポリロタキサン及び該化学架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれらの製造方法を提供することができる。

また、本発明により、上記効果の他に、又は上記効果に加えて、可逆的な外部刺激応答性を示す化学架橋ポリロタキサン及び該化学架橋ポリロタキサンを有する材料、並びにそれら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最良の形態

[0047] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、1)種々の溶媒に可溶である、いわゆる溶解性を高めたポリロタキサン、2)可逆的な外部刺激応答性を示すポリロタキサン、3)高ヤング率及び高伸長率を有し且つ透過率が高い化学架橋ポリロタキサン、及び／又は4)可逆的な外部刺激応答性を示す化学架橋ポリロタキサン、並びに／もしくはこれらを含む材料、並びに／もしくはこれらの製法を提供する。以下、順に説明する。

[0048] <いわゆる溶解性を高めたポリロタキサン>

本発明は、いわゆる溶解性を高めたポリロタキサン又はポリロタキサン、もしくはこれらを含む材料を提供する。ここで、「溶解性を高めた」とは、ポリロタキサンが溶解する溶媒の種類を増加させたこと、又は同一の溶媒であってもその溶解量を増加させたこと、もしくは、それらの双方をいう。

本発明のポリロタキサンは、式Iの官能基と、式II(具体的には式II-1～II-6)の官能基とを、双方共に有することにより、溶解性を高めることができる。溶解性を高めたポリロタキサンを用いることにより、溶媒の選択を広げることができる。溶媒の選択性が広がることにより、例えば後述の、他のポリマーとの混合架橋体を製造する際、従来、選択できなかったポリマーを用いることができ、所望の特性を有する混合架橋体を提供することができるなど、種々の効果を奏することができる。

[0049] 本発明のポリロタキサンは、環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなり、該環状分子が上記式Iの官能基、および上記式II-1～II-6から選択さ

れる少なくとも1種類の官能基を有する。

[0050] <<環状分子、並びに式I及び式IIの官能基>>

本発明のポリロタキサンの環状分子は、その開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接される分子であれば、特に限定されない。

環状分子は、式Iの官能基と、式IIの官能基(具体的には、式II-1~II-6のいずれか1つ又はそれ以上)とを有する。これにより、上述の効果を奏することができる。なお、式IIの官能基は、式II-1~II-6から選ばれる少なくとも1種であり、複数種、例えば2種、3種などが存在してもよい。

環状分子は、水酸基を有する環状分子であるのがよく、例えば、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択されるのがよい。環状分子が、上述のように、水酸基を有する場合、該水酸基の一部が、式I及び式IIの官能基により置換されてなるのがよい。

[0051] 式I及び式IIの官能基の量は、環状分子の水酸基数を1とする場合、式Iの官能基数が0.05~0.9、好ましくは0.2~0.7、より好ましくは0.3~0.5であり、且つ式Iの官能基数が0.05~0.9、好ましくは0.2~0.7、より好ましくは0.3~0.5であるのがよい。

[0052] 式Iの官能基数及び式IIの官能基数は、次のように測定することができる。例として環状分子に α -シクロデキストリン及び直鎖分子にポリエチレングリコールを用いた場合について、以下、説明する。

環状分子に α -シクロデキストリン、直鎖分子にポリエチレングリコールを用いた場合、 α -シクロデキストリン一分子の水酸基の数が18個であることを基準とする。1H-NMR(DMSO-d₆)の4.0~6.0ppm(α -シクロデキストリンの水酸基および α -シクロデキストリンの糖ユニットのC1のプロトンに由来)と3.0~4.0ppm(ポリエチレングリコールのプロトンに由来)の積分値の比率が一定である(例えば、1:2.2)。式IIの官能基がヒドロキシプロピル基の場合、ヒドロキシプロピル基の追加プロトンによって4.0~6.0ppmと3.0~4.0ppmの積分値の比率が変化する。また、新たにヒドロキシプロピルのCH₃のプロトンが1.0ppmに現れるため、1ppmと4.0~6.0ppmの積分値の比率、または1ppmと3.0~4.0ppmの積分値の比率から元の水

酸基の数(未置換ポリロタキサンの α -シクロデキストリンの水酸基)に対して、置換されたヒドロキシプロピル基の数が算出される。例えば、1ppmと4.0～6.0ppmの積分値の比率が1.1:1.0の場合、約48%の水酸基が置換されたことになる。

さらに、得られたヒドロキシプロピル化ポリロタキサンを式Iのアセチル基で置換する場合、新たに2.0ppmにアセチル基由来の CH_3 のプロトンのシグナルが現れる。なお、一部のアセチル基がヒドロキシプロピル基の水酸基にも置換されたため、ヒドロキシプロピル基の CH_3 に由来した1.0ppmのシグナルが分裂し、1.0と1.1ppmとなる。元の α -シクロデキストリンに対してヒドロキシプロピル基の量が決まっているので(ここでは48%)、2.0ppmと1.0～1.1ppmの積分値の比率により、アセチル基とヒドロキシプロピル基の相対量が算出される。したがって、元の α -シクロデキストリンに対するアセチル基の量も算出される。例えば、2.0ppmと1.0～1.1ppmの積分値の比率が0.97:1の場合、元の α -シクロデキストリンに対してアセチル基の置換量は $97\% \times 48\% = 47\%$ となる。

[0053] 式I又は式I'の官能基中、R又はR'は炭素数1～12、好ましくは1～9、より好ましくは1～5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であるのがよい。式I又は式I'の官能基の例として、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ などを挙げることができるが、これに限定されない。

式II-1又は式II'-1の官能基中、 R_1 又は R_{11} は炭素数1～12、好ましくは1～8、より好ましくは1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であるのがよい。式II-1又は式II'-1の官能基の例として、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ などを挙げることができるが、これに限定されない。

式II-2又は式II'-2の官能基中、 R_2 又は R_{12} は炭素数1～12、好ましくは1～8、より好ましくは1～4であるのがよい。式II-2又は式II'-2の官能基の例として、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ などを挙げることができるが、これに限定されない。

[0054] 式II-3又は式II'-3の官能基中、 R_3 又は R_{13} は炭素数1～12、好ましくは1～9、より好ましくは1～5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であるのがよい。式II-3又は式II'-3の官能基の例として、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}-$

$\text{CO-OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ などを挙げることができるが、これに限定されない。

式II-4又は式II'-4の官能基中、 R_4 又は R_{14} は炭素数1~12、好ましくは1~9、より好ましくは1~5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であるのがよい。式II-4又は式II'-4の官能基の例として、 $-\text{O-CO-NH-CH}_3$ 、 $-\text{O-CO-NH-CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O-CO-NH-(CH}_2)_5\text{CH}_3$ などを挙げることができるが、これに限定されない。

[0055] 式II-5又は式II'-5の官能基中、 $\text{R}_{5a} \sim \text{R}_{5c}$ 又は $\text{R}_{15a} \sim \text{R}_{15c}$ は炭素数1~12、好ましくは1~8、より好ましくは1~4の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基であるのがよい。式II-5の官能基の例として、 $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{O-Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{O-Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3)_3$ などを挙げることができるが、これに限定されない。

式II-6又は式II'-6の官能基中、 R_6 は光反応性基である。光反応性基として、不飽和結合基(例えば不飽和二重結合基)又は光感光性基を有する基、例えば有機残基を挙げることができる。

不飽和結合基、例えば不飽和二重結合基として、オレフィニル基を挙げることができるが、これに限定されない。

光感光性基として、シンナモイル基、シンナミリデン基、カルコン残基、イソクマリン残基、2,5-ジメトキシスチルベン残基、チミン残基、スチルピリジニウム残基、 α -フェニルマレイミド残基、アントラセン残基及び2-ピロン残基などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0056] 式II-1~II-6の官能基のうち、式II-1~II-3であるのが好ましく、より好ましくは式II-1及び/又はII-2であるのがよい。

[0057] <<直鎖状分子>>

本発明のポリロタキサンの直鎖状分子は、環状分子の開口部に串刺し状に包接され得るものであれば、特に限定されない。

例えば、直鎖状分子として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポ

リビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリルスチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよい。例えばポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレン、グリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよい。より具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0058] 直鎖状分子は、その分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

本発明のポリシロキサンにおいて、環状分子が α -シクロデキストリン由来であり、直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

[0059] 環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

なお、環状分子の最大包接量は、直鎖状分子の長さや環状分子の厚さにより、決定することができる。例えば、直鎖状分子がポリエチレングリコールであり、環状分子

が α -シクロデキストリン分子の場合、最大包接量は、実験的に求められている(Macromolecules 1993, 26, 5698-5703を参照こと。なお、この文献の内容はすべて本明細書に組み込まれる)。

[0060] <<封鎖基>>

本発明のポリロタキサンの封鎖基は、擬ポリロタキサンの両端に配置され、環状分子が脱離しないように作用する基であれば、特に限定されない。例えば、封鎖基として、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類(置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げるができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、置換されていてもよい多核芳香族類(置換基として、上記と同じものを挙げるができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

[0061] <外部刺激応答性>

本発明のポリロタキサンは、可逆的な外部刺激応答性を有する。

即ち、本発明のポリロタキサンは、外部刺激の有無により未架橋状態から架橋状態へ、又は架橋状態から未架橋状態へ、と可逆的に変化する可逆的外部刺激 応答性を有することができる。なお、未架橋状態とは該ポリロタキサンの2分子以上が共に未架橋である状態をいい、架橋状態とは該ポリロタキサンの少なくとも2分子が架橋する状態をいう。

[0062] ここで、外部刺激として、熱、pH、光、電場、磁場などを挙げるができるが、特に熱であるのがよい。

また、外部刺激が熱であり、未架橋状態から架橋状態、または、架橋状態から未架橋状態へと転移する転移温度の範囲が5～90℃、好ましくは10～80℃、より好ましくは20～60℃であるのがよい。

このように、本発明のポリロタキサンが、可逆的な外部刺激応答性、特に外部刺激が熱である場合に可逆的な応答性を有することにより、例えば、化粧品などの材料、DDS (例えば、温度変化による薬品の徐放性の制御、温度変化による体積収縮を利用した傷口の保護など)、バイオセンサ、アクチュエータなどへの応用を考えられる。また、転移温度を制御することにより、その応用分野も変化させることができる。例えば、体温において未架橋状態から架橋状態へと転移するポリロタキサンは、例えば眼科用薬品の眼内における薬品の滞留時間などを効果的に制御できる材料に応用することができる。

[0063] <物理結合を介する架橋ポリロタキサン>

本発明のポリロタキサンは、外部刺激の有無により未架橋状態から架橋状態へ、又は架橋状態から未架橋状態へ、と可逆的に変化する可逆的な外部刺激応答性を有することができる。したがって、本発明のポリロタキサンは、該ポリロタキサンの2分子以上が架橋することにより、物理結合を介する架橋ポリロタキサンを提供することができる。

本明細書において、「物理結合」とは、共有結合を主体とする化学結合に対比する形で用いられる用語であり、ファンデルワールス結合、水素結合、疎水性相互作用などがその代表例である。物理結合は、液体中で分子を結び付ける特性を持っている。

なお、物理結合を介して形成される架橋ポリロタキサンの各構成物、例えば環状分子、直鎖状分子などは、上述したものである。

本発明のポリロタキサンを用いて形成される架橋ポリロタキサン又は該架橋ポリロタキサンを有する材料は、それが可逆的な外部刺激 応答性、特に外部刺激が熱である場合に可逆的な応答性を有することから、上述と同様の分野へ応用を考えられる。

[0064] <化学結合を介する架橋ポリロタキサン>

本発明のポリロタキサンは、該ポリロタキサンとその他のポリマーとを化学結合により架橋させることにより、化学結合を介する架橋ポリロタキサン(以下、単に「化学架橋PR」と略記する場合がある)を提供することができる。また、該化学架橋PRを有する材料も提供することができる。なお、本発明の化学架橋PR中、ポリロタキサン由来の各

構成物、例えば環状分子、直鎖状分子などは、上述したものである。

[0065] 化学架橋PRは、他のポリマーに依存して、大別して2種が存在する。即ち、i)他のポリマーがポリロタキサンの場合、及びii)他のポリマーがポリロタキサン以外の一般のポリマー(以下、「一般ポリマー」と略記する)の場合、である。また、i)他のポリマーがポリロタキサンの場合、a)該ポリロタキサンが本発明のポリロタキサンであるとき、及びb)該ポリロタキサンが本発明のポリロタキサン以外の場合であるとき、の2種がある。

[0066] 本発明は、いずれも提供することができる。

特に、本発明のポリロタキサンは、高い溶解性を有するため、溶媒の選択を広げることができる。このため、従来のポリロタキサンでは使用できなかった溶媒に可溶であるため、一般ポリマーとの相溶性を向上させることができる。したがって、本発明は、従来、用いることができなかった一般ポリマーとの化学架橋PRを提供することができる。

[0067] <一般ポリマー>

本発明の化学架橋PRにおいて、一般ポリマーは、本発明のポリロタキサンと該ポリマーの少なくとも一部とが架橋するのがよい。特に、一般ポリマーは、本発明のポリロタキサンと該一般ポリマーの少なくとも一部とが、本発明のポリロタキサンの環状分子を介して結合し、架橋を形成するのがよい。このように、環状分子を介して架橋を形成することにより、環状分子が直鎖状分子上を移動することができ、これにより化学架橋PRの種々の特性をもたらすことができる。

[0068] 一般ポリマーは、該一般ポリマーのすくなくとも一部が物理的及び／又は化学的に架橋していてもよい。

本発明のポリロタキサンと一般ポリマーとの重量比((ポリロタキサン)/(一般ポリマー))は、1/1000以上、好ましくは1/100以上、より好ましくは1/10以上であるのがよい。

[0069] 一般ポリマーは、特に限定されないが、主鎖又は側鎖に—OH基、—NH₂基、—COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。なお、光架橋基として、ケイ皮酸、クマリン、カルコ

ン、アントラセン、スチリルピリジン、スチリルピリジニウム塩、スチリルキノリウム塩などを挙げるができるがこれらに限定されない。

[0070] 一般ポリマーは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。2種以上のポリマーを有していてもよく、2種以上のポリマーを有する場合には、少なくとも1種のポリマーがポリロタキサンと環状分子を介して結合しているのがよい。本発明の材料のポリマーがコポリマーである場合には、2種、3種又はそれ以上のモノマーから成ってもよい。コポリマーである場合、ブロックコポリマー、交互コポリマー、ランダムコポリマー、グラフトコポリマーなどの1種であるのがよい。

[0071] 一般ポリマーの例として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体を挙げるができるが、これらに限定されない。なお、誘導体として、上述の基、即ち-OH基、-NH₂基、-COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。

[0072] 本発明の化学架橋PR、特にii)－a)、即ち化学架橋する他のポリマーとして本発明のポリロタキサンを用いた化学架橋PRは、次の特性を有することができる。

<<化学架橋PRの特性－透過率、伸長率及びヤング率－>>

本発明の化学架橋PRは、高い透過率を有することができる。具体的には、本発明の化学架橋PRは、波長400～800nmにおいて、透過率が90%/mm以上、好ましくは95%/mm以上、より好ましくは98%/mm以上を奏することができる。

また、本発明の化学架橋PRは、その伸長率が100～1500%、好ましくは200%以上、より好ましくは300%以上、さらに好ましくは600%以上、最も好ましくは1000%以上を提供できる。

さらに、本発明の化学架橋PRは、波長400～800nmにおける透過率が90%/mm以上、好ましくは95%/mm以上、より好ましくは98%/mm以上であり、且つ伸長率が300%以上、好ましくは600%以上、より好ましくは1000%以上であることができる。

また、本発明の化学架橋PRは、高透過率と高伸長率を提供できるだけでなく、高ヤング率を提供することができる。例えば、本発明の化学架橋PRは、10kPa以上というヤング率を提供することができる。

したがって、本発明は、透過率、伸長率及びヤング率の3者を同時に満たす化学架橋PRを提供することができる。

[0073] <<化学架橋PRの特性－外部刺激応答性－>>

本発明の化学架橋PRは、外部刺激の有無により、光学特性及び／又は膨潤収縮特性が、可逆的に変化するのがよい。

特に、外部刺激が熱であって、温度が5℃～90℃、好ましくは10～80℃、より好ましくは20～60℃の範囲において光学特性及び／又は膨潤収縮特性が可逆的に変化するのがよい。

ここで、光学特性は、架橋ポリロタキサンの透明性であるのがよい。なお、「透明性」とは、架橋ポリロタキサンの透過率が波長400～800nmにおいて、90%/mm以上、好ましくは95%/mm以上、より好ましくは98%/mm以上であることをいう。

また、膨潤収縮特性は、架橋ポリロタキサンの溶媒吸収及び／又は溶媒放出による

含溶媒量の変化であるのがよい。即ち、膨潤収縮特性は、架橋ポリロタキサンの膨潤収縮の体積変化を、該架橋ポリロタキサンに含まれる溶媒量で規格化することができる。要するに、架橋体中に含有されている溶媒の含有率、含水率＝(ハイドロゲルの重量)／(乾燥したゲルの重量)により、架橋ポリロタキサンの膨潤収縮特性を規格化することができる。

[0074] 上述のような、外部刺激応答性を有する化学架橋PR又は該化学架橋PRを有する材料は、例えば、化粧品などの材料、即ち体温において有効成分放出を効果的に制御できる材料に応用することができる。

また、転移温度を種々制御することにより、DDS (例えば、温度変化による薬品の徐放性の制御、温度変化による体積収縮を利用した傷口の保護など)、上述の化粧品材料、バイオセンサ、アクチュエータなどに、本発明の架橋体を用いることができる。

さらに、転移温度における転移速度を種々 制御することにより、DDSにおける徐放速度の制御、化粧品材料における有効成分放出速度の制御などを行うことができる。なお、本発明において、転移温度及び／又は転移速度などは、化学架橋PRを構成する物質、例えば環状分子、直鎖状分子、式Iの官能基、式IIの官能基などの種々の組合せを行うことにより、制御することができる。

[0075] 上述の、本発明のポリロタキサン、該ポリロタキサンが2分子以上が物理結合を介して形成される物理架橋体、及び化学 架橋PR、並びにそれらを含む材料は、次の方法により製造することができる。

[0076] <本発明のポリロタキサンの製法>

本発明のポリロタキサンは、次のように製造することができる。

- 即ち、該方法は、1)擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程；
2)得られた擬ポリロタキサンの両端を封鎖基で 封鎖してポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程；及び
3)環状分子の水酸基の一部を上記官能基に置換する官能基置換工程を有し、
該官能基置換工程を
A) 1)擬ポリロタキサン調製工程前、及び/または、

B) 2) ポリロタキサン調製工程後、

に設けることにより、本発明のポリロタキサンを得ることができる。

なお、上記において、環状分子は、水酸基を有する分子であるのがよい。また、それ以外、ポリロタキサンを構成する物質、例えば直鎖状分子、封鎖基などは、上述と同様のものを用いることができる。

[0077] 1) 擬ポリロタキサン調製工程は、従来の種々の手法を用いることができる。例えば、WO2005/052026、WO2005/08469などを参照することができ、これらは本明細書に参照として全てが組み込まれる。

2) ポリロタキサン調製工程も、1) 擬ポリロタキサン調製工程と同様に、従来の種々の手法を用いることができる。例えば、WO2005/052026、WO2005/08469などを参照することができ、これらは本明細書に参照として全てが組み込まれる。

[0078] 3) 官能基置換工程は、環状分子の水酸基の一部を上記の官能基に置換する工程である。この工程は、A) 上記1) 擬ポリロタキサン調製工程前、及び/または、B) 上記2) ポリロタキサン調製工程後、に設けることができ、好ましくは上記2) ポリロタキサン調製工程後に設けるのがよい。

また、官能基置換工程において、式Iの官能基を導入する工程を、

X) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程前に；

Y) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程後に；又は

Z) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程と同時に；

行うのがよく、好ましくはY) 式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程後に行うのがよい。

[0079] より具体的には、3) 官能基置換工程は、次の諸条件下で行うのがよい。例えば、3) 官能基置換工程を、上記2) ポリロタキサン調製工程後に行う場合であって、式Iの官能基としてアセチル基を用いる場合、溶媒としてジメチルアセトアミド、無水酢酸、トリエチルアミンなどを用い、温度25℃で行うのがよい。

また、式IIの官能基、特に式II-2の官能基、例えばヒドロキシプロピル基を、式Iの官能基の導入後に、導入する場合、溶媒として水酸化ナトリウム水溶液、酸化プロピレン、温度25℃で行うのがよい。

[0080] <物理架橋体の製法>

上記で得られたポリロタキサン2分子以上が物理結合を介して形成される物理架橋体は、次のように製造することができる。

即ち、4) 上記で得られたポリロタキサンの少なくとも2分子を溶媒に溶解する工程；
及び

5) 溶媒中の少なくとも2分子のポリロタキサンに外部刺激を与えることにより、物理結合を介して、該ポリロタキサンが物理架橋する物理架橋工程；
により、製造することができる。

[0081] 4) 溶解工程において、溶媒は、ポリロタキサンを溶解するものであれば、特に限定されない。溶媒は、親水性溶媒であるのが好ましく、例えば水であるのがよい。

5) 物理架橋工程は、外部刺激を与える工程である。外部刺激として、上述のものを挙げることができ、特に熱であるのがよい。

[0082] <化学架橋PRの製法>

上記で得られたポリロタキサンを用いて、化学架橋PRは、次のように製造することができる。

即ち、4) 得られた第1のポリロタキサンと第1のポリマーとを化学結合により架橋する架橋工程；

を有することにより、化学架橋PRを得ることができる。

ここで、化学架橋工程は、用いるポリマー、用いるポリロタキサン(例えば、用いる式Iの官能基、式IIの官能基)などに依存するが、

該架橋工程を、G) 架橋剤の添加による架橋反応、または

H) 該第1のポリロタキサンに含まれる光反応性基に光照射を行い、光架橋反応、
により行うのがよい。

[0083] G) 架橋剤の添加による架橋反応の場合、該架橋剤として、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、脂肪族多官能イソシアネート、芳香族多官能イソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジビニルスルホン、1, 1'-カルボニルジイミダゾール、アルコキシシラン類、およびそれらの誘導体を挙げることができるが、

これらに限定されない。

[0084] H) 光架橋反応の場合、ポリロタキサンが式II-6の官能基を有し、該官能基の光反応性基が不飽和結合基である場合、光照射及び反応開始剤によって光架橋反応が開始され、不飽和結合基間で結合が生じる。この場合、反応場に反応開始剤を存在させてもよい。また、光反応性基が光感光性基である場合、反応開始剤を用いずに、光照射により光架橋反応が開始され、光感光性基間で結合が生じる。

[0085] 該反応開始剤として、キノン類、芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ビイミダゾール化合物及びその誘導体、N-フェニルグリシン類、チオキサントン類とアルキルアミノ安息香酸との組み合わせ、ビイミダゾール化合物及びその誘導体とミヒラーズケトンとの組み合わせ、アクリジン類、及びオキシムエステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのがよく、具体的には、2-エチルアントラキノ、オクタエチルアントラキノ、1, 2-ベンズアントラキノ、2, 3-ベンズアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2, 3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、1, 4-ナフトキノ、9, 10-フェナントラキノ、2-メチル-1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチルアントラキノ、3-クロロ-2-メチルアントラキノなどのキノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン[4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどのベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、トリアリールイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物及びその誘導体、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N-フェニルグリシン等のN-フェニルグリシン類、チオキサントン類とアルキルアミノ安息香酸の組み合わせ、例えばエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、2-クロルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、イソプロピルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチルとの組み合わせ、また、トリアリールイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物及びその誘導体とミヒラーズケトンとの組み合わせ、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-*o*-ベンゾインオキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル

)オキシム等のオキシムエステル類であるのがよい。好ましくは、ジエチルチオキサントン、クロル チオキサントン等のチオキサントン類、ジメチルアミノ安息香酸エチル等のジアルキルアミノ安息香酸エステル類、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、トリアリールイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物及びその誘導体、9-フェニルアクリジン、N-フェニルグリシン類、及びこれらの組み合わせであるのがよい。なお、トリアリールイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物及びその誘導体としては、例えば、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2, 2', 5-トリス-(o-クロロフェニル)-4-(3, 4-ジメトキシフェニル)-4', 5'-ジフェニルイミダゾリル二量体、2, 4-ビス-(o-クロロフェニル)-5-(3, 4-ジメトキシフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2, 4, 5-トリス-(o-クロロフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-クロロフェニル)-ビス-4, 5-(3, 4-ジメトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 3-ジフルオロメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 4-ジフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 5-ジフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 6-ジフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 3, 5-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 3, 6-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 4, 5-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダ

ゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 3, 4, 6-テトラフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体等が挙げられる。

以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0086] <1-1. (ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンの合成、置換率48%)>

直鎖分子ポリエチレングリコール(平均分子量:3.5万)、封鎖基アダマンタン基からなるアダマンタンポリロタキサン(以下、アダマンタンポリロタキサンを「APR」と略記する)を、WO2005/080469号公報に記載される方法と同様に、調製した。

三口フラスコに、環状分子 α -シクロデキストリン(以下、「 α -CD」と略記する場合がある)、APR 200gを1.5N NaOH水溶液1Lに溶解した後、プロピレンオキシド400gを4時間にかけて滴下(溶液温度は30°C以下)した。容器を密閉したまま20時間攪拌した後、6N塩酸で中和した。この溶液を透析チューブ(分画分子量12,000)にて、48時間、水道水流水下で透析した。さらに、精製水中で3時間2回行った。凍結乾燥を行い、得られたヒドロキシプロピル化APR(以下、「HAPR」と略記する場合がある)の収量は240gであった(α -CD包接量:0.27)。

$^1\text{H-NMR}$ よりヒドロキシプロピル置換率は約48%であった。GPCにより、平均重量分子量 M_w は120,000、分子量分布 M_w/M_n は1.3であった。TG/GTAによる熱分析結果、分解温度は350°C(空気中)であった。

$^1\text{H-NMR}$ 、($\text{DMSO}-d_6$ 、400MHz)、 δ (ppm) 1.0(s、1.1H)、3.0-4.0(m、3.6H)、4.0-6.0(m、1H)。

[0087] <1-2. HAPRのアセチル化物の合成;H=48%;E2=8%>

上記1-1で調製したHAPR(ヒドロキシプロピル化率48%)3.0gを脱水N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)45mlに溶解し、トリエチルアミン0.6ml、無水酢酸0.28ml(HAPRの水酸基数に対して10mol%)を順番に加えて、5h反応させた。その後、溶液をヘキサン360mlに滴下し、沈降物を透析チューブ(分画分子量12,000)にて、24

時間、水道水流水下で透析した。さらに、精製水中3時間2回行った。凍結乾燥を行い、得られた生成物(HAPRのアセチル化物。以下、「HAPRのアセチル化物」を一般に「E2-HAPR」と略記する場合がある)3.0gであった。GPCにより、平均分子量 M_w は150,000、分子量分布 M_w/M_n は1.2であった。TG/GTAによる熱分析結果、分解温度は346°C(空气中)である。 $^1\text{H-NMR}$ より、全水酸基数に対するアセチル化率、即ち α -CD由来の水酸基数を100%とした場合のアセチル化率は、8%であった。なお、以降、ヒドロキシプロピル化率を単に「H」と、アセチル化率を単に「E2」と略記する場合がある。実施例1で得られたE2-HAPRは、H=48%、E2=8%であった。

$^1\text{H-NMR}$ 、($\text{DMSO}-d_6$ 、400MHz)、 δ (ppm) 1.0(ds、1.0H)、2.0(ds、0.18H)、3.0-4.0(m、3.2H)、4.0-6.0(m、0.89H)。

実施例 2

[0088] <E2-HAPRの合成;H=48%;E2=18%>

実施例1-2のトリエチルアミンの量を1.2mlに、無水酢酸の量を0.556ml(HAPRの水酸基数に対して20mol%)に代えた以外、実施例1と同様な方法により、E2-HAPRを調製した。得られた生成物は3.0gであった。GPCにより、平均分子量 M_w は140,000、分子量分布 M_w/M_n は1.3であった。 $^1\text{H-NMR}$ より、全水酸基数に対してアセチル化率は18%であった(H=48%、E2=18%)。

$^1\text{H-NMR}$ 、($\text{DMSO}-d_6$ 、400MHz)、 δ (ppm) 1.0(ds、1.0H)、2.0(ds、0.37H)、3.0-6.4(m、4.3H)。

実施例 3

[0089] <E2-HAPRの合成;H=48%;E2=35%>

実施例1-2のトリエチルアミンの量を2.4mlに、無水酢酸の量を1.1ml(HAPRの水酸基数に対して40mol%)に代えた以外、実施例1と同様な方法により、E2-HAPRを調製した。得られた生成物は3.3gであった。GPCにより、平均分子量 M_w は140,000、分子量分布 M_w/M_n は1.2であった。 $^1\text{H-NMR}$ より、全水酸基数に対してアセチル化率は35%であった(H:48%、E2:35%)。

$^1\text{H-NMR}$ 、($\text{DMSO}-d_6$ 、400MHz)、 δ (ppm) 1.0(ds、1.0H)、2.0(ds、0.73

H)、3.0–6.4(m、4.3H)。

実施例 4

[0090] <E2-HAPRの合成;H=48%;E2=47%>

実施例1–2のトリエチルアミンの量を2.4mlに、無水酢酸の量を1.4ml(HAPRの水酸基数に対して50mol%)に代えた以外、実施例1と同様な方法により、E2-HAPRを調製した。得られた生成物は3.1gであった。GPCにより、平均重量分子量M_wは150,000、分子量分布M_w/M_nは1.3であった。¹H-NMRより、全水酸基数に対してアセチル化率は47%であった(H=48%、E2=47%)。

¹H-NMR、(DMSO-d₆、400MHz)、δ (ppm) 1.0(ds、1.0H)、2.0(ds、0.97H)、3.0–6.4(m、4.2H)。

実施例 5

[0091] <E2-HAPRの合成;H=48%;E2=79%>

実施例1–2のトリエチルアミン0.6mlをピリジン7.2mlに代え、無水酢酸の量を1.1mlに代えた以外、実施例1と同様な方法により、E2-HAPRを調製した。得られた生成物は3.8gであった。GPCにより、平均重量分子量M_wは170,000、分子量分布M_w/M_nは1.3であった。TG/DATによる熱分析結果、分解温度は343°C(空气中)であった。全水酸基数に対してアセチル化率は79%であった(H=48%、E2=79%)。

¹H-NMR、(DMSO-d₆、400MHz) δ (ppm) 1.0(s、1.0H)、2.0(s、1.7H)、3.0–6.4(m、3.8H)。

実施例 6

[0092] <6-1. HAPRの合成;H=9%>

APRの量を50g、1.5N NaOH水溶液の量を250g、プロピレンオキシドの量を15gとした以外、実施例1–1と同様な方法により、HAPRを調製した。GPCにより、平均重量分子量M_wは110,000、分子量分布M_w/M_nは1.3であった。TG/GTAによる熱分析結果、分解温度は300°C(空气中)である。¹H-NMRよりヒドロキシプロピル置換率は約9%であった。

¹H-NMR、(DMSO-d₆、400MHz) δ (ppm) 1.0(s、0.21H)、3.0–4.0(m、2

. 9H)、4. 0–6. 0(m, 1H)。

[0093] <6–2. E2–HAPRの合成;H=9%;E2=40%>

上記6–1で調製したHAPR(H=9%)3. 0gを脱水DMA45mlに溶解し、トリエチルアミン2. 9ml、無水酢酸2. 0mlを順番に加えて、5h反応させた。その後、溶液をヘキサン360mlに滴下し、沈降物を透析チューブ(分画分子量12,000)にて、24時間、水道水流水下で透析した。さらに、精製水中3時間2回行った。凍結乾燥を行い、E2–HAPRを調製した。得られた生成物は3. 3gであった。GPCにより、平均重量分子量Mwは130, 000、分子量分布Mw/Mnは1. 3であった。¹H-NMRより、全水酸基数に対してアセチル化率は40%であった(H=9%;E2=40%)。

¹H-NMR、(DMSO–d₆, 400MHz) δ (ppm) 1. 0(ds, 1. 0H)、2. 0(s, 4. 6H)、3. 0–6. 4(m, 19. 3H)。

実施例 7

[0094] <7–1. HAPRの合成;H=25%>

APRの量を50g、1. 5N NaOH水溶液の量を250g、プロピレンオキシドの量を45gとした以外、実施例1–1と同様な方法により、HAPRを調製した。GPCにより、平均重量分子量Mwは110, 000、分子量分布Mw/Mnは1. 3であった。TG/GTAによる熱分析結果、分解温度は328°C(空气中)であった。¹H-NMRよりヒドロキシプロピル置換率は約25%であった(H=25%)。

¹H-NMR、(DMSO–d₆, 400MHz) δ (ppm) 1. 0(s, 0. 56H)、3. 0–4. 0(m, 3. 3H)、4. 0–6. 0(m, 1H)。

[0095] <7–2. E2–HAPRの合成;H=25%;E2=40%>

上記7–1で調製したHAPR(H=25%)3. 0gを脱水DMA45mlに溶解し、トリエチルアミン2. 9ml、無水酢酸2. 0mlを順番に加えて、5h反応させた。その後、溶液をヘキサン360mlに滴下し、沈降物を透析チューブ(分画分子量12,000)にて、24時間、水道水流水下で透析した。さらに、精製水中3時間2回行った。凍結乾燥を行い、E2–HAPRを調製した。得られた生成物は3. 3gであった。GPCにより、平均重量分子量Mwは120, 000、分子量分布Mw/Mnは1. 3であった。¹H-NMRより、全水酸基数に対してアセチル化率は40%であった(E2=40%)。

^1H -NMR、(DMSO-d₆, 400MHz) δ (ppm) 1. 0(ds, 1. 0H)、2. 0(ds, 1. 6H)、3. 0-6. 4(m, 7. 2H)。

実施例 8

[0096] <8-1. HAPRの合成;H=63%>

APRの量を50g、1. 5N NaOH水溶液の量を250g、プロピレンオキシドの量を150gとした以外、実施例1-1と同様な方法により、HAPRを調製した。GPCにより、平均重量分子量M_wは130, 000、分子量分布M_w/M_nは1. 4であった。 ^1H -NMRよりヒドロキシプロピル置換率は約63%であった(H=63%)。

^1H -NMR、(DMSO-d₆, 400MHz) δ (ppm) 1. 0(s, 1. 4H)、3. 0-4. 0(m, 4. 1H)、4. 0-6. 0(m, 1H)。

[0097] <8-2. E2-HAPRの合成;H=63%;E2=40%>

上記8-1で調製したHAPR(H=63%)2. 0gを脱水DMA30mlに溶解し、ピリジン1. 3ml、無水酢酸1. 3mlを順番に加えて、5h反応させた。その後、溶液をヘキサン240mlに滴下し、沈降物を透析チューブ(分画分子量12,000)にて、24時間、水道水流水下で透析した。さらに、精製水中3時間2回行った。凍結乾燥を行い、E2-HAPRを調製した。得られた生成物は2. 1gであった。GPCにより、平均重量分子量M_wは140, 000、分子量分布M_w/M_nは1. 3であった。 ^1H -NMRより、全水酸基数に対してアセチル化率は40%であった。

^1H -NMR、(DMSO-d₆, 400MHz) δ (ppm) 1. 0(ds, 1. 0H)、2. 0(s, 0. 64H)、3. 0-6. 4(m, 3. 4H)。

実施例 9

[0098] <E3-HAPRの合成;H=48%;E3=27%>

実施例1の1-1で調製したHAPR(H=48%)3. 0gを脱水DMA45mlに溶解し、トリエチルアミン2. 0ml、無水プロピオン酸1. 9mlを順番に加えて、5h反応させた。その後、溶液をヘキサン360mlに滴下し、沈降物を透析チューブ(分画分子量12,000)にて、24時間、水道水流水下で透析した。さらに、精製水中3時間2回行った。凍結乾燥を行い、プロピオニル化したHAPR(上述のように「E3-HAPR」と略記する場合がある)を得た。得られた生成物2. 9gであった。GPCにより、平均重量分子量M_w

は140,000、分子量分布 M_w/M_n は1.2であった。 $^1\text{H-NMR}$ より、全水酸基数に対してプロピオニル化率は27%であった($\text{H}=48\%$; $\text{E3}=27\%$)。

$^1\text{H-NMR}$ 、($\text{DMSO}-d_6$, 400MHz) δ (ppm) 1.0(s, 1.0H)、2.0(s, 0.31H)、3.0–6.4(m, 2.2H)。

実施例 10

[0099] <10-1. 1,2-ジヒドロキシプロピル化ポリロタキサンの合成>

実施例1と同様に、APRを準備した。三口フラスコに、 α -CD、ポリエチレングリコール、APR50gを、1.5N NaOH水溶液250mlに溶解した後、グリンドール125gを1時間にかけて滴下した(溶液温度は30°C以下であった)。容器を密閉したまま20時間攪拌した後、塩酸で中和した。この溶液を透析チューブ(分画分子量12,000)にて、48時間、水道水流水下で透析した。さらに、精製水中3時間2回行った。凍結乾燥を行い、1,2-ジヒドロキシプロピル化APR(以下、単に「GAPR」と略記する)を得た(収量:59g)。 $^1\text{H-NMR}$ より全水酸基数に対して1,2-ジヒドロキシプロピル置換率(以下、単に「G」)は約42%であった($\text{G}:42\%$)。GPCにより、平均重量分子量 M_w は130,000、分子量分布 M_w/M_n は1.3であった。TG/DTAによる熱分析結果、分解温度は331°C(空气中)であった。

$^1\text{H-NMR}$ 、($\text{DMSO}-d_6$, 400MHz) δ (ppm) 3.0–4.0(m, 3.3H)、4.0–6.4(m, 1.0H)。

[0100] <10-2. E2-GAPRの合成; $\text{G}=42\%$; $\text{E2}=49\%$ >

上記10-1で調製したGAPR($\text{G}=42\%$)2.0gを脱水DMA30mlに溶解し、トリエチルアミン1.9ml、無水酢酸1.4mlを順番に加えて、5h反応させた。その後、溶液をヘキサン360mlに滴下し、沈降物を透析チューブ(分画分子量12,000)にて、24時間、水道水流水下で透析した。さらに、精製水中3時間2回行った。凍結乾燥を行い、アセチル化GAPR(以下、単に「E2-GAPR」と略記する)を調製した。得られた生成物は2.5gであった。GPCにより、平均重量分子量 M_w は150,000、分子量分布 M_w/M_n は1.3であった。 $^1\text{H-NMR}$ より、全水酸基数に対してアセチル化率は49%であった($\text{G}=42\%$; $\text{E2}=49\%$)。

$^1\text{H-NMR}$ 、($\text{DMSO}-d_6$, 400MHz) δ (ppm) 2.0(s, 1.0H)、3.0–6.4(m, 3.

1H)。

実施例 11

[0101] <E2+光反応性基-HAPRの合成>

実施例1の1-1で調製したHAPR(ヒドロキシプロピル化率48%)3.0gを脱水DMA45mlに溶解し、アクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工製)0.06mlを加えて、3h反応させた後、トリエチルアミン2.2ml、無水酢酸1.40mlを加えて、引き続き5時間反応させた。その後、溶液をヘキサン360mlに滴下し、沈降物を透析チューブ(分画分子量12,000)にて、24時間、水道水流水下で透析した。さらに、精製水中3時間2回行った。凍結乾燥を行い、HAPRのヒドロキシプロピル化 α -CDをさらにアセチル化及びアクリロイルオキシエチルカルバメート化(光反応性基)した、E2+光反応性基-HAPRを調製した。得られた生成物は3.2gであった。¹H-NMRより、全水酸基数に対してアセチル化率は16%で、アクリロイルオキシエチルカルバメート基の置換率は約2%であった。

[0102] (比較例1)

実施例1の1-1と同様に、ヒドロキシプロピル置換率が48%のHAPRを調製した。

[0103] (比較例2)

実施例10の10-1と同様に、1,2-ジヒドロキシプロピル置換率が42%のGAPRを調製した。

[0104] (比較例3)

実施例6の6-2と同様の方法により、APRにアセチル化のみを行った。即ち、実施例6の6-2において、HAPR(H=9%)3.0gの代わりにAPR3.0gを用い、3無水酢酸2.0mlの代わりに無水酢酸1.9mlを用い、塩化リチウム1.8gを用いた以外、実施例6の6-2と同様に反応を行い、 α -CDをアセチル化したE2-APRを得た。実施例6の6-2と同様に、アセチル化率を測定したところ、E2=40%であった。

[0105] (比較例4)

特許文献2記載の方法にしたがって、APRの α -CDのOH基をメチル化した。メチル化率は、95%(M=95%)であった。なお、得られたメチル化APRは、以下、「MAPR」と略記する場合がある。

[0106] (比較例5)

実施例1の1-1で得られたHAPR (H=48%)を、特許文献2記載の方法にしたがって、さらにOH基をメチル化した。該メチル化率は、98%であった。なお、得られたメチル化HAPRは、以下、「MHAPR」と略記する場合がある。

実施例1～11及び比較例1～5で得られたポリロタキサンを、表1にまとめる。

[0107] [表1]

表1. 実施例1～11及び比較例1～5で得たポリロタキサン

	1回目置換	2回目置換	略記
実施例1	H = 48%	E2 = 8%	E2-HAPR (H=48, E2=8)
実施例2	H = 48%	E2 = 18%	E2-HAPR (H=48, E2=18)
実施例3	H = 48%	E2 = 35%	E2-HAPR (H=48, E2=35)
実施例4	H = 48%	E2 = 47%	E2-HAPR (H=48, E2=47)
実施例5	H = 48%	E2 = 79%	E2-HAPR (H=48, E2=79)
実施例6	H = 9%	E2 = 40%	E2-HAPR (H=9, E2=40)
実施例7	H = 25%	E2 = 40%	E2-HAPR (H=25, E2=40)
実施例8	H = 63%	E2 = 40%	E2-HAPR (H=63, E2=40)
実施例9	H = 48%	E3 = 27%	E3-HAPR (H=48, E3=27)
実施例10	G = 42%	E2 = 49%	E2-GAPR (G=42, E2=49)
実施例11	H = 48%	E2 = 16% 光架橋性基2%	E2+光-HAPR (H=48, E2=8)
比較例1	H = 48%	—	HAPR (H=48)
比較例2	G = 42%	—	GAPR (G=42)
比較例3	E2 = 40%	—	E2-APR (E2=40)
比較例4	M = 95%	—	MAPR (M=95)
比較例5	H = 48%	M = 98%	MHAPR (H=48, M=98)

[0108] <A. 種々の溶媒における、種々のポリロタキサンの溶解性>

<<A-1. 1回目の置換のヒドロキシプロピル置換率が同じ場合>>

1回目の置換がヒドロキシプロピル化であり、該置換率が一定(H=48%)である場合の溶解性を比較した。具体的には、実施例1～5、実施例9、実施例11及び比較例1に関して、様々な溶媒における溶解性を比較した。これらの結果を表2に示す。なお、表2において、「○」、「△」及び「×」は、溶質としての各ポリロタキサン0.02gを溶媒1mlに入れ、2時間攪拌後、溶解した場合は○、溶け残りがある場合は△、溶けない場合を×とした。

表2から、アセチル化率が高くなる(E2の値が大きくなる)につれて、E2-HAPRのハロゲン系溶媒、例えばジクロロエタン、ジクロロメタンなどへの溶解性が向上するこ

とがわかる。また、2回目の置換がプロピオニル化(E3)である実施例9では、表2に記載した溶媒中、水を除いて、全ての溶媒に溶解することがわかる。

これらの結果から、本発明のポリロタキサンは、種々の溶媒への溶解性が向上したことがわかる。また、溶解性向上により、ポリロタキサンを溶解するための溶媒の選択性が高まったことがわかる。

[0109] [表2]

表 2. ヒドロキシプロピル基置換率を同一にした(48%) 場合の各ポリロタキサンの溶解性

E2-HAPR35 (H= 48%)のアセチル置換率(%)	比較例1					実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
	0	8	18	35	47	79				
溶媒	水	○	○	○	○	○	×			
	1N-水酸化ナトリウム	○	○	○	○	○	○			
	ジメチルスルホキシド	○	○	○	○	○	○			
	ジメチルホルムアミド	○	○	○	○	○	○			
	ジメチルアセトアミド	○	○	○	○	○	○			
	アセトニトリル	×	×	×	○	○	○			
	ジクロロエタン	×	×	△	○	○	○			
	ジクロロメタン	△	△	○	○	○	○			
	クロロホルム	△	○	○	○	○	○			
	アセトン	×	×	×	○	○	○			
	メチルエチルケトン	×	×	×	○	○	○			
	シクロヘキサノン	×	×	○	○	○	○			
	メタノール	○	○	○	○	○	○			
	エタノール	○	○	○	○	○	○			
	インプロピルアルコール	○	×	×	×	×	×			
	オクタノール	×	×	×	×	×	×			
酢酸エチル	×	×	×	×	○	○				
PEG300	○	○	○	×	×	×				

溶媒

[0110] <<A-2. 2回目の置換のアセチル置換率が同じ場合>>

2回目の置換がアセチル化であり、該置換率が一定(E2=40%)である場合の溶解性を比較した。具体的には、実施例6～8及び比較例3に関して、様々な溶媒における溶解性を比較した。なお、比較例3の置換はアセチル化のみである。これらの結果を表3に示す。なお、表3における「○」、「△」及び「×」の記号はA-1と同意である。

表3から、ヒドロキシプロピル化率が高くなる(Hの値が大きくなる)につれて、E2-HAPRの水、ハロゲン系溶媒(例えばジクロロエタン、ジクロロメタンなど)、ケトン系溶媒(例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、低分子量PEG(分子量300)への溶解性が向上することがわかる。

これらの結果から、本発明のポリロタキサンは、種々の溶媒への溶解性が向上したことがわかる。また、溶解性向上により、ポリロタキサンを溶解するための溶媒の選択性が高まったことがわかる。

[0111] [表3]

表 3. アセチル基置換率を同一にした(40%)場合の各ポリロタキサンの溶解性

E2-HAPR(E2=40%)の ヒドロキシプロピル置換率(%)		比較例3	実施例6	実施例7	実施例8
		0	9	25	63
溶媒	水	△	○	○	○
	1N-水酸化ナトリウム	○	○	○	○
	ジメチルスルホキシド	○	○	○	○
	ジメチルホルムアミド	○	○	○	○
	ジメチルアセトアミド	○	○	○	○
	アセトニトリル	×	×	○	○
	ジクロロエタン	×	×	○	○
	ジクロロメタン	×	×	○	○
	クロロホルム	○	○	○	○
	アセトン	×	×	○	○
	メチルエチルケトン	×	×	×	○
	シクロヘキサノン	×	○	○	○
	メタノール	×	×	○	○
	エタノール	×	×	×	×
	イソプロピルアルコール	×	×	×	×
	オクタノール	×	×	×	×
	酢酸エチル	×	×	×	○
	PEG300	×	○	○	○

[0112] <<A-3. 1回目の置換が1,2-ジヒドロキシプロピル化の場合>>

1回目の置換が1,2-ジヒドロキシプロピル化の場合であって該置換率が一定(G=42%)である場合の溶解性を比較した。具体的には、実施例10と比較例2に関して、様々な溶媒における溶解性を比較した。なお、比較例2の置換は1,2-ジヒドロキシプロピル化のみである。これらの結果を表4に示す。なお、表4における「○」、「△」及び「×」の記号はA-1と同意である。

表4から、さらにアセチル化したポリロタキサン(実施例10)は、アセチル化なしのポリロタキサン(比較例2)と比較して、ハロゲン系溶媒(例えばジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム)への溶解性が向上することがわかる。

これらの結果から、本発明のポリロタキサンは、種々の溶媒への溶解性が向上したことがわかる。また、溶解性向上により、ポリロタキサンを溶解するための溶媒の選択性が高まったことがわかる。

[0113] [表4]

表 4. 1 回目の置換が 1,2-ジヒドロキシプロピル化の場合 (G = 42%) の
各ポリロタキサンの溶解性

GAPR35 (G= 42%)及びそのアセチル化 (E2-GAPR35)		比較例 2	実施例 10
		GAPR	E2-GAPR
溶 媒	水	○	×
	1N-水酸化ナトリウム	○	○
	ジメチルスルホキシド	○	○
	ジメチルホルムアミド	○	○
	ジメチルアセトアミド	○	○
	アセトニトリル	×	○
	ジクロロエタン	×	○
	ジクロロメタン	×	○
	クロロホルム	×	○
	アセトン	×	×
	メチルエチルケトン	×	×
	シクロヘキサノン	×	×
	メタノール	×	×
	エタノール	×	×
	イソプロピルアルコール	×	×
	オクタノール	×	×
	酢酸エチル	×	×
	PEG300	×	×

実施例 12

- [0114] 実施例4で得られたE2-HAPR(H=48, E2=47) 40mgを水0.460mlに溶解して、直径6.0mmの蓋付ガラスチューブに入れた。温度計付水槽にてゾルからゲルになる転移温度を測定した。ガラスチューブを逆さまにして、ゲルが落下しない最低温度をゾルーゲル転移点とした。ゾルーゲル転移点は80℃であった。

実施例 13

- [0115] 実施例4で得られたE2-HAPR(H=48, E2=47) 50mgを水0.450mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は50℃であった。

実施例 14

- [0116] 実施例4で得られたE2-HAPR(H=48, E2=47) 75mgを水0.425mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は21℃であった。

実施例 15

- [0117] 実施例3で得られたE2-HAPR(H=48, E2=35) 75mgを水0.425mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は86℃であった。

実施例 16

- [0118] 実施例3で得られたE2-HAPR(H=48, E2=35) 100mgを水0.400mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は71℃であった。
- [0119] 実施例12～16のゾルーゲル転移点比較を図1に示す。図1からわかるように、用いるポリロタキサンの濃度を変化させることにより、ゾルーゲル転移点が顕著に変化することがわかる。また、用いるポリロタキサンの種類を変化させることによってもゾルーゲル転移点を変化させられることがわかる。

実施例 17

- [0120] 実施例8で得られたE2-HAPR(H=63, E2=40) 50mgを水0.450mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は57℃であった。

実施例 18

- [0121] 実施例8で得られたE2-HAPR(H=63, E2=40) 60mgを水0.440mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は29℃であった。

実施例 19

- [0122] 実施例8で得られたE2-HAPR(H=63, E2=40) 75mgを水0.425mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は20℃であった。

実施例 20

- [0123] 実施例7で得られたE2-HAPR(H=25, E2=40) 100mgを水0.400mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は88℃であった。
- [0124] 実施例17～20までのゾルーゲル転移点比較を図2に示す。図2からわかるように、用いるポリロタキサンの濃度を変化させることにより、ゾルーゲル転移点が顕著に変化することがわかる。また、用いるポリロタキサンの種類を変化させることによってもゾルーゲル転移点を変化させられることがわかる。

- [0125] (比較例6)

比較例4で得られたMAPR (M=95) 25mgを水0.475mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は28℃であった。

[0126] (比較例7)

比較例4で得られたMAPR (M=95) 50mgを水0.450mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は20℃であった。

[0127] (比較例8)

比較例4で得られたMAPR (M=95) 75mgを水0.425mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は16℃であった。

[0128] (比較例9)

比較例5で得られたMHAPR (H=48, M=98) 40mgを水0.460mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は51℃であった。

[0129] (比較例10)

比較例5で得られたMHAPR (H=48, M=98) 50mgを水0.450mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は44℃であった。

[0130] (比較例11)

比較例5で得られたMHAPR (H=48, M=98) 75mgを水0.425mlに溶解して、実施例12と同様な実験を行った。ゾルーゲル転移点は39℃であった。

[0131] 比較例6～11のゾルーゲル転移温度比較を図3に示す。図1又は2と比較して、濃度変化によるゾルーゲル転移点の変化が小さいことがわかる。

実施例12～20を、比較例6～11と比較すると、本発明、即ち実施例12～20は、用いるポリロタキサンの濃度によりゾルゲル転移点の変化が大きいことがわかる。また、実施例12～20は、用いるポリロタキサンの種類によっても、ゾルゲル転移点が大きく変化することがわかる。このことから、本発明のポリロタキサンは、その用いる種類及び／又は濃度によりゾルゲル転移点を大きく変化させることができる。よって、本発明により、所望の温度でゾルゲル転移を生じさせ得るポリロタキサン又は架橋ポリロタキサンをもたらすことができる。

実施例 21

[0132] <E2-HAPR (H=48, E2=47) の化学架橋体>

実施例4で得られたE2-HAPR(H=48, E2=47) 100mgをジメチルスルホキシド(DMSO) 0.50mlに溶解し、ヘキサメチレンジイソシアネート1.0 μ lを添加し、60°Cで10時間反応させて、架橋E2-HAPRを得た。この架橋ポリロタキサンを水中に入れ、水置換し、透明かつ粘弾性のあるハイドロゲルを得た。

厚み0.5mmの該架橋E2-HAPRを調製し、400nm～800nmまでの可視光領域での透過率を測定したところ、平均透過率は99.0%であった。

また、長さ20mm、幅4mm、厚み0.5mmの架橋E2-HAPRを調整し、粘弾性を測定した結果、図4に示す応力-歪曲線を得た。ヤング率18kPaであり、伸長率は1200%であった。

[0133] (比較例12)

＜未置換ポリロタキサンAPRの化学架橋体＞

実施例1で用いたのと同様のAPRを準備した。該APR 100mgをDMSO 0.50mlに溶解し、ヘキサメチレンジイソシアネート1.6 μ lを添加し、60°Cで10時間反応させて、架橋APRを得た。この架橋APRを水中に入れ、水置換し、透明かつ粘弾性のあるハイドロゲルを得た。

長さ20mm、幅4mm、厚み0.5mmの架橋APRを調整し、粘弾性を測定した結果、ヤング率456kPaであって、伸長率は790%であった。得られたゲルは不透明(透過率=5%)であった。

実施例 22

[0134] <E2-HAPR(H=25, E2=40)の化学架橋体＞

実施例7で得られたE2-HAPR(H=25, E2=40) 100mgをDMSO 0.50mlに溶解し、ヘキサメチレンジイソシアネート1.6 μ lを添加し、60°Cで10時間反応させて、架橋E2-HAPR(H=25, E2=40)を得た。この架橋E2-HAPRを水中に入れ、水置換し、透明かつ粘弾性のあるハイドロゲルを得た。

厚み0.5mmの該架橋E2-HAPRを調整し、400～800nmまでの可視光領域での透過率を測定したところ、平均透過率は99.8%であり、透過率が非常に高いことが分かった(図5)。

また、長さ20mm、幅4mm、厚み0.5mmの該架橋ポリロタキサンを調整し、粘弾

性を測定した結果、ヤング率24kPaであって、伸長率は325%であった。

[0135] (比較例13)

＜ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンHAPR (H=48) の化学架橋体＞

比較例1で得られたHAPR (H=48) 100mgをDMSO0.50mlに溶解し、ヘキサメチレンジイソシアネート1.6 μ lを添加し、60°Cで10時間反応させて、架橋HAPRを得た。この架橋HAPRを水中に入れ、水置換し、透明かつ粘弾性のあるハイドロゲルを得た。

厚み0.5mmの該架橋HAPRを調整し、400～800nmまでの可視光領域での透過率を測定したところ、平均透過率は99%であった。

長さ20mm、幅4mm、厚み0.5mmの該架橋HAPRを調整し、粘弾性を測定した結果、ヤング率12kPaであって、伸長率は90%であった。

実施例 23

[0136] ＜E2-HAPR (H=63, E2=40) の化学架橋体＞

実施例8で得られたE2-HAPR (H=63, E2=40) 100mgをDMSO0.50mlに溶解し、ヘキサメチレンジイソシアネート1.6 μ lを添加し、60°Cで10時間反応させて、架橋E2-HAPR (H=63, E2=40)を得た。この架橋E2-HAPRを水中に入れ、水置換し、透明かつ粘弾性のあるハイドロゲルを得た。

厚み0.5mmの該架橋E2-HAPRを調整し、400～800nmまでの可視光領域での透過率を測定したところ、平均透過率は97%であった。

長さ20mm、幅4mm、厚み0.5mmの該架橋ポリロタキサンを調整し、粘弾性を測定した結果、ヤング率28kPaであって、伸長率は450%であった。

[0137] [表5]

表 5 .

	ポリロタキサン	平均透過率	ヤング率	伸長率
実施例 2 1	E2-HAPR (H=48, E2=47)	99.0%	18kPa	1200%
実施例 2 2	E2-HAPR (H=25, E2=40)	99.8%	24kPa	325%
実施例 2 3	E2-HAPR (H=63, E2=40)	97%	28kPa	450%
比較例 1 2	APR	不透明 (5%)	456kPa	790%
比較例 1 3	HAPR (H=48)	99%	28kPa	90%

[0138] 実施例21～23並びに比較例12及び13を、表5にまとめる。

実施例21～23と比較例12及び13とを比較すると、次のことがわかる。即ち、実施例21～23は、高いヤング率及び高い伸長率を有し且つ透過度も高く、高いヤング率、高い伸長率及び高い透過度の3者が同時に達成できることがわかる。一方、比較例12は、ヤング率及び伸長率は高いが透過度が劣り、比較例13は透過度及びヤング率は高いが伸長率が劣る。したがって、本発明により、高いヤング率、高い伸長率及び高い透過度の3者が同時に達成できる架橋ポリロタキサンを提供できることがわかる。

実施例 24

[0139] <メチルエチルケトンでの架橋E2-HAPR(H=48, E2=47)の調製>

実施例4で得られたE2-HAPR(H=48, E2=47) 100mgをメチルエチルケトン 0.50mlに溶解し、ヘキサメチレンジイソシアネート8 μ lを添加し、40℃で5時間反応させた結果、透明、且つ粘弾性のある架橋E2-HAPR(H=48, E2=47)を得たことを確認した。

実施例 25

[0140] <クロロホルムでの架橋E2-HAPR(H=48, E2=47)の調製>

実施例4で得られたE2-HAPR(H=48, E2=47) 100mgをクロロホルム0.50 mlに溶解し、ヘキサメチレンジイソシアネート8 μ lを添加し、室温(25℃)で24時間反応させた結果、透明、且つ粘弾性のある架橋E2-HAPR(H=48, E2=47)を得たことを確認した。

[0141] 実施例24及び25から、本発明のポリロタキサンは、種々の溶媒への溶解性が高まったことから、従来(水又はDMSO)とは異なる溶媒を用いて架橋ポリロタキサンを提供できることがわかる。

実施例 26

[0142] <メチルエチルケトンでのE2-HAPR(H=48, E2=47)とポリ(4-ビニルフェノール)との混合架橋体の調製>

実施例4で得られたE2-HAPR(H=48, E2=47) 50mg及びポリ(4-ビニルフェノール) 50mgをメチルエチルケトン0.50mlに溶解し、ヘキサメチレンジイソシアネート8 μ lを添加し、40℃で5時間反応させた結果、透明、且つ粘弾性のあるE2-H

APR (H=48, E2=47)とポリ(4-ビニルフェノール)混合架橋材料を得たことを確認した。

このことから、次のことが分かる。即ち、ポリ(4-ビニルフェノール)は、従来のポリロタキサン[®]の可溶性溶媒(水又はDMSO)には難溶であったため、ポリロタキサンとの混合架橋体を調製することは従来困難であった。しかしながら、本発明により、ポリロタキサン[®]の種々の溶媒に対する溶解性を高めたため、混合架橋体を調製するためのポリマーの選択性を高めることができる。具体的には、本実施例により、ポリ(4-ビニルフェノール)との混合架橋体を得られることができた。

実施例 27

[0143] <架橋E2-HAPR (H=48, E2=47)の光学特性及び膨潤性評価>

実施例21と同様に、架橋E2-HAPR (H=48, E2=47)を調製し、該架橋E2-HAPR (H=48, E2=47)を水中に入れ、水置換し、ハイドロゲルを得た。

得られたハイドロゲルについて温度を変化させて、可視光線領域の波長における透過率を測定した。その結果を図6に示す。

図6から、透過率が温度変化に顕著に応答することが明確である。また、温度を25℃において、長辺20mm、短辺4mm、厚み0.5mmのハイドロゲルが5℃になると長辺32mm、短辺7mm、厚み0.8mmのハイドロゲルに膨潤した。温度を25℃に戻すと、ハイドロゲルは収縮し、長辺20mm、短辺4mm、厚み0.5mmの形状へと戻った。

温度変化による架橋体の溶媒による膨潤収縮の体積変化を規格化するため、架橋体中に含有されている溶媒の含有率(含水率=ハイドロゲルの重量/乾燥したゲルの重量)を調べた。その結果も、図6に示す。

図6に示すように、温度変化によって透過率変化が顕著なので、材料の透明-不透明状態の変化が迅速に起こる。本実施例の場合、例えば体温(約36℃)と室温(約22℃)との間で転移温度を調整できたため、架橋体に触れると(架橋体が体温とほぼ同温となるため)不透明になり、離れたら(室温となるため)透明に戻るという機能を有する材料を実現した。

したがって、このような機能を有する材料は、例えば、化粧品などの材料、即ち体温

において有効成分放出を効果的に制御できる材料に応用することができる。

また、転移温度を種々制御することにより、DDS (例えば、温度変化による薬品の徐放性の制御、温度変化による体積収縮を利用した傷口の保護など)、上述の化粧品材料、バイオセンサ、アクチュエータなどに、本発明の架橋体を用いることができる。

実施例 28

[0144] < 架橋E2-HAPR (H=48, E2=35) ハイドロゲルの調製 >

実施例3で得られたE2-HAPR (H=48, E2=35)を用いて、実施例21と同様に、架橋E2-HAPR (H=48, E2=35)を得た。該架橋E2-HAPR (H=48, E2=35)を水中に入れ、水置換し、ハイドロゲルを得た。

< 架橋E2-HAPR (H=48, E2=35) ハイドロゲルの光学特性及び膨潤性評価 >

実施例27と同様に、得られたハイドロゲルの光学特性、即ち温度変化に伴う可視光線領域の波長における透過率を測定した。その結果を図7に示す。透過率が温度変化に顕著に応答することが明確である。

また、温度変化によるゲルの中に含有されている水分(含水率=ハイドロゲルの重量/乾燥したゲルの重量)変化も図7に示す。

本実施例の架橋体も、上記実施例27と同様に、可逆的に体積変化することがわかった。実施例27よりその変化は緩やかであるが、実施例27と同様に、透過率も温度により可逆的に変化することがわかった。なお、緩やかな変化は、上述の化粧品などの材料において、緩やかな有効成分の放出を行うなどの効果を奏することができる。

実施例 29

[0145] < 架橋E2-HAPR (H=63, E2=40) ハイドロゲルの光学特性及び膨潤性評価 >

実施例23と同様に、架橋E2-HAPR (H=63, E2=40)を調製し、該架橋E2-HAPR (H=63, E2=40)を水中に入れ、水置換し、ハイドロゲルを得た。

得られたハイドロゲルについて温度を変化させて、可視光線領域の波長における透過率を測定した。その結果を図8に示す。透過率が温度変化に顕著に応答することが明確である。また、温度変化によるゲルの中に含有されている水分(含水率=ハイドロゲルの重量/乾燥したゲルの重量)変化も図8に示す。

本実施例の架橋体も、上記実施例27と同様に、可逆的に体積変化することがわかった。また、実施例27と同様に、透過率も温度により急激に変化し且つ可逆的に変化することがわかった。

実施例 30

[0146] <架橋E2-HAPR (H=25, E2=40) ハイドロゲルの光学特性及び膨潤性評価>

実施例22と同様に、架橋E2-HAPR (H=25, E2=40)を調製し、該架橋E2-HAPR (H=25, E2=40)を水中に入れ、水置換し、ハイドロゲルを得た。

得られたハイドロゲルについて温度を変化させて、可視光線領域の波長における透過率を測定した。その結果を図9に示す。透過率が温度変化に顕著に応答することが明確である。また、温度変化によるゲルの中に含有されている水分(含水率=ハイドロゲルの重量/乾燥したゲルの重量)変化も図9に示す。

本実施例の架橋体も、上記実施例28と同様に、可逆的に体積変化することがわかった。なお、実施例27よりその変化は緩やかであるが、実施例28と同様に、透過率も温度により可逆的に変化することがわかった。

[0147] (比較例14)

<架橋HAPRハイドロゲルの光学 特性及び膨潤性評価>

比較例13と同様に、架橋HAPR (H=48%)を調製し、該架橋HAPR (H=48%)を水中に入れ、水置換し、ハイドロゲルを得た。

得られたハイドロゲルについて温度を変化させて、可視光線領域の波長における透過率を測定した。その結果を図10に示す。また、温度変化によるゲルの中に含有されている水分(含水率=ハイドロゲルの重量/乾燥したゲルの重量)変化も図10に示す。

図10から、比較例14のハイドロゲルは、透過率が温度変化によってほとんど変化しないことがわかる。また、ゲル中の水分変化(=体積変化)も、温度変化によってほとんど変わらないことがわかる。

上記実施例27～30及び比較例14から、本発明の架橋体は、外部刺激応答性を示すことがわかる。特に、本発明の架橋体は、外部刺激が熱である場合に、該熱に対して透過率及び/又は体積が変化する 外部刺激応答性を示すことがわかる。

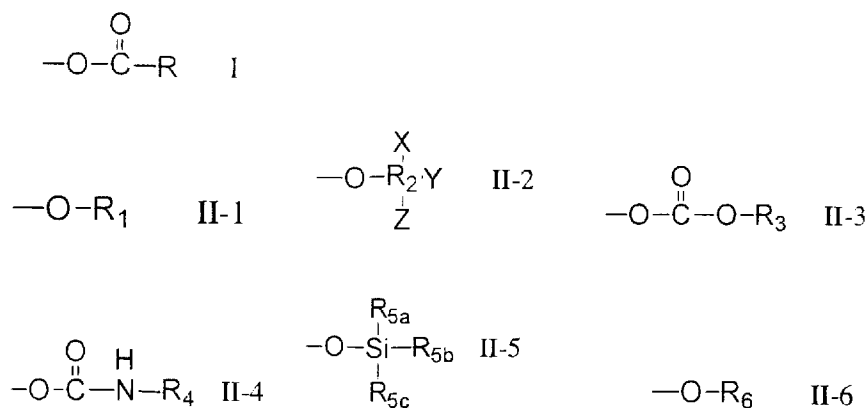
図面の簡単な説明

- [0148] [図1]実施例12～16のゾルーゲル転移点を比較する図である。
- [図2]実施例17～20のゾルーゲル転移点を比較する図である。
- [図3]比較例6～11のゾルーゲル転移点を比較する図である。
- [図4]実施例21の化学架橋体の応力－歪み曲線を示す図である。
- [図5]実施例22の化学架橋体の透過率を示す図である。
- [図6]実施例27の化学架橋体の透過率及び水分含量の温度依存性を示す図である。
- 。
- [図7]実施例28の化学架橋体の透過率及び水分含量の温度依存性を示す図である。
- 。
- [図8]実施例29の化学架橋体の透過率及び水分含量の温度依存性を示す図である。
- 。
- [図9]実施例30の化学架橋体の透過率及び水分含量の温度依存性を示す図である。
- 。
- [図10]比較例14の化学架橋体の透過率及び水分含量の温度依存性を示す図である。

請求の範囲

- [1] 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサン[®]の両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンであって、該環状分子が下記式Iの官能基、および下記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中のR、R₁、R₃及びR₄は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、R_{5a}、R_{5b}及びR_{5c}は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、R₂は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であってX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、NH₂基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、R₆は光反応性基である)を有する、上記ポリロタキサン。

[化1]



- [2] 前記環状分子が水酸基を有する環状分子であり、該水酸基の一部が、前記式Iの

官能基及び式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基によって置換される請求項1記載のポリロタキサン。

- [3] 前記ポリロタキサンは、外部刺激の有無により、未架橋状態から架橋状態へ、又は架橋状態から未架橋状態へ、と可逆的に変化する可逆的外部刺激応答性を有する請求項1又は2記載のポリロタキサン。
- [4] 前記外部刺激が熱である請求項3 記載のポリロタキサン。
- [5] 前記外部刺激が熱であり、未架橋状態から架橋状態、または、架橋状態から未架橋状態へと転移する転移温度の範囲が5℃から90℃である請求項3又は4記載のポリロタキサン。
- [6] 前記水酸基を有する環状分子は、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択される請求項2～5のいずれか1項記載のポリロタキサン。
- [7] 前記環状分子の水酸基数を1とする場合、前記式Iの官能基数が0.05～0.9、且つ前記式IIの官能基数が0.05～0.9である請求項2～6のいずれか1項記載のポリロタキサン。
- [8] 前記直鎖状分子は、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレン グリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれる請求項1～7のいずれか1項記載のポリロタキサン。
- [9] 前記直鎖状分子は、その分子量が1万以上である請求項1～8のいずれか1項記載のポリロタキサン。
- [10] 前記封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類、置換されていてもよい多核芳香族類、及びステロイド類からなる群から選ばれる請求項1～9のいずれか1項記載のポリロタキサン。
- [11] 前記環状分子が α -シクロデキストリン由来であり、前記直鎖状分子がポリエチレングリコールである請求項1～10のいずれか1項記載のポリロタキサン。
- [12] 前記環状分子が前記直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最

大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6の量で直鎖状分子に串刺し状に包接される請求項1～11のいずれか1項記載のポリロタキサン。

[13] 請求項1～12のいずれか1項記載のポリロタキサンを含有する材料。

[14] 水酸基を有する環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンであって、該環状分子の水酸基の一部が下記式Iの官能基、および下記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R 、 R_1 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であってX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、 R_6 は光反応性基である)に置換されてなる、上記ポリロタキサンの製造方法であって、

1) 擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程；

2) 得られた擬ポリロタキサンの両端を封鎖基で封鎖してポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程；及び

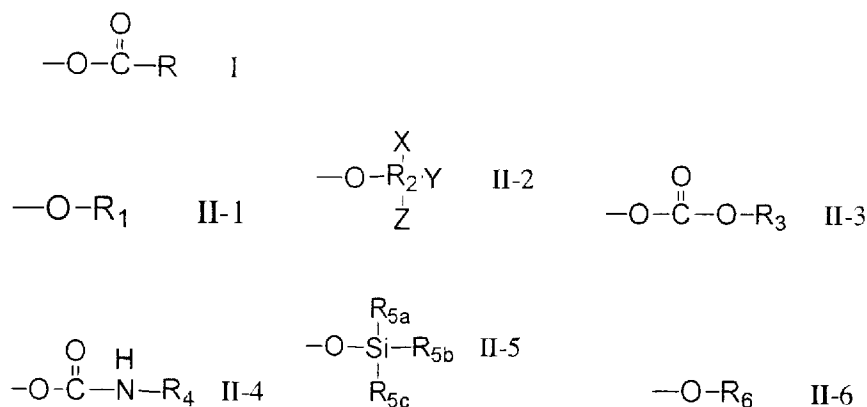
3) 前記環状分子の水酸基の一部を前記官能基に置換する官能基置換工程を有し、該官能基置換工程を

A) 前記1) 擬ポリロタキサン調製工程前、及び/または、

B) 前記2) ポリロタキサン調製工程後、

に設ける、上記方法。

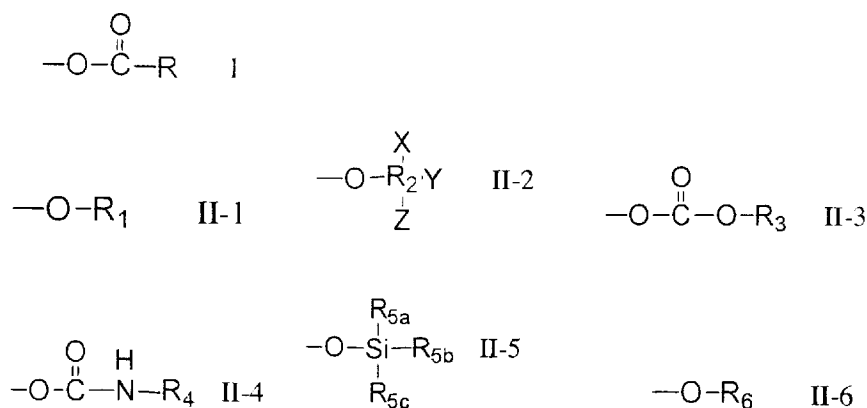
[化2]



- [15] 前記官能基置換工程を、前記2)ポリロタキサン調製工程後に設ける請求項14記載の方法。
- [16] 前記官能基置換工程において、前記式Iの官能基を導入する工程を、
 X)前記式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程前に；
 Y)前記式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程後に；又は
 Z)前記式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程と同時に；
 行う、請求項14又は15記載の方法。
- [17] 前記官能基置換工程において、前記式Iの官能基を導入する工程を、Y)前記式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程後に行う請求項14～16のいずれか1項記載の方法。
- [18] 少なくとも2分子のポリロタキサンが物理結合を介して架橋してなる架橋ポリロタキサンであって、
 該ポリロタキサンは、環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなり、該環状分子が下記式Iの官能基、および下記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中のR、R₁、R₃及びR₄は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基で

あり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であってX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、 R_6 は光反応性基である)を有する、上記架橋ポリロタキサン。

[化3]



- [19] 前記環状分子が水酸基を有する環状分子であり、該水酸基の一部が、前記式Iの官能基及び式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基によって置換される請求項18記載の架橋ポリロタキサン。
- [20] 前記ポリロタキサンは、外部刺激の有無により、未架橋状態から架橋状態へ、又は架橋状態から未架橋状態へ、と可逆的に変化する可逆的外部刺激応答性を有する請求項18又は19記載の架橋ポリロタキサン。
- [21] 前記外部刺激が熱である請求項20記載の架橋ポリロタキサン。
- [22] 前記外部刺激が熱であり、未架橋状態から架橋状態、または、架橋状態から未架橋状態へと転移する転移温度の範囲が5℃から90℃である請求項20又は21記載の架橋ポリロタキサン。

- [23] 前記水酸基を有する環状分子は、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択される請求項19～22のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [24] 前記環状分子の水酸基数を1とする場合、前記式Iの官能基数が0.05～0.9、且つ前記式IIの官能基数が0.05～0.9である請求項19～23のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [25] 前記直鎖状分子は、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレン、グリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれる請求項18～24のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [26] 前記直鎖状分子は、その分子量が1万以上である請求項18～25のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [27] 前記封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類、置換されていてもよい多核芳香族類、及びステロイド類からなる群から選ばれる請求項18～26のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [28] 前記環状分子が α -シクロデキストリン由来であり、前記直鎖状分子がポリエチレングリコールである請求項18～27のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [29] 前記環状分子が前記直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6の量で直鎖状分子に串刺し状に包接される請求項18～28のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [30] 請求項18～29のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサンを含有する材料。
- [31] 少なくとも2分子のポリロタキサンが物理結合を介して架橋してなる架橋ポリロタキサンの製造方法であって、
該ポリロタキサンは、水酸基を有する環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなり、該環状分子の水酸基の一部が下記式Iの官能基、および下記式I

I-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R 、 R_1 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であってX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、 R_6 は光反応性基である)に置換されてなり、

1)前記擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程；

2)該擬ポリロタキサンの両端を封鎖して 前記ポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程；及び

3)環状分子の水酸基の一部を、前記式Iの官能基、および前記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基に置換する官能基置換工程；

によりポリロタキサンを得て、

4)得られたポリロタキサンの少なくとも2分子を溶媒に溶解する工程；及び

5)溶媒中の少なくとも2分子のポリロタキサンに外部刺激を与えることにより、物理結合を介して、該ポリロタキサンが物理架橋する物理架橋工程；

を有し、

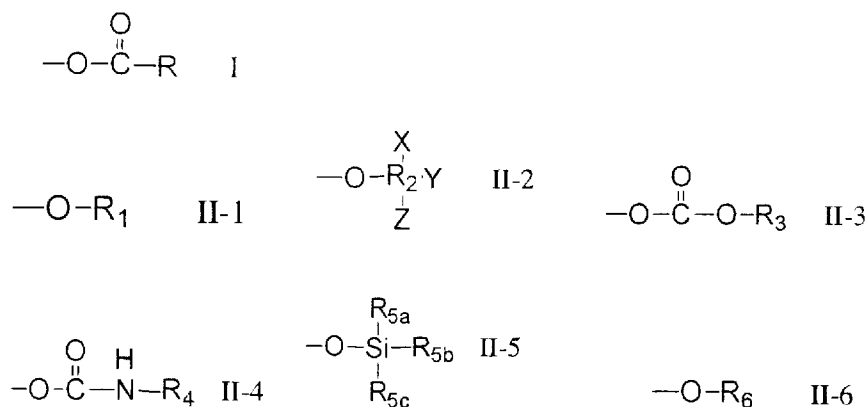
前記3)官能基置換工程を、

A)前記1)擬ポリロタキサン調製工程前、及び／又は

B)前記2)ポリロタキサン調製工程後、

に設ける、上記方法。

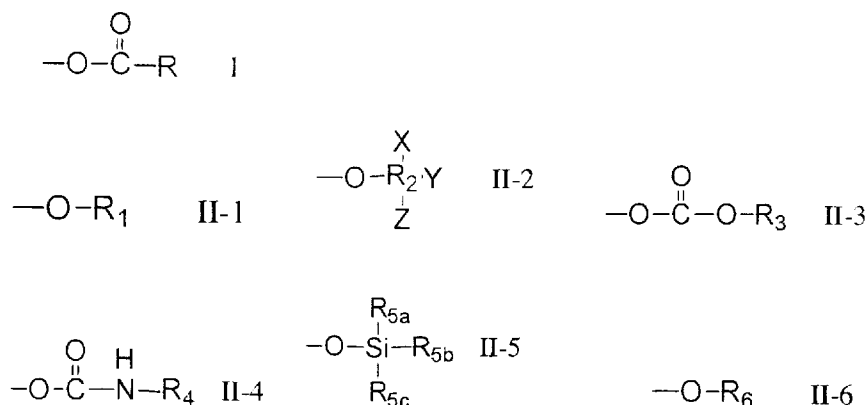
[化4]



- [32] 前記官能基置換工程を、前記2)ポリロタキサン調製工程後に設ける請求項31記載の方法。
- [33] 前記官能基置換工程において、前記式Iの官能基を導入する工程を、
 X)前記式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程前に；
 Y)前記式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程後に；又は
 Z)前記式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程と同時に；
 行う、請求項31又は32記載の方法。
- [34] 前記官能基置換工程において、前記式Iの官能基を導入する工程を、Y)前記式IIのいずれか1つの官能基を導入する工程後に行う請求項31～33のいずれか1項記載の方法。
- [35] 前記溶媒が親水性溶媒である請求項31～34のいずれか1項記載の方法。
- [36] 第1のポリマー及び第1のポリロタキサンを有し、該第1のポリマーの全部又は一部と該第1のポリロタキサンの全部又は一部とが架橋してなる架橋ポリロタキサンであって、
 前記第1のポリロタキサンは、第1の環状分子の開口部が第1の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第1の擬ポリロタキサンの両端に、第1の環状分子が脱離しないように第1の封鎖基を配置してなり、該ポリロタキサンの第1の環状分子が下記式Iの官能基、および下記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R_1 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状

のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であつてX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、 R_6 は光反応性基である)を有する、上記架橋ポリロタキサン。

[化5]

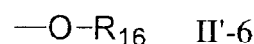
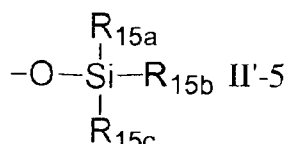
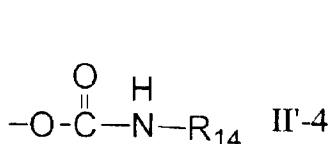
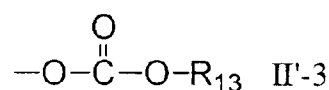
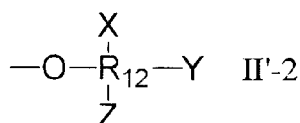
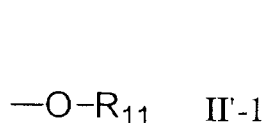
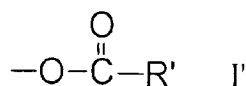


[37] 前記第1のポリマーが第2のポリロタキサンであり、

該第2のポリロタキサンは、該第2の環状分子の開口部が該第2の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる該第2の擬ポリロタキサンの両端に、該第2の環状分子が脱離しないように該第2の封鎖基を配置してなり、該ポリロタキサンの該第2の環状分子が下記式I'の官能基、および下記式II'-1～II'-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R' 、 R_{11} 、 R_{13} 及び R_{14} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～1

2の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{15a} 、 R_{15b} 及び R_{15c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{12} は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であってX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、 R_{16} は光反応性基である)を有する、請求項36記載の架橋ポリロタキサン。

[化6]



[38] 前記環状分子が水酸基を有する環状分子であり、該水酸基の一部が、前記式Iの官能基及び式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基によって置換される請求項36又は37記載の架橋ポリロタキサン。

[39] 前記架橋ポリロタキサンの透過率が波長400～800nmにおいて、90%/mm以上である請求項36～38のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

[40] 前記架橋ポリロタキサンの伸長率が100～1500%である請求項36～39のいずれ

か1項記載の架橋ポリロタキサン。

- [41] 前記架橋ポリロタキサンは、透過率が波長400～800nmにおいて、90%/mm以上であり、且つ伸長率が300%以上である請求項36～40のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [42] 前記架橋ポリロタキサンは、外部刺激の有無により、光学特性及び／又は膨潤収縮特性が、可逆的に変化する請求項36～41のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [43] 前記外部刺激が熱であって、温度が5℃～90℃の範囲において光学特性及び／又は膨潤収縮特性が可逆的に変化する請求項42記載の架橋ポリロタキサン。
- [44] 前記光学特性は、架橋ポリロタキサンの透明性である請求項42又は43記載の架橋ポリロタキサン。
- [45] 前記膨潤収縮特性は、架橋ポリロタキサンの溶媒吸収及び／又は溶媒放出による含溶媒量の変化である請求項42又は43記載の架橋ポリロタキサン。
- [46] 前記水酸基を有する第1及び／又は第2の環状分子は、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択される請求項38～45のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [47] 前記第1及び／又は第2の環状分子の水酸基数を1とする場合、前記式Iの官能基数が0.05～0.9、且つ前記式IIの官能基数が0.05～0.9である請求項38～46のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [48] 前記第1及び／又は第2の直鎖状分子は、ポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれる請求項36～47のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [49] 前記第1及び／又は第2の直鎖状分子は、その分子量が1万以上である請求項36～48のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。
- [50] 前記第1及び／又は第2の封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類、置換されていてもよい多核芳香族類、及びステロイド類からなる群から選ばれる請求項

36～49のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

[51] 前記第1及び／又は第2の環状分子が α -シクロデキストリン由来であり、前記第1及び／又は第2の直鎖状分子がポリエチレングリコールである請求項36～50のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

[52] 前記環第1及び／又は第2の状分子が前記直鎖状分子により串刺し状に包接される際に第1及び／又は第2の環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記第1及び／又は第2の環状分子が0.001～0.6の量で第1及び／又は第2の直鎖状分子に串刺し状に包接される請求項36～51のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

[53] 請求項36～52のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサンを含有する材料。

[54] 第1のポリマー及び第1のポリロタキサンを有し、該第1のポリマーの全部又は一部と該第1のポリロタキサンの全部又は一部とが架橋してなる架橋ポリロタキサンの製造方法であって、

前記第1のポリロタキサンは、水酸基を有する第1の環状分子の開口部が第1の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第1の擬ポリロタキサンの両端に、第1の環状分子が脱離しないように第1の封鎖基を配置してなり、該ポリロタキサンの第1の環状分子の水酸基の一部が下記式Iの官能基、および下記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中の R 、 R_1 、 R_3 及び R_4 は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{5a} 、 R_{5b} 及び R_{5c} は各々独立に、炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_2 は炭素数1～12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2～12の環状アルキ

ルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であってX～Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X～Zの残りは水素原子であり、 R_6 は光反応性基である)に置換されてなり、

1)前記第1の擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程;

2)該第1の擬ポリロタキサンの両端を封鎖して 前記第1のポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程;及び

3)第1の環状分子の水酸基の一部を、前記式Iの官能基、および前記式II-1～II-6から選択される少なくとも1種類の官能基に置換する官能基置換工程;

により第1のポリロタキサンを得て、

4)得られた第1のポリロタキサンと第1のポリマーとを化学結合により架橋する架橋工程;

を有し、

前記3)官能基置換工程を、

A)前記1)擬ポリロタキサン調製工程前、及び/又は

B)前記2)ポリロタキサン調製工程後、

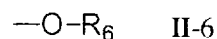
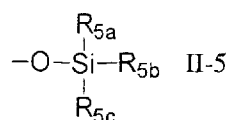
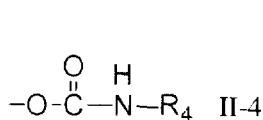
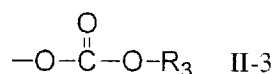
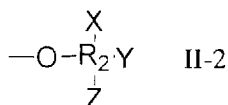
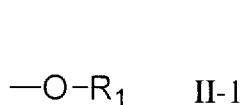
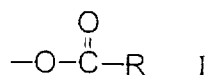
に設け、

前記架橋工程を、

G)架橋剤の添加による架橋反応、または

H)該第1のポリロタキサンに含まれる光反応性基に光照射を行い、光架橋反応、により行う、上記方法。

[化7]



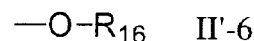
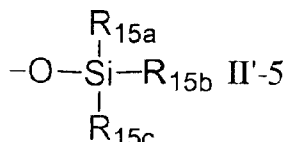
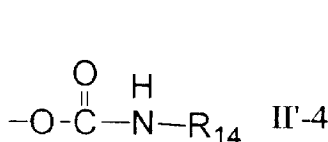
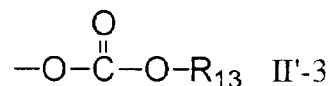
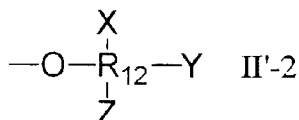
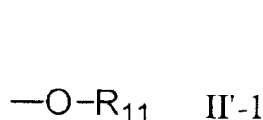
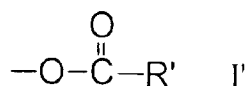
[55] 前記第1のポリマーが第2のポリロタキサンであり、

該第2のポリロタキサンは、第2の環状分子の開口部が第2の直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる第2の擬ポリロタキサンの両端に、第2の環状分子が脱離しないように第2の封鎖基を配置してなり、該ポリロタキサンの該第2の環状分子が下記式I'の官能基、および下記式II' - 1 ~ II' - 6から選択される少なくとも1種類の官能基(式中のR'、 R_{11} 、 R_{13} 及び R_{14} は各々独立に、炭素数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{15a} 、 R_{15b} 及び R_{15c} は各々独立に、炭素数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基又は炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基であり、 R_{12} は炭素数1~12の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基及び炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基からなる群から選ばれる基から水素原子3つを取り除いた置換基であってX~Zのうち少なくとも1つが水酸基、 NH_2 基又はSH基から選ばれる基であり、X~Zの残りは水素原子であり、 R_{16} は光反応性基である)を有し、

該第2のポリロタキサンは、

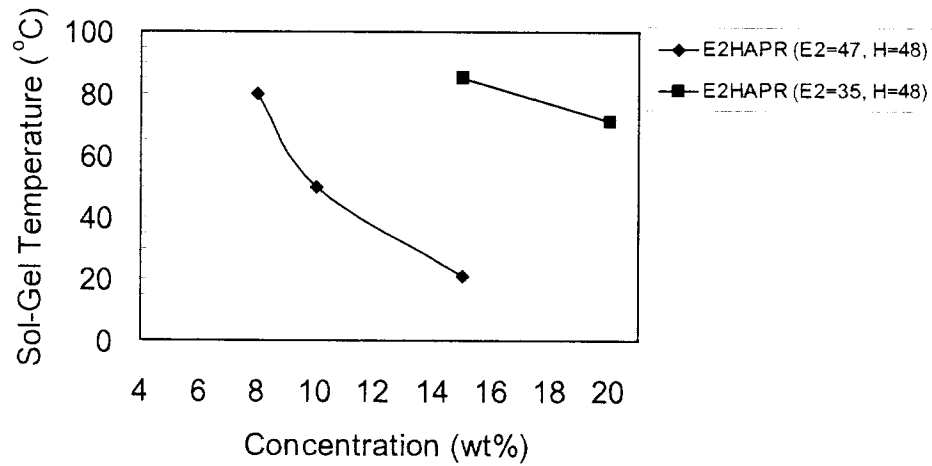
- 1') 前記第2の擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程;
 - 2') 該第2の擬ポリロタキサンの両端を封鎖して 前記第2のポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程; 及び
 - 3') 第2の環状分子の水酸基の一部を、前記式I'の官能基、および前記式II' - 1 ~ II' - 6から選択される少なくとも1種類の官能基に置換する官能基置換工程;
- により得られる請求項54記載の方法。

[化8]

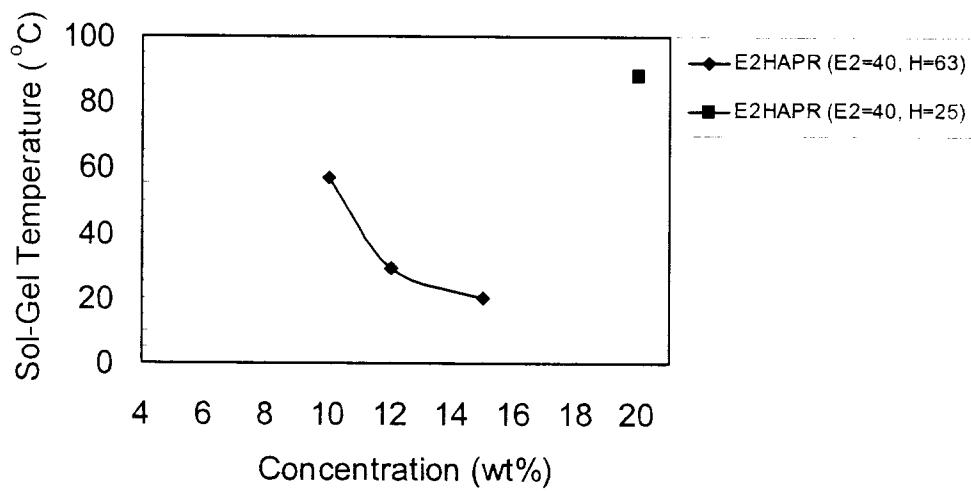


- [56] 前記架橋工程を、G)架橋剤の添加による架橋反応により行い、該架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、脂肪族多官能イソシアネート、芳香族多官能イソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジビニルスルホン、1, 1'-カルボニルジイミダゾール、アルコキシシラン類、およびそれらの誘導体、並びに光架橋反応開始剤からなる群から選ばれる請求項54又は55記載の方法。
- [57] 前記官能基置換工程を、前記2)及び／又は前記2')の第1及び／又は第2のポリロタキサン調製工程後に設ける請求項54～56のいずれか1項記載の方法。
- [58] 前記官能基置換工程において、前記式I又は式I'の官能基を導入する工程を、
 X)前記式II又は式II'のいずれか1つの官能基を導入する工程前に；
 Y)前記式II又は式II'のいずれか1つの官能基を導入する工程後に；又は
 Z)前記式II又は式II'のいずれか1つの官能基を導入する工程と同時に；
 行う、請求項54～57のいずれか1項 記載の方法。
- [59] 前記官能基置換工程において、前記式I又は式I'の官能基を導入する工程を、Y)前記式II又は式II'のいずれか1つの官能基を導入する工程後に行う請求項55～58のいずれか1項記載の方法。

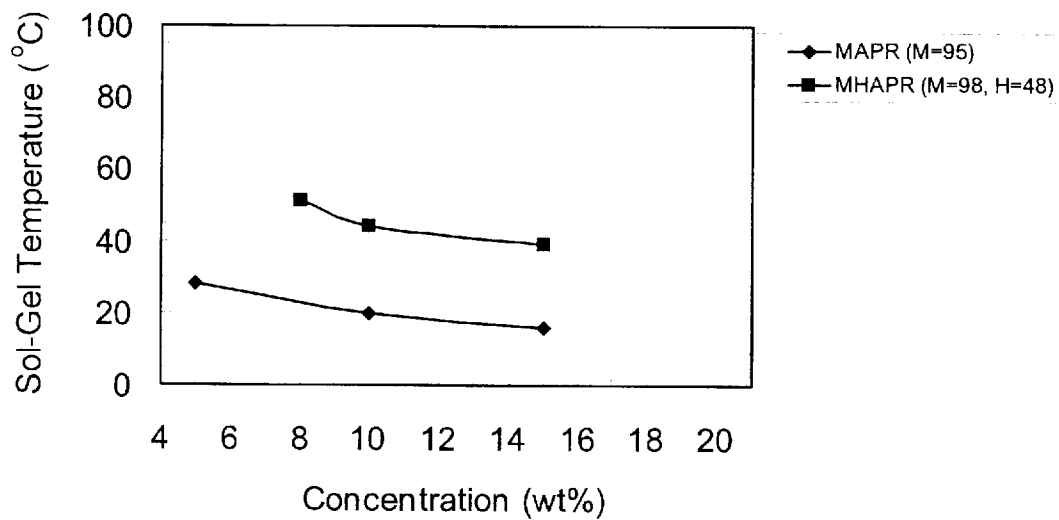
[図1]



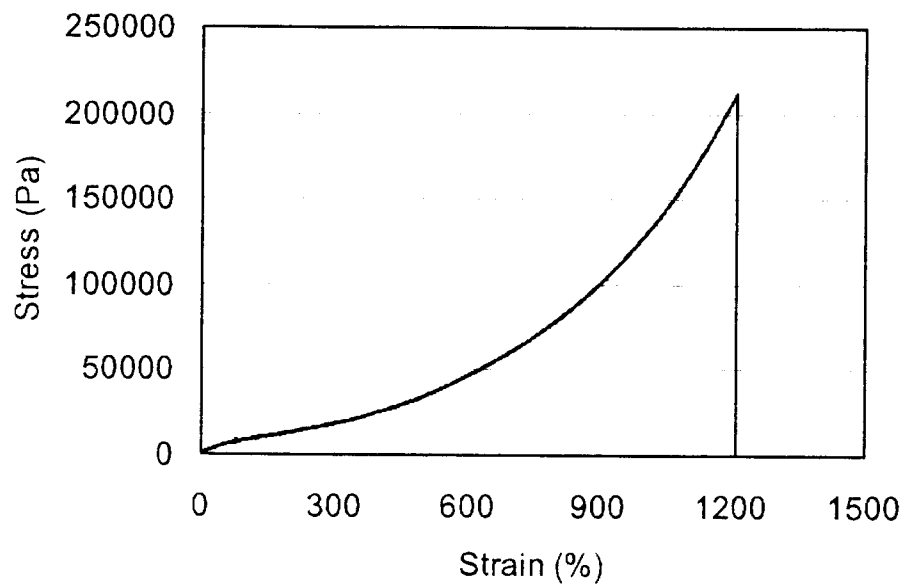
[図2]



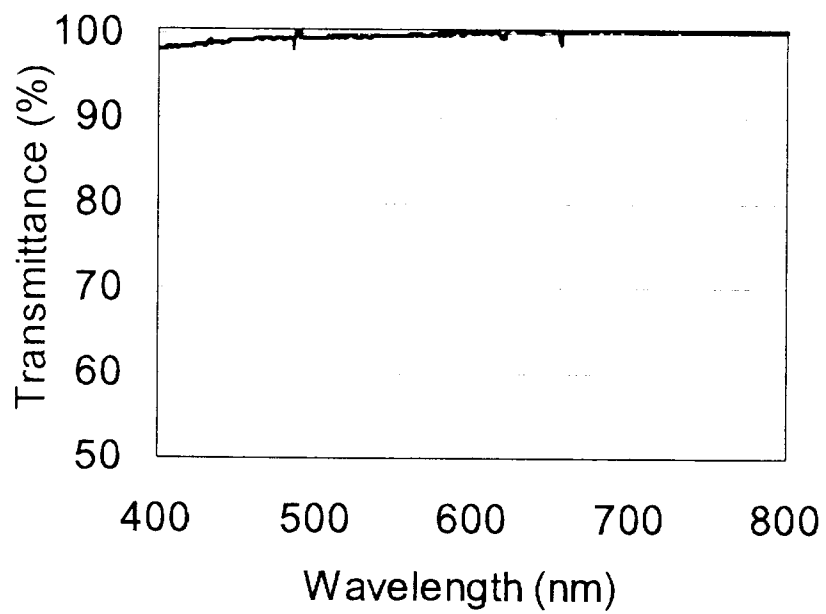
[図3]



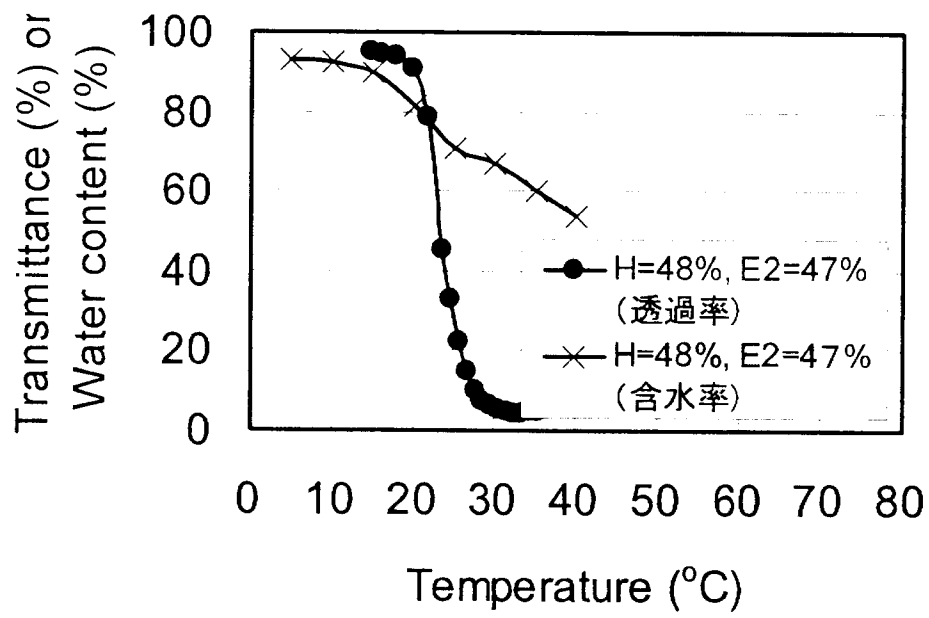
[図4]



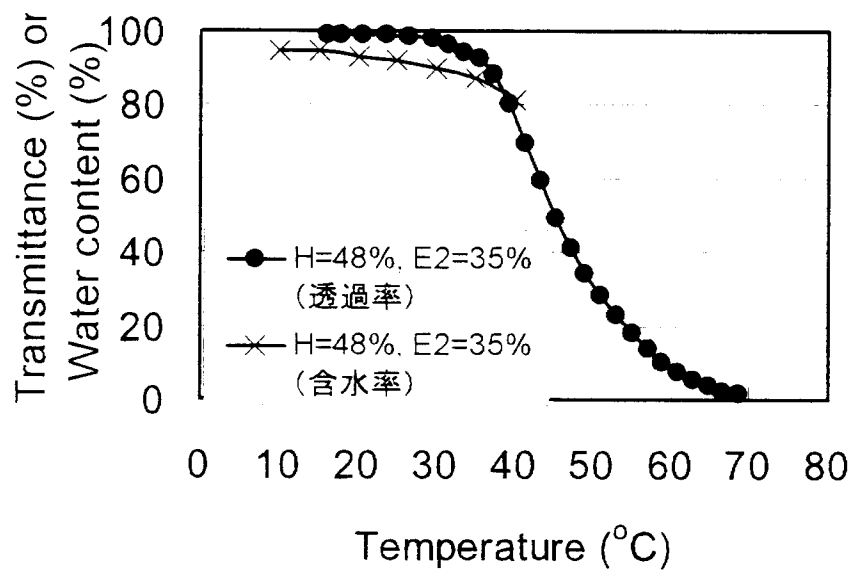
[図5]



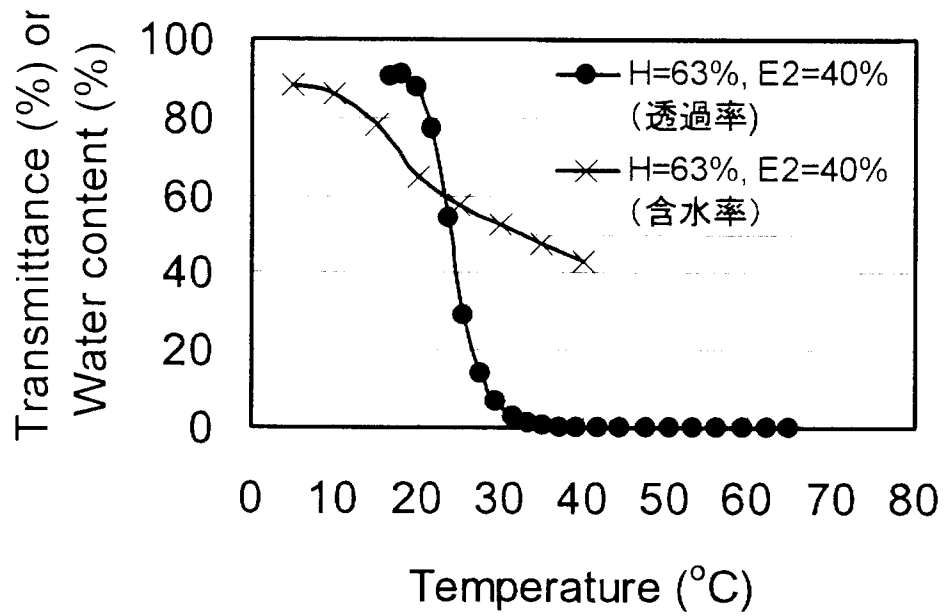
[図6]



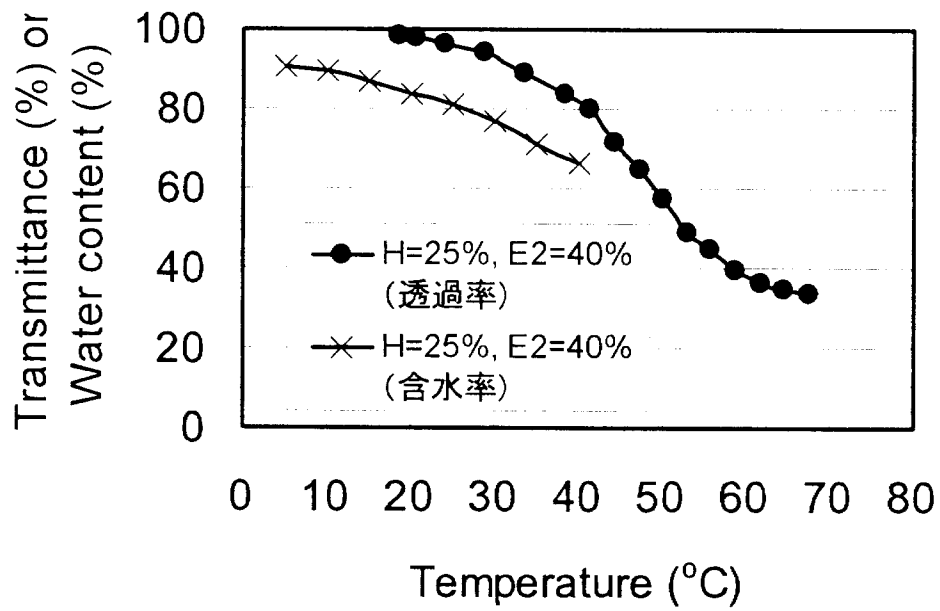
[図7]



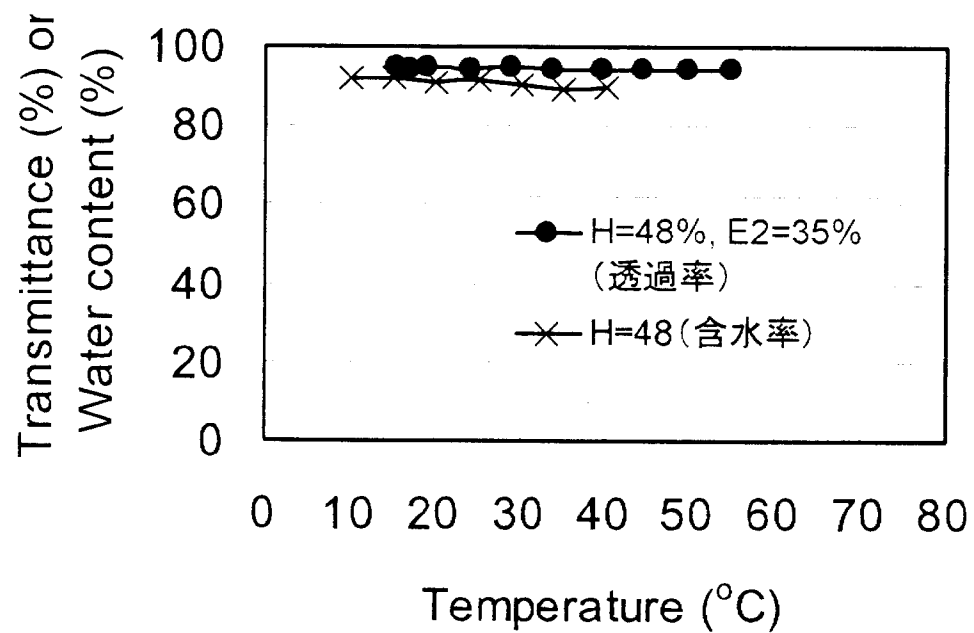
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B37/16(2006.01)i, A61K8/73(2006.01)i, A61K47/40(2006.01)i, A61L15/16(2006.01)i, A61L27/00(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)

C08B37/16, A61K8/73, A61K47/40, A61L15/16, A61L27/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

Caplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Araki, Jun; Ito, Kohzo, Polyrotaxane derivatives. I. Preparation of modified polyrotaxanes with nonionic functional groups and their solubility in organic solvents, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(21), p.6312-6323	1-59
Y	WO 2005/080469 A1 (Kozo ITO), 01 September, 2005 (01.09.05), Claims 1 to 29 & EP 1707587 A1 & CA 2552835 A	1-59
Y	WO 2005/080470 A1 (Kozo ITO), 01 September, 2005 (01.09.05), Claims 1 to 37 & EP 1710269 A1 & CA 2552837 A	1-59

☒ 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
27 March, 2008 (27.03.08)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2008 (08.04.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/088200 A1 (The University of Tokyo), 24 August, 2006 (24.08.06), Claims 1 to 28 & EP 1852454 A1	1-59

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08B37/16(2006.01)i, A61K8/73(2006.01)i, A61K47/40(2006.01)i, A61L15/16(2006.01)i, A61L27/00(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 (I P C))

Int.Cl. C08B37/16, A61K8/73, A61K47/40, A61L15/16, A61L27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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)

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	Araki, Jun; Ito, Kohzo, Polyrotaxane derivatives. I. Preparation of modified polyrotaxanes with nonionic functional groups and their solubility in organic solvents, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(21), p.6312-6323	1 - 5 9
Y	W0 2005/080469 A1 (伊藤 耕三) 2005.09.01, 請求項 1 - 2 9 & EP 1707587 A1 & CA 2552835 A	1 - 5 9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 3 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

原田 隆興

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 2

4 C

9 1 6 7

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 請求の範囲の番号
Y	WO 2005/080470 A1 (伊藤 耕三) 2005.09.01, 請求項 1 - 3 7 & EP 1710269 A1 & CA 2552837 A	1 - 5 9
Y	WO 2006/088200 A1 (国立大学法人東京大学) 2006.08.24, 請求項 1 - 2 8 & EP 1852454 A1	1 - 5 9