

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02003/093337

発行日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(43) 国際公開日 平成15年11月13日(2003.11.13)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 291/00
A61F 2/16
A61L 27/00

F I

C08F 291/00
A61F 2/16
A61L 27/00 C
A61L 27/00 D
A61L 27/00 F

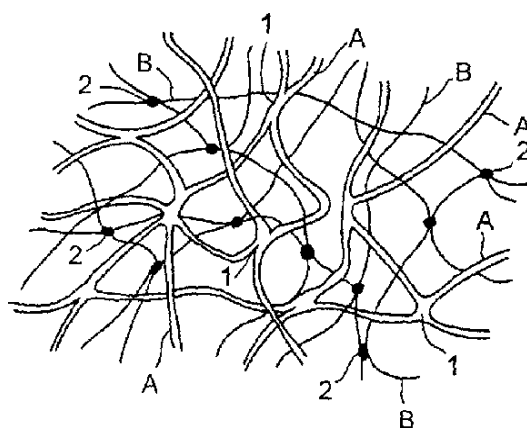
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2004-501476 (P2004-501476)	(71) 出願人	800000024
(21) 国際出願番号	PCT/JP2003/004556		北海道ティー・エル・オー株式会社
(22) 国際出願日	平成15年4月10日(2003.4.10)		北海道札幌市北区北7条西2丁目8番地1
(31) 優先権主張番号	PCT/JP02/04358	(74) 代理人	100105315
(32) 優先日	平成14年5月1日(2002.5.1)		弁理士 伊藤 温
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	長田 義仁
(81) 指定国	AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, B A, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, M W, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW	(72) 発明者	グン チェンピン
			日本国北海道札幌市南区北ノ沢1丁目11番17-3号
			日本国北海道札幌市南区澄川3条4丁目4番16-1406

(54) 【発明の名称】 (セミ) 相互侵入網目構造ハイドロゲル及びその製造方法

(57) 【要約】

おむつ、衛生用品、除放剤、土木材料、建築材料、通信材料、土壌改質剤、コンタクトレンズ、眼内レンズ、ホローファイバー、人工軟骨、人工臓器、燃料電池用材料、バッテリー隔膜、対衝撃材料及びクッション等に使用可能な、第一のモノマー成分の10モル%以上が、電荷を有する不飽和モノマーであり、第二のモノマー成分の60モル%以上が、電気的に中性である不飽和モノマーであり、第一のモノマー成分量：第二のモノマー成分量が、モル比で1：2～1：100であり、かつ、第二のモノマー成分を重合し架橋する場合には、第一のモノマー成分を重合し架橋する場合よりも架橋度を小さく設定することを特徴とする、セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲル。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一のモノマー成分を重合し架橋することにより形成された網目構造中に、第二のモノマー成分を導入し、第二のモノマー成分を重合し場合により架橋することにより得られる、セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲルにおいて、第一のモノマー成分の10モル%以上が、電荷を有する不飽和モノマーであり、第二のモノマー成分の60モル%以上が、電氣的に中性である不飽和モノマーであり、第一のモノマー成分量：第二のモノマー成分量が、モル比で1：2～1：100であり、かつ、第二のモノマー成分を重合し架橋する場合には、第一のモノマー成分を重合し架橋する場合よりも架橋度を小さく設定する、ことを特徴とする、セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲル。

10

【請求項 2】

電荷を有する不飽和モノマーが、酸性基及び/又は塩基性基を有する不飽和モノマーである、請求の範囲第1項記載のハイドロゲル。

【請求項 3】

酸性基が、カルボキシル基、リン酸基及びスルホン酸基からなる群より選択される、請求の範囲第2項記載のハイドロゲル。

【請求項 4】

酸性基を有する不飽和モノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの塩である、請求の範囲第3項記載のハイドロゲル。

20

【請求項 5】

電氣的に中性である不飽和モノマーが、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ビニルピリジン、スチレン、メチルメタクリレート、フッ素含有不飽和モノマー（例えば、トリフルオロエチルアクリレート）、ヒドロキシエチルアクリレート又は酢酸ビニルである、請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項 6】

該ハイドロゲルが金属イオンを更に含み、かつ、第一のモノマー成分及び第二のモノマー成分の少なくとも一部が、該金属イオンと錯体を形成しうる基を有するモノマーである、請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

30

【請求項 7】

第一のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.1～50mol%であり、第二のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.001～20mol%である、請求の範囲第1項～第6項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項 8】

含水量が10%以上である、請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項 9】

圧縮破断応力が1～100MPaである、請求の範囲第1項～第8項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

40

【請求項 10】

引張破断応力が0.1～100MPaである、請求の範囲第1項～第9項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項 11】

応力分散性である、請求の範囲第1項～第10項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項 12】

収縮度が20～95%である、請求の範囲第1項～第11項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

50

【請求項 13】

請求の範囲第1項～第12項のいずれか一項記載のハイドロゲルを用いた物品。

【請求項 14】

おむつ、衛生用品、除放剤、土木材料、建築材料、通信材料、土壌改質剤、コンタクトレンズ、眼内レンズ、ホローファイバー、人工軟骨、人工臓器、燃料電池用材料、バッテリー隔膜、対衝撃材料及びクッションから選択される、請求の範囲第13項記載の物品。

【請求項 15】

第一のモノマー成分（ここで、該成分の10モル%以上が、電荷を有する不飽和モノマーである）を重合し架橋することにより第一の網目構造を形成させる工程；

第一の網目構造中に第二のモノマー成分（ここで、該成分の60モル%以上が、電気的に中性である不飽和モノマーである）を導入した後、第二のモノマー成分を重合することにより、第一の網目構造中にポリマーを形成させる工程か、場合により更に架橋することにより、第一の網目構造中に第二の網目構造を形成させる工程（ここで、第二のモノマー成分を重合し架橋する場合には、第一のモノマー成分を重合し架橋する場合よりも架橋度を小さく設定する）を含む、

セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲル（ここで、該ハイドロゲル中の第一のモノマー成分量：第二のモノマー成分量が、モル比で1：2～1：100である）の製造方法。

【請求項 16】

電荷を有する不飽和モノマーが、酸性基及び/又は塩基性基を有する不飽和モノマーである、請求の範囲第15項記載の製造方法。 20

【請求項 17】

酸性基が、カルボキシル基、リン酸基及びスルホン酸基からなる群より選択される、請求の範囲第16項記載の製造方法。

【請求項 18】

酸性基を有する不飽和モノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの塩である、請求の範囲第17項記載の製造方法。

【請求項 19】

電気的に中性である不飽和モノマーが、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ビニルピリジン、スチレン、メチルメタクリレート、フッ素含有不飽和モノマー（例えば、トリフルオロエチルアクリレート）、ヒドロキシエチルアクリレート又は酢酸ビニルである、請求の範囲第15項～第18項のいずれか一項記載の製造方法。 30

【請求項 20】

該ハイドロゲルが金属イオンを更に含み、かつ、第一のモノマー成分及び第二のモノマー成分の少なくとも一部が、該金属イオンと錯体を形成しうる基を有するモノマーである、請求の範囲第15項～第19項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項 21】

第一のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.1～50mol%であり、第二のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.001～20mol%である、請求の範囲第15項～第20項のいずれか一項記載の製造方法。 40

【請求項 22】

含水量が10%以上である、請求の範囲第15項～第21項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項 23】

圧縮破断応力が1～100MPaである、請求の範囲第15項～第22項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項 24】

引張破断応力が0.1～100MPaである、請求の範囲第15項～第23項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項 25】

応力分散性である、請求の範囲第 15 項～第 24 項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項 26】

収縮度が 20～95%である、請求の範囲第 15 項～第 25 項のいずれか一項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、水を多く含み、かつ、機械強度に優れた、セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲル及びその製造方法に関する。

背景技術

高分子ゲルは、低摩擦特性や物質透過性、外的刺激に対する能動的な生物様運動特性など、固体や液体が単独では持ち得ない興味深い性質を数多く持つ。しかし、これらの特性を生かして日常生活や医療、工業の分野でゲルを用いようとする場合、ポリビニルアルコール(PVA)ゲルやポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレート(PHEMA)ゲルのような一部のゲルを除き、殆どが機械的強度に乏しく脆いというのが現状である。もし高い強度を持つゲル(特にハイドロゲル)ができれば、またその原理を理解し自由に機械的強度を調整できるようになれば、生活用品や工業的な利用は勿論の事、ゲルの持つ物質透過性を生かした人工血管や低摩擦表面を有するゲルの人工関節軟骨への応用など、実用レベルの高機能性バイオマテリアルの開発が可能となり、高分子ゲルの利用価値が飛躍的に高まることが期待される。

そこで、本発明は、水を多く含み、形状を維持できるゲルの特徴を生かしつつ、機械的強度に優れたハイドロゲルを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明(1)は、第一のモノマー成分を重合し架橋することにより形成された網目構造中に、第二のモノマー成分を導入し、第二のモノマー成分を重合し場合により架橋することにより得られる、セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲルにおいて、

第一のモノマー成分の10モル%以上が、電荷を有する不飽和モノマーであり、

第二のモノマー成分の60モル%以上が、電氣的に中性である不飽和モノマーであり、

第一のモノマー成分量：第二のモノマー成分量が、モル比で1：2～1：100であり、

かつ、

第二のモノマー成分を重合し架橋する場合には、第一のモノマー成分を重合し架橋する場合よりも架橋度を小さく設定する、

ことを特徴とする、セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲルである。

本発明(2)は、電荷を有する不飽和モノマーが、酸性基及び/又は塩基性基を有する不飽和モノマーである、前記発明(1)のハイドロゲルである。

本発明(3)は、酸性基が、カルボキシル基、リン酸基及びスルホン酸基からなる群より選択される、前記発明(2)のハイドロゲルである。

本発明(4)は、酸性基を有する不飽和モノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの塩である、前記発明(3)のハイドロゲルである。

本発明(5)は、電氣的に中性である不飽和モノマーが、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ビニルピリジン、スチレン、メチルメタクリレート、フッ素含有不飽和モノマー(例えば、トリフルオロエチルアクリレート)、ヒドロキシエチルアクリレート又は酢酸ビニルである、前記発明(1)～(4)のいずれか一つのハイドロゲルである。

本発明(6)は、該ハイドロゲルが金属イオンを更に含み、かつ、第一のモノマー成分及び第二のモノマー成分の少なくとも一部が、該金属イオンと錯体を形成しうる基を有する、前記発明(1)～(5)のいずれか一つのハイドロゲルである。

10

20

30

40

50

本発明(7)は、第一のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.1~50mol%であり、第二のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.001~20mol%である、前記発明(1)~(6)のいずれか一つのハイドロゲルである。

本発明(8)は、含水量が10%以上である、前記発明(1)~(7)のいずれか一つのハイドロゲルである。

本発明(9)は、圧縮破断応力が1~100MPaである、前記発明(1)~(8)のいずれか一つのハイドロゲルである。

本発明(10)は、引張破断応力が0.1~100MPaである、前記発明(1)~(9)のいずれか一つのハイドロゲルである。

本発明(11)は、応力分散性である、前記発明(1)~(10)のいずれか一つのハイドロゲルである。 10

本発明(12)は、収縮度が20~95%である、前記発明(1)~(11)のいずれか一つのハイドロゲルである。

本発明(13)は、前記発明(1)~(12)のいずれか一つのハイドロゲルを用いた物品である。

本発明(14)は、オムツ、衛生用品、除放材、土木材料、建築材料、通信材料、土壌改質材、コンタクトレンズ、眼内レンズ、ホローファイバー、人工軟骨、人工臓器、燃料電池用材料、バッテリー隔膜、対衝撃材料及びクッションから選択される、前記発明(13)の物品である。

本発明(15)は、第一のモノマー成分(ここで、該成分の10mol%以上が、電荷を有する不飽和モノマーである)を重合し架橋することにより第一の網目構造を形成させる工程； 20

第一の網目構造中に第二のモノマー成分(ここで、該成分の60mol%以上が、電気的に中性である不飽和モノマーである)を導入した後、第二のモノマー成分を重合することにより、第一の網目構造中にポリマーを形成させる工程か、場合により更に架橋することにより、第一の網目構造中に第二の網目構造を形成させる工程(ここで、第二のモノマー成分を重合し架橋する場合には、第一のモノマー成分を重合し架橋する場合よりも架橋度を小さく設定する)を含む、

セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲル(ここで、該ハイドロゲル中の第一のモノマー成分量：第二のモノマー成分量が、モル比で1:2~1:100である)の製造方法である。 30

本発明(16)は、電荷を有する不飽和モノマーが、酸性基及び/又は塩基性基を有する不飽和モノマーである、前記発明(15)の製造方法である。

本発明(17)は、酸性基が、カルボキシル基、リン酸基及びスルホン酸基からなる群より選択される、前記発明(16)の製造方法である。

本発明(18)は、酸性基を有する不飽和モノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの塩である、前記発明(17)の製造方法である。

本発明(19)は、電気的に中性である不飽和モノマーが、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ビニルピリジン、スチレン、メチルメタクリレート、フッ素含有不飽和モノマー(例えば、トリフルオロエチルアクリレート)、ヒドロキシエチルアクリレート又は酢酸ビニルである、前記発明(15)~(18)のいずれか一つの製造方法である。 40

本発明(20)は、該ハイドロゲルが金属イオンを更に含み、かつ、第一のモノマー成分及び第二のモノマー成分の少なくとも一部が、該金属イオンと錯体を形成しうる基を有するモノマーである、前記発明(15)~(19)のいずれか一つの製造方法である。

本発明(21)は、第一のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.1~50mol%であり、第二のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.001~20mol%である、前記発明(15)~(20)のいずれか一つの製造方法である。

本発明(22)は、含水量が10%以上である、前記発明(15)~(21)のいずれか 50

一つの製造方法である。

本発明(23)は、圧縮破断応力が1~100MPaである、前記発明(15)~(22)のいずれか一つの製造方法である。

本発明(24)は、引張破断応力が0.1~100MPaである、前記発明(15)~(23)のいずれか一つの製造方法である。

本発明(25)は、応力分散性である、前記発明(15)~(24)のいずれか一つの製造方法である。

本発明(26)は、収縮度が20~95%である、前記発明(15)~(25)のいずれか一つの製造方法である。

発明を実施するための最良の形態

10

まず、本明細書に記載された用語の定義につき説明する。

「相互侵入網目構造ハイドロゲル」とは、ベースとなる網目構造に、他の網目構造が、ゲル全体において均一に絡みついており、結果としてゲル内に複数の網目構造を形成しているようなゲルを指す。例えば、この種のゲルは、図1に示すように、複数の架橋点1を有する第一の網目構造Aと、複数の架橋点2を有する第二の網目構造Bとから構成され、これら第一の網目構造Aと第二の網目構造Bが、互いに網目を介して物理的に絡まり合っている。

「セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル」とは、ベースとなる網目構造に、直鎖状ポリマーが、ゲル全体において均一に絡みついており、結果としてゲル内に複数の網目構造を形成しているようなゲルを指す。例えば、この種のゲルは、図2に示すように、複数の架橋点3を有する第一の網目構造Cと、直鎖状ポリマーDとから構成され、これら第一の網目構造Cと直鎖状ポリマーDが、互いに網目を介して物理的に絡まり合っている。

20

なお、図1及び図2において、第一の網目構造A及びCを、第二の網目構造B及び直鎖状ポリマーDより太く描いたが、これは、便宜的に太さを変えて描いたものである。また、「相互侵入網目構造ハイドロゲル」及び「セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル」は、ダブルネットワーク型のみでなく、三重や四重以上の網目構造を有するゲルをも含む概念である。

「架橋度」とは、モノマーの仕込みモル濃度に対する架橋剤のモル濃度の比をパーセントで表した値をいう。なお、実際には、重合に関与しなかったモノマーや架橋に関与しなかった架橋剤も僅かにある場合があるが、この際も、本明細書におけるゲルの架橋度は、前記の通りとする。

30

「含水量」とは、以下の式で求められる値をいう：

$$\text{含水量} = \text{水の重さ} / (\text{水の重さ} + \text{乾燥ゲルの重さ}) \times 100 (\%)$$

尚、本明細書にいう「ハイドロゲル」とは、溶媒が水であるゲルをいうが、影響しない程度の量、水可溶性溶媒(例えばアルコール)等を含含有していてもよい。

「圧縮破断応力」とは、(圧縮破断時の力/元の断面積)の式で算出され、また、「圧縮破断歪」とは、(元の長さ-圧縮破断時の長さ)/元の長さ×100%の式で算出される。これらは、以下の方法Aで測定可能である。

測定方法A：ゲルを直径9mm、厚さ5mmの円盤状に切り出し、前記ゲルを2枚の平板プレート間に挟み、TENSILON(商標)引張試験機(ORIENTEC社製型式：RTC-1310A)を用いて圧縮させる圧縮破断応力。圧縮速度は10%/分とする。

40

「引張破断応力」とは、(引張破断時の力/元の断面積)の式で算出され、また、「引張破断歪」とは、(引張破断時の長さ-元の長さ)/元の長さ×100%の式で算出される。これらは、以下の方法Bで測定可能である。

測定方法B：ゲルを長さ5cm、幅5mm、厚さ3mmの短冊状に切り出し、専用治具(チャック)を使用し、ゲルの両末端を挟み、TENSILON(商標)引張試験機(ORIENTEC社製型式：1310A)で試験を行い、破断した時点での応力を引張破断応力とする。引張速度は10%/分とする。

「膨潤度」とは、以下の式で求められる値をいう：

$$\text{膨潤度} = \text{膨潤させたゲルの重量} (W_w) / \text{乾燥ゲルの重量} (W_D)$$

50

「収縮度」とは、純水中で平衡膨潤したゲルの重量に対する塩水中で平衡膨潤したゲルの重量の比をパーセントで表した値を指し、以下の方法Cで測定された値をいう。

測定方法C：ゲルを大きさ $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ に切り出し、 20°C で、 500 ml の蒸留水に入れ、1日間平衡膨潤させる。平衡膨潤後、水から取り出し、重さを天秤で量る。そのゲルを、更に、 20°C で、 0.1 mol/l の塩化ナトリウム水溶液 500 ml に入れ、1日浸漬し、平衡膨潤させてから取り出し、その重さを量る。

「水不溶性モノマー」とは、常温常圧下で、水 100 ml に 1 g 投入したときの溶解量が 0.1 g 以下であるようなモノマーを指す。また、「水溶性モノマー」とは、常温常圧下で、前記値を超えるようなモノマーを指す。

次に、本発明に係るハイドロゲルについて説明する。本発明の第一の特徴は、第一のモノマー成分の $10 \text{ mol}\%$ 以上が、電荷を有する不飽和モノマーであり、第二のモノマー成分の $60 \text{ mol}\%$ 以上が、電気的に中性である不飽和モノマーである点にある。即ち、このような構成を採ることにより、第一の網目構造{第一のモノマー成分を重合し架橋することにより形成された、電荷を有する基(例えば、カルボキシル基)が一定量以上存在している網目構造}中に、電気的に中性である不飽和モノマーを多量に導入することが可能となる。即ち、使用するモノマーの種類及び量並びに使用順序が非常に重要なのである。

ここで、電荷を有する不飽和モノマーとしては、好適には、酸性基(例えば、カルボキシル基、リン酸基及びスルホン酸基を)や塩基性基(例えば、アミノ基)有する不飽和モノマーを、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの塩を挙げることができる。

また、電気的に中性である不飽和モノマーとしては、例えば、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ビニルピリジン、スチレン、メチルメタクリレート、フッ素含有不飽和モノマー(例えば、トリフルオロエチルアクリレート)、ヒドロキシエチルアクリレート又は酢酸ビニルを挙げることができる。

第一のモノマー成分中の電荷を有する不飽和モノマーの量は、第一のモノマー成分に対し $10 \text{ mol}\%$ 以上であり、好適には $100 \text{ mol}\%$ である。また、第二のモノマー成分中の電荷をしない不飽和モノマーの量は、第二のモノマー成分に対し $10 \text{ mol}\%$ 以上であり、好適には $100 \text{ mol}\%$ である。

更に、本発明の第二の特徴は、ハイドロゲル中の第一のモノマー成分量：第二のモノマー成分量が、モル比で $1 : 2 \sim 1 : 100$ (好適には $1 : 3 \sim 1 : 50$ 、より好適には $1 : 3 \sim 1 : 30$)である。このような構成を採ることにより、ゲルに、これまでにない機械強度等の特性を付与することができる。このような高い比での、電気的に中性である不飽和モノマーの導入は、第一のモノマー成分を重合し架橋することにより、電荷を有する基(例えば、カルボキシル基)が一定量以上存在している網目構造(第一の網目構造)を形成し、その後、電気的に中性である不飽和モノマーを導入することによりはじめて可能となる。尚、ゲル中におけるモノマー量は、各々の網目構造が1種類のモノマーより構成されている場合には、元素分析により決定する。また、2種以上の場合は、元素分析では複雑になり決定できない場合がある。このような場合は、例えば、製造の際に使用したモノマー量から、重合しなかったモノマー量を引くことにより求める。

また、本発明の第三の特徴は、第二のモノマー成分を重合し架橋する場合には、第一のモノマー成分を重合し架橋する場合よりも架橋度を小さく設定することである。即ち、第二の網目構造(第二のモノマー成分を重合し架橋することにより形成される網目構造)の架橋度を、第一の網目構造のそれよりも小さくするというものであり、その最も極端な例が、第二の網目構造の架橋度が 0 (即ち、第二のモノマー成分を重合するが架橋しない場合)である、セミ相互侵入網目構造ハイドロゲルの形態である。このような構成を採ることにより、ゲルに、これまでにない機械強度等の特性を付与することができる。従来は、第一の網目構造の架橋度が第二の網目構造の架橋度よりも小さいものは存在していたが、このようなゲルは機械強度に問題があった。本発明は、第一の網目構造の架橋度と第二の網目構造の架橋度の関係を逆にしただけで、機械強度を大幅に改善した点で画期的である。具体的には、第一の網目構造を形成させるために使用する架橋剤の量と、第二の網目構造

10

20

30

40

50

を形成させるために使用する架橋剤の量を、各々の網目構造の原料モノマーと関連づけて適宜調整する。好適には、第一の網目構造の架橋度が0.1~50mol%であり、第二の網目構造の架橋度が0.001~20mol%となるように、より好適には、第一の網目構造の架橋度が1~20mol%であり、第二の網目構造の架橋度が0.01~5mol%となるように、最も好適には、第一の網目構造の架橋度が2~10mol%であり、第二の網目構造の架橋度が0.05~1mol%となるようにする。特に、ゲルの含水量を小さくしたり（即ち、膨潤度を小さくする）、硬くする（即ち、弾性率を大きくする）には、両方の架橋度を上げるようにすればよい。

以上、本発明の特徴点を三点述べたので、以下では、その他の任意的構成要件について説明する。

まず、第一のモノマー成分に関しては、電荷を有する不飽和モノマーを10モル%以上含む限り特に限定されず、例えば、第二のモノマー成分として必須的に用いられる、電気的に中性である不飽和モノマーを用いてもよい。また、第二のモノマー成分に関しては、電気的に中性である不飽和モノマーを60モル%以上含む限り特に限定されず、例えば、第一のモノマー成分として必須的に用いられる、電荷を有する不飽和モノマーを用いてもよい。例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMP S）、アクリルアミド（AAm）、アクリル酸（AA）、メタクリル酸、N-イソプロピルアクリルアミド、ビニルピリジン、ヒドロキシエチルアクリレート、酢酸ビニル、ジメチルシロキサン、スチレン（St）、メチルメタクリレート（MMA）、トリフルオロエチルアクリレート（TFE）等を挙げることができる。更には、ジェラン、ヒアルロン酸、カラギーナン、キチン、アルギン酸などの多糖類やゼラチン、コラーゲンなどのタンパク質でもよい。尚、使用する有機モノマーは、第一の網目構造、第二の網目構造（相互侵入網目構造ハイドロゲル）及び直鎖状ポリマー（セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル）間で、同一であっても異なってもよい。但し、互いに異なる原料を使用すれば、より高い力学特性を持つハイドロゲルが得られる。

尚、原料である有機モノマーとして、水不溶性モノマーと水溶性モノマーの両方を用いることが好適である。水不溶性モノマーを一部に使用した際に優れた機械強度を奏する、という新規知見に基づくものである。この際、水不溶性モノマーを、第一の網目構造のためにのみ用いても、第二の網目構造（相互侵入網目構造ハイドロゲル）又は直鎖状ポリマー（セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル）のためにのみ用いても、両方のために用いてもよい。また、水不溶性モノマーと水溶性モノマーの比が、9.9:0.1~0.1:9.9とすることが好適である。特に、第一の網目構造において、水溶性モノマー：水不溶性モノマー=0:100~1:99、また、第二の網目構造又は直鎖状ポリマーにおいて、水溶性モノマー：水不溶性モノマー=0:100~10:90と設定することがより好適である。更に、第一の網目構造において、水溶性モノマー：水不溶性モノマー=0:100~1:99、また、第二の網目構造において、水溶性モノマー：水不溶性モノマー=0:100~5:95が更に好適である。尚、ゲルの含水量を減少させるためには、疎水性モノマーの含有量を増加させればよい。水不溶性モノマーとしては、例えば、フッ素含有モノマー、例えば、2,2,2-トリフルオロエチルメチルアクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、3-(ペルフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、1H,1H,9H-ヘキサデカフルオロノニメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン、フッ化ビニリデン等を挙げることができる。

更に、原料である有機モノマーとして、金属イオンと錯体を形成しうる基を有するモノマーを用い、かつ、その金属イオンをゲル中に導入することにより、ゲル中に錯体を形成させることも好適である。一般に、ゲル中の錯形成の割合、即ち金属導入率を高くすると、含水量を小さくし、かつ、機械強度を大きくすることができる。この際、金属イオンと錯体を形成しうる基を有するモノマーを、第一の網目構造のためにのみ用いても、第二の網目構造（相互侵入網目構造ハイドロゲル）又は直鎖状ポリマー（セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル）のためにのみ用いても、両方のために用いてもよい。好適な態様は、第一の

10

20

30

40

50

網目構造において、金属イオンと錯体を形成させたものである。また、金属含有量は、 $0.03 \text{ mol/l} \sim 1 \text{ mol/l}$ が好適であり、 $0.01 \text{ mol/l} \sim 0.3 \text{ mol/l}$ がより好適である。また、好適には、錯体を形成しうる基を有するモノマーの含有量は、第一の網目構造を構成する全モノマー量に対して、 $10 \sim 100 \text{ mol}\%$ 、更に好適には $30 \sim 100 \text{ mol}\%$ である。更に、金属イオンと錯体を形成しうる基を有するモノマーの比は、好適には $1:1 \sim 1:1000$ であり、更に好適には $1:10 \sim 1:100$ である。金属イオンとしては、錯体を形成しうる金属イオンであれば特に限定されず、例えば、亜鉛イオン、鉄イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、クロムイオン等を挙げることができる。また、金属イオンと錯体を形成しうる基とは、選択した金属イオンと錯体を形成しうる基を指し、例えば、金属イオンとして、亜鉛、鉄、ニッケル、コバルト、クロム等の多価金属を選択した場合、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を挙げることができる。また、金属イオンと錯体を形成しうる基を含有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸、ビニルリン酸を挙げることができる。

10

次に、本発明に係るハイドロゲルの物性につき説明する。

まず、このゲルの圧縮破断応力は、好適には $1 \sim 100 \text{ MPa}$ であり、より好適には $5 \sim 50 \text{ MPa}$ であり、最も好適には $10 \sim 40 \text{ MPa}$ である。更に、このゲルの引張破断応力は、好適には $0.1 \sim 100 \text{ MPa}$ であり、更に好適には $0.1 \sim 50 \text{ MPa}$ であり、最も好適には $0.5 \sim 5 \text{ MPa}$ である。

更に、本発明のゲルは、好適には、含水量が 10% 以上（より好適には 50% 以上、更に好適には 85% 以上）である。このように、ゲルに多量の水を存在させることにより、しなやか性、物質の透過性が向上するので、DDS や徐放性が要求される用途に有用である。なお、含水量の上限値は特に限定されないが、ゲルの機械強度維持等の理由から、通常は 99.9% 以下、好適には 99% 以下、より好適には 95% 以下である。

20

また、本発明のゲルは、好適には、収縮度が $20 \sim 95\%$ （更に好適には $60 \sim 95\%$ 、最も好適には $70 \sim 95\%$ ）である。従来のゲルは、塩水に漬けると収縮が激しいため、特に、生体材料としての用途が閉ざされていた。このような物性を有することにより、かかる用途の可能性を提供した点で、非常に有意義である。このように収縮度が小さいと、例えば、おむつに应用するとき、吸収能力が落ちないという利点がある。また、海水中でゲルを応用する際にも有効である。

30

次に、本発明に係るゲルの製造方法を説明する。まず、第二のモノマー成分（電氣的に中性である不飽和モノマーを $60 \text{ mol}\%$ 以上含む）及び重合開始剤（相互侵入網目構造ハイドロゲルの場合には架橋剤も）を含有する溶液を調製する。続いて、第一の網目構造を有するゲル { 第一のモノマー成分（電荷を有する不飽和モノマーを $10 \text{ mol}\%$ 以上含む）を重合・架橋することにより形成されたシングルネットワークゲル } をこの溶液に浸漬し、十分な時間において、第二のモノマー成分及び重合開始剤（相互侵入網目構造ハイドロゲルの場合には架橋剤も）を前記ゲル内に拡散させる。次いで、前記溶液から前記ゲルを取り出し、このゲル中の第二のモノマー成分を重合（相互侵入網目構造ハイドロゲルの場合には架橋剤も）することにより、第一の網目構造の網目に絡まる第二の網目構造（相互侵入網目構造ハイドロゲルの場合）又は直鎖状ポリマー（セミ相互侵入網目構造ハイドロゲルの場合）が形成される結果、二重網目構造を有するゲルを製造することができる。更に、上記手順と同様の手法で、上記のシングルネットワーク型ゲルではなく、多重網目構造を有するゲルを用いることにより、三重以上の相互侵入網目構造ゲルも製造可能である。

40

尚、第一の網目構造、第二の網目構造（相互侵入網目構造ゲルの場合）及び直鎖状ポリマー（セミ相互侵入網目構造ゲルの場合）を形成させる際に使用する重合開始剤は特に限定されず、重合すべき有機モノマーに対応して種々のものが選択される。例えば、有機モノマーとして AMP S 、 AA m 、 AA を熱重合する場合には、過硫酸カリウムなどの水溶性熱触媒、過硫酸カリウム - チオ硫酸ナトリウムなどのレドックス開始剤を用いることができ、光重合する場合には、光増感剤として 2 - オキソグルタル酸を用いることができる。また、有機モノマーとして St を熱重合する場合には、アゾビスイソブチロニトリル（ A

50

I B N)、過酸化ベンゾイル (B P O) などの有機溶媒に溶解性の熱触媒を用いることができ、光重合する場合には、光増感剤としてベンゾフェノンを使用することができる。同じく、第一の網目構造や第二の網目構造 (相互侵入網目構造ゲルの場合) を形成させる際に使用する架橋剤も特に限定されず、架橋重合すべき有機モノマーに対応して種々のものが選択される。例えば、有機モノマーとして A M P S、A A m、A A を用いた場合には、N, N - メチレンビスアクリルアミドを、有機モノマーとして S t を用いた場合には、エチレングリコールジメタクリレートを夫々使用することができる。

また、第一の網目構造を有するゲルを浸漬する溶液の溶媒に関しては、前記溶液に浸漬されるゲルへの悪影響を防止し、かつ、二重網目構造 (相互侵入網目構造ハイドロゲル) や直鎖状ポリマー (セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル) を、第一の網目構造の網目に良好に絡みつける観点から、この溶液の溶媒が、第一の網目構造を有するゲル中の溶媒と同じであることが好適である。尚、最終的にゲル中に含まれる溶媒 (水) に関しては、製造段階から溶媒として水を使っても、或いは、製造後に溶媒交換を行うことで水に置換してもよい。

尚、ゲル中に金属イオンを導入した態様に関しては、得られた (セミ) 相互侵入網目構造ハイドロゲルを真空乾燥させた後にこの金属塩溶液に浸漬することにより行う。この操作によれば、ネットワーク間の距離を極力近づけることにより、効率よく金属イオンと錯体を形成することができる。

次に、重合・架橋条件等につき説明すると、まず、第一の網目構造を有するゲルに拡散した第一のモノマー成分の重合反応は、加熱するか、または紫外線のような光を照射するか、いずれかにより行うことができる。この重合反応は、前記ゲルの第一の網目構造を壊さない条件下でなされる。また、架橋反応は、所定濃度の架橋剤、反応開始剤を第二のモノマー成分と一緒に溶媒中に混合し、第一の網目構造を有するゲルに拡散させる。具体的には、第一の網目構造を有するゲルを、架橋剤を含有する第二のモノマー溶液に浸漬し、24時間低温下で拡散させる。なお、拡散途中で架橋してしまうことを避けるために、室温以下、4℃付近が好ましい。

最後に、本発明に係るゲルの用途につき説明する。このゲルは、強い圧縮・引張破断応力がかつ耐薬品性を示し、ゲルとしての柔軟性、物質透過性、耐衝撃性を備えているので、用途は、吸水材料、保水材料、工業材料、生体代替材料と多岐にわたる。具体的には、おむつ、衛生用品、除放剤、土木材料、建築材料、通信材料 (例えば、軸受、ケーブル、その継手)、土壌改質剤、コンタクトレンズ、眼内レンズ、ホローファイバー、人工軟骨、人工関節、人工臓器 (例えば、人工血管、人工皮膚)、燃料電池用材料、バッテリー隔膜、対衝撃材料及びクッションを挙げることができる。特に、吸収材料 (例えば、おむつや土木材料) は、1 M P a 以上、コンタクトレンズや眼内レンズは、5 M P a 以上、人工腎臓 (ホローファイバー) は、10 M P a 以上の強度が要求されるところ、これまで、溶媒含有量が10%以上でかかる強度を有するゲルが存在していなかったため、本発明に係るゲルの有用性は大きい。

実施例

以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

< シングルネットワーク型ゲルの作製 >

面積 100 mm × 100 mm、厚さ 2 mm のシリコン板からカッターで外辺長 80 mm × 80 mm、幅 5 mm の枠を切りだし、枠の 1 箇所 3 mm の溝を空けた。このシリコン枠を 2 枚の 100 mm × 100 mm、厚さ 3 mm のガラス板に挟み、重合容器を組み立てた。モノマーである 2 mol / L の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 (A M P S) 水溶液 25 ml と、架橋剤である 2 mol / L の N, N - メチレンビスアクリルアミド (M B A A) 水溶液 1 ml と、開始剤である 0.1 mol / L の 2 - オキソグルタル酸水溶液 1 ml とを合わせ、水で調整して水溶液 50 ml を得た。この水溶液を窒素ガスを用いて脱酸素した。つづいて、この脱酸素水溶液を前記重合容器の一方のガラス板に置かれたシリコン板の開口部に流し込み、シリコン板上に他方のガラス板を重ねて前記

10

20

30

40

50

開口部周辺をシールした後、波長365nmのUVランプ(22W, 0.34A)を用いて紫外線を常温で6時間照射して重合させることにより、架橋度が4mol%のAMP Sゲル(第一の網目構造)を作製した。尚、架橋度の計算は以下の通りである：

$$\{(MBA A水溶液濃度 \times 量) / (モノマー濃度 \times 量)\} \times 100 =$$

$$\{(2\text{mol/L} \times 1\text{ml}) / (2\text{mol/L} \times 25\text{ml})\} \times 100 = 4\text{mol}\%$$

<ダブルネットワーク型ゲルの製造>

モノマーである5mol/Lのアクリルアミド(AAm)水溶液40mlと、架橋剤である0.2mol/LのN,N-メチレンビスアクリルアミド(MBAA)水溶液1mlと、開始剤である0.1mol/Lの2-オキソグルタル酸水溶液1mlとを合わせ、水で調整して水溶液(浸漬溶液)200mlを得た。この浸漬溶液を窒素ガスを用いて脱酸素した。

10

次いで、前記浸漬溶液と前記シングルネットワーク型ゲル4gをそのゲルより十分に大きな容量のシール容器に入れた。この容器を4の冷蔵庫に24時間設置し、前記浸漬溶液中のモノマー、架橋剤および開始剤を前記ゲルに拡散・浸透させた。この工程において、浸漬液の濃度を一樣にする目的で時々容器を静かに振盪した。

次いで、前記浸漬液からゲルを取り出し、適当な大きさに裁断した後、このゲルを幅100mm×長さ100mm×厚さ3mmの2枚のガラス板の間に気泡が混入ないように挟持した。この2枚のガラス板の周囲4辺をシールした後、波長365nmのUVランプ(22W, 0.34A)を用いて紫外線を常温で6時間照射した。このとき、前記ゲル中に拡散したAAmモノマーが重合してダブルネットワーク型ゲルを得た。このダブルネットワーク型ゲルの第二の網目構造の架橋度は、0.1mol%であった。尚、架橋度の計算は以下の通りである：

20

$$\{(0.2\text{mol/L} \times 1\text{ml}) / (5\text{mol/L} \times 40\text{ml})\} \times 100 = 0.1\text{mol}\%$$

得られた実施例1のAMP S-AAmのダブルネットワーク型ゲルを純水中で平衡膨潤させた。このゲルについて元素分析を行った。その結果を下記表1に示す。

表1

		C (%)	H (%)	N (%)
ダブルネットワーク型ゲル	理論値	50.30	6.29	9.78
	実験値	48.98	6.60	9.49

30

前記表1から明らかのように、AMP SおよびAAmの両モノマーの総量に対して窒素が9.49%の値を示すことから、2回目の重合に用いたAAmモノマーは、平衡膨潤によってゲルの外部に出ることなくダブルネットワーク型ゲル中で架橋されていることが確認された。

実施例2

<シングルネットワーク型ゲルの作製>

モノマーである2mol/Lのアクリル酸(AA)水溶液40mlと、架橋剤である0.2mol/LのN,N-メチレンビスアクリルアミド(MBAA)水溶液4mlと、開始剤である0.1mol/Lの2-オキソグルタル酸水溶液1mlとを合わせ、水で調整して80mlの水溶液を得た。この水溶液を窒素ガスを用いて脱酸素した。つづいて、この脱酸素水溶液を、実施例1と同様な重合容器の一方のガラス板に置かれたシリコン板の開口部に流し込み、シリコン板上に他方のガラス板を重ねて前記開口部周辺をシールした後、波長365nmのUVランプ(22W, 0.34A)を用いて紫外線を常温で6時間照射して重合させることにより、架橋度が1mol%のAAゲルを作製した。

40

<ダブルネットワーク型ゲルの製造>

モノマーである5mol/Lのアクリルアミド(AAm)水溶液20mlと、架橋剤である0.1mol/LのN,N-メチレンビスアクリルアミド(MBAA)水溶液1ml

50

と、開始剤である 0.1 mol/L の 2 - オキソグルタル酸水溶液 1 ml とを合わせ、水で調整して 200 ml の水溶液（浸漬溶液）を得た。この浸漬溶液を窒素ガスを用いて脱酸素した。

次いで、前記浸漬溶液と前記シングルネットワーク型ゲル 4 g を、そのゲルより十分に大きな容量のシール容器に入れた。この容器を 4°C の冷蔵庫に 24 時間設置し、前記浸漬溶液中のモノマー、架橋剤および開始剤を前記ゲルに拡散・浸透させた。この工程において、浸漬液の濃度を一樣にする目的で時々容器を静かに振盪した。

次いで、前記浸漬液からゲルを取り出し、適当の大きさに裁断した後、このゲルを幅 $100 \text{ mm} \times$ 長さ $100 \text{ mm} \times$ 厚さ 3 mm の 2 枚のガラス板の間に気泡が混入しないように挟持した。この 2 枚のガラス板の周囲 4 辺をシールした後、波長 365 nm の UV ランプ（ 22 W , 0.34 A ）を用いて紫外線を常温で 6 時間照射した。このとき、前記ゲル中に拡散した AA m モノマーが重合してダブルネットワーク型ゲルが得られた。このダブルネットワーク型ゲルの第二の網目構造の架橋度は、 0.1 モル%であった。

試験例 1

得られた実施例 1 及び 2 のダブルネットワーク型ゲルについて、また、比較のために、実施例 1 及び 2 で作成したシングルネットワーク型ゲルについても、膨潤度、圧縮破断応力および圧縮破断歪を測定した。結果を、表 2（シングルネットワーク型ゲル）及び表 3（ダブルネットワーク型ゲル）に示す。

表 2

重合用モノマー 括弧内は架橋度	AMPS ($1.5 \text{ mol}\%$)	AA ($2 \text{ mol}\%$)
膨潤度	12	90
圧縮破断応力 (MPa)	0.9	0.1
圧縮破断歪 (%)	30	63

表 3

実施例	第一の網目 構造の架橋 度 ($\text{mol}\%$)	第二の網目 構造の架橋 度 ($\text{mol}\%$)	圧縮破断応 力 (MPa)	圧縮破断 歪 (%)	含水量	収縮率	モノマー比 1^{st} : 2^{nd}
1	4	0.1	9.7	82	92	78	1:10
2	1	0.1	3	95	91	80	1:15

前記表 2 および表 3 から明らかなように、実施例 1 の AMPS - AA m のダブルネットワーク型ゲルは、AMPS シングルネットワーク型ゲルに比べて圧縮破断応力が高いことがわかる。さらに、実施例 2 の AA - AA m ダブルネットワーク型ゲルは、AA m シングルネットワーク型ゲルに比べて著しく高い圧縮破断応力を有することがわかる。

実施例 3

実施例 1 と同様の方法により、但し、第一の網目構造を構成するモノマー及び第二の網目構造を構成するモノマーの比を変え、また、第一の網目構造と第二の網目構造の架橋度を変えたものにつき、機械強度を測定した。なお、以下では、各ダブルネットワーク型ゲルの名称につき、 $1^{\text{st}} \text{ Monomer Conc. (M)} \cdot \text{Monomer Name} \cdot \text{Degree of Crosslinking (mol}\%) - 2^{\text{nd}} \text{ Monomer Conc. (M)} \cdot \text{Monomer Name} \cdot \text{Degree of Crosslinking (mol}\%)$ の順で簡略化して表記する。例えば、第一の網目構造が、モノマー濃度 1 M 、架橋度 $4 \text{ mol}\%$ の PAMPS であり、第二の網目構造が、モノマー濃度 1 M 、架橋度 $0.1 \text{ mol}\%$ の PAAm であるダブルネットワーク型ゲルは、 $1 \text{ PAMPS} 4 - 1 \text{ PAAm} 0.1$ と表現する。尚、ここでのモノマー濃度は、製造時の濃度であり、最終的なゲル中でのモノマー量とは異なることに留意すべきである。即ち、例えば、第一のモノマー濃度及び第二のモノマー濃度が両方とも 1 M である場合に、最終的に得られ

るハイドロゲル中でのこれらのモル比は1 : 1ではない。それは、第一の網目構造は電荷を持っているために、中性の第二のモノマー水溶液中で大きく膨潤するためと理解される（本実施例においては、最終的なゲル中でのモノマー量はAMPSS : PAAm = 1 : 10である）。結果を表4、図3及び図4に示す。表4及び図3より、PAMPSS - PAAm系のダブルネットワーク型ゲルに関し、第一の網目構造におけるモノマーと第二の網目構造のモノマーの組成比を変えると、第一の網目構造（PAMPSS）におけるモノマー : 第二の網目構造（PAAm）のモノマー = 1 : 20のときが最も破断強度が高いことが分かる。また、図4より、第二の網目構造（PAAm）の架橋度によっても強度が大きく変わり、架橋度が0.1 mol %の時に最も高い強度を示すことが分かる。

表4

サンプル名	PAMPS:PAAm	膨潤度	初期弾性率 (MPa)	破断強度 (MPa)	破断歪 (%)
1PAMPS4-0.5PAAm0.1	1:6	13	0.41	2.3	64
1PAMPS4-1PAAm0.1	1:10	12	0.37	9.5	82
1PAMPS4-2PAAm0.1	1:20	6.9	0.60	17	89
1PAMPS4-3PAAm0.1	1:30	5.2	0.75	15	86
1PAMPS4-5PAAm0.1	1:53	4.9	0.90	9.4	80

実施例4

第一網目：AMPSSとTFEAを1 : 5の割合でDMSO中3.0 ml / lの濃度となるように混合し、架橋剤MBAAを1 mol %、重合開始剤 - ケトグルタル酸を0.2 mol %を加えて、UV重合にて合成した。

第二網目：上記ゲル10 mlを、DMSO中のTFEA溶液（濃度3.0 ml / l、MBAA 0.1 mol %、 - ケトグルタル酸0.2 mol %）200 mlに浸漬して、約2日間静置し、UV重合にて合成した。このようにして得られたゲルの物性を表9に示す。

表5

実施例	第一の網目構造の架橋度 (mol%)	第二の網目構造の架橋度 (mol%)	引張破断応力 (MPa)	引張破断歪 (%)	含水量 (%)	収縮率 (%)	モノマー比 1 st :2 nd
4	1.0	0.1	2.2	410	29	100	1 : 6

実施例5

実施例3で得られた1PAMPSS4 - 1PAAm0.1のダブルネットワーク型ゲル中に各種金属イオンを導入し、機械強度を測定した。なお、金属イオンの導入に際しては、まず、純粋で平衡膨潤させたダブルネットワーク型ゲルを適当な大きさに切り出し、それを一度真空乾燥させた。そして、平衡膨潤時のゲル体積に対して20倍量の各種金属塩水溶液を調整し、ゲルを約1週間浸漬した。なお、水溶液の濃度は、ZnSO₄に関しては、0.01 M、0.1 M、1 Mの三種、FeCl₃に関しては、0.01 M、0.1 M、0.3 Mの三種を準備した。結果を表6に示す。

表6

	膨潤度	初期弾性率 (MPa)	破断応力 (MPa)	破断歪 (%)	含水量 (%)	収縮率 (%)
リファレンス (純水膨潤)	12	0.35	0.7	100	92	78
Zn ²⁺ (0.01M)	9	0.25	1.0	100	89	75
Zn ²⁺ (0.1M)	7	0.31	14.8	89	86	58
Zn ²⁺ (1M)	3	0.30	17.6	88	67	25
Fe ³⁺ (0.01M)	4	0.21	41.2	95	75	33
Fe ³⁺ (0.1M)	6	0.14	15.8	88	83	50
Fe ³⁺ (0.3M)	6	0.13	14.2	88	83	50

10

20

30

40

50

試験例2 (応力分散性試験)

上記と同様の手法に従い、各種のPAMPS-PAAmのダブルネットワーク型ハイドロゲルを調製した。これらハイドロゲルを60×30×10mmに裁断した。

今回使用した試験系を図5に示す。光源4としてHe-Neレーザー(model1127, Spectra-Physics Laser, Inc.)を用いた。偏光子5の軸を垂直に配し、アナライザー9の軸を平行に配した。二枚の1/4プレート6, 8の速い軸を、偏光子5及びアナライザー9の軸に対し、夫々、 $\pi/4$ 及び $-\pi/4$ ラジアンに設定した。パーソナルコンピュータ11と接続しているcooledCCDカメラ(C4742-95, Hamamatsu Co., Japan)で、光弾性イメージを記録した(全イメージエリアは、1280×1024ピクセル含む)。

このCCDカメラにより撮影された応力分散の程度を示すイメージ図を図6に示す。変色域(図面中白く見える部分)は、応力が集中していることを意味する。これから分かるように、PAMPS-PAAmハイドロゲル(PAAmの架橋度が0.1モル%)のイメージ(a)は、PAMPS-PAAmハイドロゲル(PAAmの架橋度が2モル%)のイメージ(b)と比較してその変色域が少ないことが見て取れる。このように、本発明に係る力学強度を最適化されているハイドロゲルは、応力分散性に優れていることが分かる。

また、PAAmの架橋度を変えて(0.0モル%, 0.1モル%, 0.5モル%, 1.0モル%, 2.0モル%)、Normalized Powerと歪みについて試験した。その結果を図7に示す。図7より、傾向として、第二の網目構造の架橋度が小さい程、同一歪みで応力がうまく分散し、Normalized Powerが少ないことが分かる。また、Normalized Powerと架橋度との関係を示したのが図8であるが、この図より、どの歪みについても、架橋度が0.1モル%付近でNormalized Powerが最小になることが分かる。

最後に、架橋度を固定しつつ(0.1モル%)、AAmの濃度を変えて(0.5M, 1M, 2M, 3M, 5M)、Intensityと歪みについて試験を行った。その結果を図9に示す。この図より、AAmの濃度が高い程、同一歪みにおけるIntensityが高い傾向を示すこと、並びに、AAmの濃度が1MのときIntensityが最も低いことが分かる。即ち、力学強度が最適化されたDNゲルは、最も応力を分散する能力を持つ。

【図面の簡単な説明】

図1は、第一のモノマー成分を重合し架橋することにより形成された網目構造(第一の網目構造)と第二のモノマー成分を重合し架橋することにより形成された網目構造(第二の網目構造)が互いに網目を介して物理的に絡み合った相互侵入網目構造ハイドロゲル{ダブルネットワーク型ゲル(DNゲル)}である。尚、図中、Aは第一の網目構造、Bは第二の網目構造、1及び2は架橋点を示す。

図2は、第一の網目構造と第二のモノマー成分を重合して形成される直鎖状ポリマーが互

いに網目を介して物理的に絡み合ったセミ相互侵入網目構造ハイドロゲル(DNゲル)である。尚、図中、Cは第一の網目構造、Dは直鎖状ポリマー、3は架橋点を示す。

図3は、1PAMPS4-XPAAm0.1DNゲルにおける圧縮破断応力及び破断歪に関する、第二の網目構造を構成するモノマーの濃度依存性を示したものである。尚、横軸の第二のモノマー濃度は、重合時に使用する第二のモノマー濃度を意味し、「1PAMPS-XPAAm0.1」のXがこれに相当する。

図4は、1PAMPS4-1PAAmXDNゲルにおける圧縮破断応力に関する、第二の網目構造における架橋度依存性を示したものである。

図5は、ゲルを応力変形させた際の光弾性イメージ写真を撮るための実験系を示したものである。尚、図中、4は光源、5は偏光子、6及び8は1/4プレート、7は標本、9はアナライザー、10はCCDカメラ、11はコンピュータを示す。

10

図6は、応力変形させた際の、各種ゲルの応力拡散状態を示す光弾性イメージ図であり、(a)が1PAMPS4-1PAAm0.1DNゲル、(b)が1PAMPS4-1PAAm2DNゲルである。

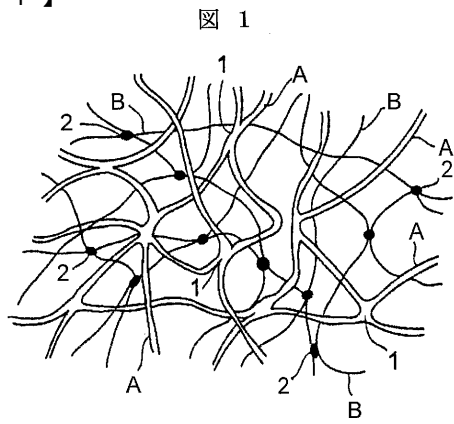
図7は、1PAMPS4-1PAAmXDNゲル($X = 0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 \text{ mol } \%$)を応力変形させた際の、Normalized Power(縦軸)と歪み(%)との関係を示したものである。尚、図中、「○」は $X = 0 \text{ mol } \%$ 、「×」は $X = 0.1 \text{ mol } \%$ 、「△」は $X = 0.5 \text{ mol } \%$ 、「◇」は $X = 1.0 \text{ mol } \%$ 、「□」は $X = 2.0 \text{ mol } \%$ の場合を示したものである。

図8は、1PAMPS4-1PAAmXDNゲル($X = 0, 0.1, 0.5, 1, 2 \text{ mol } \%$)を応力変形させた際の、Normalized Power(縦軸)と架橋度(mol%)との関係を示したものである。尚、図中、「○」は歪みが6.670%、「×」は歪みが13.33%、「△」は歪みが20.00%、「◇」は歪みが26.67%の場合を示したものである。

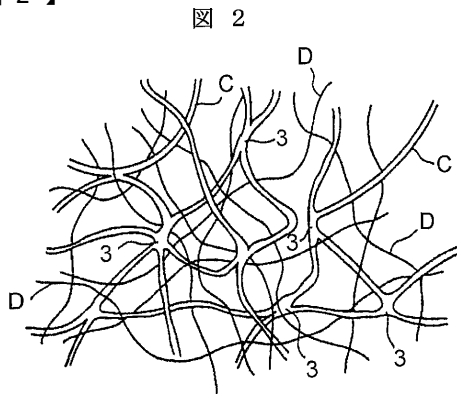
20

図9は、AAm濃度の異なる各種1PAMPS4-XPAAm0.1DNゲルを応力変形させた際の、Intensity(縦軸)と歪み(%)との関係を示したものである。尚、図中、「○」は $X = 0.5 \text{ M}$ 、「×」は $X = 1 \text{ M}$ 、「△」は $X = 2 \text{ M}$ 、「◇」は $X = 3 \text{ M}$ 、「□」は $X = 5 \text{ M}$ の場合を示したものである。

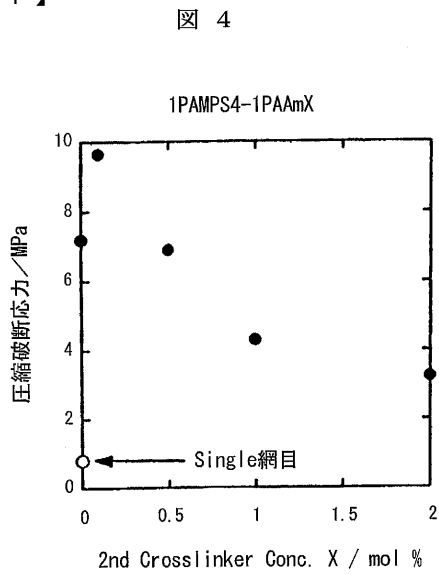
【 図 1 】



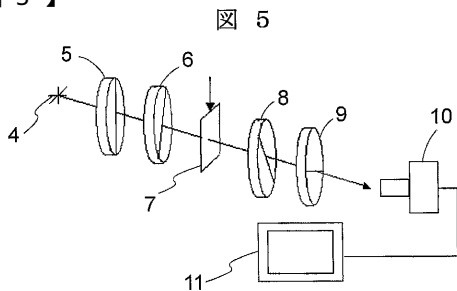
【 図 2 】



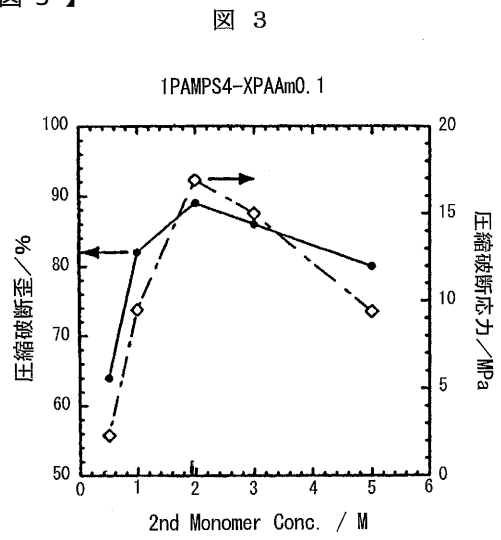
【 図 4 】



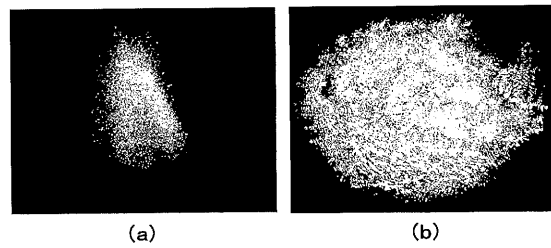
【 図 5 】



【 図 3 】

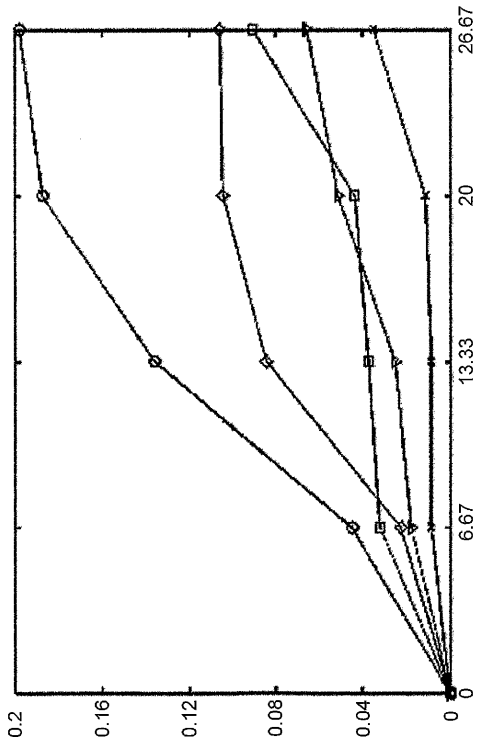


【 図 6 】



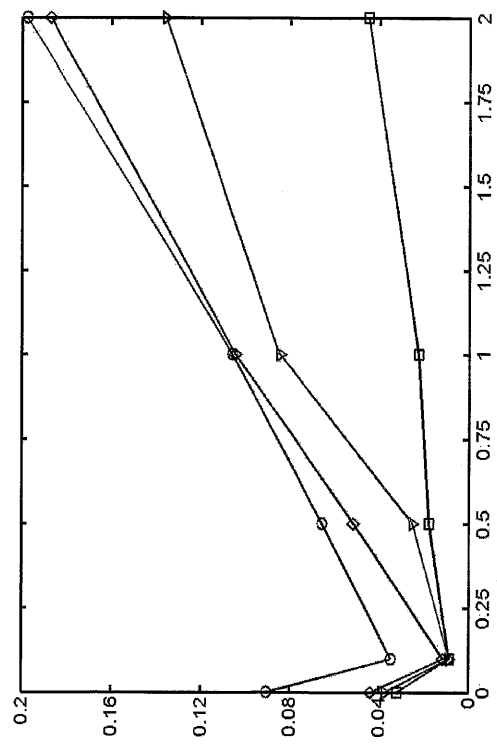
【 図 7 】

図 7



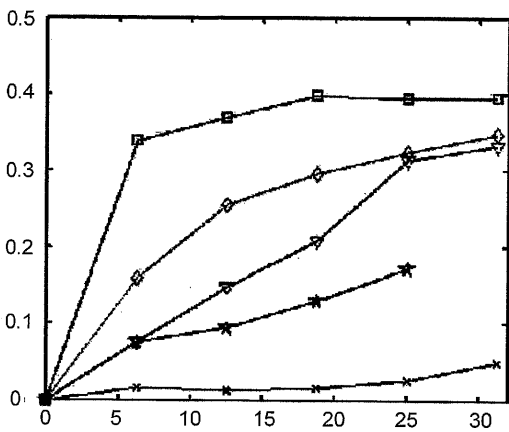
【 図 8 】

図 8



【 図 9 】

図 9



【手続補正書】

【提出日】平成15年8月12日(2003.8.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一のモノマー成分を重合し架橋することにより形成された網目構造中に、第二のモノマー成分を導入し、第二のモノマー成分を重合し場合により架橋することにより得られる、セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲルにおいて、第一のモノマー成分の10モル%以上が、電荷を有する不飽和モノマーであり、第二のモノマー成分の60モル%以上が、電氣的に中性である不飽和モノマーであり、第一のモノマー成分量：第二のモノマー成分量が、モル比で1：2～1：100であり、かつ、第二のモノマー成分を重合し架橋する場合には、第一のモノマー成分を重合し架橋する場合よりも架橋度を小さく設定する、ことを特徴とする、セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲル。

【請求項2】

電荷を有する不飽和モノマーが、酸性基及び/又は塩基性基を有する不飽和モノマーである、請求の範囲第1項記載のハイドロゲル。

【請求項3】

酸性基が、カルボキシル基、リン酸基及びスルホン酸基からなる群より選択される、請求の範囲第2項記載のハイドロゲル。

【請求項4】

酸性基を有する不飽和モノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの塩である、請求の範囲第3項記載のハイドロゲル。

【請求項5】

電氣的に中性である不飽和モノマーが、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ビニルピリジン、スチレン、メチルメタクリレート、フッ素含有不飽和モノマー(例えば、トリフルオロエチルアクリレート)、ヒドロキシエチルアクリレート又は酢酸ビニルである、請求の範囲第1項～第4項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項6】

該ハイドロゲルが金属イオンを更に含み、かつ、第一のモノマー成分及び第二のモノマー成分の少なくとも一部が、該金属イオンと錯体を形成しうる基を有するモノマーである、請求の範囲第1項～第5項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項7】

第一のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.1～50mol%であり、第二のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.001～20mol%である、請求の範囲第1項～第6項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項8】

含水量が10%以上である、請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項9】

圧縮破断応力が1～100MPaである、請求の範囲第1項～第8項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項10】

引張破断応力が $0.1 \sim 100 \text{ MPa}$ である、請求の範囲第 1 項～第 9 項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項 11】

応力分散性である、請求の範囲第 1 項～第 10 項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項 12】

収縮度が $20 \sim 95\%$ である、請求の範囲第 1 項～第 11 項のいずれか一項記載のハイドロゲル。

【請求項 13】

(追加) 第一のモノマー成分及び第二のモノマー成分が、水不溶性モノマーと水溶性モノマーの両方からなり、水不溶性モノマーと水溶性モノマーの比が、 $9.9 : 0.1 \sim 0.1 : 9.9$ である、請求の範囲第 1 項記載のハイドロゲル。

【請求項 14】

(追加) 水で膨潤させると請求の範囲第 1 項～第 13 項のいずれか一項記載のハイドロゲルを形成する乾燥ゲル。

【請求項 15】

(補正後) 請求の範囲第 1 項～第 13 項のいずれか一項記載のハイドロゲル又は請求の範囲第 14 項の乾燥ゲルを用いた物品。

【請求項 16】

(補正後) おむつ、衛生用品、除放剤、土木材料、建築材料、通信材料、土壌改質剤、コンタクトレンズ、眼内レンズ、ホローファイバー、人工軟骨、人工臓器、燃料電池用材料、バッテリー隔膜、対衝撃材料及びクッションから選択される、請求の範囲第 15 項記載の物品。

【請求項 17】

(補正後) 第一のモノマー成分(ここで、該成分の 10% 以上が、電荷を有する不飽和モノマーである)を重合し架橋することにより第一の網目構造を形成させる工程; 第一の網目構造中に第二のモノマー成分(ここで、該成分の 60% 以上が、電気的に中性である不飽和モノマーである)を導入した後、第二のモノマー成分を重合することにより、第一の網目構造中にポリマーを形成させる工程か、場合により更に架橋することにより、第一の網目構造中に第二の網目構造を形成させる工程(ここで、第二のモノマー成分を重合し架橋する場合には、第一のモノマー成分を重合し架橋する場合よりも架橋度を小さく設定する)を含む、
セミ相互侵入網目構造ハイドロゲル又は相互侵入網目構造ハイドロゲル(ここで、該ハイドロゲル中の第一のモノマー成分量: 第二のモノマー成分量が、モル比で $1 : 2 \sim 1 : 100$ である)の製造方法。

【請求項 18】

(補正後) 電荷を有する不飽和モノマーが、酸性基及び/又は塩基性基を有する不飽和モノマーである、請求の範囲第 17 項記載の製造方法。

【請求項 19】

(補正後) 酸性基が、カルボキシル基、リン酸基及びスルホン酸基からなる群より選択される、請求の範囲第 18 項記載の製造方法。

【請求項 20】

(補正後) 酸性基を有する不飽和モノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの塩である、請求の範囲第 19 項記載の製造方法。

【請求項 21】

(補正後) 電気的に中性である不飽和モノマーが、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ビニルピリジン、スチレン、メチルメタクリレート、フッ素含有不飽和モノマー(例えば、トリフルオロエチルアクリレート)、ヒドロキシエチルアクリレート又は酢酸ビニルである、請求の範囲第 17 項～第 20 項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項 22】

(補正後) 該ハイドロゲルが金属イオンを更に含み、かつ、第一のモノマー成分及び第二のモノマー成分の少なくとも一部が、該金属イオンと錯体を形成しうる基を有するモノマーである、請求の範囲第17項～第21項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項23】

(補正後) 第一のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.1～50mol%であり、第二のモノマー成分に基づく網目構造の架橋度が0.001～20mol%である、請求の範囲第17項～第22項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項24】

(補正後) 含水量が10%以上である、請求の範囲第17項～第23項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項25】

(補正後) 圧縮破断応力が1～100MPaである、請求の範囲第17項～第24項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項26】

(補正後) 引張破断応力が0.1～100MPaである、請求の範囲第17項～第25項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項27】

(補正後) 応力分散性である、請求の範囲第17項～第26項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項28】

(補正後) 収縮度が20～95%である、請求の範囲第17項～第27項のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項29】

(追加) 請求の範囲第17項～第28項のいずれか一項記載の製造方法に従い得られたハイドロゲルを乾燥させる工程を含む、乾燥ゲルの製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP03/04556
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08F265/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C08F265/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-501563 A (Purdue Research Foundation), 15 January, 2002 (15.01.02), All references & WO 98/51408 A1 & EP 988108 A	1-26
A	JP 10-500148 A (The University of Washington), 06 January, 1998 (06.01.98), All references & WO 95/24430 A2 & EP 748342 A	1-26
A	JP 2002-212452 A (Hokkaido Technology Licensing Office Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), All references (Family: none).	1-26
<input 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 document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 04 June, 2003 (04.06.03)		Date of mailing of the international search report 17 June, 2003 (17.06.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO3/04556
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F265/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F265/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-501563 A (パーデュー リサーチ ファウンデーション) 2002.01.15, 全文献 & WO 98/51408 A1 & EP 988108 A	1-26
A	JP 10-500148 A (ユニバーシティ オブ ワシントン) 1998.01.06, 全文献 & WO 95/24430 A2 & EP 748342 A	1-26
A	JP 2002-212452 A (北海道ティー・エル・オー株式会社) 2002.07.31, 全文献 (ファミリーなし)	1-26
<input 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		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日	04.06.03	国際調査報告の発送日 17.06.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子	4 J 8416 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

A 6 1 L 27/00

P

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。