

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-503171

(P2006-503171A)

(43) 公表日 平成18年1月26日(2006.1.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/08 (2006.01)	CO8G 61/08	4CO81
A61K 6/10 (2006.01)	A61K 6/10	4CO89
A61L 15/07 (2006.01)	A61L 15/07	4J002
CO8F 8/00 (2006.01)	CO8F 8/00	4J032
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-501155 (P2005-501155)	(71) 出願人	501315876
(86) (22) 出願日	平成15年10月10日 (2003.10.10)		ユニバーシティ オブ コネチカット
(85) 翻訳文提出日	平成17年6月8日 (2005.6.8)		アメリカ合衆国 コネチカット 0603
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/032138		0-6207 ファーミントン ファーミ
(87) 国際公開番号	W02004/033553		ントン・アベニュー 263
(87) 国際公開日	平成16年4月22日 (2004.4.22)	(71) 出願人	399093869
(31) 優先権主張番号	60/418, 023		ユニバーシティ オブ マサチューセツ
(32) 優先日	平成14年10月11日 (2002.10.11)		ツ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 マサチューセツ州 0
(31) 優先権主張番号	60/419, 506		2108 ポストン 26スフロアー ワ
(32) 優先日	平成14年10月18日 (2002.10.18)		ンビーコンストリート
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100075258
(31) 優先権主張番号	60/488, 323		弁理士 吉田 研二
(32) 優先日	平成15年7月18日 (2003.7.18)	(74) 代理人	100096976
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋ポリシクロオクテン

(57) 【要約】

優れた形状回復特性を有する化学的に架橋されたポリシクロオクテン、及びジヒドロイミダゾリリデン変性グラブズ触媒を用いるシクロオクテンの開環複分解重合によるその合成法を開示する。ポリシクロオクテン生成物は、過酸化ジクミルによる硬化後、造形、該形状の記憶、新規形状の付与ができ、元の形状は適切な温度調整によって回復可能である。形状記憶特性の架橋度に対する依存性が確立された。ポリシクロオクテンのほか、それとSBR、EVA、ポリウレタンゴム、及び無機フィラーのようなその他の材料とのブレンドを利用して、優れた、そして要求に合わせた形状記憶特性を有する化学架橋生成物が提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トランス二重結合含有量の高いシス - シクロオクテンから合成された化学架橋ポリシクロオクテンを含むことを特徴とする形状記憶ポリマ。

【請求項 2】

過酸化ジクミルを前記ポリシクロオクテンに添加することによって硬化されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 3】

加熱時の化学架橋を通じてさらに硬化されることを特徴とする、請求項 2 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 4】

硬化後室温に冷却されることを特徴とする、請求項 3 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 5】

約 120 ~ 約 325 (kg/mol) の範囲の分子量を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 6】

約 19 ~ 約 61 の調節可能な転移温度 (PCO の T_m) を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 7】

約 16 ~ 約 61 の融点 T_m を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 8】

約 16 ~ 約 39 の結晶点 T_c を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 9】

約 22 ~ 約 63 の溶融エンタルピー H / J_g^{-1} を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 10】

約 16 ~ 約 61 の融点 T_m と、約 16 ~ 約 39 の結晶点 T_c と、約 22 ~ 約 63 の溶融エンタルピー H / J_g とを有することを特徴とする、請求項 2 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 11】

室温で約 2.6% ~ 約 25.5% の結晶度を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 12】

迅速な形状記憶挙動が立証されていることを特徴とする、請求項 2 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 13】

応力不在の前記ポリマの一次形状が、結晶質ポリマ相の融点より高い温度に暴露されると約 1 秒以内に回復されることを特徴とする、請求項 12 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 14】

請求項 1 に記載のポリマと、スチレンブタジエン、EVA 及びポリウレタンからなる群から選ばれるメンバーとのブレンドを含むことを特徴とする形状記憶ポリマ。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の化学架橋ポリシクロオクテンから形成された形状記憶ポリマ成形品。

【請求項 16】

請求項 14 に記載のブレンドから形成された形状記憶ポリマ成形品。

【請求項 17】

グラブズ触媒の存在下でシス - シクロオクテンの開環複分解重合を実施し、形成されたポリシクロオクテンを過酸化ジクミルと高めた温度で反応させて前記ポリシクロオクテン

10

20

30

40

50

を硬化させることを含むことを特徴とする形状記憶ポリマの形成法。

【請求項 18】

前記触媒が $RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$ であることを特徴とする、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記触媒がジヒドロイミダゾリリデン変性グラブズ触媒であることを特徴とする、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

前記硬化が金型中で実施されることを特徴とする、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 17 に記載の方法によって製造されることを特徴とする形状記憶ポリマ。

10

【請求項 22】

請求項 2 に記載の形状記憶ポリマを含むことを特徴とする、成形、複製、ラピッドプロトタイピング及び打出し用の印象材。

【請求項 23】

請求項 2 に記載の形状記憶ポリマを含むことを特徴とする温度センサ。

【請求項 24】

請求項 2 に記載の形状記憶ポリマを含むことを特徴とする、歯科、整形外科及び足病学用の医療用印象材。

【請求項 25】

微粉碎された有機及び無機フィラーからなる群から選ばれるメンバーを含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の形状記憶ポリマ。

20

【請求項 26】

前記フィラーが、窒化ホウ素、シリカ、二酸化チタン、モンモリロナイト、粘土、ケブラー、ステープル、窒化アルミニウム、バリウム及びオキシ炭酸ビスマスからなる群から選ばれるメンバーであることを特徴とする、請求項 25 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 27】

前記フィラーが窒化ホウ素であることを特徴とする、請求項 26 に記載の形状記憶ポリマ。

【請求項 28】

前記フィラーが二酸化チタンであることを特徴とする、請求項 27 に記載の形状記憶ポリマ。

30

【請求項 29】

窒化ホウ素をフィラーとして配合することを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の形状記憶ポリマの形状回復速度の増加法。

【請求項 30】

窒化ホウ素をフィラーとして配合することを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の形状記憶ポリマの形状回復温度の低下法。

【請求項 31】

二酸化チタンをフィラーとして配合することを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の形状記憶ポリマの体温弾性率及びUV吸収を同時に増加させる方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、以下の仮特許出願、すなわち出願第 60/418,023 号(2002 年 10 月 11 日出願)、出願第 60/419,506 号(2002 年 10 月 18 日出願)、及び出願第 60/488,323 号(2003 年 7 月 18 日出願)に基づく優先権を主張する。前記各仮特許出願は、本開示と矛盾しない範囲で本願に引用して援用する。

【0002】

本開示は、特定の温度及び応力の条件下で一時的又は休眠的形状に固定でき、後に熱、

50

電気及び/又は環境刺激下で、随伴していた弾性変形がほとんど完全に緩和されて応力を除去された元の状態に戻ることが可能な形状記憶ポリマ材料に関する。更に詳しくは、本開示は、優れた形状回復特性及び特に迅速な歪回復速度を有する架橋ポリシクロオクテン (PCO: polycyclooctene) 及びそのブレンドに関する。本開示はまた、該架橋ポリシクロオクテンの製造法及びその用途にも関する。

【背景技術】

【0003】

ポリマは本来、例えばゴム弾性に基づく形状記憶効果を示すが、歪回復速度、回復時の作業能力、及び収縮状態の安定度といった特徴は様々である。形状記憶ポリマ (SMP: shape memory polymer) として報告された最初のものは、1971年にラジエーションアプリケーションズ社 (Radiation Applications, Inc.) によって発見及び特許化された架橋ポリエチレン、及びバーノン・ベンショフ社 (Vernon-Benshoff Co.) によって報告及び義歯材料として使用されたメタクリル酸エステルであった。しかしながら、そのような材料の歪回復の機構は、主にニッケル・チタン合金に基づく形状記憶合金 (SMA: shape memory alloy) のそれとは非常に異なることがすぐに確認された。

10

【0004】

形状記憶ポリマは実際のところ超弾性ゴムである。該ポリマをゴム状態に加熱すると $\sim 1 \text{ MPa}$ の弾性率の抵抗下で変形でき、温度を結晶化温度又はガラス転移温度のいずれか未満に下げると変形された形状は低温剛性によって固定されるが、同時に変形時に材料に費やされた機械的エネルギーは貯蔵される。温度を転移温度 (transition temperature) (T_m 又は T_g) より高く上げると、ポリマはネットワーク鎖のコンフォメーションエントロピーの回復に推進されて元の形態に戻る。SMPの利点は、それらのネットワークアーキテクチャ及び剛性状態とゴム状態とを分ける転移の鋭さに密接に関連する。SMAと比較した場合、SMPは、SMAの最大歪が8%未満であるのに対し、大きなゴム状コンプライアンスのために高い歪 (数百パーセントに及ぶ) の利点を有する。SMPの追加の利点は、転移温度を用途の要件に応じて合わせられることである。例えば、熱センサとして転移温度を調整したり、生物医学的用途のために予め定められた温度、例えば37 を超えると歪回復の引き金が引かれるようにすることができる。

20

【0005】

特に魅力的な形状記憶効果を有する多数のポリマが見ついている。最も有名なのは、ポリウレタン類、ポリノルボルネン、スチレン・ブタジエンコポリマ類、及び架橋ポリエチレンである。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ポリスチレン (PS) とトランス・ポリブタジエン (TPB) のブロックコポリマでPS含有量の少ないものが、歪の固定と回復への引き金に独特のメカニズムを有しており、形状記憶への別の選択肢を提供している。ミクロ相に分離されたPSブロックのドメインは $T_g \sim 93$ を有するアモルファスであるが、連続したTPB相は $T_g = -90$ 及び $T_m = 68$ を有する半結晶質である。PSとTPBブロック間は120未満で非混和性であるため、該コポリマは、TPBの融点を超える温度で弾性流動特性を有するミクロドメイン構造を形成し、PS相が物理的架橋の役割を果たしている。従って、可逆的変形は約 $T = 40$ 未満でTPB相を結晶化させることによって固定できるが、80を超える加熱でTPB相を融解し、弾性変形された材料を自由にして歪を回復させると応力を除去された状態 (形状記憶) に回復されうる。

40

【0007】

別の知られた半結晶質形状記憶ポリマは、 $T_m = 67$ 及び約40%の結晶度を有するトランス・ポリイソプレン (TPI) で、これは過酸化物で容易に架橋される。 T_m 未満では、架橋TPIは三次元ネットワークを有しているが、これは化学架橋と結晶領域の両方によって連結されている。 T_m を超えると、結晶相は融解してアモルファスになるので

50

、化学架橋だけが残ってゴム様弾性率を有する一次形状を維持する。この一次形状は、過酸化物硬化による化学架橋時の材料の形態である。過酸化物硬化は通常約 $T = 145$ 、 30 分間で起こる。その後室温に冷却される間に結晶化が起こる。PS-TPBブロックコポリマと同様、架橋 TPI の弾性変形は、ポリマを $T = 80$ を超えて加熱することによって実施でき、この変形された二次形状は冷却による結晶化によって固定されうる。変形形状は 80 を超える加熱で一次形状に戻る。

【0008】

前述のほか、半結晶質ポリカプロラクトン (PCL) のコポリマ類もそれらの SMP 特性について研究されてきた。特に、ポリカプロラクトンジオール類はメタクリレート末端基で二官能基化されているので、続いて n -ブチルアクリレートと共重合体化される。ポリカプロラクトンセグメントは、二次形状を固定できる結晶相を形成するが、 T_m を超える温度で熱硬化によって大きな可逆的変形を可能にする弾性ネットワークがもたらされる。PCL の分子量が形状回復温度を制御することがわかった。これは分子量が溶融転移に影響を及ぼすためと考えられている。一方、 n -ブチルアクリレートモノマーの配合は、ポリ(n -ブチルアクリレート)のガラス転移温度が低いため ($T_g = -55$)、軟化効果をもたらす。ポリカプロラクトンセグメントに基づく SMP は一次形状を 70 で 20 秒以内に回復することが示されているが、これは比較的遅い回復である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本開示によれば、シス-シクロオクテンから合成された化学架橋ポリシクロオクテン類 (PCO) は、トランス二重結合の含有量が高いことがわかった。このポリマは、様々な架橋密度で化学的に架橋でき、新規な半結晶質熱硬化性 SMP を形成する。ポリマ合成は、ジヒドロイミダゾリリデン変性グラブズ (Grubbs) 触媒を用いてシクロオクテンの開環複分解重合 (ring-opening metathesis polymerization) によって実施される。形成された PCO は過酸化ジクミルを PCO に添加することによって硬化される。該混合物はフィルムに圧縮成形され、加熱による化学架橋を通じてさらに硬化される。合成生成物の熱的、機械的、及びマイクロ構造的性質に及ぼす影響は架橋度に依存する。

【0010】

本開示の有益なポリマは、優れた形状回復特性及び特に迅速な歪回復速度を示す。PCO の転移温度は、ビニレン基のトランス/シス比の変化及び混和性ゴムのブレンディングによって調節可能である。滑らかな (soft) 形状記憶挙動が観察され、応力不在の一次形状 (primary stress-free shape) は、PCO 結晶相の融点を超える熱水中に浸漬すると 1 秒以内に回復した。ガラス質の形状記憶ポリマとは対照的に、化学架橋 PCO は、PCO 結晶相のシャープな融点を超える温度での自由な造形と、続く結晶化時の形状固定が可能なエラストマーとして挙動する。本開示の形状記憶ポリマは、優れた形状回復効果を示し、回復温度及び収縮力は、使用された立体規則性 (タクチシティ: tacticity) の比率、硬化度、及びブレンドされた成分の熱的性質に応じて $20 \sim 60$ で調節可能である。回復は、転移温度より 20 高い温度に加熱されると 1 秒以内に達成できる。SMP の追加の利点は、該材料が室温でフレキシブルであり、そのフレキシビリティは、硬質の粒子フィラー又は軟質のポリマゴムのいずれかをブレンドすることによって用途要件に応じて要求に合わせられること、用途要件に応じて任意の色に染色できること、及び引き金を引かれることによって開始された歪回復に光学的に透明化する転移 (optical clearing transition) が伴いうることなどである。

【0011】

本開示は、開示された PCO と、その他の例示的ポリマ材料、例えばスチレン-ブタジエンゴム (Styrene-Butadiene Rubber)、エチレンプロピレン-ジエン (EPDM) ゴム、天然ゴム (シス-ポリイソプレン)、ポリ(エチレン-コ-酢酸ビニル) (EVA: poly(ethylene-co vinyl acetate))、ポリジメチルシロキサン (シリコーン)、及びポリウレタンポリマ類とのブレンディングによって形成される形状記憶ポリマも含む。

【0012】

10

20

30

40

50

本開示のPCO及びブレンドは多様な用途と結び付けてうまく使用できる。例えば以下の用途などであるが、これらに限定されない。

- a. フレキシブルなカテーテル及びガイドワイヤ
- b. 適切に着色され打出し（エンボス：emboss）加工された人工皮革（これを可能にする特質は、適当な剛性、光沢度、及び打出し加工の容易性である）
- c. 成形、複製（duplication）、ラピッドプロトタイピング（rapid prototyping）（光造形、高速造形技術）、歯科、及びインクレス指紋押捺用印象材
- d. 玩具、例えば、自由に変形できるアクションフィギュア及び熱水によって始動するプロペラ付きプラスチックボートなどであるが、これらに限定されない
- e. 情報貯蔵用可逆的なエンボス（表面ストラクチャリング）
- f. マイクロ流体デバイス（microfluidic device）におけるポンプ及びバルブ用の可逆的なエンボス（表面ストラクチャリング）
- g. 波面歪を調節する鏡用裏打ち
- h. 温度センサ
- i. 安全バルブ
- j. 熱収縮テープ又はシール
- k. フレキシブルな特注継手及びファスナ
- l. ギャップフィルア、エクスプロイティングラバー（exploiting rubber）、表面湿潤及び真空シール
- m. アクチュエータ
- n. 歯科、整形外科（例えばギプスのフィッティング）、及び足病学（誂えた矯正器具）用の医療用印象材。

10

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本開示による例示的ポリマの有益な特徴、機能及び用途を説明するために、以下の限定されない実施例を提供する。当業者には容易に分かるとおり、以下の実施例は本開示の態様を単に説明するためのものであるので絶対的と考えるべきでなく、従って、本開示に従って都合よく使用されうる潜在的ポリマ材料、加工条件（例えば相対的パーセンテージ、温度及び時間）及び/又は最終用途に関して制限をしているとみなすべきでない。以下の実施例に記載した物理的性質及び加工条件はそのような性質/条件の単なる説明に過ぎないので、本開示の範囲又は有用性を制限しているとみなすべきでない。

30

【0014】

（材料と合成）

ルテニウム触媒のビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウム（IV）ジクロリド（1、グラブズ触媒）及びトリシクロヘキシルホスフィン [1, 3 - ビス（2, 4, 6 - トリメチルフェニル） - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール - 2 - イリデン] [ベンジリデン] ルテニウム（IV）ジクロリド（2）は、ストレムケミカル（Strem Chemical）社より購入した。その他の試薬はアルドリッチ（Aldrich）社から調達し、特に断りのない限りそのまま使用した。シス - シクロオクテンは使用前に C_8H_{16} から真空蒸留し、塩化メチレンは使用前に塩基性活性アルミナのカラムに通した。

40

【0015】

< 実施例 >

ルテニウム触媒 2（5.1 mg、6.0 μmol ）の CH_2Cl_2 （50 mL）中溶液に 6.60 g（60 mmol）のシス - シクロオクテンを加えた。得られた反応混合物を空気下室温で 30 分間攪拌した。この間に該混合物はゲル化した。微量のエチルビニルエーテルを含有する 50 mL の CH_2Cl_2 を注入して反応を停止させた。メタノールを使ってポリマを析出させ、ろ過により回収し、真空下室温で一晩乾燥させた。単離物の収量は 5.0 g（75%）であった。サンプルの ^{13}C NMR スペクトルを、ブルカー（Bruker）社の DPX - 300 FT NMR スペクトロメータ（75 Hz で運転）でクロロホルム - d 中で記録した。定量スペクトルは、トランス/シス比を得るために、標準のイ

50

ンバースゲーテッドプロトンデカップリングパルスシーケンス (inversegated proton de coupling pulse sequence) 及び緩和時間 2 秒を用いて得た。ゲル透過クロマトグラフィーは、ウォーターズ (Waters) 社の示差屈折計検出器を備えたポリマラブ (Polymer Lab) 社の LC 1120 HPLC ポンプを用いて実施した。移動相はテトラヒドロフラン (THF) で流速 1 mL / 分を使用した。分離は、 10^5 、 10^4 及び 10^3 のポリマラブ社のカラムセットを用いて実施した。分子量は、分子量分布の狭いポリスチレン標準に対して校正した。

【0016】

PCO の過酸化物硬化は、PCO と過酸化ジクミルを CHCl_3 中に溶解し、透明溶液を形成することによって実施した。該溶液を換気フード中室温で 12 時間乾燥させ、オーブン中 40°C で 12 時間真空乾燥させた。DCP を含有する乾燥 PCO を、 $1 \times 3 \times 0.05 \text{ cm}$ の寸法を有する金型に移した。該金型を 2 枚の熱盤間に置き、 140°C 、 1000 psi の圧力で 30 分間圧縮してシート標本を得た。硬化後、該標本を金型中で室温に冷却した。

10

【0017】

ポリマブレンドは、二軸スクリュウブラベンダ (Brabender) 内で溶融ブレンドングによって達成した。 30 ml のチャンバを有するブラベンダをまず 80°C ($T_m + 20$) に加熱し、速度を 25 RPM に調整した。フィード (ブレンドされるポリマ) を予備混合し、2 分以内にチャンバに供給し、そこで 25 RPM で 10 分間混合した。得られた混合物を取り出し、空気下で室温に冷却した。次に、該混合物を 180°C に予熱した 2 枚のプレート間に導入し、プレスしてフィルムにし、30 分間硬化させた。2 枚のマイラー (Mylar) フィルムを用いてポリマをステンレスプレートから分離し、硬化後にフィルムがプレートに接着しないようにした。サンプルの厚さはスペーサで調節した。これはシーラーとしての役割も果たした。

20

【0018】

硬化 PCO の熱的性質 (融点及び結晶化温度) は、パーキン - エルマー (Perkin-Elmer) 社の示差走査熱量測定装置 (DSC - 7) を用いて測定した。 -50°C ~ 100°C までの第一の加熱速度 $10^\circ\text{C} / \text{分}$ 、 100°C から -50°C までの第一の冷却速度 $-10^\circ\text{C} / \text{分}$ 、及び -50°C から 100°C までの第二の加熱速度 $10^\circ\text{C} / \text{分}$ を用いた。

【0019】

広角 X 線散乱 (WAXS) 分析は、Cr 源の放射線 ($\lambda = 2.291 \text{ \AA}$) を有するブルカー (BRUKER) 社の GADDS - 4 装置を用いて実施し、透過モードを選択した。使用した電圧と電流はそれぞれ 40 kV 及び 40 mA 、暴露時間は 30 分間であった。散乱パターンは、サンプルと検出器との間の距離を 6.0 cm に設定したハイスター (HiStar) エリア検出器に集めた。強度プロファイル (I 対 2θ) は、等方性パターンの各 2° 位で方位角平均によって決定した。次に、データをピークフィット (Peakfit) (登録商標) ソフトウェア (SPSS サイエンス) で分析し、ピーク位置と各ピークの相対強度を得た。

30

【0020】

動的機械分析は、TA インストルメンツ (TA Instruments) 社の DMA 2980 で実施した。引張モードで、振動数 1 Hz 、静的力 (static force) 10 mN 、振幅 $5.0 \mu\text{m}$ ($\sim 0.1\%$ の歪)、及び自動張力設定 125% で運転した。温度勾配は、 $-100^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$ の範囲にわたって $4^\circ\text{C} / \text{分}$ で実施した。

40

【0021】

次に形状記憶効果を測定した。様々な架橋度を有する PCO サンプルを $0.5 \times 2.0 \times 30.0 \text{ mm}$ の矩形ストリップに切断し、光学対比のために赤色染料で着色した。PCO ストリップを 70°C (この温度でサンプルは透明でフレキシブルであった) の温水浴中で内径 0.737 cm の半円形に曲げ、次いで氷水浴中に移し、湾曲した二次形状を結晶化によって固定した。次に、湾曲した PCO サンプルを 70°C の温水浴中に素早く浸漬した。この間、ビデオカメラを用いて 1 秒間に 20 フレームの速度で形状回復の画像を記録した。様々な曲率半径の湾曲サンプルを非線型回帰 (Sigmpilot (登録商標)) を用いて分

50

析した。

【0022】

ポリシクロオクテン (PCO) は、 $RuCl_2 (=CHPh)(PCy_3)_2$ (グラブズ触媒) 又はジヒドロイミダゾリリデン変性グラブズ触媒 2 のいずれかを用いて合成できるが、触媒 2 の方が触媒 1 よりも高い反応性を有していることが前述の合成技術を用いてさらに確立された。PCO の形状記憶材料としての独特の特徴は、調節可能な転移温度 (PCO の T_m) である。転移温度は、PCO の融点がポリマ骨格に沿った二重結合のトランス含有量に依存することによって、19 ~ 61 の温度範囲で達成可能である。本発明の合成法は、条件すなわち反応時間、触媒の種類、及び触媒濃度を変えることによって、分子量だけでなくトランス/シス比を制御する能力も有している。以下の表 1 に、このようにして達成された各種 PCO の代表例を示す。

10

【0023】

【表 1】

表 1. PCO ポリマの分子及び熱的特性

サンプル コード	触媒	モ/マ：触媒 の比率 ^a	反応時間 (hr)	Mw (kg/mol)	PDI	トランス%	T_m^b (°C)
PC01	1	500	2	127	1.55	68	41
PC02	1	1,000	2	194	1.65	n. d.	30
PC03	1	2,000	2	246	1.73	n. d.	19
PC04	1	1,000	19	183	1.64	78	55
PCO	2	10,000	0.5	315	2.00	81	60

20

^aモノマー濃度 1. 2 M.

^bデータは、10°C/分の冷却履歴の第二の溶融スキャンで集めた。

【0024】

表 1 からわかる通り、触媒濃度が高いほど高いトランス濃度及び低い分子量という結果が得られる (サンプル 2 及び 3 と 1 とを比較)。さらに、長い反応時間 (サンプル 4 と 2 とを比較) 又は高反応性触媒 2 の使用 (サンプル 5) で、高融点生成物が得られる。これはおそらく、ポリマ鎖間でより多くの交差複分解 (cross-metathesis) が起こる結果、熱力学的により好ましいトランス生成物が得られるためであろう。

30

【0025】

サンプル 5 (上記 PCO 5) の溶融転移温度及び分子量が望ましいため、これを詳細な特性分析用として選んだ。

【0026】

(熱分析)

様々な濃度 (wt%) の過酸化物、(i) DCP 0%、(ii) DCP 1%、(iii) DCP 2.5%、(iv) DCP 5%、及び (v) DCP 10% を用いて製造した硬化 PCO の第一の加熱及び冷却について DSC 分析を実施し、その溶融及び結晶化挙動を明らかにした。未加工の PCO も架橋 PCO と同じ条件を用いて熱圧プレス機で圧縮成形し、同一の熱履歴を与えた。第一の加熱サイクル時、未加工の PCO は 60.3 の融点を示すが、未加工 PCO のガラス転移は $-50 < T < 100$ にわたって全く検出されなかった。カルデロン (Calderon) 及びモリス (Morris) の J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1967, 5, 1283-1292 によれば、PCO の結晶融点は、ポリマ中のトランス-ビニレン含有量のパーセンテージに直線的に依存している。具体的には、 $T_m = 60$ は PCO 中 78% のトランス-ビニレン含有量として報告された。ここに記載の未加工 PCO サンプルの場合、トランス-ビニレン含有量は 80.6% なので、測定された 60.3 の溶融転移温度は、上記カルデロン及びモリスの先行文献とよく一致している。第一の冷却サイクル時、未加工の PCO は 37 で結晶化発熱を示す。第二の加熱サイクルは第一の加熱サイクルと同じ結果を示す。

40

50

【0027】

PCOを過酸化ジクミルで架橋することは、その結晶化及び溶融挙動に劇的な影響を及ぼす。融点 (melting point) T_m 、結晶点 (crystallization point) T_c 、及び溶融エンタルピー (melting enthalpy) (結晶度 (crystallinity) に関連する) H を図1にプロットし、以下の表2にまとめた。

【0028】

【表2】

表2. 硬化PCOの熱的特性

サンプルコード	添加過酸化物/%	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{Jg}^{-1}$
PC05-0	0	60.3	39.0	57.8
PC05-1	1	55.2	35.5	62.8
PC05-2.5	2.5	52.7	31.3	54.7
PC05-5	5	38.2	16.8	35.1
PC05-10	10	16.7	-16.0	22.9

10

【0029】

架橋度の顕著な影響が観察される。PCOの T_m 及び T_c ともDCPの量が増加するにつれて低下し、前者は10%DCPによる架橋の場合40を超える差がつく。溶融エンタルピーも架橋の増加に伴って減少し、結晶度の低下を示している。温度が T_c 未満に低下すると、成分のPCO鎖は結晶化し始め、結晶はある最終の大きさ及び形状に成長する。未加工のPCOの場合(架橋点なし)、ポリマ鎖の可動性が高いため、PCOの結晶成長に対する制限が比較的低下することが予想される。しかしながら、架橋密度の高いサンプルの場合、ポリマ鎖は拡散及びコンフォメーション再編成に対して制約を受けるので、結晶化はますます制限される。その結果、過酸化物の装填量が多いと結晶度が低下し、随伴して結晶サイズの減少も起こる。後者は観察された融点低下から推察される。表2から、硬化PCOの融点は、硬化前に過酸化物の装填量を制御することによって要求通りにできることも分かる。さらに、過酸化物の量が10%を超えると、 T_m 及び T_c とも室温未満になり、溶融転移が過剰に広がって、硬化PCOの形状記憶挙動は失われる。

20

【0030】

(結晶のミクロ構造)

架橋によって影響を受けるPCOの基本ミクロ構造を広角X線散乱(WAXS)を用いて調べた。PCO5-10以外の全てのPCOサンプルの強度プロファイルから、ミクロ構造は、一つのアモルファス特有のハローパターン(halo)と、d間隔はほぼ一定であるが強度は架橋度の増加に伴って減少する四つの結晶回折リングとの重ね合わせによって特徴付けられることが分かった。例えば、1wt%の過酸化ジクミルで硬化されたPCOは、 $2\theta = 30.02^\circ$ ($d = 4.42$)及び 34.81° ($d = 3.83$)に二つの強い散乱ピークを示す。これはそれぞれPCO三斜晶系結晶構造の010及び100/110反射に対応する。さらに、PCO単斜晶系結晶構造の110及び201反射にそれぞれ対応する二つの弱いピーク、 $2\theta = 31.94^\circ$ ($d = 4.16$)及び $2\theta = 36.97^\circ$ ($d = 3.61$)がある。

30

40

【0031】

ピークフィット(Peakfit)(登録商標)ソフトウェアを用いてWAXSパターンを分析し、成分反射を解析した。得られたデータを、下記のDMAの概要とともに以下の表3にまとめた。

【0032】

【表 3】

表 3. WAXSの結果の概要

サンプルコード	2θのピーク面積%				結晶度	28°CにおけるE' (MPa)
	30.02	31.94	34.81	36.97		
PC05-0	11.25	0	12.44	1.84	25.5	173.4
PC05-1	9.85	0	11.77	2.21	23.8	136.1
PC05-2.5	7.78	0.39	7.85	2.03	18.1	128.1
PC05-5	7.38	0.39	7.53	2.04	17.3	67.7
PC05-10	0	0	0	2.64	2.6	8.4

10

【0033】

フィッティングしたデータから、PCOの結晶度は室温で25.5%であることが分かった。これは、シュナイダー (Schneider) 及びミュラー (Muller) の *Journal of Molecular Catalysis* 1988, 46, 395-403の純結晶のエンタルピーデータ (216 J/g) を用いるDSCの結果 (28.8%) に近い。さらに、結晶度は架橋の増加とともに単調な減少を示すが、これはDSCで観察された傾向と同じであり、これも結晶の成長を制限する架橋点の制約的影響によって説明がつく。実際、サンプルのPCO5-10 (10% DCPによる架橋) は、室温で顕著な結晶度を示さなかったが、これは該サンプルが結晶化できないことを意味しているのではない。DSCデータから、PCO5-10の結晶相は $-15 < T < 30^{\circ}$ の範囲にわたって溶融すると結論付けられるが、WAXS分析は室温 (28) で実施された。この温度では溶融がほぼ完了しているため、測定された結晶度は2.6%にしかならなかった。

20

【0034】

散乱パターンを各ピークの面積%について分析したところ、架橋による拘束が結晶度に及ぼす影響は、関連する結晶構造に依存することが分かった。三斜晶系の30.02及び34.8度の2θのピークは架橋とともに直線的に減少するが、単斜晶系の31.9及び36.97度の2θのピークは架橋によってほとんど影響を受けないように見える。従って、三斜晶系の結晶構造は架橋の制約的影響に対してより敏感であるが、単斜晶系の結晶構造はまだ少ない成分ではあるものの、より強靱である。

30

【0035】

(動的機械的性質)

PCOを化学的に架橋することも、永久的ネットワークの確立を通して及び間接的には前述の形態学的転移を通して、弾性率対温度などの熱機械的性質に直接的影響を及ぼす。DMAの使用によってそのような影響を明らかにするため、様々な量のDCPを用いて製造した硬化PCOの、引張貯蔵弾性率 (E') 対温度のプロットを図2に示す。すべてのPCOサンプルとも $T = -70$ 未満の温度では固体様の貯蔵弾性率 (約1.7 GPa) を特徴とし、この弾性率の値は架橋密度にかかわらず不変である。PCOサンプルで T_g の明らかな開始点 (onset) である $T = -70$ を超える温度では、E' は、架橋密度に応じてあるレベルに次第に減少し始めるが、0.05 ~ 0.5 GPaの範囲である。この温度領域で架橋に応じて弾性率が減少するのは、架橋によってPCOの結晶度が低下することを示したDSC及びWAXSの結果から理解することができる。結晶相は、形状記憶の固定機構として及び室温弾性率を全般的な範囲にわたって制御する手段として機能していると考えられる。DSCによる測定で融点に近い $T = 62$ 付近の温度では、未加工PCOの貯蔵弾性率は、71の溶融完了時の約2 MPaに急激に減少し始める。DSCで分かるとおり、この転移温度は架橋度の増加とともに低下するのが機械的に観察される。 T_m を超える温度では、トレース (i) で表される未加工PCOの弾性率は、材料が粘稠液体のように流れる点まで減少し続け、永続性のゴム状プラトーを示さない (図2)。この特徴のために、未加工PCOを形状記憶ポリマとして使用するための適用可能性が妨げ

40

50

られている。なぜならば、 T_m を超える温度で迅速な応力緩和なしにゴムとして変形させられないからである。これに対し、硬化PCOは、トレース(ii)で表されるちょうど1%の過酸化物を含有する場合、 T_m を超える温度で永続性のゴム状プラトーが見られるため、顕著な形状記憶効果を可能にしている。過酸化物の量が増加するに従ってゴム状プラトーの弾性率は増加するので、機械的エネルギーの貯蔵は増強されるが、転移温度及び転移の鋭さは低下する。図3のトレース(v)で示される10%のDCPを含むPCOすなわちPCO5-10の場合、観察される熱機械的応答は形状記憶効果にとって役に立たない。なぜならば、固定(結晶化)温度が室温より低いので形状固定に周囲温度以下の冷却が必要となり、一時的形状は部分溶融によってドリフトするであろうと考えられるからである。その上、溶融転移がブロードすぎて劇的な歪回復が起こらない。

10

【0036】

図2の各曲線から、溶融転移の開始温度(T_1)及び終了温度(T_2)が決定され、形状記憶挙動にとっては T_1 と T_2 との差が小さいほうが有益であることが確認された。図3(a)に、 T_1 ()及び T_2 ()に及ぼす過酸化物含有量の影響を示す。図から開始温度(T_1)はDSCで測定した融点(表2)と密接に対応していることが分かる。 T_1 も T_2 も表2の T_m 及び T_c と同様に過酸化物の量が増加するに従って低下しているが、 T_2 はさらにそうである。図3(b)には、開始及び終了転移温度の差、 $T = T_2 - T_1$ ()対添加過酸化物の量を示しているが、過酸化物の量が増加すると T も増加し、転移の鋭さが失われることを示す。この転移の鋭さは、図2の溶融領域における E' -温度のトレースの最大傾きを測定することによって定量化でき、これらの結果を図3に示す。明らかに、転移の鋭さ(未加工PCOで高い)とゴム弾性(未加工PCOで低い)との間に妥協点が存在し、最適な形状記憶ポリマの設計に影響を与えている。

20

【0037】

熱機械的挙動の傾向は、前述のWAXSでの観察と良く一致することが観察された。特に、室温弾性率は架橋の増加とともに減少することが分かった。それは、表3で報告された結晶度の低下とちょうど同じようであった。

【0038】

(形状記憶効果)

2.5wt%のDCPで硬化させたPCO(PCO5-2.5)の形状記憶効果の典型例を図4に示す。研究下のサンプルの応力不在の一次形状を、この架橋段階で線状の矩形バーにセットした(図4の $t = 0.7$ s参照)。一方、二次(一時的)形状は、長軸に沿って湾曲させた半円形のフィルムで、内径が0.737cmであった(図4の $t = 0$ s参照)。そのような形状は、サンプルを $T = 70$ の透明状態に加熱し、ピペットマンドレル(pipette mandrel)を用いてそれを半円形に変形し、最後に湾曲したフィルムを氷水で急冷して該サンプルを乳白色及び革のようになやかに(leathery)することによって達成された。形状回復は、湾曲したサンプルを $T = 70$ に加熱した水浴中に迅速に浸漬することによって調べた。図4に示されているように、二次形状から一次形状への転移は $t = 0.7$ 秒以内に完了する。これに対し、非架橋サンプルのPCO5-0は、そのような目立った形状固定及び回復効果を示さない。これは、溶融転移を超える温度での乏しい弾性が明らかになったDMAの結果から予測された知見である。従って、溶融転移を超える温度でサンプルに印加された引張応力はいくらか緩和されるので、結晶化に際して完全に貯蔵されず、一次形状は高めた温度で合理的な観察時間の間復元され得ない。PCOの密度は熱水よりも小さいので、選択された形状における歪回復時に、ポリマは浮力と闘わねばならないことに注意する。極めて最近、ランドレイン(Landlein)らがオリゴ(α -カプロラクトン)/(n-ブチルアクリレート)コポリマの形状記憶特性を報告した(Proc. Natl. Acad. Sci. 2001, 98, 842-847)。著者らは、該コポリマの形状回復は $T = 70$ で完了するのに20秒を要することを示した。彼らの結果に比べて、本開示の硬化PCOサンプルは、極めて迅速な形状回復性を示しているが、試験を独特のプロトコルで実施したので直接の比較は適切でない。

30

40

【0039】

50

転移速度を定量的に評価するために、回復中のサンプルの曲率 ($\kappa = 1/r$ 、 r = 湾曲したフィルムに重ねた円の半径) の時間経過を画像処理によって測定し、時間に対してプロットした。これを図5に示す。異なるサンプルについて曲率緩和のプロットを比較すると、未加工PCOは $\kappa = 0$ の原形を回復しないことが明らかである。少なくとも5秒以内にはない(示されたプロット範囲を超えたデータ)。一方、架橋PCOサンプルは、架橋密度の増加と共により早くより完全な形状記憶挙動を示す。試験したサンプルのうち、5%の過酸化物が70℃では最良の形状記憶挙動を示す。選ばれた形状の変態は任意のものであるので、材料強度によって設定される引張歪の限界内であれば、その他のあらゆる形状の変態が可能である。いくつか挙げれば、コイル状からフラット、フラットからコイル状、凹形からフラット、つや消しから光沢、光沢からつや消しなどである。表3にまとめたWAXSの提示データを考慮すると、回復速度(図5のプロットの最大傾き)は、サンプルが架橋している限り、結晶度の増加に伴って増加する。さらに、回復の程度は、2.5%のDCPまでは結晶度と共に増加する。この架橋レベルを超えると、架橋が回復の程度にほとんど影響を及ぼさなくなるので、最適のDCP組成は5wt%付近に存在することが示唆される。

【0040】

本発明によれば、PCOポリマはシス/トランス二重結合の組成及び分子量を制御して製造されるが、これはルテニウム触媒の使用によって可能であった。様々な濃度の過酸化ジクミルを用いてポリマのサンプルを硬化し、架橋が、熱的、ミクロ構造的、及び熱機械的性質に及ぼす影響を測定した。さらに、望ましい形状記憶特性の架橋度への依存性も調べ、形状固定には結晶度の競合的影響があること(架橋に従って減少するのが見られた)、及び T_m を超える温度でのゴム弾性(予想通り架橋に従って増加するのが観察された)を明らかにした。未加工の線状PCOは、溶融転移温度を超える温度でゴム状プラトーを欠くために形状記憶効果を示さないが、少量の過酸化物架橋(~1%)でもPCOに形状記憶効果が付与される。素早い形状記憶効果は架橋PCOで観察された。それは、結晶化で固定された変形サンプルを温水浴中に浸漬したときに得られる。2.5%又は5%のいずれかの過酸化物を含むPCOの場合、曲率 $\kappa = 0.14 \text{ mm}^{-1}$ からゼロ曲率への完全な形状回復は70℃で0.7秒以内に起こる。

【0041】

PCOとその他のポリマ類、例えばスチレンブタジエン、EVA及びポリウレタンなどとの様々なブレンドを、ブレンド中のポリマ比率を様々に変えて製造し、剛性の等温特性(isothermal characterization of the stiffness)、熱機械的溶融及びその他の性質をそれぞれで、及び非ブレンド形のPCO、EVA、SBR、ポリウレタンと比較して評価した。

【0042】

(スチレン-ブタジエン軟質ゴムとのブレンド時の等温剛性の変性)

異なる比率のSBRを用いたPCOブレンドの貯蔵弾性率を、温度勾配法及び等温法を用いて測定及び比較した。結果を図6及び7に示す。図6に示されている通り、ガラス転移温度未満の温度では、全てのブレンドとも約2GPaという同じレベルの剛性を有し、純SBRを除く全てのブレンドは、-50℃付近に同じガラス転移温度を有する。PCOが支配的成分の場合、PCOはブレンド中の連続相を表すので、転移はPCOのガラス転移のようである。ガラス転移を超える温度では、ブレンドは異なる剛性値を示すことが明白である。剛性はSBR成分の量が増加するにつれて減少している。37℃におけるブレンドの貯蔵弾性率を図7に示す。結果は、剛性は、SBR成分の比率の増加と共に直線的に減少している。つまり、SBRがPCOを軟化している。PCOは、調べたブレンドでは同じ融点を保持しているので、SBRとは完全に非混和性のようである。到達したこの結論は、PCOとSBRをPCOの融点を超える温度でブレンドすると、ブレンドは透明ではなく白色となる。この場合、ゴムの臨界温度と剛性は独立して調整できる。SBRがPCOを37℃の温度(体温)で変性する様式は等温特性分析でも確認された。その傾向は、調べた範囲ではPCOの重量画分と直線関係にあるようである。

【0043】

(適合性成分とのブレンドによる体温剛性及び転移温度の変性)

PCOをその他の成分とブレンドした。例えば、異なるタクチシティを有するPCOのVestnamer 6213(これはトランス含有量が低いため融点をVestnamerのそれ未満に低下させる)及びEVAなどである。いずれの成分もPCO-8012と適合性があり、融点を著しく低下させる作用があった。どちらもDMTAの結果(図8)及びDSCの結果から分かったことである。これは、組合せたPCO及びその構造がトランス-シス含有量を除いてほとんど同じであるためと考えられた。しかしながらEVAのPCOとの適合性は意外であった。この混和性は、エチレン部分の類似性に由来し、EVA中のエチレン含有量の変動すれば変化しうると考えられる。PCO/EVAについて得られたDSCの結果は、二つの溶融段階が存在することを示している。一つはPCOのそれ、もう一つはEVAのそれである。DMTAの結果も、二つの溶融転移段階及び二つの高さのプラトーが示されているので、二つの溶融段階を示している。これは、ブレンド中に二重のネットワークが存在しうること及びEVAが架橋剤として作用しうることを示すものであろう。

10

【0044】

SBR、EVA及びその他のPCO出発材料のほか、形状記憶ポリマは、ブレンド中の第二の材料として各種のゴム性ポリウレタン類を用いて製造され、同様の結果が得られている。

【0045】

また、本開示によれば、架橋PCO材料の体温弾性率は、無機又は有機フィラー粉末の添加によって実質的に増大させることができる。一例として、PCO(Vestnamer 8012(登録商標))を異なる量の窒化ホウ素(Advanced Ceramics, PT-140)とブレンドした。ブレンドは、容積30mlのチャンバを有する二軸スクリーブラベンダ(Brabender)(登録商標)ミキサを用い、 $T = 80$ で10分間実施して十分な混合を確保した。スクリーブの回転速度は25rpmに設定した。材料は、30wt%の固体フィラーでも極めて容易にブレンドされた。これはそれ自体が加工助剤であるPCOの低粘性に由来する発見である。さらに高いフィラー含有量も(50%まで)この系では実行可能であろうと考えられる。使用される架橋剤は過酸化ジクミルで、その量は、加えたPCOの量(PCO+BN(窒化ホウ素)ではない)を基にして1wt-PHRである。配合材料は、180の熱圧プレス中で10分間、8メートルの荷重下でプレスされ、熱硬化された。得られたフィルムは滑らかで卵殻白色(egg-shell white in color)をしていた。熱水(~ 80)中での形状記憶試験は、素早く完全な回復を示す。図9に、体温(37)及びゴム領域の温度($T = 60$)についての引張貯蔵弾性率の傾向を示す。フィラーによって弾性率の制御された増加が可能ながことが明らかである。体温における弾性率の増加は、生物医学的用途、特にステントの剛性要件を満たすことを可能にしう。ゴム弾性率の上昇は、一時的形状から永久形状への展開時、又は形状記憶物の回復中に得られる機械的作業能力を増加させる。その他多くのフィラーも、(製品の)引張貯蔵弾性率、引張損失弾性率、及び線歪(それを超えると弾性が失われる歪)を(ユーザの)要求に合わせることができる。例えば、シリカ、二酸化チタン、モンモリロナイト粘土、ケブラー(Kevlar(登録商標))ステーブル、窒化アルミニウム、バリウム、及びオキシ炭酸ビスマスなどであるが、これらに限定されない。これらのフィラーのうちのいくつかは(バリウム及びオキシ炭酸ビスマス)、同時に(製品を)放射線不透過性にもできる。二酸化チタンの添加は、同時に強いUV吸収も可能にするので、繊細な形状記憶品のレーザカッティングに有益である。

20

30

40

【0046】

窒化ホウ素のように極めて高い熱伝導率を有するフィラーは、製品が熱的に均質になる時間を短縮することによって、形状記憶効果における形状回復速度を改善すると期待される。

【0047】

50

このように、本開示は、トランス二重結合含有量の高いシス-シクロオクテンから合成された化学架橋ポリシクロオクテンを含む有益な形状記憶ポリマを提供する。本開示はさらに、グラブズ触媒の存在下でシス-シクロオクテンの開環複分解重合を実施し、形成されたポリシクロオクテンを過酸化ジクミルと高めた温度で反応させてポリシクロオクテンを硬化させることを含む形状記憶ポリマの有益な形成法も提供する。

【0048】

本開示のポリマ及び加工法をその特定の例示的实施態様を参照しながら説明してきたが、本開示はそのような例示的实施態様に限定されない。それどころか、当業者には容易に分かるとおり、本開示の教示は、本開示の精神又は範囲にもとることなく、多くの実施及び/又は用途に適用可能である。実際、特定のポリマ、ポリマ比率、加工条件、及び最終用途の選択において修正及び/又は変更がこれによって考えられ、そのような修正及び/又は変更も特許請求の範囲に記載の本発明の範囲に含まれる。

10

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】様々なwt%の過酸化ジクミルで硬化させたPCOの溶融転移温度()及び結晶化温度()の依存関係を示す図である。

【図2】様々なwt%の過酸化ジクミル(DCP)で硬化させた硬化PCOの、振動数1 Hz及び勾配速度4 /分を用いた線形応力振動モード(linear stress oscillation mode)における引張貯蔵弾性率(E')対温度を示す図である。DCPのwt%レベルは次の通りである。(i) DCP 0%、(ii) DCP 1%、(iii) DCP 2.5%、(iv) DCP 5%、及び(v) DCP 10%。

20

【図3】(a)図4の曲線から決定された、 T_1 ()及び T_2 () (それぞれ転移の開始及び終了温度である)に対する過酸化物の添加量の依存関係、(b) T ()対過酸化物の添加量(T は T_1 及び T_2 の差である)を示す図である。

【図4】DCP 2.5%のPCOの、 $T = 70$ の水に迅速浸漬後の形状記憶挙動を示す図である。例示的サンプルは、一時的形状(円形)から永久形状(線形)への転移を0.7秒以内に受ける。

【図5】 $T = 70$ における曲率 対時間経過を示すグラフである。PCO 5の過酸化物wt%は次の通りである。(i) PCO 5 - 0% ()、(ii) PCO 5 - 1% ()、(iii) PCO 5 - 2.5% ()、及び(iv) PCO 5 - 5% ()。

30

【図6】様々な組成のPCO: SBRの熱機械的特性を示す図である。

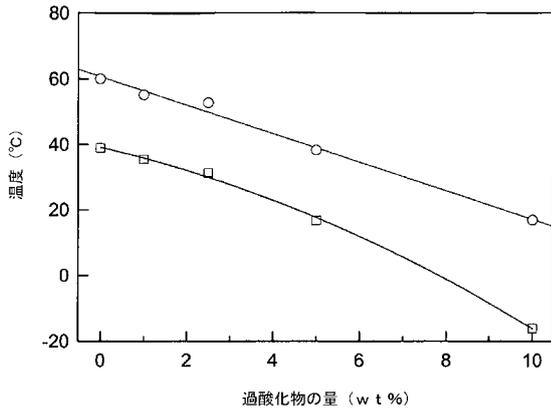
【図7】PCO: SBRブレンドの様々な組成を通じて可能な $T = 37$ (体温)における引張弾性率の制御又は変動を示すグラフである。

【図8】様々な他のポリマとブレンドしたPCOの熱機械的特性を示すグラフである。

【図9】37 (白丸)及び60 (黒丸)における、添加した窒化ホウ素(BN)フィラーの量に伴うPCOの引張貯蔵弾性率の増大を示す図である。

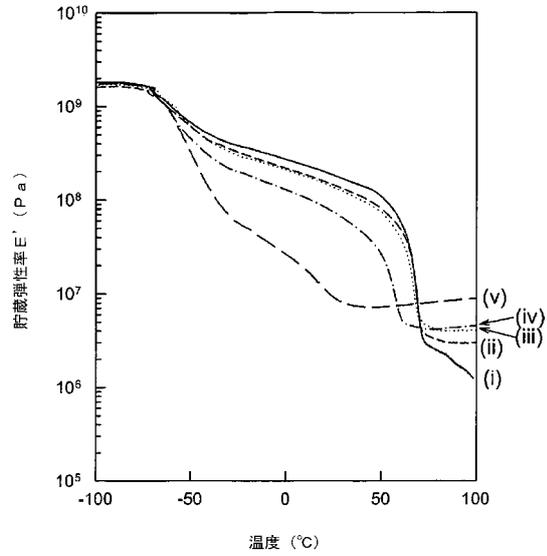
【 図 1 】

図 1: 硬化PCOの熔融温度 (○) 及び結晶化温度 (□) と添加過酸化物の量との依存関係



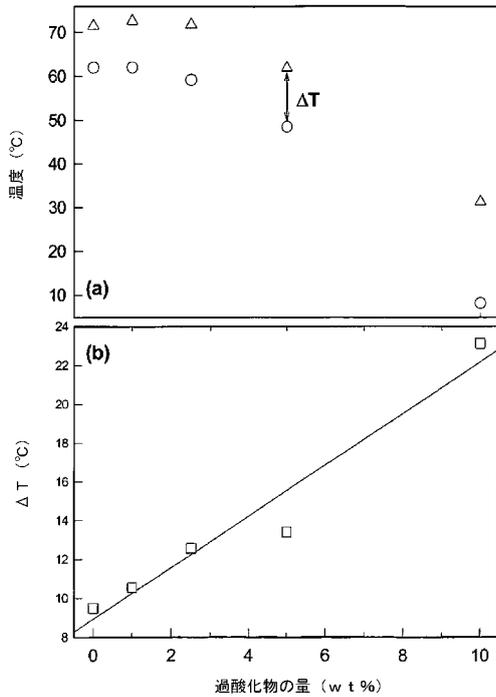
【 図 2 】

図 2: 振動数 1 Hz 及び勾配速度 4°C/分を用いた線形応力振動モードにおける硬化PCOの引張貯蔵弾性率 (E') 対温度: (i) DCP 0%、(ii) DCP 1%、(iii) DCP 2.5%、(iv) DCP 5%、及び (v) DCP 10%



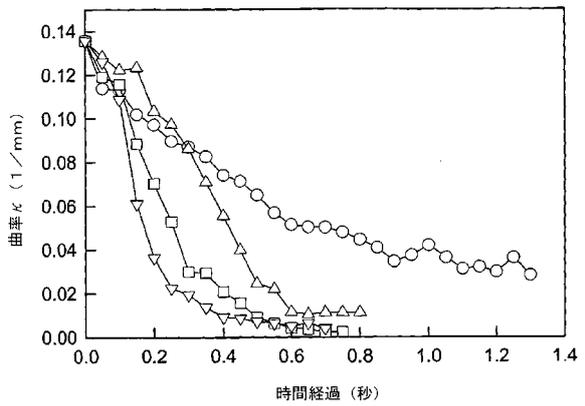
【 図 3 】

図 3: (a) 図 4 の曲線から決定された、T₁ (○) 及び T₂ (△) (それぞれ転移の開始及び終了温度) と添加過酸化物の量との依存関係 (b) ΔT (□) 対添加過酸化物の量 (ΔTはT₁ 及び T₂ の差)



【 図 5 】

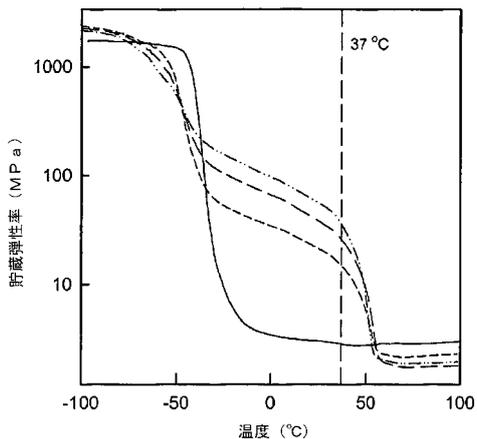
図 5: T = 70°C における曲率 κ 対時間経過: (i) DCP 0% (○)、(ii) DCP 1% (△)、(iii) DCP 2.5% (□)、(iv) DCP 5% (▽)



【 図 6 】

図 6:

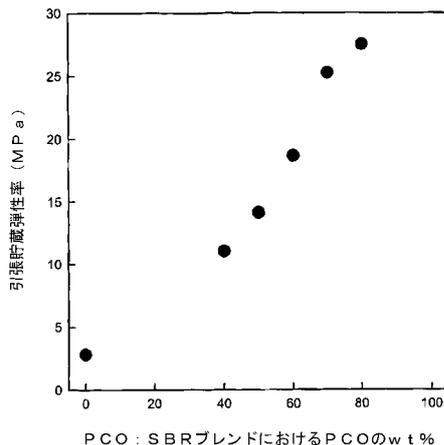
振動数 1 Hz 及び勾配速度 4 °C/分を用いた線形応力振動モードにおける硬化 PCO : SBRブレンドの引張貯蔵弾性率 (E') 対温度: (i) 実線: SBR, (ii) 短破線: PCO : SBR (40 : 60), (iii) 長破線: PCO : SBR (60 : 40), (iv) 中破線: PCO : SBR (80 : 20) (全てのサンプルとも 1% の DCP と溶融混合し、180 °C で 30 分間架橋させた)



【 図 7 】

図 7:

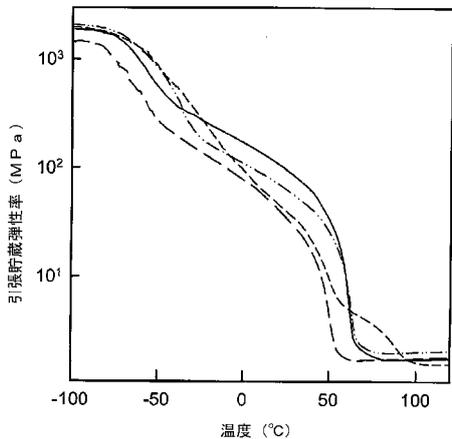
1 wt % の PCO を用い、T = 180 °C で 30 分間の溶融ブレンド及び架橋によって製造した PCO : SBRブレンドにおける PCO wt % と引張弾性率との依存関係



【 図 8 】

図 8:

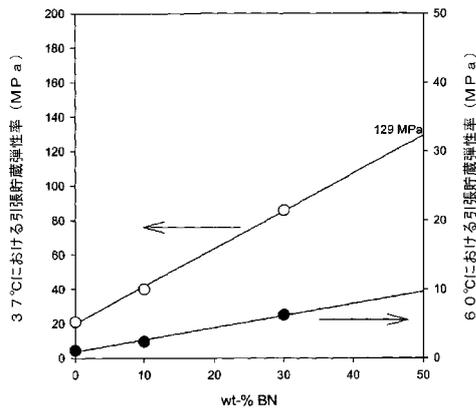
振動数 1 Hz 及び勾配速度 4 °C/分を用いた線形応力振動モードにおける硬化 PCO ブレンドの引張貯蔵弾性率 (E') 対温度: (i) 実線: PCO-8012, (ii) 二重点つき破線: PCO-8012 : SBR (75 : 25), (iii) 短破線: PCO-8012 : EVA (60 : 40), (iv) 長破線: PCO-8012 : PCO-6213 (50 : 50)。(全てのサンプルとも 1% の DCP と溶融混合し、180 °C で 30 分間架橋させた)



【 図 9 】

図 9:

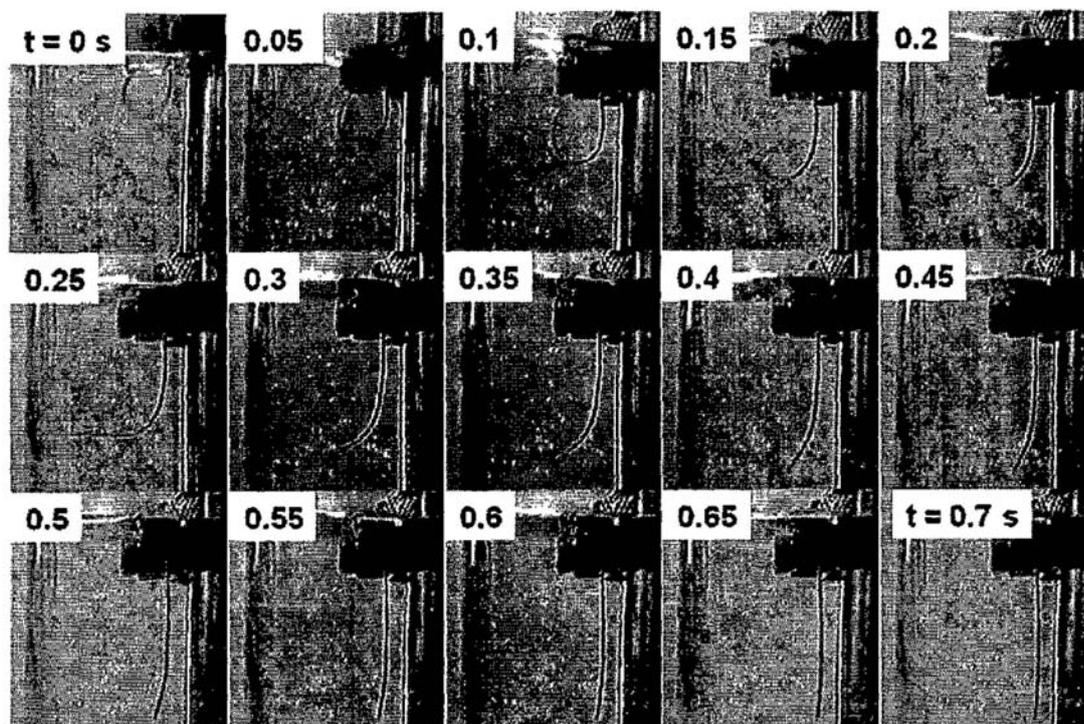
37 °C (白丸) 及び 60 °C (黒丸) における、添加したフィラーの量に伴う複合材料の引張弾性率の増大 (実験の範囲内ではほぼ直線関係が観察された)



【 図 4 】

図 4 :

DCP 2. 5%のPCOの、 $T=70^{\circ}\text{C}$ の水に迅速浸漬後の形状記憶挙動
サンプルは、一時的形状（円形）から永久形状（線形）への転移を0.7秒
以内に受ける
サンプルは赤色に着色してある。



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/US 03/32138
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L65/00 C08G61/08		
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) IPC 7 C08G C08L		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CHANGDENG LIU, ET AL.: "Chemically Cross-Linked Polycyclooctene :Synthesis, Characterization and Shape Memory Behaviour" MACROMOLECULES, vol. 35, no. 27, 31 December 2002 (2002-12-31), XP002273474 the whole document	1-31
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0124, no. 05 (C-539), 26 October 1988 (1988-10-26) & JP 63 145325 A (DAISERU HIYURUSU KK), 17 June 1988 (1988-06-17) abstract	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 March 2004		31/03/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 03/32138

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0150, no. 01 (C-0793), 7 January 1991 (1991-01-07) & JP 2 255830 A (TEIJIN LTD), 16 October 1990 (1990-10-16) abstract	1
A	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 199051 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1990-379940 XP002273475 & JP 02 274526 A (NIPPON ZEON KK) 8 November 1990 (1990-11-08) abstract	1
A	----- EP 0 368 274 A (NIPPON ZEON CO) 16 May 1990 (1990-05-16) claims	1
A	----- WO 00/71554 A (GRUBBS ROBERT H ; SCHOLL MATTHIAS (US); CALIFORNIA INST OF TECHN (US)) 30 November 2000 (2000-11-30) claims	1,17-21
A	----- MAARTEN B. DINGER, ET AL.: "High Turnover Numbers with Ruthenium-Based Metathesis Catalysts" ADVANCED SYNTHESIS CATALYSIS, vol. 344, August 2002 (2002-08), pages 671-677, XP002273581 page 673, left-hand column; table 1	1,17-21
A	----- US 3 459 725 A (ASTA GINO DALL ET AL) 5 August 1969 (1969-08-05) claims; examples 9-13	1
A	----- US 2002/015519 A1 (TOKAS EDWARD F ET AL) 7 February 2002 (2002-02-07) claims	1,17-21
A	----- DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 19 October 1985 (1985-10-19), OK, C. R. ET AL.: "Dynamic mechanical properties of carbon filled trans-polyactenamer vulcanizates" XP002273582 Retrieved from STN Database accession no 103,124773 abstract	1,17-21
A	----- & POLYMER, no. 9, 1985, pages 307-318,	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 03/32138

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63145325	A	17-06-1988	NONE	
JP 2255830	A	16-10-1990	JP 2114231 C JP 8032766 B KR 9307919 B1	06-12-1996 29-03-1996 21-08-1993
JP 2274526	A	08-11-1990	NONE	
EP 0368274	A	16-05-1990	CA 2002408 A1 EP 0368274 A2 JP 2225518 A JP 2959775 B2 JP 2223428 A JP 2223443 A JP 2837689 B2	11-05-1990 16-05-1990 07-09-1990 06-10-1999 05-09-1990 05-09-1990 16-12-1998
WO 0071554	A	30-11-2000	AT 248182 T AU 5280700 A BR 0010389 A CA 2372746 A1 CN 1373756 T DE 60004817 D1 EP 1180108 A2 JP 2003500412 T WO 0071554 A2	15-09-2003 12-12-2000 19-03-2002 30-11-2000 09-10-2002 02-10-2003 20-02-2002 07-01-2003 30-11-2000
US 3459725	A	05-08-1969	NL 6510331 A BE 667392 A DE 1570940 A1 DE 1620972 A1 DE 1795802 A1 FR 1425601 A GB 1035282 A	10-02-1967 16-11-1965 04-09-1969 05-11-1970 02-10-1975 24-01-1966 06-07-1966
US 2002015519	A1	07-02-2002	EP 1363967 A2 WO 02077078 A2 US 2002166629 A1	26-11-2003 03-10-2002 14-11-2002

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 9/06 (2006.01)		C 0 8 L 9/06	
C 0 8 L 23/08 (2006.01)		C 0 8 L 23/08	
C 0 8 L 65/00 (2006.01)		C 0 8 L 65/00	
C 0 8 L 75/04 (2006.01)		C 0 8 L 75/04	

(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, BA, 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, MW, MX, MZ, 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 マザー パトリック ティー

アメリカ合衆国 コネチカット ストアーズ トーマス ドライブ 5

(72) 発明者 リュ チャンデン

アメリカ合衆国 コネチカット ストアーズ ノースウッド ロード 1 アpartment 114

(72) 発明者 チャン スン ビー

アメリカ合衆国 コネチカット ポンフレット センター ロング メドウ ドライブ 92

(72) 発明者 コグリッ イー ブライアン

アメリカ合衆国 マサチューセッツ アマーフト オーバールック ドライブ 74

F ターム(参考) 4C081 AA05 AB06 AC05 BB03 BB07 BB08 CA011 CA151 CC05 CF112

DA01 DA02 DA05 DC12 DC13 EA02 EA03 EA05 EA12

4C089 AA14 BA06 BA12 BA13 BA14 BA19 BA20 BC06 BC08 BE07

CA04 CA05

4J002 AC08X BB06Y BC05X CE00W CK00Z DA066 DE136 DE246 DF016 DJ016

DJ036 DK006 FD011 GB01 GC00 GQ01 GT00

4J032 CA28 CB01 CB11 CB12 CD02 CE06 CF03

4J100 CA31 HA53 HC38 HE17