

Notice

This translation is machine-generated. It cannot be guaranteed that it is intelligible, accurate, complete, reliable or fit for specific purposes. Critical decisions, such as commercially relevant or financial decisions, should not be based on machine-translation output.

DESCRIPTION WO2022249904A1

Hydrogel, method for producing hydrogel, and method for producing molded article

[0001]

This invention relates to hydrogels, methods for producing hydrogels, and methods for producing molded articles.

本発明は、ハイドロゲル、ハイドロゲルの製造方法、及び、成形体の製造方法に関する。

[0002]

Polymer gels are formed when polymers with a three-dimensional network structure created by crosslinking swell and gel by absorbing liquid into their interior.

高分子ゲルは、架橋により形成された三次元的な網目構造を有する高分子が、その内部に液体を吸収することにより膨潤してゲル化したものである。

Among polymer gels, those in which the liquid is water are called hydrogels. Hydrogels are a useful material that is attracting attention due to their excellent properties such as flexibility and water retention. Therefore, hydrogels are expected to be used in a wide range of fields, including medicine, pharmaceuticals, food, civil engineering, bioengineering, and sports-related fields.

高分子ゲルの中でも、液体が水であるものをハイドロゲルという。ハイドロゲルは、柔軟性、保水性等に優れるという特性を有することから注目を集めている有用な素材である。そのため、医療・医薬、食品、土木、バイオエンジニアリング、スポーツ関連等の多岐にわたる分野において、ハイドロゲルの利用が期待されている。

[0003]

One of the challenges in enabling the use of hydrogels in the various fields mentioned above is improving the strength of hydrogels.

上記のような多分野におけるハイドロゲルの利用を可能にするための課題として、ハイドロゲルの強度の向上が挙げられる。

In contrast, the present inventors have found that hydrogels having an interpenetrating network structure or a semi-interpenetrating network structure formed by synthesizing a second polymer in a first polymer having a three-dimensional network structure exhibit high mechanical strength (see Patent Document 1).

これに対し、本発明者らは、三次元網目構造を有する第1のポリマー中で第2のポリマーを合成することにより形成される相互侵入網目構造又はセミ相互侵入網目構造を有するハイドロゲルが、高い機械的強度を示すことを見出した（特許文献1参照）。

[0005]

Hydrogels having an interpenetrating network structure or a semi-interpenetrating network structure have poor moldability because the first polymer (the polymer with a higher degree of crosslinking) is easily broken by mechanical loads.

相互侵入網目構造又はセミ相互侵入網目構造を有するハイドロゲルは、第1のポリマー（架橋度がより高いポリマー）が力学的負荷によって破壊されやすい等の理由から、成形性に乏しい。

Currently, when obtaining a hydrogel of a predetermined shape, the general method involves simultaneously synthesizing and molding a first polymer by mold molding to obtain a first polymer of a predetermined shape, and then synthesizing a second polymer within the first polymer. However, it is difficult to obtain molded bodies with complex shapes using mold molding. Furthermore, because molds need to be prepared according to the desired shape, and because molding takes time, it is difficult to achieve sufficient production efficiency.

現状、所定形状のハイドロゲルを得る場合には、モールド成形により第1のポリマーの合成と成形を同時に行って所定形状の第1のポリマーを得た後、該第1のポリマー中で第2のポリマーを合成

する方法が一般的である。しかしながら、モールド成形では複雑な形状の成形体を得ることが難しい。また、目的の形状に応じて金型を用意する必要があること、及び、成形に時間を要することから、十分な生産効率が得られ難い。

[0006]

Therefore, the main objective of the present invention is to provide a hydrogel as a molding material, a method for producing the same, and a method for producing a molded article using the hydrogel, which enable the simple production of hydrogel molded articles having complex shapes with excellent production efficiency.

そこで、本発明は、優れた生産効率で、複雑な形状を有するハイドロゲルの成形体を簡便に製造することを可能とする、成形材料としてのハイドロゲル及びその製造方法、並びに、該ハイドロゲルを用いた成形体の製造方法を提供することを主な目的とする。

[0007]

The inventors focused on the phenomenon in which, when a mechanical load is applied to a hydrogel having an interpenetrating network structure or a semi-interpenetrating network structure, the cross-linked structure of the first polymer (a polymer with a higher degree of cross-linking) is destroyed and mechanorradicals are generated.

本発明者らは、相互侵入網目構造又はセミ相互侵入網目構造を有するハイドロゲルに力学的負荷が加えられた際に、第1のポリマー（架橋度がより高いポリマー）の架橋構造が破壊されてメカノラジカルが発生する現象に着目した。

We hypothesized that by impregnating a hydrogel with monomers having two or more ethylenically unsaturated bonds and then applying a mechanical load, the mechanorradicals generated by the mechanical load can react with the monomers to form a crosslinked network. Therefore, if the crosslinked network formed by this method can be made strong, the hydrogel can be immobilized in a deformed state.

ハイドロゲルに2つ以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマーを含浸させた上で力学的負荷を加えると、該力学的負荷により発生したメカノラジカルにより該モノマーを反応させて架橋ネット

ワークを形成することができることから、この方法により形成される架橋ネットワークを強固なものとする事ができれば、ハイドロゲルを変形状態で固定化することができる考えた。

Based on this idea, the inventors diligently conducted research and completed the present invention.

本発明者らはこのような着想に基づき鋭意検討を行い、本発明を完成させた。

[0008]

The present invention provides the following [1] to [11].

本発明は、以下の [1] ～ [11] を提供する。

[0009]

[1] A hydrogel having an interpenetrating network structure or a semi-interpenetrating network structure, comprising a first polymer having a three-dimensional network structure and a second polymer that has penetrated the gaps in the three-dimensional network structure of the first polymer, wherein the first polymer contains, as monomer units, a crosslinkable monomer A1 having bonds with a bond energy of 80 to 250 kJ/mol, the degree of crosslinking of the second polymer is less than the degree of crosslinking of the first polymer, and the content of the second polymer is 2 to 100 parts by mass per 1 part by mass of the first polymer.

[1] 相互侵入網目構造又はセミ相互侵入網目構造を有するハイドロゲルであって、三次元網目構造を有する第1のポリマーと、前記第1のポリマーの前記三次元網目構造の間隙に侵入した第2のポリマーと、を含み、前記第1のポリマーが、モノマー単位として、結合エネルギーが80～250 kJ/molである結合を有する架橋性モノマーA1を含み、前記第2のポリマーの架橋度が前記第1のポリマーの架橋度よりも小さく、前記第2のポリマーの含有量が、前記第1のポリマー1質量部に対し、2～100質量部である、ハイドロゲル。

[0010]

[2] The hydrogel according to [1], wherein the crosslinkable monomer A1 comprises a compound represented by the following formula (1).

[2] 前記架橋性モノマーA1が、下記式(1)で表される化合物を含む、[1]に記載のハイドロゲル。

 [In formula (1), the multiple Rs represent monovalent groups having ethylenically unsaturated bonds, X₁ represents an m-valent organic linking group, X₂ represents an n-valent organic linking group, Y represents -N=N-, -O-O-, or -S-S-, m and n each represent integers of 2 or more, the multiple Rs may be the same or different from each other, X₁ and X₂ may be the same or different from each other, and m and n may be the same or different from each other.

 [式

(1) 中、複数の R はエチレン性不飽和結合を有する 1 価の基を表し、 X_{1} は m 価の有機連結基を表し、 X_{2} は n 価の有機連結基を表し、Y は $-N=N-$ 、 $-O-O-$ 又は $-S-S-$ を表し、m 及び n はそれぞれ 2 以上の整数を表し、複数の R は互いに同一であっても異なってもよく、 X_{1} 及び X_{2} は互いに同一であっても異なってもよく、m 及び n は互いに同一であっても異なってもよい。

]

]

[0011]

[3] The hydrogel according to [1] or [2], wherein the degree of crosslinking of the first polymer is 0.1 mol% or more.

[3] 前記第1のポリマーの架橋度が0.1mol%以上である、[1]又は[2]に記載のハイドロゲル。

[0012]

[4] The hydrogel according to any one of [1] to [3], wherein the degree of crosslinking of the second polymer is 20 mol% or less.

[4] 前記第2のポリマーの架橋度が20mol%以下である、[1]～[3]のいずれかに記載のハイドロゲル。

[0013]

[5] A hydrogel according to any one of [1] to [4], which is impregnated with monomer C having two or more ethylenically unsaturated bonds.

[5] 2つ以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマーCが含浸されている、[1]～[4]のいずれかに記載のハイドロゲル。

[0014]

[6] The hydrogel according to [5], wherein the amount of monomer C impregnated is 10 to 1000 parts by mass per 100 parts by mass of solid content of the hydrogel.

[6] 前記モノマーCの含浸量が、前記ハイドロゲルの固形分100質量部に対し、10～1000質量部である、[5]に記載のハイドロゲル。

[0015]

[7] A method for producing a hydrogel having an interpenetrating network structure or a semi-interpenetrating network structure, comprising: step a reacting a first monomer composition containing a crosslinkable monomer A1 having a bond with a bond energy of 80 to 250 kJ/mol to form a first polymer; and step b impregnating the first polymer with a second monomer composition optionally containing a crosslinkable monomer A2 and then reacting to form a second polymer, wherein when the molar ratio of the amount of the crosslinkable monomer A1 to the total amount of monomer in the first monomer composition is r_1 , and the molar ratio of the amount of the crosslinkable monomer A2 to the total amount of monomer in the second monomer composition is r_2 , r_2/r_1 is less than 1, and the impregnation amount of the second monomer composition is 2 to 100 parts by mass per 1 part by mass of the first polymer.

[7] 相互侵入網目構造又はセミ相互侵入網目構造を有するハイドロゲルの製造方法であって、結合エネルギーが80～250 kJ/molである結合を有する架橋性モノマーA1を含む第1のモノマー組成物を反応させて、第1のポリマーを形成する工程aと、架橋性モノマーA2を任意で含む第2のモノマー組成物を、前記第1のポリマーに含浸させた後に反応させて、第2のポリマー

を形成する工程 b と、を備え、前記第 1 のモノマー組成物中のモノマー総量に対する前記架橋性モノマー A 1 の量のモル比を r_1 とし、前記第 2 のモノマー組成物中のモノマー総量に対する前記架橋性モノマー A 2 の量のモル比を r_2 としたとき、 r_2 / r_1 は 1 よりも小さく、前記第 2 のモノマー組成物の含浸量が、前記第 1 のポリマー 1 質量部に対し、2 ～ 100 質量部である、ハイドロゲルの製造方法。

[0016]

[8] The method for producing a hydrogel according to [7], further comprising step c of impregnating the hydrogel obtained in step b with monomer C having two or more ethylenically unsaturated bonds.

[8] 前記工程 b で得られたハイドロゲルに、2 つ以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマー C を含浸させる工程 c を更に備える、[7] に記載のハイドロゲルの製造方法。

[0017]

[9] A method for manufacturing a molded article, comprising: an impregnation step of impregnating a hydrogel according to any one of [1] to [4] or a hydrogel obtained by the manufacturing method described in [7] with monomer C having two or more ethylenically unsaturated bonds; a deformation step of deforming the hydrogel into a predetermined shape by mechanical load after or simultaneously with the impregnation step; and a holding step of holding the hydrogel in the predetermined shape for a predetermined time after the deformation step.

〔 9 〕 〔 1 〕 ～ 〔 4 〕 のいずれかに記載のハイドロゲル、又は、〔 7 〕 に記載の製造方法により得られるハイドロゲルに、 2 つ以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマー C を含浸させる含浸工程と、前記含浸工程後又は前記含浸工程と同時に、前記ハイドロゲルを力学的負荷により所定形状に変形させる変形工程と、前記変形工程後、前記ハイドロゲルを前記所定形状に変形させた状態で所定時間保持する保持工程と、を備える、成形体の製造方法。

[0018]

[10] A method for manufacturing a molded article, comprising: a deformation step of deforming the hydrogel described in [5] or [6], or a hydrogel obtained by the manufacturing method described in [8], into a predetermined shape by mechanical load; and a holding step of holding the hydrogel in the predetermined shape for a predetermined time after the deformation step.

〔１０〕 〔５〕又は〔６〕に記載のハイドロゲル、又は、〔８〕に記載の製造方法により得られるハイドロゲルを、力学的負荷により所定形状に変形させる変形工程と、前記変形工程後、前記ハイドロゲルを前記所定形状に変形させた状態で所定時間保持する保持工程と、を備える、成形体の製造方法。

[0019]

[11] The method for manufacturing a molded article according to [9] or [10], wherein the deformation step involves deforming the hydrogel by blow molding or press molding.

〔１１〕 前記変形工程では、ブロー成形又はプレス成形により、前記ハイドロゲルを変形させる、〔９〕又は〔１０〕に記載の成形体の製造方法。

[0020]

According to the present invention, it is possible to provide a hydrogel as a molding material, a method for producing the same, and a method for producing a molded article using the hydrogel, which enable the simple production of hydrogel molded articles having complex shapes with excellent production efficiency.

本発明によれば、優れた生産効率で、複雑な形状を有するハイドロゲルの成形体を簡便に製造することを可能とする、成形材料としてのハイドロゲル及びその製造方法、並びに、該ハイドロゲルを用いた成形体の製造方法を提供することができる。

[0021]

Figure 1 is a schematic cross-sectional view illustrating the method for manufacturing the molded body of the embodiment.

図 1 は、実施例の成形体の作製方法を説明するための模式断面図である。

Figure 2 shows the mold plate used to produce the molded body in the embodiment and the molded body obtained using the mold plate.

図 2 は、実施例の成形体の作製に用いられる金型プレート及び該金型プレートを用いて得られた成形体を示す図である。

Figure 3 shows a molded article of an embodiment and the method for molding it.

図 3 は、実施例の成形体及びその成形方法を示す図である。

[0022]

In this specification, numerical ranges indicated using "~" represent a range that includes the numbers listed before and after "~" as the minimum and maximum values, respectively.

本明細書中、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

In the numerical ranges described in stages within this specification, the upper or lower limit of one stage of the numerical range may be replaced with the upper or lower limit of another stage of the numerical range.

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。

Furthermore, in the numerical ranges described herein, the upper or lower limits of those ranges may be replaced with the values shown in the examples.

また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

Furthermore, the upper and lower limits listed individually can be combined in any way.

また、個別に記載した上限値及び下限値は任意に組み合わせ可能である。

Furthermore, in this specification, "(meth)acryloyl" means at least one of acryloyl and its corresponding methacryloyl.

また、本明細書において、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイル、及び、それに対応するメタクリロイルの少なくとも一方を意味する。

[0023]

Preferred embodiments of the present invention will be described below.

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

However, the present invention is not limited in any way to the embodiments described below.

ただし、本発明は下記実施形態に何ら限定されるものではない。

[0024]

<Hydrogel> One embodiment of the hydrogel is a gel comprising a first polymer having a three-dimensional network structure and a second polymer that has penetrated the gaps in the three-dimensional network structure of the first polymer.

＜ハイドロゲル＞ 一実施形態のハイドロゲルは、三次元網目構造を有する第１のポリマーと、該第１のポリマーの三次元網目構造の間隙に侵入した第２のポリマーと、を含むゲルである。

This hydrogel is also called a double network gel because it has an interpenetrating network structure or a semi-interpenetrating network structure.

このハイドロゲルは、相互侵入網目構造又はセミ相互侵入網目構造を有することから、ダブルネットワークゲルとも呼ばれる。

[0025]

Here, "having an interpenetrating network structure in a hydrogel" means that polymers having other three-dimensional network structures are intertwined with the polymers that constitute the base three-dimensional network structure, and as a result, the hydrogel has multiple network structures within the gel.

ここで、「ハイドロゲルが相互侵入網目構造を有する」とは、ベースとなる三次元網目構造を構成するポリマーに、他の三次元網目構造を有するポリマーが絡みついており、結果として、ハイドロゲルが、ゲル内に複数の網目構造を有していることをいう。

Furthermore, "having a semi-interpenetrating network structure in a hydrogel" means that polymers having a non-three-dimensional network structure are intertwined with polymers that constitute the base three-dimensional network structure, and as a result, the hydrogel has one or more network structures and one or more non-network structures within the gel.

また、「ハイドロゲルがセミ相互侵入網目構造を有する」とは、ベースとなる三次元網目構造を構成するポリマーに、非三次元網目構造を有するポリマーが絡みついており、結果として、ハイドロゲルが、ゲル内に1つ以上の網目構造及び1つ以上の非網目構造を有していることをいう。

[0026]

The first polymer described above includes, as monomer units, a crosslinkable monomer A1 (hereinafter simply referred to as "monomer A1") having bonds with a bond energy of 80 to 250 kJ/mol (hereinafter simply referred to as "low-energy bonds"), and optionally, a monofunctional polymerizable monomer B1 (hereinafter simply referred to as "monomer B1").

上記第1のポリマーは、モノマー単位として、結合エネルギーが80～250 kJ/molである結合（以下、「低エネルギー結合」という）を有する架橋性モノマーA1（以下、単に「モノマーA1」という）と、任意で、単官能重合性モノマーB1（以下、単に「モノマーB1」という）と、を含む。

The first polymer may or may not contain monomer B1 as a monomer unit.

第1のポリマーは、モノマー単位として、モノマーB1を含んでいてよく、含んでいなくてもよい。

In this specification, a monomer unit is a unit derived from a monomer, and is a constituent unit of a polymer formed when a polymerizable functional group in a monomer reacts with other polymerizable functional groups and bonds with other monomers.

なお、本明細書中、モノマー単位とは、モノマー由来の単位であり、モノマー中の重合性官能基が他の重合性官能基と反応して他のモノマーと結合することで形成されるポリマーの構成単位である。

Therefore, when a polymer is said to contain monomer X as a monomer unit, it means that the polymer contains constituent units (monomer units) derived from monomer X.

したがって、ポリマーがモノマー単位としてモノマーXを含むとは、ポリマーがモノマーX由来の構成単位（モノマー単位）を含むことを意味する。

Monomer units are sometimes also called repeating units.

モノマー単位は、繰り返し単位という場合もある。

[0027]

The second polymer described above includes, as monomer units, a monofunctional polymerizable monomer B2 (hereinafter simply referred to as "monomer B2") and optionally, a crosslinkable monomer A2 (hereinafter simply referred to as "monomer A2").

上記第 2 のポリマーは、モノマー単位として、単官能重合性モノマー B 2（以下、単に「モノマー B 2」という）と、任意で、架橋性モノマー A 2（以下、単に「モノマー A 2」という）と、を含む。

The second polymer may or may not contain monomer A2 as a monomer unit.

第 2 のポリマーは、モノマー単位として、モノマー A 2 を含んでいてよく、含んでいなくてもよい。

[0028]

When the second polymer contains monomer A2 as a monomer unit, the second polymer has a three-dimensional network structure.

第2のポリマーがモノマー単位としてモノマーA₂を含む場合、第2のポリマーは三次元網目構造を有する。

In this case, the hydrogel has an interpenetrating network structure.

この場合、ハイドロゲルは相互侵入網目構造を有する。

If the second polymer does not contain monomer A₂ as a monomer unit, the second polymer has a non-three-dimensional network structure such as a linear structure.

第2のポリマーがモノマー単位としてモノマーA₂を含まない場合、第2のポリマーは、直鎖構造等の非三次元網目構造を有する。

In this case, the hydrogel has a semi-interpenetrating network structure.

この場合、ハイドロゲルはセミ相互侵入網目構造を有する。

[0029]

The degree of crosslinking of the second polymer is smaller than that of the first polymer.

上記第 2 のポリマーの架橋度は第 1 のポリマーの架橋度よりも小さい。

Here, the degree of crosslinking refers to the proportion (in mol%) of monomer units derived from crosslinkable monomers, based on the total amount of monomer units in the polymer.

ここで、架橋度とは、ポリマー中の全モノマー単位の量を基準とする架橋性モノマー由来のモノマー単位の割合（単位：mol%）を意味する。

If the first polymer does not contain monomer B1 as a monomer unit, the degree of crosslinking of the first polymer is 100 mol%, and if the second polymer does not contain monomer A2 as a monomer unit, the degree of crosslinking of the second polymer is 0 mol%.

第1のポリマーがモノマー単位としてモノマーB1を含まない場合、第1のポリマーの架橋度は100mol%であり、第2のポリマーがモノマー単位としてモノマーA2を含まない場合、第2のポリマーの架橋度は0mol%である。

[0030]

The content of the second polymer is 2 to 100 parts by mass per 1 part by mass of the first polymer.

上記第2のポリマーの含有量は、第1のポリマー1質量部に対し、2～100質量部である。

In other words, the mass ratio of the content of the second polymer to the content of the first polymer is 2 to 100.

すなわち、上記第1のポリマーの含有量に対する上記第2のポリマーの含有量の質量比は、2～100である。

[0031]

The above-mentioned hydrogel is, for example, in the form of a sheet.

上記ハイドロゲルは、例えば、シート状である。

[0032]

Hydrogels having the above characteristics exhibit good shape retention even when the retention time of the deformed state is short, in a method of immobilizing them by impregnating them with monomer C having two or more ethylenically unsaturated bonds (hereinafter simply referred to as "monomer C"), deforming them by mechanical load, and maintaining the deformed state.

上記のような特徴を有するハイドロゲルは、2つ以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマーC（以下、単に「モノマーC」という）を含浸させた後に力学的負荷により変形させ、変形状態を保持して固定化する方法において、変形状態の保持時間が短い場合でも良好な形状固定化性を示す。

Here, shape retention refers to the ability to fix a deformed state and maintain that deformed shape even after the mechanical load is released.

ここで、形状固定化性とは、変形状態を固定化し、力学的負荷を解除した後にも変形状態の形状を保持する性能をいう。

Therefore, by using the above-mentioned hydrogel as a molding material (master sheet, etc.) in the above-mentioned molding method, it becomes possible to manufacture molded hydrogel products with excellent production efficiency.

そのため、上記ハイドロゲルを上記成形方法における成形材料（マスターシート等）として用いることで、優れた生産効率でハイドロゲルの成形体を製造することが可能となる。

Furthermore, since the above molding method can employ molding methods that enable the

molding of complex shapes, such as blow molding and press molding, even molded bodies with complex shapes can be easily manufactured.

また、上記成形方法では、ブロー成形、プレス成形といった複雑形状の成形が可能な成形方法を採用可能であるため、複雑な形状を有する成形体であっても簡便に製造することができる。

[0033]

The reason for the above effect is presumed to be as follows.

上記効果が得られる理由は以下のように推察される。

First, when a mechanical load is applied to the hydrogel, the load concentrates on the first polymer (especially the cross-linked portion of the first polymer) because the degree of cross-linking of the second polymer is smaller than that of the first polymer. In this process, since monomer A1 constituting the crosslinked portion of the first polymer has low-energy bonds (i. e., the first polymer has low-energy bonds in its crosslinked portion), structural breakdown

occurs at these bonds, generating a large amount of mechanorradicals. Therefore, when monomer C is impregnated into the hydrogel either beforehand or simultaneously with the application of a mechanical load, monomer C reacts with mechanorradicals, forming a novel cross-linked structure. As revealed by our investigations, when a common crosslinking agent such as N,N'-methylenebisacrylamide is used instead of monomer A1, the amount of mechanorradicals generated is small, and even if a novel crosslinked structure is formed, sufficient shape immobilization cannot be obtained. Furthermore, using large amounts of common crosslinking agents to increase the generation of mechanorradicals reduces the flexibility (stretchability) of the hydrogel, making it difficult to deform under mechanical load, thus making molding difficult in the first place. On the other hand, in this embodiment, the introduction of low-energy bonds significantly increases the amount of mechanorradicals generated by mechanical loading, thus enabling the formation of a dense crosslinked structure, and it is presumed that the hydrogel exhibits good shape retention properties. In this embodiment, even if a large amount of monomer A1 is used, the flexibility (stretchability) of the hydrogel is restored by the cleavage of low-energy bonds due to mechanical load. Therefore, it is possible to further improve shape retention by using a large amount of monomer A1.

まず、上記ハイドロゲルに力学的負荷が加わると、第2のポリマーの架橋度が第1のポリマーの架橋度よりも小さいことに起因して、第1のポリマー（特に第1のポリマーの架橋部分）に負荷が集

中する。この際、第1のポリマーの架橋部分を構成するモノマーA1が低エネルギー結合を有する（すなわち、第1のポリマーが架橋部分に低エネルギー結合を有する）ため、該結合において構造破壊が起こり、多量のメカノラジカルが発生する。そのため、予め、又は、力学的負荷が加わると同時に上記モノマーCがハイドロゲルに含浸されることで、該モノマーCがメカノラジカルにより反応し、新規な架橋構造が形成される。ここで、本発明者らの検討の結果から明らかとなったことであるが、モノマーA1に代えてN，N'-メチレンビスアクリルアミド等の一般的な架橋剤を用いた場合には、メカノラジカルの発生量が少なく、新規な架橋構造が形成されたとしても十分な形状固定化性は得られない。また、メカノラジカルの発生量を増加させるために一般的な架橋剤を多量に使用すると、ハイドロゲルの柔軟性（延伸性）が低下し、力学的負荷により変形し難くなるため、そもそも成形が困難となる。一方、本実施形態では、低エネルギー結合の導入によって、力学的負荷により発生するメカノラジカルの量が顕著に増加するため、緻密な架橋構造を形成でき、上記ハイドロゲルが良好な形状固定化性を示すと推察される。なお、本実施形態では、モノマーA1を多量に使用したとしても、力学的負荷により低エネルギー結合が切断されることでハイドロゲルの柔軟性（延伸性）が回復するため、モノマーA1を多量に使用することで形状固定化性を更に向上させることも可能である。

[0034]

Below, we will first describe the details of the first and second polymers that constitute the hydrogel described above.

以下では、まず、上記ハイドロゲルを構成する第1のポリマー及び第2のポリマーの詳細を説明する。

[0035]

(First polymer) The first polymer contains monomer A1 as a monomer unit.

(第1のポリマー) 第1のポリマーは、モノマー単位として、モノマーA1を含む。

Monomer A1 itself is a compound (crosslinkable monomer) having two or more polymerizable functional groups, and in the polymer, it constitutes the intersections (crosslinked portions) of the three-dimensional network structure.

モノマー A 1 それ自体は、重合性官能基を 2 つ以上有する化合物（架橋性モノマー）であり、ポリマー中では三次元網目構造の交差部（架橋部分）を構成する。

Monomer A1 (monomer units derived from monomer A1) in the polymer does not need to have unreacted polymerizable functional groups. The number of polymerizable functional groups is, for example, 2 to 8. Examples of polymerizable functional groups include groups having ethylenically unsaturated bonds, such as vinyl groups, allyl groups, styryl groups, alkenyl groups, alkenylene groups, (meth)acryloyl groups, and maleimide groups. The molecular weight of monomer A1 is, for example, 70 to 15,000, and may be 100 to 3,000 or 50 to 1,000.

ポリマー中のモノマー A 1（モノマー A 1 由来のモノマー単位）は、未反応の重合性官能基を有しなくてよい。重合性官能基の数は、例えば、2～8である。重合性官能基としては、例えば、ビニル基、アリル基、スチリル基、アルケニル基、アルケニレン基、（メタ）アクリロイル基、マレイミド基等のエチレン性不飽和結合を有する基が挙げられる。モノマー A 1 の分子量は、例えば、70～15000であり、100～3000又は50～1000であってもよい。

[0036]

Monomer A1 has at least one low-energy bond (a bond with a bond energy of 80 to 250 kJ/mol).

モノマーA1は、低エネルギー結合（結合エネルギーが80～250 kJ/molである結合）を少なくとも1つ有する。

The number of low-energy bonds is, for example, 1 to 10, and may be 1 to 2 or 2 to 10. If the above-mentioned binding energy is less than 80 kJ/mol, the bonds may become excessively fragile, potentially compromising the stability of the hydrogel. If the bond energy is greater than 250 kJ/mol, the bond becomes difficult to break, making it difficult to obtain sufficient shape retention. From this perspective, the bond energy of a low-energy bond may be 100 kJ/mol or higher, or 150 kJ/mol or lower. In other words, the bond energy of the low-energy bond may be 80–150 kJ/mol, 100–150 kJ/mol, or 100–250 kJ/mol.

低エネルギー結合の数は、例えば1～10であり、1～2又は2～10であってもよい。上記結合エネルギーが80 kJ/mol未満であると、結合が過度に切れやすくなりハイドロゲルの安定

性が損なわれることがある。上記結合エネルギーが 250 kJ/mol より大きいと、結合が切れにくくなり十分な形状固定化性が得られ難い。このような観点から、低エネルギー結合の結合エネルギーは、 100 kJ/mol 以上であってもよく、 150 kJ/mol 以下であってもよい。すなわち、低エネルギー結合の結合エネルギーは、 $80 \sim 150 \text{ kJ/mol}$ 、 $100 \sim 150 \text{ kJ/mol}$ 又は $100 \sim 250 \text{ kJ/mol}$ であってもよい。

[0037]

From the viewpoint of obtaining better shape-immobilization properties, monomer A1 may be a compound represented by the following formula (1).

モノマー A 1 は、より優れた形状固定化性が得られやすい観点から、下記式（1）で表される化合物であってよい。

[0038]

In formula (1), multiple Rs represent monovalent groups having ethylenically unsaturated bonds, X_{1} represents an m-valent organic linking group, X_{2} represents an n-valent organic linking group, Y represents -N=N-, -O-O-, or -S-S-, and m and n each represent integers of 2 or more.

式（１）中、複数のRはエチレン性不飽和結合を有する１価の基を表し、 X_{1} はm価の有機連結基を表し、 X_{2} はn価の有機連結基を表し、Yは－N＝N－、－O－O－又は－S－S－を表し、m及びnはそれぞれ２以上の整数を表す。

Multiple Rs may be identical or different from one another.

複数のRは互いに同一であっても異なってもよい。

X_{1} and X_{2} may be the same or different from each other. m and n may be the same or different from each other. m and n may be 2 to 18, or 2 to 4, respectively.

X_{1} 及び X_{2} は互いに同一であっても異なってもよい。 m 及び n は互いに同一であっても異なってもよい。 m 及び n は、それぞれ、2～18であってよく、2～4であってもよい。

[0039]

The organic linking group represented by X_{1} or X_{2} is not particularly limited as long as it has a carbon atom as a terminal atom (the atom bonded to R or Y), and may also have heteroatoms such as O, N, and S.

X_{1} 又は X_{2} で表される有機連結基は、末端原子（R 又は Y と結合する原子）として炭素原子を有していれば特に限定されず、O、N、及び S 等のヘテロ原子を有していてもよい。

The organic linking group represented by X_{1} or X_{2} may have a heteroatom-containing functional group such as a carbonyl group.

X_{1} 又は X_{2} で表される有機連結基は、カルボニル基等のヘテロ原子含有官能基を有していてもよい。

[0040]

The compound represented by formula (1) above may be a compound represented by the following formula (1A) from the viewpoint of obtaining even better shape-immobilization properties.

上記式（１）で表される化合物は、更に優れた形状固定化性が得られやすくなる観点から、下記式（１Ａ）で表される化合物であってよい。

[0041]

The compound represented by the above formula (1A) has two bonds (-C-N=) with a bond energy of approximately 105 kJ/mol.

上記式（1A）で表される化合物は、105 kJ/mol程度の結合エネルギーを有する結合（-C-N=）を2つ有している。

When monomer A1 contains a compound represented by the above formula (1A), monomer B1 contains at least one compound selected from the group consisting of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), acrylic acid (AA), methacrylic acid, and salts thereof, thereby achieving both excellent stretchability and excellent strength of the hydrogel while obtaining even better shape retention.

モノマーA1が上記式（1A）で表される化合物を含む場合、モノマーB1が2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）、アクリル酸（AA）及びメタクリル酸、並びに、これらの塩からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含むことで、ハイドロゲルの優れた延伸性と優れた強度を両立しながら一層優れた形状固定化性を得ることができる。

[0042]

Monomer A1 may be a single compound or may contain multiple compounds.

モノマー A 1 は、1 種の化合物であってよく、複数種の化合物を含んでいてもよい。

[0043]

The first polymer optionally contains monomer B1 as a monomer unit.

第 1 のポリマーは、モノマー単位として、任意で、モノマー B 1 を含む。

Monomer B1 itself is a compound that has one polymerizable functional group (a monofunctional polymerizable monomer).

モノマー B 1 それ自体は、重合性官能基を 1 つ有する化合物（単官能重合性モノマー）である。

Examples of polymerizable functional groups include those identical to the polymerizable functional groups of monomer A1.

重合性官能基としては、モノマー A 1 の重合性官能基と同じものが例示される。

The molecular weight of monomer B1 is, for example, 40 to 5000, and may be 60 to 1000 or 70 to 300.

モノマー B 1 の分子量は、例えば、40～5000であり、60～1000又は70～300であってもよい。

[0044]

Monomer B1 may be a positively or negatively charged compound.

モノマー B 1 は、正又は負に帯電する化合物であってよい。

Specifically, the compounds may be those having acidic groups such as carboxyl groups, phosphate groups, or sulfone groups, or they may be those having basic groups such as amino groups. If monomer B1 contains a compound that is positively or negatively charged, monomer B2 in the second polymer may contain a compound that is electrically neutral. In this case, during the hydrogel manufacturing process, the second polymer is formed more abundantly in the gaps of the three-dimensional network structure of the first polymer, so the hydrogel tends to have higher strength. From the perspective of making it easier to obtain such effects, monomer B1 may contain 5 mol% or more, 10 mol% or more, or 30 mol% or more (for example, 5 to 100 mol%, 10 to 100 mol%, or 30 to 100 mol%) of electrically positively or negatively charged compounds based on the total amount of monomer B1. From a similar perspective, monomer B2 may contain 30 mol% or more, 75 mol% or more, or 95 mol% or more (for example, 30-100 mol%, 75-100 mol%, or 95-100 mol%) of an electrically neutral compound based on the total amount of monomer B2. Note that monomer B1 may be an electrically neutral compound.

具体的には、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホン基等の酸性基を有する化合物であってよく、アミノ基等の塩基性基を有する化合物であってもよい。モノマー B 1 が正又は負に帯電する

化合物を含む場合、第2のポリマーにおけるモノマーB2が電氣的に中性である化合物を含んでいてよい。この場合、ハイドロゲルの製造過程において、第2のポリマーが第1のポリマーの三次元網目構造の間隙により多く形成されるため、ハイドロゲルがより高い強度を有する傾向がある。このような効果が得られやすくなる観点では、モノマーB1が、モノマーB1の全量を基準として、電氣的に正又は負に帯電する化合物を、5mol%以上、10mol%以上又は30mol%以上（例えば、5～100mol%、10～100mol%又は30～100mol%）含んでいてよい。同様の観点から、モノマーB2は、モノマーB2の全量を基準として、電氣的に中性である化合物を、30mol%以上、75mol%以上又は95mol%以上（例えば、30～100mol%、75～100mol%又は95～100mol%）含んでいてよい。なお、モノマーB1は電氣的に中性である化合物であってもよい。

[0045]

Specific examples of compounds included in monomer B1 include: acrylamide; acrylamide derivatives such as N,N-dimethylacrylamide, N-isopropylacrylamide, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, N-methylolacrylamide, and acryloylmorpholine; methacrylamide, dimethylmethacrylamide, N-isopropylmethacrylamide, N-

methylolethylmethacrylamide, and methacryloylmorpholine; acrylic acid; acrylic acid derivatives such as hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, dimethylaminoethyl acrylate, and dimethylaminopropyl acrylate; methacrylic acid; methyl methacrylate and 2-hydroxy methacrylate Examples include methacrylic acid derivatives such as ethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, and dimethylaminopropyl methacrylate; acrylonitrile; 2-vinylpyridine; 4-vinylpyridine; N-vinylpyrrolidone; styrene; styrene sulfonic acid; vinyl acetate; fluorine-containing unsaturated compounds such as 2,2,2-trifluoroethyl methyl acrylate, 2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate, 3-(perfluorobutyl)-2-hydroxypropyl methacrylate, 1H,1H,9H-hexadecafluorononimethacrylate, 2,2,2-trifluoroethyl acrylate, 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene, and vinylidene fluoride.

モノマー B 1 に含まれる化合物の具体例としては、アクリルアミド；N，N－ジメチルアクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸、N－メチロールアクリルアミド、アクリロイルモルホリン等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、N－イソプロピルメタクリルアミド、N－メチロールメタクリルアミド、メタクリロイルモルホリン等のメタクリルアミド誘導体；アクリル酸；アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート等のアクリル酸誘導体；メタクリル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸2－ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート等のメタクリル酸誘導体；アクリロニトリル；

2-ビニルピリジン；4-ビニルピリジン；N-ビニルピロリドン；スチレン；スチレンスルホン酸；酢酸ビニル；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のフッ素含有不飽和化合物などが挙げられる。

Salts of compounds having an acidic group or a basic group among the above compounds can also be used. Among these, when monomer B1 contains at least one compound selected from the group consisting of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), acrylic acid (AA), and methacrylic acid, and salts thereof, the hydrogel tends to have higher strength.

上記化合物のうち、酸性基又は塩基性基を有する化合物の塩を用いることもできる。これらの中でも、モノマーB1が、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）、アクリル酸（AA）及びメタクリル酸、並びに、これらの塩からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含む場合、ハイドロゲルがより高い強度を有する傾向がある。

[0046]

Monomer B1 may be a single compound or may contain multiple compounds.

モノマー B 1 は、1 種の化合物であってよく、複数種の化合物を含んでいてもよい。

[0047]

The first polymer may contain, as monomer units, crosslinkable monomers that do not have low-energy bonds.

第 1 のポリマーは、モノマー単位として、低エネルギー結合を有しない架橋性モノマーを含んでいてもよい。

[0048]

The degree of crosslinking of the first polymer may be 0.1 mol% or more, 1 mol% or more, or 2 mol% or more, from the viewpoint of further improving the shape-fixing properties of the hydrogel.

第1のポリマーの架橋度は、ハイドロゲルの形状固定化性がより向上する観点から、0.1 mol%以上、1 mol%以上又は2 mol%以上であってよい。

The degree of crosslinking of the first polymer may be 100 mol%.

第1のポリマーの架橋度は、100 mol%であってもよい。

The degree of crosslinking of the first polymer may be 50 mol% or less, 20 mol% or less, or 10 mol% or less, from the viewpoint of increasing the flexibility (stretchability) of the hydrogel and making deformation under mechanical load easier.

第1のポリマーの架橋度は、ハイドロゲルの柔軟性（延伸性）を高め、力学的負荷による変形をより容易とする観点から、50mol%以下、20mol%以下又は10mol%以下であってよい。

From these viewpoints, the degree of crosslinking of the first polymer may be 0.1 to 100 mol%, 0.1 to 50 mol%, 1 to 20 mol%, or 2 to 10 mol%.

これらの観点から、第1のポリマーの架橋度は、0.1～100mol%、0.1～50mol%、1～20mol%又は2～10mol%であってよい。

[0049]

The content of the first polymer is, for example, 0.05 to 30% by mass, based on the total mass of the hydrogel, and may be 0.1 to 5% by mass or 0.5 to 2% by mass.

第1のポリマーの含有量は、ハイドロゲルの全質量を基準として、例えば、0.05～30質量%であり、0.1～5質量%又は0.5～2質量%であってもよい。

[0050]

(Second polymer) The second polymer contains monomer B2 as a monomer unit.

(第2のポリマー) 第2のポリマーは、モノマー単位として、モノマーB2を含む。

Monomer B2 itself is a compound that has one polymerizable functional group (a monofunctional polymerizable monomer).

モノマーB2それ自体は、重合性官能基を1つ有する化合物（単官能重合性モノマー）である。

Examples of polymerizable functional groups include those identical to the polymerizable functional groups of monomer A1. The molecular weight of monomer B2 is, for example, 40 to 5000, and may be 60 to 1000 or 70 to 300.

重合性官能基としては、モノマー A 1 の重合性官能基と同じものが例示される。モノマー B 2 の分子量は、例えば、40～5000であり、60～1000又は70～300であってもよい。

[0051]

Specific examples of compounds included in monomer B2 are the same as those for monomer B1, so they are omitted here.

モノマー B 2 に含まれる化合物の具体例は、モノマー B 1 と同じであるため省略する。

Monomer B2 may be the same as monomer B1, but when monomers B1 and B2 are different, the hydrogel tends to have higher strength.

モノマー B 2 は、モノマー B 1 と同じであってもよいが、モノマー B 1 とモノマー B 2 が異なる場合、ハイドロゲルがより高い強度を有する傾向がある。

[0052]

Monomer B2 may contain at least one compound selected from the group consisting of styrene, acrylamide, N-isopropylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, vinylpyridine, styrene, methyl methacrylate, fluorine-containing unsaturated compounds (such as trifluoroethyl acrylate), hydroxyethyl acrylate, and vinyl acetate.

モノマー B 2 は、スチレン、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N，N-ジメチルーアクリルアミド、ビニルピリジン、スチレン、メタクリル酸メチル、フッ素含有不飽和化合物（トリフルオロエチルアクリレート等）、ヒドロキシエチルアクリレート及び酢酸ビニルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含んでいてよい。

In this case, the hydrogel tends to have higher strength.

この場合、ハイドロゲルがより高い強度を有する傾向がある。

[0053]

Monomer B2 may be a single compound or may contain multiple compounds.

モノマー B 2 は、1 種の化合物であってよく、複数種の化合物を含んでいてもよい。

[0054]

In the hydrogel, the amount of monomer B2 contained as monomer units in the second polymer may be 2 to 100 moles, 3 to 50 moles, or 3 to 30 moles, per 1 mole of the total amount of monomers contained as monomer units in the first polymer, from the viewpoint of achieving superior mechanical strength of the hydrogel.

ハイドロゲル中、第 2 のポリマーにモノマー単位として含まれるモノマー B 2 の量は、ハイドロゲルの機械的強度により優れる観点から、第 1 のポリマーにモノマー単位として含まれるモノマー

の総量 1 モル部に対し、2 ～ 1 0 0 モル部であってよく、3 ～ 5 0 モル部又は 3 ～ 3 0 モル部であってもよい。

[0055]

The second polymer optionally contains monomer A2 as a monomer unit.

第 2 のポリマーは、モノマー単位として、任意で、モノマー A 2 を含む。

Monomer A2 itself is a compound (crosslinkable monomer) that has two or more polymerizable functional groups.

モノマー A 2 それ自体は、重合性官能基を 2 つ以上有する化合物（架橋性モノマー）である。

The number of polymerizable functional groups is, for example, 2 to 6.

重合性官能基の数は、例えば、2～6である。

Examples of polymerizable functional groups include those identical to the polymerizable functional groups of monomer A1. The molecular weight of monomer A2 is, for example, 70 to 15,000, and may be 100 to 3,000 or 150 to 1,000.

重合性官能基としては、モノマー A 1 の重合性官能基と同じものが例示される。モノマー A 2 の分子量は、例えば、70～15000であり、100～3000又は150～1000であってもよい。

[0056]

As monomer A2, compounds used as crosslinking agents in this technology can be used, depending on the type of monomer B2.

モノマー A 2 としては、モノマー B 2 の種類に応じて、本技術分野において架橋剤として使用される化合物を使用することができる。

Specifically, examples include N,N'-methylenebisacrylamide, ethylene glycol dimethacrylate, N,N'-diacryloyl-4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine, N,N',N''-triacryloyldiethylenetriamine, N,N',N'',N'''-tetraacryloyltriethylenetetramine, and N,N'-{[(2-acrylamide-2-[(3-acrylamidepropoxy)methyl]propane-1,3-diyl)bis(oxy)]bis(propane-1,3-diyl)}diacrylamide. Monomer A2 may be one of the compounds exemplified as monomer A1.

具体的には、例えば、N，N'ーメチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレート、N，N'ージアクリロイルー4，7，10ートリオキサー1，13ートリデカンジアミン、N，N'，N''ーリアクリロイルジエチレントリアミン、N，N'，N''，N'''ーテトラアクリロイルトリエチレンテトラミン、N，N'ー { [(2ーアクリルアミドー2ー [(3ーアクリルアミドプロポキシ) メチル] プロパンー1，3ージイル) ビス (オキシ)] ビス (プロパンー1，3ージイル) } ジアクリルアミド等が挙げられる。モノマーA2は、モノマーA1として例示した化合物であってもよい。

[0057]

The degree of crosslinking of the second polymer may be 0.0001 mol% or more, 0.01 mol% or more, or 0.05 mol% or more, from the viewpoint of making it easier to obtain the effects of crosslinking.

第2のポリマーの架橋度は、架橋による効果が得られやすくなる観点から、0.0001mol%以上、0.01mol%以上又は0.05mol%以上であってよい。

The degree of crosslinking of the second polymer may be 20 mol% or less, 5 mol% or less, or 1 mol% or less, from the viewpoint of providing the second polymer with high extensibility. The degree of crosslinking of the second polymer may be 0 mol%. From these perspectives, the degree of crosslinking of the second polymer may be 0 to 20 mol%, 0.0001 to 20 mol%, 0.01 to 5 mol%, or 0.05 to 1 mol%.

第2のポリマーの架橋度は、第2のポリマーにより高い延伸性を持たせる観点から、20mol%以下、5mol%以下又は1mol%以下であってよい。第2のポリマーの架橋度は、0mol%であってもよい。これらの観点から、第2のポリマーの架橋度は、0～20mol%、0.0001～20mol%、0.01～5mol%又は0.05～1mol%であってよい。

[0058]

As described above, the degree of crosslinking of the second polymer is smaller than that of the first polymer.

上記のとおり、第2のポリマーの架橋度は第1のポリマーの架橋度よりも小さい。

In other words, the ratio of the degree of crosslinking of the second polymer to the degree of crosslinking of the first polymer (degree of crosslinking of the second polymer / degree of crosslinking of the first polymer) is less than 1. The ratio of the degree of crosslinking of the second polymer to the degree of crosslinking of the first polymer may be 0.1 or less or 0.02 or less, from the viewpoint of obtaining a tougher hydrogel by ensuring that the fracture strain of the first network (network derived from the first polymer) is sufficiently smaller than the fracture strain of the second network (network derived from the second polymer).

すなわち、第1のポリマーの架橋度に対する第2のポリマーの架橋度の比（第2のポリマーの架橋度／第1のポリマーの架橋度）は1より小さい。第1のポリマーの架橋度に対する第2のポリマーの架橋度の比は、第1網目（第1のポリマー由来の網目）の破断ひずみが第2網目（第2のポリマー由来の網目）の破断ひずみよりも十分に小さくなり、より強靱なハイドロゲルが得られる観点から、0.1以下又は0.02以下であってもよい。

[0059]

The content of the second polymer is 2 to 100 parts by mass per 1 part by mass of the first polymer.

第2のポリマーの含有量は、第1のポリマー1質量部に対し、2～100質量部である。

When the content of the second polymer is 2 parts by mass or more, the mechanical strength of the hydrogel tends to be superior. When the content of the second polymer is 100 parts by mass or less, the hydrogel tends to have superior stretchability. From these perspectives, the content of the second polymer may be 3 parts by mass or more, 50 parts by mass or less, or 30

parts by mass or less, per 1 part by mass of the first polymer. From the above viewpoint, the content of the second polymer may be 2 to 50 parts by mass or 3 to 30 parts by mass per 1 part by mass of the first polymer.

第2のポリマーの含有量が2質量部以上であることで、ハイドロゲルの機械的強度により優れる傾向がある。第2のポリマーの含有量が、100質量部以下であることで、ハイドロゲルの延伸性により優れる傾向がある。これらの観点から、第2のポリマーの含有量は、第1のポリマー1質量部に対し、3質量部以上であってもよく、50質量部以下又は30質量部以下であってもよい。以上の観点から、第2のポリマーの含有量は、第1のポリマー1質量部に対し、2～50質量部又は3～30質量部であってもよい。

[0060]

The hydrogel containing the first polymer and the second polymer described above contains water.

以上説明した第1のポリマー及び第2のポリマーを含むハイドロゲルは、水を含む。

The water content is, for example, 10 to 99.9% by mass, based on the total mass of the hydrogel, and may be 50 to 99% by mass or 70 to 90% by mass.

水の含有量は、ハイドロゲルの全質量を基準として、例えば、10～99.9質量%であり、50～99質量%又は70～90質量%であってもよい。

[0061]

The above hydrogel generates mechanoradicals when deformed by mechanical load.

上記ハイドロゲルは、力学的負荷により変形させた際にメカノラジカルを発生する。

The amount of radicals generated can be adjusted by the magnitude of the applied load, the type of monomer A1, the amount of monomer units derived from monomer A1 in the first polymer, and so on. Specifically, for example, the amount of radicals generated by the Fenton reaction inside the hydrogel (a method in which 500 $\mu\text{mol/L}$ of $(\text{NH}_4)_2 <$

$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 500 $\mu\text{mol/L}$ of xylenol orange, and 20 mmol/L of sulfuric acid are introduced into the hydrogel, and the amount of radical generation is estimated from the degree of color change accompanying its deformation) may be 50 $\mu\text{mol/L}$ or more or 100 $\mu\text{mol/L}$ or more (for example, 50 to 1000 $\mu\text{mol/L}$ or 100 to 1000 $\mu\text{mol/L}$). When the amount of radical generation is above the lower limit mentioned above, there is a tendency to obtain better shape retention properties.

ラジカルの発生量は、加える負荷の大きさ、モノマー A 1 の種類、第 1 のポリマーにおけるモノマー A 1 由来のモノマー単位の量等により調整することができる。具体的には、例えば、ハイドロゲル内部におけるフェントン反応（ハイドロゲル内部に 500 $\mu\text{mol/L}$ の $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、500 $\mu\text{mol/L}$ のキシレノールオレンジ及び 20 mmol/L の硫酸を導入し、その変形に伴う呈色度合いからラジカル発生量を推定する手法）により測定されるラジカル発生量が、50 $\mu\text{mol/L}$ 以上又は 100 $\mu\text{mol/L}$ 以上（例えば、50～1000 $\mu\text{mol/L}$ 又は 100～1000 $\mu\text{mol/L}$ ）であってよい。ラジカル発生量が上記下限値以上であると、より優れた形状固定化性が得られる傾向がある。

[0062]

As described above, the hydrogel is used after being impregnated with monomer C during molding, but the hydrogel may be pre-impregnated with monomer C.

上述したように、上記ハイドロゲルは、成形時にモノマーCを含浸させて用いられるが、ハイドロゲルには、予めモノマーCが含浸されていてもよい。

In the following, for convenience, a hydrogel impregnated with monomer C will be referred to as a "monomer C-impregnated hydrogel," and a hydrogel not impregnated with monomer C (the hydrogel in the above embodiment) will be referred to as a "monomer C-unimpregnated hydrogel."

以下では、便宜上、モノマーCが含浸されたハイドロゲルを「モノマーC含浸ハイドロゲル」といい、モノマーCが含浸されていないハイドロゲル（上記実施形態のハイドロゲル）を「モノマーC非含浸ハイドロゲル」という。

[0063]

The monomer C-impregnated hydrogel comprises a monomer C-unimpregnated hydrogel (the hydrogel of the above embodiment) and monomer C impregnated in the hydrogel.

モノマーC含浸ハイドロゲルは、モノマーC非含浸ハイドロゲル（上記実施形態のハイドロゲル）と、該ハイドロゲル中に含浸されたモノマーCと、を備える。

[0064]

Monomer C is a monomer having two or more ethylenically unsaturated bonds, such as a vinyl group, allyl group, styryl group, alkenyl group, alkenylene group, (meth)acryloyl group, maleimide group, etc., which have ethylenically unsaturated bonds.

モノマーCは、2つ以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマーであり、例えば、ビニル基、アリル基、スチリル基、アルケニル基、アルケニレン基、（メタ）アクリロイル基、マレイミド基等のエチレン性不飽和結合を有する基を有する。

The number of ethylenically unsaturated bonds is, for example, 2 to 6.

エチレン性不飽和結合の数は、例えば、2～6である。

Monomer C may be one of the compounds exemplified above as monomer A1 or monomer A2. From the viewpoint of obtaining higher shape-immobilization properties, monomer C may be a compound that does not have low-energy bonds.

モノマーCは、上述したモノマーA 1又はモノマーA 2として例示した化合物であってよい。モノマーCは、より高い形状固定化性が得られる観点では、低エネルギー結合を有さない化合物であってよい。

[0065]

From the viewpoint of obtaining higher shape-immobilization properties, the amount of monomer C impregnated may be 10 parts by mass or more, 30 parts by mass or more, or 70

parts by mass or more per 100 parts by mass of solid content of the hydrogel (hydrogel without monomer C impregnation).

モノマーCの含浸量は、より高い形状固定化性が得られる観点から、ハイドロゲル（モノマーC非含浸ハイドロゲル）の固形分100質量部に対し、10質量部以上、30質量部以上又は70質量部以上であってよい。

From the viewpoint of obtaining a molded article with excellent flexibility, the amount of monomer C impregnated may be 1,000 parts by mass or less, 800 parts by mass or less, or 500 parts by mass or less per 100 parts by mass of solid content of the hydrogel. From these perspectives, the amount of monomer C impregnated may be 10 to 1000 parts by mass, 30 to 800 parts by mass, or 70 to 500 parts by mass per 100 parts by mass of solid content of the hydrogel. In this specification, the solid content of the hydrogel means the total amount of components other than water in the hydrogel, for example, the total amount of the first polymer and the second polymer.

モノマーCの含浸量は、柔軟性に優れる成形体を得られやすい観点から、ハイドロゲルの固形分100質量部に対し、1000質量部以下、800質量部以下又は500質量部以下であってよい。これらの観点から、モノマーCの含浸量は、ハイドロゲルの固形分100質量部に対し、

10～1000質量部、30～800質量部又は70～500質量部であってよい。本明細書中、ハイドロゲルの固形分とは、ハイドロゲル中の水以外の成分の合計量を意味し、例えば第1のポリマーと第2のポリマーの合計量を意味する。

[0066]

The monomer C-impregnated hydrogel may also be impregnated with a monomer having one ethylenically unsaturated bond (hereinafter referred to as "monomer D").

モノマーC含浸ハイドロゲルには、エチレン性不飽和結合を1つ有するモノマー（以下、「モノマーD」という）が含浸されていてもよい。

Examples of monomer D include the monofunctional polymerizable monomers exemplified as monomer B1 and monomer B2.

モノマーDとしては、モノマーB1及びモノマーB2として例示した単官能重合性モノマーが挙げられる。

[0067]

The total impregnation amount of monomer C and monomer D (the sum of the impregnation amounts of monomer C and monomer D) may be 20 parts by mass or more, 50 parts by mass or more, or 100 parts by mass or more per 100 parts by mass of solid content of the hydrogel (hydrogel without monomer C impregnation), from the viewpoint of obtaining higher shape-fixing properties.

モノマーCとモノマーDの総含浸量（モノマーCの含浸量とモノマーDの含浸量の合計）は、より高い形状固定化性が得られる観点から、ハイドロゲル（モノマーC非含浸ハイドロゲル）の固形分100質量部に対し、20質量部以上、50質量部以上又は100質量部以上であってよい。

The total impregnation amount of monomer C and monomer D may be 1,000 parts by mass or less, 800 parts by mass or less, 500 parts by mass or less, or 300 parts by mass or less per 100 parts by mass of solid content of the hydrogel, from the viewpoint of easily obtaining a molded article with excellent flexibility. From these perspectives, the total impregnation

amount of monomer C and monomer D may be 20 to 1000 parts by mass, 50 to 800 parts by mass, 100 to 500 parts by mass, or 100 to 300 parts by mass per 100 parts by mass of solid content of the hydrogel.

モノマーCとモノマーDの総含浸量は、柔軟性に優れる成形体を得られやすい観点から、ハイドロゲルの固形分100質量部に対し、1000質量部以下、800質量部以下、500質量部以下又は300質量部以下であってよい。これらの観点から、モノマーCとモノマーDの総含浸量は、ハイドロゲルの固形分100質量部に対し、20～1000質量部、50～800質量部、100～500質量部又は100～300質量部であってよい。

[0068]

Hydrogels (non-monomer C-impregnated hydrogels and monomer C-impregnated hydrogels) may contain additives such as known colorants, plasticizers, stabilizers, reinforcing agents, inorganic fillers, impact modifiers, and flame retardants, as needed.

ハイドロゲル（モノマーＣ非含浸ハイドロゲル及びモノマーＣ含浸ハイドロゲル）は、必要に応じて、公知の着色剤、可塑剤、安定剤、強化剤、無機フィラー、耐衝撃性改質剤、難燃剤等の添加剤を含有してよい。

These additives may, for example, be added to the polymerization solution if they are high molecular weight additives, or incorporated into the final hydrogel by free diffusion if they are low molecular weight additives.

これらの添加剤は、例えば、高分子量の添加剤であれば重合時の溶液に添加してよく、低分子量の添加剤であれば最終的に得られたハイドロゲルに自由拡散で含有させてよい。

[0069]

As described above, the hydrogel is suitably used as a molding material.

上述したように、上記ハイドロゲルは、成形材料として好適に用いられる。

However, the applications of the above-mentioned hydrogels are not limited to molding materials.

ただし、上記ハイドロゲルの用途は、成形材料に限定されるものではない。

[0070]

<Method for producing hydrogels> One embodiment of a method for producing hydrogels having an interpenetrating network structure or a semi-interpenetrating network structure comprises: step a, reacting a first monomer composition to form the first polymer; and step b, impregnating the first polymer with a second monomer composition and then reacting it to form the second polymer.

＜ハイドロゲルの製造方法＞ 相互侵入網目構造又はセミ相互侵入網目構造を有するハイドロゲルの製造方法の一実施形態は、第 1 のモノマー組成物を反応させて、上記第 1 のポリマーを形成する工程 a と、第 2 のモノマー組成物を、第 1 のポリマーに含浸させた後に反応させて、上記第 2 のポリマーを形成する工程 b と、を備える。

Here, a monomer composition refers to a composition containing a compound (monomer) having polymerizable functional groups. The first monomer composition comprises the above monomer A1 and optionally further comprises monomer B1. The second monomer composition contains the above monomer B2 and optionally further contains monomer A2.

ここで、モノマー組成物とは、重合性官能基を有する化合物（モノマー）を含む組成物を意味する。第 1 のモノマー組成物は、上記モノマー A 1 を含み、任意で、モノマー B 1 を更に含むものである。第 2 のモノマー組成物は、上記モノマー B 2 を含み、任意で、モノマー A 2 を更に含むものである。

[0071]

In the above method, when r_1 is the molar ratio of the amount of monomer A1 to the total amount of monomers in the first monomer composition (for example, the sum of monomer A1 and monomer B1), and r_2 is the molar ratio of the amount of monomer A2 to the total amount of monomers in the second monomer composition (the sum of monomer A2 and monomer B2), then r_2/r_1 is less than 1, and the impregnation amount of the second monomer composition is 2 to 100 parts by mass per 1 part by mass of the first polymer.

上記方法において、第1のモノマー組成物中のモノマー総量（例えばモノマーA1とモノマーB1の合計量）に対するモノマーA1の量のモル比を r_1 とし、第2のモノマー組成物中のモノマー総量（モノマーA2とモノマーB2の合計量）に対するモノマーA2の量のモル比を r_2 としたとき、 r_2/r_1 は1よりも小さく、第2のモノマー組成物の含浸量は、第1のポリマー1質量部に
対し、2～100質量部である。

By adjusting the molar ratio r_2/r_1 and the amount of impregnation of the second monomer composition as described above, the monomer C-non-impregnated hydrogel of the above embodiment can be obtained. Furthermore, when the molar ratio r_1 is x , a polymer having a degree of crosslinking of $100x$ [mol%] is easily obtained as the first polymer, and when the molar ratio r_2 is y , a polymer having a degree of crosslinking of $100y$ [mol%] is easily obtained as the second polymer.

モル比 r_2 / r_1 及び第2のモノマー組成物の含浸量を上記のように調整することにより、上記実施形態のモノマーC非含浸ハイドロゲルを得ることができる。なお、上記モル比 r_1 が x である場合、第1のポリマーとして、 $100x$ [mol %] の架橋度を有するポリマーが得られやすく、上記モル比 r_2 が y である場合、第2のポリマーとして、 $100y$ [mol %] の架橋度を有するポリマーが得られやすい。

[0072]

In step a, for example, the first monomer composition is reacted (polymerized) in the presence of a polymerization initiator (polymerization initiator for the first monomer composition) to form a first polymer.

工程 a では、例えば、第1のモノマー組成物を重合開始剤（第1のモノマー組成物の重合開始剤）の存在下で反応（重合）させて第1のポリマーを形成する。

Polymerization initiators can be selected according to the type of monomer, the type of

polymerizable functional group, and the type of crosslinkable functional group. The polymerization initiator may be a photopolymerization initiator or a thermal polymerization initiator. Examples of photopolymerization initiators include α -ketoglutaric acid and benzophenone. Examples of thermal polymerization initiators include water-soluble thermal catalysts such as potassium persulfate, redox initiators such as potassium persulfate-sodium thiosulfate, azobisisobutyronitrile, and benzoyl peroxide. When using a photopolymerization initiator as the polymerization initiator, the light irradiation conditions, and when using a thermal polymerization initiator as the polymerization initiator, the heating conditions may be adjusted as appropriate depending on the type of polymerization initiator, the physical properties of the target first polymer, etc.

重合開始剤は、モノマーの種類、重合性官能基及び架橋性官能基の種類等に応じて選択できる。重合開始剤は、光重合開始剤であってよく、熱重合開始剤であってもよい。光重合開始剤としては、例えば、 α -ケトグルタル酸、ベンゾフェノン等が挙げられる。熱重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム等の水溶性熱触媒、過硫酸カリウム-チオ硫酸ナトリウム等のレドックス開始剤、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどが挙げられる。重合開始剤として光重合開始剤を用いる場合の光の照射条件、及び、重合開始剤として熱重合開始剤を用いる場合の加熱条件は、重合開始剤の種類、目的とする第1のポリマーの物性等に応じて適宜調整してよい。

[0073]

The reaction (polymerization) is carried out in a solvent such as water.

反応（重合）は、例えば、水等の溶媒中で行う。

In step a, the first polymer is produced in the solvent, thereby obtaining a polymer gel containing the first polymer and the solvent impregnated into the first polymer. When carrying out the reaction (polymerization), oxygen in the solvent may be removed using an inert gas such as nitrogen.

工程 a では、第 1 のポリマーが溶媒中で生成されることで、第 1 のポリマーと第 1 のポリマー中に含浸した溶媒とを含む高分子ゲルが得られる。反応（重合）を行う際には、窒素等の不活性ガスを用いて溶媒中の酸素を除去してよい。

[0074]

In step b, for example, a solution containing the second monomer composition and a polymerization initiator (polymerization initiator for the second monomer composition) is prepared in advance, and the second monomer composition is impregnated into the first polymer by impregnating the first polymer with this solution.

工程 b では、例えば、第 2 のモノマー組成物及び重合開始剤（第 2 のモノマー組成物の重合開始剤）を含む溶液を予め調製し、この溶液を第 1 のポリマーに含浸させることで、第 2 のモノマー組成物を第 1 のポリマーに含浸させる。

Specifically, for example, after immersing the gel containing the first polymer in the solution, the second monomer composition and polymerization initiator are uniformly diffused into the gel by leaving it for a sufficient amount of time (e.g., one day or more). Next, the gel is removed from the above solution, and the second monomer composition is reacted (polymerized) in the same manner as in step a to form a second polymer (a second polymer that has penetrated the gaps in the three-dimensional network structure of the first polymer). To avoid the reaction proceeding during diffusion, the temperature of the solution used to immerse the gel can be below room temperature (around 4°C). The reaction (polymerization) may be carried out in an oxygen-free environment.

具体的には、例えば、上記第 1 のポリマーを含むゲルを上記溶液に浸漬した後、十分な時間（例えば 1 日以上）放置することで第 2 のモノマー組成物及び重合開始剤をゲル中に均一に拡散させる。次いで、上記溶液からゲルを取り出し、工程 a と同様にして第 2 のモノマー組成物を反応（重合）させて第 2 のポリマー（第 1 のポリマーの三次元網目構造の間隙に侵入した第 2 のポリマー）を形成する。拡散途中で反応が進行することを避ける観点では、ゲルを浸漬させる際の溶液の温度は室温以下（4℃付近）であってよい。反応（重合）は無酸素環境下で行ってよい。

[0075]

The above solution may be one from which oxygen has been removed using an inert gas such as nitrogen.

上記溶液としては、窒素等の不活性ガスを用いて酸素が除去されたものを用いてよい。

The solvent used in the above solution is, for example, water. From the viewpoint of facilitating the uniform diffusion of the second monomer composition into the gel, the solvent

used in the reaction of step a and the solvent used in the reaction of step b may be the same.

If a solvent other than water is used as the solvent, the solvent may be replaced with water by performing a solvent exchange after step b.

上記溶液に用いる溶媒は、例えば水である。第2のモノマー組成物をゲル中に均一に拡散しやすくする観点では、工程aの反応に用いる溶媒と工程bの反応に用いる溶媒は同じであってよい。

溶媒として水以外の溶媒を用いる場合には、工程bの後に溶媒交換を行うことで、溶媒を水に置換してよい。

[0076]

In step b, the content ratio of the first polymer to the second polymer in the hydrogel can be adjusted by adjusting the amount of the second monomer composition impregnated with 1 part by mass of the first polymer.

工程bでは、第1のポリマー1質量部に対する第2のモノマー組成物の含浸量を調整することで、ハイドロゲル中の第1のポリマーと第2のポリマーの含有比率を調整することができる。

The amount of the second monomer composition impregnated may be 2 to 100 parts by mass, 3 to 50 parts by mass, or 3 to 30 parts by mass, per 1 part by mass of the first polymer.

The amount of the second monomer composition impregnated can be adjusted by controlling the concentration of the second monomer composition in the solution.

第2のモノマー組成物の含浸量は、第1のポリマー1質量部に対し、2～100質量部であってよく、3～50質量部又は3～30質量部であってもよい。第2のモノマー組成物の含浸量は、溶液中の第2のモノマー組成物の濃度により調整することができる。

[0077]

According to the above method, a monomer C-unimpregnated hydrogel (for example, the monomer C-unimpregnated hydrogel of the above embodiment) can be obtained, but the method for producing the hydrogel is not limited to the above.

以上の方法によれば、モノマー C 非含浸ハイドロゲル（例えば上記実施形態のモノマー C 非含浸ハイドロゲル）が得られるが、ハイドロゲルの製造方法は、上記に限定されない。

For example, a pre-fabricated first polymer may be used. In other words, the method for producing hydrogel does not necessarily have to include step a.

例えば、予め製造された第 1 のポリマーを用いてもよい。すなわち、ハイドロゲルの製造方法は、工程 a を備えなくてもよい。

[0078]

Another embodiment of the method for producing a hydrogel further comprises, in addition to steps a and b described above, step c, in which the hydrogen gel obtained in step b (a hydrogen gel without monomer C impregnation) is impregnated with monomer C.

他の一実施形態のハイドロゲルの製造方法は、上記工程 a 及び上記工程 b に加えて、工程 b で得られたハイドロゲル（モノマー C 非含浸ハイドロゲル）に、上記モノマー C を含浸させる工程 c を更に備える。

In step c, in addition to monomer C, monomer D may be impregnated into the hydrogel.

工程 c では、モノマー C に加えて、上記モノマー D をハイドロゲルに含浸させてもよい。

[0079]

Step c can be carried out in the same manner as step b.

工程 c は、工程 b と同様にして実施することができる。

Specifically, for example, a solution containing monomer C (and optionally monomer D) can be prepared in advance, and monomer C-unimpregnated hydrogels can be immersed in this solution to impregnate monomer C (and optionally monomer D) into the monomer C-

unimpregnated hydrogels. The concentrations of monomer C and monomer D in the solution and the amount of solution used may be adjusted to obtain the impregnation amounts of monomer C and monomer D described in the above-described embodiment.

具体的には、例えば、モノマーC（及び任意でモノマーD）を含む溶液を予め調製し、この溶液にモノマーC非含浸ハイドロゲルを浸漬させることで、モノマーC（及び任意でモノマーD）をモノマーC非含浸ハイドロゲルに含浸させることができる。溶液中のモノマーC及びモノマーDの濃度及び溶液の使用量は、上述した実施形態におけるモノマーC及びモノマーDの含浸量が得られるように調整してよい。

[0080]

The above solution may be one from which oxygen has been removed using an inert gas such as nitrogen.

上記溶液としては、窒素等の不活性ガスを用いて酸素が除去されたものを用いてよい。

The solvent used in the above solution is, for example, water. If a solvent other than water is used as the solvent, the solvent may be replaced with water by performing a solvent exchange after step c.

上記溶液に用いる溶媒は、例えば水である。溶媒として水以外の溶媒を用いる場合には、工程 c の後に溶媒交換を行うことで、溶媒を水に置換してよい。

[0081]

According to the above method, a monomer C-impregnated hydrogel (for example, the monomer C-impregnated hydrogel of the above embodiment) can be obtained.

以上の方法によれば、モノマー C 含浸ハイドロゲル（例えば上記実施形態のモノマー C 含浸ハイドロゲル）が得られる。

The method for producing the hydrogel is not limited to the above; for example, a pre-

produced monomer C-unimpregnated hydrogel may be used. In other words, the method for producing monomer C-impregnated hydrogel does not necessarily have to include steps a and b described above.

なお、ハイドロゲルの製造方法は、上記に限定されず、例えば、予め製造されたモノマー C 非含浸ハイドロゲルを用いてもよい。すなわち、モノマー C 含浸ハイドロゲルの製造方法は、上記工程 a 及び工程 b を備えなくてもよい。

[0082]

<Method for manufacturing a molded hydrogel> In the method for manufacturing a molded body according to the first embodiment, the monomer C-unimpregnated hydrogel of the above embodiment or the monomer C-unimpregnated hydrogel obtained by the method of the above embodiment is used as the molded body (molding material).

＜ハイドロゲルの成形体の製造方法＞ 第一実施形態の成形体の製造方法では、被成形体（成形材料）として上記実施形態のモノマーＣ非含浸ハイドロゲル又は上記実施形態の方法で得られたモノマーＣ非含浸ハイドロゲルを用いる。

The method for manufacturing a molded article according to the first embodiment comprises an impregnation step of impregnating a hydrogel (non-monomer C-impregnated hydrogel) with monomer C, a deformation step of deforming the hydrogel into a predetermined shape by mechanical load after or simultaneously with the impregnation step, and a holding step of holding the hydrogel in the predetermined shape for a predetermined time after the deformation step. Furthermore, as will be described later, if the deformation process is carried out simultaneously with the impregnation process, for example, the hydrogel may be deformed while the monomer C is impregnated into the hydrogel.

第一実施形態の成形体の製造方法は、ハイドロゲル（モノマーＣ非含浸ハイドロゲル）にモノマーＣを含浸させる含浸工程と、含浸工程後又は含浸工程と同時に、ハイドロゲルを力学的負荷により所定形状に変形させる変形工程と、変形工程後、ハイドロゲルを所定形状に変形させた状態で所定時間保持する保持工程と、を備える。なお、後述するように、変形工程を含浸工程と同時に実施する場合には、例えば、モノマーＣをハイドロゲルに含浸させながらハイドロゲルを変形させてよい。

[0083]

In the impregnation process, monomer D may be impregnated into the hydrogel in addition to monomer C.

含浸工程では、モノマーCに加えてモノマーDをハイドロゲルに含浸させてもよい。

The impregnation step may be carried out, for example, by applying a pre-prepared solution containing monomer C (and optionally monomer D) to the hydrogel. The impregnation process may be performed before the deformation process, or it may be performed simultaneously with the deformation process. If the impregnation process is performed before the deformation process, the impregnation process may be carried out in the same manner as in step c described above. When the deformation process and impregnation process are carried out simultaneously, for example, the deformation process and impregnation process may be carried out by using a solution containing monomer C (and optionally monomer D) as the liquid used for blow molding. The concentrations of monomer

C and monomer D in the solution, as well as the amount of these solutions used, may be adjusted so that the impregnation amounts of monomer C and monomer D fall within the range described above.

含浸工程は、例えば、予め調製したモノマーC（及び任意でモノマーD）を含む溶液をハイドロゲルに適用することにより実施してよい。含浸工程は、変形工程の前に実施してよく、変形工程と同時に実施してもよい。変形工程の前に含浸工程を実施する場合、上述した工程cと同様にして含浸工程を実施してよい。変形工程と同時に含浸工程を実施する場合、例えば、ブロー成形に使用する液体としてモノマーC（及び任意でモノマーD）を含む溶液を用いることにより、変形工程及び含浸工程を実施してよい。溶液中のモノマーC及びモノマーDの濃度並びにこれらの溶液の使用量は、モノマーC及びモノマーDの含浸量が上述した範囲となるように調整してよい。

[0084]

The deformation method in the deformation process is not particularly limited as long as it is a method that can deform the hydrogel by mechanical load. Examples include a method of deforming the hydrogel by pressure generated by blowing in a gas (e.g., compressed air) or

liquid (blow molding, pressure molding), a method of deforming the hydrogel by pressing a mold (press molding), a method of compressing the hydrogel and extruding it from a mold to form a cross-section of the required shape (extrusion molding), a method of creating a vacuum between the hydrogel and the mold to make them adhere tightly and obtain the desired shape (vacuum forming), and a method of bonding the hydrogel to a three-dimensional substrate (three-dimensional lamination molding).

変形工程における変形方法は、ハイドロゲルを力学的負荷により変形させることができる方法であれば特に限定されず、例えば、気体（例えば圧縮空気）又は液体の吹き込みにより生じる圧力によってハイドロゲルを変形させる方法（ブロー成形、圧空成形）、金型の押圧によりハイドロゲルを変形させる方法（プレス成形）、ハイドロゲルを圧縮して金型から押し出し必要な形状の断面を形成する方法（押出成形）、ハイドロゲルと金型との空間を真空状態にして密着させ目的の形状を得る方法（真空成形）、3次元形状の基材にハイドロゲルを貼り合わせ貼合する方法（3次元ラミネート成形）等が挙げられる。

Among these methods, blow molding or press molding allows for easy deformation into complex shapes.

これらの中でも、ブロー成形又はプレス成形によれば、簡便に複雑な形状に変形させることができる。

[0085]

In the deformation process, the hydrogel may be stretched by more than twice its original size (for example, 2 to 20 times) from the viewpoint of increasing the amount of radicals generated and improving shape retention.

変形工程では、ラジカル発生量を増やし、形状固定化性を向上させる観点から、ハイドロゲルを2倍以上（例えば2～20倍）延伸させてよい。

[0086]

The holding time in the holding process varies depending on the amount of deformation, the shape after deformation, etc., but may be 1 minute or more, or 5 minutes or more.

保持工程における保持時間は、変形量、変形後の形状等により異なるが、1分間以上であってよく、5分間以上であってもよい。

There is no particular upper limit to the retention period, but the retention period may be 24 hours or less.

保持時間の上限は特に限定されないが、保持時間は、24時間以下であってよい。

[0087]

The method for manufacturing the molded article of the second embodiment uses the monomer C-impregnated hydrogel of the above embodiment as the molded article (molding material).

第二実施形態の成形体の製造方法は、被成形体（成形材料）として上記実施形態のモノマーＣ含浸
ハイドロゲルを用いる。

The method for manufacturing a molded article according to the second embodiment
comprises a step of deforming a hydrogel (monomer C-impregnated hydrogel) into a
predetermined shape by mechanical load, and a holding step of holding the hydrogel in the
predetermined shape for a predetermined time after the deformation step.

第二実施形態の成形体の製造方法は、ハイドロゲル（モノマーＣ含浸ハイドロゲル）を力学的負荷
により所定形状に変形工程と、変形工程後、ハイドロゲルを所定形状に変形させた状態で所定時間
保持する保持工程と、を備える。

The manufacturing method of the second embodiment is the same as that of the first
embodiment, except that the impregnation step is not performed. In addition, an
impregnation step may be performed in the manufacturing method of the second
embodiment. For example, by using a solution containing monomer C (and optionally
monomer D) as the liquid used for blow molding, the impregnation process may be carried
out simultaneously with the deformation process.

第二実施形態の製造方法は、含浸工程を実施しないことを除き、第一実施形態と同じである。なお、第二実施形態の製造方法では、含浸工程を実施してもよい。例えば、ブロー成形に使用する液体としてモノマーC（及び任意でモノマーD）を含む溶液を用いることにより、変形工程と同時に含浸工程を実施してもよい。

[0088]

The hydrogel molded products manufactured by the above method can be used for various applications.

上記方法で製造されるハイドロゲルの成形体は、各種用途に使用できる。

Specific applications include, for example, various shock-absorbing and vibration-damping materials, biomaterials such as artificial joints, various electronic components, expandable or drive parts of office automation equipment, various interlayer films, antifouling agents for

ship bottoms and pipes; substitute materials for biological tissues such as joints, cartilage, and blood vessels; and cell culture sheets.

具体的な用途としては、例えば、各種衝撃吸収・制振材料、人工関節等の生体材料、各種電子部品、O A 機器の伸縮部又は駆動部、各種中間膜、船底塗料、配管の汚れ付着防止剤等の工業材料；関節、軟骨、血管等の生体組織の代替材料；細胞培養シートなどが挙げられる。

[0089]

The present invention will be described in more detail below using examples and comparative examples, but the present invention is not limited to the following examples.

以下、本発明の内容を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0090]

<Example 1> (Synthesis of monomer-impregnated double network gel) 1 equivalent of 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamide (manufactured by Fujifilm Wako Pure Chemical Industries, Ltd., trade name: VA-086) and dichloromethane (5 mL per 1 mmol of VA-086) were added to a 100 ml round-bottom flask whose interior was replaced with argon and suspended.

＜実施例１＞（モノマー含浸ダブルネットワークゲルの合成） 内部をアルゴンに置換した 100ml の丸底フラスコに 2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド（富士フイルム和光純薬株式会社製、商品名：VA-086）1 当量とジクロロメタン（1mmol の VA-086 に対して 5mL）を加えて懸濁した。

Next, 16 equivalents of triethylamine were added to the flask while it was being cooled by immersing it in a mixture of liquid nitrogen and acetone.

次いで、上記フラスコを液体窒素とアセトンの混合物に浸して冷却した状態で 16 当量のトリエチルアミンを加えた。

Furthermore, a solution of 6 equivalents of acryloyl chloride dissolved in dichloromethane (concentration: 1 mmol/mL) was gradually added dropwise, and stirring was continued for 5 hours while cooling. Subsequently, the flask temperature was gradually returned to room temperature, and an excess amount of sodium bicarbonate was added to stop the reaction, thereby synthesizing the compound (AAC) represented by the following formula (1A).

さらに、6当量の塩化アクリロイルをジクロロメタンに溶解させた溶液（濃度：1 mmol/mL）を徐々に滴下し、冷却しながら5時間攪拌を続けた。その後、フラスコの温度を徐々に室温に戻し、過剰量の炭酸水素ナトリウムを加えて反応を停止させることにより、下記式（1A）で表される化合物（AAC）を合成した。

[0091]

Next, 0.1 mol of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), a monofunctional polymerizable monomer, 10 mmol of the crosslinkable monomer compound (AAC) represented by the above formula (1A), and 1 mmol of 2,2'-azobis(2,4-dimethyl)valeronitrile, a

polymerization initiator, were mixed. Then, N,N-dimethylformamide was added to the resulting mixture until the total volume reached 100 mL to prepare the first polymer formation precursor solution (first precursor solution).

次いで、単官能重合性モノマーである 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) 0.1 mol と、架橋性モノマーである上記式 (1A) で表される化合物 (AAC) 10 mmol と、重合開始剤である 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチル) バレロニトリル 1 mmol と、を混合した後、得られた混合液に、総体積が 100 mL になるまで N, N-ジメチルホルムアミドを加え、第 1 のポリマー形成用の前駆体溶液 (第 1 前駆体溶液) を調製した。

Next, after deoxygenating the first precursor solution using argon gas, the first precursor solution was injected between two glass plates separated by silicone rubber and held at 44°C for 10 hours to synthesize a gel containing a first polymer having a three-dimensional network structure (first network gel). After synthesis, the solvent inside the gel was replaced with pure water by immersing the first network gel in an excess amount of pure water.

次いで、アルゴンガスを用いて第1前駆体溶液中の脱酸素を行った後、シリコーンゴムで仕切られた2枚のガラス板の間に第1前駆体溶液を注入し、44℃で10時間保持することにより、三次元網目構造を有する第1のポリマーを含むゲル（第1網目ゲル）を合成した。合成後、第1網目ゲルを過剰量の純水に浸漬することにより、ゲル内部の溶媒を純水に置換した。

[0092]

Two mol of acrylamide (AA), a monofunctional polymerizable monomer, 0.4 mmol of N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA), a crosslinkable monomer, and two mmol of 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride, a polymerization initiator, were mixed. Then, pure water was added to the resulting mixture until the total volume reached 1 L to prepare a second aqueous precursor solution for polymer formation (second precursor aqueous solution).

単官能重合性モノマーであるアクリルアミド（AA）2molと、架橋性モノマーであるN，N'-メチレンビスアクリルアミド（MBAA）0.4mmolと、重合開始剤である2，2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロライド2mmolと、を混合

した後、得られた混合液に、総体積が1 Lになるまで純水を加え、第2のポリマー形成用の前駆体水溶液（第2前駆体水溶液）を調製した。

Next, the first network gel obtained above was impregnated with the second precursor aqueous solution. In this process, the amount of the second precursor aqueous solution impregnated into the first polymer was adjusted so that the total amount of AA and MBAA impregnated into the first polymer was 8 parts by mass per 1 part by mass of the first polymer. Next, the gel was sandwiched between two glass plates and held at 44°C for 10 hours to synthesize a second polymer inside the first network gel. This resulted in a hydrogel (a double network gel having an interpenetrating network structure) containing a first polymer and a second polymer that has penetrated the gaps in the three-dimensional network structure of the first polymer. The content of the second polymer in the double network gel was 8 parts by mass per 1 part by mass of the first polymer.

次いで、上記で得られた第1網目ゲルを第2前駆体水溶液に含浸させた。この際、AAとMBAAの第1のポリマーへの含浸量の合計が、第1のポリマー1質量部に対し、8質量部となるように第2前駆体水溶液の含浸量を調整した。次いで、2枚のガラス板でゲルを挟み、44°Cで10時間保持することにより第1網目ゲルの内部で第2のポリマーを合成した。これにより、第

1 のポリマーと、第 1 のポリマーの三次元網目構造の間に侵入した第 2 のポリマーとを含むハイドロゲル（相互侵入網目構造を有するダブルネットワークゲル）を得た。ダブルネットワークゲルにおける第 2 のポリマーの含有量は、第 1 のポリマー 1 質量部に対し、8 質量部であった。

[0093]

100 mmol of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), a monofunctional polymerizable monomer, and 10 mmol of N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA), a crosslinkable monomer, were mixed. Then, pure water was added to the resulting mixture until the total volume reached 100 mL to prepare a precursor aqueous solution for hydrogel molding (third precursor aqueous solution).

単官能重合性モノマーである 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）100mmol と、架橋性モノマーである N，N'-メチレンビスアクリルアミド（MBAA）10mmol と、を混合した後、得られた混合液に、総体積が 100mL になるまで純水を加え、ハイドロゲル成形用の前駆体水溶液（第 3 前駆体水溶液）を調製した。

Next, the double network gel obtained above was immersed in a third precursor aqueous solution under an oxygen-free environment. In this case, the amount of the third precursor aqueous solution impregnated into the double network gel was adjusted so that the amount of AMPS and MBAA impregnated into the double network gel was 400 parts by mass per 100 parts by mass of solid content of the double network gel, and the amount of MBAA impregnated into the double network gel was 30 parts by mass per 100 parts by mass of solid content of the double network gel. This resulted in obtaining a monomer-impregnated double network gel (monomer-impregnated hydrogel).

次いで、上記で得られたダブルネットワークゲルを無酸素環境下で第3前駆体水溶液に浸漬させた。この際、AMPSとMBAAのダブルネットワークゲルへの含浸量が、ダブルネットワークゲルの固形分100質量部に対し、400質量部となり、MBAAのダブルネットワークゲルへの含浸量が、ダブルネットワークゲルの固形分100質量部に対し、30質量部となるように第3前駆体水溶液の含浸量を調整した。これにより、モノマー含浸ダブルネットワークゲル（モノマー含浸ハイドロゲル）を得た。

[0094]

(Evaluation of shape retention) The monomer-impregnated double network gel obtained above was deformed in an oxygen-free environment and held for a certain period of time to evaluate its shape retention.

(形状固定化性評価) 上記で得られたモノマー含浸ダブルネットワークゲルを無酸素環境下で変形させて一定時間保持することにより、形状固定化性の評価を行った。

Specifically, monomer-impregnated double network gel was cut to a size of 2 mm wide x 12 mm long x 2 mm thick, and stretched by uniaxial tension to a nominal strain of 2, 3, or 4 using a benchtop tensile and compression testing machine (MCT-2150, manufactured by A&D Company, Limited), and held for a predetermined time. The specified time was 7 minutes, 10 minutes, or 15 minutes for nominal strain 2, and 10 minutes for nominal strains 3 and 4. The length after releasing the hold was measured, and the length retention rate R_f (length after release / length during stretching $\times 100$, unit: %) was calculated. The results are shown in Table 1.

具体的には、モノマー含浸ダブルネットワークゲルを幅2 mm×長さ12 mm×厚さ2 mmに切り出し、卓上型引張圧縮試験機（MCT-2150、エー・アンド・デー製）を用いて、公称ひずみ2、3又は4まで一軸引張により伸長し、所定時間保持した。所定時間は、公称ひずみ2の場合には7分間、10分間又は15分間とし、公称ひずみ3及び4の場合には10分間とした。保持を解除した後の長さを測定し、長さ保持率 R_f （解除後の長さ／伸張時の長さ×100、単位：%）を求めた。結果を表1に示す。

[0096]

(Preparation of hydrogel molded body [1]) As shown in Figure 1, the monomer-impregnated double network gel (3 in Figure 1) obtained above was placed between a pair of plates 1 and 2.

（ハイドロゲルの成形体の作製 [1]） 図1に示すように、上記で得られたモノマー含浸ダブルネットワークゲル（図1中の3）を一对のプレート1及び2間に配置した。

One of the plates is a mold plate 1 for blow molding and has an opening 6.

一方のプレートは、ブロー成形用の金型プレート 1 であり、開口 6 を有する。

The other plate is support plate 2. A needle 4 and a gap 5 for supplying liquid are provided between the support plate 2 and the monomer-impregnated double network gel 3. By supplying 30 mL of the above-mentioned hydrogel molding precursor aqueous solution (third precursor aqueous solution) from the needle 4, the monomer-impregnated double network gel 3 was deformed to match the shape of the opening 6 of the mold plate 1, and held in the deformed state for 15 minutes. Subsequently, the retaining mechanism was released by removing the supplied solution, and molded bodies 10a to 10f, as shown in the photographs (a2) to (f2) in Figure 2, were obtained. For the molding of (a2) to (f2) in Figure 2, plates 1a to 1f shown in the schematic diagrams (a1) to (f1) in Figure 2 were used as mold plates 1.

他方のプレートは、支持プレート 2 である。支持プレート 2 とモノマー含浸ダブルネットワークゲル 3 との間には、液体を供給するためのニードル 4 及び隙間 5 が設けられている。ニードル 4 から上記ハイドロゲル成形用の前駆体水溶液（第 3 前駆体水溶液）30 mL を供給することで、モノマー含浸ダブルネットワークゲル 3 を金型プレート 1 の開口 6 の形状にあわせて変形させ、変形状態で 15 分間保持した。その後、供給した溶液を除去することで保持を解除し、図 2 の（a2）～（f2）の写真に示す成形体 10a～10f を得た。なお、図 2 の（a2）～（f2）の成形には、金型プレート 1 として、図 2 の（a1）～（f1）の模式図に示すプレート 1a～1f を用いた。

[0097]

(Preparation of hydrogel molded body [2]) The monomer-impregnated double network gel obtained above was cut to a width of 5 mm x length of 50 mm x thickness of 2 mm and stretched to a nominal strain of 4 in an oxygen-free environment.

(ハイドロゲルの成形体の作製 [2]) 上記で得られたモノマー含浸ダブルネットワークゲルを、幅 5 mm×長さ 50 mm×厚さ 2 mmに切り出し、無酸素環境下において公称ひずみ 4 まで延伸した。

Next, as shown in Figures 3(a1) to (c1), the stretched monomer-impregnated double network gels 11a to 11c were immediately wrapped around molds (12a and 12b) to take on any desired shape, and then immersed in the hydrogel molding precursor aqueous solution (third precursor aqueous solution) and held in the deformed state for 15 minutes. Subsequently, the holding mechanism was released and the molded bodies 20a to 20c, as shown in the photographs (a2) to (c2) of Figure 3, were obtained.

次いで、図3の(a1)～(c1)に示すように、延伸されたモノマー含浸ダブルネットワークゲル11a～11cを直ちに型(12a及び12b)に巻き付けるなどして任意の形状を取らせ、上記ハイドロゲル成形用の前駆体水溶液(第3前駆体水溶液)に浸漬させて変形状態で15分間保持した。その後、保持を解除して水溶液から取り出し、図3の(a2)～(c2)の写真に示す成形体20a～20cを得た。

[0098]

<Comparative Example 1> (Synthesis of Double Network Gel) 0.1 mol of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), a monofunctional polymerizable monomer, 6 mmol of N, N'-methylenebisacrylamide, a crosslinkable monomer, and 1 mmol of 2,2'-azobis(2,4-dimethyl)valeronitrile, a polymerization initiator, were mixed. Then, N,N-dimethylformamide was added to the resulting mixture until the total volume reached 100 mL to prepare a precursor solution for the formation of the first polymer (first precursor solution).

<比較例 1> (ダブルネットワークゲルの合成) 単官能重合性モノマーである 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) 0.1 mol と、架橋性モノマーである N, N'-メチレンビスアクリルアミド 6 mmol と、重合開始剤である 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチル) バレロニトリル 1 mmol と、を混合した後、得られた混合液に、総体積が 100 mL になるまで N, N-ジメチルホルムアミドを加え、第 1 のポリマー形成用の前駆体溶液 (第 1 前駆体溶液) を調製した。

Next, after deoxygenating the first precursor solution using argon gas, the first precursor solution was injected between two glass plates separated by silicone rubber and held at 44°C for 10 hours to synthesize a gel containing a first polymer having a three-dimensional network structure (first network gel). After synthesis, the solvent inside the gel was replaced with pure water by immersing the first network gel in an excess amount of pure water.

次いで、アルゴンガスを用いて第 1 前駆体溶液中の脱酸素を行った後、シリコンゴムで仕切られた 2 枚のガラス板の間に第 1 前駆体溶液を注入し、44°C で 10 時間保持することにより、三次元網目構造を有する第 1 のポリマーを含むゲル (第 1 網目ゲル) を合成した。合成後、第 1 網目ゲルを過剰量の純水に浸漬することにより、ゲル内部の溶媒を純水に置換した。

[0099]

Two mol of acrylamide (AA), a monofunctional polymerizable monomer, 0.4 mmol of N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA), a crosslinkable monomer, and two mmol of 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride, a polymerization initiator, were mixed. Then, pure water was added to the resulting mixture until the total volume reached 1 L to prepare a second aqueous precursor solution for polymer formation (second precursor aqueous solution).

単官能重合性モノマーであるアクリルアミド（AA）2molと、架橋性モノマーであるN，N'-メチレンビスアクリルアミド（MBAA）0.4molと、重合開始剤である2，2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロライド2molと、を混合した後、得られた混合液に、総体積が1Lになるまで純水を加え、第2のポリマー形成用の前駆体水溶液（第2前駆体水溶液）を調製した。

Next, the first network gel obtained above was impregnated with the second precursor aqueous solution. In this process, the amount of the second precursor aqueous solution impregnated into the first polymer was adjusted so that the total amount of AA and MBAA

impregnated into the first polymer was 8 parts by mass per 1 part by mass of the first polymer. Next, the gel was sandwiched between two glass plates and held at 44°C for 10 hours to synthesize a second polymer inside the first network gel. This resulted in a hydrogel (a double network gel having an interpenetrating network structure) containing a first polymer and a second polymer that has penetrated the gaps in the three-dimensional network structure of the first polymer. The content of the second polymer in the double network gel was 8 parts by mass per 1 part by mass of the first polymer.

次いで、上記で得られた第1網目ゲルを第2前駆体水溶液に含浸させた。この際、A AとM B A Aの第1のポリマーへの含浸量の合計が、第1のポリマー1質量部に対し、8質量部となるように第2前駆体水溶液の含浸量を調整した。次いで、2枚のガラス板でゲルを挟み、44°Cで10時間保持することにより第1網目ゲルの内部で第2のポリマーを合成した。これにより、第1のポリマーと、第1のポリマーの三次元網目構造の間隙に侵入した第2のポリマーとを含むハイドロゲル（相互侵入網目構造を有するダブルネットワークゲル）を得た。ダブルネットワークゲルにおける第2のポリマーの含有量は、第1のポリマー1質量部に対し、8質量部であった。

[0100]

100 mmol of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), a monofunctional polymerizable monomer, and 10 mmol of N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA), a crosslinkable monomer, were mixed. Then, pure water was added to the resulting mixture until the total volume reached 100 mL to prepare a precursor aqueous solution for hydrogel molding (third precursor aqueous solution).

単官能重合性モノマーである２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）１００ｍｍｏｌと、架橋性モノマーであるＮ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド（ＭＢＡＡ）１０ｍｍｏｌと、を混合した後、得られた混合液に、総体積が１００ｍＬになるまで純水を加え、ハイドロゲル成形用の前駆体水溶液（第３前駆体水溶液）を調製した。

Next, the double network gel obtained above was immersed in a third precursor aqueous solution under an oxygen-free environment. In this case, the amount of the third precursor aqueous solution impregnated into the double network gel was adjusted so that the amount of AMPS and MBAA impregnated into the double network gel was 400 parts by mass per 100 parts by mass of solid content of the double network gel, and the amount of MBAA impregnated into the double network gel was 30 parts by mass per 100 parts by mass of solid content of the double network gel. This resulted in obtaining a monomer-impregnated hydrogel.

次いで、上記で得られたダブルネットワークゲルを無酸素環境下で第3前駆体水溶液に浸漬させた。この際、AMP SとMB A Aのダブルネットワークゲルへの含浸量が、ダブルネットワークゲルの固形分100質量部に対し、400質量部となり、MB A Aのダブルネットワークゲルへの含浸量が、ダブルネットワークゲルの固形分100質量部に対し、30質量部となるように第3前駆体水溶液の含浸量を調整した。これにより、モノマー含浸ハイドロゲルを得た。

[0101]

(Evaluation of shape retention) The monomer-impregnated double network gel obtained above was evaluated for its shape retention in the same manner as in Example 1.

(形状固定化性評価) 上記で得られたモノマー含浸ダブルネットワークゲルについて、実施例1と同様にして、形状固定化性の評価を行った。

The results are shown in Table 2.

結果を表 2 に示す。

[0103]

<Comparative Example 2> (Synthesis of Double Network Gel) A double network gel (monomer-free double network gel) was obtained in the same manner as in Example 1.

＜比較例 2＞（ダブルネットワークゲルの合成） 実施例 1 と同様にして、ダブルネットワークゲル（モノマー非含浸ダブルネットワークゲル）を得た。

[0104]

(Evaluation of shape retention) The monomer-free double network gel obtained above was evaluated for its shape retention in the same manner as in Example 1.

(形状固定化性評価) 上記で得られたモノマー非含浸ダブルネットワークゲルについて、実施例 1 と同様にして、形状固定化性の評価を行った。

The results are shown in Table 3.

結果を表 3 に示す。

[0106]

1...Mold plate, 2...Support plate, 3...Hydrogel, 4...Needle, 5...Gap, 6...Opening.

1…金型プレート、2…支持プレート、3…ハイドロゲル、4…ニードル、5…隙間、6…開口。