

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5205610号
(P5205610)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int. Cl.		F I	
C07J	43/00	(2006.01)	C07J 43/00
G02F	1/13	(2006.01)	G02F 1/13 500
A61L	27/00	(2006.01)	A61L 27/00 U

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-308371 (P2006-308371)	(73) 特許権者	504258527 国立大学法人 鹿児島大学
(22) 出願日	平成18年11月14日(2006.11.14)		鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
(65) 公開番号	特開2008-120750 (P2008-120750A)	(74) 代理人	100090273 弁理士 園分 孝悦
(43) 公開日	平成20年5月29日(2008.5.29)	(72) 発明者	板原 俊夫 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号 国立大学法人 鹿児島大学内
審査請求日	平成21年9月15日(2009.9.15)	審査官	田村 聖子
		(56) 参考文献	特開2002-053592 (JP, A) Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1993年, vol.97, p.1345-1349 最終頁に続く

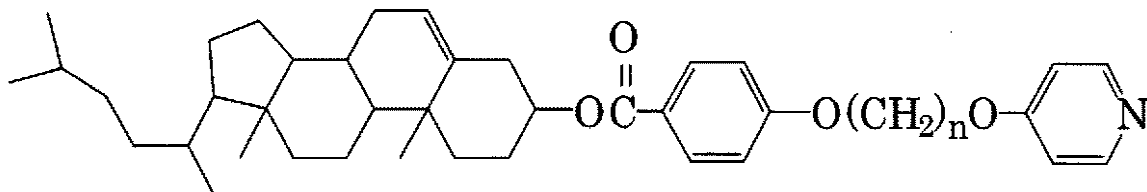
(54) 【発明の名称】 エラストマー及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

構造が化1で表される化合物を含む液晶材料と、インドメタシンまたはオーキシシンとが会合体を形成してポリブタジエンの中に内包されていることを特徴とするエラストマー。

【化1】



(式中、n = 4 以上)

【請求項2】

前記nの値が互いに異なる2種類以上の化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載のエラストマー。

【請求項3】

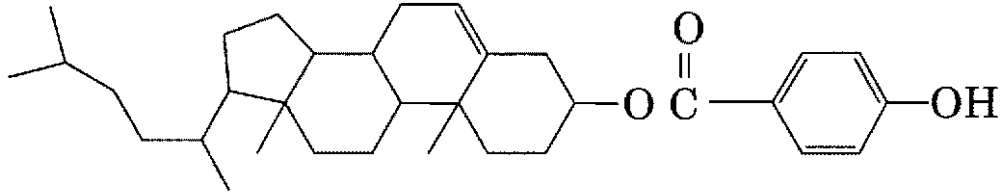
コレステロールにp-ヒドロキシ安息香酸を反応させて、化2に示す化合物を生成する工程と、

前記化2に示す化合物に化3に示す化合物を反応させて、化4に示す化合物を生成する工程と、

前記化 4 に示す化合物に 4 - ヒドロキシピリジンを反応させて、化 5 に示す化合物を生成する工程と、

前記化 5 に示す化合物と、ポリブタジエンと、インドメタシンまたはオーキシシンとを混合してエラストマーを生成する工程とを有することを特徴とするエラストマーの製造方法。

【化 2】



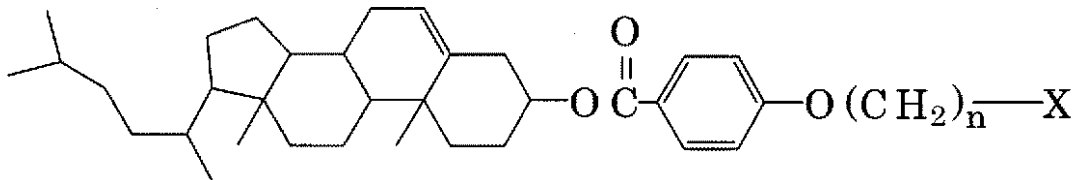
10

【化 3】



(式中、 $n = 4$ 以上、 X はハロゲン原子)

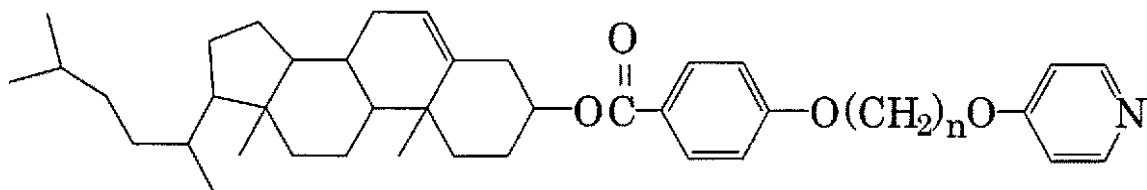
【化 4】



20

(式中、 $n = 4$ 以上、 X はハロゲン原子)

【化 5】



30

(式中、 $n = 4$ 以上)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はエラストマー及びその製造方法に関し、例えば、人工筋肉等に用いて好適な技術に関する。

40

【背景技術】

【0002】

液晶エラストマーについては多数の特許出願や論文があり、その製造方法や応用が研究されている。例えば、特許文献 1 に示すようなジエン系ゴムを主鎖として、液晶分子を側鎖とする液晶エラストマーが開示されている。また、特許文献 2 には、液晶エラストマーのアクチュエータへの利用が開示されている。

【0003】

液晶は、物質が方向性の秩序を維持した流動体の状態であるため、液晶構造を有する液晶エラストマーは、伸縮においてどの方向にも伸縮するのではなく、ある方向に特異的に

50

伸縮するゴム弾性のような特性を有している。この特性を活かして、様々な生体内バルブや人工心臓などの人工臓器材料として人工筋肉への応用が期待されている。

【0004】

【特許文献1】特開2003-2904号公報

【特許文献2】特開2003-205496号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

液晶エラストマーを人工筋肉等に用いる場合は、生体への影響を考慮する必要がある。ところが、液晶は一般的に人体に有害なものが多いため、従来の液晶エラストマーにおいては、生体適合性について問題があった。一方、生体への有害性の少ない液晶として、コレステロール誘導体が知られている。ところが、この液晶は液晶エラストマーとして液晶性を示す温度が高く、生体へ利用するためには液晶の温度範囲を低くする必要があり、液晶エラストマーに用いることが困難であった。

10

【0006】

本発明は前述の問題点に鑑み、生体に対して有害性の少ない、液晶材料を包含するエラストマーを提供することを目的としている。

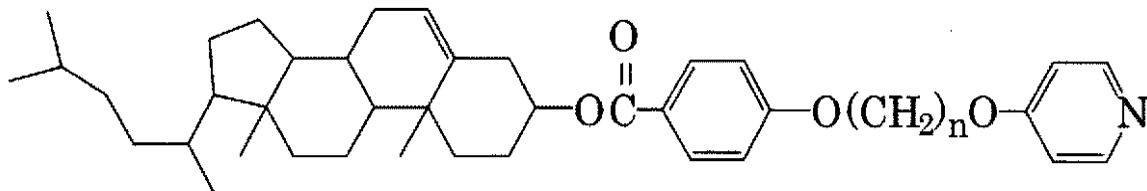
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のエラストマーは、構造が化1で表される化合物を含む液晶材料と、インドメタシンまたはオーキシシンとが会合体を形成してポリブタジエンの中に内包されていることを特徴とする。

20

【化1】



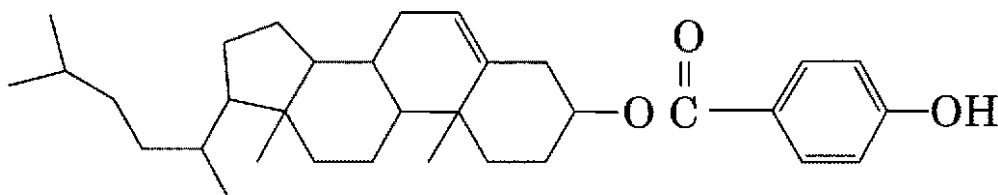
(式中、n = 4以上)

30

【0009】

本発明のエラストマーの製造方法は、コレステロールにp-ヒドロキシ安息香酸を反応させて、化2に示す化合物を生成する工程と、前記化2に示す化合物に化3に示す化合物を反応させて、化4に示す化合物を生成する工程と、前記化4に示す化合物に4-ヒドロキシピリジンとを反応させて、化1に示す化合物を生成する工程と、前記化1に示す化合物と、ポリブタジエンと、インドメタシンまたはオーキシシンとを混合してエラストマーを生成する工程とを有することを特徴とする。

【化2】



40

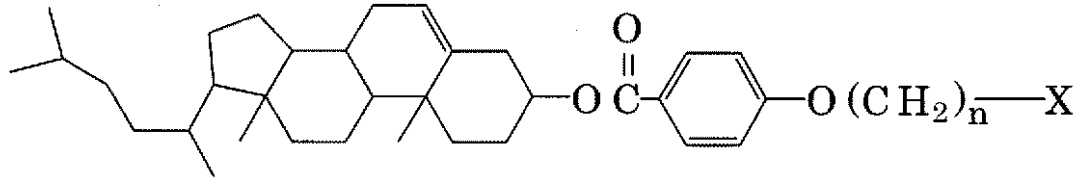
【化3】



(式中、n = 4以上、Xはハロゲン原子)

50

【化4】



(式中、 $n = 4$ 以上、 X はハロゲン原子)

【発明の効果】

10

【0010】

本発明によれば、構造が化1で表される化合物を含むようにした。これにより、生体に対して有害性の少ない液晶エラストマーに用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明者は、鋭意研究の成果、ピリジンを末端に置換した安息香酸コレステリル誘導体として化1に示す液晶材料を合成した。具体的には、コレステロールとp-ヒドロキシ安息香酸のエステルを炭素数4以上のメチレン鎖で連結し、4-ヒドロキシピリジンと反応させることによって、化1に示す液晶材料が生成されることを見いだした。

【0012】

20

化1に示す液晶材料は、ピリジンを末端に置換した安息香酸コレステリル誘導体であり、その態様は降温過程だけでなく昇温過程でも液晶性を示す互変液晶で、その液晶温度範囲が広く、コレステリック液晶相を示し、カルボキシル基をもつ化合物と会合体を形成するなどを含む特徴を有している。また、化1に示した化合物は、生体に有害性の少ないコレステロール誘導体にピリジンなどがエステル結合やエーテル結合で連結されている。このエステル結合やエーテル結合は容易に切れやすく、生体内や生体外での分解の際に、その容易に切れる結合が切断され、有害性の少ないコレステロール誘導体に分解されるため、化1に示した化合物は、生体に有害性の少ない材料である。

【0013】

なお、 $n < 4$ の場合は、液晶温度が220を超えてしまい、生体へ利用することができない。また、 $n > 12$ の場合は、化3に示す化合物を合成するのに多くの手間がかかってしまう。したがって、 n は4以上とし、12以下であることが好ましい。

30

【0014】

さらに、化1に示した化合物とポリブタジエンとから、化1に示した化合物を内包したポリブタジエンエラストマーを生成することができる。この液晶エラストマーにおいては、ポリブタジエン間は熱的に架橋されているため、有機溶剤には溶けず、有機溶剤を吸収して膨潤しゲル状になる。また、化1に示した化合物のピリジン部位とカルボン酸などの酸性部位との相互利用を利用して、カルボン酸などの酸性部位を持つ医薬系物質を内包させることができる。すなわち、化1に示した化合物と、カルボン酸などの酸性部位をもつ医薬系物質(例えば、インドメタシンやオーキシム)と、ポリブタジエンとを有機溶剤に溶かした後、有機溶剤を蒸発させた混合物を220まで過熱すると、混合物はポリブタジエン間に架橋が起こってエラストマーとなり、そのエラストマー内に、化1に示した化合物と、カルボン酸などの酸性部位をもつ医薬系物質とが内包される。結晶状態では、化1に示した化合物のピリジン部位と医薬系物質のCOOH基との間で水素結合により会合体を形成している。エラストマーを加熱すると、化1に示した化合物が液晶化するとともに、徐々に医薬系物質のCOOH基との会合が切れ、医薬系物質は徐々に放出される。

40

【0015】

また、一般的なビーズの中に医薬品を内包させたものとは異なり、化1に示した化合物を内包したポリブタジエンエラストマーは、様々な形に容易に変形することが可能であるため、生体の様々な場所へ様々な方法で置くことができる。さらに、生体の中に置かれた

50

エラストマーを局部的に加熱し、液晶状態にすることにより、医薬品の放出を制御することができる。

【実施例】

【0016】

次に、本発明の生体適合性液晶材料の物性及び製造方法について、図面を参照しながら説明する。

まず、イオン交換樹脂（Aldrich製、HCR-W2）15gと、トルエン150mlとをフラスコに仕込み、24時間還流させた。なお、イオン交換樹脂は、この後に加えるp-ヒドロキシ安息香酸及びコレステロールのエステル反応を促進させるための触媒として機能する。この後、p-ヒドロキシ安息香酸及びコレステロールを加え、さらに48時間還流させた。次に、反応物から樹脂を取り除くためにろ過し、そのろ液を蒸発させた。

10

【0017】

次に、樹脂が取り除かれた反応物を薄層クロマトグラフィー（TLC）により分離し、メタノール及びエチルエーテルにより精製すると、化2に示す化合物が得られた。なお、TLCにおいて展開溶媒はクロロホルム：メタノール=9：1の溶媒を用いた。

【0018】

次に、化2に示した化合物と、 n -ジブromoアルカン（ $n=4\sim 12$ ）と、炭酸カリウムとをモル比1：1：1で混合し、N,N-ジメチルホルムアミド50mlを三角フラスコに仕込み、24時間攪拌した。攪拌後、ろ過により炭酸カリウムを取り除き、ろ液の溶媒を蒸発させた。

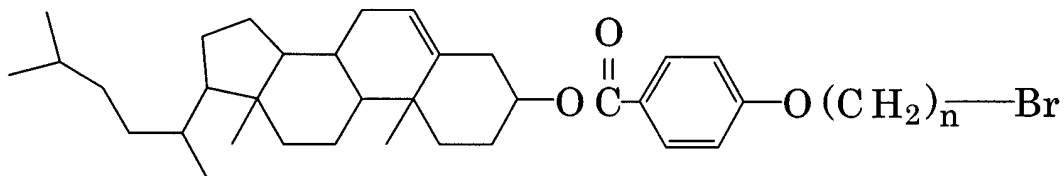
20

【0019】

次に、炭酸カリウムが取り除かれた反応物を薄層クロマトグラフィー（TLC）により分離し、メタノール及びエチルエーテルにより精製すると、以下の化5に示す化合物が得られた。なお、TLCにおいて展開溶媒はクロロホルム：メタノール=9：1の溶媒を用いた。

【0020】

【化5】



30

【0021】

次に、化5に示した化合物と、4-ヒドロキシピリジンと、炭酸カリウムとをモル比1：1：1で混合し、N,N-ジメチルホルムアミド50mlを三角フラスコに仕込み、24時間攪拌した。攪拌後、ろ過により炭酸カリウムを取り除き、ろ液の溶媒を蒸発させた。

【0022】

次に、炭酸カリウムが取り除かれた反応物を薄層クロマトグラフィー（TLC）により分離し、メタノール及びエチルエーテルにより精製すると、化1に示した化合物が得られた。なお、TLCにおいて展開溶媒はクロロホルム：メタノール=95：5の溶媒を用いた。

40

【0023】

本実施例では、 n -ジブromoアルカンを $n=4\sim 12$ の9種類すべての場合で実験を行い、化1に示した化合物を $n=4\sim 12$ の9種類すべて生成した。収率は、 $n=4$ は33%、 $n=5$ は41%、 $n=6$ は31%、 $n=7$ は30%、 $n=8$ は37%、 $n=9$ は40%、 $n=10$ は34%、 $n=11$ は42%、 $n=12$ は35%であった。

【0024】

次に、化1に示した化合物の元素分析を行った。元素分析の結果を以下の表1に示す。

50

元素分析結果より、化 1 に示した化合物がそれぞれ純粋であることがわかる。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

n	分子式	計算値	測定値
4	C ₄₃ H ₆₁ NO ₄	C:78.74; H:9.37; N:2.14	C:78.75; H:9.47; N:2.08
5	C ₄₄ H ₆₃ NO ₄	C:78.88; H:9.48; N:2.09	C:79.10; H:9.74; N:2.04
6	C ₄₅ H ₆₅ NO ₄	C:79.02; H:9.58; N:2.05	C:78.89; H:9.79; N:2.03
7	C ₄₆ H ₆₇ NO ₄	C:79.15; H:9.67; N:2.01	C:79.48; H:9.97; N:1.97
8	C ₄₇ H ₆₉ NO ₄	C:79.28; H:9.77; N:1.97	C:79.26; H:9.83; N:1.98
9	C ₄₈ H ₇₁ NO ₄ · ½H ₂ O	C:78.42; H:9.87; N:1.91	C:78.12; H:9.81; N:1.90
10	C ₄₉ H ₇₃ NO ₄	C:79.52; H:9.94; N:1.89	C:79.35; H:10.06; N:1.84
11	C ₅₀ H ₇₅ NO ₄	C:79.63; H:10.02; N:1.86	C:79.40; H:10.13; N:1.89
12	C ₅₁ H ₇₇ NO ₄ · ½H ₂ O	C:78.82; H:10.12; N:1.82	C:78.75; H:10.07; N:1.80

10

【 0 0 2 6 】

また、化 1 に示した化合物を水素核磁気共鳴スペクトルにより測定を行った。測定結果を表 2 に示す。化 1 に示した化合物がそれぞれメチレン鎖の長さ (n 数) だけ異なっており、それ以外の構造については類似していることがわかる。

20

【 0 0 2 7 】

【表 2】

n	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ
4	8.42(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 7.99(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.90(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.80(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 5.41(d, 1H, Chol-6, J=3.6Hz), 4.83(m, Chol-3, 1H), 4.09(broad t, 4H, J=6.0 Hz), 2.45(d, 2H, Chol-4, J=7.6Hz), 1.07 (s, 3H, Chol-19or18), 0.92 (d, 3H, Chol-21, J=6.4 Hz), 0.87 (dd, 6H, Chol-26,27, J=6.4, J=1.6 Hz), 0.69 (s, 3H, Chol-18or19), 2.10-0.90 (m, 26H).
5	8.41(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 7.99(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.90(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.79(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 5.41(d, 1H, Chol-6, J=3.6Hz), 4.82(m, Chol-3, 1H), 4.04(t, 4H, J=6.0HZ), 2.45(d, 2H, Chol-4, J=7.6Hz), 1.07 (s, 3H, Chol-19or18), 0.92 (d, 3H, Chol-21, J=6.4 Hz), 0.87 (dd, 6H, Chol-26,27, J=6.4, J=1.6 Hz), 0.69 (s, 3H, Chol-18or19), 2.10-0.90 (m, 28H).
6	8.41(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 7.99(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.89(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.79(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 5.41(d, 1H, Chol-6, J=3.6Hz), 4.82(m, Chol-3, 1H), 4.02(t, 4H, J=6.0HZ), 2.45(d, 2H, Chol-4, J=7.6Hz), 1.07 (s, 3H, Chol-19or18), 0.92 (d, 3H, Chol-21, J=6.4 Hz), 0.87 (dd, 6H, Chol-26,27, J=6.4, J=1.6 Hz), 0.69 (s, 3H, Chol-18or19), 2.10-0.90 (m, 30H).
7	8.41(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 7.98(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.89(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.79(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 5.41(d, 1H, Chol-6, J=3.6Hz), 4.82(m, Chol-3, 1H), 4.01(t, 4H, J=6.0HZ), 2.45(d, 2H, Chol-4, J=7.6Hz), 1.07 (s, 3H, Chol-19or18), 0.92 (d, 3H, Chol-21, J=6.4 Hz), 0.87 (dd, 6H, Chol-26,27, J=6.4, J=1.6 Hz), 0.69 (s, 3H, Chol-18or19), 2.10-0.90 (m, 32H).
8	8.41(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 7.98(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.89(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.79(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 5.41(d, 1H, Chol-6, J=3.6Hz), 4.82(m, Chol-3, 1H), 4.00(t, 4H, J=6.0HZ), 2.45(d, 2H, Chol-4, J=7.6Hz), 1.07 (s, 3H, Chol-19or18), 0.92 (d, 3H, Chol-21, J=6.4 Hz), 0.87 (dd, 6H, Chol-26,27, J=6.4, J=1.6 Hz), 0.69 (s, 3H, Chol-18or19), 2.10-0.90 (m, 34H).
9	8.41(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 7.98(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.89(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.79(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 5.41(d, 1H, Chol-6, J=3.6Hz), 4.82(m, Chol-3, 1H), 4.00(t, 4H, J=6.0HZ), 2.45(d, 2H, Chol-4, J=7.6Hz), 1.07 (s, 3H, Chol-19or18), 0.92 (d, 3H, Chol-21, J=6.4 Hz), 0.87 (dd, 6H, Chol-26,27, J=6.4, J=1.6 Hz), 0.69 (s, 3H, Chol-18or19), 2.10-0.90 (m, 36H).
10	8.41(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 7.98(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.89(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.79(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 5.41(d, 1H, Chol-6, J=3.6Hz), 4.82(m, Chol-3, 1H), 4.00(t, 4H, J=6.0HZ), 2.45(d, 2H, Chol-4, J=7.6Hz), 1.07 (s, 3H, Chol-19or18), 0.92 (d, 3H, Chol-21, J=6.4 Hz), 0.87 (dd, 6H, Chol-26,27, J=6.4, J=1.6 Hz), 0.69 (s, 3H, Chol-18or19), 2.10-0.90 (m, 38H).
11	8.40(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 7.98(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.89(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.79(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 5.41(d, 1H, Chol-6, J=3.6Hz), 4.82(m, Chol-3, 1H), 4.00(t, 4H, J=6.0HZ), 2.45(d, 2H, Chol-4, J=7.6Hz), 1.07 (s, 3H, Chol-19or18), 0.92 (d, 3H, Chol-21, J=6.4 Hz), 0.87 (dd, 6H, Chol-26,27, J=6.4, J=1.6 Hz), 0.69 (s, 3H, Chol-18or19), 2.10-0.90 (m, 40H).
12	8.40(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 7.98(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.89(d, 2H, Ph, J=8.8Hz), 6.79(d, 2H, Pyridine, J=6.0Hz), 5.41(d, 1H, Chol-6, J=3.6Hz), 4.82(m, Chol-3, 1H), 4.00(t, 4H, J=6.0HZ), 2.45(d, 2H, Chol-4, J=7.6Hz), 1.07 (s, 3H, Chol-19or18), 0.92 (d, 3H, Chol-21, J=6.4 Hz), 0.87 (dd, 6H, Chol-26,27, J=6.4, J=1.6 Hz), 0.69 (s, 3H, Chol-18or19), 2.10-0.90 (m, 42H).

Ph : 安息香酸コレステリルのベンゼン環。Chol : コレステロール環。

【 0 0 2 8 】

次に、偏光顕微鏡を用いて化 1 に示した化合物を観察した。図 1 ~ 図 9 は、メチレン鎖の長さが異なる化 1 に示した化合物 (n = 4 ~ 1 2) の液晶相を示す顕微鏡写真である。なお、図 1 ~ 図 9 に示す熱的变化における相組織は、ホットプレート上で偏光顕微鏡により観察されたものである。図 1 ~ 図 9 に示すように、化 1 に示した化合物 (n = 4 ~ 1 2) は何れもコレステリック液晶相になることがわかる。特に図 5 (n = 8 の化合物) にお

10

20

30

40

50

いては、らせん状の特異な模様を有していることがわかる。

【0029】

次に、示差走査熱量計(DSC)を用いて化1に示した化合物の液晶温度範囲の測定を行った。図10は、化1に示した化合物($n=8$)の液晶温度範囲の測定結果を示す図である。なお、DSCでの温度の上昇及び下降は5 /minで測定した。101は昇温過程における特性曲線を示し、102は降温過程における特性曲線を示す。また、図11に、化1に示した化合物($n=4\sim 12$)の相転移温度の関係を示し、以下の表3に相転移温度を示す。

【0030】

【表3】

10

n	°C
4	C 153 N* 214 I
5	C 130 N* 205 I
6	C 148 N* 197 I
7	C 114 N* 190 I
8	C 126 N* 188 I
9	C 93 N* 178 I
10	C 110 N* 174 I
11	C 90 N* 170 I
12	C 111 N* 167 I

20

C : 結晶、 N* : コレステリック液晶、 I : 等方性液体

【0031】

30

図11に示すように、結晶と液晶との境の融点においては n が偶数の場合は n が奇数の場合に比べて融点がやや高いことが認められたが、液晶から液体(液体から液晶)への転移点においてはその傾向が認められなかった。

【0032】

前述したように生体への利用の観点から液晶温度を低くするために、 n の値が互いに異なる2種類以上の化合物を含むようにしてもよい。一般に、同一系列の液晶材料を混合すると融点が下がることが知られている。

【0033】

そこで、化1に示した化合物($n=9$)と化1に示した化合物($n=11$)とを1:2で混合した液晶材料を生成して、同様に実験を行った。化1に示した化合物($n=9$)と化1に示した化合物($n=11$)とを1:2で混合した液晶材料における液晶温度範囲(昇温過程)の測定結果を図16に示す。

40

【0034】

図16に示すように、化1に示した化合物($n=9$)の液晶温度範囲は、93 ~ 178 であり、化1に示した化合物($n=11$)の液晶温度範囲は、90 ~ 170 であったが、化1に示した化合物($n=9$)と化1に示した化合物($n=11$)とを1:2で混合した液晶材料における液晶温度範囲は、59 ~ 172 となった。このように、 n 数の異なる化1に示した化合物を混合することにより、液晶温度範囲などが改善される。したがって、生体で利用可能な液晶温度に調整することが可能である。

【0035】

50

次に、化1に示した化合物とポリブタジエンとを用いて、化1に示した化合物を内包したポリブタジエンエラストマーの調整方法と、化1に示した化合物とポリブタジエンとの混合物に、さらにカルボキシル基（COOH基）などの極性部位をもつ医薬系物質を内包したポリブタジエンエラストマーの調整方法とについて説明する。

【0036】

化1に示した化合物とポリブタジエン（分子量200万 - 300万）とを重量比1：1～2で混合し、クロロホルムに溶かす。クロロホルムを蒸発させた後に、混合物を220程度に加熱するとポリブタジエン間に架橋が起こり、化1に示した化合物を包含した液晶エラストマーが得られる。図12に、化1に示した化合物（n = 12）を包含した液晶エラストマーの偏光顕微鏡写真を示す。なお、図12に示す液晶エラストマーにおける混合比は、化1に示した化合物（n = 12）：ポリブタジエン = 4：6である。

10

【0037】

図12（a）は、115まで昇温したときの液晶エラストマーを示し、図12（b）は、135まで昇温したときの液晶エラストマーを示す。図12に示すように、115においては液晶が現れており、135まで昇温すると、液晶が小さくなっていることがわかる。

【0038】

図13に、化1に示した化合物（n = 8）を包含した液晶エラストマーの断片の偏光顕微鏡写真を示す。なお、図13に示す液晶エラストマーにおける混合比は、化1に示した化合物（n = 8）：ポリブタジエン = 1：2である。図13（a）は、155まで昇温したときの液晶エラストマーを示し、図13（b）は、160まで昇温したときの液晶エラストマーを示す。図13に示すように、155においては液晶が現れており、160まで昇温すると、液晶が消滅していることがわかる。

20

【0039】

また、化1に示した化合物とポリブタジエンとの混合物に、カルボキシル基をもつ医薬系物質を加えることで、化1に示した化合物とカルボキシル基をもつ医薬系物質とを内包したエラストマーが得られる。具体的には、化1に示した化合物とポリブタジエンとを重量比1：1～2で混合し、さらにインドメタシンを加え、クロロホルムに溶かす。クロロホルムを蒸発させた後に、混合物を220程度に加熱するとポリブタジエン間に架橋が起こり、化1に示した化合物とインドメタシンとを包含したエラストマーが得られる。

30

【0040】

図14に、化1に示した化合物（n = 11）とインドメタシンとを包含したエラストマーの液晶状態（降温過程における141での状態）における偏光顕微鏡写真を示す。なお、図14に示すエラストマーにおける混合比は、化1に示した化合物（n = 11）：ポリブタジエン：インドメタシン = 11：15：3である。また、図15に、インドメタシンの代わりにオーキシンを加えたエラストマーの液晶状態（降温過程における159の状態）における偏光顕微鏡写真を示す。なお、図15に示すエラストマーにおける混合比は、化1に示した化合物（n = 11）：ポリブタジエン：オーキシン = 6：12：2である。図14及び図15に示すように、液晶が発現していることがわかる。

40

【0041】

以上のように、カルボン酸などの酸性部位をもつ医薬系物質と、ポリブタジエンとを有機溶剤に溶かした後、有機溶剤を蒸発させた混合物を220まで加熱すると、混合物はポリブタジエン間に架橋が起こってエラストマーとなり、そのエラストマー内に、化1に示した化合物と、カルボン酸などの酸性部位をもつ医薬系物質とが内包される。結晶状態では、化1に示した化合物のピリジン部位と医薬系物質のCOOH基との間で水素結合により会合体を形成している。エラストマーを加熱すると、化1に示した化合物の液晶状態において、化1に示した化合物が液晶化するとともに、徐々に医薬系物質のCOOH基との会合が切れ、医薬系物質は徐々に放出される。これにより、人工筋肉としての機能を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 4 2 】

【図 1】化 1 に示した化合物 ($n = 4$) の液晶相を示す顕微鏡写真である。

【図 2】化 1 に示した化合物 ($n = 5$) の液晶相を示す顕微鏡写真である。

【図 3】化 1 に示した化合物 ($n = 6$) の液晶相を示す顕微鏡写真である。

【図 4】化 1 に示した化合物 ($n = 7$) の液晶相を示す顕微鏡写真である。

【図 5】化 1 に示した化合物 ($n = 8$) の液晶相を示す顕微鏡写真である。

【図 6】化 1 に示した化合物 ($n = 9$) の液晶相を示す顕微鏡写真である。

【図 7】化 1 に示した化合物 ($n = 10$) の液晶相を示す顕微鏡写真である。

【図 8】化 1 に示した化合物 ($n = 11$) の液晶相を示す顕微鏡写真である。

【図 9】化 1 に示した化合物 ($n = 12$) の液晶相を示す顕微鏡写真である。

10

【図 10】化 1 に示した化合物 ($n = 8$) の液晶温度範囲の測定結果を示す図である。

【図 11】化 1 に示した化合物 ($n = 4 \sim 12$) の相転移温度の関係を示す図である。

【図 12】化 1 に示した化合物 ($n = 12$) を包含した液晶エラストマーを示す顕微鏡写真である。

【図 13】化 1 に示した化合物 ($n = 8$) を包含した液晶エラストマーの断片を示す顕微鏡写真である。

【図 14】化 1 に示した化合物 ($n = 11$) とインドメタシンとを包含したエラストマーの液晶状態を示す顕微鏡写真である。

【図 15】化 1 に示した化合物 ($n = 11$) とオーキシシンとを包含したエラストマーの液晶状態を示す顕微鏡写真である。

20

【図 16】化 1 に示した化合物 ($n = 9$) と化 1 に示した化合物 ($n = 11$) とを 1 : 2 で混合した液晶材料における液晶温度範囲 (昇温過程) の測定結果を示す図である。

【符号の説明】

【 0 0 4 3 】

1 0 1 昇温過程における特性曲線

1 0 2 降温過程における特性曲線

【 図 1 】



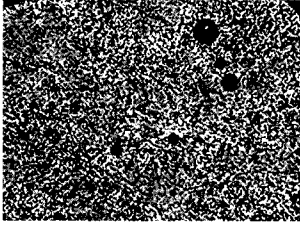
(n=4):昇温課程183度

【 図 3 】



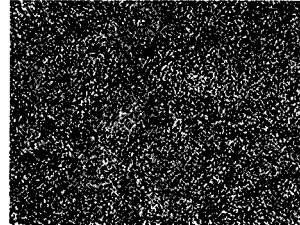
(n=6):昇温課程157度

【 図 2 】



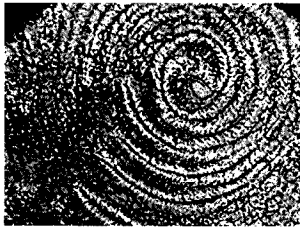
(n=5):昇温課程141度

【 図 4 】



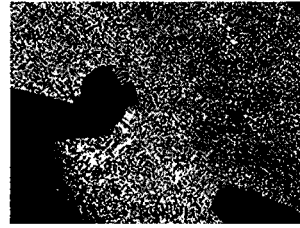
(n=7):昇温課程178度

【 図 5 】



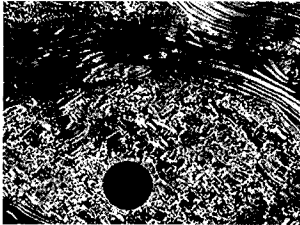
(n=8):昇温課程137度

【 図 7 】



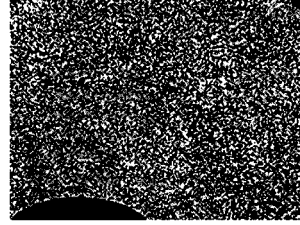
(n=10):昇温課程174度

【 図 6 】



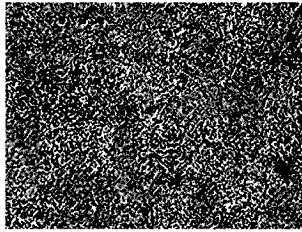
(n=9):昇温課程156度

【 図 8 】



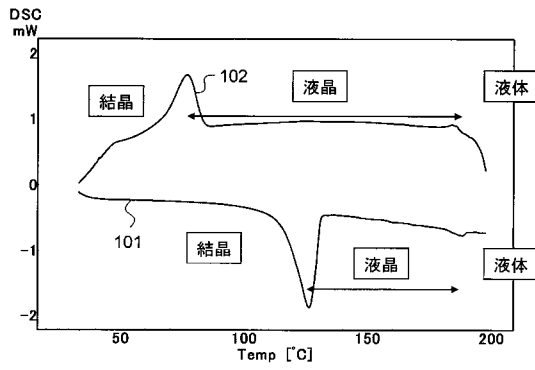
(n=11):昇温課程140度

【図9】

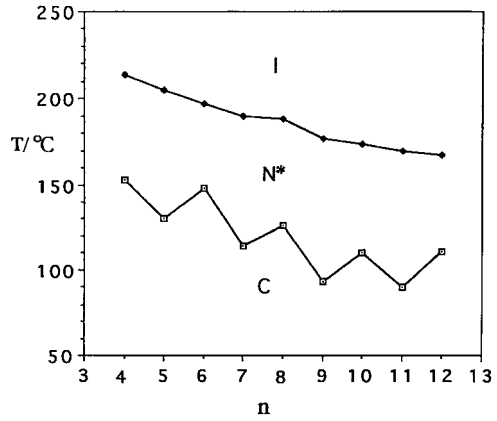


(n=12):昇温課程150度

【図10】

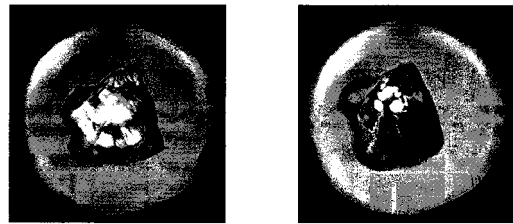


【図11】



Cは結晶。N*はコレステリック液晶。Iは液体

【図12】



(a)

(b)

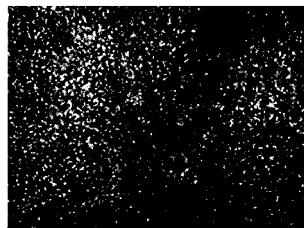
【図13】



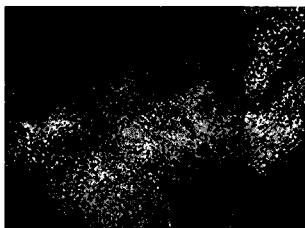
(a)

(b)

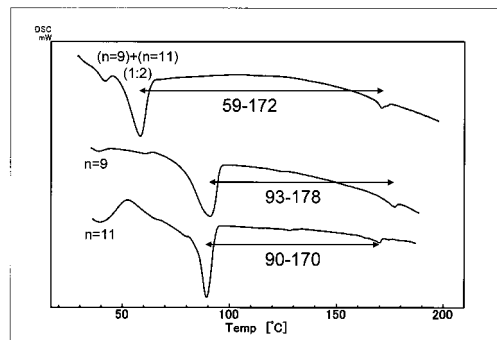
【図15】



【図14】



【図16】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 7 J

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)