

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5130520号
(P5130520)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012.11.16)

(51) Int. Cl. F I
C09K 19/20 (2006.01) C O 9 K 19/20
C08F 279/02 (2006.01) C O 8 F 279/02
C09K 19/38 (2006.01) C O 9 K 19/38
C07C 255/54 (2006.01) C O 7 C 255/54
C07C 255/30 (2006.01) C O 7 C 255/30

請求項の数 5 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-19695 (P2007-19695)
(22) 出願日 平成19年1月30日(2007.1.30)
(65) 公開番号 特開2008-184553 (P2008-184553A)
(43) 公開日 平成20年8月14日(2008.8.14)
審査請求日 平成21年11月13日(2009.11.13)

(73) 特許権者 504258527
国立大学法人 鹿児島大学
鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
(74) 代理人 100090273
弁理士 園分 孝悦
(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

審査官 吉田 邦久

最終頁に続く

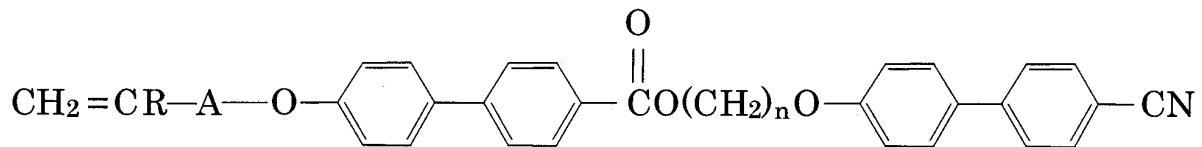
(54) 【発明の名称】 液晶用材料、液晶エラストマー、液晶用材料の製造方法、及び液晶エラストマーの製造方法

(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ことを特徴とする液晶用材料。

【化1】

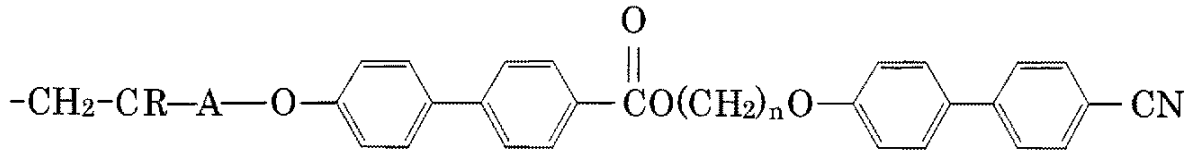


(式中、RがHで、Aが(CH₂)_mであるか、
RがH又はMeで、AがCOO(CH₂)_mであり、
mは2以上、nは3以上である。)

【請求項2】

互いに架橋された複数のポリブタジエン鎖と、
前記複数のポリブタジエン鎖の少なくとも一部に結合された化2に示す化合物とを有することを特徴とする液晶エラストマー。

【化 2】



(式中、RがHで、Aが $(\text{CH}_2)_m$ であるか、
RがH又はMeで、Aが $\text{COO}(\text{CH}_2)_m$ であり、
mは2以上、nは3以上である。)

【請求項 3】

4 - シアノ - 4' - ヒドロキシビフェニルと、化 3 に示す化合物とを反応させて、化 4 に示す化合物を生成する工程と、

前記化 4 に示す化合物と、4' - ヒドロキシ - 4 - ビフェニルカルボン酸とを反応させて、化 5 に示す化合物を生成する工程と、

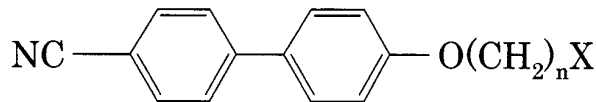
前記化 5 に示す化合物と、化 6 に示す化合物とを反応させて、化 7 に示す化合物を生成する工程とを有することを特徴とする液晶用材料の製造方法。

【化 3】



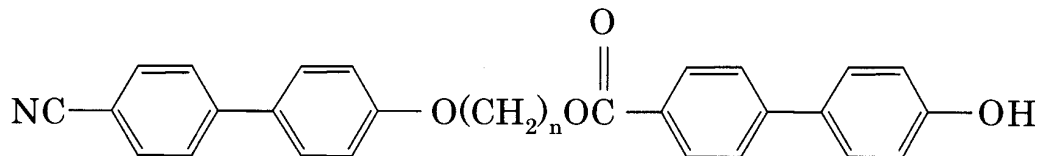
(式中、n = 3 以上、X はハロゲン原子)

【化 4】



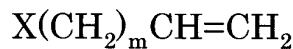
(式中、n = 3 以上、X はハロゲン原子)

【化 5】



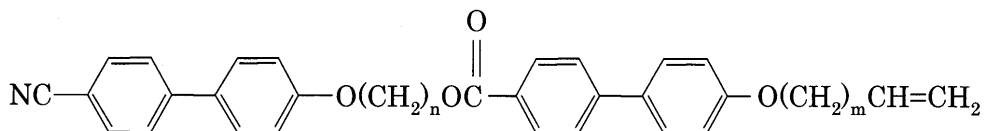
(式中、n = 3 以上)

【化 6】



(式中、m = 2 以上、X はハロゲン原子)

【化 7】



(式中、m = 2 以上、n = 3 以上)

【請求項 4】

4 - シアノ - 4' - ヒドロキシビフェニルと、化 8 に示す化合物とを反応させて、化 9 に示す化合物を生成する工程と、

前記化 9 に示す化合物と、4' - ヒドロキシ - 4 - ビフェニルカルボン酸とを反応させて、化 10 に示す化合物を生成する工程と、

前記化 10 に示す化合物と、化 11 に示す化合物とを反応させて、化 12 に示す化合物

10

20

30

40

50

を生成する工程と、

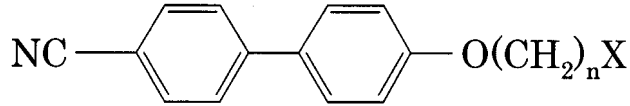
前記化 1 2 に示す化合物と、アクリル酸またはメタクリル酸と反応させて、化 1 3 に示す化合物を生成する工程とを有することを特徴とする液晶用材料の製造方法。

【化 8】



(式中、 $n = 3$ 以上、 X はハロゲン原子)

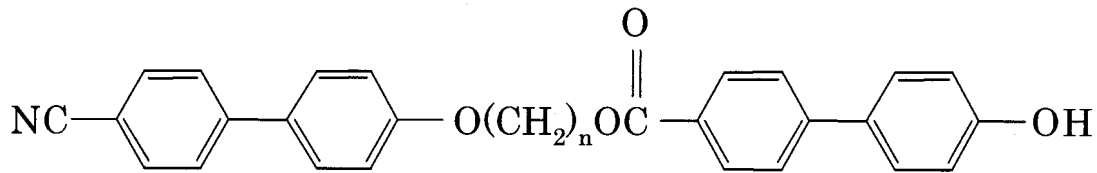
【化 9】



10

(式中、 $n = 3$ 以上、 X はハロゲン原子)

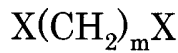
【化 1 0】



(式中、 $n = 3$ 以上)

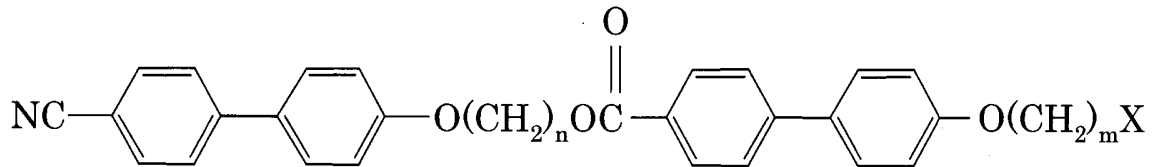
20

【化 1 1】



(式中、 $m = 2$ 以上、 X はハロゲン原子)

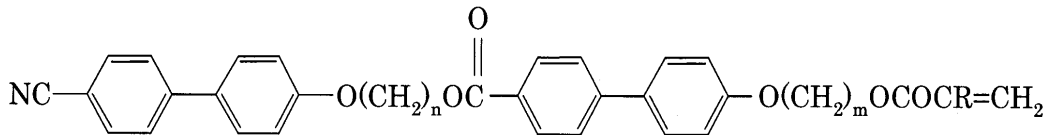
【化 1 2】



30

(式中、 $m = 2$ 以上、 $n = 3$ 以上、 X はハロゲン原子)

【化 1 3】



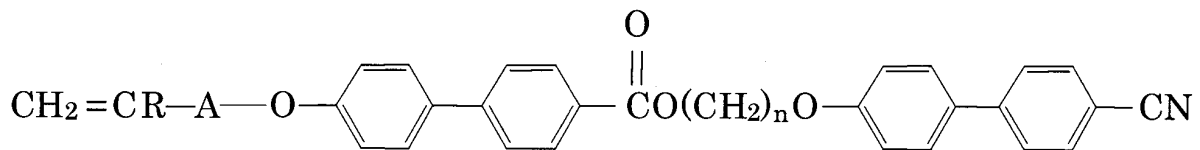
(式中、 $m = 2$ 以上、 $n = 3$ 以上、 $R = \text{H}$ or Me)

【請求項 5】

ポリブタジエンと化 1 4 に示す化合物とを混合し、 $180 \sim 250$ の範囲内で加熱することを特徴とする液晶エラストマーの製造方法。

40

【化 1 4】



(式中、 R が H で、 A が $(\text{CH}_2)_m$ であるか、 R が H 又は Me で、 A が $\text{COO}(\text{CH}_2)_m$ であり、 m は 2 以上、 n は 3 以上である。)

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶用材料、液晶エラストマー、液晶用材料の製造方法、及び液晶エラストマーの製造方法に関し、特に、人工筋肉やソフトアクチュエータ等に用いて好適な技術に関する。

【背景技術】

【0002】

末端に二重結合をもつ液晶分子は、液晶ポリマーを合成するための液晶モノマーとして重要である。末端に二重結合をもつ液晶分子を用いて液晶ポリマーを合成する方法として、二重結合のビニル重合による方法が一般的であるが、二重結合のあるポリマーと、末端に二重結合をもつ液晶分子とからラジカル開始剤を用いてポリマーに液晶部位を連結させるラジカル反応や光反応による方法も知られている。

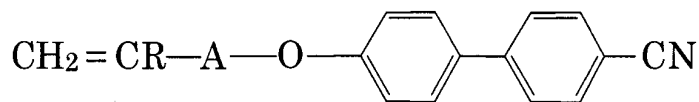
10

【0003】

液晶部位（メソゲン）が1つで末端に二重結合をもつ化合物の重合や、光反応やラジカル開始剤を用いる反応による二重結合のあるポリマーへの結合はすでに知られている。例えば、化1に示すように、液晶部位（メソゲン）としてビフェニル基が1つで末端に二重結合をもつものおよびそれらを重合した液晶ポリマーの合成に関する特許や研究論文は多数開示されている。特に、化2に示す化合物はAldrich社より市販されている。

【0004】

【化1】

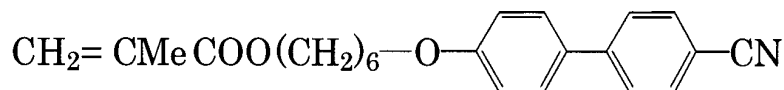


（式中、RがHで、Aが $(\text{CH}_2)_m$ であるか、RがH又はMeで、Aが $\text{COO}(\text{CH}_2)_m$ であり、mは2～12、nは3～12である。）

20

【0005】

【化2】



30

【0006】

しかし、液晶部位（メソゲン）が1つであり末端に二重結合をもつ化合物は、一般に液晶から液体へ変化する時のエンタルピー変化が小さく、重合や二重結合のあるポリマーに連結されている液晶部位（メソゲン）において液晶性が発現しにくい面がある。一方、液晶部位（メソゲン）が複数あるオリゴマー液晶においては、液晶から液体へ変化する時のエンタルピー変化が大きく、安定な液晶となることが開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

このオリゴマー液晶を含む液晶エラストマーは、エラストマー特性をもつポリマーが架橋構造を持っているためゴム弾性を有している。さらに、その中に液晶分子の配列による異方性があるため、特定の方向にのみ伸縮することができる。生体にはコラーゲンなどの液晶エラストマーがあり、異方性のゴム弾性を有する液晶エラストマーは、この生体筋肉の代わりとなる人工筋肉と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への利用が期待されている。

40

【0008】

液晶エラストマーは、液晶部位がポリマーの側鎖に結合した側鎖型高分子液晶が架橋されたエラストマー弾性をもつ材料として多くの研究が進められている（例えば、非特許文献1参照）。しかし、エラストマー性をもつ液晶ポリマーを合成し、それを架橋することは製造方法においては工程が複雑になり、コスト面においても不利である。そこで、エラ

50

ストマーとしてよく知られたジエン系ポリマー（代表例：ポリブタジエン）に液晶を結合させることにより液晶エラストマーを得ることは実用化において効率的であり、例えば特許文献3においては、ジエン系ポリマーに末端に二重結合をもつ液晶分子を側鎖として結合させた液晶エラストマーを調製する方法が開示されている。

【0009】

しかし、実用的な液晶エラストマーを調製するためには架橋が必要である。現在は、加硫（硫黄を加えて加熱する）や様々な架橋剤を用いる方法で架橋が行われている。架橋がなされた液晶エラストマーにおいては、伸びたり元の形に縮んだりする際に、ポリマー主鎖間の架橋により互いがずれてしまうことを防ぎ、伸縮において型崩れせずに元の形に戻ることができる。

【0010】

また、ポリマー鎖が架橋されていない液晶エラストマーの場合は、一本一本のポリマー鎖がほどけるため、有機溶剤に容易に溶ける。ところが、ポリマー鎖が架橋された液晶エラストマーの場合は、一本一本のポリマー鎖はほどけることが無く、そのため有機溶剤に溶けにくくなり、有機溶剤を吸ってゲルとなる。

【0011】

【特許文献1】特開2004-75623号公報

【特許文献2】特開2003-2904号公報

【非特許文献1】Liquid Crystal Elastomers, Oxford University Press, Oxford, 2003

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

液晶エラストマーの実用化やさらに有機溶剤や液晶を吸って膨潤するゲルを調製するために、ジエン系ポリマーに安定な液晶分子を側鎖として結合させるとともに主鎖間の架橋を行った液晶エラストマーの開発が必要である。しかし、前述したように、液晶部位（メソゲン）が1つの場合は、液晶から液体へ変化する時のエンタルピー変化は小さく、ジエン系ポリマーに大量に液晶分子を側鎖として結合させないと液晶性が発現しにくいという問題点がある。

【0013】

一方、大量に液晶分子を用いると液晶エラストマーのエラストマー弾性が損なわれてしまう。それ故、少量の液晶分子を側鎖として結合させるだけで液晶性の発現できるようにするためには、液晶から液体へ変化する時のエンタルピー変化の大きい安定な液晶であるとともに、末端にジエン系ポリマーと連結できるビニル基（炭素・炭素二重結合）をもつ液晶分子の開発が必要である。

【0014】

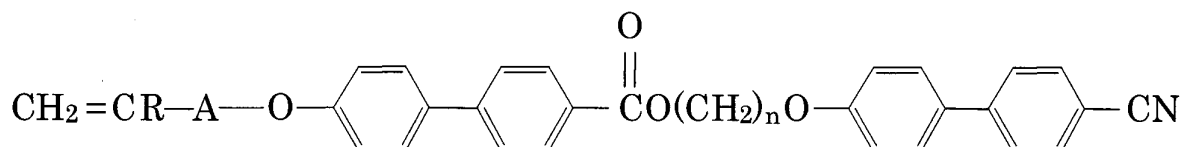
本発明は前述の問題点に鑑み、液晶から液体へ変化する時のエンタルピー変化の大きい安定な液晶を発現できるとともに、エラストマー弾性が損なわれないようにする液晶用材料及びその液晶用材料を包含した液晶エラストマーを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の液晶用材料は、構造が化3で表される化合物を含むことを特徴とする。

【化3】



（式中、RがHで、Aが $(\text{CH}_2)_m$ であるか、RがH又はMeで、Aが $\text{COO}(\text{CH}_2)_m$ であり、mは2以上、nは3以上である。）

【0016】

10

20

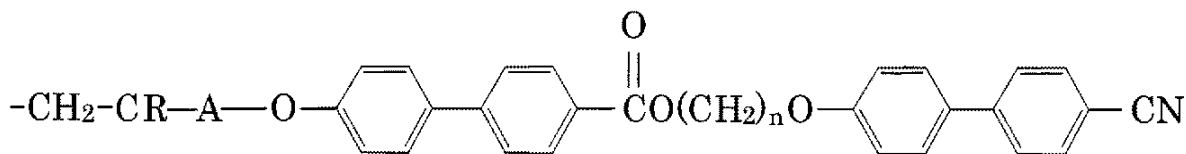
30

40

50

本発明の液晶エラストマーは、互いに架橋された複数のポリブタジエン鎖と、前記複数のポリブタジエン鎖の少なくとも一部に結合された化17に示す化合物とを有することを特徴とする。

【化17】



(式中、RがHで、Aが $(\text{CH}_2)_m$ であるか、
RがH又はMeで、Aが $\text{COO}(\text{CH}_2)_m$ であり、
mは2以上、nは3以上である。)

10

【0017】

本発明の液晶用材料の製造方法は、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニルと、化4に示す化合物とを反応させて、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、4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸とを反応させて、化6に示す化合物を生成する工程と、前記化6に示す化合物と、化7に示す化合物とを反応させて、化8に示す化合物を生成する工程とを有することを特徴とする。

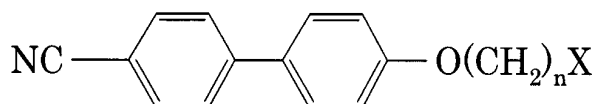
【化4】



20

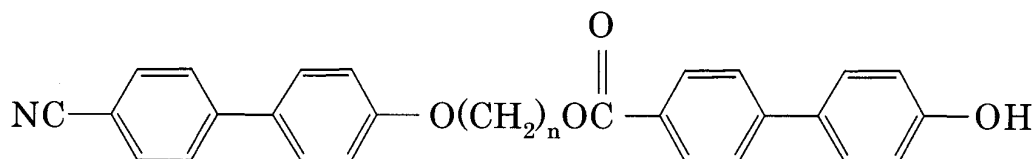
(式中、n = 3以上、Xはハロゲン原子)

【化5】



(式中、n = 3以上、Xはハロゲン原子)

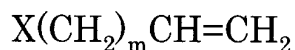
【化6】



30

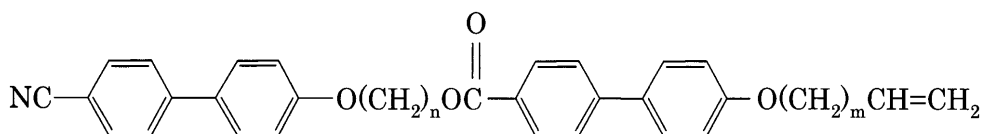
(式中、n = 3以上)

【化7】



(式中、m = 2以上、Xはハロゲン原子)

【化8】



40

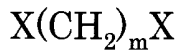
(式中、m = 2以上、n = 3以上)

また、本発明の液晶用材料の製造方法の他の特徴とするところは、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニルと、化4に示す化合物とを反応させて、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、4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸とを反応させて、化6に示す化合物を生成する工程と、前記化6に示す化合物と、化9に示す化合物とを反応させて、化10に示す化合物を生成する工程と、前記化10に示す化合物と、アクリル酸またはメタクリル酸と反応させて、化11に示す化合物を生成する工程と

50

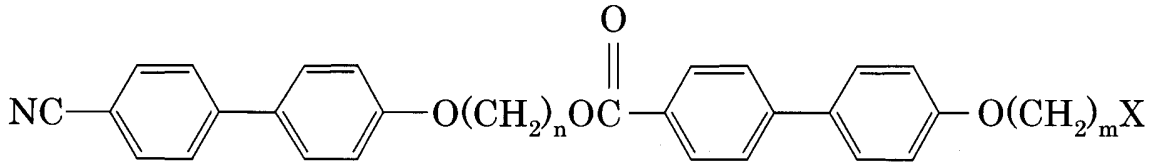
を有する。

【化 9】



(式中、 $m = 2$ 以上、 X はハロゲン原子)

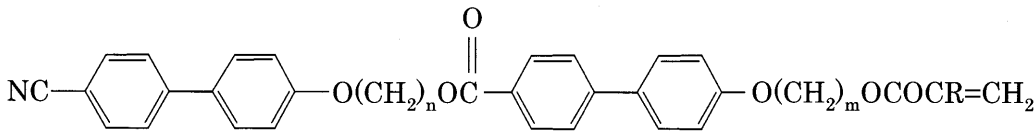
【化 10】



10

(式中、 $m = 2$ 以上、 $n = 3$ 以上、 X はハロゲン原子)

【化 11】



(式中、 $m = 2$ 以上、 $n = 3$ 以上、 $R = H$ or Me)

【0018】

本発明の液晶エラストマーの製造方法は、ポリブタジエンと化 3 に示す化合物とを混合し、 $180 \sim 250$ の範囲内で加熱することを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、化合物に 2 つのビフェニル基が含まれている。これにより、液晶から液体へ変化する時のエンタルピー変化の大きく安定な液晶状態となり、昇温過程及び降温過程のいずれにおいても明瞭な液晶性を示すことができ、ポリブタジエンと混合すれば、ポリブタジエン間で架橋が起こり、エラストマー弾性を有するようすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

前述したように特許文献 1 には、複数の液晶部位 (メソゲン) をもつと安定な液晶状態になることが示されている。そこで本発明者は、液晶部位として 2 つのビフェニル基をもち、末端にジエン系ポリマーと結合できるビニル基 (炭素・炭素二重結合) をもつ液晶分子を発明した。この液晶分子を用いれば、ジエン系ポリマーに液晶部位 (メソゲン) が 2 つの液晶分子を側鎖として結合させることにより安定な液晶性が発現でき、さらに主鎖間の架橋の結果、伸縮においてポリマー主鎖間の架橋により互いがずれてしまうことを防ぎ、型崩れしない液晶エラストマーを作製することができる。

30

【0021】

本発明における化 3 に示す新規化合物は、ビニル基 (炭素・炭素二重結合) を末端に置換した 2 つのビフェニル基をもち、その好ましい態様は液晶から液体へ変化する時のエンタルピー変化の大きく安定な液晶状態となり、昇温過程及び降温過程のいずれにおいても明瞭な液晶性を示すとともに、その液晶温度範囲が広く、それらを混合することで容易に融点を低下させることができる。また、化 3 に示す化合物と分子量 200 万から 300 万のポリブタジエンとを 180 から 250 で加熱することにより、ポリブタジエン鎖に化 3 に示す化合物を側鎖として結合させることができる。

40

【0022】

また、化 3 に示す化合物、及び分子量 200 万から 300 万のポリブタジエンを有機溶剤に溶かした後に有機溶剤を蒸発させ、残った固体を 180 から 250 まで加熱すると、ポリブタジエン鎖に化 3 に示す化合物が側鎖として結合されるとともに、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 3 に示す化合物がポリブタジエン鎖に結合して包含される。また、加熱温度が 180 未満では、ポリブタ

50

ジエン鎖に化3に示す化合物が側鎖として結合されず、250 を超えて加熱すると、化3に示す化合物やポリブタジエンなどの有機化合物が分解しやすい状態となってしまう。したがって、加熱温度は180 から250 であることが必要である。なお、化3に示す化合物が側鎖として結合する反応、及びポリブタジエン間の架橋は、230 までほとんど終了するが、一般に有機化合物は300 を超えると分解し始めることが知られている。

【0023】

また、 $m < 2$ の場合は、液晶温度が高くなり過ぎてしまい、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、 m は2以上とし、12以下であることが好ましい。

10

【0024】

そして、 $n < 3$ の場合も、液晶温度が高くなり過ぎてしまい、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3以上とし、12以下であることが好ましい。

【実施例】

【0025】

次に、本実施例で行った化3に示す化合物の合成方法と、それらの物性の特徴について説明する。

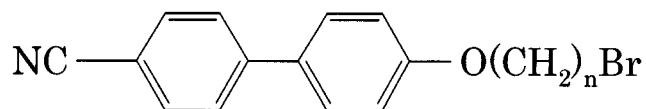
【0026】

4 - シアノ - 4' - ヒドロキシビフェニルと、 n - ジブromoアルカン ($n = 3 \sim 12$) とを1 : 1のモル比で混合し、 N, N - ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウムを同じモル数加えて12時間から24時間室温で攪拌した。そして、反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留して残渣をクロロホルムに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフ(展開溶媒: クロロホルムとヘキサンとの混合溶媒)を用いて分離した。これにより、化12に示す化合物(n - ブromo - 4 - シアノビフェニル - 4' - イルオキシ)アルカン)を得た。なお、本実施例においては、 N, N - ジメチルホルムアミドを用いたが、 N, N - ジメチルホルムアミドの代わりにDMSO(ジメチルスルホキシド)を用いてもよい。

20

【0027】

【化12】



(式中、 $n = 3$ 以上)

【0028】

次に、化12に示す化合物と4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸とを1 : 1のモル比で混合し、 N, N - ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウムを同じモル数加え15時間室温で攪拌した。そして、反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留して残渣をクロロホルムに溶解し、シリカゲルクロマトグラフ(展開溶媒: クロロホルムとメタノールとの混合溶媒)を用いて分離した。これにより、化6に示す化合物を得た。なお、本実施例においては、クロロホルムとメタノールとの混合溶媒を用いたが、混合溶媒の代わりにクロロホルムのみを用いてもよい。

40

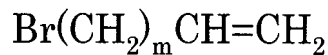
【0029】

次に、化6に示す化合物と化13に示す化合物とを1 : 1のモル比で混合し、 N, N - ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウムを同じモル数加え15時間室温で攪拌した。そして、反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留して残渣をクロロホルムに溶解し、シリカゲルクロマトグラフ(展開溶媒: クロロホルムとヘキサンとの混合溶媒)を用いて分離した。これにより、化8に示す化合物を得た。なお、本実施例においては、クロロホルムとヘキサンとの混合溶媒を用いたが、混合溶媒の代わりにクロロホルムのみを用いてもよい

50

。【0030】

【化13】



(式中、 $m = 2$ 以上)

【0031】

本実施例では、($m = 3, 6, n = 3 \sim 12$)の20種類の組み合わせ、($m = 4, n = 5$)の組み合わせ、及び($m = 8, n = 5$)の組み合わせの計22種類について同様の手順で化8に示す化合物を作製した。

10

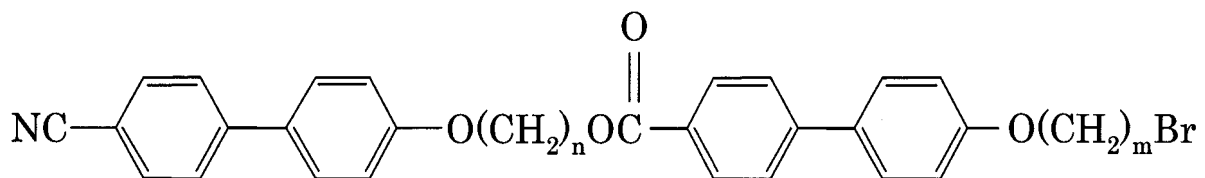
【0032】

また、これとは別に、化6に示す化合物と、 n -ジブromoアルカン($m = 2 \sim 12$)とを1:1のモル比で混合し、 N, N -ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウムを同じモル数加え12時間から24時間室温で攪拌した。そして、反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留して残渣をクロロホルムに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフ(展開溶媒:クロロホルムとヘキサンとの混合溶媒)を用いて分離した。これにより、化14に示す化合物を得た。なお、本実施例においては、 N, N -ジメチルホルムアミドを用いたが、 N, N -ジメチルホルムアミドの代わりにDMSOを用いてもよい。

20

【0033】

【化14】



(式中、 $m = 2$ 以上、 $n = 3$ 以上)

【0034】

次に、化14に示す化合物と化15に示す化合物とを1:1のモル比で混合し、 N, N -ジメチルホルムアミドに溶かし、炭酸カリウムを同じモル数加え15時間室温で攪拌した。そして、反応液をろ過し、ろ液の溶媒を蒸留して残渣をクロロホルムに溶解し、シリカゲルクロマトグラフ(展開溶媒:クロロホルムとヘキサンとの混合溶媒)を用いて分離した。これにより、化11に示す化合物を得た。なお、本実施例においては、クロロホルムとヘキサンとの混合溶媒を用いたが、混合溶媒の代わりにクロロホルムのみを用いてもよい。

30

【0035】

【化15】



(式中、 $R = \text{H}$ または Me)

【0036】

本実施例では、($m = 3, n = 3, R = \text{H}$)の組み合わせ、($m = 3, n = 3, R = \text{Me}$)の組み合わせ、($m = 5, n = 5, R = \text{H}$)の組み合わせ、($m = 10, n = 12, R = \text{H}$)の組み合わせ、($m = 10, n = 12, R = \text{Me}$)の組み合わせ、($m = 11, n = 11, R = \text{Me}$)の組み合わせ、($m = 12, n = 12, R = \text{H}$)の組み合わせ、及び($m = 12, n = 12, R = \text{Me}$)の組み合わせの計8種類について同様の手順で化11に示す化合物を作製した。

40

【0037】

次に、化8に示す化合物について元素分析、水素核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペ

50

クトルなどにより同定した。化 8 に示す化合物 ($m = 3$) の元素分析の結果を表 1 に示す。また、化 8 に示す化合物 ($m = 6$) の元素分析の結果を表 2 に示す。表 1 及び表 2 に示す元素分析の結果より化 8 に示す化合物は純粋であることが確認された。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

n	分子式	計算値	測定値
5	$C_{36}H_{35}NO_4$	C:79.24; H:6.46; N:2.57	C:79.33; H:6.47; N:2.55
6	$C_{37}H_{37}NO_4$	C:79.40; H:6.66; N:2.50	C:79.31; H:6.56; N:2.56
7	$C_{38}H_{39}NO_4$	C:79.55; H:6.85; N:2.44	C:79.56; H:7.01; N:2.43
8	$C_{39}H_{41}NO_4$	C:79.70; H:7.03; N:2.38	C:79.85; H:7.15; N:2.38
9	$C_{40}H_{43}NO_4$	C:79.84; H:7.20; N:2.33	C:80.04; H:7.19; N:2.35
10	$C_{41}H_{45}NO_4$	C:79.97; H:7.37; N:2.27	C:80.00; H:7.43; N:2.29
11	$C_{42}H_{47}NO_4$	C:80.08; H:7.52; N:2.22	C:80.03; H:7.61; N:2.22
12	$C_{43}H_{49}NO_4$	C:80.21; H:7.67; N:2.18	C:80.16; H:7.70; N:2.17

10

【 0 0 3 9 】

【表 2】

n	分子式	計算値	測定値
5	$C_{39}H_{41}NO_4$	C:79.70; H:7.03; N:2.38	C:79.90; H:6.99; N:2.40
6	$C_{40}H_{43}NO_4$	C:79.84; H:7.20; N:2.533	C:79.57; H:7.17; N:2.26
7	$C_{41}H_{45}NO_4$	C:79.97; H:7.37; N:2.27	C:80.27; H:7.38; N:2.29
8	$C_{42}H_{47}NO_4$	C:80.09; H:7.52; N:2.22	C:80.01; H:7.54; N:2.23
9	$C_{43}H_{49}NO_4$	C:80.21; H:7.67; N:2.18	C:80.31; H:7.68; N:2.19
10	$C_{44}H_{51}NO_4$	C:80.33; H:7.81; N:2.13	C:80.44; H:7.86; N:2.11
11	$C_{45}H_{53}NO_4$	C:80.44; H:7.95; N:2.08	C:80.52; H:7.93; N:2.12
12	$C_{46}H_{55}NO_4$	C:80.55; H:8.08; N:2.04	C:80.71; H:8.11; N:2.05

20

30

【 0 0 4 0 】

化 8 に示す化合物 ($m = 3$) の水素核磁気共鳴スペクトルの結果を表 3 に示す。表 3 に示す水素核磁気共鳴スペクトルの結果は類似したスペクトルを示し、化 3 に示す化合物が n の値によってメチレン鎖の長さ (n 数) だけが異なる類似した構造であることが確認された。

【 0 0 4 1 】

40

【表 3】

-n-	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ	
5	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.68(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.60(d, 2H, J=8.0Hz), 7.54(d, 2H, J=8.0Hz), 7.51(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.97(d, 2H, J=8.0Hz), 5.92-5.82(m, 1H), 5.08(dd, 1H, J=16.0Hz, J=2.0Hz), 5.02(dd, 1H, J=12.0Hz, J=2.0Hz), 4.38(t, 2H, J=6.5Hz), 4.05(t, 2H, J=6.5Hz), 4.03(t, 2H, J=6.5Hz), 2.27(q, 2H, J=6.5Hz), 1.96-1.85(m, 6H), 1.68(quintet, 2H).	
6	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.68(d, 2H, J=8.0Hz), 7.62(d, 2H, J=8.0Hz), 7.60(d, 2H, J=8.0Hz), 7.54(d, 2H, J=8.0Hz), 7.51(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.97(d, 2H, J=8.0Hz), 5.92-5.82(m, 1H), 5.08(dd, 1H, J=16.0Hz, J=2.0Hz), 5.02(dd, 1H, J=12.0Hz, J=2.0Hz), 4.36(t, 2H, J=6.5Hz), 4.03(t, 2H, J=6.5Hz), 4.02(t, 2H, J=6.5Hz), 2.27(q, 2H, J=6.5Hz), 1.92(quintet, 2H, J=6.5Hz), 1.84-1.74(m, 4H), 1.6-1.5(m, 4H).	10
7	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.68(d, 2H, J=8.0Hz), 7.62(d, 2H, J=8.0Hz), 7.60(d, 2H, J=8.0Hz), 7.54(d, 2H, J=8.0Hz), 7.51(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.97(d, 2H, J=8.0Hz), 5.92-5.82(m, 1H), 5.08(dd, 1H, J=16.0Hz, J=2.0Hz), 5.02(dd, 1H, J=12.0Hz, J=2.0Hz), 4.35(t, 2H, J=6.5Hz), 4.02(t, 2H, J=6.5Hz), 4.01(t, 2H, J=6.5Hz), 2.27(q, 2H, J=6.5Hz), 1.92(quintet, 2H, J=6.5Hz), 1.84-1.74(m, 4H), 1.6-1.4(m, 6H).	20
8	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.68(d, 2H, J=8.0Hz), 7.62(d, 2H, J=8.0Hz), 7.60(d, 2H, J=8.0Hz), 7.54(d, 2H, J=8.0Hz), 7.51(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.97(d, 2H, J=8.0Hz), 5.92-5.82(m, 1H), 5.08(dd, 1H, J=16.0Hz, J=2.0Hz), 5.02(dd, 1H, J=12.0Hz, J=2.0Hz), 4.34(t, 2H, J=6.5Hz), 4.02(t, 2H, J=6.5Hz), 4.01(t, 2H, J=6.5Hz), 2.26(q, 2H, J=6.5Hz), 1.92(quintet, 2H, J=6.5Hz), 1.84-1.74(m, 4H), 1.6-1.4(m, 8H).	20
9	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.68(d, 2H, J=8.0Hz), 7.62(d, 2H, J=8.0Hz), 7.60(d, 2H, J=8.0Hz), 7.54(d, 2H, J=8.0Hz), 7.51(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.97(d, 2H, J=8.0Hz), 5.92-5.82(m, 1H), 5.08(dd, 1H, J=16.0Hz, J=2.0Hz), 5.02(dd, 1H, J=12.0Hz, J=2.0Hz), 4.36(t, 2H, J=6.5Hz), 4.03(t, 2H, J=6.5Hz), 4.02(t, 2H, J=6.5Hz), 2.26(q, 2H, J=6.5Hz), 1.92(quintet, 2H, J=6.5Hz), 1.84-1.74(m, 4H), 1.6-1.3(m, 10H).	30
10	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.69(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.61(d, 2H, J=8.0Hz), 7.55(d, 2H, J=8.0Hz), 7.52(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.97(d, 2H, J=8.0Hz), 5.92-5.82(m, 1H), 5.08(dd, 1H, J=16.0Hz, J=2.0Hz), 5.02(dd, 1H, J=12.0Hz, J=2.0Hz), 4.33(t, 2H, J=6.5Hz), 4.02(t, 2H, J=6.5Hz), 4.00(t, 2H, J=6.5Hz), 2.26(q, 2H, J=6.5Hz), 1.91(quintet, 2H, J=6.5Hz), 1.84-1.74(m, 4H), 1.6-1.3(m, 12H).	30
11	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.69(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.61(d, 2H, J=8.0Hz), 7.55(d, 2H, J=8.0Hz), 7.51(d, 2H, J=8.0Hz), 6.99(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 5.92-5.82(m, 1H), 5.08(dd, 1H, J=16.0Hz, J=2.0Hz), 5.02(dd, 1H, J=12.0Hz, J=2.0Hz), 4.33(t, 2H, J=6.5Hz), 4.02(t, 2H, J=6.5Hz), 4.00(t, 2H, J=6.5Hz), 2.26(q, 2H, J=6.5Hz), 1.92(quintet, 2H, J=6.5Hz), 1.84-1.74(m, 4H), 1.6-1.3(m, 14H).	40
12	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.69(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.61(d, 2H, J=8.0Hz), 7.55(d, 2H, J=8.0Hz), 7.52(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 4H, J=8.0Hz), 5.92-5.82(m, 1H), 5.08(dd, 1H, J=16.0Hz, J=2.0Hz), 5.02(dd, 1H, J=12.0Hz, J=2.0Hz), 4.33(t, 2H, J=6.5Hz), 4.02(t, 2H, J=6.5Hz), 4.00(t, 2H, J=6.5Hz), 2.26(q, 2H, J=6.5Hz), 1.91(quintet, 2H, J=6.5Hz), 1.84-1.74(m, 4H), 1.6-1.3(m, 16H).	40

【 0 0 4 2 】

次に、化 1 1 に示す化合物の水素核磁気共鳴スペクトルの結果を表 4 に示す。アクリル酸と結合させた化合物 (R = H) では、ビニル基 (二重結合) に起因する 6.4(dd, 1H,

$J=16.0\text{ Hz}$, $J=1.5\text{ Hz}$), $6.1(\text{dd}, 1\text{H}, J=16.0\text{ Hz}, J=10.0\text{ Hz})$, $5.8(\text{dd}, 1\text{H}, J=10.0\text{ Hz}, J=1.5\text{ Hz})$ 付近の特徴的なスペクトルが観測された。また、メタクリル酸と結合させた化合物 ($R = \text{Me}$) では、ビニル基 (二重結合) に起因する $6.1(\text{s}, 1\text{H})$, $5.5(\text{s}, 1\text{H})$ と 1.95 (メタクリル酸の Me) 付近の特徴的なスペクトルが観測された。これらの結果からアクリル酸またはメタクリル酸が結合されていることが確認された。

【 0 0 4 3 】

【表 4】

n	m	R	NMR (CDCl ₃): δ
3	3	H	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.69(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.61(d, 2H, J=8.0Hz), 7.55(d, 2H, J=8.0Hz), 7.52(d, 2H, J=8.0Hz), 7.00(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.42(dd, 1H, J=16.0 Hz, J=1.5Hz), 6.13(dd, 1H, J=16.0Hz, J=10.0Hz), 5.84(dd, 1H, J=10.0Hz, J=1.5Hz), 4.57(t, 2H, J=6.5Hz), 4.39(t, 2H, J=6.5Hz), 4.21(t, 2H, J=6.5Hz), 4.12(t, 2H, J=6.5Hz), 2.32(quintet, 2H, J=6.5Hz), 2.20(quintet, 2H, J=6.5Hz).
3	3	Me	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.69(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.61(d, 2H, J=8.0Hz), 7.55(d, 2H, J=8.0Hz), 7.52(d, 2H, J=8.0Hz), 6.99(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.12(s, 1H), 5.57(s, 1H), 4.56(t, 2H, J=6.5Hz), 4.37(t, 2H, J=6.5Hz), 4.21(t, 2H, J=6.5Hz), 4.13(t, 2H, J=6.5Hz), 2.31(quintet, 2H, J=6.5Hz), 2.20(quintet, 2H, J=6.5Hz).
5	5	H	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.69(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.61(d, 2H, J=8.0Hz), 7.55(d, 2H, J=8.0Hz), 7.52(d, 2H, J=8.0Hz), 7.00(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.41(dd, 1H, J=16.0 Hz, J=1.5Hz), 6.12(dd, 1H, J=16.0Hz, J=10.0Hz), 5.83(dd, 1H, J=10.0Hz, J=1.5Hz), 4.38(t, 2H, J=6.5Hz), 4.21(t, 2H, J=6.5Hz), 4.05(t, 2H, J=6.5Hz), 4.03(t, 2H, J=6.5Hz), 1.9-1.5(m, 12H).
10	12	H	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.69(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.61(d, 2H, J=8.0Hz), 7.55(d, 2H, J=8.0Hz), 7.52(d, 2H, J=8.0Hz), 6.99(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.40(dd, 1H, J=16.0 Hz, J=1.5Hz), 6.12(dd, 1H, J=16.0Hz, J=10.0Hz), 5.81(dd, 1H, J=10.0Hz, J=1.5Hz), 4.33(t, 2H, J=6.5Hz), 4.15(t, 2H, J=6.5Hz), 4.00(t, 4H, J=6.5Hz), 1.9-1.2(m, 36H).
11	11	Me	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.69(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.61(d, 2H, J=8.0Hz), 7.55(d, 2H, J=8.0Hz), 7.52(d, 2H, J=8.0Hz), 6.99(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.10(s, 1H), 5.54(s, 1H), 4.33(t, 2H, J=6.5Hz), 4.14(t, H, J=6.5Hz), 4.00(t, 4H, J=6.5Hz), 1.95(s, 3H), 1.9-1.2(m, 36H).
12	12	H	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.69(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.61(d, 2H, J=8.0Hz), 7.55(d, 2H, J=8.0Hz), 7.52(d, 2H, J=8.0Hz), 6.99(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.41(dd, 1H, J=16.0 Hz, J=1.5Hz), 6.12(dd, 1H, J=16.0Hz, J=10.0Hz), 5.81(dd, 1H, J=10.0Hz, J=1.5Hz), 4.33(t, 2H, J=6.5Hz), 4.15(t, 2H, J=6.5Hz), 4.00(t, 4H, J=6.5Hz), 1.9-1.2(m, 40H).
12	12	Me	8.07(d, 2H, J=8.0Hz), 7.69(d, 2H, J=8.0Hz), 7.63(d, 2H, J=8.0Hz), 7.61(d, 2H, J=8.0Hz), 7.55(d, 2H, J=8.0Hz), 7.52(d, 2H, J=8.0Hz), 6.99(d, 2H, J=8.0Hz), 6.98(d, 2H, J=8.0Hz), 6.09(s, 1H), 5.54(s, 1H), 4.33(t, 2H, J=6.5Hz), 4.14(t, H, J=6.5Hz), 4.00(t, 4H, J=6.5Hz), 1.95(s, 3H), 1.9-1.2(m, 40H).

10

20

30

40

【 0 0 4 4 】

化 3 に示す化合物の熱的变化における相組織の変化についてホットプレート上に載せたまま偏光顕微鏡を用いて観察した。化 8 に示す化合物 (m = 3、n = 3、5 ~ 12) の液

50

晶状態を図1～図11に示す。なお、化8に示す化合物のうち $n = 4$ のものは液晶性を示さないか、または非常に液晶範囲が狭かった。図1～図11に示すように、何れの化合物においても液晶性が確認された。

【0045】

次に、 m の異なる化8に示す化合物($m = 4$ 、 $n = 5$)の降温過程の171でのネマチック液晶を図12に示す。図12に示すように、 m が異なる場合でも相組織は似ていることが確認された。

【0046】

図13～図16には、化11に示す化合物($m = 3$ 、 $n = 3$ 、 $R = Me$)、($m = 11$ 、 $n = 11$ 、 $R = Me$)、($m = 12$ 、 $n = 12$ 、 $R = H$)、($m = 12$ 、 $n = 12$ 、 $R = Me$)の液晶状態を示す。図13～図16に示すように、何れの化合物においても液晶性が確認された。

【0047】

さらに液晶混合系として、図17に化8に示す化合物($m = 3$ 、 $n = 5$)と化8に示す化合物($m = 6$ 、 $n = 5$)とを1:1のモル比で混合した混合物の液晶状態の降温過程の172でのネマチック液晶を示す。さらに図18に化8に示す化合物($m = 3$ 、 $n = 5$)と、化8に示す化合物($m = 4$ 、 $n = 5$)と、化8に示す化合物($m = 6$ 、 $n = 5$)と、化8に示す化合物($m = 8$ 、 $n = 5$)との4種類を1:1:1:1のモル比で混合した混合物の液晶状態の昇温過程の84でのネマチック液晶を示す。図17及び図18に示すように、何れの化合物においても液晶性が確認された。

【0048】

次に、示差走査熱量計(DSC)及び偏光顕微鏡により確認された化8に示す化合物($m = 3$)の相転移温度を表5及び図19に示す。なお、DSCでの温度の上昇および降下は5 /minで測定した。図19に示すように、液晶から等方性液体への転移点における偶奇効果が明瞭に認められた。

【0049】

【表5】

n	転移温度 °C
3	C 156 N 203 I
4	C 131 I
5	C 124 N 183 I
6	C 99 N 117 I
7	C 132 N 164 I
8	C 107 N 118 I
9	C 138 SmA 154 I
10	C 103 SmA 110 N 122 I
11	C 132 SmA 148 I
12	C 99 SmA 115 N 123 I

C:結晶、N:ネマチック液晶、SmA:スメクチックA液晶、I:等方性液体

【0050】

一方、化8に示す化合物($m = 6$)の相転移温度を表6及び図20に示す。なお、DSCでの温度の上昇および降下は5 /minで測定した。図20に示すように、液晶から等方性液体への転移点における偶奇効果が認められるが、結晶から液晶への転移点(融点)において偶奇効果は n が6以下では認められなくなった。また、 n が小さい方が化8に示す

化合物の液晶温度範囲が広いことがわかる。

【 0 0 5 1 】

【表 6】

n	転移温度 °C			
3	C 129		N 185	I
4	C 110		N 112	I
5	C 97	111?	N 166	I
6	C 88		N 98	I
7	C 77	SmA 149		I
8	C 81	SmA 94	N 106	I
9	C 94	SmA 131	N 140	I
10	C 79	SmA 105	N 111	I
11	C 113	SmA 135		I
12	C 89	SmA 111	N 113	I

10

C:結晶、N:ネマチック液晶、SmA :スメクチックA液晶、I:等方性液体

20

【 0 0 5 2 】

図 2 1 に化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$)、化 8 に示す化合物 ($m = 4$ 、 $n = 5$)、化 8 に示す化合物 ($m = 6$ 、 $n = 5$)、化 8 に示す化合物 ($m = 8$ 、 $n = 5$) の昇温過程の示差走査熱量計 (DSC) を示し、図 2 2 にこの混合物の降温過程の示差走査熱量計 (DSC) を示す。図 2 1 に示すように、 m の数が大きくなるにつれて融点は低下した。特に化 8 に示す化合物 ($m = 8$ 、 $n = 5$) では融点は 70 と低くなったが、他の $n = 5$ の化合物に比べ液晶温度範囲は狭くなった。

【 0 0 5 3 】

図 2 3 に化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$) と化 8 に示す化合物 ($m = 6$ 、 $n = 5$) との混合系における混合比と液晶温度範囲との関連を示す。さらに、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$) と、化 8 に示す化合物 ($m = 4$ 、 $n = 5$) と、化 8 に示す化合物 ($m = 6$ 、 $n = 5$) と、化 8 に示す化合物 ($m = 8$ 、 $n = 5$) との 4 種類を 1 : 1 : 1 : 1 のモル比で混合した混合物の昇温過程の示差走査熱量計 (DSC) を図 2 4 に示す。上記 4 種の等モル混合物は転移点がブロードになったが、液晶温度範囲は 55 から 149 と液晶から液体への転移点はあまり変わらないが融点が大幅に低くなった。以上より、化 8 に示す化合物 ($n = 5$) は、 m の数の異なる化 8 に示す化合物と混合すると液晶から液体への転移温度はわずかしき変化しないで、融点が大きく低下することがわかる。

30

【 0 0 5 4 】

次に、化 1 1 に示す化合物の液晶相及び液晶温度範囲を表 7 に示す。表 7 に示すように、化 1 1 に示す化合物の液晶温度範囲は m 及び n が小さい方が広いことがわかる。

40

【 0 0 5 5 】

【表 7】

n	m	R	転移温度 °C
3	3	H	C 123 N 194 I
3	3	Me	C 146 N 211 I
5	5	H	C 111 N 170 I
10	12	Me	C 99 N 140 I
11	11	Me	C 107 N 138 I
12	12	H	C 105 N 132 I
12	12	Me	C 93 N 109 I

C:結晶、N:ネマチック液晶、I:等方性液体

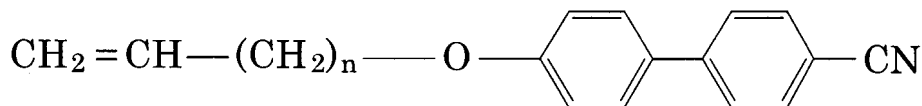
【0056】

化3に示す化合物は液晶部位であるビフェニル基が2つあるため、液晶から液体へ変化する時のエンタルピー変化が大きいという特徴を有する。比較のため化8に示す化合物と似た液晶部位であるビフェニル基が1つの化合物である化16に示す化合物のDSCを調べた。そして、その結果を図25に示す。化16に示す化合物はn=3のとき液晶性はな

。 20

【0057】

【化16】



(式中、n = 3 ~ 12)

【0058】

一方、図21に示した化8に示す化合物(m=4、n=5)のそのエンタルピー変化は9.5J/g、化8に示す化合物(m=4、n=5)のそのエンタルピー変化は7.5J/g、化8に示す化合物(m=6、n=5)のそのエンタルピー変化は7.4J/g、化8に示す化合物(m=8、n=5)のそのエンタルピー変化は10.3J/gであった。すなわち化8に示す化合物は化16に示す化合物に比べ、液晶から液体へ変化する時のエンタルピー変化は6倍から8倍になり、化8に示す化合物は安定な液晶状態をつくることができることがわかる。

【0059】

次に、本実施例で行った化3に示す化合物の重合と、化3に示す化合物とポリブタジエン(分子量200万から300万)との混合物から、ポリブタジエンに化3に示す化合物が連結するとともに、ポリブタジエン間が架橋されたポリブタジエン・エラストマーの調製する方法について説明する。

【0060】

化8に示す化合物と、重合開始剤2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(ラジカル開始剤)とをジメチルスルホキシドとトルエンとの混合溶媒中で、60~80で12~40時間加熱しラジカル重合させてポリマーを得た。なお、本実施例では、ジメチルスルホキシドとトルエンの混合溶媒を用いたが、混合溶媒の代わりにジメチルスルホキシドのみを用いてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

次に、化 8 に示す化合物をラジカル重合させたポリマーとポリブタジエンとを重量比 1 : 5 から 1 : 1 に混合し、クロロホルムに溶かした。クロロホルム蒸発後に生成した固体を 230 °C まで加熱するとポリブタジエン間に架橋がおこるとともに、ポリブタジエン鎖に化 3 に示す化合物が結合した液晶エラストマーが得られた。なお、本実施例では、($m = 3$ 、 $n = 5$) の組み合わせ、($m = 3$ 、 $n = 7$) の組み合わせ、($m = 3$ 、 $n = 9$) の組み合わせ、及び ($m = 3$ 、 $n = 11$) の組み合わせの計 4 種類について同様の手順で液晶エラストマーを作製した。

【 0 0 6 2 】

図 26 に、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) とポリブタジエン (分子量 200 万から 300 万) との重量比が 1 : 2 である混合物の DSC 変化を示す。261 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) とポリブタジエン (分子量 200 万から 300 万) (重量比 1 : 2) との混合物の 1 回目の昇温過程の DSC 曲線である。また、262 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) のみの昇温過程の DSC 曲線である。化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) とポリブタジエン (分子量 200 万から 300 万) との重量比が 1 : 2 である混合物を、1 回目の昇温過程で 230 °C に加熱すると、200 °C 付近にポリブタジエン間の架橋とポリブタジエン鎖と化 8 に示す化合物との連結による大きな吸熱が見られ、ゴム状弾性体が得られることがわかる。

10

【 0 0 6 3 】

また、263 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) とポリブタジエン (分子量 200 万から 300 万) (重量比 1 : 2) との混合物を 230 °C まで一度加熱した後の 2 回目の昇温過程の DSC 曲線である。このゴム状弾性体は、2 回目以降、230 °C で加熱しても、1 回目の昇温過程で起こるような大きな吸熱は生じないことがわかる。このことはポリブタジエン間で架橋がすでに終了していることを示している。

20

【 0 0 6 4 】

264 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) とポリブタジエン (分子量 200 万から 300 万) (重量比 1 : 2) との混合物を 230 °C まで一度加熱した後の 2 回目の降温過程の DSC 曲線であり、265 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) のみの降温過程の DSC 曲線である。また、266 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) とポリブタジエン (分子量 200 万から 300 万) (重量比 1 : 2) との混合物を 230 °C まで一度加熱した後の 3 回目の降温過程の DSC 曲線である。このゴム状弾性体は、2 回目以降、200 °C で加熱すると、融点または液晶から液体への転移点がそれぞれ 2 つ生じていることがわかる。2 回目の昇温過程では、昇温過程で液晶から液体への転移点が 2 つあり、2 回目の降温過程では、融点が 2 つあることがわかる。

30

【 0 0 6 5 】

図 27 には、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 9$) とポリブタジエン (分子量 200 万から 300 万) (重量比 1 : 2) の混合物の架橋後の液晶エラストマーの DSC を示す。271 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 9$) のみの昇温過程の DSC 曲線であり、272 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 9$) とポリブタジエン (分子量 200 万から 300 万) (重量比 1 : 2) との混合物を 230 °C まで一度加熱した後の 2 回目の昇温過程の DSC 曲線である。また、273 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 9$) とポリブタジエン (分子量 200 万から 300 万) (重量比 1 : 2) との混合物の降温過程の DSC 曲線であり、274 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 9$) のみの降温過程の DSC 曲線である。昇温過程ではピークはブロードなため、転移点がそれぞれ 2 つあることがわかりにくい、降温過程では転移点がそれぞれ 2 つあることがわかる。

40

【 0 0 6 6 】

図 28 には、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 7$) とポリブタジエン (分子量 200 万から 300 万) (重量比 1 : 2) との混合物の架橋後の液晶エラストマーの DSC を示す。281 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 7$) のみの昇温過程の DSC 曲線であり、282 は、化 8 に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 7$) とポリブタジエン (分子量 200 万から

50

300万) (重量比1:2)との混合物を230℃まで一度加熱した後の2回目の昇温過程のDSC曲線である。昇温過程でピークはそれぞれ2つあることがわかる。

【0067】

以上のように、融点または液晶から液体への転移点がそれぞれ2つ生じる結果は、多くの化8に示す化合物とポリブタジエンとの混合物において見いだされた。このように得られた液晶エラストマーのDSCにおいて、融点または液晶から液体への転移点のピークがそれぞれ2つあることは、化8に示す化合物がポリブタジエンに結合している場合と、結合していない場合との2種類あることに起因する。

【0068】

図29は、化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$) とポリブタジエン (分子量200万から300万) (重量比1:2) の混合物を230℃まで一度加熱した後に昇温過程の156℃で液晶が発現しているところを示す偏光顕微鏡写真である。また、図30は、化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) とポリブタジエン (分子量200万から300万) (重量比1:2) との混合物を230℃まで一度加熱した後に昇温過程の153℃で液晶が発現しているところを示す偏光顕微鏡写真である。図29及び図30に示すように、何れの液晶エラストマーにおいても液晶が確認された。

【0069】

また、上記で得られたポリブタジエン鎖と化8に示す化合物とを230℃で加熱することにより得られる液晶エラストマーは、クロロホルム、トルエン、ラウリン酸メチル、アセトンなどの有機溶剤の中で膨潤してゲルになる。

【0070】

以上のように、化3に示す新規化合物は、末端に炭素と炭素の二重結合 (ビニル基) をもち、液晶性を示す部位 (メソゲン) が2つからなる液晶性を示すビフェニル誘導体である。この化合物の液晶温度範囲は広く、しかも液晶から液体への転移点のエンタルピー変化が大きいという特徴を有する。この新規化合物を含む液晶分子はポリブタジエンと混合して230℃にまで加熱すると、ポリブタジエンが架橋されるとともに、この液晶分子がポリブタジエンと結合されて液晶エラストマーとなる。このことは液晶エラストマーとして実用化に適しているといえる。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 3$) の降温過程の155℃でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図2】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$) の昇温過程の114℃でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図3】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 6$) の昇温過程の110℃でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図4】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 7$) の昇温過程の140℃でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図5】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 8$) の昇温過程の118℃でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図6】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 9$) の昇温過程の151℃でのスメクチックA液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図7】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 10$) の昇温過程の105℃でのスメクチックA液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図8】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 10$) の昇温過程の110℃でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図9】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) の昇温過程の146℃でのスメクチックA液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図10】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 12$) の昇温過程の109℃でのスメクチックA液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

10

20

30

40

50

【図11】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 12$) の昇温過程の120 でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図12】化8に示す化合物 ($m = 4$ 、 $n = 5$) の降温過程の171 でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図13】化11に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 3$ 、 $R = Me$) の昇温過程の206 でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図14】化11に示す化合物 ($m = 11$ 、 $n = 11$ 、 $R = Me$) の降温過程の127 でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図15】化11に示す化合物 ($m = 12$ 、 $n = 12$ 、 $R = H$) の昇温過程の114 でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

10

【図16】化11に示す化合物 ($m = 12$ 、 $n = 12$ 、 $R = Me$) の降温過程の95 でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図17】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$) と化8に示す化合物 ($m = 6$ 、 $n = 5$) とを1 : 1のモル比で混合した混合物の降温過程の172 でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図18】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$) と、化8に示す化合物 ($m = 4$ 、 $n = 5$) と、化8に示す化合物 ($m = 6$ 、 $n = 5$) と、化8に示す化合物 ($m = 8$ 、 $n = 5$) との4種類を1 : 1 : 1 : 1のモル比で混合した混合物の昇温過程の84 でのネマチック液晶を示す偏光顕微鏡写真である。

【図19】化8に示す化合物 ($m = 3$) の相転移温度とアルキル鎖 n ($n = 3 \sim 12$) との関連を示す図である。

20

【図20】化8に示す化合物 ($m = 6$) の相転移温度とアルキル鎖 n ($n = 3 \sim 12$) との関連を示す図である。

【図21】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$)、化8に示す化合物 ($m = 4$ 、 $n = 5$)、化8に示す化合物 ($m = 6$ 、 $n = 5$)、化8に示す化合物 ($m = 8$ 、 $n = 5$) の昇温過程の示差走査熱量計 (DSC) を示す図である。

【図22】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$)、化8に示す化合物 ($m = 4$ 、 $n = 5$)、化8に示す化合物 ($m = 6$ 、 $n = 5$)、化8に示す化合物 ($m = 8$ 、 $n = 5$) の降温過程の示差走査熱量計 (DSC) を示す図である。

【図23】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$) と化8に示す化合物 ($m = 6$ 、 $n = 5$) の混合系の混合比と液晶温度範囲との関連を示す図である。

30

【図24】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$)、化8に示す化合物 ($m = 4$ 、 $n = 5$)、化8に示す化合物 ($m = 6$ 、 $n = 5$) と化8に示す化合物 ($m = 8$ 、 $n = 5$) の4種の等モル混合物の昇温過程の示差走査熱量計 (DSC) を示す図である。

【図25】化16に示す化合物 ($n = 3$)、化16に示す化合物 ($n = 6$)、及び化16に示す化合物 ($n = 8$) の昇温過程DSCを示す図である。

【図26】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) とポリブタジエン (分子量200万から300万) (重量比1 : 2) との混合物のDSCを示す図である。

【図27】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 9$) とポリブタジエン (分子量200万から300万) (重量比1 : 2) との混合物の架橋後の液晶エラストマーのDSCを示す図である。

40

【図28】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 7$) とポリブタジエン (分子量200万から300万) (重量比1 : 2) との混合物の架橋後の液晶エラストマーのDSCを示す図である。

【図29】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 5$) とポリブタジエン (分子量200万から300万) (重量比1 : 2) との混合物を230 まで一度加熱した後に昇温課程の156 で液晶が発現しているところを示す偏光顕微鏡写真である。

【図30】化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) とポリブタジエン (分子量200万から300万) (重量比1 : 2) との混合物を230 まで一度加熱した後に昇温課程の153 で液晶が発現しているところを示す偏光顕微鏡写真である。

50

【符号の説明】

【0072】

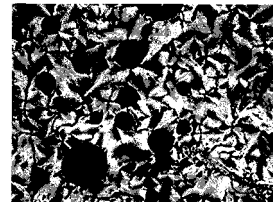
- 261 混合物の1回目の昇温過程のDSC曲線
 262 化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) のみの昇温過程のDSC曲線
 263 混合物を230 まで一度加熱した後の2回目の昇温過程のDSC曲線
 264 混合物を230 まで一度加熱した後の2回目の降温過程のDSC曲線
 265 化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 11$) のみの降温過程のDSC曲線
 266 混合物を230 まで一度加熱した後の3回目の降温過程のDSC曲線
 271 化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 9$) のみの昇温過程のDSC曲線
 272 混合物を230 まで一度加熱した後の2回目の昇温過程のDSC曲線
 273 混合物の降温過程のDSC曲線
 274 化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 9$) のみの降温過程のDSC曲線
 281 化8に示す化合物 ($m = 3$ 、 $n = 7$) のみの昇温過程のDSC曲線
 282 混合物を230 まで一度加熱した後の2回目の昇温過程のDSC曲線

10

【図1】



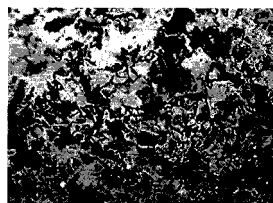
【図4】



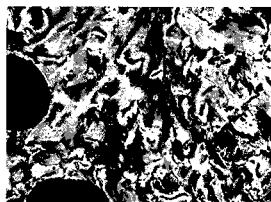
【図2】



【図5】



【図3】



【図6】



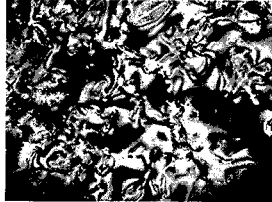
【 図 7 】



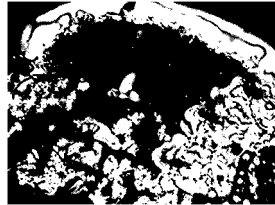
【 図 1 0 】



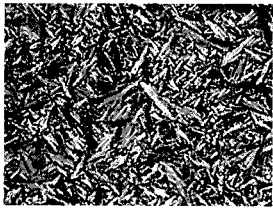
【 図 8 】



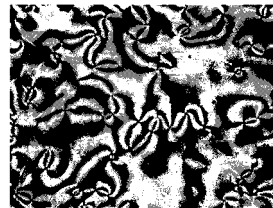
【 図 1 1 】



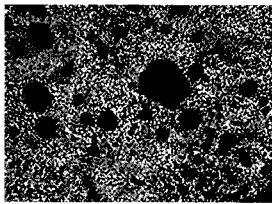
【 図 9 】



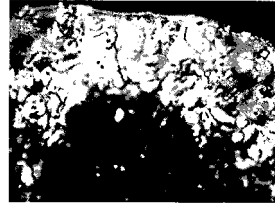
【 図 1 2 】



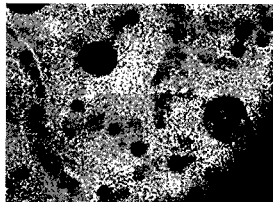
【 図 1 3 】



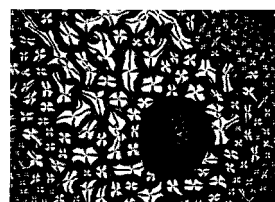
【 図 1 6 】



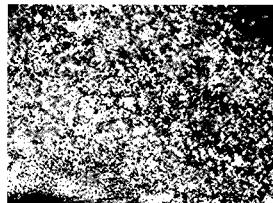
【 図 1 4 】



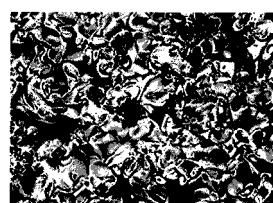
【 図 1 7 】



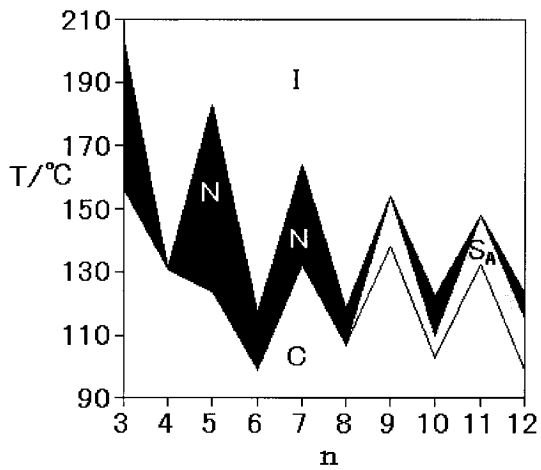
【 図 1 5 】



【 図 1 8 】

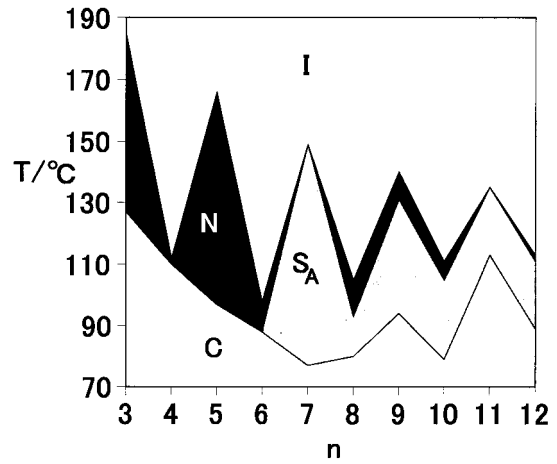


【図19】



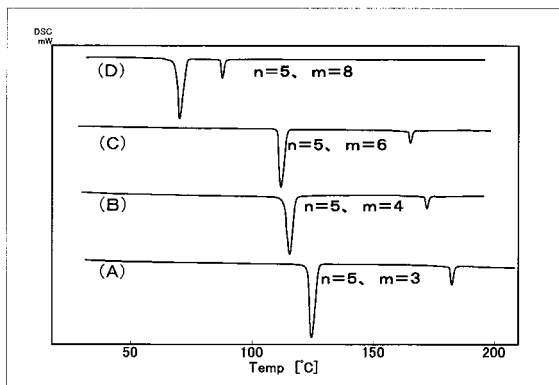
C:結晶、N:ネマチック液晶、SA:スメクチックA液晶、I:等方性液体

【図20】

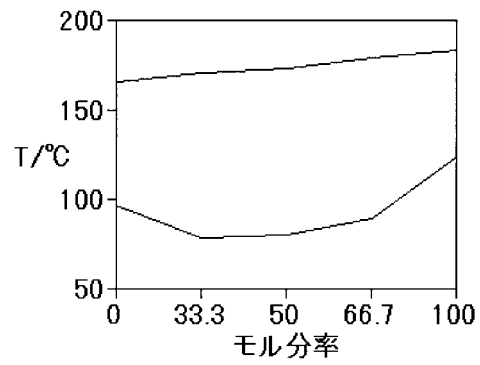


C:結晶、N:ネマチック液晶、SA:スメクチックA液晶、I:等方性液体

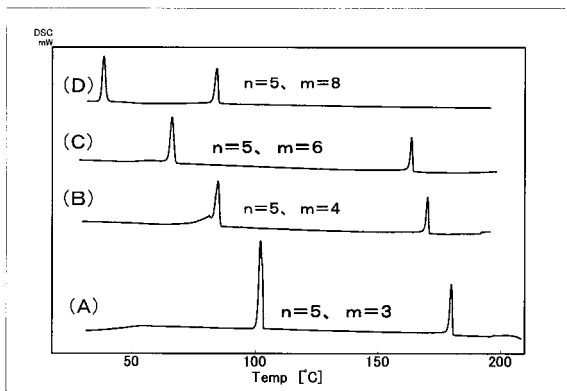
【図21】



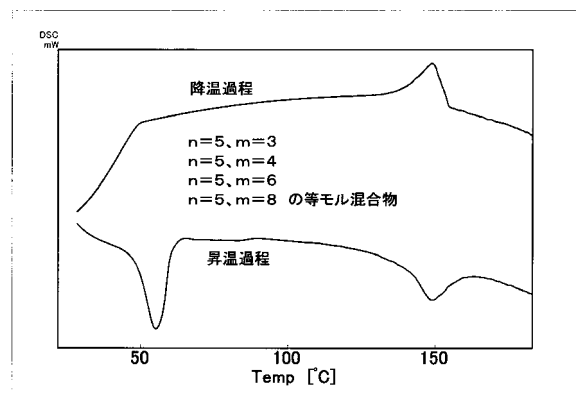
【図23】



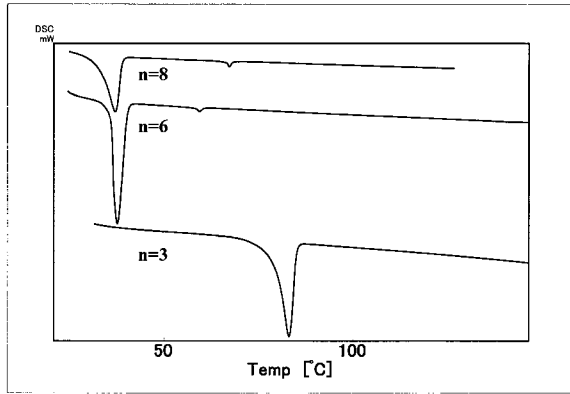
【図22】



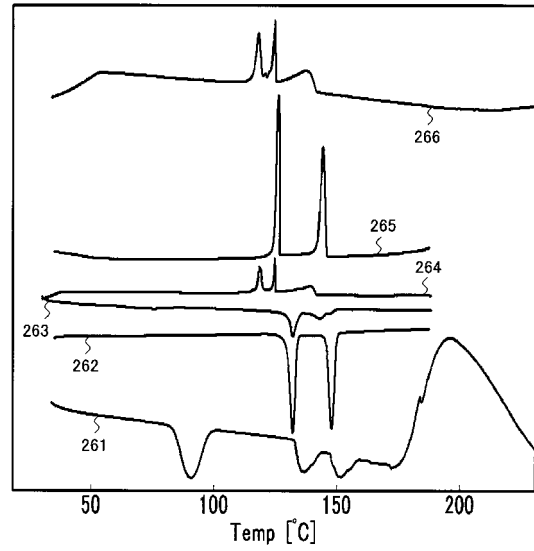
【図24】



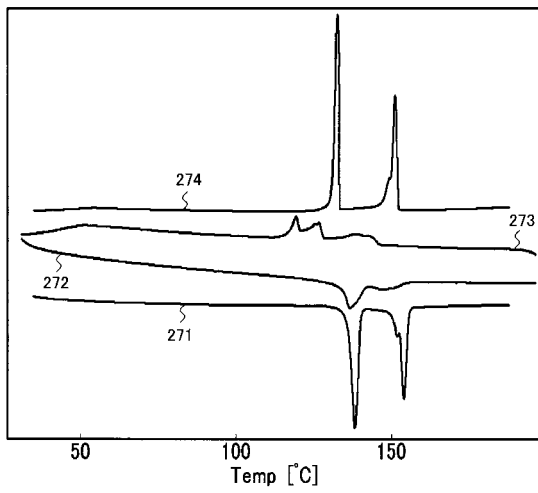
【 25 】



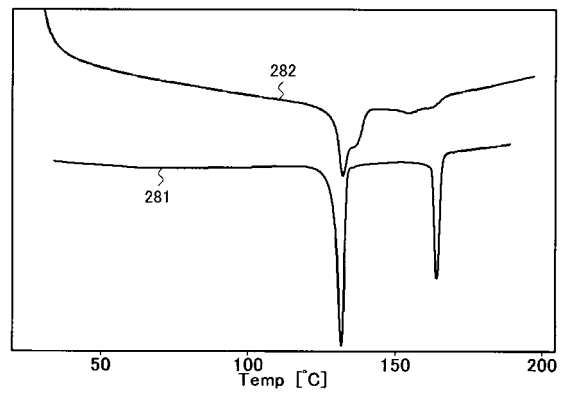
【 26 】



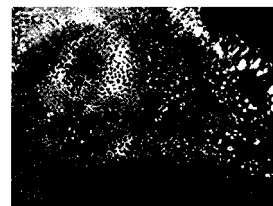
【 27 】



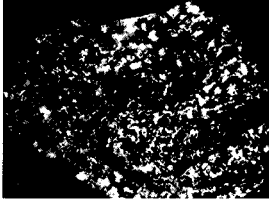
【 28 】



【 29 】



【 図 3 0 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/13 (2006.01) G 0 2 F 1/13 5 0 0

(56)参考文献 特開2007-270077(JP,A)
特開平05-005905(JP,A)
特開2006-265403(JP,A)
特開2004-075623(JP,A)
特開2003-002904(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 K 1 9 / 2 0
C 0 7 C 2 5 5 / 3 0
C 0 7 C 2 5 5 / 5 4
C 0 8 F 2 7 9 / 0 2
C 0 9 K 1 9 / 3 8
G 0 2 F 1 / 1 3