

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4139898号

(P4139898)

(45) 発行日 平成20年8月27日(2008.8.27)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int.Cl.

C08G 59/62 (2006.01)

F 1

C08G 59/62

請求項の数 3 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2004-102373 (P2004-102373)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成16年3月31日(2004.3.31)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2005-290020 (P2005-290020A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成17年10月20日(2005.10.20)	(72) 発明者	廣瀬 重雄
審査請求日	平成16年4月2日(2004.4.2)		茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法 人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	畠山 兵衛
			福井県丹生郡越廼村八ツ俣73-8
		審査官	佐々木 秀次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 p-ヒドロキシ桂皮酸含有重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

p-ヒドロキシ桂皮酸2モル及びポリエチレングリコールジグリシジルエーテル1モルを反応させてなる重合体。

【請求項2】

p-ヒドロキシ桂皮酸2モル及びダイマー酸ジグリシジルエステル1モルを反応させてなる重合体。

【請求項3】

p-ヒドロキシ桂皮酸2モル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル1モル及びオリザノール2モルを反応させてなる重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、p-ヒドロキシ桂皮酸含有重合体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

フェノールを用いた高分子物は、フェノール樹脂として広く知られている。

フェノールに対してホルムアルデヒドを過剰にしてアルカリ触媒と反応させると生成物は、フェノールとホルミアルデヒドが付加した種々のフェノールアルコールの混合物からなり、これはレゾールと呼ばれている。加熱、加圧により硬化させて三次元構造を有する

樹脂が得られる。付加重合と縮合反応により高分子化する反応により生成される。

用途は、機械、電気部品の成形材料、積層品、シェルモールド、木材加工接着剤、塗料など多岐にわたる。

一方、ホルミアルデヒドに対してフェノールを過剰にして、酸を触媒にすると、生成物は、フェノールアルコールにフェノールが縮合したジヒドロキシジフェニルメタン系の誘導体からなり、これはノボラックと呼ばれている。付加重合と縮合反応により高分子化する反応である。これは硬化剤により硬化させることが行われる。いずれも、フェノールが工業用原料として大量に得られること、またこれから得られるフェノール樹脂の特性が優れていることが発展の要因となっている。

フェノールに類似する化合物に、芳香核に置換基を有する化合物として桂皮酸が知られている。これは天然由来の化合物であり、近年では、紫外線に防止などの点化粧品に用いることなど多くの機能性に着目した開発が進められている。酒石酸、ヒドロキシ置換安息香酸又はヒドロキシ置換桂皮酸より選ばれたヒドロキシ置換脂肪族又は芳香族カルボン酸のモルホニウム塩などからなる非線形光学材料（特許文献1）、桂皮酸、p-クマル酸及びコーヒ酸から選択される少なくとも一種の化合物を含むブロッコリー及びカリフラワー用花蕾促成剤（特許文献2）などがある。

この物質を高分子物として使用する場合には、この化合物は末端にCOOH基を有しており、ポリビニルアルコールなどと桂皮酸を反応させて得られる樹脂を光により架橋不溶化することによる感光性高分子化合物を得る機能性の高分子化合物も知られている（非特許文献1 高分子事典1971年2月20日株式会社高分子刊行会発行197から198頁「反応性高分子」の項）。桂皮酸が有するC=C結合が光を吸収し、構造変化を起こすことを利用した光反応性高分子膜及びこれを利用したリオトロピック液晶の配向を行うもの（特許文献3）も知られている。

また、芳香核に置換基を有する化合物として広く知られているリグニンは、木材の木質化された植物細胞を相互に膠着させ、組織を強化する役割を担っており、木材の有効利用の上から、総合利用が図られている。

しかしながら、桂皮酸或いはそれらの誘導体、リグニンなどのフェノール性物質は、従来から研究されているが、新規機能を開発していくことは、重要なことである。

【0003】

【特許文献1】特表2002-544546

【特許文献2】特開2003-146806

【特許文献3】特開2000-226415

【非特許文献1】高分子事典1971年2月20日株式会社高分子刊行会発行197から198頁「反応性高分子」の項

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、p-ヒドロキシ桂皮酸の共重合体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

この出願によれば、以下の発明が提供される。

(1) p-ヒドロキシ桂皮酸2モル及びポリエチレングリコールジグリシジルエーテル1モルからなる重合体。

(2) p-ヒドロキシ桂皮酸2モル及びダイマー酸ジグリシジルエステル1モルからなる重合体。

(3) p-ヒドロキシ桂皮酸2モル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル1モル及びオリザノール2モルからなる重合体。

【発明の効果】

【0006】

この出願によれば、以下の発明が提供される。

10

20

30

40

50

(1) p-ヒドロキシ桂皮酸 2 モル及びポリエチレングリコールジグリシジルエーテル 1 モルを反応させてなる重合体。

(2) p-ヒドロキシ桂皮酸 2 モル及びダイマー酸ジグリシジルエステル 1 モルを反応させてなる重合体。

(3) p-ヒドロキシ桂皮酸 2 モル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル 1 モル及びオリザノール 2 モルを反応させてなる重合体。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明で得られる第一の重合体の態様は、p-ヒドロキシ桂皮酸 2 モル及びポリエチレングリコールジグリシジルエーテル 1 モルからなる硬化性組成物を重合させたものである。

10

本発明で得られる第二の重合体の態様は、p-ヒドロキシ桂皮酸 2 モル及びダイマー酸ジグリシジルエーテル 1 モルからなる硬化性組成物を重合させたものである。

本発明で得られる第三の重合体の態様は、p-ヒドロキシ桂皮酸 2 モル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル 1 モル及びオリザノール 2 モルからなる硬化性組成物を重合させたものである。

【0008】

本発明で用いる原料の一つである p-ヒドロキシ桂皮酸は、4-ヒドロキシ桂皮酸及びその誘導体を意味する。この場合、その誘導体は、メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基により置換されているもの及び酸がエステル化されているものであってもよい。具体的には、4-ヒドロキシ-3-メトキシ桂皮酸、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメトキシ桂皮酸などを挙げることが出来る。

20

【0009】

本発明で用いる前記 p-ヒドロキシ桂皮酸と組み合わせる他方の原料は、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルとダイマー酸ジグリシジルエステルである。

また、p-ヒドロキシ桂皮酸とポリエチレングリコールジグリシジルエーテルを含む組成物には、オリザノールを添加することもできる。

このオリザノールは、米ぬか油の不ケン化物成分であり、たとえばγ-オリザノール等を挙げる事が出来る。

【0010】

30

第一の態様の重合体は、たとえば、p-ヒドロキシ桂皮酸 2 モルとポリエチレングリコールジグリシジルエーテル 1 モルを含む硬化性組成物を空気中で酸化重合し、硬化することにより得ることができる。

同様にして、第二の重合体は、たとえば、p-ヒドロキシ桂皮酸 2 モル及びダイマー酸ジグリシジルエステル 1 モルを含む硬化性組成物を空気中で酸化重合し、硬化することにより、また第三の重合体は、p-ヒドロキシ桂皮酸 2 モル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル 1 モル及びオリザノール 2 モルを含む硬化性組成物を空気中で酸化重合し、硬化することにより得ることができる。

【0011】

空気中で酸化重合させる条件としては、室温以上、又はこれらの物質の融点以上の温度となるように加熱状態を維持することが必要である。場合によっては 130℃ 以上に保つことが必要である。

40

この際に、酸化重合促進剤として、過酸化物を用いることが有効である。これらの過酸化物には、過アルコール、過酸などの有機物、過硫酸塩などの無機物が用いられる。その際に、Fe、Cu、Mn、Coなどの遷移金属を反応系中に存在させることも有効である。この反応には、触媒として、ラッカーゼ、ペルオキシダーゼ、チロシナーゼ等の酵素も使用することができる。

【0012】

得られる生成物は、通常用いられている溶媒に不溶のため、分子量の測定は困難であった。

50

また、そのガラス転移温度は、比較的到低いものであり、具体例である実施例で得られているものは、 -6.3°C （実施例1）、 -0.2°C （実施例2）、 -2.5°C （実施例3）であり、 0°C 以下となっている。

【0013】

反応生成物は、膜状の生成物として得られる。不純物が含まれる場合には、溶媒で処理して精製することができる。

【0014】

また、得られる生成物を、充填材と混合して用いることができる。

充填材としては、粉状体として混合させる。そして、均一に混合させた後に、成形加工して用いることができる。有機物としては、天然物固体綿、パルプ等のセルロース、木粉、各種の植物繊維、デンプン、シルクなどをあげることができる。

又、無機物としては、クレー、タルク、ガラス、カーボンなどをあげることができる。

また、微粒子状の金属が用いられる。金属には、鉄、ニッケル、コバルト、ロジウムなどの他、これらの合金などを用いることができる。

以下に実施例によりさらに本発明の内容を説明する。本発明については、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0015】

4-ヒドロキシ-3-メトキシ桂皮酸2モルをポリエチレングリコールジグリシジルエーテル1モルと反応させて、末端に4-ヒドロキシ-3-メトキシ桂皮酸エステル残基を有する誘導体（フェルラ酸ポリエチレングリコール誘導体、以下FEGFAEと記す。）を得た。このFEGFAE 1部にラッカーゼ0.2部及び3滴の0.1M乳酸水溶液加えて、 30°C 、湿度90%で10日間硬化させた。得られた硬化物のガラス転移温度は、 -6.3°C であった。硬化物は、通常用いられている溶媒に不溶のため、分子量の測定は困難であった。

【実施例2】

【0016】

FEGFAE1部と γ -オリザノール1部を混合し、これにラッカーゼ0.4部及び6滴の0.1M乳酸水溶液を加えて混合物を得た。この混合物を 30°C 、湿度90%で10日間硬化させた。得られた硬化物のガラス転移温度は、 -0.2°C であった。硬化物は、通常用いられている溶媒に不溶のため、分子量の測定は困難であった。

【実施例3】

【0017】

4-ヒドロキシ-3-メトキシ桂皮酸2モルを前記桂皮酸誘導体中のカルボキシル基と当量のエポキシ基を有するダイマー酸ジグリシジルエステルと反応させて、末端に4-ヒドロキシ-3-メトキシ桂皮酸エステル残基を有する誘導体（フェルラ酸ダイマー酸誘導体、DAFAE）を得た。このDAFAE 1部にラッカーゼ0.2部及び3滴の0.1M乳酸水溶液加えて、 30°C 、湿度90%で10日間硬化させた。得られた硬化物のガラス転移温度は -2.5°C であった。

硬化物は、通常用いられている溶媒に不溶のため、分子量の測定は困難であった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-143305 (JP, A)
特開2000-281875 (JP, A)
特開2003-082092 (JP, A)
特開平09-322784 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 85/00
C08G 59/62
CA (STN)