

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/102174 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/03 (2006.01) *C09J 167/04* (2006.01)
C08G 63/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051108
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 19 日(19.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-015455 2011 年 1 月 27 日(27.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人北陸先端科学技術大学院大学(Japan Ad-
vanced Institute of Science and Technology) [JP/JP]; 〒
9231292 石川県能美市旭台一丁目 1 番地 Ishikawa
(JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 金子 大作
(KANEKO Daisaku) [JP/JP]; 〒9231292 石川県能美
市旭台一丁目 1 番地 国立大学法人北陸先端科

学技術大学院大学内 Ishikawa (JP). 金子 達雄
(KANEKO Tatsuo) [JP/JP]; 〒9231292 石川県能美市
旭台一丁目 1 番地 国立大学法人北陸先端科学
技術大学院大学内 Ishikawa (JP). 島田 智仁(SHI-
MADA Tomohito) [JP/JP]; 〒9231292 石川県能美市
旭台一丁目 1 番地 国立大学法人北陸先端科学
技術大学院大学内 Ishikawa (JP).

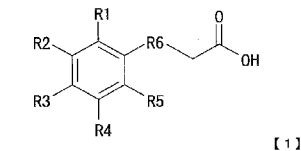
(74) 代理人: 木森 有平(KIMORI Yuhei); 〒9200024 石
川県金沢市西念 4 丁目 4 番 2 5 号 西村ビル 2
0 5 号 木森国際特許事務所 Ishikawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER COMPOSITION AND ADHESIVE COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: ポリエステル組成物及びこれを用いた接着剤



[図2]

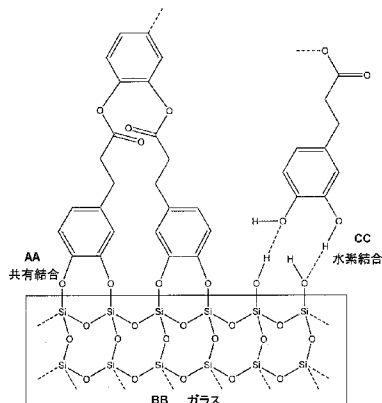


FIG. 2:
AA COVALENT BOND
BB GLASS
CC HYDROGEN BOND

(57) Abstract: Provided are a polyester composition and an adhesive which show potent adhesive force due to the adhesion mechanism that is completely different from conventional adhesion mechanisms and which have excellent physical properties and can sufficiently show the adhesive force. The polyester composition consists mainly of a copolymer obtained from hydrocaffeic acid or a derivative thereof as a constituent monomer. The hydrocaffeic acid or derivative thereof has been copolymerized with a monomer having both a carboxy group capable of forming an ester bond and a hydroxy group (for example, hydroxyphenylpropionic acid). The structure of the copolymer is as shown in chemical formula (1).

(57) 要約: 従来の接着機構とは全く異なる接着機構により強力な接着力を発現し、物理的な特性に優れ接着力を十分に発揮し得るポリエステル組成物及び接着剤を提供する。ヒドロカフェ酸またはその誘導体を構成モノマーとする共重合体を主体とするポリエステル組成物である。ヒドロカフェ酸またはその誘導体は、エステル結合可能なカルボキシル基及び水酸基を有するモノマー(例えばヒドロキシフェニルプロピオン酸)と共重合されている。共重合体の構造は下記化 1 に示す通りである。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ポリエステル組成物及びこれを用いた接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、植物由来の成分のような天然物由来の成分を用いた新規なポリエステル組成物に関するものであり、さらには、これを用いた接着剤に関する。

背景技術

[0002] 現在、一般的な接着剤としては、シアノアクリレート系の瞬間接着剤や、耐熱性に優れたエポキシ系接着剤等が広く用いられている。例えばシアノアクリレート系の瞬間接着剤は、短時間のうちに強力な接着力を発揮し、種類も豊富で用途に応じて様々なものが市販されている。

[0003] これら接着剤は、基本的にはアンカー効果を利用して接着力を発現するものであり、例えば極端に平滑性に優れたガラス表面等に対しては、必ずしも十分な接着力を得ることができないという問題がある。また、前記各接着剤は、ほとんど全てが石油原料から合成されたものであり、石油資源の枯渇等の問題に対応する方法がないのが実情である。また、接着剤の需要拡大が、低炭素化とは相反する方向となるという問題もある。

[0004] このような状況から、接着剤に限らず、エンジニアリングプラスチック等の分野においては、無害な天然系の成分を利用したポリマー組成物の開発が活発に進められている。本願発明者らも、植物より抽出されるカフェ酸をパラクマル酸と共重合させた強化ポリエステル系ポリマー組成物を開発し、既に特許出願している（特許文献1を参照）。

[0005] 特許文献1に開示されるカフェ酸とパラクマル酸の共重合樹脂は、主鎖にベンゼン環、末端にカテコール基を有し、その接着性を活かした繊維強化プラスチックは、スーパーエンジニアプラスチックと同等の破壊強度を有している。また、有機・無機表面を問わず強力な接着力を示すこともわかっている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-43137号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本願発明者らが研究を進めたところ、前記カフェ酸とパラクマル酸の共重合樹脂を接着剤等として用いようとした場合、いくつかの問題があることがわかってきた。例えば、カフェ酸とパラクマル酸の共重合樹脂の接着破壊は凝集破壊であることが判明しており、その接着力を十分に生かし切れないという問題がある。また、カフェ酸とパラクマル酸の共重合樹脂は高温で発泡し、その弾性率は増加するが、強度が低下する。さらに、カフェ酸とパラクマル酸の共重合樹脂は、耐熱温度は高いが、脆く、その他分野への応用展開が限られている。

[0008] 本発明は、これら従来技術が有する実情に鑑みて提案されたものであり、従来の接着機構とは全く異なる接着機構により強力な接着力を発現し得るとともに、物理的な特性に優れ当該接着力を十分に発揮し得る新規なポリエステル組成物を提供し、超強力な接着剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本願発明者らは、カフェ酸とパラクマル酸の共重合樹脂について、その改良を試みる中で様々な知見を得るに至った。例えば、カフェ酸とパラクマル酸の共重合樹脂は、成形体では脆性破壊が、接着剤では凝集破壊が起こる。その理由としては、前記共重合体には高分子鎖中に二重結合を含む部位が存在するため、分子鎖の自由度が制限されていることが挙げられ、結果として、硬くて脆く、破壊強度が十分でないものと予測された。また、カフェ酸とパラクマル酸の共重合樹脂は、反応性が高い二重結合が分子鎖中に存在するため、発泡が起き、接着剥離時に発泡部位に応力が集中し、破壊を起こし易く、接着強度に限界があることもわかった。さらに、カフェ酸とパラクマル

酸の共重合樹脂は、反応性が高い二重結合が分子鎖中に存在するため、光等によって体積変化が起こり、これが原因で接着強度に限界があることもわかってきた。

[0010] 本発明は、これらの知見を基に案出されたものである。すなわち、本発明のポリエステル組成物は、ヒドロカフェ酸またはその誘導体を構成モノマーとする共重合体を主体とするものである。

[0011] ヒドロカフェ酸またはその誘導体は、分子鎖中の芳香環以外には二重結合を含まず、これを用いた共重合体も分子鎖中の芳香環以外には二重結合を含まない。そのため、高分子共重合体の分子鎖に自由度を付与することができ、結果として凝集破壊が起こり難くなり、当該共重合体が有する接着力が十分に発揮される。

[0012] また、本発明のポリエステル組成物を構成する共重合体は、芳香環以外に二重結合を含まないため、熱による体積変化が最小に抑えられ、ほとんど発泡せず、応力が集中する発泡部位の生成も抑えられるという特徴を有する。

[0013] さらに、ヒドロカフェ酸またはその誘導体はバイオ由来の成分であり、これをポリエステル組成物を構成する共重合体のモノマーとすることで、石油由来の成分が大幅に削減され、いわゆるバイオプラスチックとして石油資源の枯渇等の問題に対応し得るポリエステル組成物が実現される。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、従来の接着機構とは全く異なる接着機構により強力な接着力を発現し得るポリエステル組成物及び接着剤を得ることが可能である。また、本発明のポリエステル組成物及び接着剤では、凝集破壊が抑えられ、その接着力を十分に発揮させることができる他、ほとんど発泡せず、応力が集中する発泡部位の生成を抑えることができるので、超強力接着剤を実現することが可能である。さらに、本発明のポリエステル組成物及び接着剤は、植物由来成分を利用することが可能であるので、石油資源の枯渇等に対応する環境上や人体への配慮をした安全で万能な接着剤として使用可能である。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]末端にカテコール基を多数持つ高分子を模式的に示す図である。

[図2]ガラス表面への接着の様子を示す模式図である。

[図3]DHHCA、3HPPA及びエステル共重合体の赤外線吸収スペクトル（IR）である。

[図4]DHHCAの ^1H -NMRである。

[図5]3HPPAの ^1H -NMRである。

[図6] [ポリ（DHHCA-co-3HPPA）] の ^1H -NMRである。

[図7]DHHCA：3HPPA＝1：1としたエステル共重合体のずり剥離試験の結果を示す図である。

[図8]DHHCA：3HPPA＝1：3としたエステル共重合体のずり剥離試験の結果を示す図である。

[図9]市販のシアノアクリレート系接着剤、カフェ酸とp-クマル酸とから合成されたエステル共重合体、及びエステル共重合体 [ポリ（DHHCA-co-3HPPA）] の接着強度の計測結果を示す図である。

[図10]触媒の相違による ^1H -NMRの相違を示す図である。

[図11]DHHCAと3HPPAの比率を変えて合成したエステル共重合体 [ポリ（DHHCA-co-3HPPA）] の接着強度の相違を示す図である。

[図12] [ポリ（DHHCA-co-3HPPA）] をディスク状に成形して（図12（a））、超高分解能フーリエ変換型質量分析装置（FT-ICR Mass Spectrometer）を使用して評価した結果（図12（b））を示す図である。

[図13] [ポリ（DHHCA-co-3HPPA）] の熱物性試験を行なった結果を示す図である。

発明を実施するための形態

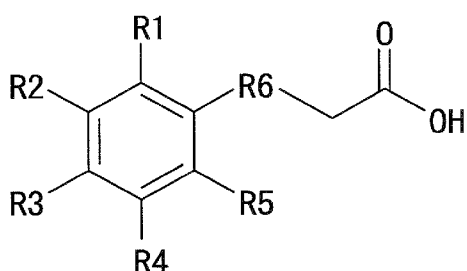
[0016] 以下、本発明を適用したポリエステル組成物及び接着剤の実施形態について、化学式や図面を参照して詳細に説明する。

[0017] 本発明のポリエステル組成物及び接着剤は、ヒドロカフェ酸またはその誘導体を構成モノマーとする共重合体を主体とするものであり、特に、前記ヒ

ドロカフェ酸またはその誘導体と、エステル結合可能なカルボキシル基及び水酸基を有するモノマーとが共重合された共重合体を主体とするものである。

[0018] ヒドロカフェ酸またはその誘導体は、下記化 1 に示すように、カテコール基のような 2 以上の水酸基を有するとともに、アルキル鎖を介してカルボキシル基を有する化合物であり、前記アルキル鎖に二重結合を有していないことが特徴点である。

[0019] [化1]



(ただし、式中、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも 2 以上が OH であり、他は任意の置換基である。また、 R^6 はアルキル鎖である。)

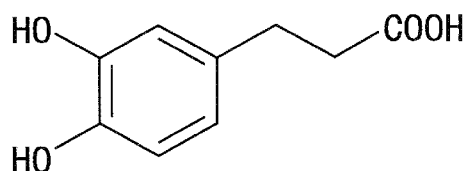
[0020] 他の任意の置換基としては、それぞれ独立して、例えば水素原子、重水素原子、水酸基、重水酸基、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、チオール基、第一級～第四級アミノ基、イミノ基、アゾ基、アゾキシル基、ジアゾ基、アジド基、ヒドラジン基、ニトロ基、ニトロソ基、尿素基、チオ尿素基、シアネート基、チオシアネート基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、硫酸基、スルホニル基、スルホキシド基、リン酸基、ホスホニル基、硼酸基、ボロニル基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、ニトリル基、イソニトリル基、ジスルフィド基、置換カルボニル基、ホルミル基、各種エステル基、各種チオエステル基、各種カーボネート基、各種チオカーボネート基、各種アミド基、カルボキシル基、ピリジル基、フェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ペンタセニル基、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 1～12 のアルカノイル基、炭素数 1～12 のアルカノイロキシ基、炭素

数 1 ～ 12 のアルキルチオエーテル基、炭素数 1 ～ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ～ 12 のアルキニル基または炭素数 1 ～ 12 のフルオロアルキル基等を挙げることができる。

[0021] 前記アルキル鎖 R⁶ の炭素数は任意であるが、1 ～ 12 であることが好ましい。

[0022] 前記化 1 で示されるヒドロカフェ酸またはその誘導体であれば任意の化合物を使用することができるが、好ましくはヒドロカフェ酸である。ヒドロカフェ酸は下記化 2 に示される構造を有する化合物であり、3, 4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸 (DHHPA) に該当する。ヒドロカフェ酸は、例えばシナモン由来のものが知られており、植物由来成分の一つである。

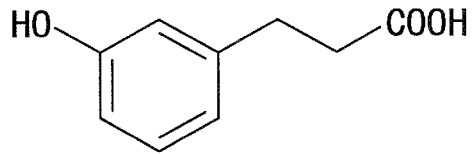
[0023] [化2]



[0024] 一方、エステル結合可能なカルボキシル基及び水酸基を有するモノマーとしては、前記要件を満たすものであれば任意の化合物を使用することが可能であるが、例えばパラクマル酸から二重結合を除いた化合物等が好適である。パラクマル酸から二重結合を除いた化合物は、下記化 3 で示され、3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 (3HPA) に該当する。この 3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 (3HPA) も、例えばベリール由来のもの等が知られており、やはり植物由来の成分である。なお、3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 (3HPA) はメタ位のものであるが、これに限らず、パラ位のもの [3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 (3HPA)] やオルト位のもの [3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 (3HPA)] 等も使用可能である。

[0025]

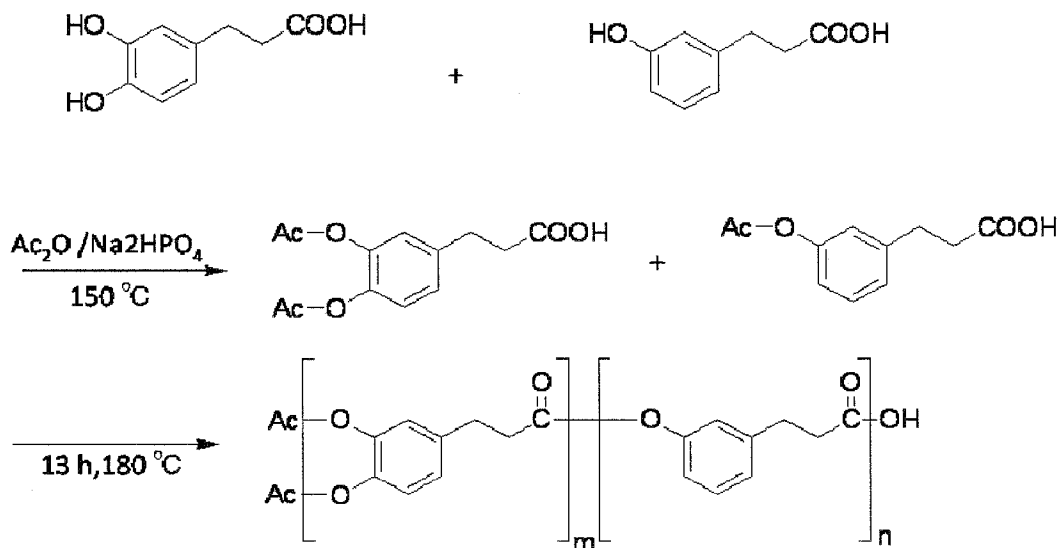
[化3]



[0026] したがって、例えばシナモン由来のヒドロカフェ酸とベリー由来の3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸(3 H P P A)とをエステル共重合させれば、植物由来成分のみからなる天然物由来の共重合体を得ることができる。

[0027] ヒドロカフェ酸またはその誘導体とエステル結合可能なカルボキシル基及び水酸基を有するモノマーとのエステル交換反応は、通常のエステル交換反応と同様の反応条件で行えばよく、特別な条件での反応は必要ない。反応式を下記化4に示す。

[0028] [化4]



[0029] 重合方法としては、任意の方法を採用することができるが、塊状重合法または溶液重合法が好ましく、塊状重合法がより好ましい。例えば、塊状重合法によってエステル共重合体を調製する場合、原料モノマーを必要によりアセチル化させた後、エステル化触媒の存在下でエステル反応を行えばよい。

[0030] エステル化触媒としては、例えば、ギ酸リチウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸

カリウム、ギ酸ルビジウム、ギ酸セシウム、ギ酸マグネシウム、ギ酸カルシウム、ギ酸ストロンチウム、ギ酸バリウム等のギ酸金属塩；酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム等の酢酸金属塩；シュウ酸リチウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸ルビジウム、シュウ酸セシウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸カルシウム、シュウ酸ストロンチウム、シュウ酸バリウム等のシュウ酸金属塩；ケイ皮酸リチウム、ケイ皮酸ナトリウム、ケイ皮酸カリウム、ケイ皮酸ルビジウム、ケイ皮酸セシウム、ケイ皮酸マグネシウム、ケイ皮酸カルシウム、ケイ皮酸ストロンチウム、ケイ皮酸バリウム等のケイ皮酸金属塩；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等の炭酸金属塩；リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三ルビジウム、リン酸三セシウム、リン酸一水素二リチウム、リン酸一水素二ナトリウム、リン酸一水素二カリウム、リン酸一水素二ルビジウム、リン酸一水素二セシウム、リン酸一水素マグネシウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸一水素ストロンチウム、リン酸一水素バリウム、リン酸二水素一リチウム、リン酸二水素一ナトリウム、リン酸二水素一カリウム、リン酸二水素一ルビジウム、リン酸二水素一セシウム等のリン酸金属塩；二リン酸三マグネシウム、二リン酸三カルシウム、二リン酸三ストロンチウム、二リン酸三バリウム、二リン酸四水素一マグネシウム、二リン酸四水素一カルシウム、二リン酸四水素一ストロンチウム、二リン酸四水素一バリウム等の二リン酸金属塩；ポリリン酸リチウム、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸カリウム、ポリリン酸ルビジウム、ポリリン酸セシウム、ポリリン酸マグネシウム、ポリリン酸カルシウム、ポリリン酸ストロンチウム、ポリリン酸バリウム等のポリリン酸金属塩；メタリン酸リチウム、メタリン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸ルビジウム、メタリン酸セシウム、メタリン酸マグネシウム、メタリン酸カルシウム、メタリン酸ストロンチウム、メ

タリン酸バリウム等のメタリン酸金属塩；酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ルビジウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等の金属酸化物；金属リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属ルビジウム、金属セシウム等のアルカリ金属；金属マグネシウム、金属カルシウム、金属ストロンチウム、金属バリウム等のアルカリ土類金属等が挙げられ、これらは、それぞれ単独または2種以上を混合して用いることもできる。

[0031] 上記エステル化触媒の中では、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、ニリン酸三マグネシウム、ニリン酸三カルシウム、リン酸一水素二ナトリウム、リン酸一水素二カリウム、ポリリン酸ナトリウム、ポリリン酸カリウム、ポリリン酸マグネシウムまたはポリリン酸カルシウムが好ましく、末端水酸基を残す比較的弱い触媒であるリン酸一水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) がより好ましい。

[0032] 前記エステル化触媒の量は、重合に供される原料モノマーの種類等によって異なるので、一概には決定することができないが、通常、原料モノマー100重量部当たり、好ましくは1～50重量部、より好ましくは1～30重量部、さらに好ましくは1～10重量部である。

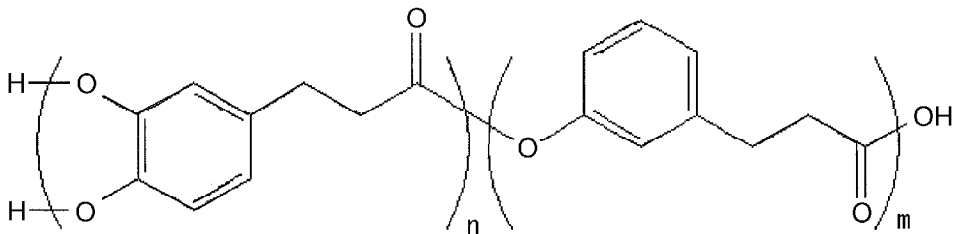
[0033] なお、溶液重合法によってエステル共重合体を調製する場合は、反応に関与しない有機溶媒、例えば、トルエン、ヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。これらの中では、エステル化反応の際に生成した水を容易に除去することができることから、ヘキサンまたはトルエンが好ましい。

[0034] 反応温度は、反応効率を高める観点から、好ましくは130℃以上、より好ましくは150℃以上であり、好ましくは250℃以下、より好ましくは225℃以下である。反応時間は、反応条件等によって異なるので一概には決定することができないが、通常、1～72時間程度であり、好ましくは1～7時間程度である。反応の際の雰囲気は、特に限定されないが、空气中に

含まれている酸素が反応に関与することを防止するために、例えば、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

[0035] 得られるエステル共重合体〔ポリ（DHHCA-co-3HPPA）〕の構造は化5に示す通りである。

[0036] [化5]



[0037] 次に、本発明のポリエステル組成物及び接着剤における接着機構について説明する。

[0038] ムール貝が産出するドーパや漆の主成分であるウルシオールは、カテコール基と呼ばれるベンゼン環のオルト位に2個の水酸基を有した官能基を持ち、有機・無機材料を問わずリバーシブル且つ強力な接着力を示す。

[0039] 本発明のポリエステル組成物を構成するエステル共重合体も、前記自然界に存在するカテコール性接着を模倣したものであり、分子中に有するカテコール基の働きにより強力な接着力を示す。

[0040] 具体的には、ヒドロカフェ酸〔3,4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸（DHHCA）〕と3-（3-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸（3HPPA）とを共重合させると、ヒドロカフェ酸が2つの水酸基を有するが故に、図1に示すような、末端にカテコール基を多数持つ高分子が合成される。

[0041] この多数のカテコール基が作用することで、有機・無機材料を問わず、平滑な表面に対しても分子レベルで強力に接着する。図2は、ガラス表面に対する接着の様子を示すものである。前記カテコール基が、例えば接着対象の表面に含まれる金属や無機物の酸化表面と水素結合や配位結合することで、あるいは、無機物表面の水酸基とカテコール基とのエステル化により、前記強力な接着力が発揮されているものと推測している。

[0042] また、例えばエポキシ樹脂の接着力に匹敵する植物由来接着剤を創製するためには、破壊エネルギー F_{frac} を向上する必要がある。ここで、破壊エネルギー F_{frac} は下記式 (1) で表される。

$$F_{\text{frac}} \doteq F_{\text{surf}} + F_{\text{elas}} + F_{\text{ent}} \quad \cdots (1)$$

F_{surf} : 2つの表面を作るエネルギー

F_{elas} : 破壊に至るまでの弾性エネルギー

F_{ent} : 分子鎖同士の絡み合いのエネルギー

ここで、 $F_{\text{elas}} \doteq \varepsilon_{\text{max}}^2 \cdot E$ (ε_{max} : 破壊歪) である。

[0043] 前記ヒドロカフェ酸 [3, 4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸 (DHHPA)] と 3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 (3HPPA) とを共重合させたエステル共重合体は、各モノマーが二重結合を有していないので、分子鎖中に二重結合を有していない。このため、前記破壊に至るまでの弾性エネルギー (F_{elas}) の値が大きくなって、破壊エネルギー F_{frac} が向上する。

[0044] 前記接着機構からも明らかな通り、強力な接着力を発揮させるためには、カテコール基の導入が不可欠であり、共重合体において、カテコール基を有するヒドロカフェ酸の比率を所定の比率以上とする必要がある。具体的には、エステル共重合体において、ヒドロカフェ酸の比率を5モル%以上とすることが好ましい。ヒドロカフェ酸の比率が5モル%未満であると、十分な接着力を得ることが難しくなるおそれがある。

[0045] 以上、本発明を適用したポリエステル組成物及び接着剤に係る実施形態について説明してきたが、本発明が前述の実施形態に限定されるものでないことは言うまでもなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

[0046] また、本発明のポリエステル組成物の用途に関しても、前記接着剤に限定されるものではなく、いわゆるエンジニアリングプラスチックとして使用することも可能であり、繊維強化プラスチック等に用いることも可能である。接着剤としての用途についても、例えばガラス等への接着に限らず、異種材料間の接着等、用途や対象等を選ばない。

実施例

[0047] 以下、本発明の具体的な実施例について、実験結果に基づいて詳細に説明する。

[0048] エステル共重合体の合成

ヒドロカフェ酸 [3, 4-ジヒドロキシヒドロ桂皮酸 (DHHCA)] と 3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 (3HPPA) とから化4に示す合成経路によりアシドリシス反応を行い、化5に示す構造のエステル共重合体 [ポリ (DHHCA-co-3HPPA)] を合成した。

[0049] 図3は、原料であるDHHCA、3HPPAと得られたエステル共重合体の赤外線吸収スペクトル (IR) である。得られたエステル共重合体では、カルボン酸C=O伸縮振動に対応するピークが消えており、不飽和脂肪酸エステルC=O伸縮振動に対応するピークが出現している。一方、図4はDHHCAの¹H-NMR、図5は3HPPAの¹H-NMR、図6はエステル共重合体 [ポリ (DHHCA-co-3HPPA)] の¹H-NMRである。

[0050] 接着性能評価

DHHCA : 3HPPA = 1 : 1、及びDHHCA : 3HPPA = 1 : 3としてそれぞれエステル共重合体 [ポリ (DHHCA-co-3HPPA)] を合成し、その接着性能を評価した。DHHCA : 3HPPA = 1 : 3として合成したエステル共重合体 [ポリ (DHHCA-co-3HPPA)] の分子量 (GPC測定) は、 $M_n = 25800$ 、 $M_w = 62800$ 、 $M_w / M_n = 2.43$ であった。

[0051] 接着性能は、1 cm × 5 cmの接着面でずり剥離試験を行った。図7はDHHCA : 3HPPA = 1 : 1としたエステル共重合体の試験結果であり、図8はDHHCA : 3HPPA = 1 : 3としたエステル共重合体の試験結果である。DHHCA : 3HPPA = 1 : 1としたエステル共重合体では、7.2 MPaでバルク破壊が起こり、DHHCA : 3HPPA = 1 : 3としたエステル共重合体は測定限界以上であった。

[0052] さらに、図9に示すように、市販のシアノアクリレート系接着剤、カフェ

酸と p-クマル酸とから合成されたエステル共重合体（特許文献 1）、及び、本実施の形態のエステル共重合体〔ポリ（DHHCA-co-3HPPA）〕について、接着強度を計測した。エステル共重合体〔ポリ（DHHCA-co-3HPPA）〕の接着強度（せん断強さ Shear Stress）は、市販のシアノアクリレート系接着剤や、カフェ酸と p-クマル酸とから合成されたエステル共重合体の接着強度よりも遥に大きな値であった。ガラス板の場合には、エポキシ樹脂の接着強度（20 MPa）に匹敵する値（21 MPa）であった。炭素板の場合は、炭素板が脆いために測定中に破壊してしまい、正確な測定に至らなかった。しかし、〔ポリ（DHCA-co-4HCA）〕の結果と、〔ポリ（DHHCA-co-3HPPA）〕のガラス板への接着破壊が凝集破壊であったことを併せて考えると、測定中に、仮に炭素板が破壊されることがなければ、ガラス板と同等の接着力が測定されたと推測される（点線の棒グラフを参照）。鉄板の場合は、15 MPa に迫る値を示した。このように、鉄（無機表面）および炭素板（有機表面）共に良好な接着力を示した。

[0053] 触媒による相違

エステル交換反応の際の触媒として強い触媒（HT）と弱い触媒（ Na_2HPO_4 、ハイドロキシアパタイトなどのリン酸カルシウム）を用い、それぞれエステル共重合体〔ポリ（DHHCA-co-3HPPA）〕を合成した。図 10 に示すように、強い触媒（HT）を用いた場合には、末端水酸基が消失していたのに対して、弱い触媒（ Na_2HPO_4 、ハイドロキシアパタイトなどのリン酸カルシウム）を用いた場合には、末端水酸基が残っていた。そして、末端水酸基が残存する場合の方が強力な接着力が得られた。すなわち、上記弱い触媒を用いることで強い接着力が得られ、上記強い触媒を用いることで弱い接着力を得ることの調整が可能である。

[0054] ヒドロカフェ酸の比率についての検討

$\text{DHHCA} : 3\text{HPPA} = 100 : 0 \sim 0 : 100$ として各種比率でエステル共重合体〔ポリ（DHHCA-co-3HPPA）〕を合成し、それぞ

れ接着強度を計測した。結果を図 11 に示す。

[0055] この図 11 より、ヒドロカフェ酸 (DHCA) の共重合比率を約 5 ~ 40 モル%とすることで、ガラス板の場合も鉄板の場合も強い接着力が得られ (大きな剪断強さ (Shear Stress) が得られ)、特に約 10 ~ 20 モル%とすることで、剪断強さにつき、鉄板は 15 MPa に迫る値を示し、ガラス板は 21 MPa の値を示した。これにより、金属と金属との結合や、金属とスーパーエンジニアリングプラスチックの接合等にも有用であり、例えば、自動車の車体の軽量化やその分解にも寄与することが期待できる。

[0056] 次に、図 12 (a) に示すようにディスク状に成形して、37℃の水中での溶出物・安定性を超高分解能フーリエ変換型質量分析装置 (FT-ICR Mass Spectrometer) を使用して評価した。図 12 (b) より、48 h (時間) まではオリゴマーの溶出が確認されたが、72 h 以降は何も溶出されてこなかった。したがって、歯科用接着剤などの医歯薬学的な用途 (口腔内に使用する接着剤として) として使用する場合には 72 h 以上の水中での保存により (約 3 日間精製することとすれば)、低分子量分画による影響を回避できると考えられる。上記精製方法によれば、水中安定性にも一定の効果を発揮すること、また、触媒を敢えて除去しなくとも、人体への影響を避けることができることが分かる。

[0057] 次に、ポリ (DHCA-co-3HPA) の熱物性試験を行なった。熱物性試験は、室温から 180℃の範囲での融解性試験 (軟化温度) の測定を行なった。図 13 にその結果を示す。この図 13 より、約 36 ~ 37℃付近に T_g と見られる吸熱のピークを確認した。これにより、歯科用接着剤などの人体への応用が期待できると考えられる。そして、目視により 60 ~ 120℃で融解を確認した。

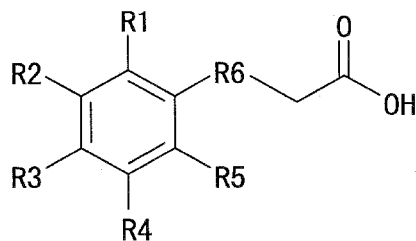
[0058] 以上、本発明の天然物由来の成分を用いた新規なポリエステル組成物及び接着剤は、ホットメルト型の接着剤として、また、前記溶媒に溶かして使用可能であること、また、これら両方を併用して使用したり、各種フィラー等を含むさせたり、他の接着剤と混合して使用することもできる。

請求の範囲

[請求項1] ヒドロカフェ酸またはその誘導体を構成モノマーとする共重合体を主体とするポリエステル組成物。

[請求項2] 前記ヒドロカフェ酸またはその誘導体下記化1で表されることを特徴とする請求項1記載のポリエステル組成物。

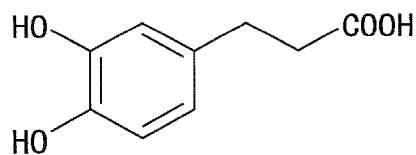
[化1]



(ただし、式中、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも2以上がOHであり、他は任意の置換基である。また、 R^6 はアルキルデン鎖である。)

[請求項3] 前記ヒドロカフェ酸またはその誘導体下記化2で表されるヒドロカフェ酸であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル組成物。

[化2]



[請求項4] 前記ヒドロカフェ酸またはその誘導体の含有量が共重合体の5モル%以上であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項記載のポリエステル組成物。

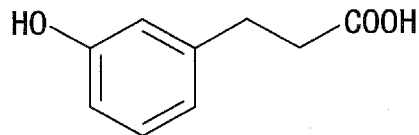
[請求項5] 前記ヒドロカフェ酸またはその誘導体は、エステル結合可能なカルボキシル基及び水酸基を有するモノマーと共重合されていることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項記載のポリエステル組成物。

[請求項6] 前記エステル結合可能なカルボキシル基及び水酸基を有するモノマーがヒドロキシフェニルプロピオン酸であることを特徴とする請求項

5 記載のポリエステル組成物。

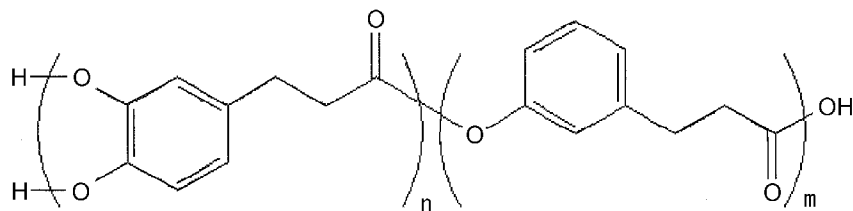
[請求項7] 前記ヒドロキシフェニルプロピオン酸が、下記化3で表される3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル組成物。

[化3]



[請求項8] ヒドロカフェ酸またはその誘導体を構成モノマーとする共重合体が下記化5で表される構造を有することを特徴とする請求項1記載のポリエステル組成物。

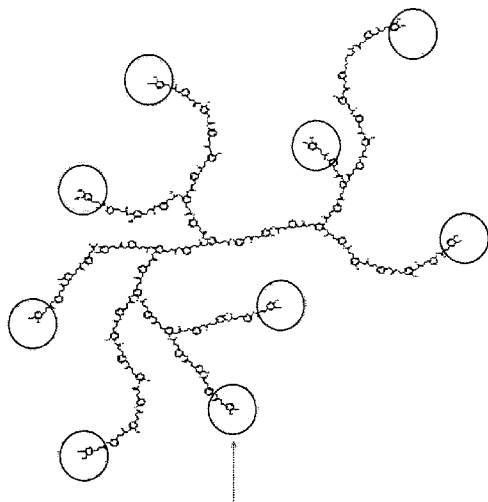
[化5]



[請求項9] 前記ヒドロカフェ酸またはその誘導体及びエステル結合可能なカルボキシル基及び水酸基を有するモノマーのいずれもが天然物由来の成分であることを特徴とする請求項1から8のいずれか1項記載のポリエステル組成物。

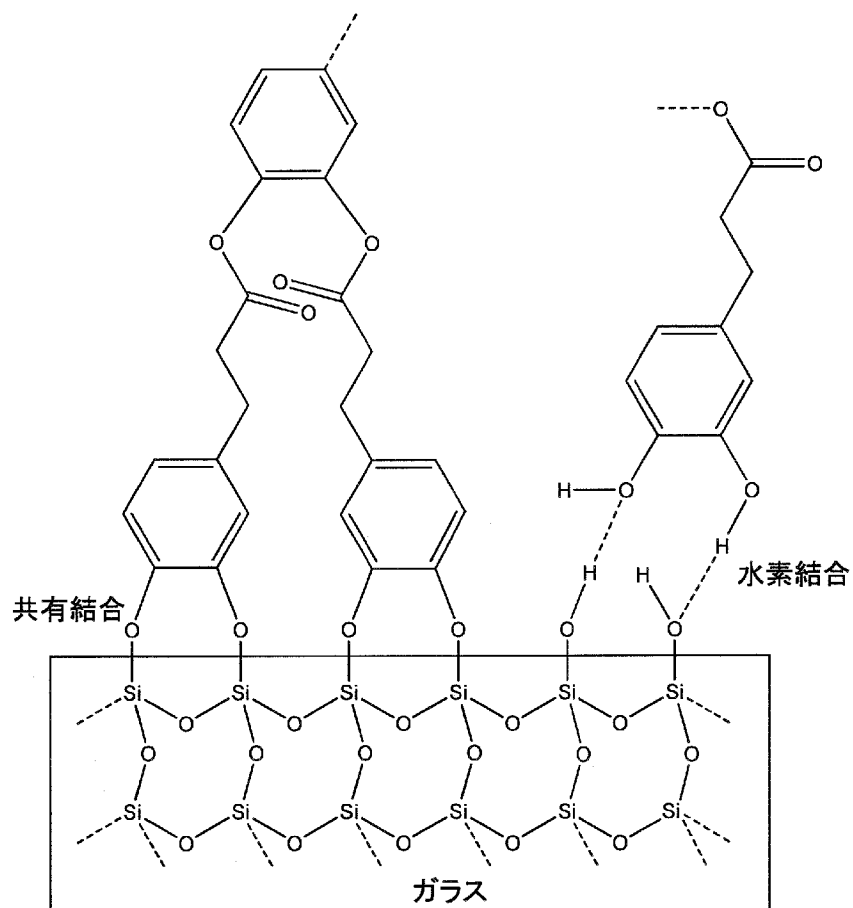
[請求項10] 請求項1から9のいずれか1項記載のポリエステル組成物を用いた接着剤又は樹脂成形品。

[図1]

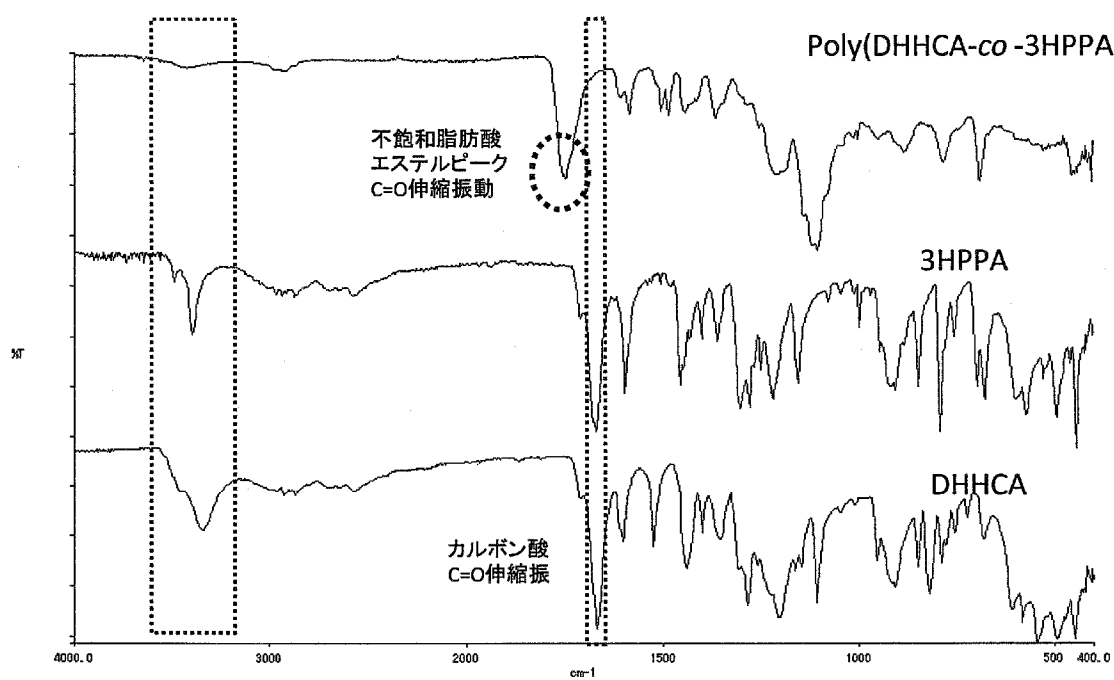


高分岐高分子の分岐鎖末端に接着性分子
(カテコール基)が存在する。

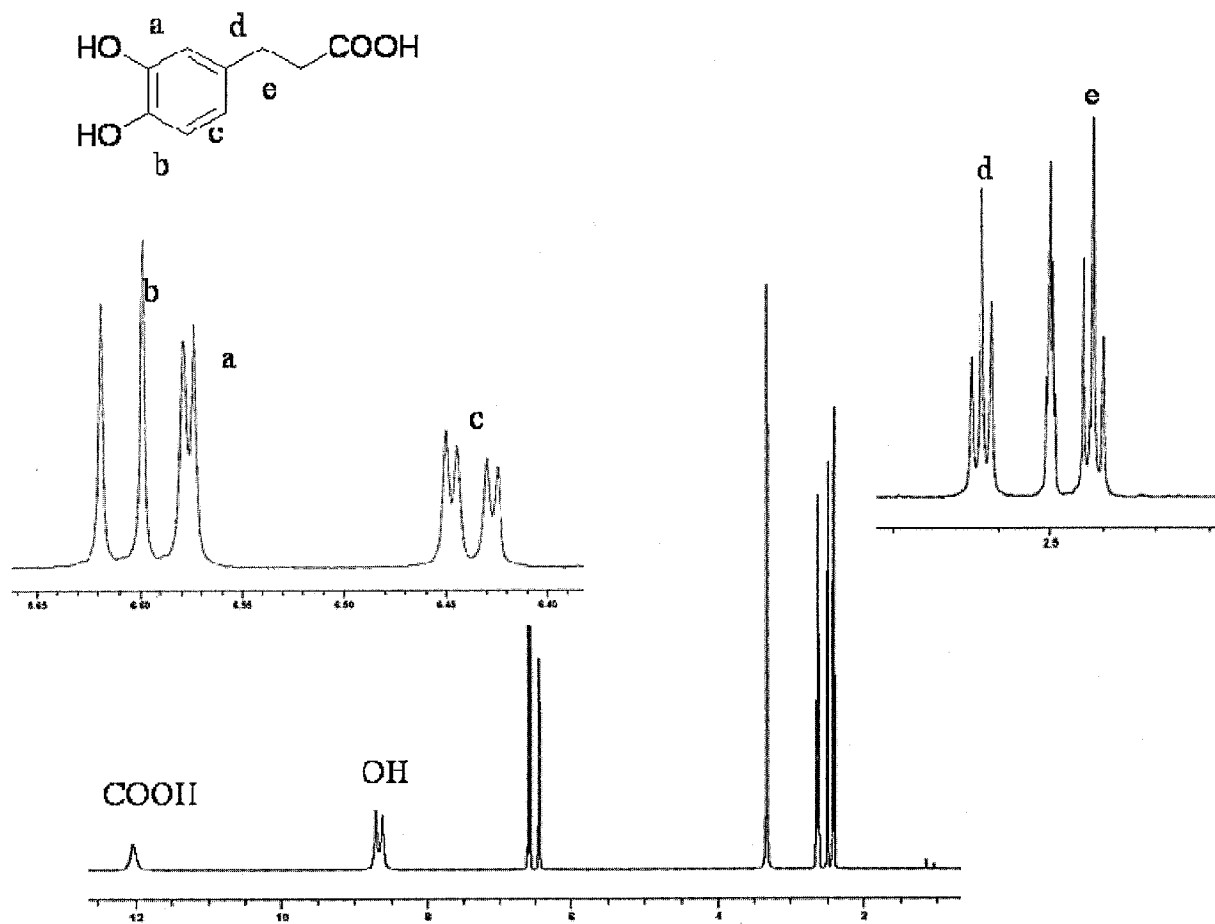
[図2]



[図3]

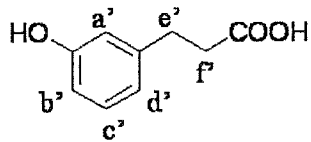
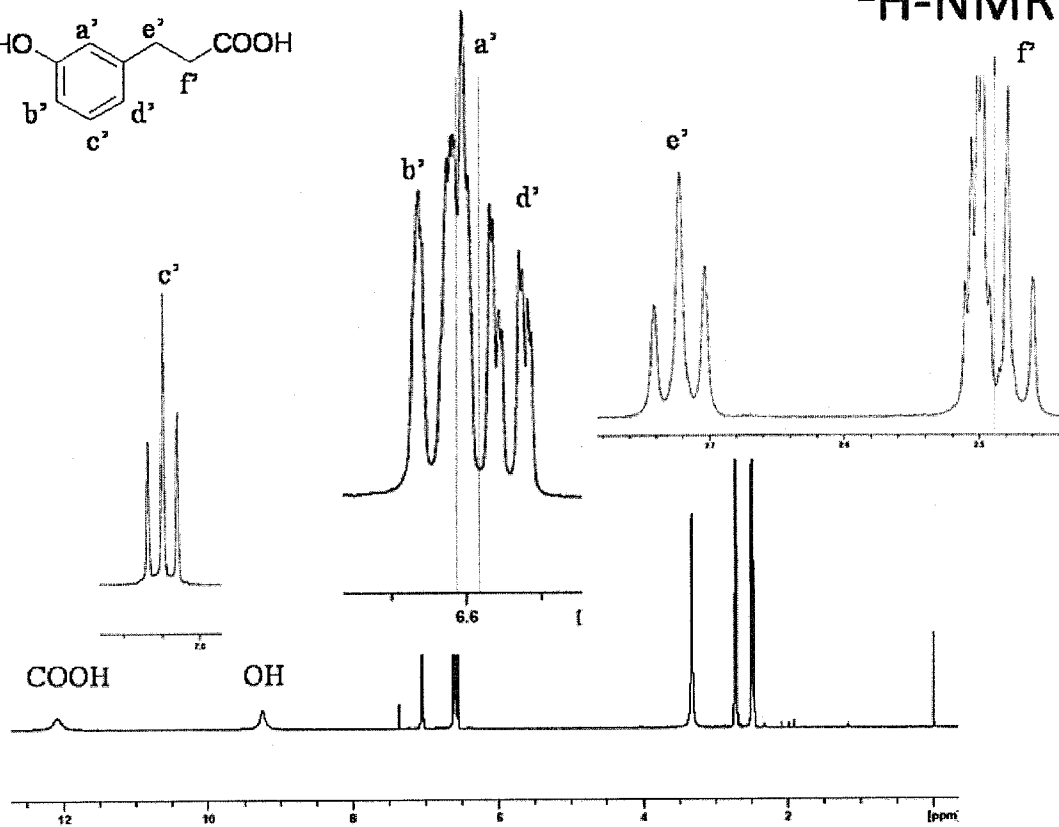


[図4]

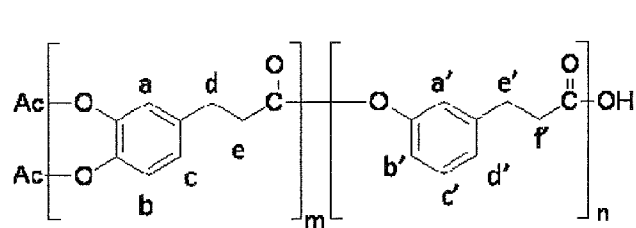
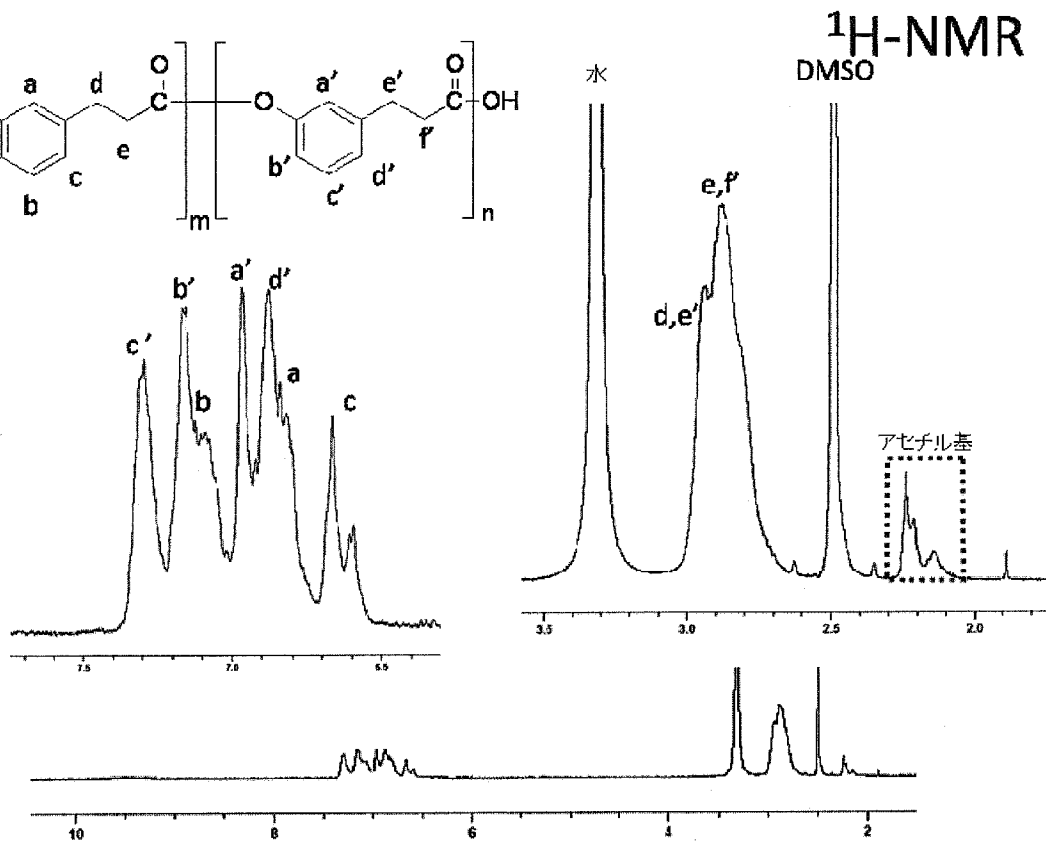


[図5]

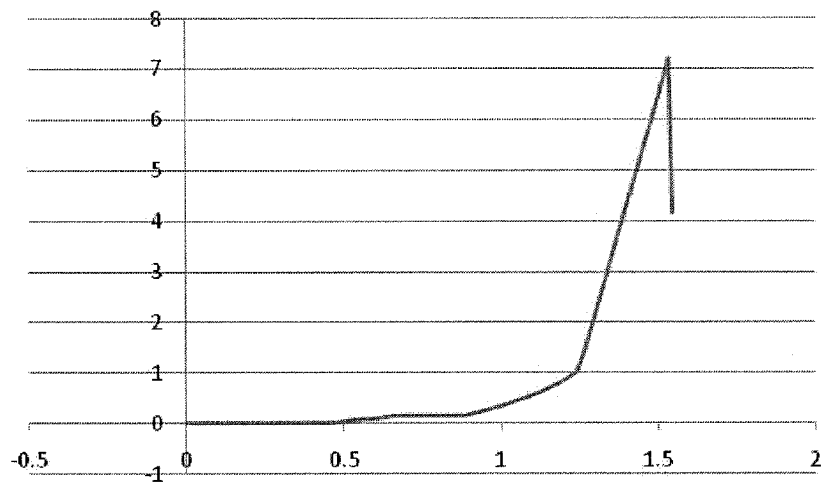
3HPPA

 $^1\text{H-NMR}$ 

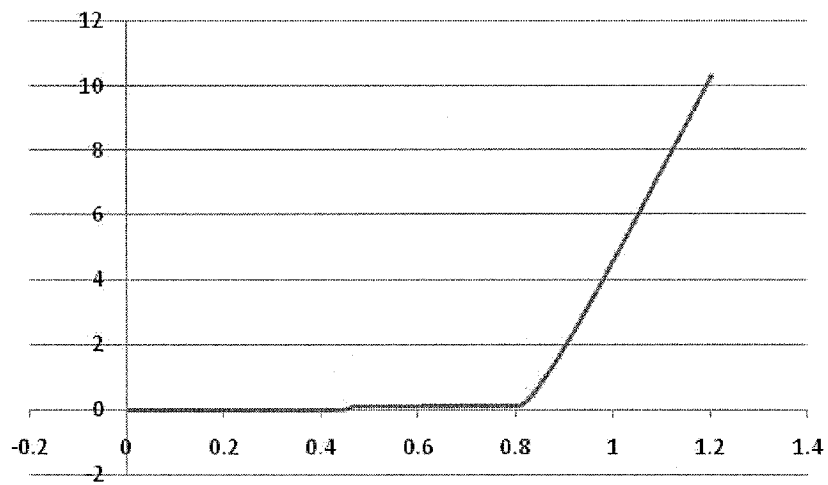
[図6]

 $^1\text{H-NMR}$ 

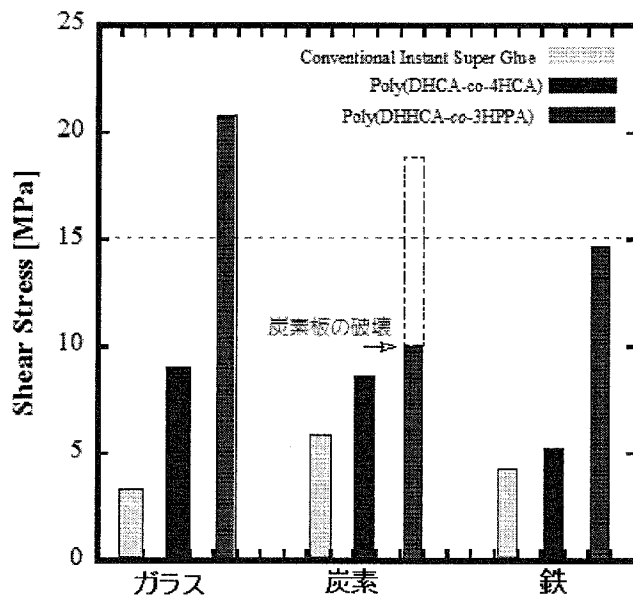
[図7]



[図8]



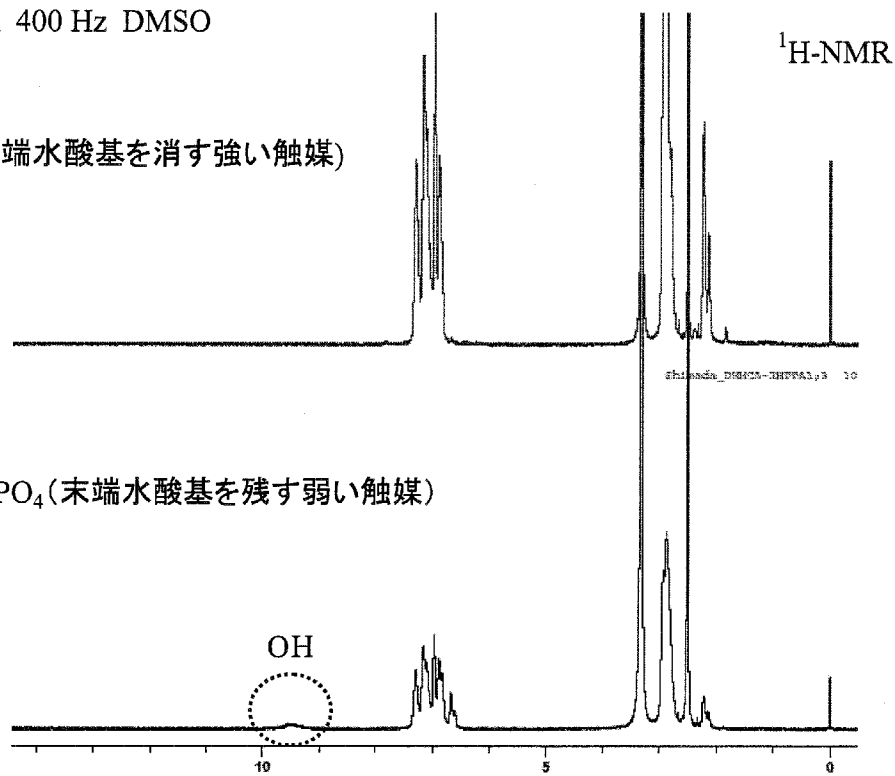
[図9]



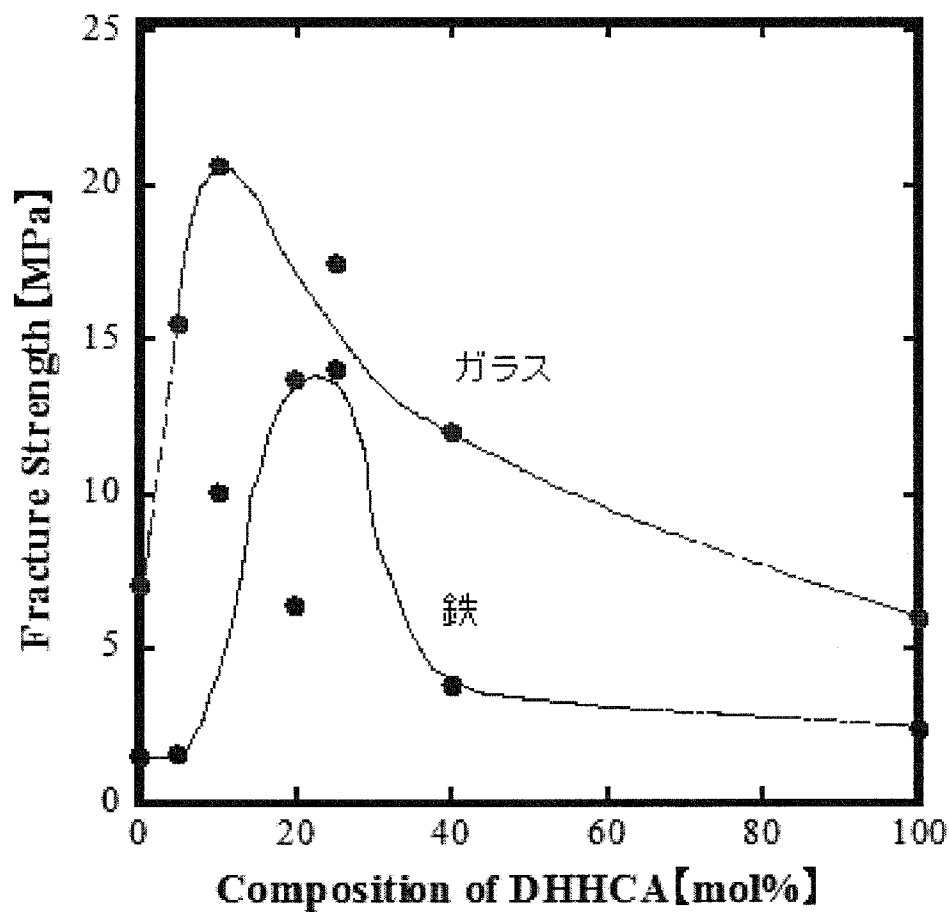
[図10]

 $^1\text{H-NMR}$ 400 Hz DMSO

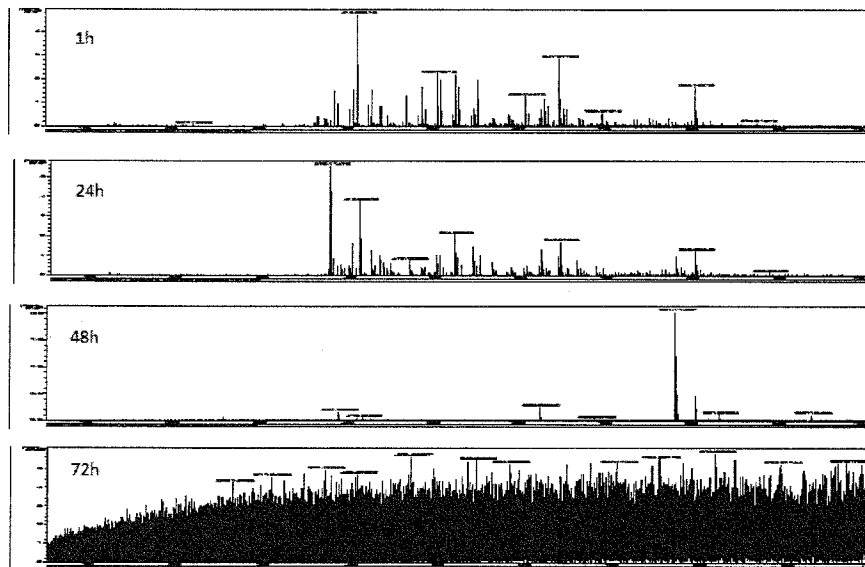
HT(末端水酸基を消す強い触媒)



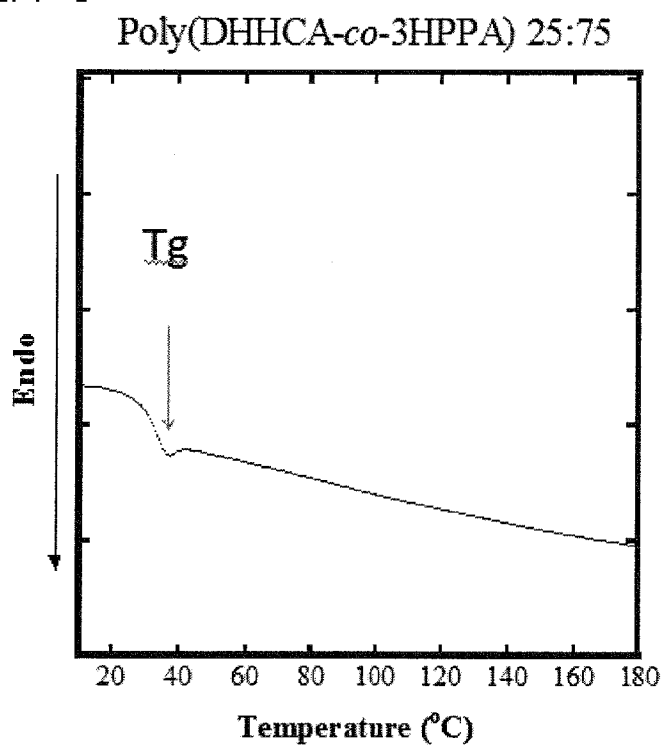
[図11]

Poly(DHHCA-co-3HPPA)

[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/03(2006.01)i, C08G63/06(2006.01)i, C09J167/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L67/00-67/03, C08G63/00-63/91, C09J167/00-167/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	D. Kaneko, S. Kinugawa, K. Matsumoto, T. Kaneko, Terminally-catecholized hyper-branched polymers with high performance adhesive characteristics, Plant Biotechnology, 2010.07.15, Vol.27, No 3, 293-296	1-10
Y	Kagaku Daijiten 5, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., 15 April 1961 (15.04.1961), 349-350	1-10
A	WO 2009/54112 A1 (Japan Advanced Institute of Science and Technology), 30 April 2009 (30.04.2009), entire text & US 2010/0249259 A1 & WO 2009/054113 A1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 February, 2012 (03.02.12)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2012 (14.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L67/03(2006.01)i, C08G63/06(2006.01)i, C09J167/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L67/00-67/03, C08G63/00-63/91, C09J167/00-167/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	D. Kaneko, S. Kinugawa, K. Matsumoto, T. Kaneko, Terminally-catecholized hyper-branched polymers with high performance adhesive characteristics, Plant Biotechnology, 2010.07.15, Vol.27, No 3, 293-296	1-10
Y	化学大辞典 5, 共立出版株式会社, 1961.04.15, 349-350	1-10
A	WO 2009/54112 A1 (国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学) 2009.04.30, 文献全体 & US 2010/0249259 A1 & WO 2009/054113 A1	1-10

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡▲崎▼ 忠

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 5 1 5