

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290020

(P2005-290020A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8G 85/00	CO8G 85/00	4J002
CO8G 59/62	CO8G 59/62	4J031
CO8L 101/00	CO8L 101/00	4J036

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2004-102373 (P2004-102373)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成16年3月31日(2004.3.31)	(72) 発明者	廣瀬 重雄 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	島山 兵衛 福井県丹生郡越廼村八ツ俣73-8
		Fターム(参考)	4J002 AB01X AB04X AH00X CD04W CD08W DA036 DA086 DA116 DC006 DJ036 DJ046 DL006 FD016 GB00 GH01 GH02 GJ01 4J031 BA09 BA24 BA26 BA28 BB02 BD03 BD12 BD13 CA06 CB02 4J036 AA01 AB01 AB10 AG04 DB05 DB16 FB02 FB18 JA01 JA06

(54) 【発明の名称】 フェノール硬化物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 p - ヒドロキシ桂皮酸などの化合物を重合されて得られる新規な重合体及び共重合体並びにこれらを含む新規な複合体の提供。

【解決手段】 p - ヒドロキシ桂皮酸および/または p - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子内に有する誘導体および/またはフェノール残基を有する化合物からなる重合体、及び前記 p - ヒドロキシ桂皮酸および/または p - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子内に有する誘導体および/またはフェノール残基を有する化合物と、ジグリシジルエーテル化合物および/またはポリグリシジルエステル化合物からなる共重合体並びに複合体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

p - ヒドロキシ桂皮酸および / または p - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を 2 つ以上分子内に有する誘導体および / またはフェノール残基を有する化合物からなることを特徴とする重合体。

【請求項 2】

前記請求項 1 記載の重合体と充填物からなることを特徴とする複合体。

【請求項 3】

前記請求項 1 記載の p - ヒドロキシ桂皮酸および / または p - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を 2 つ以上分子内に有する誘導体および / またはフェノール残基を有する化合物と、ポリジグリシジルエーテル化合物および / またはポリグリシジルエステル化合物からなることを特徴とする共重合体。

10

【請求項 4】

前記請求項 3 記載の共重合体と充填物からなることを特徴とする複合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェノール硬化物及びその製造方法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。

20

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。

30

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ー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。

40

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 C O O H 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り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、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。

50

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】

10

【0004】

本発明の課題は、p - ヒドロキシ桂皮酸などの化合物を重合されて得られる新規な重合体及び共重合体並びにこれらを含む新規な複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】

本発明者らは、前記課題について鋭意研究し、以下の事柄を見出した。

p - ヒドロキシ桂皮酸および/またはp - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子内に有する誘導体および/またはフェノール残基を有する化合物を酸化重合させることにより新規な硬化物が得られること、p - ヒドロキシ桂皮酸および/またはp - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子内に有する誘導体および/またはフェノール残基を有する化合物を、ポリジグリシジルエーテル化合物および/またはポリグリシジルエステル化合物と反応させて得られる生成物を酸化重合させることにより、新規な硬化物が得られることを見出した。

20

【0006】

具体的には、4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシ桂皮酸などの化合物を酸化重合することにより新規な硬化物がえられること、4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシ桂皮酸2モルをジグリシジルエーテル化合物1モルと反応させることにより、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、F E G F A E)が得られること、この重合体を酸化重合することにより新規な硬化物がえられることを見出した。

30

【0007】

本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) p - ヒドロキシ桂皮酸および/またはp - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子内に有する誘導体および/またはフェノール残基を有する化合物からなることを特徴とする重合体。

(2) 前記(1)記載の重合体と充填物からなることを特徴とする複合体。

(3) 前記(1)記載のp - ヒドロキシ桂皮酸および/またはp - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子内に有する誘導体および/またはフェノール残基を有する化合物と、ポリジグリシジルエーテル化合物

および/またはポリグリシジルエステル化合物からなることを特徴とする共重合体。

40

(4) 前記(3)記載の共重合体と充填物からなることを特徴とする複合体。

【発明の効果】

【0008】

本発明により得られる重合体は、非線形光学材料、塗料及び化粧品などの添加剤、接着剤として用いることができる。また、これと充填材を含む複合体は、各種塗装及び表面加工物質として用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の原料物質は、以下の通りである。

(1) p - ヒドロキシ桂皮酸、(2) p - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子

50

内に有する誘導体、及び(3)フェノール残基を有する化合物である。

これらは、単一成分である必要はなく、これらの成分を適宜組合せて得られる複数成分から構成されるものであって差支えない。以下に各成分について説明する。

【0010】

(1) p - ヒドロキシ桂皮酸

ヒドロキシ置換されている桂皮酸である。4 - ヒドロキシ - 桂皮酸及びその誘導体である。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。

【0011】

(2) p - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子内に有する誘導体

前記(1)の化合物を残基が2つ以上の組合せとなって、高分子マトリックス中に含まれる重合体である。このような重合体には、エチレン、プロピレン、スチレンを含むビニル重合体を挙げることが出来る。

【0012】

(3) フェノール残基を有する化合物

フェノール残基を有する化合物であり、天然に存在する化合物である。具体的には、(a)木材成分のリグニン、(b)ウルシ及び(c)オリザノールなどが含まれる。

前記木材成分についての具定例は、アシドリシスリグニン、アルコリシスリグニン、アルカリリグニン、クラフトリグニン、リグニンスルホン酸塩などをあげることができる。

また、各種うるしについては、うるしの成分であるウルシオールを挙げることができる。

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

【0013】

前記原料物質に組合せる物質としては、ポリジグリシジルエーテル化合物および/またはポリグリシジルエステル化合物を用いる。

これは、ジグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル基を有する化合物である。

具体的には、ダイマー酸ジグリシジルエステル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

このジグリシジルエーテル化合物1モルに対して、前記(1)p - ヒドロキシ桂皮酸、(2)p - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子内に有する誘導体、及び(3)フェノール残基を有する化合物から選ばれる一化合物又はこれらの二又は三化合物からなる原料物質は、2モルの割合で反応させる。

【0014】

前記(1)p - ヒドロキシ桂皮酸、(2)p - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子内に有する誘導体、及び(3)フェノール残基を有する化合物から選ばれる一つの化合物又はこれら二つ又は三つの化合物、(1)p - ヒドロキシ桂皮酸、(2)p - ヒドロキシ桂皮アルコール残基を2つ以上分子内に有する誘導体、及び(3)フェノール残基を有する化合物から選ばれる一つの化合物又はこれら二つ又は三つの化合物とポリジグリシジルエーテルおよび/またはポリグリシジルエステル化合物を反応させて得られる生成物は、空气中で酸化重合させることにより硬化させることができる。

空气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。

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。

10

20

30

40

50

【0015】

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。

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（実施例1）、-0.2（実施例2）、-2.5（実施例3）であり、零度以下となっている。

【0016】

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。

【0017】

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】

【0018】

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體（フェルラ酸ポリエチレングリコール誘導體、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℃、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】

【0019】

FEGFAE 1部と α -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℃、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。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】

【0020】

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體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體（フェルラ酸ダイマー酸誘導體、DAFAE）を得た。このDAGFAE 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℃、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 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。

10

20

30

40