

# トリメチロールプロパンの エステル化反応性と ポリエステル骨格中での形態

Reactivity of Trimethylolpropane Unit during Polyesterification and  
Branched Structure in Polyester Backbone



AT 研究所  
第1部  
川村 力  
Chikara  
Kawamura

## Summary

Polyester is one of the most widely used main binders for various kinds of coatings. Polyesters used in coatings usually have branched structures and relatively low molecular weights. Thus their properties such as solubility to solvents, compatibility with other ingredients and curability are superior to conventional linear polyesters. In particular, introduction of branched structure in polyester backbone is required to ensure enough terminal functional groups for cross-linking reaction and the formation of films with satisfactory properties.

In this study, we analyzed the reactivity of the hydroxyl groups of TMP which is used to introduce branched structures in polyester backbones during polycondensation processes, and the branched structures in the polyester backbones with  $^{13}\text{C}$  NMR. Specifically, we investigated the effects of the glycols which are used in the copolycondensation with TMP and the dibasic acids which directly condense with TMP on the reactivity of the hydroxyl groups of TMP units during the polycondensation process and on the branched structures in the polyester backbones. The following results were obtained in this experiment.

- 1) Glycols having more reactive hydroxyl groups in the copolycondensation with TMP form definitively less branched structures in the polyester backbones.
- 2) Even when a different kind of dibasic acid which directly condense with TMP is employed, if the reactivities of the hydroxyl groups of the glycols are comparable to each other, the degree of branching in the polyester backbone results in almost the same as when the other glycols are used, even though different reaction behaviors occur during the polycondensation process.
- 3) As the hydroxyl groups of TMP are more esterified, the residual hydroxyl groups show lower reactivity in the polycondensation process. This difference of the reactivity is more remarkable at lower reaction temperatures.

The above stated results suggested that it is necessary to consider the difference in reactivity of hydroxyl groups between TMP and glycols, between TMP monomer, TMP mono- and diester, and the temperature dependence of the difference between the reactivities of the hydroxyl groups, in order to control branched structure in polyester backbone utilizing TMP.

## 要 旨

ポリエステルは塗料の主要な材料の一つである。一般に塗料に使用されるポリエステルは分岐構造を有し分子量が比較的 low、溶剤への溶解性、他成分との相容性および硬化性に優れる。特に、ポリエステル骨格への分岐構造の導入は、硬化反応に必要な末端官能基の量を確保し、機能目標を満たす塗膜を形成するのに不可欠である。

本研究では、ポリエステル骨格に分岐構造を導入する目的で利用される三官能性の多価アルコールであるトリメチロールプロパン (TMP) の重縮合反応経時での TMP の水酸基のエステル化反応性および、生成ポリエステル骨格中での TMP の形態を核磁気共鳴分光法 (NMR) で解析した。具体的には、TMP と共縮合するグリコール種および TMP と直接縮合反応する二塩基酸種と、TMP の水酸基のエステル化反応性および生成するポリエステル骨格中での TMP の形態との関係を把握し、以下の結果を得た。

- 1) TMP と共縮合するグリコールの水酸基のエステル化反応性が高いほど最終的に生成するポリエステルの分岐度は低い。
- 2) TMP と直接縮合反応する二塩基酸種が異なっても、共縮合するグリコールの水酸基のエステル化反応性が同等であれば、重縮合経時での反応挙動に係わらず、最終的に生成するポリエステルの分岐度は同等である。
- 3) TMP がエステル化されればされるほど、残存した水酸基のエステル化反応性が低くなる傾向があり、この反応性差は反応温度が低いほど顕著である。

以上の結果より、TMP を利用してポリエステルの分岐構造を制御する場合、TMP の水酸基と共重合するグリコールの水酸基とのエステル化反応性差および TMP の各形態 (モノマー、1 個または 2 個エステル結合を有する TMP) における水酸基のエステル化反応性差、及びこれらの水酸基のエステル化反応性差の温度依存性等も考慮する必要がある。

## 1. 緒言

ポリエステルは塗料の主要な材料の一つであり、塗料用樹脂として広く使用されている。これは、種々の多価アルコールと多塩基酸の組み合わせにより、多様な性質、性能を有する樹脂が合成できるからである。

塗料用樹脂には、溶剤への溶解性、硬化剤等の他の成分との相容性及び硬化反応による強靱な塗膜形成能等が要求されるので、一般に塗料に使用されるポリエステルは分岐構造を有し、比較的分子量である。特に、骨格に分岐構造を導入することにより、一分子中に多数の末端基すなわち塗膜形成の硬化反応に寄与する官能基を数多く確保することで、緻密な架橋構造を有する硬化塗膜を形成することが可能となる。

本研究では、ポリエステル骨格に分岐構造を導入する目的で使用される一分子中に三個の水酸基を有する代表的な多価アルコールであるトリメチロールプロパン (TMP) の重縮合反応経時での水酸基の反応性及び、生成したポリエステル骨格中での TMP の形態を核磁気共鳴分光法 (NMR) で解析した。

TMP を含有するポリエステルの構造及び、重縮合を NMR で解析した例は多く、S. Hvilsted<sup>1)</sup> はアジピン酸 (AD) / イソフタル酸 (i PA) // TMP / ネオペンチルグリコール (NPG) のモノマー組成からなるポリエステルの TMP、NPG 部位の定量的な構造解析を行っている。R. Petiaudら<sup>2), 3)</sup> は無水フタル酸 (PA) / アゼライン酸 (AZ) // TMP の三成分からなる重縮合をまた、M. J. C. Cuderoら<sup>4)</sup> は PA // TMP の二成分の重縮合を NMR で追跡し反応解析を行っている。しかし、これらの系は多価アルコールとして TMP が多く用いられており、一般的な塗料用ポリエステルと比較して分岐成分が著しく多い系である。

著者らも、AD // TMP / 1,6-ヘキサンジール (1,6-HD)、i PA // TMP / 1,6-HD 及び、AD / i PA // TMP / 1,6-HD モノマー組成の重縮合の解析を行い、TMP の各形態 (TMP モノマー及び、1 または 2 個エステル結合を有する TMP) の水酸基のエステル化反応性は同程度であるが、1,6-HD 由来の水酸基 (1,6-HD モノマーまたはエステル結合を 1 個有する 1,6-HD) より低いことを示した<sup>5)</sup>。さらに、三官能性以上の多価アルコールである TMP、ペンタエリスリトール (PE) 及び、グリセリン (G) のポリエステル骨格中での分岐度を比較する目的で、AD // TMP / 1,6-HD、AD // PE / 1,6-HD 及び、AD // G / 1,6-HD モノマー組成の重縮合の解析を行い、水酸基のエステル化反応性は TMP が最も高く、PE、G の順であることを示した<sup>6), 7)</sup>。

本研究では TMP と共縮合するグリコール及び、TMP と縮合反応する二塩基酸が、TMP の水酸基の反応性及び、生成したポリエステル骨格中での TMP の形態 (分岐構造) に及ぼす影響の検討を行った。グリコールとして二つの水酸基間に六個のメチレン基を有し水酸基のエステル化反応性が高い 1,6-HD、二つの水酸基間のメチレン基が二個で両末

端の距離が短く水酸基の反応性が低いエチレングリコール (EG) さらに、水酸基に対し  $\beta$  位の炭素に二個のメチル基を有し立体障害が大きく反応性の低い NPG を選定した<sup>8)</sup>。二塩基酸として、脂肪族系の二つのカルボキシル基の間に四個のメチレン基を有する AD 及び、芳香族系では隣接した炭素 (オルト位) にカルボキシル基を有する PA と 1 番目と 3 番目の炭素 (メタ位) にカルボキシル基を有する i PA を選定した。

## 2. 実験

### 2.1 重縮合反応

図1に使用した二塩基酸、多価アルコールの構造式を、表1に反応追跡を行った重縮合のモノマー組成を示す。AD、PA、i PA、1,6-HD、TMP、EG、NPG は工業品をそのまま用いた。

重縮合-1~5は、全てのモノマーを無触媒下、100℃から240℃まで、20℃/時間の速度で昇温し、生成した縮合水を系外へ除去しながら重縮合反応を行った。10℃毎にサンプリングを行い、重縮合反応の解析を行った。

### 2.2 NMRの測定

NMR 分光器は日本電子株式会社製 EX-400 (100.4 MHz の <sup>13</sup>C NMR) を使用した。<sup>13</sup>C NMR の測定はシングルパルス <sup>1</sup>H 完全デカップリング法で測定溶媒が重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-D6) の場合、測定温度は 80℃、重水素化アセトン (アセトン-D6) の場合は、40℃で行い、濃度は全て 20 wt% とした。内部標準として各種重水素化溶媒のシグナルを利用した。

<sup>13</sup>C NMR の測定条件は、データ取り込み時間 (ACQTM): 0.544 秒、データ取り込み完了から次のパルスまでの待ち時間 (PD): 1.456 秒、パルス幅 (PW1): 45° パルス相当、スペクトル観測幅 (OFR): 3012.5 Hz、データポイント数 (POINT): 32768、積算回数 (SCAN): 2048 回で行った。<sup>13</sup>C NMR の本測定条件で得られたシグナル強度の積分値より定量的解析が可能であると判断した<sup>5)</sup>。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 <sup>13</sup>C NMRによるポリエステルの構造解析

図2~6に重縮合反応の追跡結果に基づき、生成物のシグナルを帰属した結果を示す。

図2 (重縮合-2)、図3 (重縮合-4) に骨格中の TMP 部位のシグナルを帰属した結果を示す。この領域 (40.0 ~ 45.0 ppm) のシグナルは TMP の 4 級炭素に帰属され、TMP とエステル結合を形成する酸種 (AD、PA、i PA) に係わらず、各シグナルを低磁場側 (高 ppm 側) から順に、TMP モノマー [TMP]、エステル結合を 1 個有する TMP 部位 [TMP-1]、エステル結合を 2 個有する TMP 部位 [TMP-2]、全ての水酸基がエステル結合を形成した TMP 部位 [TMP-3] の 4 級炭素に帰属した。

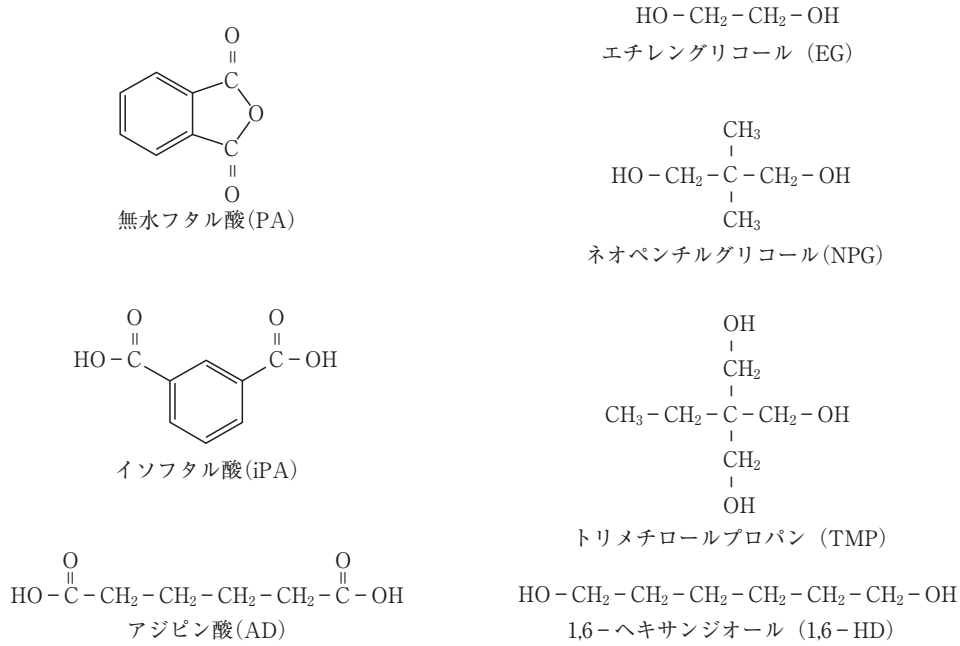


図1 ポリエステル原料の構造式

表1 重縮合のモノマー組成

	モノマー組成(mol)						
	二塩基酸			分岐モノマー	グリコール		
	AD	PA	iPA	TMP	1,6-HD	EG	NPG
重縮合-1	0.80	—	—	0.20	0.80	—	—
重縮合-2	0.80	—	—	0.20	—	0.80	—
重縮合-3	0.80	—	—	0.20	—	—	0.80
重縮合-4	—	0.80	—	0.20	0.80	—	—
重縮合-5	—	—	0.80	0.20	0.80	—	—

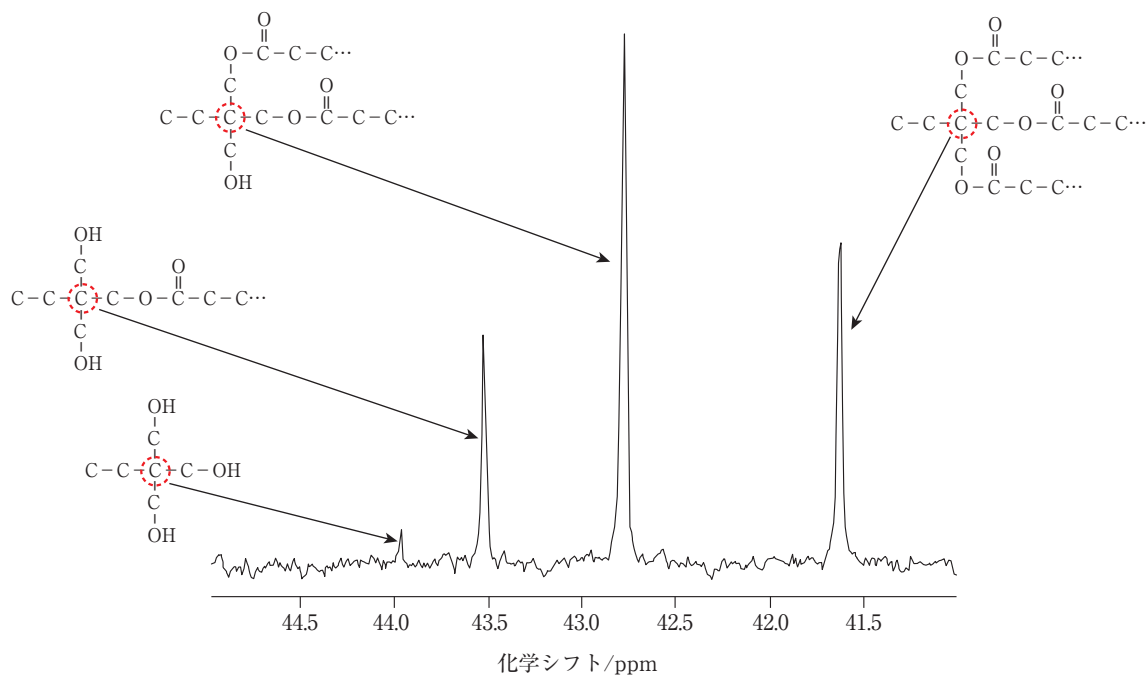


図2 重縮合-2(AD//TMP/EG)の<sup>13</sup>C NMRスペクトル

二塩基酸がADである重縮合-1~3においてDMSO-D6を測定溶媒としたNMR測定では、[TMP-3]の4級炭素シグナルとDMSO-D6のシグナルが重なり、TMPの各形態の定量的解析は困難であった。それに対して、**図2**に示す様に、測定溶媒としてアセトン-D6を使用することにより、TMPの各形態のシグナルの分離が可能であったので、測定溶媒としてアセトン-D6を用いた。重縮合-2では低磁場側から順に、44.0 ppmのシグナルを[TMP]、43.5 ppmのシグナルを[TMP-1]、42.8 ppmのシグナルを[TMP-2]、41.6 ppmのシグナルを[TMP-3]の4級炭素にそれぞれ

帰属した。

二塩基酸が芳香族系の酸(PA、iPA)である重縮合-4と-5では、**図3**に示す様に測定溶媒としてDMSO-D6を使用しても、TMPの全ての形態のシグナルの分離が可能であったため、測定溶媒として用いた。重縮合-3では低磁場側から順に、42.9 ppmのシグナルを[TMP]、42.4 ppmのシグナルを[TMP-1]、41.6 ppmのシグナルを[TMP-3]の4級炭素にそれぞれ

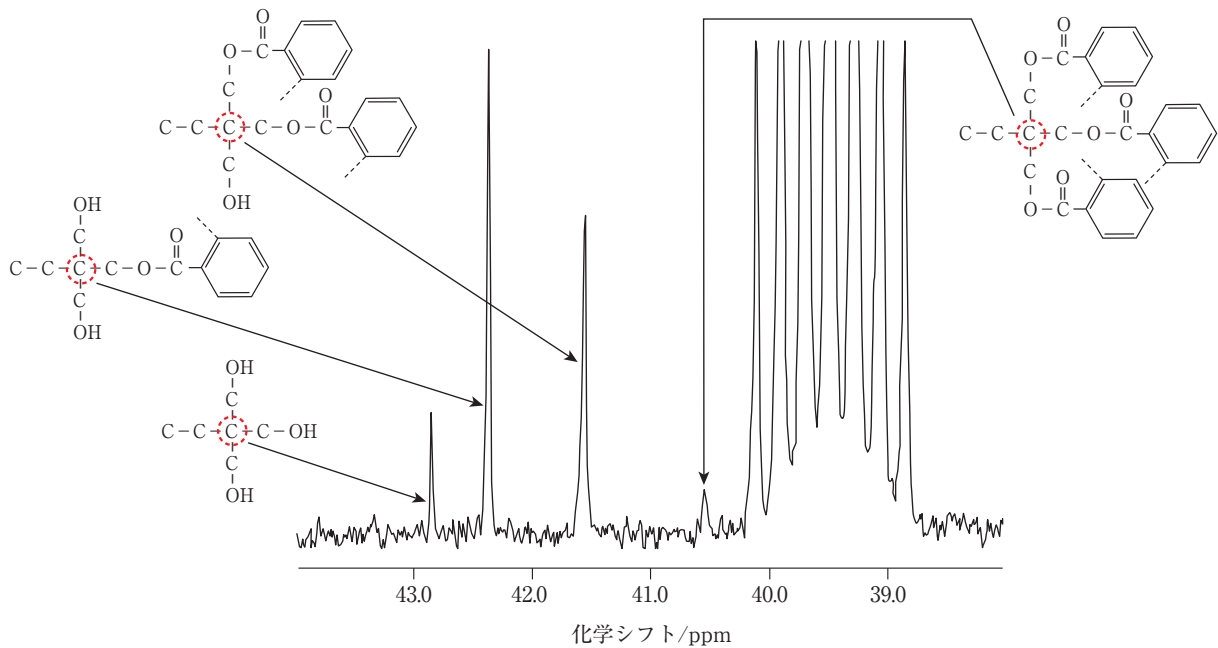


図3 重縮合-4(PA//TMP/1,6-HD)の<sup>13</sup>C NMRスペクトル

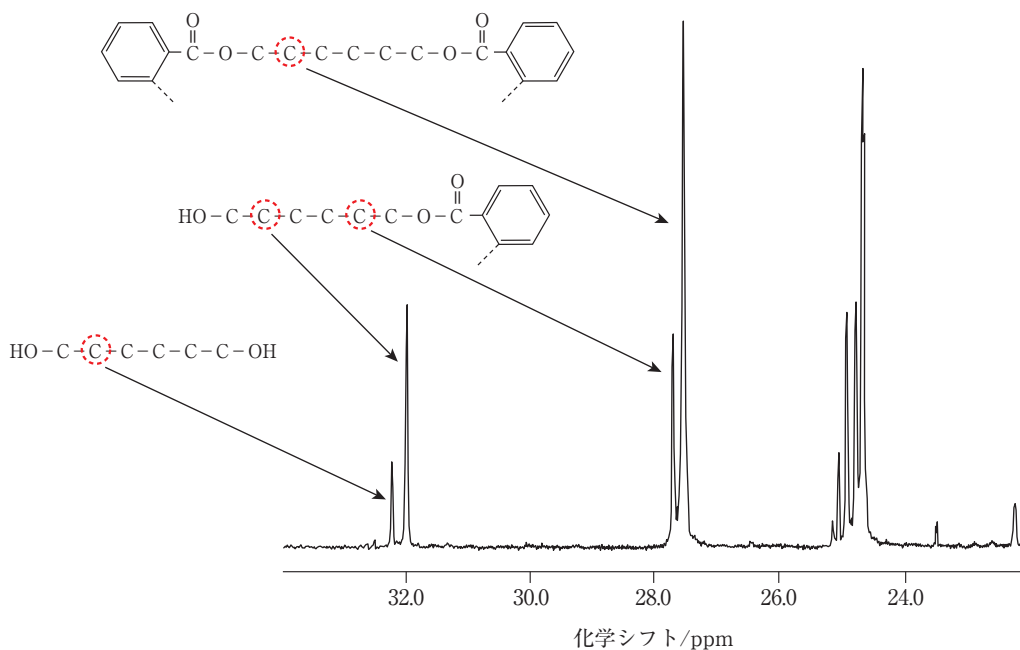


図4 重縮合-4(PA//TMP/1,6-HD)の<sup>13</sup>C NMRスペクトル

図4(重縮合-4)にポリエステル骨格中の1,6-HD部位のシグナルを帰属した結果を示す(20%アセトン-D6溶液40℃で測定)。この領域(26.0~33.0 ppm)のシグナルは1,6-HD部位の水酸基、またはエステル結合に対しβ位の炭素に帰属され、1,6-HDの両末端の形態の違い(水酸基又はエステル結合)による4種類のシグナルが認められた。すなわち、32.0 ppm付近の低磁場側のシグナル(32.3 ppm)を未反応の1,6-HDモノマー[HD]、高磁場側のシグナル(32.0 ppm)をエステル結合を1個有する1,6-HD部位[HD-1]の水酸基に対しβ位の炭素に帰属した。さらに、28.0 ppm付近の高

磁場側のシグナル(27.5 ppm)を両末端にエステル結合を2個有する1,6-HD部位[HD-2]、低磁場側のシグナル(27.7 ppm)を[HD-1]のエステル結合に対しβ位の炭素に帰属した。同様の傾向は、二塩基酸がiPAである重縮合-5、脂肪族系の酸(AD)である重縮合-1でも認められた<sup>8)</sup>。

図5(重縮合-2)、図6(重縮合-3)にポリエステル骨格中のEG部位とNPG部位のシグナルを帰属した結果を示す(20%アセトン-D6溶液40℃で測定)。両末端の水酸基間の炭素数が少ないEGとNPGでは、両末端の形態の違い(水酸基又はエステル結合)により、水酸基又はエステル

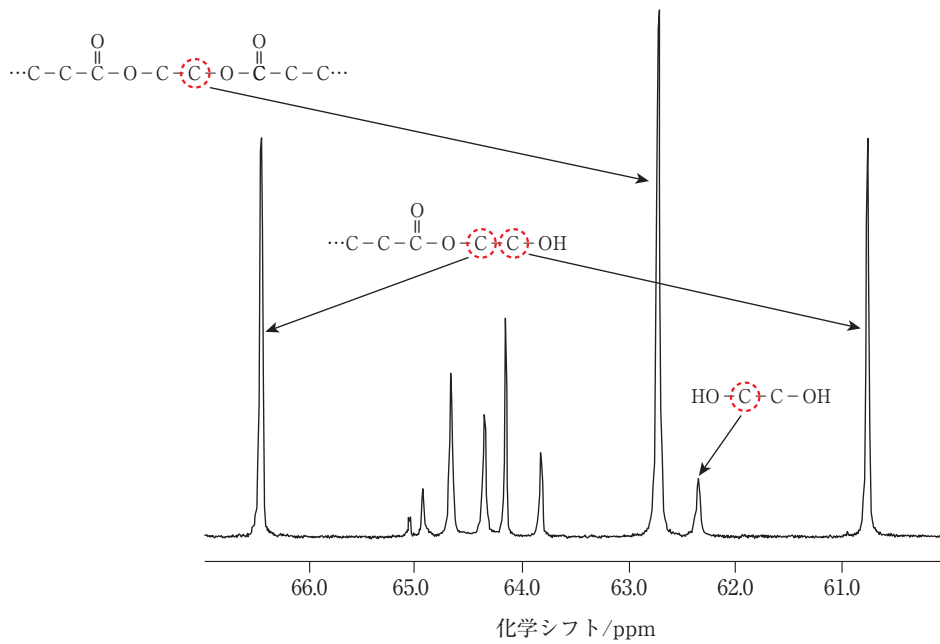


図5 重縮合-2(AD//TMP/EG)の<sup>13</sup>C NMRスペクトル

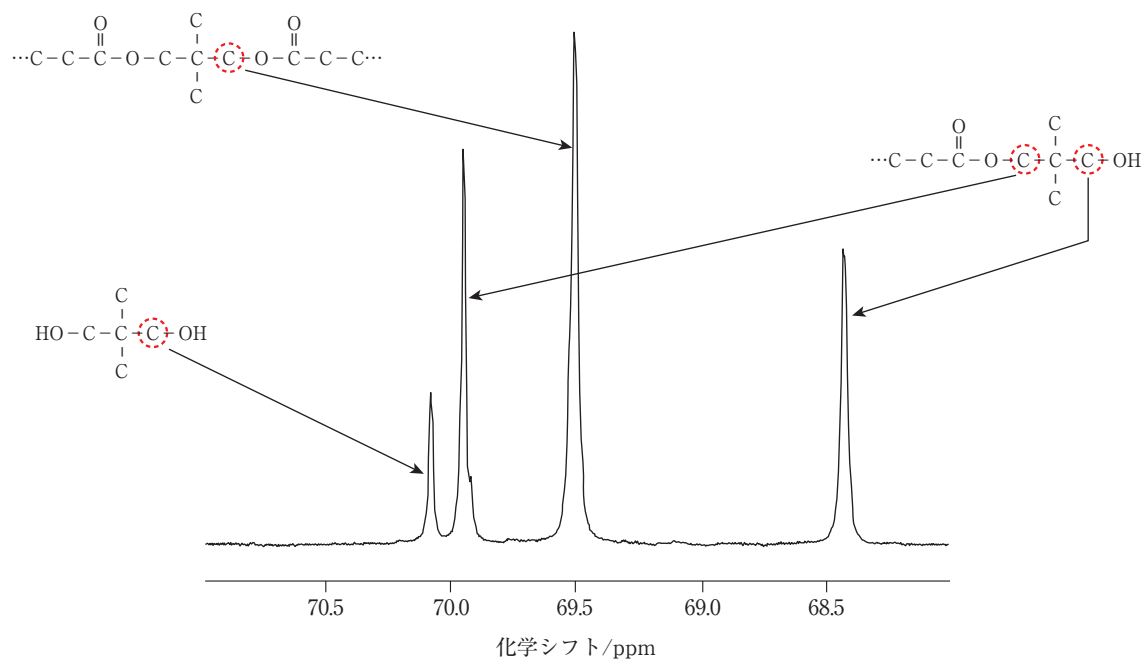


図6 重縮合-3(AD//TMP/NPG)の<sup>13</sup>C NMRスペクトル



結合に対し $\alpha$ 位の炭素に帰属される4種類のシグナルが確認できた。

図5(重縮合-2)の60.0～67.0 ppm領域のシグナルはEGの水酸基、またはエステル結合に対し $\alpha$ 位の炭素に帰属され、高磁場側から、エステル結合を1個有するEG部位[EG-1]の水酸基に対し、 $\alpha$ 位の炭素(60.7 ppm)、未反応のEGモノマー[EG]の炭素(62.3 ppm)、エステル結合を2個有するEG部位[EG-2]の炭素(62.7 ppm)、及び[EG-1]のエステル結合に対し、 $\alpha$ 位の炭素(66.5 ppm)に帰属した。

図6(重縮合-3)の68.0～71.0 ppm領域のシグナルはNPGの水酸基、エステル結合に対し $\alpha$ 位の炭素に帰属され、高磁場側からエステル結合を1個有するNPG部位[NPG-1]の水酸基に対し $\alpha$ 位の炭素(68.4 ppm)、エステル結合を2個有するNPG部位[NPG-2]の炭素(69.5 ppm)、[NPG-1]のエステル結合に対し、 $\alpha$ 位の炭素(69.9 ppm)、及び未反応NPGモノマー[NPG]の水酸基に対し、 $\alpha$ 位の炭素(70.1 ppm)に帰属した。

### 3.2 重縮合反応の解析

#### 3.2.1 反応経時でのTMPの水酸基の反応性

図7～図9に二塩基酸をADに固定した各系で、NMRによる実測値に基づき重縮合の反応経時でのTMPとADとの縮合反応率と共縮合する検討グリコールとADとの縮合反応率とを比較した結果を示す。

図7に、二つの水酸基間に6個のメチレン基を有し、エステル化反応の立体障害が少ないと推察される1,6-HDとTMPの水酸基の反応経時での反応率を示す。重縮合-1では1,6-HD、TMP共に100℃付近より反応が開始し、反応温度220℃付近まで共に徐々に反応率が向上する傾向が認められる。しかし1,6-HDの水酸基の方がTMPの水酸基より反応率が高く、反応温度240℃での水酸基の反応率はTMPが58.3%、1,6-HDが77.3%であった。

図8に、二つの水酸基間のメチレン基が2個で、水酸基の求核性が低く更に、他末端にエステル結合が形成されることにより立体障害が発生すると推察されるEGの水酸基とTMPの水酸基の反応性を比較した結果を示す。重縮合-2ではTMPの水酸基の反応性がEGの水酸基の反応性より若干高い傾向が認められ、反応温度240℃での水酸基の反応率はTMPが76.2%、EGが73.0%であった。

図9に、水酸基に対し $\beta$ 位の炭素に立体障害となると推察される2個のメチル基を有するNPG

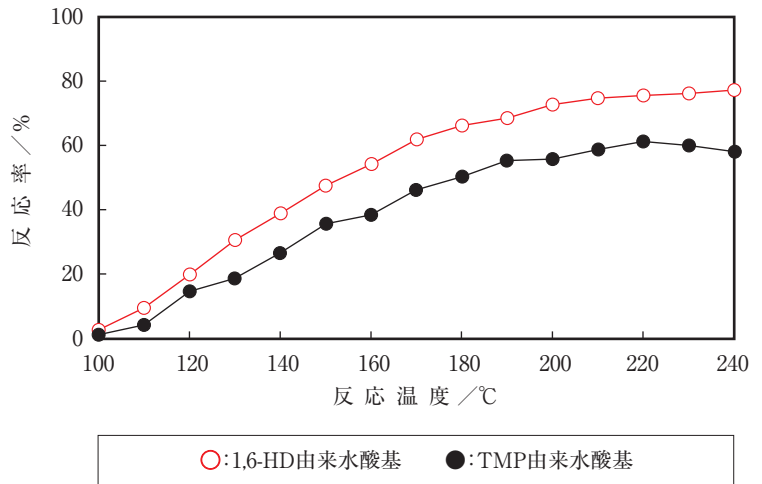


図7 重縮合-1 (AD//TMP/1,6-HD)における各水酸基の反応率

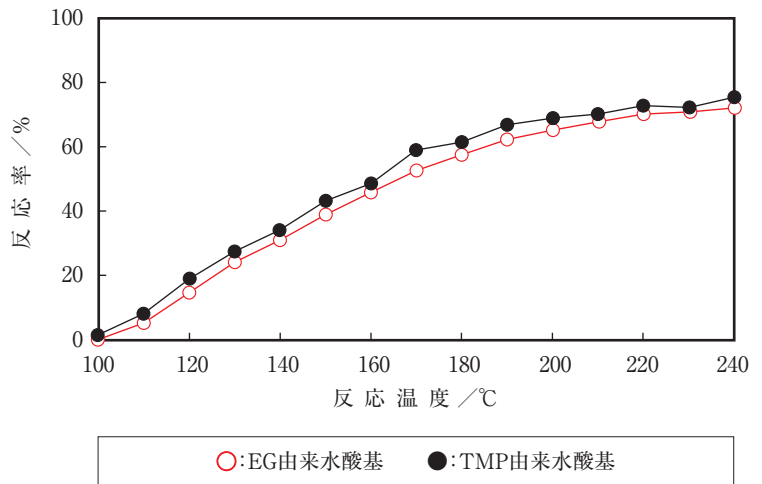


図8 重縮合-2 (AD//TMP/EG)における各水酸基の反応率

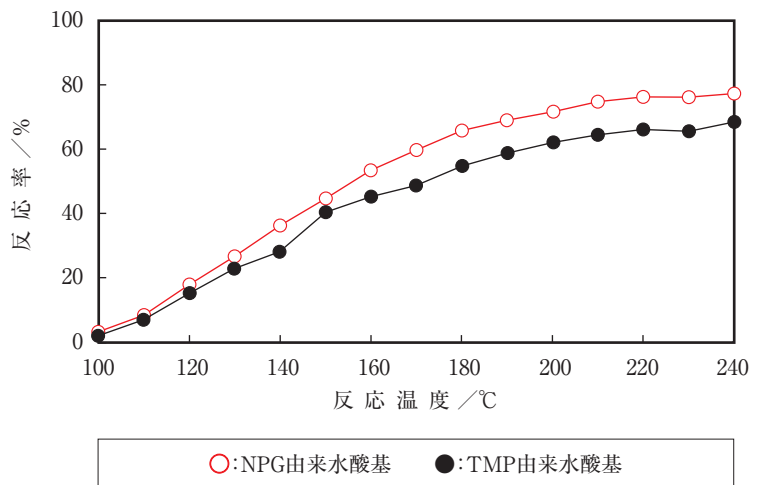


図9 重縮合-3 (AD//TMP/NPG)における各水酸基の反応率

の水酸基とTMPの水酸基の反応性を比較した結果を示す。重縮合-3ではNPGの水酸基の方がTMPの水酸基より反応率が高い傾向が認められ、反応温度240℃での水酸基の反応率はTMPが69.1%、NPGが77.7%であった。

以上の結果より、TMPの水酸基の反応率は共縮合するグリコールの水酸基のエステル化反応性に影響を受け、水酸基の反応性の高いグリコール(1,6-HD)との組み合わせではTMPの反応率が低くなり、逆に反応性の低いグリコール(EG)との組み合わせではTMPの反応率が高くなることが分かる。

同様に、図10と図11に二塩基酸がPA及びiPAの系で、TMPの水酸基と1,6-HDの水酸基の反応率を比較した結果を示す。

二塩基酸として芳香族系の酸無水物であるPAを用いた場合、反応温度100℃で既にTMP、1,6-HDの反応率は各々17.0%、46.1%であるが140℃付近まで各水酸基の反応率はほぼ横ばいであり、140℃付近から上昇することが分かる(図10)。これはPAの酸無水基と両水酸基の反応は100℃以下の低温ではほぼ100%近く進行するが、酸無水物と水酸基との反応で生成した酸と各水酸基の反応は140℃付近から徐々に進行するためと推察する。

二塩基酸として融点の高い芳香族系のiPAを用いた場合、反応温度150℃付近からiPAの酸とTMP、1,6-HDの水酸基の反応が開始することが分かる(図11)。これは融点の高いiPAは反応初期、系に溶解せずに粒子として分散しており、150℃付近よりiPAの粒子表面近傍の酸から徐々に水酸基と反応を開始するためだと推察する。

図12に重縮合-1、-4、-5の反応経時での1,6-HDの水酸基に対するTMPの水酸基の反応率比を示す。二塩基酸種の異なる重合系では、反応経時での二塩基酸の状態(溶解、溶解せず粒子として分散等)、カルボキシル基のエステル化反応性等が異なるので、図12では各重合系のTMPの水酸基の反応性の比較は、1,6-HDの水酸基に対する反応率比で行った。図より二塩基酸種により重縮合の反応経時でのTMPの水酸基の反応率比は異なり、反応温度160℃では、二塩基酸が脂肪族系のADである重縮合-1において0.71、芳香族系の酸無水物のPAである重縮合-4においては0.48、融点が高く反応開始温度の高い芳香族系のiPAである重縮合-5においては0.44あるのに対し、反応温度240℃では重縮合-1が0.76、重縮合-4が0.65、重縮合-5が0.72であった。す

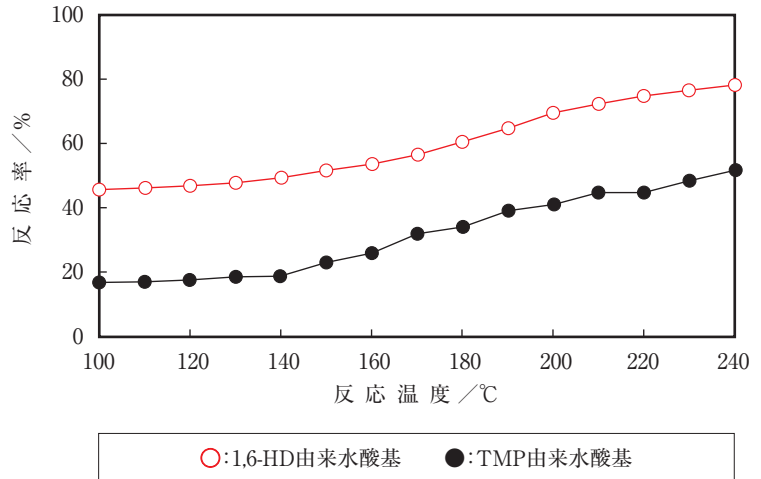


図10 重縮合-4(PA//TMP/1,6-HD)における各水酸基の反応率

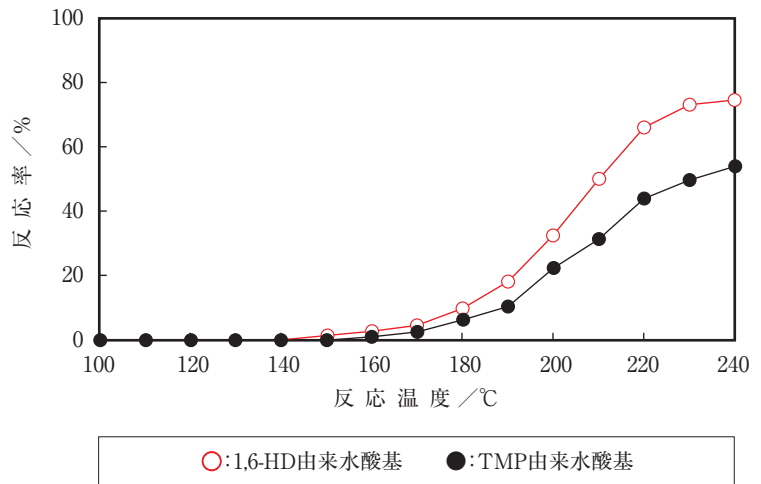


図11 重縮合-5(iPA//TMP/1,6-HD)における各水酸基の反応率

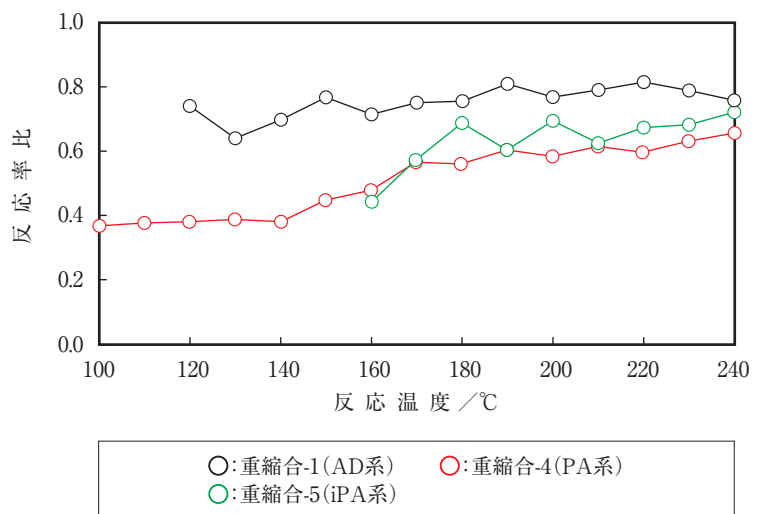


図12 TMPの水酸基の反応率比  
1,6-HDの水酸基の反応率を基準(1.0)として評価



なわち二塩基酸種の違いに係わらず、反応温度が高くなり、反応が進行するに従い、各重合系で1,6-HDの水酸基に対するTMPの水酸基の反応率が近づく傾向が認められた。

### 3.2.2 反応経時でのTMP部位の形態

図13～図17に重縮合-1～-5のTMPの各形態〔TMP〕、〔TMP-1〕、〔TMP-2〕、〔TMP-3〕の含有率について、NMRからの実測値と、TMPの全ての形態での水酸基の反応性が等しいと仮定して算出した計算値を比較した結果を示す。TMPの各形態の含有率の計算は、先ずNMRにより観測時点のTMPの水酸基の反応率と未反応率を求める。次にTMPに由来した水酸基と二塩基酸に由来したカルボキシル基とのエステル化反応性が全て等しいと仮定して、先に求めた水酸基の反応率と未反応率の値を利用して確率計算よりTMPの形態の含有率を算出した。

全ての重縮合で、〔TMP〕または〔TMP-3〕の形態で存在している含有率は、実測値が計算値より低い傾向が認められる。しかし反応温度240℃付近では、TMPの各形態の含有率は実測値と計算値が精度良く一致している。これはTMPの各形態の水酸基のエステル化反応性は反応温度に依存し、反応温度が高くなるほどエステル化反応性の差が小さくなるためと推察する。

すなわち二塩基酸が脂肪酸系のADである重縮合-1～-3では、反応初期(200℃付近まで)エステル結合を1個有するTMPの形態〔TMP-1〕の含有率は、実測値の方が計算値より高い。これは〔TMP〕の方が〔TMP-1〕の水酸基よりエステル化反応性が高いためと推察する。同様に反応後期、〔TMP-2〕の水酸基より〔TMP-1〕の水酸基の反応性が高いので、〔TMP-2〕の含有率は実測値の方が計算値より高く、〔TMP-3〕の含有率は逆に実測値の方が計算値より低くなったと推察する。

さらに二塩基酸が芳香族系のPA、iPAである重縮合-4、-5では、反応後期まで〔TMP-1〕含有率の実測値が計算値より高い。これは〔TMP〕とエステル結合を有するTMP由来の水酸基のエステル化反応性の差が、二塩基酸がADの場合より大きいと推察する。

以上の結果より、TMPの各形態の水酸基の反応性は、TMPの形態及び温度に依存する。すなわち、TMPはエステル化されればされるほど残存した水酸基のエステル化反応性が低くなり、その反応性差は反応温度が低いほど顕著となる傾向がある。さらに二塩基酸が脂肪酸系のADよ

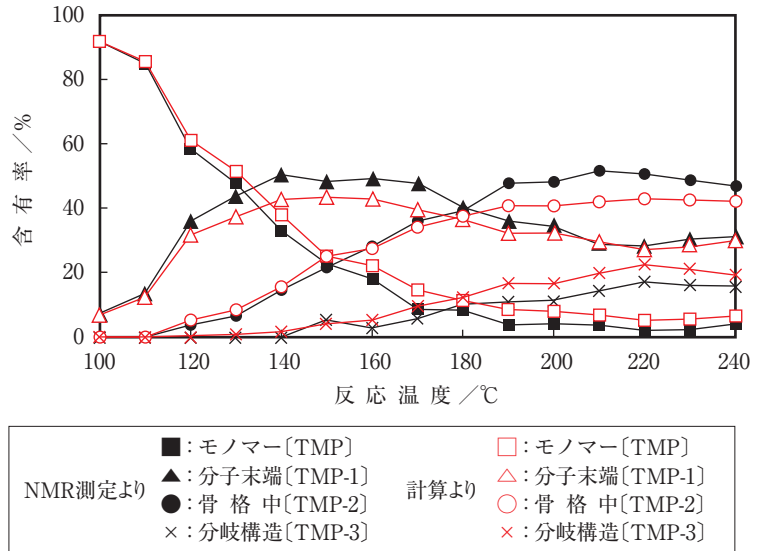


図13 重縮合-1 (AD//TMP/1,6-HD)におけるTMPの存在形態

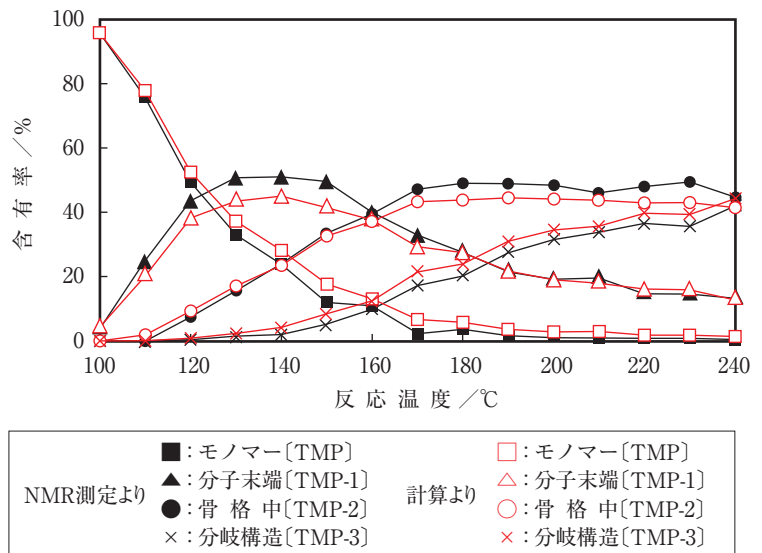


図14 重縮合-2 (AD//TMP/EG)におけるTMPの存在形態

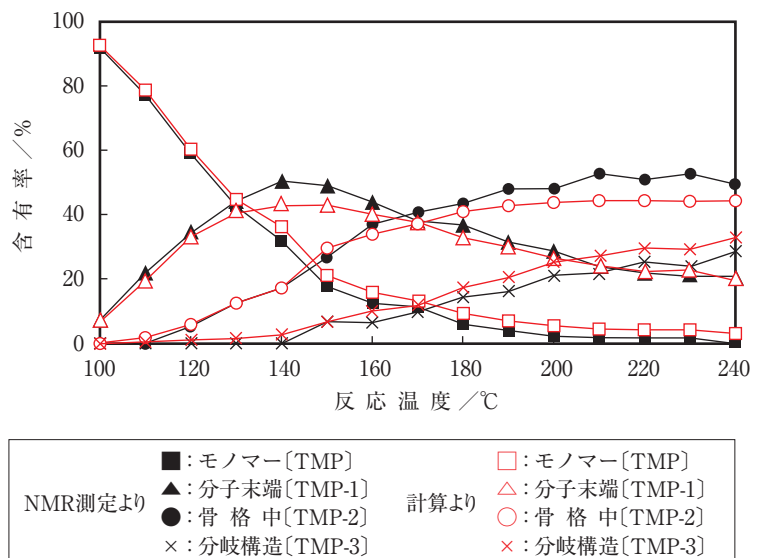


図15 重縮合-3 (AD//TMP/NPG)におけるTMPの存在形態

り、芳香族系の高電子吸引性の高いPA、iPAである場合の方がTMPの各形態の水酸基の反応性差が大きくなる傾向が認められた。

### 3.2.3 反応経時でのTMPの反応数(分岐性)

図18と図19に、反応経時でTMPが一分子当たり形成したエステル結合数の数平均値を示す。

図18より二塩基酸がADである場合は、TMPと共縮合するグリコールの水酸基のエステル反応性が低くなると、TMPのエステル化結合数が多くなり、反応温度240℃で最も反応性の高い1,6-HDとの共縮合系では1.8個、NPGの系では2.1個、最も反応性の低いEGの系では2.3個であった。さらに反応温度240℃で、3個全ての水酸基がエステル結合を形成しているTMP〔TMP-3〕の実測値は、1,6-HDの系で16.3%、NPGの系で28.8%、EGの系で42.0%であった。TMPと共縮合する全ての水酸基のエステル化反応性が等しいと仮定してモノマー配合から算出したTMPが形成したエステル結合数は2.2個、3個全てエステル結合を形成し、分岐構造となる〔TMP-3〕の割合は38.4%である。

以上の結果より、TMPと共縮合するグリコールのエステル化反応性が低いほどTMP一分子当たりが形成するエステル結合数が多くなり、TMPの3個全ての水酸基がエステル化し分岐構造を形成する割合が高くなると推察する。

図19より二塩基酸が脂肪酸のAD、芳香族のiPA、芳香族で酸無水物であるPAと異なっても、共縮合するグリコール(1,6-HD)が同じであれば、反応温度が高くなり反応が進行するに従い、一分子当たりのTMPが形成するエステル結合数が同等の値に近づくことが分かる。反応温度240℃のTMPのエステル結合数はAD系が1.8個、iPA系が1.7個、PA系が1.6個で、〔TMP-3〕の形態の割合はAD系が16.3%、iPA系が14.8%、PA系が11.6%であった。

以上の結果より、直接縮合反応する二塩基酸種が異なっても、共縮合するグリコールが同じであれば、反応が進行するに従いTMPの各形態は同等の割合に近づき、同等の分岐構造を有するポリエステルを生成すると推察する。

## 4. 結論

三官能性の多価アルコールであるTMPは、塗料用ポリエステルの主要なモノマーの一つであり、ポリエステルの分岐構造を調整するために使用される。すなわちポリエステルの分岐構造を調整することで、塗料の貯蔵性、硬化性、塗膜性能等

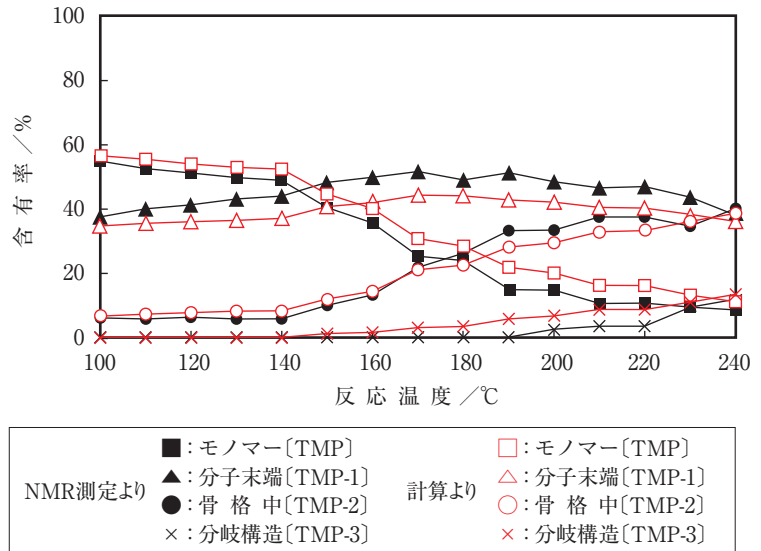


図16 重縮合-4 (PA//TMP/1,6-HD)におけるTMPの存在形態

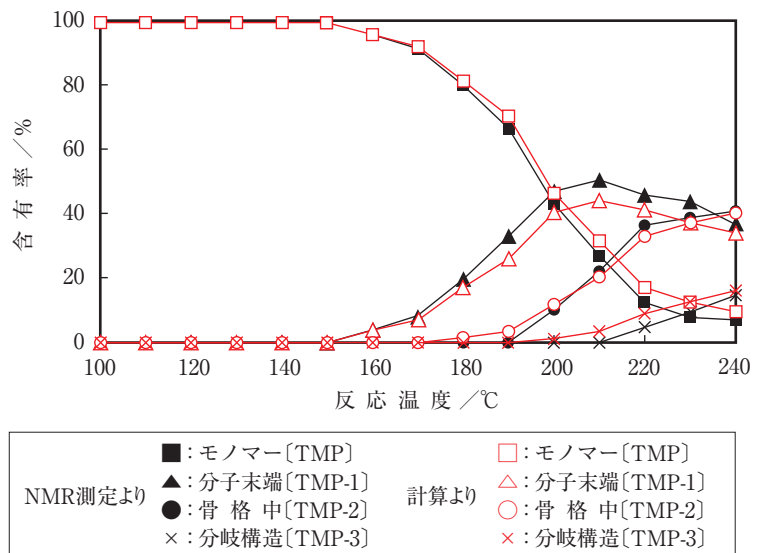


図17 重縮合-4 (iPA//TMP/1,6-HD)におけるTMPの存在形態

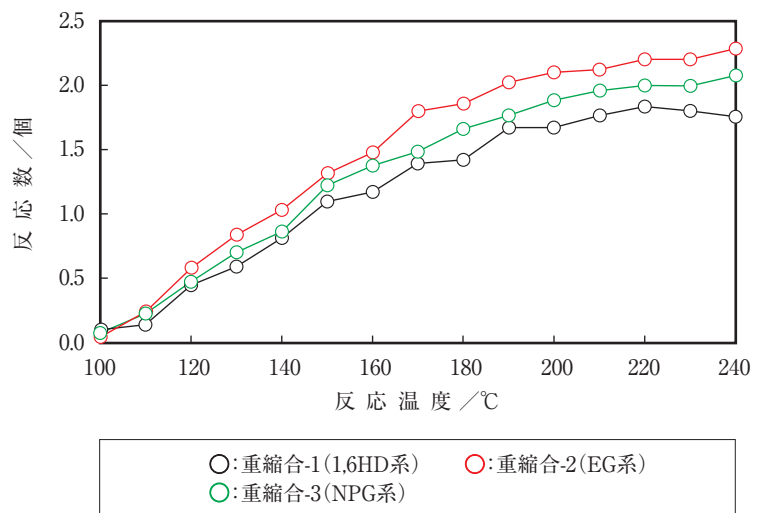


図18 各重縮合でのTMPの反応数

に影響を与える樹脂の分子量、分子量分布、末端官能基等の制御が可能である。

本研究では、TMPと共縮合するグリコール種およびTMPと直接縮合反応する二塩基酸種が樹脂骨格中でのTMPの分岐度(重縮合反応経時のTMPの水酸基の反応性および生成したポリエステル骨格中でのTMPの形態)に与える影響の評価を行い、以下の結果を得た。

- 1) TMPと共縮合するグリコールの水酸基のエステル化反応性が高いほど、最終的に生成されるポリエステルの分岐度(TMP一分子当たりが形成するエステル結合数または、3個全ての水酸基がエステル結合を形成したTMPの形態の割合)は低い。
- 2) TMPと直接重縮合反応する二塩基酸種が異なっても、共重合するグリコールの水酸基のエステル化反応性が同等であれば、重合経時での反応挙動に係わらず、最終的に生成するポリエステルの分岐度は同等である。
- 3) TMPがエステル化されればされるほど、残存した水酸基のエステル化反応性が低くなる傾向があり、この反応性差は反応温度が低いほど顕著である。しかし反応温度の高い重合後期(240℃)では反応性の違いはほとんど認められない。

以上の結果より、三官能性の多価アルコールであるTMPを利用してポリエステルの分岐構造を制御する場合、分岐構造は共縮合するグリコール種や反応温度の影響を受け、ポリエステルのモノマー配合より全ての水酸基モノマーと酸モノマーとのエステル化反応性が同等であると仮定し、予測された分岐度と異なる。従ってTMPを利用してポリエステルの分岐構造の制御を高精度に行う場合、TMPと共縮合するグリコールの水酸基および、TMPの各形態(モノマー、1個または2個エステル結合を有するTMP)の水酸基のエステル化反応性差やエステル反応性差の温度依存性も考慮する必要がある。

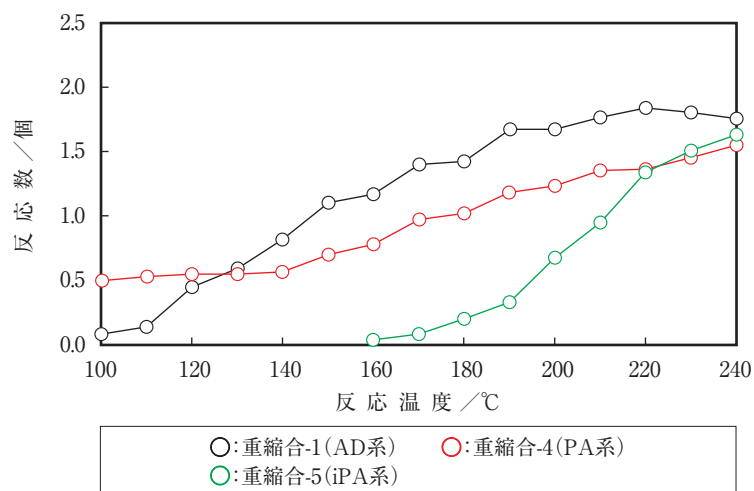


図19 各重縮合でのTMPの反応数

### 参考文献

- 1) S.Hvilsted : Makromol. Chem., Macromol. Symp., **52**, 199-208(1991)
- 2) R.Petiaud, H.Waton, Q.T.Pham and H.Coyard : Polymer, **33**[23], 5056-5065(1992)
- 3) R.Periaud, H.Coyard and Q.T.Pham : Polymer, **36**[22], 4309-4313(1995)
- 4) M.J.Callejo Cudero, M.M.C.Lopez-Gonzalez and J.M.Barrales-Rienda : Polym. Int. **44**[1], 61-77(1997)
- 5) 川村 力 : J. Japan. Soc. Colour Mater., **71**[11], 678-685(1998)
- 6) 川村 力 : J. Japan. Soc. Colour Mater., **74**[11], 538-545(2001)
- 7) 川村 力 : 塗料の研究, **153**, 2-11 (2011)
- 8) 川村 力 : 塗料の研究, **151**, 2-8 (2009)