

# グリコール由来水酸基のエステル化反応性とポリエステル末端水酸基の硬化反応性との関係

Relationship between Esterification Reactivity of Hydroxyl Groups in Glycols and Cross-Linking Reactivity of Terminal Hydroxyl Groups in Polyesters



AT 研究所  
第1研究部  
川村 力  
Chikara  
Kawamura

## Summary

Polyester is one of main binders for various coatings. Since polyesters which possess various characteristics and performances can be synthesized by the combination of many kinds of polyhydric alcohols and polybasic acids, the polyester resins have widely been used as coating resins. The characteristics of the polyesters are influenced by not only monomer composition but also molecular weight, molecular weight distribution, monomer sequence, terminal functional groups and branched structures.

For the polyesters composed of the polyhydric alcohols having the hydroxyl groups with different reactivities and the polybasic acids having the carboxyl groups with different reactivities, supposing that the differences in the reactivities of individual esterifications in the polycondensation system influenced polyester structures, so we investigated the relationships between the polyester structures and the esterification reactivities of the polyhydric alcohols.

Specifically, we followed the polycondensation processes of various glycols, i.e. 2-buthyl-2-ethyl-1,3-propanediol(BEPG), 3-methyl-1,5-pentanediol(3-M-1,5-PD) and 1,4-cyclohexanedimethanol(1,4-CHDM) by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy to analyze the esterification reactivities of the hydroxyl groups in the glycols in comparison with those of 1,6-hexanediol(1,6-HD) and the structures of the resulting polyesters. Furthermore, we evaluated the reactivities of the polyester terminal hydroxyl groups in cross-linking reactions. The following results were obtained.

- (1) The reactivity in the esterification of the hydroxyl groups with two substituent groups at  $\beta$ -position to the hydroxyl groups is little affected by alkyl chain length of the substituent groups.
- (2) The reactivity in the esterification of the hydroxyl groups with one substituent group at  $\gamma$ -position to the hydroxyl groups is little affected by the substituent group.
- (3) The reactivity in the esterification of the hydroxyl groups of 1,4-CHDM which has a bulky cyclohexane ring and a long distance between the two hydroxyl groups is high.
- (4) The glycols which have less reactive hydroxyl groups in the esterification tend to form terminal hydroxyl groups of the backbone chain or exist as residual monomers.
- (5) The reactivities of the polyester terminal hydroxyl groups in cross-linking reactions with polyisocyanate hardener have almost the same tendency as those of the esterification reactions.

The above stated results suggested that for the polyesters composed of plural polyhydric alcohols and polybasic acids, it is necessary to consider not only monomer compositions but also the structures such as monomer sequence and terminal functional groups resulting from the difference between the reactivities of the hydroxyl groups in the esterification.

## 要 旨

ポリエステルは塗料の主要な材料の一つである。塗料用樹脂としてポリエステルが広く使用されるのは、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。しかし、モノマー組成だけでなく、分子量、分子量分布、樹脂骨格のモノマー連鎖、樹脂末端官能基、分岐等の樹脂構造もポリエステルの特性に影響を及ぼす。

複数の反応性の異なる多価アルコールと多塩基酸よりポリエステルを合成する場合、重縮合系に共存する複数の水酸基とカルボキシル基とのエステル化反応性の違いが生成するポリエステルの構造に影響を与えると推察し、多価アルコールの分子構造とエステル化反応性の関係把握を行った。具体的には、多価アルコール中、水酸基を2個有するグリコールに注目し、1,6-ヘキサジオール(1,6-HD)を基準として、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパジオール(BEPG)、3-メチル-1,5-ペンタジオール(3-M-1,5-PD)、1,4-シクロヘキサジメタノール(1,4-CHDM)とアジピン酸(AD)との重縮合反応を核磁気共鳴分光法(NMR)で追跡し、1,6-HDの水酸基に対する各グリコールの水酸基のエステル化反応性の比較、及び生成したポリエステルの構造の解析を行った。さらに、生成したポリエステルの末端水酸基の硬化反応性の評価も行い下記の知見を得た。

- (1)  $\beta$ 位に2個の置換基を有する水酸基のエステル化反応性は置換基のアルキル鎖長の影響をほとんど受けない。
- (2) 水酸基に対し  $\gamma$ 位の置換基は、水酸基のエステル化反応性にはほとんど影響を与えない。
- (3) 2つの水酸基の間に嵩高いシクロヘキサン環を有し、水酸基間の距離が長い1,4-CHDMの水酸基のエステル化反応性は高い。
- (4) エステル化反応性の低いグリコールはポリエステルの末端あるいは未反応モノマーとして存在する割合が高い。
- (5)ポリエステルの末端水酸基の硬化反応性(イソシアネート化合物との反応)は、ポリエステル合成におけるエステル化反応性と同様な傾向を示す。

以上の結果より、複数の多価アルコールと多塩基酸よりポリエステルを設計する場合、モノマー組成だけでなく、多価アルコールのエステル化反応性の違いに起因する樹脂骨格のモノマー連鎖、樹脂の末端官能基等の生成したポリエステルの構造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。すなわち、塗料用ポリエステルには、溶剤への溶解性、添加剤成分等との相容性、架橋剤との硬化反応性、硬化塗膜の物性や耐候性等、塗料の使用用途ごとに多種多様な性能が要求される。従って、これらの要求性能を満たすポリエステルの設計は、一般に複数の多価アルコールと多塩基酸の組み合わせにより達成されている。

著者は既報<sup>1)~4)</sup>で、複数の多価アルコールを使用して合成されるポリエステルに関して検討を行い、水酸基近傍の分子構造により多価アルコールの水酸基のエステル化反応性は異なり、生成したポリエステルもモノマー配合より推察されるランダムなモノマー連鎖分布をとらないことを報告した。

具体的には、アジピン酸(AD)、1,6-ヘキサジオール(1,6-HD)、各種のグリコール系の重縮合反応を核磁気共鳴分光法(NMR)で追跡し、1,6-HDの水酸基に対する各グリコールの水酸基のエステル化反応性の比較及び生成したポリエステルの構造の解析を行った。その結果、水酸基のエステル化反応性について、1)グリコールの2つの水酸基間の炭素数が減少(アルキル鎖長3以下)すると反応性が低下する 2)水酸基に対し $\beta$ 位の置換基(メチル基)数が増加すると反応性が低下する 等の知見を得た。さらに、生成したポ

リエステルの構造に関しても、反応性の高い水酸基はエステル結合を形成してポリエステル骨格中に取り込まれ易いのにに対し、反応性の低い水酸基は反応終点まで未反応のまま最終的にポリエステルの樹脂末端として存在する傾向が高いことが分かった<sup>1)</sup>。

この様なポリエステル骨格のモノマー連鎖分布や樹脂の末端官能基等の樹脂構造も、塗料性状、硬化性、硬化塗膜性能等に影響を与えると推察する。従って、複数の多価アルコールと多塩基酸の組み合わせによりポリエステルを設計する場合、モノマー組成や分子量、分子量分布だけでなく、モノマーのエステル化反応性の違いに起因するモノマー連鎖、末端官能基、分岐等の樹脂構造の把握及び制御も必要であることを報告した。

本研究では先報の検討をさらに進め、水酸基に対して $\beta$ 位の置換基の影響を評価する目的で $\beta$ 位に嵩高いブチル基とエチル基を有する2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパジオール(BEPG)、水酸基に対する置換基の位置の影響を評価する目的で水酸基に対し $\gamma$ 位にメチル基を有する3-メチル-1,5-ペンタジオール(3-M-1,5-PD)、水酸基の間に嵩高いシクロヘキサン環を有する1,4-シクロヘキサジメタノール(1,4-CHDM)の重縮合におけるエステル化反応性の比較及び生成したポリエステルの構造の解析を行った。さらに、重縮合におけるグリコールのエステル化反応性と、生成したポリエステルの末端水酸基(グリコール由来)の硬化反応性との関係把握も行った。

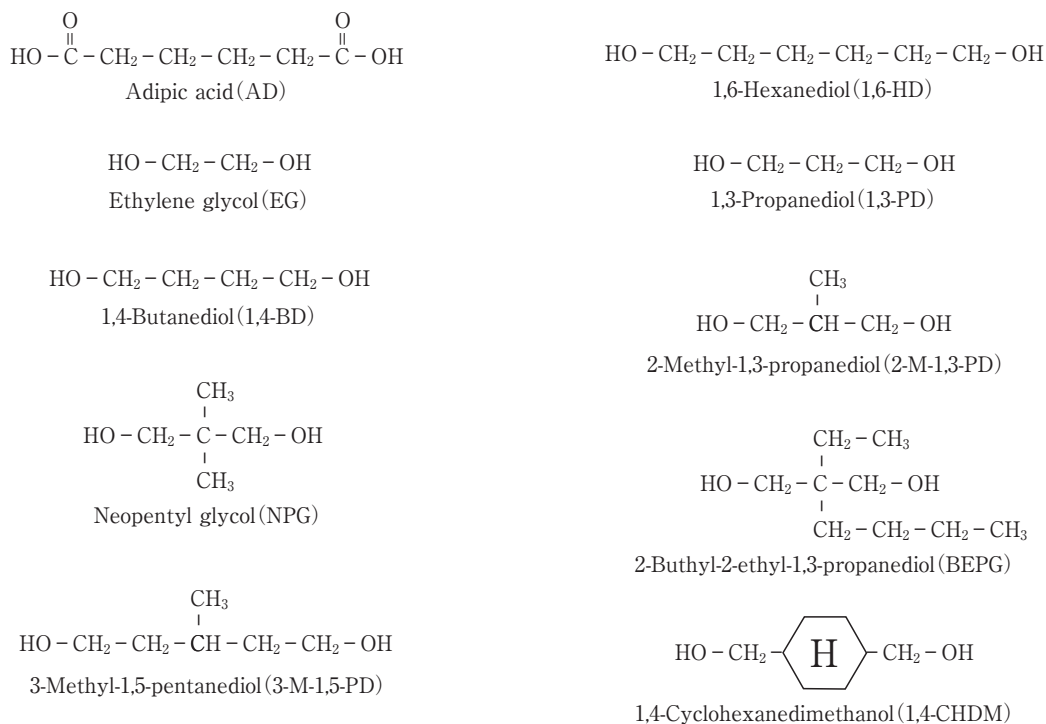


図1 Chemical Formulas of a dibasic acid and glycols

## 2. 実験

### 2.1 ポリエステルの合成原料および硬化剤

図1に使用した二塩基酸、グリコールの構造式を示す。

AD、1,6-HD、EG、1,3-PD、1,4-BD、2-M-1,3-PD、NPG、BEPG、3-M-1,5-PD、1,4-CHDMは工業製品をそのまま用いた。

また、ポリエステルの硬化剤としてはイソシアレート型ポリイソシアネートであるスミジュールN 3500 (住友バイエルウレタン社製)を使用した。

### 2.2 解析した重縮合反応

表1に反応追跡を行った重縮合のモノマー組成を示す。Polycondensation-1~8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。

### 2.3 NMRの測定

NMR分光器は日本電子株式会社製EX-400 (100.4MHz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

表1 Monomer compositions in the polycondensations

	Monomer composition (mole ratio)									
	Dibasic acid	Glycol								
	AD	1,6-HD	EG	1,3-PD	1,4-BD	2-M-1,3-PD	NPG	BEPG	3-M-1,5-PD	1,4-CHDM
Polycondensation-1	0.80	0.50	0.50	—	—	—	—	—	—	—
Polycondensation-2	0.80	0.50	—	0.50	—	—	—	—	—	—
Polycondensation-3	0.80	0.50	—	—	0.50	—	—	—	—	—
Polycondensation-4	0.80	0.50	—	—	—	0.50	—	—	—	—
Polycondensation-5	0.80	0.50	—	—	—	—	0.50	—	—	—
Polycondensation-6	0.80	0.50	—	—	—	—	—	0.50	—	—
Polycondensation-7	0.80	0.50	—	—	—	—	—	—	0.50	—
Polycondensation-8	0.80	0.50	—	—	—	—	—	—	—	0.50

表2 Monomer compositions and characteristic values of the polyesters

	Monomer composition (mole ratio)								Characteristic value	
	Dibasic acid	Glycol							OH value (KOHmg/g)	Tg (°C)
		1,6-HD	EG	1,4-BD	NPG	BEPG	3-M-1,5-PD	1,4-CHDM		
Polyester-1	0.86	1.00	—	—	—	—	—	—	51.4	-27.7
Polyester-2	0.86	—	1.00	—	—	—	—	—	63.1	6.6
Polyester-3	0.86	—	—	1.00	—	—	—	—	68.4	-12.1
Polyester-4	0.86	—	—	—	1.00	—	—	—	53.6	19.3
Polyester-5	0.86	—	—	—	—	1.00	—	—	44.7	7.9
Polyester-6	0.86	—	—	—	—	—	1.00	—	51.7	-19.5
Polyester-7	0.86	—	—	—	—	—	—	1.00	46.3	33.3
Polyester-8	0.86	0.50	—	—	—	0.50	—	—	47.9	(-27.7~7.9)

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。

$^{13}\text{C}$  NMRの測定は既報<sup>1)</sup>と同様の測定条件で行った。 $^{13}\text{C}$  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>。

## 2.4 硬化性を検討したポリエステル

表2に末端水酸基とイソシアネート基との反応性を評価する目的で合成したポリエステルのモノマー組成と樹脂特性値を示す。Polyester-1~8は、多塩基酸と検討グリコールとを無触媒下で140℃から230℃まで3時間で昇温し、その後230℃で酸価8.5 KOH mg/gになるまで、生成した縮合水を系外へ除去しながら重縮合反応を行い合成した。

## 2.5 示差走査熱量計(DSC)の測定

合成したポリエステルのガラス転移温度(Tg)は旧セイコー電子工業株式会社製DSC-220で測定した。Tg測定前に先ず試料を100℃まで昇温し、その後-50℃まで急冷し、引き続き10℃/分の速度で昇温してDSC測定を行った。

## 2.6 ポリエステル末端水酸基の硬化性の評価

Polycondensation-1~8をシクロヘキサノンに溶解した固形分60%のポリエステル溶液に、ポリエステルの末端水酸基と等モル量のイソシアネート基を含むイソシアネート型ポリイソシアネート硬化剤を添加し検討塗料を調製した。

ポリエステルの末端水酸基の反応性は、この塗料を膜厚25 μmのPETフィルムにアプリケーションで塗布し、乾燥窒素中、20℃で一定時間放置後、透過型FT-IR(日本分光株式会社製FT/IR-420)で測定した2272 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基(-N=C=O)に由来したシグナルの吸光度の減少速度より評価した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 $^{13}\text{C}$ NMRによるポリエステルの構造解析

重縮合の反応経時でのグリコールの形態(モノマー、2個の水酸基の内1つのみエステル結合を形成、水酸基が2つ共エステル結合を形成)および、生成したポリエステル末端の水酸基の定量は、グリコール部位の水酸基あるいはエステル結合に対してα位またはβ位に帰属される炭素のNMR分析より行った。

Polycondensation-1~5の反応経時および最終生成物のグリコール部位のNMRシグナルの帰属は既報<sup>1)</sup>に示す。図2~5に、既報<sup>1)</sup>と同様に重縮合反応の追跡結果に基づき、Polycondensation-6~8で得られた生成物のグリコール部位のシグナルを帰属した結果を示す。

図2にPolycondensation-6の反応温度210℃での生成物の1,6-HD部位のシグナルを帰属した結果を示す。2つ

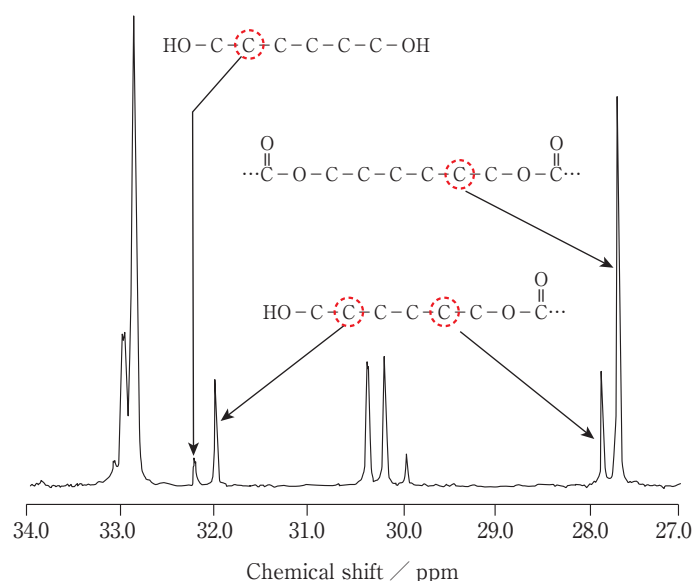


図2  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Polycondensation-6(AD//1, 6-HD/BEPG)

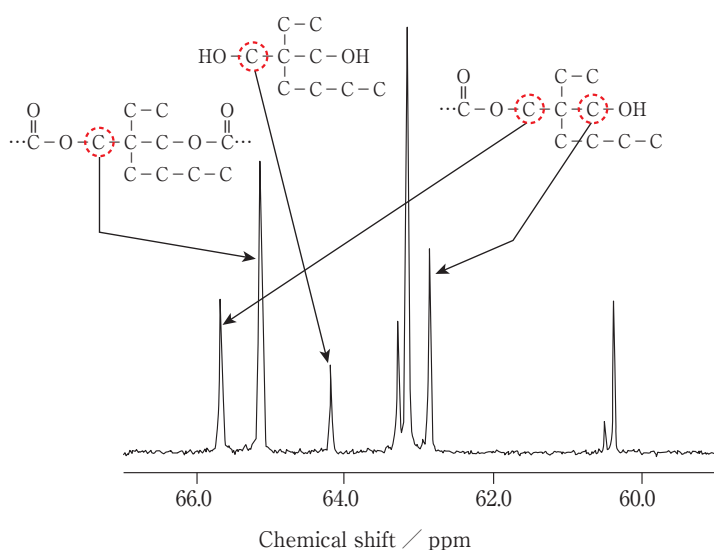


図3  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Polycondensation-6 (AD//1, 6-HD/BEPG)

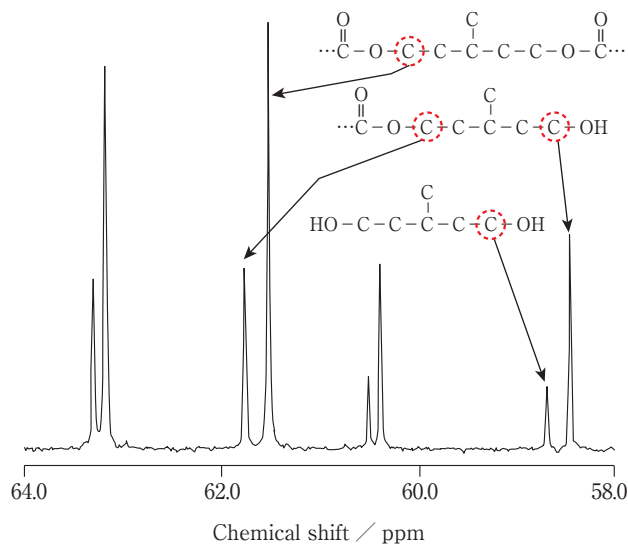


図4  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Polycondensation-7 (AD//1, 6-HD/3-M-1, 5-PD)

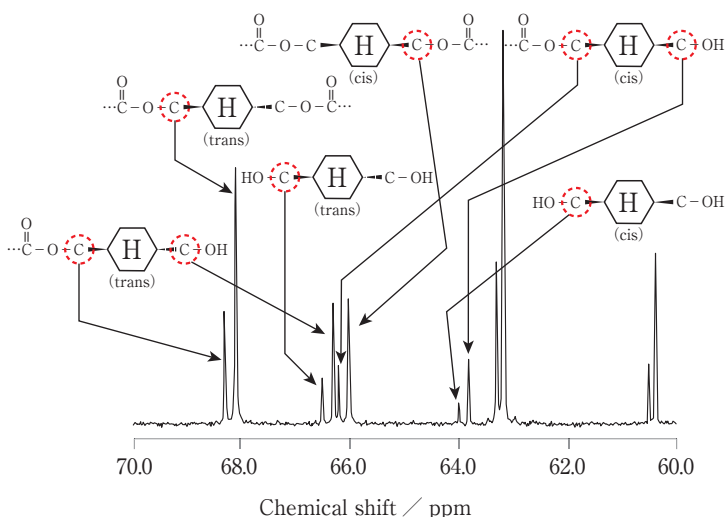


図5  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Polycondensation-8 (AD//1, 6-HD/1, 4-CHDM)

の水酸基間に6個のメチレン基を有し、その距離が比較的長い1,6-HD部位の構造解析では、水酸基に対して $\beta$ 位のメチレン炭素に帰属されるシグナルを利用した。すなわち、32.2 ppmのシグナルを未反応の1,6-HDモノマー、32.0 ppmのシグナルは片末端にエステル結合を1個有する1,6-HD部位[HD-1]の水酸基に対し $\beta$ 位のメチレン炭素、27.7 ppmのシグナルを両末端にエステル結合を2個有する1,6-HD部位[HD-2]、27.9 ppmのシグナルを[HD-1]のエステル結合に対し $\beta$ 位のメチレン炭素にそれぞれ帰属した。

1,6-HD以外のグリコール部位の構造解析では、水酸基またはエステル結合に対し $a$ 位のメチレン炭素に帰属されるシグナルを利用した。すなわち、図3のPolycondensation-6の反応温度210  $^{\circ}\text{C}$ における生成物において、64.2 ppmのシグナルを未反応のBEPGモノマー、62.8 ppmのシグナルはエステル結合を1個有するBEPG部位[BEPG-1]の水酸基に対し $a$ 位のメチレン炭素、65.1 ppmのシグナルを両末端にエステル結合を2個有するBEPG部位[BEPG-2]、65.6 ppmのシグナルを[BEPG-1]のエステル結合に対し $a$ 位のメチレン炭素にそれぞれ帰属した。

図4 (Polycondensation-7)、図5 (Polycondensation-8) にPolycondensation-6と同様の手法で、各グリコール部位の水酸基およびエステル結合に対し $a$ 位のメチレン炭素を帰属した結果を示す。Polycondensation-8で使用した1,4-CHDMは工業製品であり、シス体とトランス体との構造異性体の混合物である。1,4-CHDMの幾何異性体を考慮したモノマーおよびポリエステル骨格中の1,4-CHDM部位のシグナルの帰属は、標準化合物として東京化成工業株式会社製のトランス-1,4-シクロヘキサンジメタノールを利用して行った。 $^{13}\text{C}$  NMR分析より、使用した1,4-CHDMのシス体とトランス体の比率は31:69であった。

### 3.2 グリコール構造と水酸基のエステル化反応性

#### 3.2.1 水酸基に対し $\beta$ 位のアルキル鎖長の影響

既報<sup>1)</sup>で、2つの水酸基間に3個のメチレン基を有する(水酸基に対し $\beta$ 位に置換基を持たない)1,3-PD、 $\beta$ 位に1個のメチル基を有する2-M-1,3-PDおよび、2個のメチル基を有するNPGそれぞれのグルコールとADとのエステル化反応性の評価を行い、水酸基に対し

$\beta$ 位のメチル置換基数が多くなるに従い、エステル化反応性が低下することを示した。本検討では、水酸基に対し $\beta$ 位の置換基の高さのエステル化反応性への影響の評価を行った。すなわち、水酸基に対し $\beta$ 位にブチル基とエチル基を有するBEPGと1,6-HDとの共縮合反応の解析を行い、NPGと1,6-HDの共縮合系であるPolycondensation-5との比較を行った。

図6にPolycondensation-6の反応経時で、NMRより実測したBEPGと1,6-HDに由来した水酸基の反応率を示す。全ての反応温度領域でBEPGに由来した水酸基のエステル化反応性は1,6-HDより低く、反応温度240℃でのBEPG由来水酸基の反応率は73.4%、1,6-HDの反応率は83.1%であった。Polycondensation-5の反応温度240℃でNPGの反応率は73.7%、1,6-HDの反応率は83.0%であり<sup>1)</sup>、反応温度240℃における1,6-HDに対するBEPGの反応率比は、1,6-HDに対するNPGの反応率比と同等であった。以上の結果より、水酸基に対し $\beta$ 位の置換基数のエステル化反応性への影響は大きい、置換基のアルキル鎖長の影響はほとんど無いと判断する。

図7にPolycondensation-6の反応経時でのBEPGと1,6-HDのグリコールの各形態の含有率を比較した結果を示す。BEPGは1,6-HDより両末端の水酸基が共にエステル結合を形成した形態が少なく、片末端の水酸基のみがエステル結合を形成した形態が多いことより、ポリエステル末端基として存在しているBEPGの割合は1,6-HDより高いことが分かる。

### 3.2.2 水酸基に対する置換基の位置の影響

既報<sup>1)</sup>で、2つの水酸基間に3個の炭素を有するグリコールでは、水酸基に対して $\beta$ 位のメチル置換基数が多くなるに従いエステル化反応性が低下することに加え、グリコールの2つの水酸基間のメチレン基が、EG、1,3-PD、1,4-BDと多くなるとADとのエステル化反応性も高くなり、2つの水酸基間に4つのメチレン基を有する1,4-BD以上の高級グリコールではほぼ同等の反応性を示すことを報告した。そこで、水酸基に対する置換基の位置がエステル化反応へ与える影響を評価する目的で、水酸基に対し $\gamma$ 位にメチル基を一個有する3-M-1,5-PDと1,6-HDとの共重縮合(Polycondensation-7)の解析を行った。

図8にPolycondensation-7の反応経時でNMRより実測した3-M-1,5-PDと1,6-HD

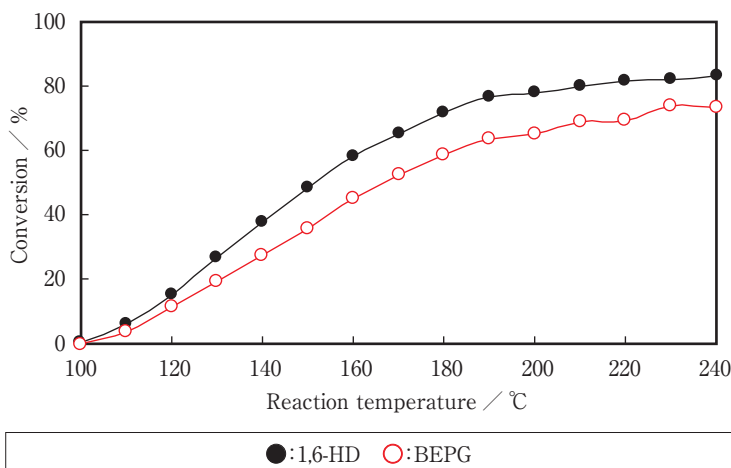


図6 Conversion of the hydroxyl groups of 1,6-HD and BEPG in Polycondensation-6 (AD//1,6-HD/BEPG)

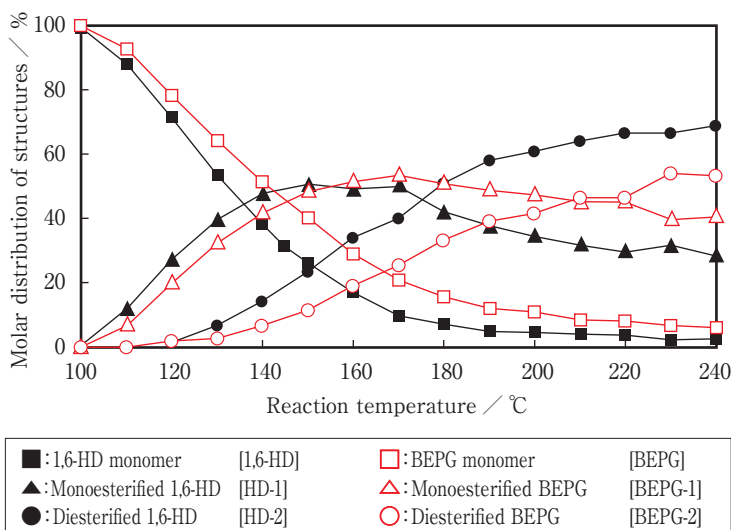


図7 Molar distribution of free, monoesterified and diesterified 1,6-HD and BEPG in Polycondensation-6 (AD//1,6-HD/BEPG)

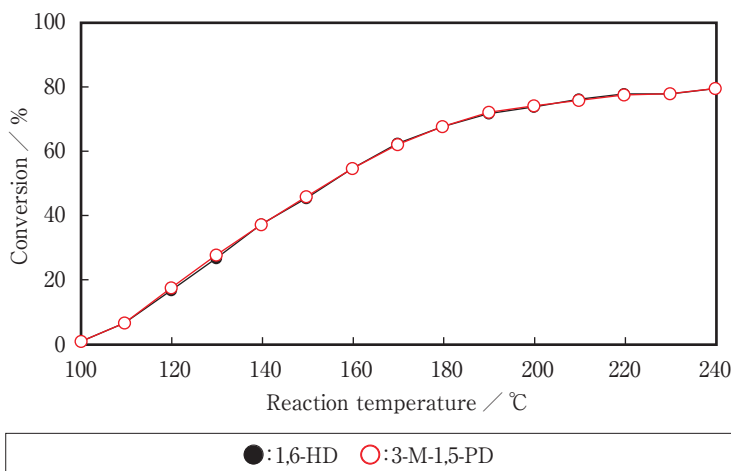


図8 Conversion of the hydroxyl groups of 1,6-HD and 3-M-1,5-PD in Polycondensation-7 (AD//1,6-HD/3-M-1,5-PD)

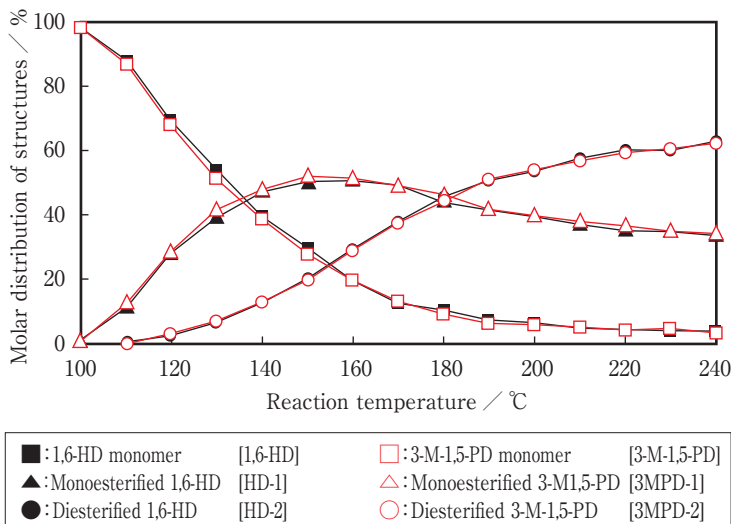


図9 Molar distribution of free, monoesterified and diesterified 1,6-HD and 3-M-1,5-PD in Polycondensation-7(AD//1,6-HD/3-M-1,5-PD)

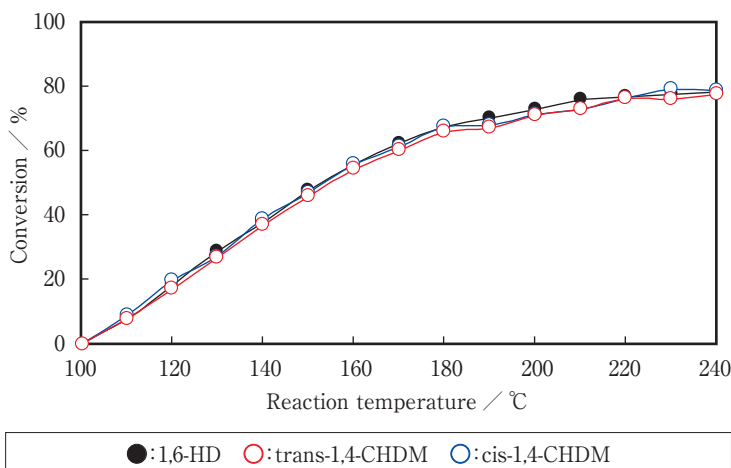


図10 Conversion of the hydroxyl groups of 1,6-HD, trans-1,4-CHDM and cis-1,4-CHDM in Polycondensation-8(AD//1,6-HD/1,4-CHDM)

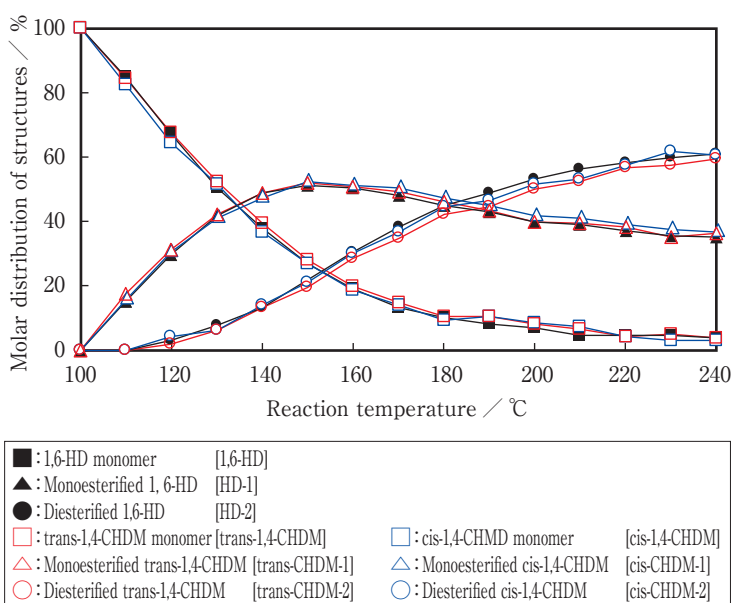


図11 Molar distribution of free, monoesterified and diesterified 1,6-HD, trans-1,4-CHDM and cis-1,4-CHDM in Polycondensation-8(AD//1,6-HD/1,4-CHDM)

に由来した水酸基の反応率を示す。Polycondensation-7では、全ての反応温度領域で3-M-1,5-PDと1,6-HDの水酸基の反応率は同等で、反応温度240℃での3-M-1,5-PDの水酸基の反応率が79.2%、1,6-HDの反応率が79.3%であった。以上の結果より、水酸基に対しβ位の置換基はエステル化反応へ影響を及ぼすが、水酸基に対しγ位のメチル置換基はエステル化反応に殆ど影響を与えないと判断する。

図9にPolycondensation-7の反応経時での3-M-1,5-PDと1,6-HDのグリコールの各形態の含有率を比較した結果を示す。全ての反応温度において形成された各グリコールの形態(モノマー、1個の水酸基のみエステル結合を形成、2個の水酸基が共にエステル結合を形成)の割合は3-M-1,5-PDと1,6-HDはほぼ同等であることより、Polycondensation-7では、ポリエステル末端を含むポリエステル骨格中全体に3-M-1,5-PDと1,6-HD部位とがランダムに分布している判断する。

### 3.2.3 水酸基間のシクロヘキサン環の影響

2つの水酸基の間に嵩高いシクロヘキサン環を有する、1,4-CHDMのエステル化反応性を評価する目的で、1,4-CHDMと1,6-HDとの共重縮合(Polycondensation-8)の解析を行った。本検討で使用した1,4-CHDMはシス体とトランス体の比率が31:69の幾何異性体の混合物であり、NMRよりシス体とトランス体の各グリコール形態(モノマー、1個の水酸基のみエステル結合を形成、2個の水酸基が共にエステル結合を形成)に帰属されるシグナルの分離が可能であった。

図10にPolycondensation-8の反応経時での1,4-CHDMのシス体、トランス体および1,6-HDに由来した水酸基の反応率を示す。Polycondensation-8では系に含まれる全ての水酸基種の反応率が全反応温度領域で同等であり、反応温度240℃での反応率はシス-1,4-CHDMが78.7%、トランス-1,4-CHDMが77.7%および、1,6-HDが78.8%であった。以上の結果より、1,4-CHDMのシス、トランスおよび1,6-HDに由来した水酸基のエステル化反応性が同等であることが分かる。これは、1,4-CHDMは2つのメチロール(-CH<sub>2</sub>OH)基がシクロヘキサン環の1,4-位にあり、2つの水酸基間の距離が長いので、水酸基間に6個のメチレン基を有し比較的距離が長い1,6-HDと同等のエステル化反応性を示すと推察する。

図11よりPolycondensation-8の反応経時での1,4-CHDMのシス体、トランス体および、1,6-HDのグリコールの各々の水酸基種について各形態の含有率が同等であることが分かる。従って、

Polycondensation-8でもPolycondensation-7と同様に、ポリエステル末端を含む全ポリエステル骨格中に各グリコール（シス-1,4-CHDM、トランス-1,4-CHDM、1,6-HD）部位がランダムに分布している判断する。

表3にPolycondensation-1～8の反応温度240℃における各生成ポリエステルについて、水酸基部位の各形態の含有率、検討グリコールと1,6-HDに由来した水酸基の反応率および、1,6-HDに対する検討グリコールの水酸基の反応率比を示す。

EG→1,3-PD→1,4-BDと2つの水酸基間の炭素数が多くなるに従い、1,6-HDに対する検討グリコールの水酸基の反応率比が1.0に近づき、エステル化反応性が高くなるのが分かる。

また、1,3-PD→2-M-1,3-PD→NPGと水酸基に対しβ位のメチル基が多くなると、検討グリコールの水酸基の反応率および、1,6-HDの水酸基に対する反応率比が共に低下する傾向がみられ、エステル化反応性が低下することが分かる。しかし、水酸基に対しβ位に2個のメチル基を有するNPGと、嵩高いエチル基とブチル基を有するBEPGを同様に比較すると、BEPGはNPGと同等のエステル化反応性を有することが分かる。さらに、水酸基に対しγ位に1個のメチル基を有する3-M-1,5-PDの水酸基のエステル化反応性も1,6-HDと同等であることが分かる。

以上の結果より、2つの水酸基間の炭素数が多くなるに従い水酸基のエステル化反応性は向上するが、4以上では同等となり、さらに、水酸基に対しγ位より離れた置換基のエステル化反応性への影響はほとんど無いと考える。また、2つのメチロール基がシクロヘキサン環の1,4-位にあり2つの水

酸基間の距離が長い1,4-CHDMでは、シス体およびトランス体共に、1,4-BD、3-M-1,5-PDと同様に1,6-HDとほぼ等しいエステル化反応性を示すことが分かった。

さらに、表3より1,6-HDに対し反応性比の低い検討グリコールは反応生成物中で、未反応モノマー、水酸基が1個だけエステル化したポリエステル末端部位として存在する割合が高いことが分かる。

### 3.3 ポリエステル末端水酸基の硬化反応性

グリコールの水酸基はポリエステル合成時には、多塩基酸のカルボキシル基とエステル化反応してエステル結合を形成し、ポリエステル骨格となる官能基である。さらに、ポリエステルから調製される硬化型塗料では、グリコールに由来したポリエステル末端水酸基がポリイソシアネート化合物やメラミン樹脂等の硬化剤と架橋反応する官能基となる。そこで、ポリエステル合成原料であるグリコールに依存するポリエステル末端水酸基の硬化反応性をポリイソシアネート化合物との反応で定量的に評価した。さらに、得られたポリエステル末端水酸基の硬化反応性とグリコールモノマーのエステル化反応性の関係把握を行った。

表2にポリエステル末端水酸基のポリイソシアネート化合物との硬化反応性を評価するのに使用したポリエステルを示す。

図12にPolyester-1～3とPolyester-7の末端水酸基の硬化反応性を評価した結果を示す。縦軸は硬化剤中のイソシアネート基の反応率、横軸が硬化時間を示す。グリコールのエステル化反応性の傾向と同様に、水酸基間の距離が短いEGに由来したポリエステル末端水酸基のイソシアネート基との硬化反応性は、2つの水酸基間の距離が長

表3 Analysis results of the polycondensations

	Glycol Comonomer 1,6-HD (Control)	Molar distribution of glycol structures (%)			Conversion of hydroxyl group (%)	Ratio of conversion Comonomer 1,6-HD (Control)
		HO-R-OH	$\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \cdots\text{C}-\text{O}-\text{R}-\text{OH} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \cdots\text{C}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}\cdots \end{matrix}$		
Polycondensation-1	EG	6.1	45.2	48.7	71.3	0.84
	1,6-HD (Control)	1.9	27.2	70.9	84.5	
Polycondensation-2	1,3-PD	4.1	38.5	57.4	76.6	0.96
	1,6-HD (Control)	4.2	31.9	63.9	79.8	
Polycondensation-3	1,4-BD	4.4	35.4	60.2	77.9	0.99
	1,6-HD (Control)	4.1	34.2	61.6	78.8	
Polycondensation-4	2-M-1,3-PD	4.8	38.1	57.1	76.2	0.90
	1,6-HD (Control)	2.5	25.3	72.1	84.8	
Polycondensation-5	NPG	5.3	42.0	52.7	73.7	0.89
	1,6-HD (Control)	3.0	28.0	69.0	83.0	
Polycondensation-6	BEPG	6.1	41.0	53.0	73.4	0.88
	1,6-HD (Control)	2.5	28.9	68.7	83.1	
Polycondensation-7	3-M-1,5-PD	3.5	34.6	61.9	79.2	1.00
	1,6-HD (Control)	3.7	34.0	62.3	79.3	
Polycondensation-8	cis-1,4-CHDM	3.1	36.6	60.4	78.7	1.00
	trans-1,4-CHDM	3.9	36.9	59.2	77.7	0.99
	1,6-HD (Control)	4.0	35.1	60.9	78.5	—



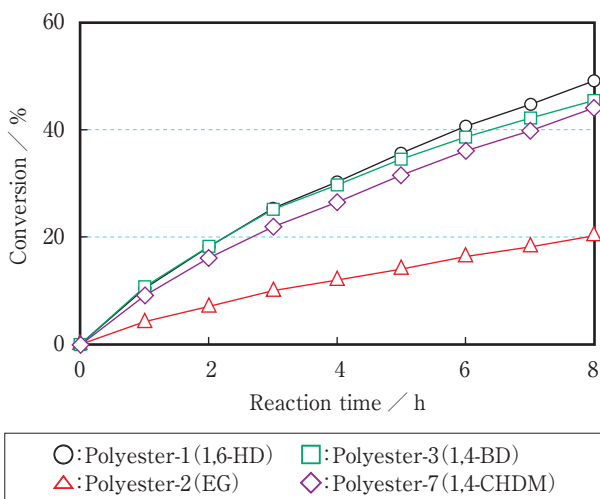


図12 Comparison of cross-linking reactivities among the polyesters having various kinds of terminal hydroxyl groups derived from the glycols which have different distances between the two hydroxyl groups of a glycol.

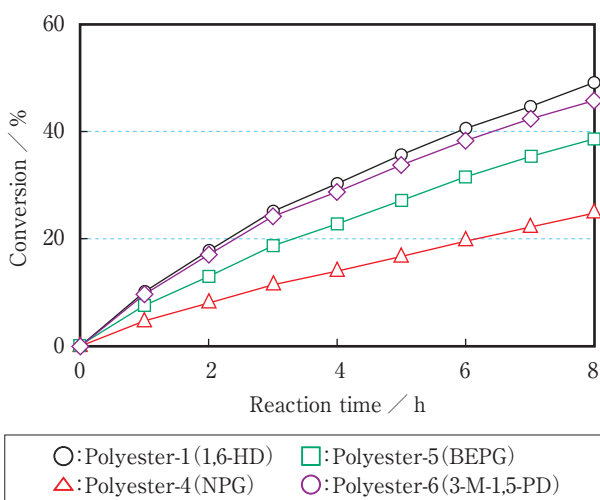


図13 Comparison of cross-linking reactivities among the polyesters having terminal hydroxyl groups with no,  $\beta$ - or  $\gamma$ -substituent groups

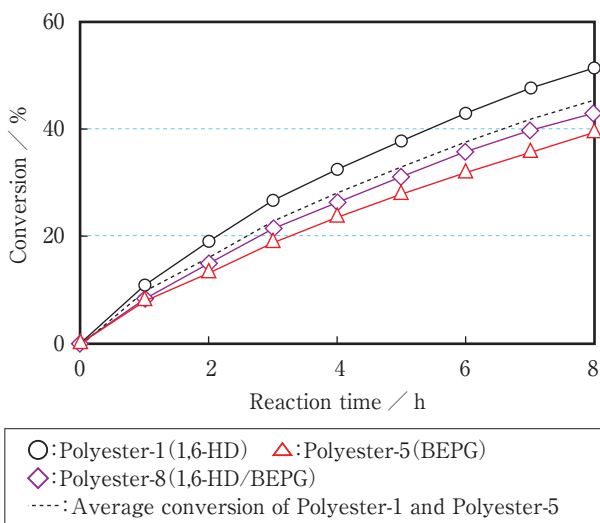


図14 Comparison of cross-linking reactivities between the polyesters comprised of one of the two glycols and the polyester comprised of the two glycols

い1,6-HD、1,4-BDおよび、1,4-CHDMに由来したポリエステル末端水酸基より明らかに低いことが分かる。

図13に水酸基に対し $\beta$ 位または $\gamma$ 位にアルキル基を有するグリコールより合成したポリエステル末端水酸基の硬化反応性を評価した結果を示す。水酸基のエステル化反応性が1,6-HDと同等である $\gamma$ 位にメチル基を有する3-M-1, 5-PDを使用して合成したPolyester-6と1,6-HDから合成したPolyester-1の末端水酸基のイソシアネート基との反応性の差は小さいことが分かる。しかし、1,6-HDより明らかにエステル化反応性が低いNPGとBEPGに由来したポリエステル末端水酸基のイソシアネート基との反応性は、1,6-HDに由来したポリエステル末端水酸基より明らかに低いことが分かる。また、NPGより合成したPolyester-4がBEPGより合成したPolyester-5より明らかに末端水酸基のイソシアネート基との反応性が低いのは、Polyester-4のガラス転移温度が19.3℃と硬化環境温度とほぼ同等であり樹脂の運動性が低いためであると推察する。

図14に、1,6-HDとBEPGの等モル配合で合成したPolyester-8の末端水酸基とイソシアネート基との反応性を評価した結果を示す。図中の破線は、1,6-HD由来のポリエステル末端水酸基のみ有するPolyester-1とBEPG由来の末端水酸基のみ有するPolyester-5各々のイソシアネート基との反応率の平均値である。Polyester-8の反応率は破線で示した平均値より低いことが分かる。これは、Polyester-8組成中の1,6-HDとBEPGのモノマーの配合量は同じであるが、BEPGの水酸基のエステル化反応性が1,6-HDより低いので、イソシアネート基との反応性が1,6-HDの水酸基よりも低いBEPGがポリエステル末端に占める割合が増加したためと推察する。

#### 4. 結論

グリコールの水酸基はポリエステル合成時には多塩基酸のカルボキシル基とエステル化反応してエステル結合を形成し、ポリエステル骨格となる官能基である。したがって、グリコールの水酸基の反応性は得られる樹脂構造を支配する要因の1つである。さらに、ポリエステルから調製された硬化型塗料では、硬化剤と架橋反応するグリコールに由来したポリエステル末端水酸基の反応性は、硬化反応に影響を与える。したがって、グリコールの水酸基の反応性は、ポリエステルの硬化塗膜の物性に影響を与える樹脂構造、硬化性を支配する要因の1つであると推察する。

そこで、グリコールの水酸基のエステル化反応性および、グリコールに由来したポリエステルの末端水酸基のポリイソシアネートとの硬化反応性を評価し、エステル化反応性と硬化反応性の関係把握を行い以下の結論を得た。

- (1)  $\beta$ 位に2個の置換基を有する水酸基のエステル化反応性は置換基のアルキル鎖長の影響をほとんど受けない。
- (2) 水酸基に対し $\gamma$ 位の置換基は、水酸基のエステル化

反応性にほとんど影響を与えない。

- (3) 2つの水酸基の間に高いシクロヘキサン環を有し、水酸基間の距離が長い1,4-CHDMの水酸基のエステル化反応性は高い。
- (4) エステル化反応性の低いグリコールはポリエステルの末端あるいは未反応モノマーとして存在する割合が高い。
- (5)ポリエステルの末端水酸基の硬化反応性(イソシアネート化合物との反応)は、ポリエステル合成におけるエステル化反応性と同様な傾向を示す。

グリコールは分子構造によりエステル化反応性が異なるので、反応性の異なる2種以上のグリコールより合成されたポリエステルでは、エステル化反応性の低いグリコールはポリエステルの末端あるいは未反応モノマーとして存在する割合が高い。さらに、これらのポリエステルから調製される硬化型塗料では、ポリエステルの末端として存在する確率の高い、エステル化反応性の低い水酸基が硬化剤と架橋反応する官能基となる。すなわち、ポリエステル合成原料であるグリコールの水酸基の反応性は、硬化塗膜の性能を支配する樹脂構造や塗料の硬化性等に影響を与えると考える。従って、複数の多価アルコール及び多塩基酸よりポリエステルを設計する場合、モノマー組成だけでなく、多価アルコールのエステル化反応性の違いに起因する樹脂骨格のモノマー連鎖、樹脂の末端官能基等の生成樹脂構造も考慮する必要がある。

## 参考文献

- 1)川村力:塗料の研究、**151**、2-8 (2009)
- 2)川村力:塗料の研究、**152**、2-11 (2010)
- 3)川村力:塗料の研究、**153**、2-11 (2011)
- 4)川村力:塗料の研究、**154**、2-12 (2012)
- 5)川村力:J. Jpn. Soc. Colour Mater., **71**[11], 678-685 (1998)