

# 1級と2級水酸基を含有するグリコールの エステル化反応性と樹脂構造 (2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールを使用した ポリエステル合成)



AT 研究所  
第1研究部  
川村 力  
Chikara  
Kawamura

Reactivity of Glycol Having Both Primary and Secondary Hydroxyl Groups in  
Esterification and Its Influence on Structures of Polyesters:  
Polyester Synthesis Using 2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentandiol

## Summary

Polyester is one of main binders for various coatings and is needed to have optimum performance according to applications. Therefore we have accomplished designs of polyesters with satisfactory properties by combinations of many kinds of polyhydric alcohols and polybasic acids.

Since reactivities of hydroxyl groups of polyhydric alcohols depend on molecular structures close to the hydroxyl groups, for polyesters composed of several polyhydric alcohols with different structures, hydroxyl groups having higher reactivity tend to form ester-linkages and to be incorporated in polyester backbone chains, whereas hydroxyl groups having lower reactivity tend to remain unreacted up to the end point of polymerization and form terminal functional groups of the polyesters. Furthermore, the polyester terminal hydroxyl groups react with hardeners to form cured films; hence the type of hydroxyl groups is one of factors influenced on film performance of coatings.

In this study, I analyzed polycondensation processes of 2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiol (TMPD) having both primary and secondary hydroxyl groups, whose esterification reactivities are markedly different, and the structures of resulting polyesters. Specifically, in order to understand relationships between types of dibasic acids and the structures of the resulting polyesters, I followed polycondensations of TMPD and adipic acid (AD) as an aliphatic dibasic acid, isophthalic acid (iPA) as an aromatic dibasic acid or hexahydrophthalic anhydride (HHPA) as an acid anhydride, and also the copolycondensation of TMPD, 1,6-hexandiol (1,6-HD) and AD with  $^{13}\text{C}$  NMR quantitatively. The following results were obtained.

- (1) The polycondensation system composed of TMPD and AD having a low melting point is transparent and homogeneous even below the start temperature of the esterification reaction, and the reaction of the primary hydroxyl group of TMPD starts at lower temperature than that of the secondary hydroxyl group. However, in the other case of the polycondensation system of TMPD and iPA having high melting point, the esterification reaction proceeds simultaneously with melting of iPA, and both the reactions of the primary and secondary hydroxyl groups start at the same time.
- (2) There is a difference in the start temperatures of addition reaction between the primary or secondary hydroxyl group of TMPD and the anhydride group of HHPA. The addition reaction of the primary hydroxyl group of TMPD occurs below 80 °C, and that of the secondary hydroxyl group starts between 80 and 100°C.

- (3) For the primary and secondary hydroxyl groups of TMPD, the start temperature of the esterification reaction varies according to the types of dibasic acids. However, in a high temperature range where the esterification reactivities of the carboxyl groups of the dibasic acids become high, the structures of TMPD moieties in the resulting polyester depend on the conversion of the hydroxyl groups but not on the types of dibasic acids.
- (4) For the copolycondensation of TMPD and 1,6-HD having higher esterification reactivity, the esterification reaction of 1,6-HD progresses earlier than TMPD over the polycondensation and the conversion of TMPD decreases. Consequently, the polyester having higher secondary alcohol content is produced.

The above stated results suggest that, for designing polyesters with satisfactory properties from plural polyhydric alcohols and polybasic acids, it is necessary to consider that not only monomer compositions but also esterification reactions with various reactivities coming from combinations of hydroxyl and carboxyl groups, and reactivity behavior arising from physical properties of monomers such as melting points of dibasic acids.

## 要 旨

塗料の主要な材料の一つであるポリエステルには、塗料用途に応じた性能が要求される。したがって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きた。

水酸基のエステル化反応性は水酸基近傍の分子構造に依存するので、複数の構造の異なる多価アルコールを利用して合成したポリエステルでは、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に取り込まれ易いのに対し、反応性の低い水酸基は反応終点まで未反応でポリエステル末端の水酸基となる傾向が高い。さらに、このポリエステル末端の水酸基は架橋剤と硬化反応して塗膜形成に関与し、塗膜性能を左右する要因でもある。

そこで、本検討ではエステル化反応性が著しく異なる1級と2級の水酸基を有するグリコールである2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール (TMPD) を含む重縮合での反応性および生成するポリエステル構造の解析を行った。具体的には、2塩基酸種と生成するポリエステル構造の関係把握を目的として、TMPDと2塩基酸として脂肪族系のアジピン酸 (AD)、芳香族系のイソフタル酸 (iPA)、酸無水物のヘキサヒドロ無水フタル酸 (HHPA) との重縮合、および2塩基酸としてADを用いた場合のTMPDと1,6-ヘキサジオール (1,6-HD) との共縮合を<sup>13</sup>C NMRにより定量的に解析し、下記の知見を得た。

- (1) 2塩基酸の融点が低く、エステル化が開始する温度より低温で系が透明均一であるADとTMPDの重縮合系では、1級水酸基は2級水酸基よりエステル化が開始する温度は低い。しかし、融点が高く融解と並行してエステル化が進行するiPAとの重縮合系では、1級と2級水酸基のエステル化は同時に始まる。
- (2) TMPDの1級および2級水酸基とHHPAとが付加を開始する温度は異なり、1級水酸基は80℃以下より、2級水酸基は80～100℃より開始する。
- (3) 2塩基酸種により、TMPDの1級と2級水酸基のエステル化反応の開始温度は異なる。しかし、2塩基酸のカルボキシル基のエステル化反応性が高い高反応温度では、生成物中のTMPD部位の形態（モノマー、1級または2級水酸基のみ反応、両水酸基が反応）の割合は、2塩基酸種に依らず、TMPDの水酸基の反応率に依存する。
- (4) TMPDと1,6-HD（エステル化反応性がTMPDより高いグリコール）との共縮合では、反応経時で1,6-HDのエステル化反応が先行し、カルボキシル基濃度が低下するため、TMPD部位の反応率が低下し、最終的にTMPD部位の2級水酸基の含有率が高いポリエステルが合成される。

以上のことより、機能目標を満たす塗料用ポリエステルを複数の多価アルコールと多塩基酸を利用して設計する場合、モノマー組成だけでなく、複数の水酸基種とカルボキシル基種の存在に由来する反応性の異なる多数のエステル化反応、およびモノマーの物理的特性（2塩基酸の融点等）に起因した反応挙動等を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。すなわち、塗料用ポリエステルには、用途に応じて、溶剤への溶解性、添加成分との相容性、架橋剤との硬化反応性、硬化塗膜の物性や耐候性等の多種多様の性能が要求される。したがって、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きた。

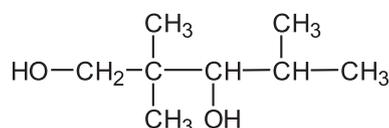
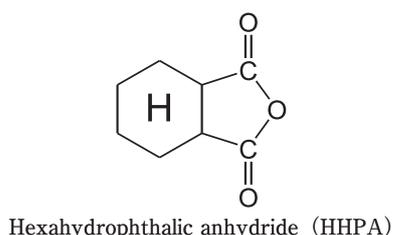
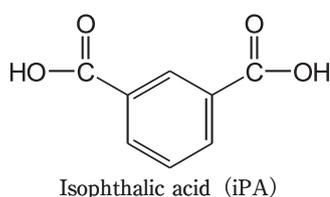
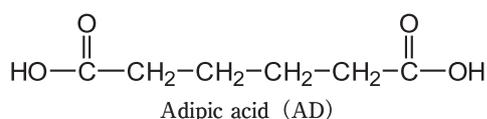
著者は既報<sup>1)-3)</sup>で、複数のグリコールより成るポリエステルの合成検討を行い、重縮合工程ではグリコールの水酸基近傍の分子構造がエステル化反応に影響を及ぼすので、最終的に生成したポリエステル構造はモノマー配合より推算されるランダムなモノマー連鎖分布とならないことを示した。すなわち、エステル化反応性の高い水酸基はエステル結合を形成してポリエステル骨格内に組み込まれ易いのに対し、低反応性の水酸基は反応終点まで未反応のまま存在し、ポリエステル末端の水酸基となる傾向が高いことを報告した。

具体的には、アジピン酸 (AD) と 1,6-ヘキサンジオール (1,6-HD) および検討グリコール系との重縮合反応を核磁気共鳴分光 (NMR) 法により追跡し、1,6-HD の水酸基に対する検討グリコール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構造の解析を行った。その結果、分子構造が等価な 1 級水酸基を有するグリコール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 (炭素数 3 以下) すると反応性が低下する<sup>1)</sup>
  - 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は低下する。しかし、置換基のアルキレン鎖長の影響は認められない<sup>1), 3)</sup>
  - 3) 水酸基に対し  $\gamma$  位の置換基は反応性に影響しない<sup>3)</sup>
  - 4) 2 つの水酸基間に高いシクロヘキシル環を有する 1,4-シクロヘキサジメタノール (1,4-CHDM) の反応性は高い<sup>3)</sup>
  - 5) 1 分子内に反応性の異なる 1 級と 2 級の水酸基、または 1 級と 3 級の水酸基を有するグリコールのエステル化反応性に関しても、1 級水酸基と比較して 2 級水酸基の反応性は著しく低く、3 級水酸基は反応しない (無触媒、反応温度 200 °C 以下)<sup>2)</sup>
- 等の知見を得た。

さらに、エステル化反応性が低くポリエステルの末端水酸基となる傾向が強い水酸基の硬化反応性 (イソシアネート化合物との反応) は、エステル化反応性が高く、重縮合時にエステル結合を形成しポリエステル骨格に組み込まれ易い水酸基より低いことを報告した<sup>3)</sup>。

本研究では先報の検討をさらに進め、エステル化反応性が著しく異なる 1 級と 2 級の水酸基を有するグリコールである 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール (TMPD) を含む重縮合の反応性および生成物であるポリエステルの構造解析を行った。具体的には、2 塩基酸種と生成するポリエステルの構造の関係把握を目的に、TMPD と 2 塩基酸として脂肪族系の AD、芳香族系のイソフタル酸 (iPA)、および酸無水物のヘキサヒドロ無水フタル酸 (HHPA) との重縮合を <sup>13</sup>C NMR により定量的に解析した。さらに、2 塩基酸として AD を用い、TMPD と 1,6-HD (TMPD の両水酸基よりエステル化反応性が高い等価な 2 個の水酸基を有する) の共縮合との解析も行った。



2, 2, 4-Trimethyl-1, 3-pentanediol (TMPD)

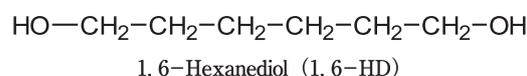


Fig. 1 Chemical formulas of dibasic acids and glycols

Table1 Monomer compositions of polycondensations

Run No.	Monomer composition (mol)				
	Dibasic acid			Glycol	
	AD	iPA	HHPA	TMPD	1,6-HD
Polycondensation-1	0.80	—	—	1.00	—
Polycondensation-2	—	0.80	—	1.00	—
Polycondensation-3	—	—	0.80	1.00	—
Polycondensation-4	0.80	—	—	0.66	0.33

## 2. 実験

### 2.1 ポリエステルの合成原料

図1に使用した2塩基酸、グリコールの構造式を示す。AD、iPA、HHPA、1,6-HDは工業製品をそのまま用いた。TMPDはイーストマンケミカルジャパン株式会社より提供を受けた試料をそのまま使用した。

### 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-4ではTMPDの1級と2級の水酸基および1,6-HDの1級水酸基の量が同等となる様に配合を設定した。

Polycondensation-3以外は、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。さらに、10℃毎にサンプリングを行い、重縮合反応の解析を行った。

Polycondensation-3は、HHPAの酸無水基とTMPDの水酸基の付加反応は100℃以下で起こると推測したので、他の重縮合より20℃低い80℃から20℃/時間の速度で240℃まで昇温し、20℃毎にサンプリングを行い、重縮合反応を追跡した。

### 2.3 NMRの測定

<sup>13</sup>C NMRの測定は、NMR分光器として日本電子株式会社製EX-400 (100.4 MHzの<sup>13</sup>C NMR)を使用し、サンプリング試料を重水素化良溶媒に溶解し、シングルパルス<sup>1</sup>H完全デカップリング法で行った。測定溶媒が重水素化アセトン(アセトン-d<sub>6</sub>)の場合は45℃、重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d<sub>6</sub>)の場合は80℃、重水素化クロロホルム(クロロホルム-d)の場合は40℃で測定を行い、濃度は全て20 wt%とした。また、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の測定は既報<sup>2)</sup>と同様の測定条件で行った。

<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>4)</sup>。

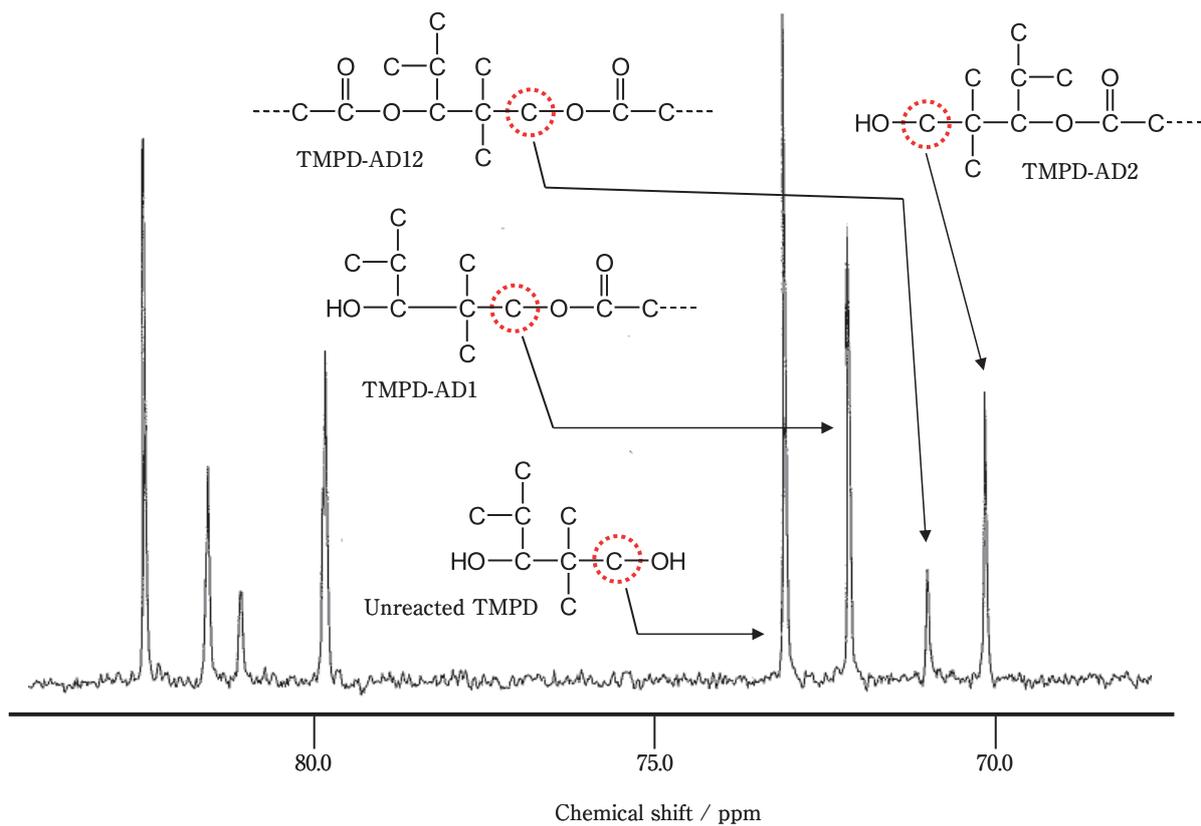
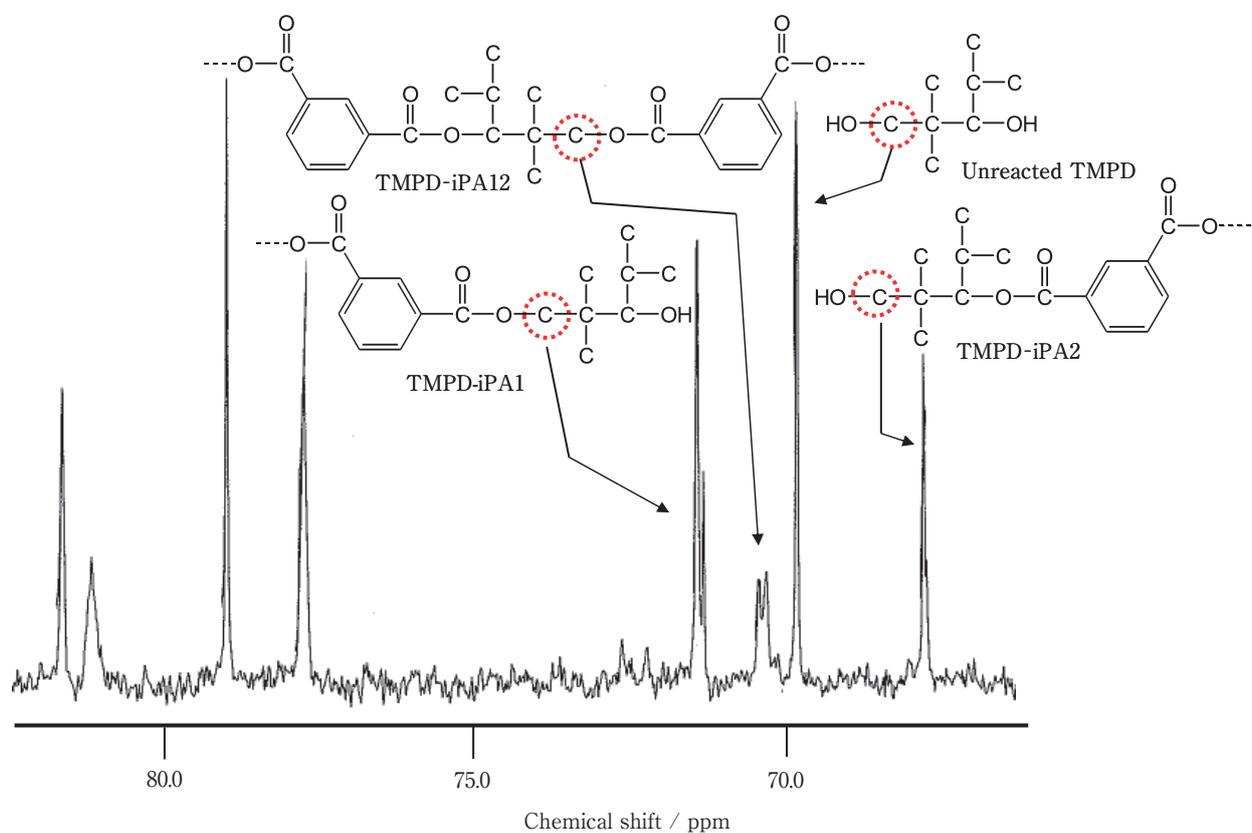
## 3. 結果および考察

### 3.1 <sup>13</sup>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(未反応モノマー、1級または2級の片方の水酸基のみエステル結合を形成、水酸基が共に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各水酸基の定量は、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位に帰属される炭素のNMR分析より行った。また、各シグナルの帰属は、既報<sup>2)</sup>に基づいて行った。

図2にPolycondensation-1(AD//TMPD)の反応温度160℃での生成物の20%アセトン-d<sub>6</sub>溶液を45℃で測定したTMPD部位のシグナルを帰属した結果を示す。反応経時での生成物中のTMPD形態の把握は、70.0~74.0 ppmの領域に観察されるTMPD部位のメチレン炭素に帰属されるシグナルを利用して行った。最も低磁場側の73.1 ppmのシグナルを未反応のTMPDモノマーの1級水酸基に隣接したメチレン炭素、72.2 ppmのシグナルを1級水酸基のみエステル結合を形成したTMPD部位(TMPD-AD1)のエステル結合に隣接したメチレン炭素、70.9 ppmのシグナルを1級と2級の両方の水酸基がエステル結合を形成したTMPD部位(TMPD-AD12)のメチレン炭素、最も高磁場側の70.2 ppmのシグナルを2級水酸基のみエステル結合を形成したTMPD部位(TMPD-AD2)の水酸基に隣接したメチレン炭素にそれぞれ帰属した。

図3にPolycondensation-2(iPA//TMPD)の反応温度240℃での生成物の20%DMSO-d<sub>6</sub>溶液を80℃で測定し、70.0 ppm付近に観測されるシグナルを帰属した結果を示す。この領域のシグナルは生成物中のTMPD部位のメチレン炭素に起因し、低磁場側から順次、71.4 ppmのシグナルを1級水酸基のみエステル結合を形成したTMPD部位(TMPD-iPA1)のエステル結合に隣接したメチレン炭素、70.4 ppmのシグナルを1級と2級の両方の水酸基がエステル結合を形成したTMPD部位(TMPD-iPA12)のメチレン炭素、69.9 ppmのシグナルをTMPDの未反応モノマーの1級水酸基に隣接したメチレン炭素、67.8 ppmのシグナルを2級水酸基のみエステル結合を形成したTMPD部位(TMPD-iPA2)の水酸基に隣接したメチレン炭素にそれぞれ帰属した。

Fig. 2  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Polycondensation-1 (AD//TMPD)Fig. 3  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Polycondensation-2 (iPA//TMPD)

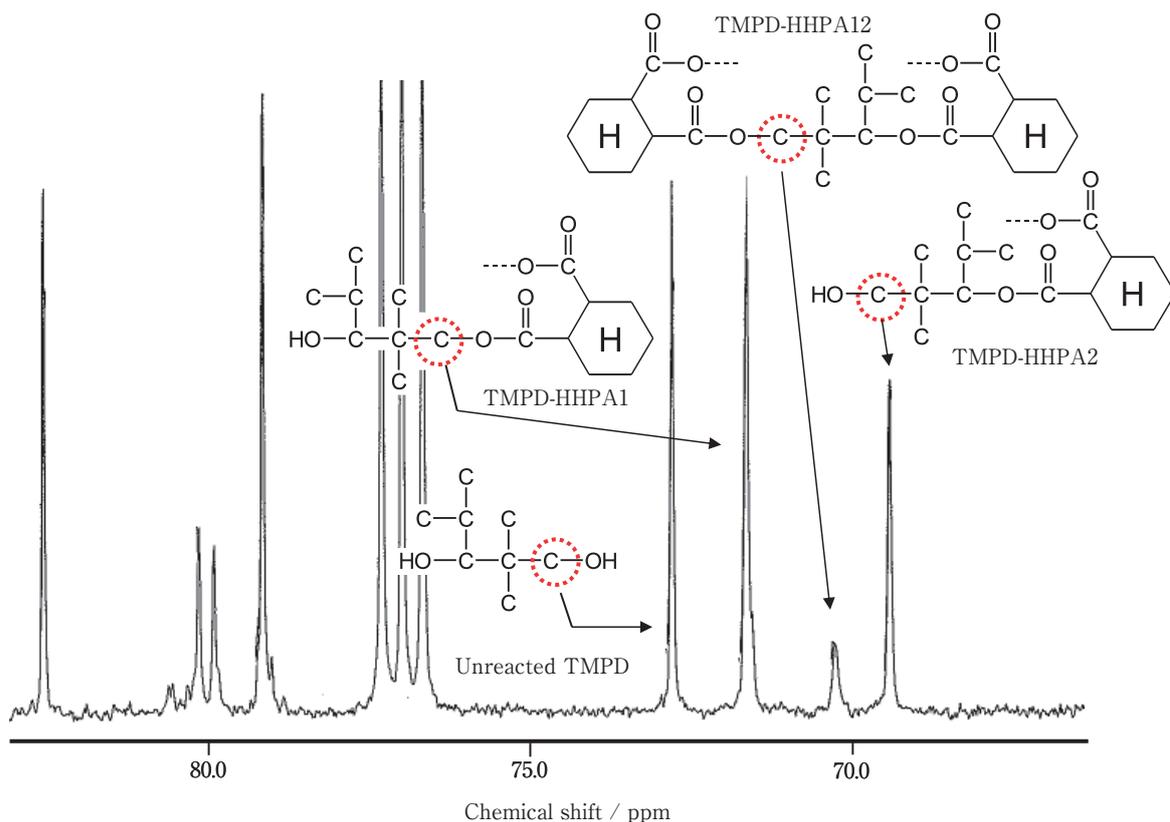


Fig. 4  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Polycondensation-3 (HHPA//TMPD)

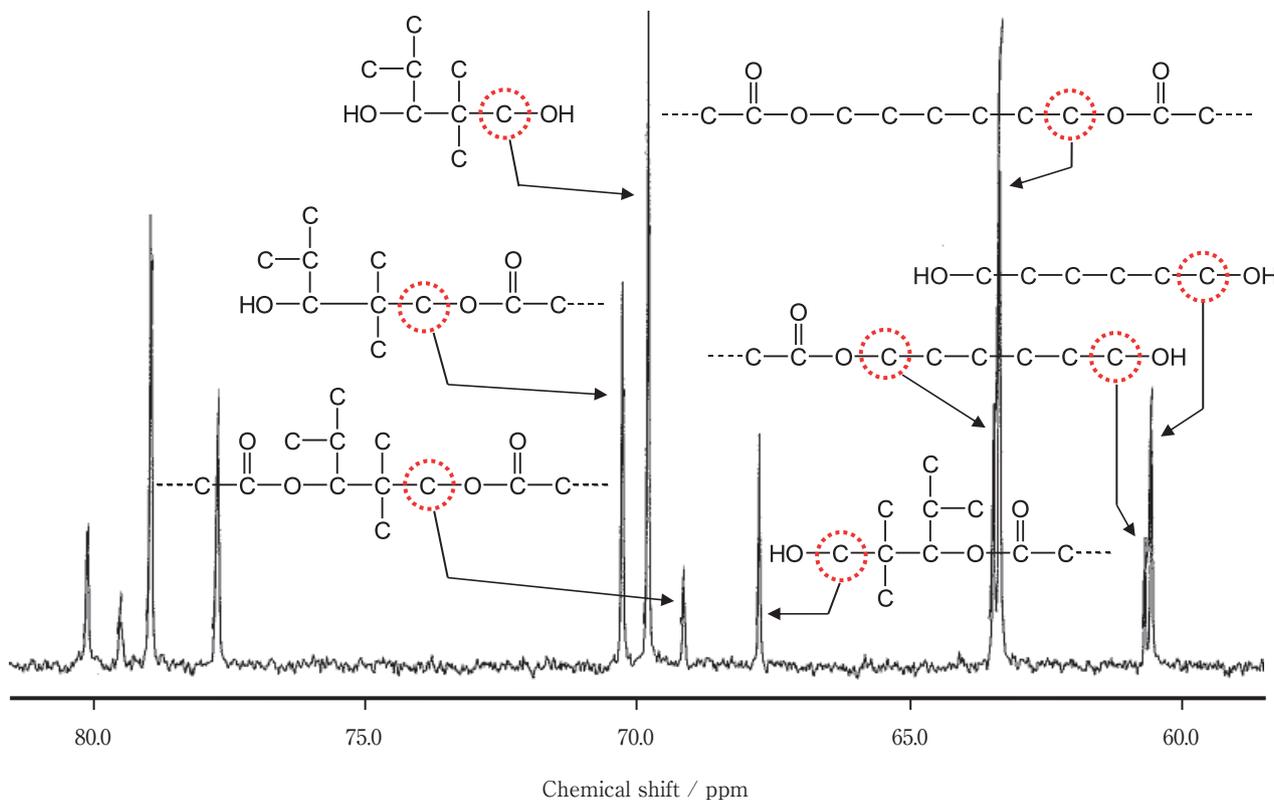


Fig. 5  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of Polycondensation-4 (AD//TMPD/1,6-HD)

図4に Polycondensation-3 (HHPA // TMPD) の反応温度 160 °C での生成物の 20 %クロロホルム-d溶液を 40 °C で測定したTMPD部位のシグナルを帰属した結果を示す。69.0 ~ 73.0 ppm の領域に観察されるこれらのシグナルも、生成物中のTMPD部位のメチレン炭素に由来し、低磁場側から、72.8 ppm のシグナルをTMPDの未反応モノマーのメチレン炭素、71.6 ppm のシグナルを1級水酸基のみエステル結合を形成したTMPD部位 (TMPD-HHPA1) のメチレン炭素、70.2 ppm のシグナルを両方の水酸基がエステル結合を形成したTMPD部位 (TMPD-HHPA12) のメチレン炭素、69.4 ppm のシグナルを2級水酸基のみエステル結合を形成したTMPD部位 (TMPD-HHPA2) のメチレン炭素にそれぞれ帰属した。

図5に Polycondensation-4 (AD // TMPD /1,6- HD) の反応温度 160 °C での生成物の 20 %DMSO-d6溶液を 80 °C で測定したTMPD部位と1,6- HD部位のシグナルを帰属した結果を示す。67.0 ~ 71.0 ppm の領域に生成物のTMPD部位のメチレン炭素に帰属されるシグナルが認められる。さらに、60.0 ~ 64.0 ppm に1,6- HD部位に起因するシグナルが観測され、低磁場側の 63.0 ~ 64.0 ppm に認められるシグナルは1,6- HD部位のエステル結合に隣接したメチレン炭素、高磁場側の 60.0 ~ 61.0 ppm は水酸基に隣接したメチレン炭素にそれぞれ帰属した。

### 3.2 TMPDのエステル化反応性と樹脂骨格中での形態

エステル化反応性の異なる1級、2級の2種類の水酸基を有するTMPDと2塩基酸として脂肪族系のAD、芳香族系の

iPA、および酸無水物であるHHPAの重縮合の反応工程の解析と最終生成物の構造解析を行い、2塩基酸種と重縮合反応の関係把握を行った。さらに、2塩基酸としてADを用い、TMPDと2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性が高いと推測する1,6- HDとの共縮合を行い、共縮合するグリコール種の反応工程、最終生成物への影響を評価した。

#### 3.2.1 Polycondensation-1 (AD // TMPD)

図6、図7に Polycondensation-1 の反応経時でのTMPDの各形態の含有率 (未反応モノマー、1級または2級の片方の水酸基のみエステル結合を形成、両水酸基が共にエステル結合を形成) を比較した結果を示す。図6は反応温度、図7はNMRにより定量したTMPDの水酸基の反応率を横軸として示した。

図6より、1級水酸基のエステル化は反応温度 100 ~ 110 °C から、2級水酸基のエステル化反応は 110 ~ 120 °C より認められ、反応温度 240 °C におけるTMPD-AD1とTMPD-AD2の形態の割合はそれぞれ 28.4 %、14.2 %であり、さらに本検討反応温度範囲でTMPD-AD1の形態の方がTMPD-AD2の形態より含有率が高いことより、1級水酸基のエステル化反応性が2級水酸基より明らかに高いことが分かる。

図7より、TMPDの水酸基の反応率が約 50 %の領域 (図6、反応温度 180 °C 付近) で、TMPD-AD1とTMPD-AD2の形態の含有率が最大となり、さらに、この温度よりTMPD-AD12の形態の含有率の増加が速くなる傾向が認

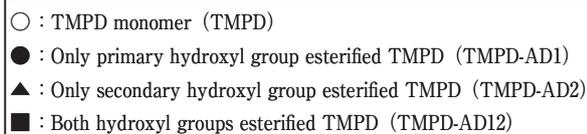
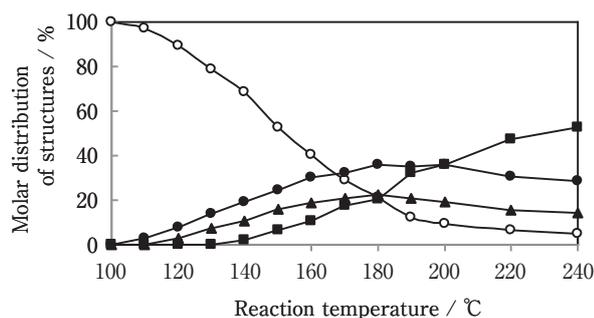


Fig. 6 Molar distribution of TMPD structures as a function of reaction temperature during Polycondensation-1 (AD//TMPD)

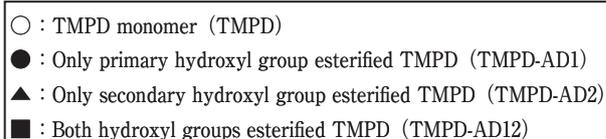
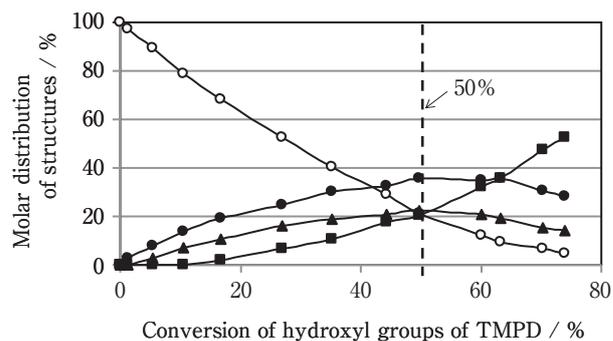


Fig. 7 Molar distribution of TMPD structures as a function of conversion during Polycondensation-1 (AD//TMPD)

められる。これは、反応の進行に伴う未反応の 1 級水酸基に対する 2 級水酸基の割合の向上、および 2 つの水酸基間にメチル基（両水酸基に対し  $\beta$  位）を有する TMPD では、一方の水酸基のエステル結合の有無は、他方の水酸基のエステル化反応性へほとんど影響を与えないためだと考える<sup>1)</sup>。

図 8 に、TMPD 由来の 1 級および 2 級水酸基の相対残存量（反応初期の水酸基量を 100 とする）と反応温度の関係を示す。本検討反応温度範囲で、エステル化反応性の低い 2 級水酸基の相対残存量は 1 級水酸基より多く、反応温度 240 °C（TMPD の水酸基の反応率は 74.0 %）では、1 級水酸基と 2 級水酸基の相対残存量はそれぞれ 18.9、33.1 である。すなわち生成ポリエステル末端の水酸基に占めるエステル化反応性の低い 2 級水酸基の割合が高く、2 級水酸基が 1 級水酸基の約 1.75 倍であることが分かる。

### 3. 2. 2 Polycondensation-2 (iPA // TMPD)

図 9 に Polycondensation-1 (AD // TMPD) の図 6 と同等の手法で、Polycondensation-2 の反応経時での TMPD の各形態の含有率を示す。2 塩基酸が融点の高い芳香族系の iPA の場合、1 級および 2 級水酸基のエステル結合の形成はともに 190 ~ 200 °C より認められた。これは融点が 346 °C と高い iPA は反応初期、系に溶解せず粒子として分散しており、190 °C 付近より iPA の粒子表面付近の酸が徐々に水酸基と反応するためと考える。

2 塩基酸として iPA を使用した場合、1 級および 2 級水酸基のエステル化反応は同じ温度領域より開始されるが、TMPD-iPA1 の方が TMPD-iPA2 の形態より含有率が高く、2 級水酸基より 1 級水酸基の方がエステル化反応性が高

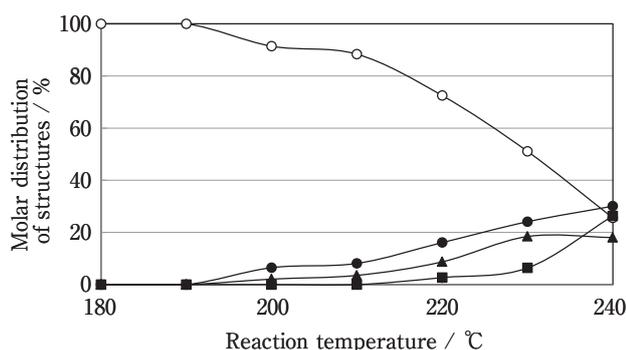


Fig. 9 Molar distribution of TMPD structures as a function of reaction temperature during Polycondensation-2 (iPA//TMPD)

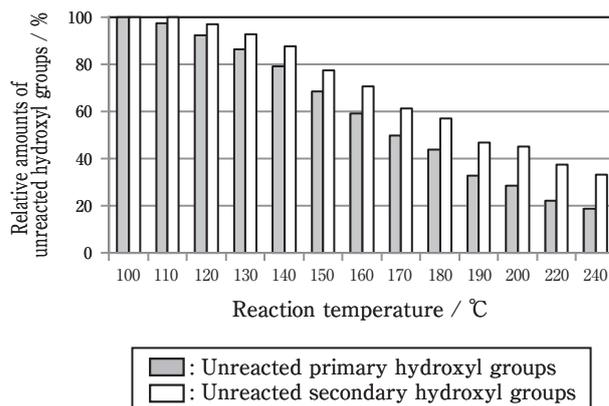


Fig. 8 Relative amounts of unreacted primary and secondary hydroxyl groups of TMPD during Polycondensation-1 (AD//TMPD)

いことが分かる。

図 10 に Polycondensation-2 と Polycondensation-1 における TMPD 水酸基の反応率と TMPD の各形態の含有率の関係を比較した結果を示す。TMPD の各形態の含有率は 2 塩基酸種（iPA または AD）に依存せず、TMPD の水酸基の反応率に依存することが分かった。

さらに、図 11 より Polycondensation-2 も Polycondensation-1 と同様にエステル化反応が進行するとともに 2 級水酸基の割合が高くなり、反応温度 240 °C（TMPD の水酸基

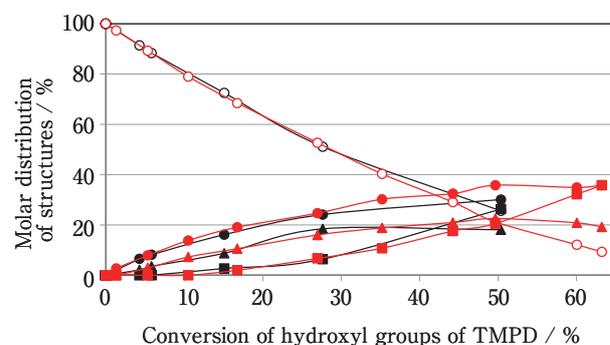


Fig. 10 Molar distribution of TMPD structures as a function of conversion during Polycondensation-2 (iPA//TMPD) and Polycondensation-1 (AD//TMPD)

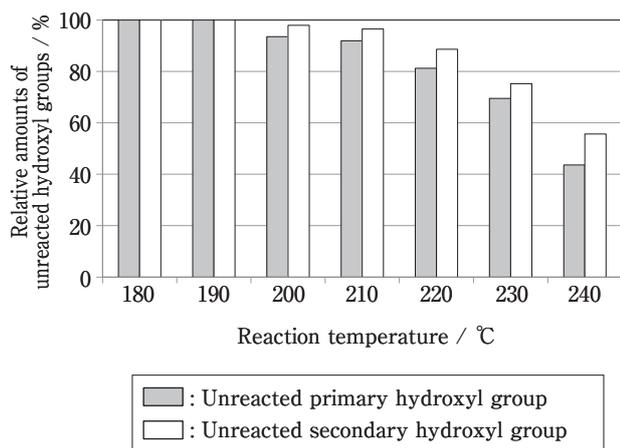


Fig. 11 Relative amounts of unreacted primary and secondary hydroxyl groups of TMPD during Polycondensation-2 (iPA//TMPD)

の反応率は50.4%)での1級と2級水酸基の相対残存量は43.6、55.6であり、生成ポリエステル末端の水酸基に占める2級水酸基が1級水酸基の約1.28倍であることが分かる。

### 3. 2. 3 Polycondensation-3 (HHPA // TMPD)

図12に Polycondensation-3の反応経時でのTMPD各形態の含有率を示す。図12より、TMPDの1級水酸基とHHPAの酸無水基との付加反応 (TMPD-HHPA1の生成)は80℃以下で進行し、2級水酸基との付加反応 (TMPD-HHPA2の生成)は80~100℃から、2つの水酸基が共にエステル結合した構造の生成 (TMPD-HHPA12の

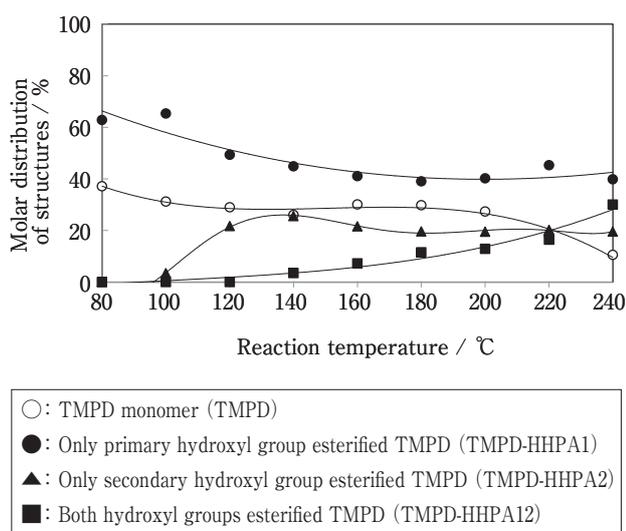


Fig. 12 Molar distribution of TMPD structures as a function of reaction temperature during Polycondensation-3 (HHPA//TMPD)

生成)は120~140℃の温度領域から開始されることが分かる。

さらに、220℃付近より、TMPD-HHPA1構造の含有率が低下し、TMPD-HHPA12の構造の増加が認められる。これはHHPAの酸無水基がTMPDの水酸基と反応して生成したカルボキシル基のエステル化反応性は低く、反応温度220℃以下ではエステル化反応の進行が遅いためと考える。

図13にTMPDの水酸基の反応率に対して、Polycondensation-3とPolycondensation-1 (AD//TMPD)のTMPD各形態の割合を比較した結果を示す。TMPDの反応率が低い場合、TMPD各形態の含有率の割合は、Polycondensation-3とPolycondensation-1では開きがある。しかし、HHPA由来のカルボキシル基とTMPDの水酸基とのエステル化反応性が高くなったと考える反応温度240℃ (TMPDの水

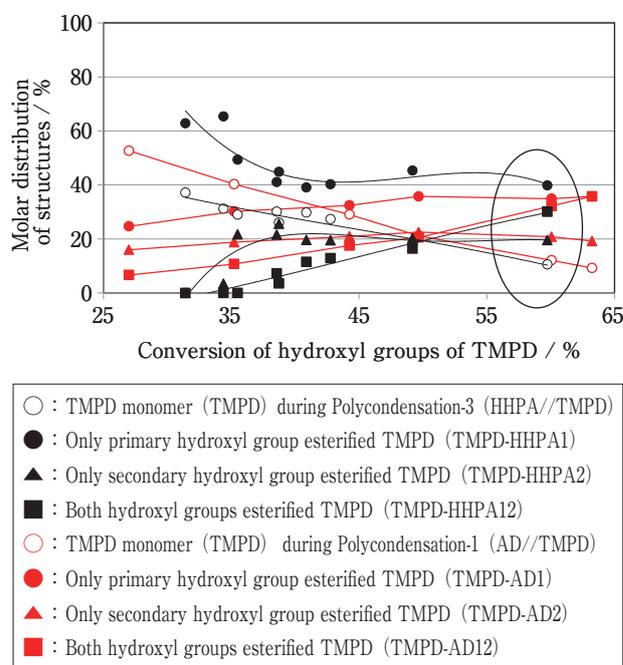


Fig. 13 Molar distribution of TMPD structures as a function of conversion during Polycondensation-3 (HHPA//TMPD) and Polycondensation-1 (AD//TMPD)

酸基の反応率は約60%)ではTMPD各形態の含有率は、ほぼ同等になり、2塩基酸種に依存しないことがわかる。

図14にTMPDの1級および2級水酸基の相対残存量と反応温度の関係を示す。全検討温度領域で、エステル化反応性の低い2級水酸基の相対残存量は1級水酸基より多いことが分かる。さらに、140~200℃の領域では1級水酸基と2級水酸基の相対残存量の減少は共に小さい。これは、この温度領域では、HHPAの酸無水基がTMPDの水酸基と反応して生成したカルボキシル基とTMPDの1級、2級水酸基との反応性が低いためと推測する。しかし、200℃より

両水酸基量の減少が顕著となり、反応温度 240 °C (TMPD由来水酸基の反応率 59.7 %)での1級水酸基と2級水酸基の相対残存量は 30.1、50.4 で、2級水酸基が1級水酸基の約 1.67 倍であり、Polycondensation-1のTMPD由来水酸基の反応率 60.1 % (反応温度 190 °C)での1級水酸基と2級水酸基の相対残存量の 32.9、47.0 に近い。

このことから、HHPA由来カルボキシル基とTMPDの水酸基との反応性が低い反応温度領域では、生成ポリエステル末端に占める1級、2級水酸基の割合は2塩基酸がADで

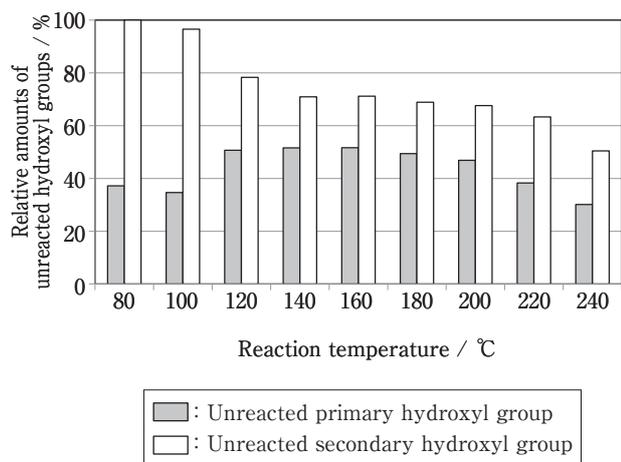


Fig. 14 Relative amounts of unreacted primary and secondary hydroxyl groups of TMPD during Polycondensation-3 (HHPA//TMPD)

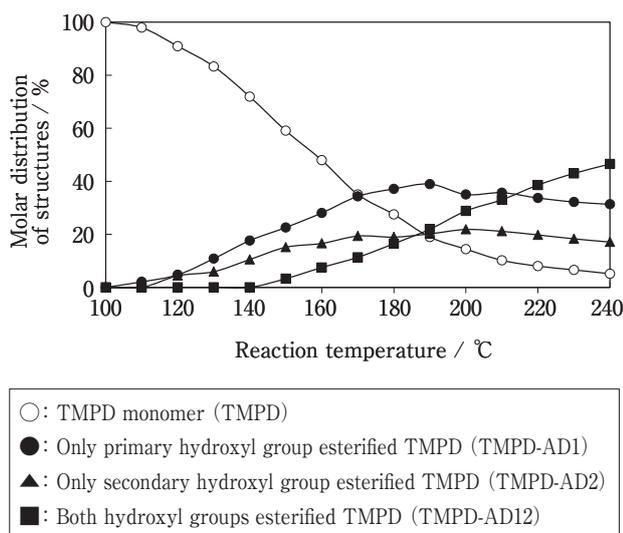


Fig. 15 Molar distribution of TMPD structures as a function of reaction temperature during Polycondensation-4 (AD//TMPD/1, 6-HD)

ある Polycondensation-1 の生成ポリエステルと異なる。しかし、反応性が高くなる高温反応領域では、ポリエステル末端の水酸基種の割合は2塩基酸種 (HHPAまたはAD) に依らず、TMPDの反応率に依存することが分かった。

### 3.2.4 Polycondensation-4 (AD // TMPD /1,6- HD)

図15~17に図6~8のPolycondensation-1 (AD//TMPD)と同様の手法でPolycondensation-4のTMPDと1,6-HDの反応を追跡した結果を示す。

図15より、TMPD-AD1とTMPD-AD2の生成する温度領域は、1,6-HDの有無に係わらず同じであるが、TMPD-AD12の生成温度領域は1,6-HDの共存系では140~150°Cで、非共存系では130~140°Cとより高い。さらに、1,6-HDの共存系での反応温度240°Cでの生成物中のTMPD-AD12の含有率は46.5%で非共存系の52.7%より低く、未反応モノマー等その他の含有率は1,6-HDの共存系の方が高いことが分かる。

図16より、Polycondensation-4とPolycondensation-1とでTMPD由来水酸基の反応率に対するTMPD各形態の

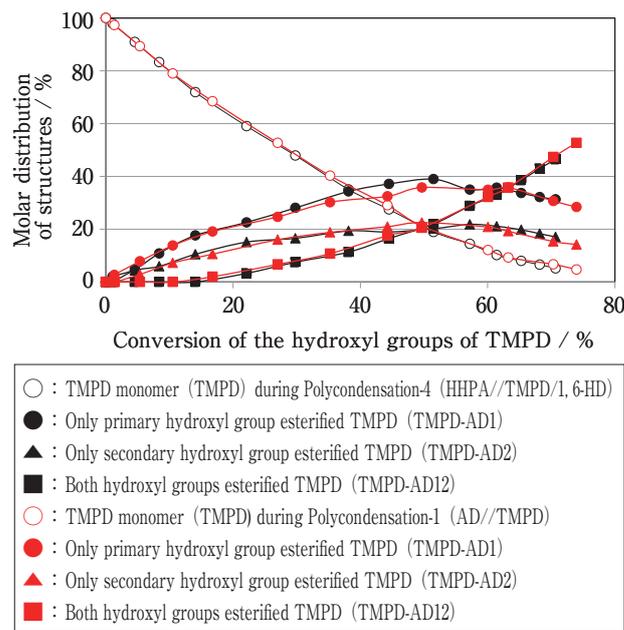


Fig. 16 Molar distribution of TMPD structures as a function of conversion during Polycondensation-4 (AD//TMPD/1, 6-HD) and Polycondensation-1 (AD//TMPD)

含有率がほぼ同等であることが分かる。すなわち、樹脂骨格中のTMPD部位の形態の含有率は共縮合する多価アルコールの有無の依らずTMPDの反応率に依存することが分かった。

図17より、反応の進行に伴う水酸基の減少は、TMPDの2級水酸基が最も遅く、1,6-HDの水酸基が最も速く、反応温度240°Cでの各水酸基の相対残存量は、TMPDの1級水酸基が22.2、2級水酸基が36.4で、1,6-HDの水酸基が

8.4であることが分かる。すなわち、1,6-HD由来の水酸基はTMPDの1級および2級水酸基よりエステル化反応性が高いので、反応経時での減少が速く、最終生成物中での含有率も低いと考える。

さらに、反応経時でも、エステル化反応性の高い1,6-HDの水酸基のエステル結合形成によるカルボキシル基の消費がTMPDに由来した水酸基より速く、反応経時での系中のカルボキシル基含有量が1,6-HDを共縮合しない場合(Polycondensation-1)より少ないので、同じ反応温度で比較した場合、Polycondensation-4のTMPD由来水酸基の反応率はPolycondensation-1より低くなると考える。

#### 4. 結 論

塗料用ポリエステル合成において、グリコールのエステル化反応性は、生成するポリエステルの末端水酸基や樹脂骨格のモノマー連鎖等のポリエステル構造を支配する要因である。さらに、ポリエステルから調製された硬化型塗料では、グリコールに由来するポリエステル末端水酸基と架橋剤の反応性は、塗料の硬化性や塗膜性能等に影響を与える。したがって、塗料用ポリエステルの設計において、グリコールの水酸基のエステル化反応性と生成するポリエステル構造との関係把握は不可欠であると考えられる。

そこで、本研究ではエステル化反応性の異なる1級と2級水酸基を有するグリコールであるTMPDのエステル化反応性および重縮合生成物構造を<sup>13</sup>C NMRで解析した。具体的には、2塩基酸種と生成ポリエステル構造の関係把握を目的に、TMPDと脂肪族系のAD、芳香族系のiPAおよび、酸無水物のHHPAとの重縮合反応と最終生成物構造を<sup>13</sup>C NMRで定量的に解析した。さらに、TMPDを含む複数のグリコールからなる重縮合で生成するポリエステル構造の把握を目的に、2塩基酸種としてADを用い、TMPDとエステル化

反応性が高い1,6-HDとの共縮合反応および、最終生成物構造を<sup>13</sup>C NMRで定量的に解析し、以下の結論を得た。

- (1) 2塩基酸が融点の低いAD (融点 153 °C) である重縮合系 (エステル化反応開始温度に既に系が透明均一) では、1級水酸基のエステル化開始温度は2級水酸基より低い、しかし、2塩基酸の融点が高いiPAの系 (iPAの融解と併行してエステル化反応が開始) では、1級と2級水酸基のエステル化は同時に開始する。
- (2) TMPDの1級水酸基とHHPAの付加反応は 80 °C 以下より開始するのに対し、2級水酸基は 80 ~ 100 °C 以下より開始する。
- (3) 2塩基酸種により、TMPD由来1級、2級水酸基のエステル化反応の開始温度は異なる。しかし、エステル化反応性が高くなると考えられる高温領域では、生成物中のTMPD部位の形態 (モノマー、1級または2級水酸基のみ反応、両水酸基が反応) の割合は、2塩基酸種に依らず、TMPD水酸基の反応率に依存する。
- (4) TMPDと1,6-HD (エステル化反応性が高い) との共縮合では、反応経時で1,6-HDのエステル化反応が先行し、反応系中のカルボキシル基濃度の低下が速いのでTMPD部位の反応率が低下し、最終的にTMPD部位の2級水酸基の含有率が高いポリエステルが生成する。

グリコールのエステル化反応性および反応挙動は、2塩基酸種や共縮合するグリコール種により異なる。従って、機能目標を満たす塗料用ポリエステルの複数の多価アルコールと多塩基酸を利用して設計する場合、モノマー組成だけでなく、各水酸基種と各カルボキシル基種のエステル化反応の違い、およびモノマーの物理的特性 (2塩基酸の融点等) に起因した反応挙動等の生成樹脂構造への影響を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、**155**、2-11 (2013)
- 4) 川村力: J. Japan. Soc. Colour Mater., **71** [11], 678-685 (1998)

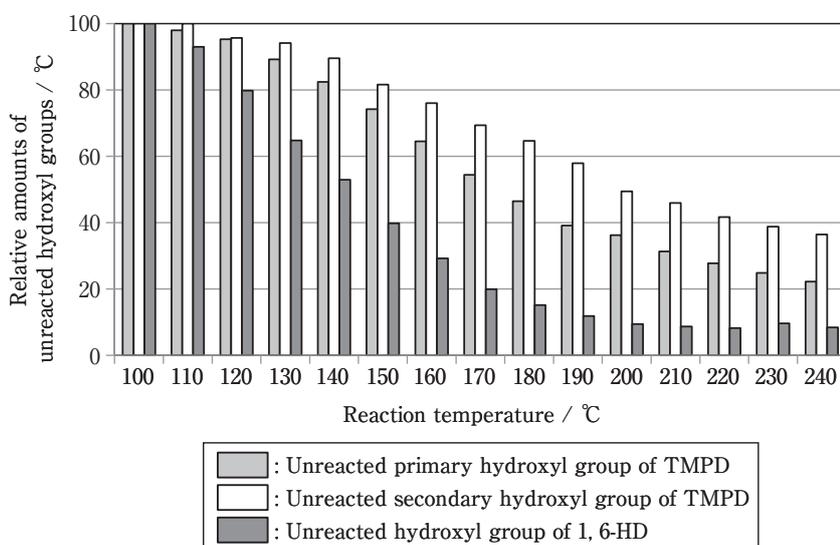


Fig. 17 Relative amounts of unreacted hydroxyl groups of TMPD and 1,6-HD during Polycondensation-4 (AD//TMPD/1,6-HD)