

수용성 아크릴 변성 알키드수지의 합성과 물성 1. TMPTA그라프트 공중합에 의한 변성

조영호*·노시태

*대한페인트·잉크(주) 기술연구소

한양대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 8월 23일 접수, 1993년 10월 11일 채택)

Synthesis and Characterisation of Acrylic-Modified Water-Reducible Alkyd Resin 1. Modification by TMPTA Graft Copolymerization

Young-Ho Cho* and Si-Tae Noh

Dept. of Chem. Eng. College of Sci. & Eng. Hanyang Univ., Ansan 425-791, Korea

*R & D Center, Daihan Paint Ink Co., LTD, Anyang 430-030, Korea

(Received August 23, 1993, Accepted October 11, 1993)

요 약 : Linseed oil fatty acid(LOFA), phthalic anhydride(PAA) 및 trimellitic anhydride(TMA), trimethylol propane(TMP)을 사용하여 기본적인 유장(oil length) 50%의 증유성 알키드를 합성하고 trimethylol propane triacrylate(TMPTA)를 그라프트 공중합시켜 수용성 TMPTA 변성 알키드수지를 제조하였다. 알키드수지의 산가는 TMA함량으로 제어하였으며, 수용화에는 N,N-Dimethylethanol amine(DMEA)를 중화제로 사용하였다. TMA함량에 따른 산가별 내수성 및 수용화의 최적조건을 산출한 후, TMPTA의 첨가량 변화에 의한 분자량, 유리전이온도, 수용화 후의 점성도, 그라프트율을 측정하였으며, 멜라민 수지를 사용하여 가교시킨 막의 경화온도별 겔분율변화를 조사하였다. TMA첨가량 5.3~7.0%, 산가 40~50의 범위에서 알키드 수지의 내수성과 수용화가 가장 좋은 균형을 나타냈으며, 변성 알키드수지의 경우 TMPTA의 양이 증가할수록 분자량, 수용액의 점성도, 겔분율은 증가하였으나, 유리전이온도(Tg)는 감소하였다. 고형분 함량에 따른 점성도 변화는 고형분 40%일 때보다 50%일 때가 점성도가 낮게 나타났으며 중화도에 따른 수용액의 점성도 변화는 중화도가 높을수록 점성도는 낮아지나 중화도 100~110 사이에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. TMPTA의 그라프트율은 TMPTA의 첨가량이 4wt%인 때가 가장 높게 나타남이 확인되었다.

Abstract: The basic medium oil modified alkyd resin was synthesized from linseed oil fatty acid(LOFA), phthalic anhydride(PAA), trimellitic anhydride(TMA), and trimethylol propane(TMP) by condensation polymerization at 230°C. TMPTA modified water-reducible alkyd resins were synthesized with TMPTA graft copolymerization onto the basic resin at 180°C. Acid value of the resin was controlled by the addition of TMA and N,N-Dimethylethanol amine(DMEA) was used as a neutralizing agent to prepare water-reducible alkyd. To evaluate the optimum formulation for anionic alkyd resin, water proofness and water reducibility were estimated from the acid value or TMA contents. The effect of TMPTA on the graft copolymerization of the resin was studied by measuring molecular weight, glass transition temperature(Tg), viscosity, and gel contents. The suitable balance of water proofness and water reducibility of the resin was ob-

tained at range of 5.3~7.0wt.% of TMA contents or 40~50 of acid value of basic resin. The molecular weight, viscosity, and gel contents of water-reducible alkyd resin were increased according to the TMPTA graft copolymerization, but Tg was decreased.

1. 서 론

알키드수지는 1847년에 Berzelious가 글리세린과 주석산으로부터 수지상 물질을 처음으로 합성한 이래, 1901년 Smith의 글리세린과 무수프탈산으로부터 글리프탈수지의 합성과 1927년 Kienle의 건성유 지방산에 의한 유변성 수지의 합성 등을 기초로 하여 도료용 합성수지로 발전되어 왔다[1]. 동·식물성 기름이나 지방산 및 다염기산과 다가 알코올의 축합중합에 의해 만들어지는 알키드수지는 유장(oil length), oil의 종류, 다가알코올의 종류 및 산가, 히드록시기 등을 용이하게 조합할 수 있어 다양한 grade의 제품이 가능하다. 더욱이 다른 도료용 수지와와의 상용성이 우수하여 페놀수지, 에폭시 수지, 실리콘수지, 아크릴 단량체 및 이소시아네이트 등으로 변성이 용이하다. 경화조건에 따른 분자설계에서도 1액형 상온경화형에서 2액형 가열경화형까지 변성시킬 수 있으며, 가교후 필름의 광택, 내후성, 유연성 및 밀착성 등이 우수하다.

근년에 들어 알키드수지의 변성은 공업용 도료로서의 응용확대를 목적으로 수용화나 수분산화에 관한 연구가 활발히 진행되어왔다[2, 3]. 알키드수지의 수용성 또는 수분산성으로서의 합성은 미국에서 1966년 California Rull66 및 1969년 Clean Air Act(CAA 대기정화법)등이 발효되면서 환경공해대책의 일환으로 연구되어 상업화되기 시작하였으며, 1970년대 말에서부터 1980년대 초의 오일쇼크 영향으로 유기용제의 가격 상승과 에너지대책 등의 영향을 받아 급속한 연구 및 용도확대가 이루어지기 시작하였다[3, 4].

알키드수지의 수용화는 $-COOH$, $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-OPO_3(OH)$ 등의 음이온성기, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NR_3$ 등의 양이온성기 및 $-OH$, $-O-$, $-CONH_2$ 등의 비이온성기를 알키드수지 분자구조에 일정량 도입하는 것으로 달성될 수 있다. 그러나 비이온성기는 이온성기에 비하여 친수성과 분산성이 나쁘기 때문에 이온성기가 주로 사용되고 있다. 수용화에 사용되는 이온기 중에서도 현재에는 음이온성기인 $-COOH$ 가 주로 사용되고 있다. 수용성 알키드 제조시에

$COOH$ 기를 함유한 분자구조의 isophthalic acid, trimellitic anhydride, maleic anhydride, pyromellitic anhydride, 및 methylcyclohexane tricarboxylic anhydride 등과 같은 다염기산 화합물을 직접 축합반응시켜 분자구조에 $-COOH$ 기를 도입한다[5].

그러나 이러한 친수성 관능기를 분자구조에 도입한 수용성 알키드수지의 물성에서는 건조 후 도막의 밀착성이나, 내약품성, 특히 내수성의 저하가 수반된다. 수용성 알키드의 물성 저하를 억제하거나 향상시키는 방법으로는 내수성이 우수한 분자구조를 설계하거나[6], 건조시 가교반응에 의한 친수성 관능기를 소멸시키는 방법 또는 가교밀도가 증대되는 구조로 변성시키는 방법 등이 연구되고 있다[7]. 본 연구에서는 가교밀도를 증대시켜 알키드수지의 저온경화특성, 밀착성, 내수성 등의 물성을 향상시키기 위하여 기본적인 중유성 알키드수지에 3관능성 아크릴단량체인 TMPTA를 그래프트 반응시켰다[8]. 선택성에 영향을 미칠 것으로 생각되는 기본수지의 산가에 따른 수용화 특성과 내수성을 검토한 후[9,10] TMPTA의 그래프트 공중합에 따른 분자량, 유리전이온도, 수용화점도, 그래프트율 등의 특성을 검토하였다. 또한 멜라민수지를 가교제로 이용한 멜라민-변성알키드수지 도막의 경화온도별 겔분율의 변화를 검토하였다.

2. 실 험

2.1. 시 약

기본적인 중유성 알키드수지 합성에 사용한 지방산으로는 LOFA(linseed oil fatty acid, AKZO Chemie)를 사용하였고, 다염기산으로서는 PAA(phthalic anhydride, 삼경화학)를, 다가알코올로서는 TMP(trimethylol propane, 영우화학)를 사용하였다. 음이온성기를 도입하기 위한 다염기산으로서는 Amoco Chemicals Co.의 TMA(trimellitic anhydride)를 사용하였으며, 그래프트 중합에 사용된 삼관능성 아크릴 단량체로서는 Sartomer Co.의 TMPTA(trimethylol propane triacrylate)를 사용하였고, 중화반응에는 Union Carbide Co.의 DMEA(N,N-dimethyl ethanol amine)를 사용하였다. 멜라민수지 가교제로

서는 American Cyanamid Co.의 Cymel 327을 그대로 사용하였다.

2.2. 수지 합성 및 가교막 제조

2.2.1. 음이온성 알키드수지[11]

수분분리기와 환류냉각기, 온도계, 질소가스 주입기 및 교반기가 부착된 2ℓ 사구플라스크에 LOFA (2mole), TMP (2.5mole) 및 PAA(2mole)를 넣고 크실렌용제를 환류시키면서 반응온도 230℃에서 6시간 반응시켜 산가 10~15, 유장 50%의 기본 알키드수지를 합성하였다. 다음에 수지 고형분 중량비 100에 대하여 TMA의 첨가량을 2wt%에서 16wt%까지 변화시키면서 180℃ 반응온도에서 1시간 동안 추가 반응시켜 산가가 각기 다른 다음 5종의 음이온성 알키드수지를 합성하였다.

2.1.2. 수용성 아크릴 변성 알키드수지의 합성[12]

TMA를 7wt%(0.5mole) 첨가하여 합성한 음이온성 알키드수지를 혼합용제(xylene: ethylene glycolmonobutyl ether=1: 25)를 사용하여 희석시킨 다음, TMPTA를 고형분 무게비율로 4, 6, 8, 10%까지 첨가하여 180℃에서 1시간 반응동안 그래프트 중합시켜 음이온성 알키드수지를 합성하였다. 이 수지에 중화제로서 DMEA를 첨가한 다음 증류수로 희석하여 수용성 아크릴 변성 알키드수지를 제조하였다.

2.2.3. 멜라민수지 가교막[13]

수용성 아크릴 변성 알키드수지의 멜라민 가교 후의 젤함유율을 측정하기 위하여 30wt%의 멜라민수지를 혼합한 후, 건조된 막의 두께가 30미크론이 되도록 유리판에 스프레이 도장하였다. 각각의 가열온도에서 30분간 건조시켜 알키드-멜라민 가교막을 제조하였다.

2.3. 분석 및 측정

2.3.1. 분석기기

합성한 기본 알키드수지 및 수용성 아크릴 변성 알키드수지의 구조분석[14]은 FT-IR(Digilab Division Bio-Red FTS-40)를 사용하였으며, 분자량 분포는 GPC(Shimadzu LC-4A)를 이용하였고, 열적 성질 측정(15)은 DSC(Du Pont 912, scan rate: 10℃/min)를 이용하였으며, 그래프트율 측정은 GC(Crompac CP 9000)를 이용하였고, 점성도는 Brookfield Digi-

tal Viscometer(Model LVTDV)를 이용하였으며, 광택은 glossmeter(Pacific Science, Glossgard II, 60' gloss)를 사용하여 측정하였다[16].

2.3.2. 수용화 및 내수성 측정

산가가 서로 다른 음이온성 수지에 중화도 105%가 되도록 DMEA를 첨가하여 중화시킨 다음 증류수를 첨가하였다. 농도변화에 따른 점도변화를 측정하여 수용화능력을 조사하였다. 내수성은 수욕속에 침지한 후도막의 광택유지율을 측정하여 산출하였다. 0.8mm의 냉간 압연강판 위에 멜라민수지 첨가량이 30wt%인 알키드수지를 도장한 후 150℃에서 30분간 건조시켜 두께가 30μm인 멜라민 가교도막을 형성시킨 다음 50℃의 수욕 속에 48시간 침지한 막의 광택을 측정하였다. 광택유지율(gloss retention)은 아래와 같이 산출하였다.

$$\text{광택유지율(\%)} = \frac{\text{내수성 시험 후의 광택}}{\text{내수성 시험 전의 광택}} \times 100$$

2.3.3. 점성도 측정[17-19]

중화율에 따른 점도의 변화는 고형분 50%수용액에서 DMEA의 첨가량을 80%에서 130%까지 변화시키면서 측정하였으며, 고형분 함량에 따른 점도는 중화율이 105%인 수지의 고형분을 30%에서 60%까지 변화시키면서 측정하였다.

2.3.4. 겔분율[19] 및 그래프트율 측정[21-23]

일정 크기의 멜라민 가교막을 아세톤 속에 72시간 침지시킨 후 60℃에서 1시간 동안 건조시키고 무게를 측정하여 산출하였다.

$$\text{겔분율} = \frac{\text{잔존 중량}}{\text{초기 중량}} \times 100$$

TMPTA와 유사한 물질인 2-HEA(2-ethylhexyl methacrylate)를 기준물질로 하여 TMPTA의 보정인자를 구한 다음 아크릴 변성 알키드수지에 2-HEA를 첨가하고 분석하여 피크면적을 측정하고 다음 식으로부터 그래프트율을 산출하였다.

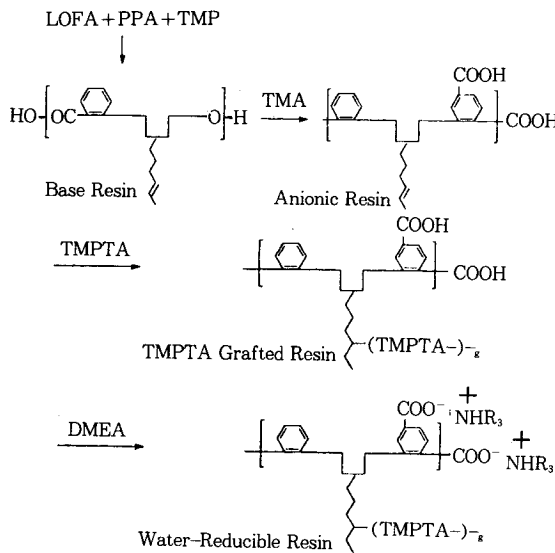
$$\text{미반응 TMPTA양} = \frac{\text{기준물질 무게(2-HEA)} \times \text{면적(미반응 TMPTA)}}{\text{보정인자} \times \text{면적(2-HEA)}}$$

$$\text{그래프트율(\%)} = \frac{\text{시료중의 TMPTA첨가량} - \text{미반응 TMPTA양}}{\text{시료중의 TMPTA첨가량}}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조 분석

다가알코올과 다염기산의 에스테르 축합반응으로 이루어지는 알키드수지의 분자구조를 Scheme 1에 합성단계별로 도식적으로 나타냈다. 3관능기를 갖는 TMP를 반응시켰으나 OH 과잉조건 하에서는 낮은 분자량을 갖게 되므로 알키드 분자구조는 선형구조로 표시할 수 있으며, 많은 미반응 OH기를 갖는다. 따라서 음이온성 알키드 합성반응에서 첨가되는 TMA는 남아 있는 OH기와 반응하므로 분자구조 내에 COOH기를 갖게 된다. 또한 다가 알코올과 결합되어 있는 LOFA는 50% 이상이 linoleic acid인 고도불포화 지방산으로 구성되어 있어 가교밀도 개질제로 첨가한 TMPTA는 이들 지방산의 2중결합과 열중합으로 그래프트된 형태의 구조를 예측할 수 있다. Fig. 1에 기본 알키드수지와 아크릴 변성 알키드수지 및 수용화된 아크릴 변성 알키드수지의 적외선 흡수대를 비교하여 표시하였다. 그러나 기본 수지와 TMPTA 변성 수지에서는 차이를 발견할 수 없다. 이는 분자구조 내에 카르복실기(-COOH)와 2중결합 등을 동일하게 갖기 때문이다[24]. 그러나 수용화 후의 아크릴 변성 알키드수지에서는 카르복실기의 특성흡수대인 1730cm⁻¹과 카르복실레이트기(-COO⁻)의 특성흡수대인 1560cm⁻¹의 스펙트럼이 분리되어 나타나



Scheme 1. Schematic structure of alkyd resin for each reaction step.

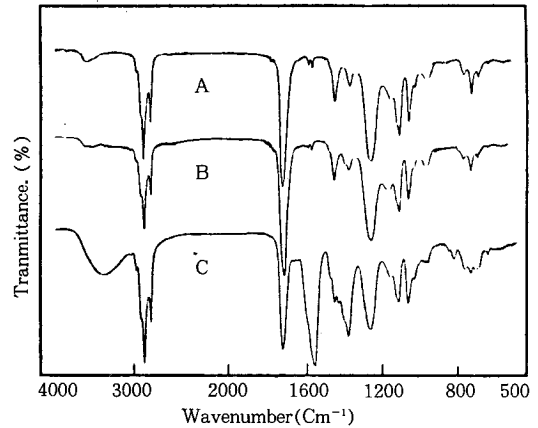


Fig. 1. FT-IR spectra of
(A): TMA modified alkyd resin,
(B): TMPTA grafted alkyd resin,
(C): Anionized TMPTA grafted alkyd resin.

카르복실기가 DMEA로 중화되어 이온화되어 있는 것을 확인할 수 있다.

3.2. TMA함량에 따른 알키드수지의 수용화와 내수성물성

Fig. 2는 기본 알키드수지에 TMA의 첨가량을 변화시켜 합성한 음이온성 알키드수지의 산가에 따른 수용화능을 고형분 함량별 점성도 변화로 나타낸 것이다. Fig. 2에서 산가 차이에 따른 점성도 변화는 고형분 50% 이상에서 크게 나타나며, 고형분함량 40~50% 범위에서는 산가의 영향이 크지 않음을 알 수 있다. 그러나, 산가가 40 이하인 수지의 경우 넓은 고형분함량 범위에서 낮은 점성도를 표시하나, 수지의 불완전 수용화로 인한 수용액의 투명성이 저하되는 현상이 관찰된다. Fig. 3은 산가가 서로 다른 수지로부터 멜라민 가교막을 각각 제조하고 이들의 내수성을 광택유지율로 나타낸 것이다. 산가가 50인 알키드-멜라민도막의 경우 광택유지율이 90% 이상을 유지하나 산가가 60인 수지도막의 경우 광택유지율이 75% 이하로 현저히 저하되고 있음을 볼 수 있다. 따라서 Fig. 2와 Fig. 3의 결과로부터 산가 60이하 및 고형분 40% 이하에서는 점성도는 낮으나 알키드수지가 석출하여 수용액 안전성이 불안함을 알 수 있으며 고형분함량이 50% 보다 높을 때는 점도 상승이 급격함을 알 수 있어 기본 알키드수지의 산가는

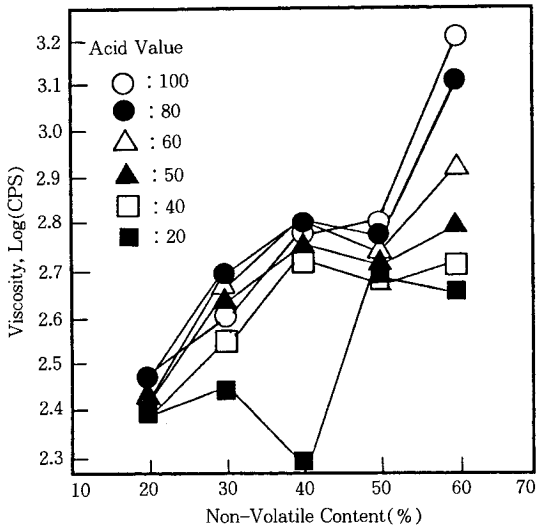


Fig. 2. Viscosity variation of alkyd resin according to acid value and non-volatile content.

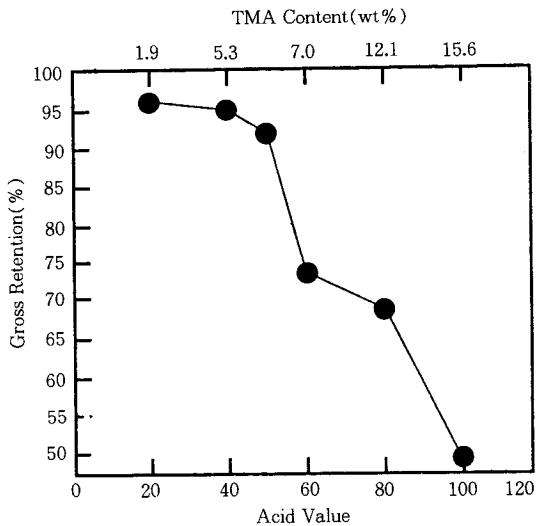


Fig. 3. Gloss retention variation of melamine cured TMPTA grafted alkyd resin after water-resistance test.

40~50의 범위가 내수성 및 수용화능력의 균형이 맞는 영역임을 알 수 있다.

3.3. TMPTA 그래프트 알키드수지의 물성

TMPTA 변성 알키드 합성시 TMPTA 단량체 첨가량에 따른 그래프트율을 Table 1에 나타냈다. TMPTA

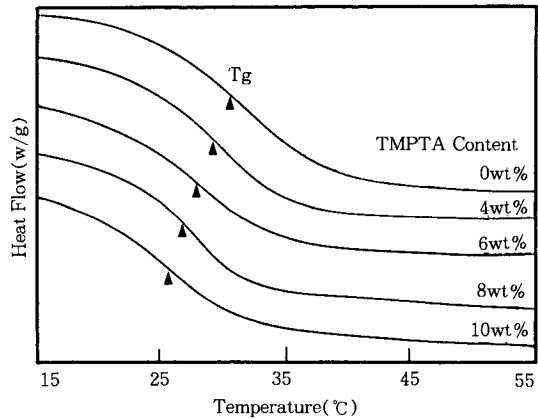


Fig. 4. DSC thermograms of TMPTA grafted alkyd resins according to TMPTA content.

Table 1. Graft Efficiency of TMPTA According to the Addition Amount

Addition Amount	Graft Efficiency (%)
4	77.4
6	60.0
8	62.9
10	64.2

의 첨가량이 적을 때 그래프트 효율이 높으나, 6wt% 이상에서도 대략 60% 이상이 그래프트 되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 수용성 TMPTA 변성 알키드수지의 DSC thermogram을 표시한 것이다. 다만 수용성 변성수지는 수용화와 내수성 실험결과로부터 산가가 40~50 (TMA 첨가량 5.3~7wt%)이 되도록 합성한 음이온수지에 TMPTA를 반응시키고 안정한 점성도를 갖는 고형분 50% 용액으로 제조한 것이다. TMPTA 변성 알키드의 유리전이온도(Tg)는 25~30°C 범위이며, TMPTA 그래프트량이 증가할수록 Tg가 저하함을 알 수 있다. 이것은 TMPTA 그래프트공중합체나 TMPTA 동중합체에 의해서 가소화 효과가 있음을 의미한다. 또한, 10wt%의 TMPTA를 반응시킨 변성수지의 경우에도 단일 Tg를 나타내고 있어 알키드수지와 TMPTA 중합체와의 상용성도 좋음을 알 수 있다. Table 2에 TMPTA의 첨가량에 따른 수용성 TMPTA 변성 알키드수지의 분자량을 나타냈다. 중량 평균분자량(\bar{M}_w)은 3000~8000, 수평균 분자량(\bar{M}_n)은 2000~2500의 낮은 분자량을 가지며,

Table 2. Average Molecular Weight and Polydispersity of Alkyd Resin According to the Addition Amount of TMPTA

TMPTA Addition Amount(wt%)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
0	1.9K	3.1K	1.63
4	2.4K	5.5K	2.29
6	2.2K	5.9K	2.68
8	2.4K	6.6K	2.75
10	2.5K	7.6K	3.04

Table 3. Viscosities of TMPTA Modified Alkyd Resins According to the Neutralization Rate at 50% Solid Content

(unit: cps)

TMPTA Addition Amount(wt%)	Degree of Neutralization(%)					
	80	100	105	110	120	130
0	580	570	570	570	560	530
4	680	650	650	650	650	630
6	750	720	720	720	700	700
8	830	800	790	780	790	780
10	880	900	900	900	870	850

Table 4. Viscosities of TMPTA Modified Alkyd Resin According to the Solid Content at 105% Neutralization Rate

TMPTA Addition Amount(wt%)	Solid Content(%)			
	30	40	50	60
0	450	590	570	710
4	540	680	650	800
6	630	750	720	910
8	710	790	790	950
10	810	870	900	1130

TMPTA의 첨가량이 증가할수록 중량평균 분자량과 polydispersity(\bar{M}_w/\bar{M}_n)가 증가함을 알 수 있다. Table 3은 고형분 50%에서 TMPTA의 첨가량과 중화도(중화제인 DMEA의 첨가량)에 따른 수용성 TMPTA 변성 알키드 수용액의 점성도 변화를 나타낸 것이다. 중화도 100 이상에서 점성도가 약간 저하하나 중화도 100~110 사이에서는 점성도 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이것은 알키드수지 내 COOH기가 중화도 100~110 범위에서 완전히 중화되는 것을 의미하며, 그 이상의 중화도에서는 희석효과로 생각된다. TMPTA의 첨가량에 따른 점성도변화는 분

Table 5. Gel Content(%) of TMPTA Modified Alkyd According to the Curing Temperature

TMPTA Addition Amount(wt%)	Curing Temperature(°C)			
	120	130	140	150
0	90.0	91.2	93.0	94.2
10	90.2	91.4	94.5	96.6

자량의 증가에 기인한다. Table 4에는 중화도 105%인 수용성 TMPTA 변성 알키드수지의 고형분 함량 변화에 따른 점성도 변화를 나타냈다. 여기에서도 TMPTA 변성 알키드의 분자량 크기에 비례하여 점성도가 증가하나, 고형분 40%일 때의 점성도보다 고형분 50%일 때의 점성도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 성질은 수용액 내에서 TMPTA 변성수지의 친수성-소수성 균형에 따라 알키드 분자가 안정한 conformation을 갖는 농도영역이 존재함을 의미한다. Table 5는 TMPTA 변성에 따른 가교밀도의 변화와 가교온도의 영향을 검토하기 위하여 무변성 멜라민 가교막의 겔분율을 온도조건별로 나타낸 것이다. 가열경화온도가 높아질수록 겔분율은 증가하나, 경화온도 140°C 이상에서 TMPTA 변성 알키드의 겔분율이 무변성 수지보다 높아짐을 알 수 있다. 이것은 TMPTA 그래프트중합체에 의해서 가교밀도가 높아지는 것을 의미하며 특히 TMPTA 변성 알키드수지의 경우 140°C에서 경화시켜도 150°C에서 경화시킨 무황변 알키드수지막의 겔분율을 얻을 수 있어 도막의 물성의 저하없이 경화온도를 현저히 저하시킬 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 본 실험에서 합성한 알키드수지의 산가는 40~50의 범위에서 내수성 및 수용화 능력의 수지물성 균형이 잘 맞는 영역임을 확인할 수 있었으며, 따라서 음이온성 부여하기 위한 TMA의 첨가량은 5.3~7.0wt%가 최적임을 알 수 있었다.

2. Tg 측정에서 TMPTA 첨가량이 증가할수록 Tg가 낮아지나 단일 Tg를 표시하고 있어 알키드수지와 상용성이 좋음 알 수 있으며 TMPTA 10wt% 첨가로 약 4°C 정도의 Tg가 저하되는 결과를 얻었다.

3. 분자량 변화는 TMPTA가 많아질수록 분자량은 증가하였으며 중화도에 따른 점성도 변화는 TMPTA의 첨가량이 증가할수록 수용액의 점도는 높게 나타

났으며, 중화도 100~110 사이에서의 점성도변화는 거의 없음을 알 수 있었다. 또 고형분 함량에 따른 점도변화는 고형분 40%일 때보다 50%일 때의 점도가 낮게 나타나는 특성을 알 수 있었다.

4. Gel content는 TMPTA의 첨가량이 증가할수록 증가되며, 특히 경화온도 140℃ 이상에서 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있었다.

5. Graft율은 TMPTA의 첨가량이 기본 알키드 수지 고형분의 4wt%일 때가 77.4%로 가장 높게 나타났다.

참고문헌

1. 外村貞一, 色材, **64**, 537(1991).
2. 根律嗣男, 表面技術, **43**, 267(1992).
3. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "A Manual of Resins for Surface Coatings", 2nd ed., Vol. 1, P. 127, SITA Tech. Inc., UK(1987).
4. R. Alders, *J. Waterbone Coatings*, **6**, 14(1983).
5. 北岡協三著, "塗料用 合成樹脂 入門", Vol. 7, P. 108, 日本ペント(株)(1974).
6. D. J. Golob, *Mod. Paint Coat.*, **79**, 69(1989).
7. M. A. Lerman, *J. Coat. Tech.*, **48**, 37(1976).
8. E. Levine and E. J. Kuzma, *J. Coat. Tech.*, **51**, 35(1979).
9. M. J. Husbands Gric, C. J. S. Standen, and G. Haward, "A Manual of resins for Surface Coatings", Vol. III, P. 171, Published by SITA Tech., UK(1987).
10. E. Levine and E. J. Kuzma, *J. C. Technology*, **56**, 45(1984).
11. T. C. Patton, "Alkyd Resin Technology", P. 41, Inter science Publishers Co., N. Y. -London (1962).
12. Oil and Color Chemists' Association(OCCA), "Surface Coatings", 2nd edition, Vol. I, P. 208 (1983).
13. 平稿宗勝, 塗料 技術, **29**, 102(1990).
14. J. Caze, "Chromatographic Science", Vol. 19, P. 29, Waters Associates, Inc.(1981).
15. R. C. Mackenzie, "Differential Thermal Analysis", Vol. I, P. 743, Academic Press Inc. (1978).
16. 花井後彦, 化學の領域, **109**, 23(1976).
17. G. D. Parfitt and A. V. Patsis, "Organic Coatings", Vol. 6, P. 23, N. Y. (1984).
18. G. D. Parfitt and A. V. Patsis, "Organic Coatings", Vol. 6, P. 87, N. Y.(1984).
19. 界面化學研究會, "水溶性高分子, 水分散形樹脂の最新加工, 改質技術と溶劑開發", P. 345, 經營開發センター出版部(1981).
20. 日特昭 56-159222, DAI Nippon Ink Chemicals Co., LTD. (1981).
21. K. W. Lee, E. K. Ryu, S. H. Lee, K. Y. Choi, and B. O. Chang, "Basic Gas Chromatography", P. 136, Published by KSRI Korea(1983).
22. G. D. Parfitt and A. V. Patsis, "Organic Coatings", Vol. 5, P. 273, N. Y. (1983).
23. F. Sundardi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3163 (1978).
24. J. T. Vandeberg, "An Infrared Spectroscopy", Atlas Co. (1980).
25. D. Pietrich, *Progress in Organic Coating*, **9**, 281 (1981).