

2액형 폴리우레탄 도료에 관한 연구: I. 도료용 벤조산 변성폴리에스테르의 합성

박홍수[†] · 박은경 · 김성길* · 정경택*
명지대학교 공과대학 화학공학과, *삼화페인트공업(주)
(1994년 10월 1일 접수)

2-Packaged Polyurethane Coatings :

I. Synthesis of Benzoic Acid Modified Polyesters for Coatings

Hong-Soo Park[†], Eun-Kyung Park, Seong-Kil Kim*, and Kyeng-Teak Chung*

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

*Sam-Hwa Paints Ind. Co. Ltd., Ansan 425-110, Korea

(Received October 1, 1994)

요 약 : 본 연구에서는 2액형 폴리우레탄 도료용의 폴리올쪽 성분으로서 페닐 변성폴리에스테르를 택하여 이를 합성하는데 중점을 두었다. 즉 트리메틸을 프로판과 벤조산을 에스테르화시켜 중간생성물을 얻은 후, 중간생성물 속의 벤조산 함량을 5, 10, 15, 20wt%로 변화시키면서 1,4-부탄디올, 트리메틸올프로판 및 아디프산과 축중합하여 페닐 변성폴리에스테르(BAB-5, -10, -15, -20)를 각각 합성하였다. 동 합성에 있어서 반응물의 몰수는 도료용 물성에 적합한 히드록시 함량 6.5wt%와 히드록시 값 215선을 유지하여 정하였으며, 중합조건은 130~230℃에서 10~11시간으로 하여 $\bar{M}_n=860\sim 1030$, $\bar{M}_w=1420\sim 1860$, 다분산도 1.65~1.81 및 전화율 85~90%를 각각 얻었다. 또한 BAB류 합성에 있어서 벤조산의 함량이 증가할수록 평균분자량과 내용물의 점도가 점차 저하되는 경향을 나타내었다.

Abstract : In the present work the synthesis of phenyl modified polyesters as polyol component for 2-packaged polyurethane coatings were studied. First, the intermediate was obtained by the esterification of trimethylolpropane and benzoic acid. Changing the content of benzoic acid in the intermediate with 5, 10, 15 and 20wt%, 1,4-butanediol, trimethylolpropane, and adipic acid were used for the polycondensation to produce phenyl modified polyesters(BAB -5, -10, -15 and -20). The moles of reactants were determined by maintaining the OH content of 6.5wt% and OH value of 215, which were appropriate for coatings. The polymerization was done at 130~230℃ for 10~11 hours, and the results were obtained as follows: $\bar{M}_n=860\sim 1030$, $\bar{M}_w=1420\sim 1860$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.65\sim 1.81$, and conversion=85~90%. It was observed that, in the case of BAB's synthesis, as the content of benzoic acid increas, the average molecular weight and the viscosity of BAB tend to be decreased.

Keywords : 2-packaged, polyurethane coatings, modified polyester.

서 론

폴리우레탄 도료는 우레탄 도막의 밀착성, 고도

의 내마모성, 내후성, 내약품성 및 우수한 전기특성 등으로 인하여 현재 도료 분야 중 가장 급속한 성장을 거듭하고 있다.

폴리우레탄 도료는 크게 1액형^{1,2}과 2액형 도료^{3,4}로 대분류되고 있으며, 1액형 도료에는 유변성, 습기경화 및 불력화형의 도료가 속하고, 2액형 도료는 촉매 경화형과 폴리에올 경화형으로 나뉘어 지는데, 최근에는 2액형 도료중에서도 폴리에올 경화형 도료가 가장 각광을 받고 있다. 이는 폴리에올 경화형 도료가 다른 우레탄 도료와 비교하여 우수한 도막물성을 지니기 때문인데, 그 이유는 폴리에올 경화형 도료가 상온에서 폴리에올과 폴리이소시아네이트가 쉽게 반응하여 강한 3차원 망상구조를 형성하기 때문이다.⁵

2액형 폴리에올 경화형 도료에서 폴리에올계는 주로 폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리아크릴레이트의 3종류로 크게 구분되는데, 폴리에스테르와 폴리아크릴레이트는 도료용에 많이 이용되나 폴리에테르는 보다 유연한 탄성이 요구되는 분야에 이용되고 있다.⁶

그 중에서도 특히 폴리에스테르 분야는 분자구조, 분자량, 관능성기 및 가교밀도 등을 임의로 조정할 수 있어서 폴리에스테르와 폴리이소시아네이트에 의해 폴리우레탄 도료가 제조되었을 때 도막물성을 쉽게 변화 조정할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 폴리우레탄 도료용의 폴리에스테르는 분자량이 400~6000, 히드록시값 210~220 및 산가 1~5의 범위에 들어야 하며, 원료로는 디올, 트리올, 2염기산 등이 사용되고 있다.

한편 알키드와 가열건조용 oil-free 폴리에스테르에서는 벤조산과 같은 1염기산을 사용함으로써 반응계의 평균 관능기도를 낮추어서 분자량과 점도 등을 조절하고 도막의 경도, 접착력, 색상, 광택, 건조시간 및 내약품성 등의 물성을 효과적으로 향상시킨 사례가 알려져 있다.⁷ 그러나 폴리우레탄 도료용의 폴리에스테르에서는 벤조산을 사용한 연구가 발표되어 있지 않은데, 이것은 저분자량이고 과잉의 히드록시기를 갖는 폴리에스테르 합성에서는 1염기산을 사용하지 않아도 Patton's constant $K_{\text{값}}^8$ ($K = Mo/e_a$, Mo : 초기 반응물의 전체 몰수, e_a : 초기 반응물의 COOH 당량수)을 충분히 조정

할 수 있기 때문인 것으로 해석되나, 앞에서 열거한 바와 같이 벤조산은 도막물성에 미치는 영향이 크므로 폴리우레탄 도료에 벤조산을 도입시키는 것은 도막물성 향상에 큰 의의가 있을 것으로 예상하였다.

본 연구에서는 폴리우레탄 도료의 물성향상을 도모하기 위하여 벤조산 변성폴리에스테르를 사용한 2액형 폴리우레탄 도료의 제조에 목적을 두고서, 우선 일차적으로 벤조산에 의한 변성폴리에스테르의 합성에 중점을 두었다.

먼저 도료용으로서의 물성조건을 갖추기 위하여 히드록시 값 210~220, 산가를 1~5로 고정시키고⁵ 역으로 각 반응물의 몰수를 계산한 다음 벤조산의 함량을 5, 10, 15, 20wt%로 변화시키면서 1,4-부탄디올, 트리메틸올프로판 및 아디프산과 축중합하여 올리고형 변성폴리에스테르를 각각 합성하였다. 합성법은 중간생성물을 통한 2단계법을 택하였고, 각 합성물의 반응조건과 내용물의 유동에 따른 점도변화를 알아보았으며, 각 생성물의 구조확인 및 평균분자량 및 분자량 분포도 등은 IR, GPC 등의 기기분석법으로 행하였다.

실 험

시 약. 아디프산(AA)과 벤조산(BA)은 일본 Junsei Chemical사제, 트리메틸올프로판(TMP)과 1,4-부탄디올(1,4-BD)은 일본 Tokyo Kasei사제의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

변성폴리에스테르의 합성. 1L의 4구 플라스크에 톨루엔 20g, 1,4-BD 108.9g(1.21mol), AA 302.2g(2.07mol) 및 TMP 163.4g(1.22mol)을 넣은 후, 가열교반하면서 70℃부터 N_2 가스를 흡입시켰는데 교반속도는 250rpm, 가스 주입속도는 30mL/min을 유지하였다. 다음 10℃/hr의 속도로 승온하여 에스테르 반응을 촉진시켰는데, 150℃에서 탈수가 시작되어 200℃까지 탈수가 진행되었으며, 최종 220℃에서 2시간 반응을 지속시킨 후 반응을 종결시켰으며, 반응의 종말점은 산가를 측정하여

결정하였다.

반응생성물을 10배량의 *p*-크실렌에 침전시켜 미반응물질을 용해 제거한 다음 50℃, 5mmHg하에서 감압건조하여 무색의 점조투명 액상인 히드록시 함유 변성폴리에스테르인 1,4-BD/AA/TMP의 폴리에스테르 프리폴리머(이하 B-1으로 약함) 465g을 얻었다.

전환율:93%, 탈수량:74.1mL(이론 탈수량:74.5mL), 산가:4.0

페닐 변성폴리에스테르의 합성.

BA/TMP 중간체의 합성 : 300mL의 4구 플라스크에 톨루엔 8g, 촉매로서 PKC-50(약산성 촉매) 0.4g, TMP 112.56g(0.84mol) 및 BA 102.48g(0.84mol)을 넣은 후 위의 B-1 합성시와 같은 조작 및 방법으로 에스테르 반응을 시켰는데, 120℃에서 탈수가 시작되어 170℃까지 탈수가 진행되었으며, 최종 230℃에서 60분간 반응을 지속시킨 다음, 역시 산가를 측정하여 반응종말점을 결정하였다.

반응생성물을 10배량의 노르말 헥산에 침전시켜서 미반응의 TMP와 BA를 제거한 후 50℃, 5mmHg하에서 감압건조하여 담황색 점조액상의 BA/TMP 중간체인 neohexanediol benzoate (NHB-1) 186g을 얻었다.

수율:93%, 탈수량:14.9mL(이론 탈수량:15.1mL), 산가:3.5

BA 함량변화에 따른 페닐 변성폴리에스테르의 합성 : 500mL의 4구 플라스크에 톨루엔 12g, AA 168.1g(1.15mol), 1,4-BD 64.3g(0.71mol), TMP 82.1g(0.61mol) 및 NHB-1 29.4g을 넣은 후 B-1 합성시와 같은 방법으로 축중합시켰는데, 135℃에서 탈수가 시작되어 170℃에서 탈수가 종료되었고, 계속 승온하여 230℃에서 30분간 숙성 후 산가를 측정하여 반응을 종결시켰다. 다음 내용물을 다량의 증류수에 침전시켜 미반응의 1,4-BD와 AA를 용해 제거한 후 다시 노르말헥산에 침전시켜 미반응의 TMP도 제거하여 담황색인 점조투명 액상인 BA 함량 5wt%인 페닐 변성폴리에스

테르 프리폴리머(BAB-5) 264g을 얻었다(Table 1).

또한 BA 함량 10, 15, 20wt%인 페닐 변성폴리에스테르의 합성은 반응조건을 Table 1과 같이 하고 조작방법 및 정제방법은 BAB-5 합성시와 같게 하여 BA 함량 10wt%(BAB-10) 270g, BA 함량 15wt%(BAB-15) 258g 및 BA 함량 20wt% (BAB-20) 255g의 페닐 변성폴리에스테르 프리폴리머를 각각 제조하였다.

기기분석. 적외선 분광분석은 일본 Japan Spectroscopic사의 IR(JASCO A-100형)을 사용하여, 합성한 변성폴리에스테르 시료를 THF에 12wt%로 희석하여 NaCl disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 건조시킨 후 분석하였다.

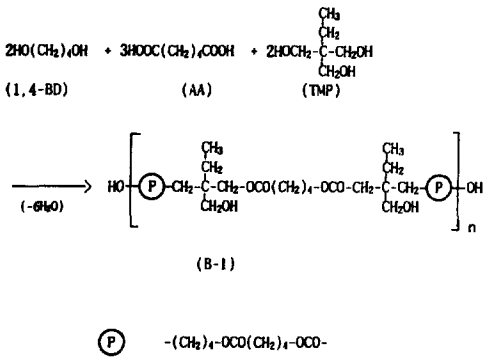
분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사제 GPC (R-410형)를 사용하여 측정하였고 시료농도는 1.0%, 시료크기는 10mg, 칼럼은 Shodex KF-80M, KF-801, KF-801 3개를 연결하여 사용하였으며, 25℃에서 용매 THF 1.0mL/min의 속도로 측정하였다.

점도측정. 25±1℃ 항온수조에 합성한 시료를 30분간 유지시킨 후 미국 Brookfield Engineering Lab.사의 Brookfield 회전점도계(LVF형, spindle #4, 12rpm)를 사용하여 ASTM D 2196에 의거하여 측정하였다.

결과 및 고찰

변성폴리에스테르의 합성 확인. 폴리우레탄 도료에 사용되는 폴리올은 그의 관능성기의 함량과 분자량 분포도 및 분자구조 등에 따라서 도료의 물성이 달라지는데,⁹ 2성분계 폴리올 경화형 도료¹에 사용되는 폴리올 종류 중에서 폴리에스테르를 선택하였다. 단 우레탄 도료용의 폴리에스테르는 분자량이 비교적 작고, 또한 히드록시 관능성기를 많이 지녀야 하는데, 일반적으로 히드록시 함량이 6.5%인 변성폴리에스테르가 도료의 물성에 적합한 것으로 알려져 있다.⁶

본 연구에서는 Rybny 등¹⁰의 1,6-hexanediol/ethylene glycol/AA에 의한 도료용 폴리에스테르 합성법을 기초로 하여 다음으로 1,4-BD, 트리올로서 TMP 및 2염기산으로서 AA를 택하여 히드록시기 함유 변성폴리에스테르를 합성하였는데, 히드록시 함량 6.5%와 히드록시 값 215선을 유지하고 아래의 식(1)과 (2)를 이용하여 역으로 반응물의 몰수를 계산하여서 Scheme 1과 같은 구조식의 올리고형 변성폴리에스테르인 B-1을 합성하였다.



Scheme 1.

$$\text{OH 함량 (\%)} = \frac{(e_b - e_a) \times 17}{\text{이론수득량}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{OH 값} = \frac{(e_b - e_a) \times 56100}{\text{이론수득량}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 e_b 와 e_a 는 각각 초기 반응물의 COOH와 OH의 당량수이며, AV는 산가이다.

Fig.1(a)에 B-1의 IR 스펙트럼¹¹을 나타냈는데 1750cm^{-1} 에 C=O 신축진동, 1190cm^{-1} 에 C-O-신축진동 흡수가 각각 나타나 B-1의 구조속에 에스테르기가 존재함을 알았고, 3520cm^{-1} 에 OH기의 신축진동, 1080cm^{-1} 에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 각각 나타남을 미루어 히드록시기도 확인하였다. 또한 2980cm^{-1} 와 1480cm^{-1} 에 CH_3 신축진동과 $-\text{CH}_2-$ 변각진동 흡수대가 각각 나타나 알킬기도 확인하였다.

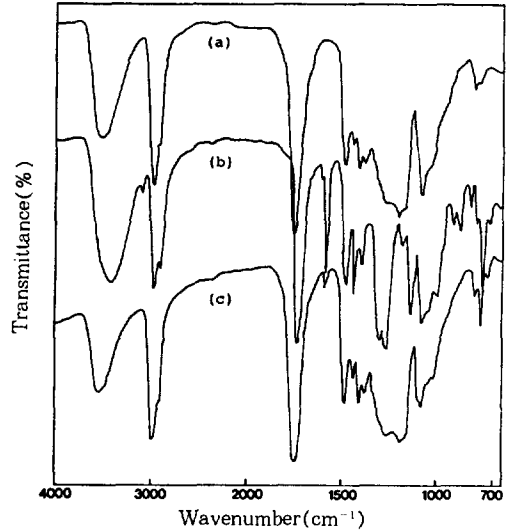


Fig. 1. IR spectra of (a) B-1, (b) NHB-1, and (c) BAB-10.

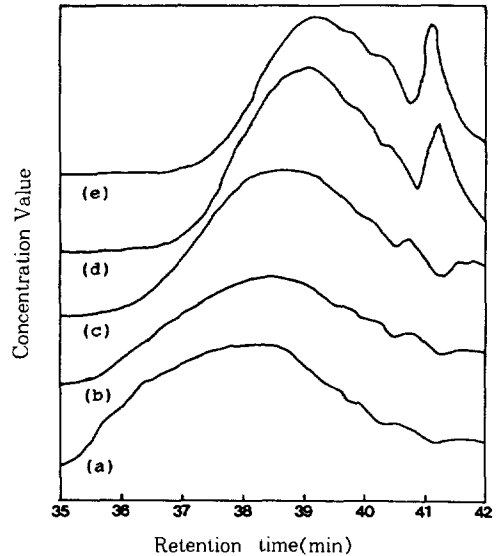
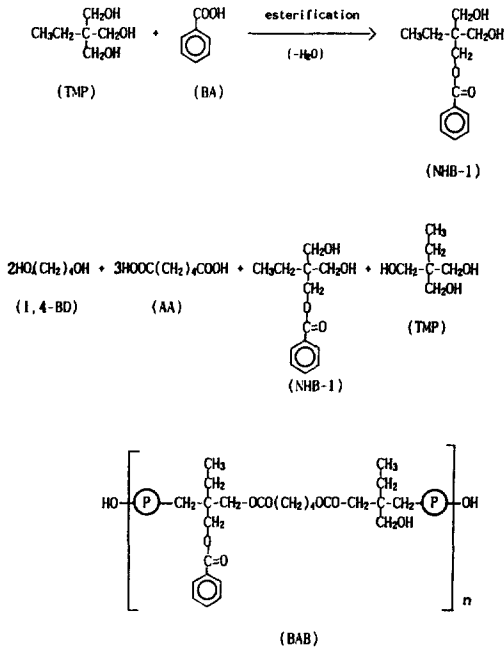


Fig. 2. Molecular weight distribution curve determined by GPC: (a) B-1, (b) BAB-5, (c) BAB-10, (d) BAB-15, and (e) BAB-20.

Fig. 2(a)는 B-1의 GPC 측정 결과인데 $\bar{M}_n = 1300$, $\bar{M}_w = 2410$ 이었고, \bar{M}_w/\bar{M}_n 의 다분산도 값은 1.85로 나타났다. 즉 B-1은 올리고머 형태로

2액형 폴리우레탄 도료에 관한 연구



(P) : Polyester backbone

Scheme 2.

얻어졌는데, 이는 도료용의 물성에 적합한 히드록시 함유 변성폴리에스테르를 얻기 위해서 중합조건을 일부러 저분자량 제조쪽에 맞춘 때문이다.

페닐 변성폴리에스테르의 합성 확인. 일찍이 David¹²와 Tehranisa 등⁷은 알키드와 가열건조용 oil-free 폴리에스테르에 지방산, tall oil acid, ethylhexanoic acid 및 벤조산 등의 1염기산을 추가 사용하여 반응계의 평균 관능기도를 낮추어서 분자량과 점도 등을 원활히 조정하고 도막의 경도, 접착력, 색상, 광택, 건조시간 및 내약품성 등의 도료물성을 개량한 바 있다. 그러나 우레탄 도료용의 폴리에스테르에 벤조산 내지는 기타 1염기산을 사용하여 도료물성을 향상시킨 적이 없으므로, 본 장에서는 위에서와 같은 도료물성 효과를 기대하여 반응계에 1염기산을 추가 도입하였다. 즉 방향족 1염기산으로서 BA를 택하고 BA의 함량을 B-1 고형분에 대하여 5, 10, 15, 20wt%로 각각 변화

시키면서 1,4-BD, TMP, AA와의 축중합을 시도하였다.

그러나 BA는 1염기산이기 때문에 미반응 유리산을 없애고 적절한 폴리머 분자구조의 배열 등을 유지하기 위하여 BA를 TMP와 먼저 에스테르화시켜 중간체인 NHB-1을 제조한 후, 앞에 나열한 계산식에 의거하여 반응물의 몰수를 도료용의 물성 기준에 맞추어 NHB-1과 AA, 1,4-BD 및 TMP를 축중합시키는 2단계의 합성법을 채택하였다.

먼저 BA/TMP 중간체인 NHB-1의 합성에 대하여 열거하면 다음과 같다.

NHB-1의 구조식을 Scheme 2에 나타내었고, 반응 중 용제로서 톨루엔을 택하였는데 톨루엔은 내용물의 점도조절과 탈수량 축진을 위하여 사용하였다. 또한 에스테르 반응을 촉진시키기 위하여 촉매를 사용했는데 무촉매시와 촉매 사용시를 구분하였고, 촉매사용시는 약산성의 PKC-50 촉매를 사용하였다.

NHB-1의 합성은 [BA]/[TMP]의 몰농도 값을 1.0으로 고정시키고 에스테르화 하였는데, 무촉매시는 235℃의 고온에서 장시간 반응을 시켜도 산가가 5이하로 떨어지지 않았고 고온에서 색상이 짙어져 갈색으로 변하는데 반하여, 촉매 사용시는 앞의 실험에서와 같이 120~230℃에서 11시간 반응후에 산가가 5이하로 떨어져 에스테르화가 잘 이루어 졌다.

Fig. 1(b)에 NHB-1의 IR 스펙트럼¹¹을 표시하였는데 3400cm⁻¹에 OH기 흡수, 1260cm⁻¹와 1070cm⁻¹에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 나타나 히드록시기가 존재함을 알았고, 1730cm⁻¹에 C=O 신축진동과 1580cm⁻¹에 방향족 짝지은 이중결합 고리의 C=C 신축진동으로 에스테르기와 방향족기가 각각 도입되었음을 확인하였으며, 또한 2980cm⁻¹에 CH₃ 신축진동과 1480cm⁻¹에 -CH₂-변각진동 흡수대 및 750cm⁻¹에 -(CH₂)₄-O- 신축진동 등으로 TMP와 BA가 에스테르 반응으로 NHB-1이 생성되었음을 확인할 수 있었다.

한편 NHB-1이 중간체와 AA, 1,4-BD 및

Table 1. Polymerization Conditions and Conversions for Phenyl Modified Polyesters

Products	Materials					Reactions		Acid Value	Dehydration (mL)	Conversion (%)
	AA ^{a)} (g)	1,4-BD ^{b)} (g)	TMP ^{c)} (g)	NHB-1 ^{d)} (g)	Toluene	Temp. (°C)	Time (hrs)			
BAB-5	168.1	64.3	82.1	29.4	12	135~230	10	2.6	43.0	88
BAB-10	154.7	63.2	66.1	58.8	12	130~230	10	2.5	42.2	90
BAB-15	141.3	62.2	50.0	88.2	12	130~230	10	2.2	41.3	86
BAB-20	128.0	61.1	34.0	117.7	12	130~235	11	2.6	40.0	85

^{a)} AA: Adipic acid.

^{b)} 1,4-BD: 1,4-Butanediol.

^{c)} TMP: Trimethylolpropane.

^{d)} NHB-1: BA/TMP intermediate.

TMP에 의한 올리고형 페닐 변성폴리에스테르인 BAB류 합성과정과 분석결과를 살펴 보면 다음과 같다.

BAB류 합성은 앞의 실험에서와 같이 BA 함량 5, 10, 15, 20wt%에 대응하여 BAB-5, BAB-10, BAB-15, BAB-20의 4종류를 제조하였는데, 합성에 있어서의 중합조건과 전환율 등을 일괄하여 Table 1에, 반응 구조식을 Scheme 2에 각각 나타내었다.

Table 1에서 반응물의 몰수는 B-1 합성시와 같은 계산식에 의하여 이루어 졌으며, 동 합성은 무촉매상에서 반응시켰는데, 이는 도료용 변성폴리에스테르를 합성할때에 촉매가 들어가면 뒤에 폴리소시아네이트와 블렌드해서 도료를 제조하여 도장 작업시 촉매의 영향으로 가사시간이 짧아지는 단점이 생기기 때문이다.¹³ 반응 진행 중 대체적으로 탈수가 잘되어 이론 탈수량에 근접하였고, 산가도 5 이하로 나타나 무촉매시에도 반응이 순조롭게 진행되었음을 알 수 있었다.

Fig. 1(c)에 BAB-10의 IR스펙트럼¹¹⁾을 나타내었는데 1740cm⁻¹에 C=O 신축진동, 1170cm⁻¹에 C-O- 신축진동 흡수가 각각 나타나 BAB-10 구조내에 에스테르기가 존재함을 알았고, 3550cm⁻¹에 OH기의 신축진동, 1080cm⁻¹에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 각각 나타남을 미루어 히드록시기도 확인되었으며, 2980cm⁻¹에 CH₃ 신축진동, 1480cm⁻¹에 -CH₂- 변각진동 및 760cm⁻¹에

-(CH₂)₄-O- 신축진동 등으로 알킬기도 확인하였다. 또한 1590cm⁻¹에 방향족 짝지은 이중결합 고리의 C=C 신축진동 흡수피크가 Fig. 1(b)에서 보다는 훨씬 줄어들었는데, 이는 유기단일 화합물인 NHB-1에서 분자가 큰 올리고형의 BAB-10이 됨으로써 방향족기 분자량 비율이 상대적으로 낮아지기 때문인 것으로 해석된다.

Fig. 2의 (b)~(e)는 BAB-5, -10, -15, -20의 GPC 측정 결과인데 BAB-5는 $\bar{M}_n=1030$, $\bar{M}_w=1860$ 이었고, BAB-10은 $\bar{M}_n=910$, $\bar{M}_w=1560$ 이었으며, BAB-15와 BAB-20의 경우는 $\bar{M}_n=880$, $\bar{M}_w=1470$ 과 $\bar{M}_n=860$, $\bar{M}_w=1420$ 으로 각각 나타나 BA 함량이 많아질수록 그에 비례하여 프리폴리머의 분자량이 작아짐을 알 수 있었고, 또한 다분산도 값도 점차 감소되는 경향을 나타내었다.

페닐 변성폴리에스테르의 BA 함량 변화에 따른 점도 변화. 일반적으로 도료의 폴리올쪽의 히드록시 관능성기가 많아지면 점도가 커져서 뒤에 우레탄 도료를 만들어 도장시에 도막성질이 딱딱해 질 가능성이 많은데, 이는 가교밀도가 증가하기 때문이다.¹⁴

또한 폴리올 측, 변성폴리에스테르의 점도가 너무 낮으면 도장시에 붓 작업을 할 때 흘러내려 얼룩이 생기고 levelling성¹⁵⁾이 떨어지는 등의 작업성이 나빠지고, 반대로 점도가 너무 높으면 붓 또는 spray 도장 작업성을 향상시키기 위하여 고품분

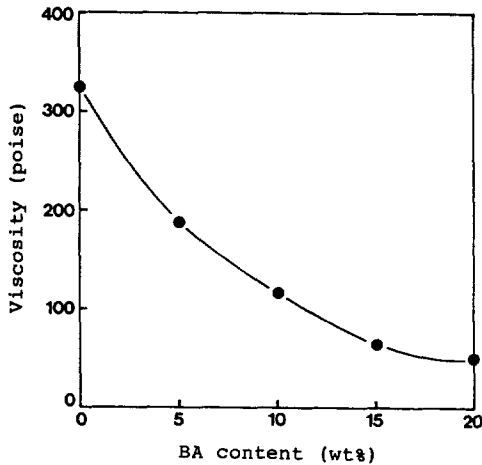


Fig. 3. Relationship between viscosity and BA contents of modified polyester.

함량을 억지로 낮추어야 하므로 결국 고형분 함량 미달 상태로 되고, 이외에도 용제에 대한 용해력이 저하되어 예를 들면, 톨루엔 대신 용해력이 강한 셀로솔브아세테이트를 써야하는 용제 선택성 등의 단점이 생긴다.¹⁶

따라서 본 연구에서 합성한 변성폴리에스테르는 TMP와 1,4-BD를 1:1로 고정시켜 도료용에 적합하도록 미리 점도 조절을 하여 합성하였으나 방향족기를 도입하여 변성폴리에스테르를 제조하였기 때문에 점도측정을 해 보았다.

Fig. 3은 페닐 변성폴리에스테르의 BA 함량 변화에 따른 점도와와의 관계를 플롯한 것인데, B-1은 325poise인데 반하여 BAB류는 BA함량 증가에 따라 점도가 점차 저하되어 BA 함량 20wt%에서는 점도가 50poise까지 떨어졌다.

그러나 도료용의 폴리에스테르 성분이 100% 고형분 일때 점도값이 30~500poise 범위내를 유지하는 점으로 보아¹⁷ BAB-20 즉, BA 함량 20wt%가 되어도 점도범위 적정선에 들어감을 알았고, 더욱이 점도저하에 따른 고형분 함량 증가가 가능한 유익한 장점이 있음을 보여주었다.

결론

트리메틸올프로판과 벤조산을 에스테르화시켜 중간생성물을 얻은 후, 중간생성물 속의 벤조산 함량을 5, 10, 15, 20wt%로 변화시키면서 1,4-부탄디올, 트리메틸올프로판 및 아디프산과 축중합하여 페닐 변성폴리에스테르(BAB-5, -10, -15, -20)를 각각 합성하였다.

동 합성에 있어서 BAB-5, -10, -15, -20은 130~230℃에서 10~11시간 축중합시켜 $\bar{M}_n = 860 \sim 1030$, $\bar{M}_w = 1420 \sim 1860$, 다분산도 1.65~1.81 및 전환율 85~90%를 각각 얻었다. 또한 BAB류 합성에서 벤조산의 함량이 증가할수록 평균분자량과 다분산도 값이 점차 저하되었고, 내용물의 점도가 낮아져 폴리우레탄 도료 제조시의 고형분 함량증가가 가능하였다.

참고 문헌

1. W. J. Blank, *J. Coat. Technol.*, **61**, 119 (1989).
2. D. R. Bauer, J. L. Gerlock, D. F. Mielewski, M. C. Paputa Peck, and R. O. Carter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2482 (1991).
3. T. Nakamichi and M. Ishidoya, *J. Coat. Technol.*, **60**, 33 (1988).
4. H. Anon, *Ind. Finish.*, **66**, 24 (1990).
5. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", vol. III, pp.27-31, 116-122, Selective Industrial Training Associates, London, 1987.
6. J. K. Backus, E. R. McAfee, C. D. Blue, C. G. McCarty, et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., pp.261-264, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
7. M. Tehranisa, R. A. Ryntz, H. X. Xiao, P. I. Kordomenos, and K. C. Frisch, *J. Coat. Technol.*, **59**, 43 (1987).
8. T. C. Patton, *Official Digest*, **32**, 1544 (1960).
9. H. X. Xiao and K. C. Frisch, *J. Coat. Technol.*, **61**, 51 (1989).
10. C. B. Rybny, E. E. Faust, and R. R. Purgason, *Paint and Varnish Production*, **63**, 23 (1973).

11. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p.13, 65, 96, 179, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
12. W. G. David, *Official Digest*, **33**, 642 (1961).
13. G. D. Shields and W. P. Mayer, *J. Coat. Technol.*, **58**, 39 (1986).
14. T. A. Potter, H. G. Schmelzer, and R. D. Baker, *Prog. Organ. Coatings*, **12**, 321 (1984).
15. L. J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", vol. 1, pp. 119-145, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
16. L. J. Calbo, "Handbook of Coatigs Additives", Vol. 1, pp. 33-41, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
17. W. Wiczorrek, *Paint and Varnish Production*, **60**, 25 (1970).