Polymer (Korea) Vol. 26, No. 2, pp 193 199 (2002)

두 종류의 이소시아네이트와 디클로로-폴리에스테르 폴리올로부터 중합한 PU 난연도료의 도막물성 및 난연성

양인모 · 김성래 · 박형진 · 함현식 · 우종표 · 박홍수†
명지대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 9월 19일 접수, 2001년 12월 19일 채택)

Physical Properties and Flame Retardancy of PU Coatings Polymerized with Two Different Types of Isocyanates and Dichloro-Polyester Polyol

In-Mo Yang, Sung-Rae Kim, Hyong-Jin Park, Hyun-Sik Hahm, Jong-Pyo Wu, and Hong-Soo Park†
Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
†*e-mail : hongsu@mju.ac.kr*
(Received September 19, 2001;accepted December 19, 2001)

요 약 : 전보에서 합성한 디클로로-폴리에스테르 폴리올(DCBAO)에 2종류의 이소시아네이트 경화제인 Desmodur N-3300과 Desmodur L-75를 선택하여 상온경화시켜 PU계 난연도료 (DCBAO/N-3300=DCBAN 및 DCBAO/L-75=DCBAL)를 각각 제조하였다. 제조된 DCBAN과 DCBAL 도료로서 도막물성을 측정한 결과, 양쪽 모두의 도료가 난연처리 후에도 물성저하 현상을 초래하지 않았으며, 별도의 황변성 시험에서 황변성은 DCBAL 쪽이 다소 불량하게 나타나 Desmodur L-75가 황변성과 관련이 있음을 알았다. 또한 난연성분인 2,4-dichlorobenzoic acid의 함량 20 30 wt%에서 LOI 값 25 26% 선의 난연효과를 보여주었다.

ABSTRACT : The dichloro-polyester polyol (DCBAO) which was synthesized in our earlier work was cured at room temperature with two different type of curing agents including Desmodur N-3300 and Desmodur L-75 to get a polyurethane flame-retardant coatings (DCBAO/N-3300=DCBAN and DCBAO/L-75=DCBAL). We could not observe any deterioration of physical properties of the flame-retardant PU coatings (DCBAN and DCBAL) in comparison with the conventional PU coatings. Thermal resistance of DCBAL-type flame-retardant coatings, which was measured by yellowness index difference, was inferior to that of DCBAL-type PU coatings. We believe that this phenomena is attributed to the poor thermal resistance of Desmodur L-75 isocyanate. It was observed that the LOI values were 25 26% for the PU coatings containing 20 30 wt% of 2,4-dichlorobenzoic acid.

Keywords : *dichloro-polyester polyol, isocyanate, PU flame-retardant coatings, LOI.*

서 론

난연도료는 크게 방화도료와 내화도료로 나뉘어진다. 방화도료는 피도면을 냉각시키는 물이나 스팀의 유리에 의한 비연소층의 적용, 불꽃확산을 억제하는 가스의 유리, 흡열 분해반응 및 절연특성을 증가시키는 탄화층의 형성과 같은 현상이 복합적으로 일어나는 도료를 말한다. 이에 반하여 내화도료는 에너지 흡수물질에 의한 절연특성, 불꽃이 피도물에 도달하는 것을 방해하는 열차단 메카니즘 및 발포층을 형성하는 도료로서, 화재확대현상을 지연하거나 방지시키기 위하여 가연성 물질에 난연성 물질이나 불연성 물질로 도포하는 도료를 말한다.

이들 난연도료 중 최근의 연구동향은 비교적 제조

가 용이한 내화도료쪽으로 기울어지고 있는 추세이다. 내화도료에 관한 연구중에서 근간에 이르러 가장 개발에 열중인 분야가 2성분계의 폴리우레탄(PU) 도료이다.[1] 2성분계는 주로 OH기를 가진 폴리올과 NCO기를 가진 이소시아네이트로서 구성되는데,[2] PU계 도료가 선호도가 높은 것은 PU 도막의 내후성, 밀착성, 내마모성 및 전기특성 등의 우수한 물성을 보유하여 타의 도료 물성에 비해 훨씬 뛰어나기 때문이다.[3]

PU계 난연도료에 관한 연구내용을 소개하면, Anderson과 Vanderberg는[4] 에멀젼 PU계 난연도료의 성분과 도장후의 경화상태를 GPC, IR, X-ray 등의 분광분석법으로 분석하여 반응메카니즘을 규명하였고, Taijin사는[5] 유기인을 함유한 알킬에스테르화 멜라민 축합물, 우레탄수지 및 할로겐화물을 블렌드하여 폴리에스테르 필름에 난연처리를 하고서 도막물성의 향상을 보고하였으며, Dainippon Ink사는[6] 아미노기를 가진 polyarylene sulphide를 모체로 하는 도료수지를 제조한 후 섬유에 처리하여 난연성, 마모강도, 접착력 및 열부식성 등의 물성을 증진시킨 예를 밝혔다. 또한 블렌드형이 아닌 반응형 형태의 PU계 난연도료 제조에 관한 연구로서 저자 등은[7-11] 2성분계 PU 도료에 염소기 또는 브롬기 등의 난연성기를 도입하고 그에 따른 물성을 비교한 결과 난연성기 도입후에도 물성저하가 거의 없음을 보고하였다.

그러나 지금까지의 연구들은 폴리올과 이소시아네이트 성분으로 이루어진 2성분계의 PU 난연도료 제조에서, 거의 대부분 이소시아네이트쪽의 성분 함량을 고정시키고 폴리올쪽의 난연화 수지 조성을 변화시키는 일련의 합성과정을 택하였다. 따라서 이소시아네이트쪽의 경화제 성분을 변화시킨 예는 지금까지 보고된 바 거의 없다.

본 연구에서는 난연성분을 가진 2,4-dichlorobenzoic acid와 trimethylolpropane을 에스테르화하여 중간체인 neohexanediol dichlorobenzoate를 얻은 후, 이를 1,4-butanediol, adipic acid 및 trimethylolpropane과 축중합을 시켜 2,3-디클로로 폴리에스테르 폴리올을 합성하였다. 합성된 폴리올을 지방족 이소시아네이트 구조로서 hexamethylene diisocyanate(HDI)-isocyanurate형인 Desmodur N-3300과 방향족 이소시아네이트 구조로서 toluene diisocyanate(TDI)-adduct형인 Desmodur L-75의 2종류 경화제와 각각 상온경화시켜 PU계 난연도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 제반의 도막 물성시험과 LOI 법에 의한 난연성 시험 등을 행하여 이소시아네이트 성분 변화에 따른 위의 시험결과를 비교 검토하였다.

실 험

시 약. Adipic acid(AA : Aldrich Chemical사), trimethylolpropane(TMP : Tokyo Kasei사), 2,4-dichlorobenzoic acid(DCBA : Tokyo Kasei사) 및 1, 4-butanediol(BD: Sigma Chemical사)은 모두 1급 시약을 그대로 사용하였다. 이소시아네이트는 Desmodur N-3300(N-3300 : HDI-isocyanurate형, 고형분 100%, NCO 함량 21.5%, Bayer Leverkusen사)과 Desmodur L-75(L-75 : TDI-adduct형, 고형분 75%, NCO함량 13%, Bayer Leverkusen사)의 2종류를, 백색안료는 TiO_2(RCR-6 : Britisch Titan Product사), 플로우개량제는 Dow Corning-11(Dow Chemical사) 및 습윤분산제는 Byk P-104S(Byk-Mallinckrodt사) 정제품을 각각 사용하였다. 또한 도료용 용제로서 cellosolve acetate는 (Aldrich Chemical사), butyl acetate(Junsei Chemical사) 및 ethyl acetate(Junsei Chemical사) 등을 사용하였다.

2,3-디클로로 폴리에스테르 폴리올의 합성. 중간체인 DCBA/TMP의 합성은 Table 1의 NHDB(neohexanediol dichlorobenzoate) 합성조건으로 하였는데, NHDB의 합성에 관해서는 이미 전보에서[12] 발표하였기에 합성과정을 생략하였다. NHDB의 합성은 1염기산인 DCBA와 트리올인 TMP의 탈수반응으로 진행되었는데, Table 1의 NHDB에서와 같이 DCBA:TMP의 반응몰비를 1:1로 정량적으로 반응시켰으며, 또한 탈수량도 이론값 29.7 mL에 근접한 28.3 mL로 나타나 DCBA:TMP의 생성물이 1:1 adduct로 이루어 졌음을 확인하였다. 또한 DCBA 함량 10, 20, 30 wt%인 2,3-디클로로 폴리에스테르 폴리올 합성은 Table 1의 DCBAO-10, -20, -30의 조건으로 하였는데, 중간체 공정에서와 같이 전보에서[12] 보고한 내용이기에 그 제조과정을 생략하였다. 다만 분자량 크기의 도막물성에 미치는 영향을 고려하여 DCBAO-10, -20, -30의 분자량과 분자량분포도 값을 열거하였는데, GPC 분석에 의한 M_n 710, 650, 560으로,

Table 1. Reaction Conditions and Yields for Modified Polyester, DCBA/TMP Intermediate, and Dichloro-Polyester Polyols

products	AA[a] (g)	BD[b] (g)	TMP[c] (g)	DCBA[d] (g)	NHDB[e] (g)	toluene (g)	temp. (℃)	time (hr)	acid value	dehydration (mL)	yield (%)
B-6	302.2	108.9	163.4	-	-	20	150-220	14	3.8	74.0	91
NHDB	-	-	221.1	315.2	-	20	140-185	11	4.5	28.3	93
DCBAO-10	260.5	103.4	124.4	-	80.6	20	120-185	9	5.0	68.6	92
DCBAO-20	218.9	97.8	85.5	-	161.3	20	120-180	8	3.8	63.0	89
DCBAO-30	177.2	92.2	46.5	-	241.9	20	130-180	7	3.6	57.1	89

[a]AA : Adipic acid. [b]BD : 1,4-Butanediol. [c]TMP : Trimethylolpropane. [d]DCBA : Dichlorobenzoic acid. [e]NHDB : DCBA/TMP intermediate.

Table 2. Preparation of Two-Component PU Coatings

component	Desmodur N-3300 (part)	Desmodur L-75 (part)
part A (resin solution)		
polyester polyol	109.6	109.6
cellosolve acetate	25	39.5
butyl acetate	25	39.5
ethyl acetate	25	39.5
toluene	25	39.5
TiO_2	89	88
Byk P-104S	0.5	0.3
Dow Corning-11	0.5	0.4
part B (cure solution)		
Desmodur	81.9	135.8
cellosolve acetate	31.6	21.2
xylene	31.6	21.2
part C		
mixing ratio(resin/cure)	2/1	2/1
NCO/OH ratio	1.0	1.0

다분산도 값이 1.28, 1.21, 1.18로 각각 나타났다.[12]

PU 도료의 제조. 전보에서 합성한 2,3-디클로로 폴리에스테르 폴리올과 경화제인 Desmodur N-3300 또는 L-75와의 상온경화에 의한 PU 난연도료 제조시의 조성비율을 중량비로 하여 Table 2에 표시하였다.

2성분계 PU 난연도료는 Table 2에서 각각 조제된 폴리올 수지용액과 이소시아네이트 수지경화용액을 블렌드하여 제조하였는데, DCBAO-10/N-3300, DCBAO-20/N-3300, DCBAO-30/N-3300과 DCBAO-10/L-75, DCBAO-20/L-75, DCBAO-30/L-75로 제조한 6종류의 PU 난연도료 중 전자 3종류는 DCBAN-10, -20, -30으로, 후자 3종류는 DCBAL-10, -20, -30으로 각각 명명하였으며, 공시험인 B-6/N-3300과 B-6/L-75는 명칭을 BN-6과 BL-6으로 정하였다.

도료의 물성시험. 시편은 냉간압연강판(KS M 5000-1111), 주석판(KS D 3516) 및 유리판(200×150×5 mm)의 3종류를 채택하였다.

한편 물성시험 방법 중 건조시간은 고화건조법으로서, 점도는 Krebs-Stormer viscometer(Pacific Scientific사, serial 80328형)로서 각각 측정하였다. 연화도는 안료의 분산도를 말하는데, 연화도 측정기(Precisions Gauge & Tool사)는 입도계와 Scraper 2종류로 되어 있으며, KS M 5000-2141의 도료의 연화도 시험방법에 의거하여 연화도를 측정하였다. 가사시간은 앞의 점도 측정할때와 같은 방법으로 하여 점도가 최고값인 140 KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 황변도는 Spectro color meter(Nippon Denshoku Kogyo사, SZ-Σ80형)로, 명도지수차는 KS M 5000-3031로, 경도는 Sward 경도법으로, 60° 경면광택도는 KS M 5000-3312로, 접착력은 Cross-hatch 방법으로, 내마모성은 FS 141-6152에 맞추어 각각 측정하였다.

난연성시험. 도료의 난연성시험은 산소지수(limiting oxygen index : LOI법)법으로 평가하였는데, 일본 SUGA 시험기(주)의 연소성 시험기 (ON-1형)로 측정하였다.

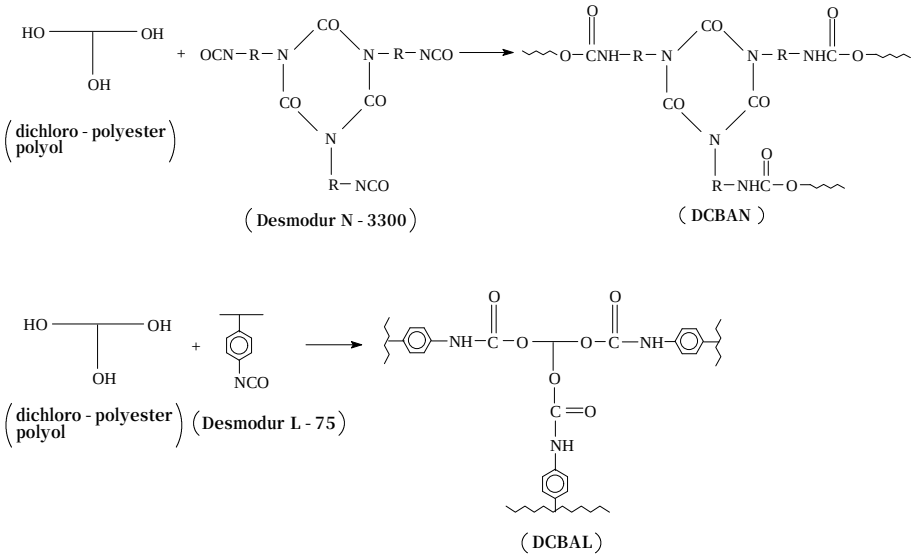

Figure 1. Three - dimensional crosslinking from dichloro - polyester polyol and isocyanates.

결과 및 고찰

난연도료의 배합조건 및 조성비율. 2성분계 PU 도료는 앞의 PU 도료의 제조에서 밝힌 바와 같이 폴리올을 주축으로 한 수지용액과 이소시아네이트의 경화용액 성분으로 구성된다. Figure 1은 염소계 폴리올과 이소시아네이트인 N - 3300 또는 L - 75에 의한 PU 도료의 제조 일반식을 나타낸 것인데, 그 화학반응은 2,3 - 디클로로 폴리에스테르 폴리올의 - OH기와 N - 3300 혹은 L - 75의 - NCO기가 상온경화를 일으켜 - NHCOO기 즉, PU기를 형성하면서 3차원적인 가교결합을 이루는 것이다.

2성분계 난연도료의 제조시 폴리올과 이소시아네이트 2종류와의 배합비를 Table 2에 표시했는데, 안료는 백색안료[13] 중 착색력 1600 m^2/kg, 은폐력 30 m^2/kg으로 타의 안료의 물성값보다 2배 이상의 고성능을 지닌 TiO_2를 선정하였다. 또한 습윤분산제는[14] 도료 성분 중 특히 안료에 강한 습윤침투력을 부여하여 단시간내에 균일하게 배합시키기 위하여, 플로우 개량제는[15] 도장후의 표면이 균일한 유동성을 갖게 하기 위하여 각각 사용되는 고분자형 계면활성제 성분의 약제이다.

한편 2성분계의 PU 난연도료의 제조에 있어서 Table 2의 part A와 part B의 조성비율을 살펴보면, part A/part B의 블렌드 비율을 2:1로, 작용기인 NCO/OH의 당량비를 1.0의 조건으로 하였다. 여기서 주목할 것은 PU 도료의 원료인 폴리올과 이소시아네이트의 반응몰비를 같게 하여도 NCO/OH의 당량비에 따라 도막의 물성이 크게 변화된다는 점이다. 즉, NCO/OH의 당량비가 1이하인 경우는 "under cross - linking" 하여 도막의 내수성, 내약품성, 경도 등이 저하되나 그 반면 유연성은 신장되는 경향을 나타내고, NCO/OH의 당량비가 1이상인 경우는 과잉의 NCO기가 대기중의 수분과 반응하여 "over crosslinking" 하게 됨으로 앞의 이론과 서로 상반되는 결과를 가져오게 되는 것이다. 따라서 이와같은 상관관계의 균형을 유지하기 위해서는 NCO/OH의 당량비를 1.0 1.2의 범위로 정하는 것이 통례로 알려져 있다.[16]

난연도료의 건조 및 가사시간 변화. 도료의 건조 및 가사시간은 도막의 고화 또는 경화과정과 밀접한 관계를 갖고 있다. 이에 관해서는 2성분계 아크릴/PU 도료의 고화, 경화거동과 도막물성에 대하여 자세히 언급한 Nakamichi와 Ishidoya의 이론이[17] 알려져 있다. 최근 도료의 공업적 응용에 있어서 고화과정인 건조시간의 단축과 경화과정인 가사시간을 길게 함이 최대의 관심사이다. 따라서 본 실험에서 제조한

도료의 난연성분인 DCBA 함량에 따른 건조시간 및 가사시간과의 관계를 Figure 2 3에 나타내었다.

Figure 2의 건조시간 측정에서 방향족인 DCBAL 쪽이 지방족인 DCBAN보다 짧은 건조시간을 나타냄으로써 좀 더 속건성의 양호한 도료임이 밝혀졌다. 특히 DCBA 함량 30 wt%에서는 그 격차가 더 커졌는데, 이러한 차이점은 이소시아네이트의 종류변화에 따른 현상으로 N-3300보다 L-75가 속건성이 좋기 때문인 것으로 추론되었다. Figure 3은 가사시간의 변화를 나타낸 것인데, 앞의 건조시간과는 반비례하는 경향을 보여주었다. 즉 지방족계인 DCBAN 쪽이 가사시간이 길게 나타나 양호하였으며, 2종류 도막 모두의 가사시간이 5시간 이상으로 우수한 결과를 보여주었다.

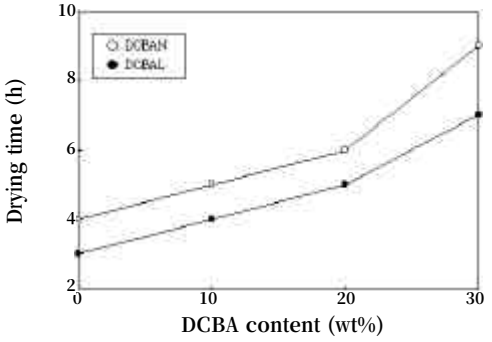

Figure 2. Effects of 2,4-dichlorobenzoic acid content on drying time of dichloro-polyester polyol in two-component PU flame-retardant coatings.

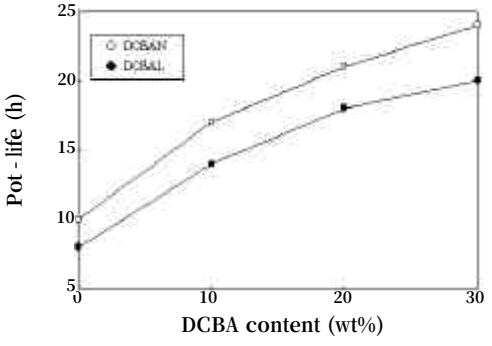

Figure 3. Effects of 2,4-dichlorobenzoic acid content on pot-life of dichloro-polyester polyol in two-component PU flame-retardant coatings.

한편 Figure 2 3에서 DCBA 즉, 염소함량이 증가할수록 건조시간과 가사시간 모두가 길어졌는데, 이러한 현상은 다음과 같이 해석되었다. 즉, 폴리올 속의 DCBA 함량이 많아지면 OH/COOH 폴리올의 관능성비 OH : COOH에서 OH기의 증가를 뜻하는데, 도료 제조시 OH기가 많아지면 반응성이 저하되는 것으로 알려져 있으므로,[18] 결국 폴리올과 이소시아네이트에 의한 경화반응시 낮은 반응성으로 인하여 느린 반응이 진행되어 건조시간 및 가사시간 모두가 길어졌다고 판단되었다.

난연도료의 황변성 조사. 일반적으로 황변도 및 명도지수차는 도막결함인 황변성과[19] 연관성이 많은데,

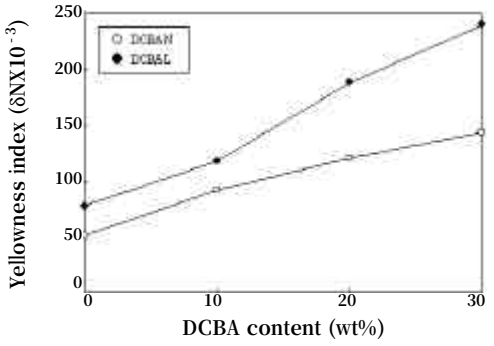

Figure 4. Effects of 2,4-dichlorobenzoic acid content on yellowness index of dichloro-polyester polyol in two-component PU flame-retardant coatings.

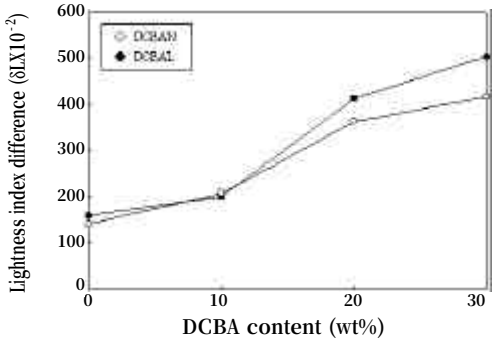

Figure 5. Effects of 2,4-dichlorobenzoic acid content on lightness index difference of dichloro-polyester polyol in two-component PU flame-retardant coatings.

Table 3. Physical Properties of PU Flame-Retardant Coatings

tests	DCBAO/N-3300				DCBAO/L-75			
	BN-6	DCBAN-10	DCBAN-20	DCBAN-30	BL-6	DCBAL-10	DCBAL-20	DCBAL-30
hardness(7days)	46	40	35	32	50	42	40	38
60° specular gloss	100	103	104	106	97	102	102	104
cross-hatch adhesion(%)	35	98	95	94	30	95	95	91
viscosity (KU)	60	56	54	52	58	55	53	50
fineness of grind	7^+	7^+	7^+	7^+	7^+	7^+	7^+	7^+
accelerated weathering resistance (% gloss retention)	100	98	96	95	98	96	92	88
abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	4.1	5.7	8.0	9.8	2.0	2.4	3.8	6.5

DCBA 함량에 따른 변화를 Figure 4 5에 플롯하였다. Figure 4에서 황변도는 황변도값이 적은 DCBAN 즉, 지방족계 쪽이 더 좋은 결과를 보여주었고, Figure 5에서의 명도지수차도 같은 경향을 나타내었다. 따라서 이소시아네이트 경화제 중 N-3300보다 L-75쪽이 자체내 황변성을 보유함을 알 수 있었다. 지방족계보다 방향족계 이소시아네이트 경화제의 황변성이 크게 발생하는 것에 대한 이론이 있는데, 그 내용을 살펴보면, 방향족계에서는 벤젠고리와 이소시아네이트의 질소원자가 대기중의 자외선의 영향으로 반응이 일어나 도막의 황변이 촉진되고 내후성이 나쁜 영향을 초래하는 것으로 알려져 있다.[20] 따라서 위의 황변성 이론을 토대로 하여 동 실험에서의 황변성 수치를 비교 검토한 결과 위에서 거론한 이론과 잘 일치되는 경향을 보여주었다.

난연도료의 일반물성 검토. 디클로로 폴리에스테르 폴리올에 난연성분 도입에 따른 도막의 일반물성 변화를 조사하기 위하여 DCBAN 및 DCBAL의 PU 도막에 물성측정한 결과를 Table 3에 표시하였다. 표의 도막물성 비교에서 60° 경면광택도, 접착력, 점도 및 촉진내후성은 DCBAN쪽이 더 양호하게, 연화도는 동일하게, 경도와 내마모성은 DCBAL쪽이 더 좋은 결과를 각각 나타내었다. 또한 각 물성값들을 비교 분석해 본 결과, 대체적으로 도막의 기준평가 범위내에 속하여 난연처리 후에도 물성값이 저하되지 않음을 확인하였다.

난연도료의 난연성 검토. 난연성 도료의 난연성분으로는 주로 인, 안티몬, 이외에도 브롬, 염소 등의 할로겐 원소들이 많이 쓰이고 있는데,[21] 그 중에서도 염소는 기체상태에서 난연효과가 좋기 때문에 연소시에 일어나는 화학반응을 역행시키거나 완료시키며 염소를 함유하는 무거운 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지하는 것이다. 따라서 열분해 과정에서 보다는 점화나 연소과정에서 난연효과가 훨씬 좋아지는 것이다.

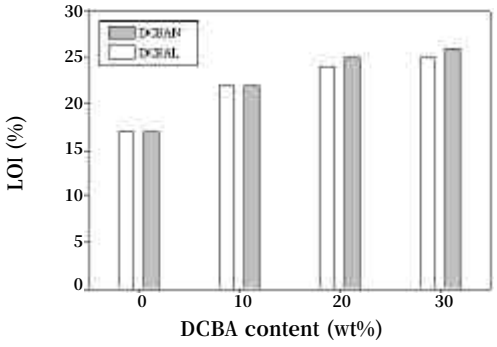

Figure 6. Relationship between LOI and 2,4-dichlorobenzoic acid contents of dichloro-polyester polyol in two-component PU flame-retardant coatings.

Figure 6은 DCBAN 및 DCBAL 도막의 DCBA 함량 변화에 따른 LOI값을 도표로서 표시한 것인데, DCBA 함량 30 wt%에서 DCBAN과 DCBAL의 LOI 값은 26%와 25%로 각각 나타났다. 또한 지방족계인 DCBAN과 방향족계인 DCBAL간의 난연성 수치에는 큰 변화가 없는 점으로 보아, 이소시아네이트 종류에 따른 난연성의 차이는 별로 없는 것으로 나타났다.

결 론

전보에서 합성한 디클로로-폴리에스테르 폴리올(DCBAO)에 2종류의 이소시아네이트 경화제(Desmodur N-3300과 L-75)를 선택하여 상온경화시켜 PU계 난연도료(DCBAO/N-3300=DCBAN, DCBAO/L-75=DCBAL)를 각각 제조한 다음, 도막시편을 제작하여 도막 물성시험과 난연성 시험을 시행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

난연도료의 건조 및 가사시간 측정에서 건조시간은 방향족계인 DCBAL쪽이, 가사시간은 지방족계인 DCBAN쪽이 각각 양호한 결과를 보여주었으며, DCBAL쪽은 거의 속건성 도료임이 밝혀졌다. 난연도료의 황변성 시험에서 황변도와 명도지수차의 수치로 보아 DCBAN쪽이 좋은 결과를 나타내었고, DCBAL쪽은 염소함량이 증가할수록 황변성이 점차 커지는 현상을 초래하였다. 또한 난연도료의 일반물성 시험에서는 대체로 도막의 기준평가 범위내에 속하여 난연처리 후에도 그다지 물성값이 저하되지는 않았다. 한편 난연성분인 2,4-dichlorobenzoic acid(DCBA) 함량이 증가함에 따라 난연효과도 향상되는 비례관계를 보여주었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, “European Coatings Handbook”, p. 80, Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
2. G. Oertel, “Polyurethane Handbook”, 2nd Ed., p. 55, Hanser Pub. Co., New York, 1993.
3. Z. W. Wicks, Jr., F. N. Jones, and S. P. Pappas, “Organic Coatings : Science and Technology”, 2nd Ed., p. 180, Wiley, New York, 1999.
4. D. G. Anderson and J. T. Vanderberg, *Anal. Chem.*, 57, 15 (1985).
5. K. Teijin, Jpn. Patent 158,273 (1985).
6. Dainippon Ink & Chem. KK., Jpn. Patent 98,158 (1993).
7. H. S. Park, H. S. Hahm, and E. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 421 (1996).
8. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci. (Part A),* 34, 1455 (1996).
9. H. S. Park, J. P. Wu, and H. K. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, 3, 282 (1997).
10. S. J. Kim, H. S. Park, K. C. Lee, S. K. Kim, and E. K. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 3, 63 (1997).
11. H. S. Park, K. J. Ha, J. H. Keun, and T. O. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 913 (1998).
12. H. S. Park, J. P. Wu, C. H. Park, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.*, 69, 41 (1997).
13. R. Dowbenko, C. Friedlander, G. Gruber, P. Prucnal, and M. Wismer, *Prog. Org. Coatings*, 11, 71 (1983).
14. L. J. Calbo, “Handbook of Coatings Additives”, vol. 1, p. 511, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
15. W. A. Zisman, *J. Paint Technol.*, 44, 42 (1972).
16. P. K. T. Oldring and G. Hayward, “Resins for Surface Coatings”, vol. III, p. 25, Selective Industrial Training Associates, London, 1987.
17. T. Nakamichi and M. Ishidoya, *J. Coat. Technol.*, 60, 33 (1988).
18. H. J. Lanson, in “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, 2nd Ed., ed. by J. I. Kroschwitz, vol. 1, p. 656, Wiley, New York, 1985.
19. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, “European Coatings Handbook”, p. 66, Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
20. K. K. Dietliker, “Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Ink & Paints”, vol. 3, p. 93, Selective Industrial Training Associates, London, 1991.
21. S. J. Kim, *Polym. Sci. Technol.*, 6, 118 (1995).