J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 22, No. 4. December, 2005. 371~378



# 하이솔리드 아크릴/이소시아네이트 도료의 경화반응과 도막물성

심일우 · 조혜진 · 김성길* · 김명수 · 박홍수†

명지대학교 공과대학 화학공학과
*삼화페인트공업(주)

(2005년 8월 4일 접수 ; 2005년 10월 20일 채택)

# Curing Reaction and Physical Properties of High-Solid Acrylic/Isocyanate Coatings

**Il-Woo Shim · Hye-Jin Jo · Seong-Kil Kim* · Myung-Soo Kim · Hong-Soo Park†**

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*
**R&D Center, Samhwa Paints Ind. Co. Ltd., Ansan 425-836, Korea*
*(Received August 4, 2005 ; Accepted October 20, 2005)*

**Abstract** : In the previous study, three kinds of monomers and the functional monomer, acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM), which could improve the film property and cross-linkage, were polymerzied into acrylic resin copolymers (HSA-98-20, HSA-98-0, HSA-98+20) containing 80% solid content. In this study, the high-solid coatings(HSA-98-20C, HSA-98-0C, HSA-98+20C) were prepared by the curing reaction between acrylic resins containing 80% solid content and isocyanate at room temperature. Various properties were examined for the film coated with the prepared high-solid coatings. The introduction of AAEM in the coatings enhanced the abrasion resistance and solvent resistance of coatings, which indicated the possible use of high-solid coatings for top-coating materials of automobile. The curing times measured by viscoelastic measurement were 350, 264, and 212 min for HSA-98-20C, HSA-98-0C, and HSA-98+20C, respectively. This shows that the curing times become shorter with increasing $T_g$ values.

*Keywords : high-solid coatings, film properties, top-coating, curing time.*

## 1. 서 론

도료나 도장의 목적은 피도물의 보호, 미장, 특수 기능부여와 함께 용도에 따라 다양하게 개발되어져 왔으나, 최근들어 지구환경과 보존이라는 관점에서 각종 환경규제와 소비자 의식이 높아짐에 따라 환경문제가 배려된 새로운 제품 개발이 큰 과제로 되고 있다[1]. 이러한 상황하에 도료분야에서 가장 시급히 해결해야 할 과제가 VOC (volatile organic compounds)의 삭감

† 주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

이다. VOC란 자동차에서 주로 발생하는 질소산화물($NO_x$)과 함께 오존을 만들어내는 두가지 원인물질로서 쉽게 휘발하는 유기화합물을 총칭한다[2]. VOC 저감을 위한 도료로서 최근에 개발되고 있는 도료에는 자동차용 도료[3], 건축용 도료[4], 중방식 도료[5], 분체 도료[6] 및 기타의 공업용 도료[7]로 구분된다. 이들 중 VOC 규제가 가장 심각한 것이 자동차용 도료 분야인데, 이로 인하여 최근 하이솔리드 도료가 탄생케 되었다.

하이솔리드 도료는 환경법규의 강화로 탄생된 도료인데, 이 도료의 최대 장점은 다른 도료에 비해 작업성이 우수하고 기존의 도장설비를 그대로 사용할 수 있다는 점이다. 그러나 높은 고형분을 유지하기 위한 점성도 조절에 따른 수지 자체의 분자량 저하로 인하여 내후성 등의 도막 물성 저하와 sagging 등의 도막 외관성능의 저하를 극복해야 하는 여러 가지 난제들을 안고 있다[8]. 따라서 하이솔리드 도료 제조시에는 고형분의 증가, 주성분인 수지 구조중에 관능성기의 도입, 고형분 증가로 인한 수지의 2차전이온도($T_g$)와 분자량 조절 등의 여러 가지 해결책이 선행되어야만 가능한 것이다[9].

하이솔리드 도료는 고형분을 조절하는 주성분인 모체수지와 이를 경화시키는 경화제의 2성분계로 나뉘어 지는데, 모체수지는 아크릴수지계, 경화제는 상온경화가 가능한 이소시아네이트계가 최근 각광을 받고 있다.

최근의 아크릴계 하이솔리드에 관한 연구로, Zezza와 Talmo[10]는 높은 $T_g$의 cyclic 단량체를 사용하여 점성도 변화를 알아보았는데, cyclic 단량체를 사용함으로써 점성도 저하가 가능함을 보고하였으며, Howarth와 Manock[11]는 tetramethyl-m-xylene diisocyanate와 아크릴 단량체로 이루어진 수계형 폴리우레탄-아크릴 성분의 VOC가 거의 발생치 않는 도료를 제조하여 도막 특성을 살펴본 결과 내마모성과 화학 약품성이 우수함을 발표하였다. 그러나 많은 연구가 진행되고는 있으나 위에서 언급한 제반 난제들이 해결되지 못하고 있으며, 자동차의 상도용 도료로 가장 소비가 많은 아크릴계 하이솔리드 도료를 처리시에 내마모성 부족으로 인한 도막에의 scratch 현상이 생기는 것 등이 미해결로 남아있다. 따라서 저자들은 전보[12]에서 하이솔리드 도료용 고형분 80%인 아크릴수지를 합성하여 그 결과를 보고하였다.

본 연구에서는 전보에서 합성한 하이솔리드용 아크릴수지와 경화제인 이소시아네이트를 상온경화시켜 하이솔리드 도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 점탄성 측정에 의한 도막의 경화거동, 경화반응에 따른 $T_g$값 변화 및 도료의 도막물성을 알아보았다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약

하이솔리드 도료용 모체수지는 전보[12]에서 합성한 고형분 80%인 아크릴수지의 정제품을 그대로 사용하였으며, 경화제는 이소시아네이트인 Desmodur VPLS-2102 (Leverkusen Co. allophanate/trimer 복합체, 고형분 함량 100%, NCO 함량 20.0%, 점성도(23℃) 300mPa · s, VPLS)를 사용하였다.

또한 경화시에 분산제로서 Byk-320 (Byk-Chemie Co.), UV안정제로서 Tinuvin-327 (Ciba-Geigy Co.), UV흡수제로서 Tinuvin-292 (Ciba-Geigy Co.), 소포제로서 Byk-065 (Byk-Chemie Co.), 균염제로서 CAB-551-0.01 (Eastman Kodak Co.) 및 반응촉진제로서 di-*n*-butyl tindilaurate (송원산업, DBTDL)를 각각 사용하였다.

### 2.2. 하이솔리드 도료의 제조

아크릴계 하이솔리드 도료는 주성분과 부성분인 경화제 성분을 상온경화시켜 제조하였다. 주성분으로 전보에서 합성한 고형분 80%인 아크릴수지(HSA-98-0) 125.0g에 Byk-320 1.5g, Tinuvin-327 1.5g, Tinuvin 292 1.0g, Byk-065 0.5g, CAB-551-0.01 3.0g, DBTDL 1.5g 및 butyl acetate 37.4g을 균일하게 배합하여 조제하였다. 이소시아네이트 경화용액은 VPLS 114.2g을 희석하지 않고 그대로 사용하였다.

하이솔리드 도료의 제조는 위에서 조제한 아크릴수지 용액 171.4g과 이소시아네이트 경화용액 114.2g을 상온경화시켜 얻었는데, HSA-90-0/VPLS로 제조한 하이솔리드 도료를 HSA-98-0C로, HS-98-0/VPLS와 HSAa-98-0/ VPLS인 공시험의 도료를 HS-98-0C 및 HSAa-98-0C로 각각 명명하였다. 이때 HSA-98-0의 명칭중 HS는 하이솔리드 도료를, 90은 OH value 90값을, 8은 고형분 80%를, 0은 $T_g$값 0℃를 각각

표시한 것이고, HSAa-98-0의 Aa는 아크릴산을 의미하는 것이다.

### 2.3. 도막의 경화거동 측정

일본 A&D Co.의 강체진자 (Rigid-Body Pendulum)형 점탄성 측정기(RPT-3000형)로서 도료 도막의 경화거동을 측정하였다. 실험은 먼저 제조된 도료 시료를 금속판 (20×40×2mm)에 두께 75㎛로 코팅하여 hot plate에 고정시킨 후 상온에서 약 30분간 방치한 다음, 강체진자의 knife-edge를 수직으로 내렸다. 그 후 25℃로 유지하면서 진동주기(T)와 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다. 또한 별도의 경화도막 $T_g$값을 알아보기 위하여 hot plate를 0~200℃까지 10℃/min으로 가열하면서 경화온도에 따른 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다.

### 2.4. 하이솔리드 도료의 물성시험

물성측정용 시편제작에는 3종류의 금속판 재질을 사용하였다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 도료시험용 철판의 제작방법에 따라, 주석판(KS D 3516)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라, 알루미늄판을 사용시에는 KS D 6701-1991의 규격에 맞추어 제작하였다.

한편 제작된 도막으로서 물성측정시의 조건들을 알아보면 다음과 같다. 즉,점성도 측정은 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, serial 80328형)으로서, 60°경면광택도는 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면광택도 시험법으로서, 연필경도는 Pencil hardness tester (Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664형)로서, 접착력은 시편을 주석판으로 제작하여 도료의 접착력 시험법인 Erichsen tester (Tokyo Seiki사)로서, 굴곡성은 KS M 5000-3331의 도료의 굴곡성 시험방법에 의거하여, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법(6, B, 3B)에 따라서 건조시간은 경화건조법(dry-through method)으로서, 가사시간은 점성도가 최고값인 140KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 촉진내후성은 Sunshine weather-Ometer (SWO, Atlas Electric Devices사, *Ci* 65A)로서 측정하였는데 초기값, 500시간 및 1000시간 조사후의 조건으로 구분하여 실시하였다. 내마모성은 냉간압연강판 시편으로 Federal Test Method Standard 141C-6192.1의 규격에 맞추어 Abrasion tester (Toyo Seiki Seisakusho, taber형)로, 용제마모성 시험은 NCCA (National Coil Coaters Association) 규격에 의한 MEK Rub tester로서 수행하였으며, 내열성 시험은 전기로[해동계측설비㈜ HD-010형]에서 350°F/hr의 조건으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

전보[12]에서 하이솔리드 도료용으로 고형분 80%인 아크릴수지를 합성했는데 반응물의 조성비, 전화율 및 기타 반응조건들을 일괄하여 Table 1에 표시하였다. Table 1에서 HS-98-0과 HSAa-98-0은 공시험용 이었고, HSA류는 $T_g$값의 변화에 따라 HSA-98-20부터 HSA-98+20까지 구분한 것이다.

### 3.1. 하이솔리드 도료의 배합조건

본 연구에서의 하이솔리드 도료는 주성분인 아크릴수지와 부성분인 경화제를 상온경화시켜 얻게 되는데, 부성분은 단독 사용이 가능하나 주성분 속에는 아크릴수지 이외에도 분산제, UV안정제, UV흡수제, 소포제, 균염제 및 반응촉진제가 들어있다. 분산제는 습윤침투력을 부여하여 단시간에 균일하게 배합시키기 위하여[13], UV안정제 및 UV흡수제는 UV조정제로서[14], 소포제는 내용물의 거품방지를 위하여[15], 균염제는 코팅액의 얼룩방지를 위하여[16], 반응촉진제는 도막형성을 원활히 위하여[17] 각각 첨가한 것이다.

한편 아크릴계 하이솔리드 도료의 제조에 있어서 주성분과 부성분의 혼합비율을 60.0 : 40.0, 비휘발분 75.0wt% 및 NCO/OH의 당량비를 1.4로 정하였다. 여기서 1.4의 수치는 도막시편의 경도 향상을 위해 상향 조정한 값이다.

### 3.2. 점탄성 측정에 의한 도막의 경화거동

앞에서 합성된 고형분 80%의 아크릴수지와 경화제인 VPLS에 의한 도료의 경화거동을 알아볼 목적으로 pendulum형 점탄성 측정기를 사용하여 동적점탄성을 측정하였다. 동적점탄성에 의한 경화과정의 추적에 대해서는 Macosko[18]의 보고가 있다.

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for Acrylic Resins

| Products | Monomer | | | | | Solvent | Initiator | Chain transfer | Reaction | | OH | $T_g$ | Conversion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MMA[a] (g) | BA[b] (g) | 2-HEA[c] (g) | AA[d] (g) | AAEM[e] (g) | MAK[f] (g) | APEH[g] (g) | 2-MCE[h] (g) | Temp. (℃) | DT(AT)[i] (hr) | value | (℃) | (%) |
| HS-98-0 | 161.3(1.61) | 164.3(1.28) | 74.4(0.64) | - | - | 100 | 20 | 12 | 140 | 5(1) | 90 | 0 | 81 |
| HSAa-98-0 | 153.3(1.53) | 164.3(1.28) | 74.4(0.64) | 8.0(0.11) | - | 100 | 20 | 12 | 140 | 5(1) | 90 | 0 | 84 |
| HSA-98-20 | 93.4(0.93) | 192.2(1.50) | 74.4(0.64) | - | 40(0.19) | 100 | 20 | 12 | 140 | 5(1) | 90 | -20 | 93 |
| HSA-98-10 | 124.7(0.31) | 160.9(1.26) | 74.4(0.64) | - | 40(0.19) | 100 | 20 | 12 | 140 | 5(1) | 90 | -10 | 92 |
| HSA-98-0 | 153.7(1.54) | 131.8(1.03) | 74.4(0.64) | - | 40(0.19) | 100 | 20 | 12 | 140 | 5(1) | 90 | 0 | 90 |
| HSA-98+10 | 180.7(1.81) | 104.9(0.82) | 74.4(0.64) | - | 40(0.19) | 100 | 20 | 12 | 140 | 5(1) | 90 | 10 | 90 |
| HSA-98+20 | 205.8(2.06) | 79.8(0.64) | 74.4(0.64) | - | 40(0.19) | 100 | 20 | 12 | 140 | 5(1) | 90 | 20 | 88 |

[a]MMA : Methyl methacrylate, [b]BA : *n*-buthyl acrylate, [c]2-HEA : 2-hydroxyethyl acrylate, [d]AA : acrylic acid,
[e]AAEM : acetoacetoxyethyl methacrylate, [f]MAK : methyl-*n*-amylketone, [g]APEH : *tert*-amylperoxy-2-ethyl hexanoate,
[h]2-MCE : 2-mercaptoethanol, [i]DT(AT) : dropping time (aging time).

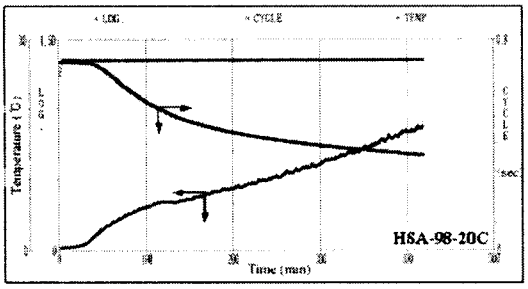


Fig. 1. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-98-20/ VPLS mixture cure at 27℃.

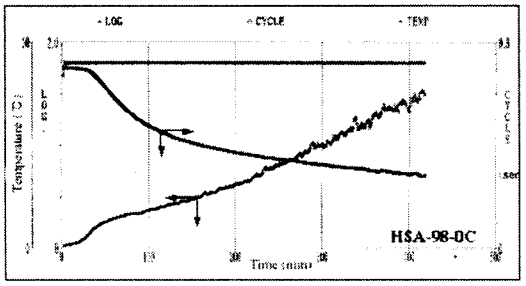


Fig. 2. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-98-0/ VPLS mixture cure at 27℃.

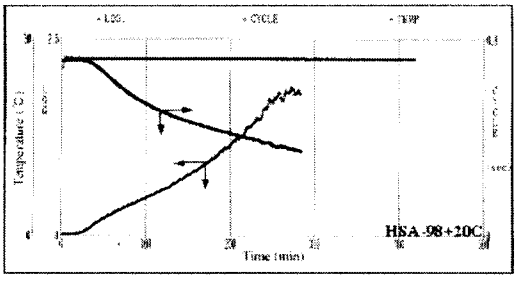


Fig. 3. Change of the cycle and the logarithmic decrement of HSA-98+20/ VPLS mixture cure at 27℃.

Fig. 1~3은 $T_g$값이 -20, 0, 20℃인 3종의 HSA류의 경화시간에 따른 대수감쇄율과 주기의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 HSA-98+20C > HSA-98-0C > HSA-98-20C의 순서로 경화가 빨리 진행됨을 알았으며, 경화완료시간은 HSA-98-20C가 350분, HSA-98-0C가 264분, HSA-98+20C가 212분으로 각각 나타나 $T_g$값이 증가함에 따라 경화가 빨리 완성됨을 확인하였다. 이러한 현상은 전보[12]의 3.5절의 $T_g$값에 대한 점성도와 분자량과의 관계에서 밝힌바와 같이 $T_g$값의 증가로 인하여 점성도가 높아지게 되는데, 이로 인하여 도막의 건조속도가 증가되어 결국 경화속도가 빨라지는 것으로 해석되었다.

### 3.3. 경화반응에 따른 $T_g$값 변화

도료의 최종도막 $T_g$값에 영향을 미치는 인자에는 아크릴수지의 조성과 $T_g$변화와의 관계 및 경화온도 조건 등이 속한다. 따라서 이들 최종도막의 $T_g$에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pendulum형 점탄성 측정기로 도막의 $T_g$값을 측정해 보았다.

Fig. 4는 경화된 아크릴/VPLS 도막을 10℃/min 씩 승온시켜 경화온도에 따른 대수감쇄율값을 측정한 것인데, 최대 피크일때의 정점에서의 온도가 경화된 도막의 $T_g$를 나타내고 그 때의 damp값이 점탄성비를 나타내는 것이다. 피크가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 많은 것을 의미한다[19]. 경화된 도막의 동적 $T_g$는 HSA-98-20C가 23℃, HSA-98-0C가 36℃ 및 HSA-98+20C가 51℃로 각각 나타나 HSA류의 정적 $T_g$값 증가에 따라 최종 도막의 동적 $T_g$값도 커지는 경향을 보였다. 그러나 Rheovibron과 Fox식에 의해 계산된 $T_g$값은 서로 다르게 나타나는데, 이는 전자의 경우 열과 진동을 주어서 경화된 도막의 동적 $T_g$를 측정하고, 후자는 열에 의해 경화된 도막의 정적 $T_g$를 측정하기 때문인 것이다.

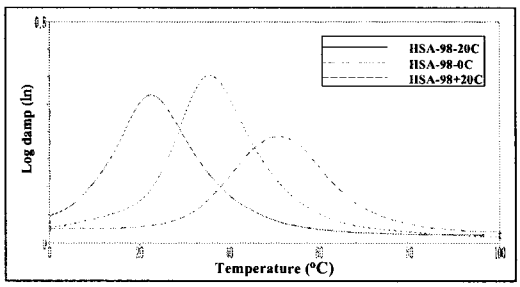


Fig. 4. Damp and $T_g$ of HSA/VPLS with various curing temperature by rigid-body pendulum method (RPT-3000).

### 3.4. 하이솔리드 도료의 물성 검토

제조된 하이솔리드 도료의 도막물성을 시험한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 HS-98-0C와 HSAa-98-0C는 공시험의 도료이고, HSA-98-20C, HSA-98-0C 및 HSA-98+20C는 아크릴수지속에 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM) 관능성기의 단량체가 함유된 도료로서 -20C, 0C, +20C는 $T_g$값 -20, 0, +20℃를 구분하여 명명한 것이다.

물성 중 점성도(70~80KU 양호)는 111~129KU로 그 값이 아주 높게 나타났는데, 이는 고형분 80%인 아크릴수지를 사용했기 때문인 것으로 해석되었다. 60° 경면광택도(90이상 양호)는 모두 만족할만한 결과를 나타냈으나 $T_g$값이 증가할수록 그 값이 향상됨을 알았고, 연필경도(기준 H~2H)는 그 수치로 보아 도막경도가 조금 약하고 연질상태임을 보여 주었으며, $T_g$값이 커짐에 따라 연질에서 경질로 점차 재질이 변함을 알 수 있었다. 접착력(90이상 양호), 굴곡성 및 충격강도는 모두가 좋게 나타났고, 건조시간 (4시간 이내 양호)는 1~4시간으로서 소위 "속건성 도료" 임이 입증되었으며, 가사시간 (4시간 이상 양호)은 4~7시간을 나타내어 양호한 결과를 보여주었다. 촉진내후성 (SWO 500시간시 90%이상 양호, 1000시간시 85%이상 양호)은 모든 수치가 좋게 나타났고 수치상에 큰 차이가 없음을 알 수 있었으며, 내마모성 (0.03이하 양호)은 공시험 때보다 AAEM이 함유된 HSA류 도료쪽이 훨씬 좋게 나타났다. 또한 자동차 상도용 도료에서 가장 중요시 되는 시험은 내용제성(10회이상 양호)과 내열성(90이상 양호) 시험인데, 내열성은 모두가 우수하게 나타났고, 내용제성의 경우는 AAEM을 도입한 HSA류 도료쪽이 더 좋은 결과를 보여 주었다. 따라서 AAEM 도입에 따른 내마모성과 내용제성의 향상을 얻음으로써 본 연구에서의 목적하는 소기의 결과를 얻을 수 있었다.

Table 2. Physical Properties of High-Solids Acrylic/Isocyanate Coatings

| Physical property | HS-98-0C[a] | HSAa-98-0C[b] | HSA-98-20C[c] | HSA-98-0C[d] | HSA-98+20C[e] |
|---|---|---|---|---|---|
| Viscosity (KU) | 120 | 124 | 111 | 123 | 129 |
| 60° Specular gloss | 113 | 112 | 110 | 119 | 130 |
| Pencil hardness | HB | B | 3B | HB | H |
| Cross-hatch adhesion (%) | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| Flexibility (1/8 inch) | good | good | good | good | good |
| Impact resistance (30cm/500g) direct | good | good | good | good | good |
| reverse | good | good | good | good | good |
| Drying time (hr) | 2 | 3 | 4 | 3 | 1 |
| Pot-life (hr) | 6 | 6 | 7 | 5 | 4 |
| Accelerated weathering resistance, SWO (500hr) gloss retention (%) | 92.7 | 93.2 | 92.9 | 91.8 | 90.9 |
| SWO (1000hr) gloss retention (%) | 90.3 | 91.2 | 90.4 | 89.7 | 88.3 |
| Abrasion resistance (mg loss/ 100 cycle) | 0.057 | 0.043 | 0.019 | 0.021 | 0.025 |
| Solvent resistance (MEK rubs/ cycle) | 7 | 7 | 13 | 14 | 15 |
| Heat resistance (%) | 98.6 | 98.0 | 99.2 | 98.8 | 98.5 |

[a]HS-98-0C : HS-98-0/VPLS, [b]HSAa-98-0C : HSAa-98-0C/VPLS, [c]HSA-98-20C : HSA-98-20/VPLS, [d]HSA-98-0C : HSA-98-0/VPLS, [e]HSA-98+20 : HSA-98+20/VPLS.

## 4. 결 론

전보에서 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)와 2-hydroxyethyl acrylate의 관능성 단량체를 도입하여 고형분 80%인 아크릴수지 (HSA-98-20, HSA-98-0, HSA-98+20)를 합성하였다. 본 연구에서는 전보에서 합성된 아크릴 수지에 이소시아네이트 경화제를 상온경화시켜 하이솔리드 아크릴/이소시아네이트 도료 (HSA-98-20C, HSA-98-0C, HSA-98+20C)를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막제작 후 여러 가지 도막물성 시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 점탄성 측정에 의한 도막의 경화거동에서, HSA-98-20C, HSA-98-0C, HSA-98+20C의 경화완료시간이 350, 264, 212분으로 각각 나타나 $T_g$값이 증가함에 따라 경화가 빨리 완성됨을 확인하였다.
2. 경화된 도막의 동적 $T_g$는 HSA-98-20C가 23℃, HSA-98-0C가 36℃ 및 HSA-98+20C가 51℃로 각각 나타나 HSA류의 정적 $T_g$값 증가에 따라 최종 도막의 동적 $T_g$값도 커지는 경향을 보였다.
3. AAEM 도입 전후의 도막물성 비교시험에서 내마모성은 0.043~0.057에서 0.019~0.025로, 내용제성은 7회에서 13~15회로 각각 향상됨으로써 자동차 상도용 도료에의 적용이 가능케 되었다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 명지대학교 천연신기능성 소재 연구센터 (RRC) 및 기술표준원의 학술용역 사업인 도료의 KS개정 연구과제의 일부 지원에 의한 것입니다.

## 참고문헌

1. J. H. Lee and C. I. Jin, Development Trends of Environmental Protection Paints, *Prospective Ind. Chem.*, 5(5), 8 (2002).
2. Y. Nakayama, Low Environmental Load Type Coating, *Kogyo Zairyo*, 46(5), 21 (1998).
3. K. Kuwano and S. Umemura, "Hologram Pigments for Automobile Coatings and Production Methods Therefor", Jpn. Patent 294099A2 (2002).
4. W. Wu, Status of China Architecture Coatings Industry and the Development Strategies under the Current Situation, *Shanghai Tuliao*, 40(2), 16 (2002).
5. H. Schicht, H. Schindler, U. Schmidt, and A. Marold, "Glass Substrates with Multilayer Coatings Containing a Dielectric Layer, a Cr or Cr Alloy Reflective Layer and AlN or $Si_3N_4$ Top Layer" WO 0242234A1 (2002).
6. K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomota, and T. Suzuki, Surface Modification of Carbon Steel and Tool Steel by Auminizing with Power Liquid Coating and Plasma Nitriding, *Tetsu to Hagane*, 91(1), 212-216 (2005).
7. Y. Yokogawa, M. Inagaki, and T. Kameyama, Fabrication of Novel hydroxyapatite/titanium Composite Coating using Rf Reactive Plasma Spraying, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 21(4), 555-564 (2004).
8. R. Buter, Low Molecular Weight Acrylic Resins for High Solids Automotive Topcoats, *J. Coat. Technol.*, 59(749), 37 (1987).
9. T. Nijukken, "Weather-Resistant Aquous Acrylic Coatings and Waterborne Dispersions Therefor Containing Resins with Controlled Glass Transition Point", Jpn. Patent 146155A2 (2002).
10. C. A. Zezza and K. D. Talmo, Viscosity Reduction via Monomer Selection in Solvent-Borne High-Solids Styrene/Acrylic Coating Resins, *J. Coat. Technol.*, 68(856), 49 (1996).
11. G. A. Howarth and H. L. Manock, Zero VOC and High Solids Waterborne Polyurethane Dispersions, *Rivestimenti Mater. Compos.*, 6(20), 25 (1998).

12. H. J. Jo, I. W. Shim, S. J. Kim, Y. C. Kim, H. S. Hahm, and H. S. Park, Synthesis of Acrylic Resins with 80% Solid Contents for High-Solid Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 22(4), *in press* (2005).
13. A. Waki and K. Inui, "Protective Coatings with Good Adhesion for Polyvinyl Chloride Type Waterproof Sheets", Jpn. Patent 352809A2 (2004).
14. H. G. Matties, R. Eichler, and F. A. Rainer, "UV Stabilizers for Aromatic Polyether-Polysulfone Moldings", Ger. Offen., 4009208A1 (1991).
15. R. R. Schnelle and O. Klocker, Defoaming PU Coatings. Preventing or Fast Escaping of Gas with New Additives, *European Coatings J.*, 12, 26-31 (2004).
16. S. J. McMan, S. A. Johnson, C. L. Jones, E. W. Nelson, and E. S. Goenner, "Outdoor Weatherable Photopolymerizable Coatings, Making Coating, and Coated Acticle or Device, U. S. Patent 242735A1 (2004).
17. D. Stoye and W. Freitag, "Paints, Coatings and Solvents", 2nd ed., p. 165, Wiley-VCH, New York (1998).
18. C. W. Macosko, Rheological Changes During Crosslinking, *Britisch Polym. J.*, 17, 239 (1985).
19. J. H. Park and Y. J. Shin, The Study on Reaction Kinetics of Epoxy Based Powder Coating with Various Curing Agents, *Polymer(Korea)*, 21, 894 (1997).