

환경친화형 고고형분 자동차용 도료의 개발

박찬남 · 이원기 · 장성호*

부경대학교 응용화학공학부, *부산대학교 지역환경시스템전공

(2008년 6월 25일 접수; 2008년 7월 21일 채택)

Development of Eco-Friendly High-Solids Paints for Automotive Coatings

Chan-Nam Park, Won-Ki Lee and Sung-Ho Jang*

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

*Department of Environmental System Engineering, Pusan National University, Gyeongnam 627-706, Korea

(Manuscript received 25 June, 2008; accepted 21 July, 2008)

Abstract

Manufactures of automotive repair finishes are tending to reduce more and more the level of volatile organic compounds (VOCs) in their paint processes in order to comply with increasingly strict environmental legislation. The production of high solids paints is a way to solve this problem. However, the application of high-solids paints is limited primarily by the viscosity of resin which is strongly related to painting ability: the higher solid content, the lower desired property. In this study, alkyl copolymer with low viscosity was synthesized by the introduction of the monomers with long-side chains and functional groups which improve flexibility and cross-linking density, respectively. The solid content of the paint prepared with the synthesized resin was 80 wt% and its VOCs was reduced by 20%, compared to the commercialized paint. Also, the physical and mechanical properties of coatings on steel sheets were similar to commercialized one.

Key Words : Volatile organic compounds, High-solid, Painting, Copolymer, Functional group

1. 서 론

현대사회가 발전함에 따라 제품의 품질뿐만 아니라 제품을 보호하고 외관을 아름답게 꾸미기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 이러한 측면에서 도료는 단순히 제품을 보호하고 외관을 아름답게 꾸미는 것뿐만 아니라 특수 기능을 부여하여 제품의 가능성을 향상시키고 있다. 그러나 환경부 보고서¹⁾에

따르면 현재 사용 중인 도료의 약 70%가 용제형으로 도장공정 등에서 다량의 휘발성 환경유해 물질을 배출하며 첨가제의 일부는 중금속을 함유하고 있다. 최근 들어 지구환경이 극도로 악화되는 것을 방지하기 위하여 범세계적 차원에서 환경파괴 방지를 위한 규제가 엄격해지고 있다. 미국의 경우 1970년 공기 청정법 발효 이후 도료의 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds, VOC)에 대하여 규제를 가하고 있으며 EU의 대기정화법과 같이 세계 여러 나라에서 자연보호와 환경오염에 대한 규제가 더욱 엄격해지고 있다²⁻⁴⁾. 전 세계의 이산화탄소 배출량의 20% 이상이 도료 제조업체와 도장 관련업체

Corresponding Author : Won-Ki Lee, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6451
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

와 같은 도료산업으로부터 발생되고 있기 때문에 환경오염의 주원인으로 관리대상이 되는 것이 당연한 일이다.

환경규제에 따른 도료산업계에서의 주된 연구과제는 무공해, 무독성, 자원절약형, 고성능 및 고기능성 도료의 개발이다. 이에 대한 노력의 일환으로 Blank 등^{5,6)}은 탄화수소계 용제를 거의 사용하지 않고 물을 용제로 하는 수성도료를, Slinckx 등^{7,8)}은 탄화수소계 용제의 양을 감소시킨 고농도 저용제형(High Solid, HS)도료를 연구하였고, Park과 Shin⁹⁾은 용제를 사용하지 않는 분체도료를, Kim 등¹⁰⁾은 자외선도료를 대안으로 연구하였지만 도장설비, 안정성, 가격, 적용가능 소재 등을 고려할 때 유기용제의 대응으로 수성도료가 장점을 가지고 있다. 유럽 및 미국에서의 도료 생산 추이는 수성도료가 점진적으로 증가하는 경향이 보이지만 용제형에 비해 도료 물성이 낮아 급격한 증가는 보이지 않고 있다. 한편, HS 도료의 경우에는 기존 설비로 생산 가능하며 용제형과 유사한 물성을 나타내는 반면, 발생하는 VOC의 양을 줄일 수 있는 잇점이 있다. 그러나, 1990년대 초부터 본격적으로 개발이 되었던 HS의 도료의 문제점으로 Slinckx 등⁷⁾은 고형분의 증가는 점성 증가를 수반하여 도료의 흐름성, 평활성 등의 문제점을 지적하였다. James 등^{7,11)}은 점성에 의한 문제점을 보완하기 위한 방법으로 수지의 저분자량화는 내후성 등의 도막물성과 도막의 외관성능을 저하시키는 단점이 있다고 보고하였다. 이러한 문제점 때문에 지금까지 자동차용 도료의 주성분 수지인 아크릴 수지의 HS개발은 고형분(Non Volatile, NV) 60~70 wt% 정도가 주류를 이루고 있다. 본 연구에서는 고형분 증가에 따른 점성의 증가를 최소화하기 위하여 주성분인 아크릴수지에 연질 사슬성분의 관능성기를 도입함으로써 초기 점도를 저하시켜 작업성을 확보하고 관능기에 의한 가교밀도를 증가시킴으로써 도막의 물성을 향상시켜 VOC 저감형 고고형분 자동차용 도료로서의 응용가능성을 타진하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약

수지합성에 사용된 n-butyl methacrylate(BMA, Tokyo

Kasei Kogyo), butyl acrylate(BA, Tokyo Kasei Kogyo)와 caprolactone acrylate (CA, Diacel Co.)는 1급 시약을 5% NaOH수용액과 증류수로 각각 세척한 후 CaCl₂로 건조하여 사용하였고 methyl methacrylate(MMA, Tokyo Kasei Kogyo), BM 및 acrylic acid(AA, Tokyo Kasei Kogyo)는 감압 정제하였고 2-hydroxyl ethyl methacrylate(HEMA, Tokyo Kasei Kogyo)는 증류수에 용해시킨 후 n-heptane으로 추출한 후 감압 정제하여 사용하였다. 개시제로는 tertiary-amyl peroxy-2-ethylhexanoate(TAPE, Seki-A Toehm. Co.) 등을 사용하였다. 연쇄이동제로는 α -methyl styrene dimer(MSD, Goi Chemical Co.)를 사용하였으며, 유기용매는 methyl-n-amyl ketone(MAK, Tokyo Kasei Kogyo Co)를 사용하였고 기타 용매들은 1급 시약을 사용하였다.

도료제조를 위한 원료로 acrylic polyol 수지는 고형분 64 wt%에 2%의 hydroxyl contents를 가지는 medium solid type으로 Akzo Novel Chemical사의 Setalux 1760 VB 64 grade를 표준수지(standard resin, SR)로 사용하였다. 가교제로는 highly alkylated melamine formaldehyde type의 CYMEL 303(Cytec Co.)을 사용하였다. 도막의 평활제는 BYK-Chemie사의 BYK-325 제품을, UV 흡수제와 UV 안정제로는 Ciba-Geigy사의 TINUVIN 400과 TINUVIN 292 제품을 사용하였다. 반응촉진제는 CYTEC사의 CYCAT 4040을, 기타 유기용매들은 시약급을 사용하였다.

2.2. 수지합성

HS용 아크릴 수지는 상압에서 부가중합에 의해 합성하였다. 합성을 위한 모노머의 조성은 최종 도료와 도막제조를 위한 작업성 및 물성을 고려하여 NV=80 wt%와 OH%=3.5, Tg=15°C로 설계하여 모노머 배합비 (BMA 15 wt%, MMA 12 wt%, BA 12 wt%, AA 1.5 wt%, HEMA 25 wt%, MSD 10 wt%, AMSD 1.89 wt%)를 결정하였고 여기서 MSD는 수지의 관능성의 증가와 유연성부여의 목적으로 사용되었다. 중합용매로는 용해력이 좋고 사슬전달기능도 지닌 MAK를 사용하였다. 모노머 혼합액의 주입 속도는 3시간으로 하고 aging시간도 3시간으로 동일하게 적용하였다. 얻어진 생성물은 아세톤에 용해시킨 후 노르말 헥산과 증류수의 용해도 차를 이용하여 정제하였으며 40°C, 5 mmHg에서 감압 건조

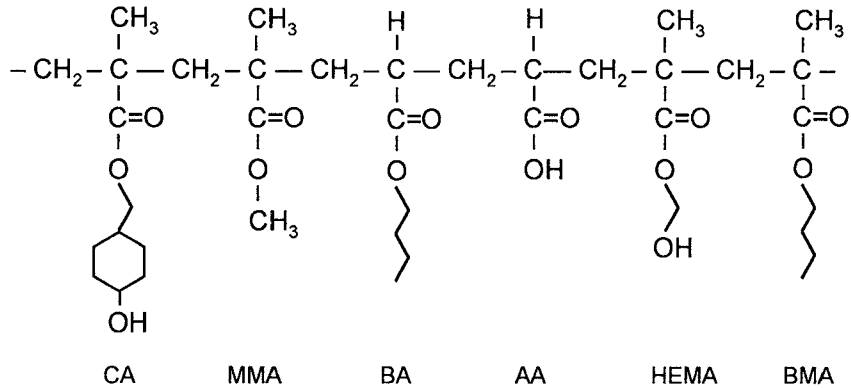


Fig. 1. Structure of synthesized copolymer.

시켜 투명 액상의 acrylic 수지 6원 공중합체를 얻었다. Fig. 1은 얻어진 acrylic 수지(new resin, NR)의 구조식을 나타내었다.

2.3. 도료제조

도료의 제조는 표준수지로서 SR과 앞서 합성된 NR을 사용하여 Table 1과 같은 배합비로 혼합하여 고속교반기를 이용하여 500 rpm으로 20분간 교반하여 SR도료와 NR도료를 제조되었으며 360 mesh filter를 이용하여 덩어리 등을 제거하였다.

2.4. 시편제조

시편은 23 ± 2℃, 53%의 상대습도 하에서 제조하였다. 기계적 물성을 제외한 모든 실험에 사용된 장

판은 ACT Laboratories, Inc 제품의 0.8 mm 두께의 4"×12" 냉연강판을 사용하였다. 모든 시험의 정확도를 높이기 위해 시험 시편의 수는 2배수 도장과 실험을 원칙으로 하였다. 도장방식은 공기분사 방식을 적용하였으며 균일한 도막두께를 얻기 위해 Auto sprayation기(PPG, Korea)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수지의 합성

도료의 작업성에 가장 큰 영향을 미치는 도료의 점도는 첨가된 수지의 점도에 좌우된다. 따라서 저점도의 수지를 합성하기 위하여 개시제와 반응도에 따른 영향을 조사하였다. 점도에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 개시제 함량이 증가함에 따라

Table 1. Formula of paints

Ingredient	SR paint	NR paint	Function
Setalux 1760 VB 64 (SR)	60.0		Thermalset acrylic
New acrylic resin (NR)		60.0	Thermalset acrylic
CYMEL 303	24.0	24.0	Melamine agent
B. Cellusolve acetate	2.0	2.0	Glycol ether solvent
BYK - 325®	1.0	1.0	Levelling agent
Tinuvin® 400	1.0	1.0	UV absorber
Tinuvin® 292	1.0	1.0	UV stabilizer
Methyl alcohol	1.0	1.0	Alcohol solvent
Butyl di glycol	2.0	2.0	Glycol ether solvent
Methyl amyl ketone	8.0	8.0	Ketone solvent
TOTAL	100.0	100.0	

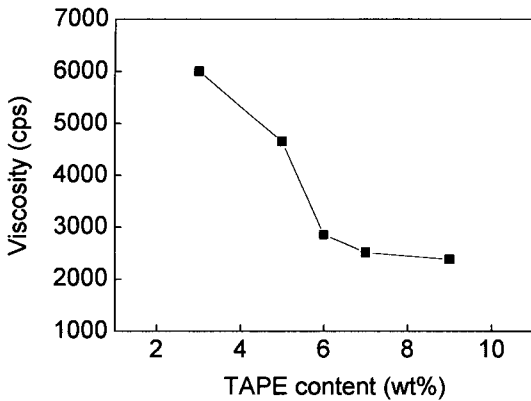


Fig. 2. Effect of TAPE contents on viscosity.

비례적으로 점도도 저하하는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 개시제의 농도가 증가함에 따라 개시 효율이 증가됨을 의미하며 개시제 함량이 6 wt%까지는 점도가 선형적으로 감소하나 그 이상의 함량에서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 따라서 개시제 함량이 모노머대비 6 wt%부근에서 임계농도를 나타내었다. Fig. 3은 반응온도에 따른 합성수지의 점도 변화를 관찰하였다. 반응온도를 115°C에서 145°C로 변화시키면서 비교해 본 결과, 반응온도가 상승할수록 수지점도는 저하되는 것으로 나타났다. Clive와 Hare¹²⁾에 따르면 반응온도가 증가할수록 개시제의 반감기 시간이 짧아져 개시효율이 높아지며 또한 활성화 에너지가 낮아져 반응속도가 빨라진다고 하였다. 본 연구에서는 145°C이상의 온도에서의 반응은 용매로 사용된 MAK의 끓는점의 한계(b.p.:

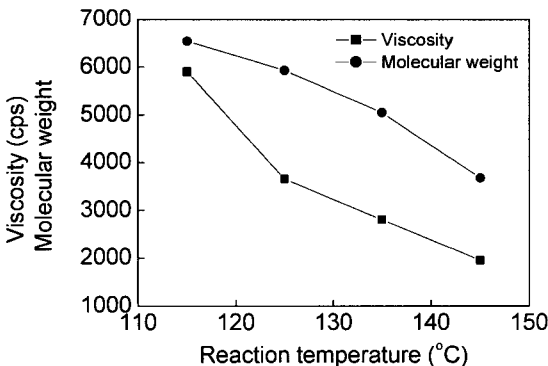


Fig. 3. Effects of viscosity and molecular weight on reaction temperature.

147°C ~ 154°C)와 반응부의 조건상의 문제로 제외시켰다. 반응온도에 따른 수지의 점도변화 경향은 분자량(Water GPC M-410, DRI Detector)의 변화 경향과 잘 일치한다. 반응온도의 결과로부터 145°C에서 분자량저하 효과가 가장 큰 것으로 나타났다. 따라서 개시제의 함량 및 반응온도 등을 모두 고려할 때 HS에 가장 최적화된 수지(New Resin, NR), 즉 점도가 낮은 수지는 개시제의 함량이 6 wt%이고 반응온도 145°C의 조건에서 합성되었다.

3.2. 도료의 제조 및 물성평가

도료는 자동차용 clear varnish 도료의 제조공정이며 제조 조건은 SR도료 제조시 적용하는 배합비로 경화제, UV흡수제, UV안정제, 평활제 및 용매를 동일하게 혼합하고 수지만을 달리하여 제조하였다. 25°C에서 고속교반기를 이용하여 500 rpm으로 20분간 교반하여 NR도료와 SR도료를 제조하였으며 360 mesh filter를 이용하여 분산되지 않은 덩어리 등을 제거하였다.

Table 2에 NR도료와 SR도료의 물성을 나타내었다. 표준도료인 SR도료와 비교할 때 유사한 점도를 나타내며 반면에 개발된 NR도료의 고형분은 SR도료와 비교할 때 20%가량 증가되었다. 저분자량의 수지를 사용함에 따라 동일공형분에서 저점도를 나타내었고, 적절한 희석용제로 도장작업점도로 희석시킬 경우 희석비를 역시 30%정도 감소하여 VOC의 발생량을 최소화시킬 수 있다. 이에 따라 희석 고형분은 20%이상 증가하여 도장시, 작업성뿐만 아니라 도막의 외관 등 물성의 향상을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. VOC함량은 ASTM D 3960에 의거하여 식 (1)로 계산했으며 기존 NR도료에 비해 20% 이상 감소되는 효과를 얻어 본 연구에서 목적하였

Table 2. Properties of Paints

	SR paint	NR paint
Solid content wt% (120°C, 2hrs)	54.2	66.5
Viscosity (20°C)	57	60
Specific gravity (20°C)	1.0012	1.0152
Dilution ratio (20°C, 30sec, %)	12.8	8.83
Solid wt% in Paint (120°C, 2hrs)	48.05	60.65
Total VOC (g/l)	428.06	334.32

던 VOC 감소의 목적에는 부합하는 것으로 나타났다.

$$VOC(g/\ell) = (100 - NV \text{ wt의 합}) \times \text{비중} \times 10 \quad (1)$$

3.3. 도막의 물성평가

3.3.1. 도막의 기계적 물성

모든 실험은 ASTM에 의거하여 측정하였으며 도막 제조 후, 상온에서 16-24시간경과 후 도막의 기계적 물성을 측정하였으며 결과는 Fig. 4와 Table 3에 요약하여 나타내었다. 도막의 외관은 SR도막과 NR도막은 육안평가로는 유사하지만 ATI gloss-meter 측정(ASTM D 3928)에 의한 광택 및 선영성 모두 다소 상승한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 NR도료 제조시 NR수지의 고형분 증가로 인한 도료의 점도증가로 코팅도막의 두께가 향상되어 나타난 결과로 판단된다. 도막의 부착성(ASTM C 633)은 바둑목법으로 평가하였으며 초기부착성이나 7일 동안 방치함으로써 도막의 경화성을 높인 후의 결과는 SR도막과 동등한 부착특성을 나타내었다. 도막의 경도(ASTM D 3363)는 Buchholder Indentation tester법을 이용하여 측정하였다. Indentation을 평가하는 일반적인 계산식은 식 (2)와 같으며 통상적으로 Indentation width = 1-1.3와 Indentation = 77-100 범위를 적절한 규격으로 본다.

$$\text{Indentation} = 1/\text{Indentation width} \times 100 \quad (2)$$

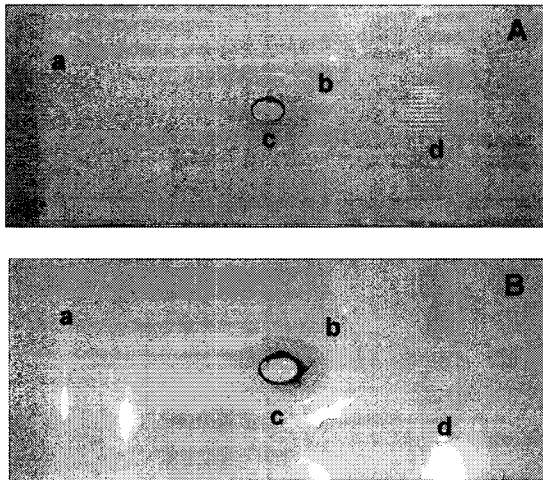


Fig. 4. Visual images after various tests of SR- (A) and NR- (B) coated steel sheets. a: Bending resistance b: Impact resistance c: Cupping test, d: Adhesion.

Table 3. Physical properties of coatings

	SR coating	NR coating
Thickness (μm)	43	45
Grossibility by ATI	99	99
Initial adhesion (%)	100	100
Adhesion after 1 week (%)	100	100
Indentation	83	87
Cupping	6.0	5.8
Impact resistance ($1/2'' \times 500\text{g/cm}$)	45 \uparrow	45 \uparrow
Bending resistance (3.5~40.5 ϕ)	NO CRACK	NO CRACK

Table 3에 나타낸바와 같이 Indentation법에서도 SR도막과 비교할 때 NR도막은 다소 연질인 것으로 나타났다. 이러한 결과는 NR의 저분자량화와 주쇄에 도입된 CA모노머와 같이 구조적으로 탄성을 줄 수 있는 장쇄의 모노머들의 영향으로 연질의 도막이 형성되었음을 보여 준다.

도막의 신장률은 도막강판의 가공성에 큰 영향을 미친다. 도막의 신장률은 cupping 실험으로 벗겨지거나 뒤틀린 부분을 확인함으로써 측정할 수 있다. Cupping tester(BYK EB-5317, USA)에 의한 실험에서 SR도막과 NR도막은 측정조건 내에서 변화를 보이지 않았다. 이러한 경향은 NR수지의 합성시, 장쇄의 모노머를 도입함으로써 도막의 연질화에 의한 결과로 보여 진다. 내충격성 실험(ASTM G 13)은 Dupont impact tester(Ureshima Seisakusho, Japan)를 사용했으며 SR도막과 NR도막은 유사한 결과를 보이며 적정규격에 만족되었다. 이러한 결과는 HS화와 작업성 확보를 위하여 저분자량의 NR을 사용함으로써 예상되는 물성저하는 주성분 수지에 관능기 함량을 높여 줌으로써 도막의 가교밀도를 극대화시킨 결과로 보여진다. 굴곡성 실험(ASTM D522)은 Conical Mandrel bending tester(Erichsen 312, Germany)로 측정하였으며, 두 도막은 적정규격에 만족하였으며 NR수지를 이용한 HS화와 연질성의 부여는 양호한 도막의 물성을 얻을 수 있었다.

3.3.2. 도막의 물리 화학적 특성

내습성(humidity)실험은 40 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 98%에서 240시간 동안 실험 후, 상온에서 24시간 동안 방치하여 도막의 상태나 부착성 등을 평가(Fig. 5A)하였

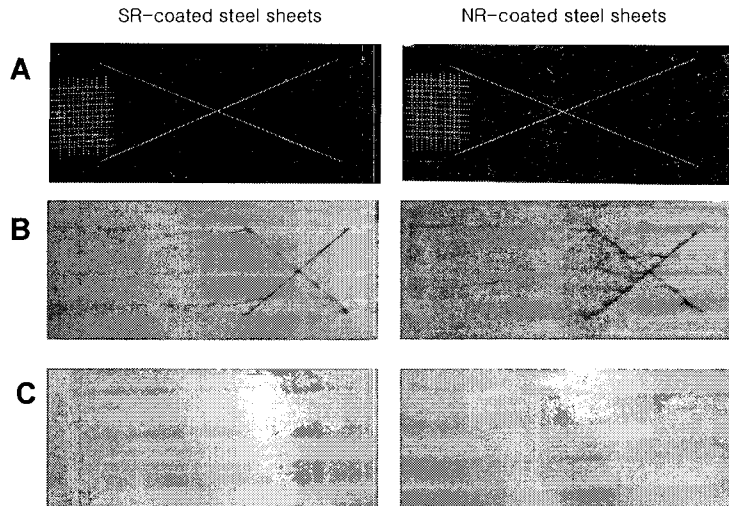


Fig. 5. Visual results of SR- and NR-coated steel sheets after humidity test of 240 hrs at 40°C (A), after 3.5% NaCl salt spray (right) of 500 hrs at 40°C (B), and after weather resistance tests of 2000 hrs in Xenon chamber (C).

으며 내염수분무성(salt spray) 실험은 ASTM D 2059에 준하여 40°C, 3.5% NaCl 조건 하에서 500시간 동안 실험한 후, 도막의 상태나 부착성 등을 평가(Fig. 5B)한 것으로 기존 제품과 유사한 수준의 결과가 나타났다. 내후성(weather resistance) 실험은 제논에서 발생된 빛과 물이 미세하게 분무되는 조건하에서 폭로 실험하여 도막 표면에서 일어나는 여러 가지 변화를 측정하는 하였으며 모든 실험과정은 ASTM G 90에 준하여 실시하였다. Fig. 5C에 나타난 바와 같이 총 2000시간 동안 실험진행 후, 상온에서 24시간 방치하고 추가실험을 진행했으며 도막의 상태나 부착성, 그리고 광택유지율을 평가한 결과 표준도막과 5% 이내의 신뢰수준에서 유사한 수준으로 나타났다.

3.3.3. 도막의 기능성 시험

도막의 내 스크래치성을 판단하는 기준으로 내세차실험(Mar resistance tester, PPG Korea)실시하였으며, 도장 후 초기의 상태와 장기물성을 거친 후의 도막상태 비교실험을 병행하여 진행하였다. 실험과 평가기준은 ASTM D 5178을 따라 실시하여 결과를 Table 4에 나타내었다. 습식에서의 내 스크래치성은 건식에서 보다 다소 낮은 특성을 보이나 이러한 결과는 습식의 환경 하에서는 도막에 함유된 습기의 영향으로 나타나는 결과이며 습식과 건식조건하에

Table 4. Properties of mar resistance

Mar resistance, GR% (gloss retention)		SR coating	NR coating
as-prepared	wet	70.5	72.5
	dry	74.4	75.7
After 1 cycle	wet	69.0	70.7
	dry	71.2	72.3
After 5 cycle	wet	65.1	66.9
	dry	67.4	70.0
After 10 cycle	wet	61.7	62.2
	dry	63.0	66.1

서의 SR도막물성과 비교할 때 NR도막의 내 스크래치성이 동일하거나 5%정도 양호한 결과를 나타냈으며 10회 반복한 장기물성의 경우에도 동일한 결과를 나타내었다. Clive과 Hare¹²⁾에 따르면 이러한 결과는 acrylic 수지에 장쇄 모노머를 적용하여 도막의 연질성을 높인 결과이다. ASTM C 282에 따라 실시한 acid etch resistance test는 산성비나 새똥 등에 포함되어 있는 산에 대한 도막의 안전성평가로 H₂SO₃수용액을 사용하여 pH=3.0-4.0 수준으로 조정하여 도막에 0.5 cc씩 drop하여 동일 평가하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. SR도막에 비해 NR도막의 물성이 유사하게 나타났으며, 이러한 결과는

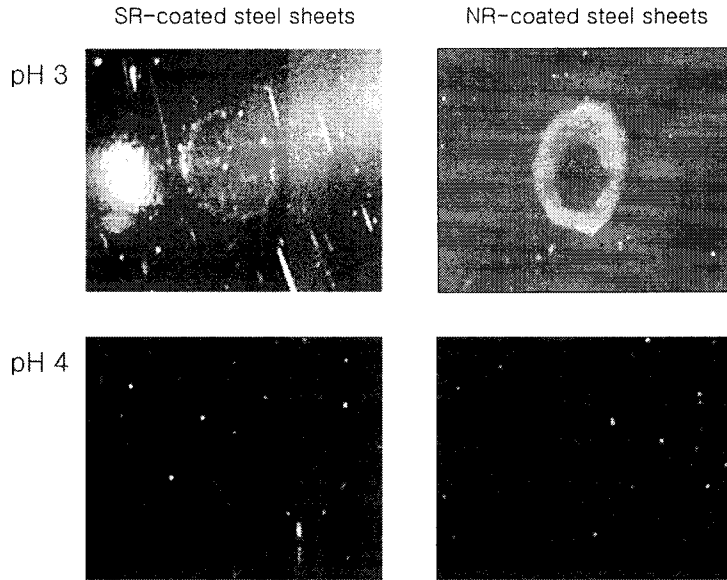


Fig. 6. Acid etch resistance tests of SR- and NR-coated steel sheets at different pHs.

HS화 도료의 작업성확보를 위하여 사용한 저분자량의 수지에 의한 물성저하를 보전하기 위해 주쇄의 관능기 함량을 증가시킴으로서 최종 도막의 가교밀도를 높여 물성 향상을 가져온 결과로 Wicks 등¹³⁾의 연구결과와 잘 일치한다. 특히 산성비와 새똥의 농도인 pH=4.0-5.3의 범위 내에서는 전혀 영향이 없는 것으로 나타났으며, pH=3.0 이상의 강산으로 갈수록 도막의 부식정도가 증가하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

환경친화형 고고형분 아크릴 수지개발을 위해 라디칼중합법으로 개시제와 반응온도를 조절하여 6 wt%의 개시제의 함량과 반응온도 145℃의 조건에서 저점도의 수지를 합성하였다. 합성된 HS용 아크릴 수지는 OH%=3.5, NV=80 wt%, Tg=15℃의 물성을 가지고 있으며 수지 합성에 있어서 연질의 사슬 도입과 점도조절로 도막 제조시, 도료의 초기작업성을 확보하였고 저분자량의 따른 도막의 물성 저하는 관능성 모노머를 도입함으로써 경화도를 향상시켜 도막의 물성을 확보하였다. 도막의 부착성, 신장률, 내충격성, 내후성, 내습성 등은 기존에 사용되

고 있는 HS용 수지도막과 유사한 물성을 나타내었다. 또한 자동차용 도료로서 적용을 위한 내 세차시험에서 기존의 도막에 비해 5%정도 물성이 향상되는 결과를 얻었다. 도장에 있어서도 새로이 합성된 수지를 이용한 도료의 경우, baking시 유출되는 VOC함량을 20% 가량 저감하는 효과를 나타내었다. 이러한 결과는 사슬유연성과 관능성의 부여로 HS화에 의한 초기 작업성 확보와 가교도의 증대에 따른 물성을 개선함으로써 자동차용 도료로서 VOC를 저감할 수 있는 가능성을 높여 주었다.

감사의 글

본 논문은 2007학년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었으며 지원에 감사드립니다 (PK-2007-038).

참 고 문 헌

- 1) 환경부, 2007, 2010년 도료의 휘발성유기화합물(VOC)함유기준 예고.
- 2) 한국환경정책평가연구원, 1997, 외국의 대기오염 관리 성공사례 및 정책적 시사점.
- 3) Elsom D. M., 1999, Development and implementation

- of strategic frameworks for air quality management in the UK and the European Community, *Journal of Environmental Planning and Management*, 42(1), 103-121.
- 4) 한국생산기술연구원, 2006, 국제산업동향-EU의 휘발성 유기화합물 배출량규제지침.
 - 5) Blank W. J., 1992, Novel polyurethane polyols for water-borne & high solid coatings, *Progress in Organic Coatings*, 30, 235-259.
 - 6) Park J. M., Kim Y. B., 1995, Automotive Water-borne Paint, *Polym. Sci. Tech.*, 6, 242-252.
 - 7) Slinckx M., Henry N., Krebs A., Uytterhoeven G., 2000, High-solids automotive coatings, *Progress in Organic Coatings*, 38, 163-173.
 - 8) Klaasen R. P., Van der Leeuw R. P. C., 2006, Fast drying cobalt-free high solids alkyd paints, *Progress in Organic Coatings*, 55, 149-153.
 - 9) Park J. H., Shin Y. J., 1998, A study on the properties of epoxy based powder coating with various curing agents, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 9, 58-65.
 - 10) Kim H. K., Kim J. G., Yu J. A., Hong J. W., 2001, Experimental design approach to evaluate chemical composition effects of UV curable hard coatings, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 12, 287-293.
 - 11) James D., 2003, Surface coatings-paints and their applications, 3rd ed., Surface Coatings Association Inc., 1003-1019.
 - 12) Clive H., Hare C. H., 1998, Protective coatings : fundamentals of chemistry and composition, Society of Protective Coatings, 239-266.
 - 13) Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas S. P., 1994, Organic Coatings Science and Technology, John Wiley and Sons, 171-177.