



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0127635
(43) 공개일자 2015년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 75/00 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) C08L 81/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 75/00 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7026902
(22) 출원일자(국제) 2014년03월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년09월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/020587
(87) 국제공개번호 WO 2014/164103
국제공개일자 2014년10월09일
(30) 우선권주장
61/779,485 2013년03월13일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
예 생
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
라이트 로빈 이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 알킨계 결합을 갖는 방사선 경화성 폴리티오에테르

(57) 요약

본 발명은 특정 폴리티오에테르 중합체뿐 아니라, 폴리티오에테르 중합체로 방사선 경화가능한 조성물 및 그를 포함하는 시일 및 실란트가 제공된다. 폴리티오에테르 중합체로 방사선 경화가능한 조성물은: a) 하나 이상의 다이티올 단량체; b) 하나 이상의 다이엔 단량체; c) 둘 이상의 에틴 기를 포함하는 하나 이상의 폴리인 단량체; 및 d) 하나 이상의 광개시제를 포함하는 것들을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 폴리인 단량체는 다이인 단량체이다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 하나 이상의 에폭시 수지도 포함한다. 또다른 측면에서, 폴리티오에테르 중합체로 방사선 경화가능한 조성물은: f) 하나 이상의 티올 말단화된 폴리티오에테르 중합체; g) 하나 이상의 다이인 단량체; 및 h) 하나 이상의 광개시제를 포함하는 것들을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 티올 말단화된 폴리티오에테르 중합체는 펜던트 하이드록사이드 기를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08J 7/04 (2013.01)

C08L 81/00 (2013.01)

C08G 2190/00 (2013.01)

(72) 발명자

주크 조나단 디

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오

피스 박스 33427 쓰리엠 센터

데모쓰 수잔 이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오

피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 하나 이상의 다이티올 단량체;
- b) 하나 이상의 다이엔 단량체;
- c) 둘 이상의 에틴 기를 포함하는 하나 이상의 폴리인(polyne) 단량체; 및
- d) 하나 이상의 광개시제를 포함하는, 폴리티오에테르 중합체로 방사선 경화가능한 조성물.

청구항 2

- a) 하나 이상의 다이티올 단량체;
- b) 하나 이상의 다이엔 단량체;
- c) 하나 이상의 다이인 단량체; 및
- d) 하나 이상의 광개시제를 포함하는, 폴리티오에테르 중합체로 방사선 경화가능한 조성물.

청구항 3

- 제1항 또는 제2항에 있어서,
- e) 하나 이상의 에폭시 수지를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 4

- f) 하나 이상의 티올 말단화된 폴리티오에테르 중합체;
- g) 하나 이상의 다이인 단량체; 및
- h) 하나 이상의 광개시제를 포함하는, 폴리티오에테르 중합체로 방사선 경화가능한 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 하나 이상의 티올 말단화된 폴리티오에테르 중합체는 펜던트(pendent) 하이드록사이드 기를 포함하는 조성물.

청구항 6

- 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
- i) 하나 이상의 충전제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 7

- 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
- j) 하나 이상의 나노입자(nanoparticulate) 충전제를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 8

- 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
- k) 탄산칼슘을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 9

- 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
- l) 나노입자 탄산칼슘을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 경화시 색이 가시적으로 변화되는 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 화학선 광원에 의해 경화가능한 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 청색 광원에 의해 경화가능한 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, UV 광원에 의해 경화가능한 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 실란트.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 임의의 조성물의 방사선 경화에 의해 수득된 분지형 폴리티오에테르 중합체.

청구항 16

제16항에 있어서, Tg가 -55°C 미만인 분지형 폴리티오에테르 중합체.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 미국 자동차 공학회(Society of Automotive Engineers; SAE) 국제 표준 AS5127/1에 따라 측정할 때, 30% 미만의 부피 팽창 및 20% 미만의 중량 증가에 의해 특징되는 높은 내제트유성(jet fuel resistance)을 나타내는 분지형 폴리티오에테르 중합체.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 분지형 폴리티오에테르 중합체를 포함하는 시일(seal).

청구항 19

제14항에 있어서 투명한 실란트.

청구항 20

제14항에 있어서, 반투명한 실란트.

청구항 21

제17항에 있어서, 투명한 시일.

청구항 22

제17항에 있어서, 반투명한 시일.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원의 상호 참조

본 출원은 개시 내용이 그 전체로 본 명세서에 참고로 포함되는, 2013년 3월 13일자로 출원된 미국 가출원 제 61/779,485호의 우선권을 주장한다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시 내용은 폴리티오에테르 중합체, 폴리티오에테르 중합체로 방사선 경화가능한 조성물, 및 그를 포함하는 시일(seal) 및 실란트(sealant)에 관한 것이다.

발명의 내용

[0005] 간략하게, 본 개시 내용은: a) 하나 이상의 다이티올 단량체; b) 하나 이상의 다이엔 단량체; c) 둘 이상의 에틴 기를 포함하는 하나 이상의 폴리인(polyene) 단량체; 및 d) 하나 이상의 광개시제를 포함하는, 폴리티오에테르 중합체로 방사선 경화가능한 조성물을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 e) 하나 이상의 에폭시 수지를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0006] 또다른 측면에서, 본 개시 내용은: a) 하나 이상의 다이티올 단량체; b) 하나 이상의 다이엔 단량체; c) 하나 이상의 다이인 단량체; 및 d) 하나 이상의 광개시제를 포함하는, 폴리티오에테르 중합체로 방사선 경화가능한 조성물을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 e) 하나 이상의 에폭시 수지를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0007] 또다른 측면에서, 본 개시 내용은: f) 하나 이상의 티올 말단화된 폴리티오에테르 중합체; g) 하나 이상의 다이인 단량체; 및 h) 하나 이상의 광개시제를 포함하는, 폴리티오에테르 중합체로 방사선 경화가능한 조성물을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 티올 말단화된 폴리티오에테르 중합체는 펜던트(pendent) 하이드록사이드 기를 포함한다.

[0008] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 조성물은 충전제, 일부 실시 형태에서 나노입자 충전제를 추가적으로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 탄산칼슘을 추가적으로 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 나노입자 탄산칼슘을 추가적으로 포함할 수 있다.

[0009] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 조성물은 경화시 색이 가지적으로 변화된다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 조성물은 화학선 광원에 의해 경화 가능하다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 조성물은 청색 광원에 의해 경화 가능하다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 조성물은 UV 광원에 의해 경화 가능하다.

[0010] 또다른 측면에서, 본 개시 내용은 본 명세서에 기재된 조성물 중 임의의 것을 포함하는 실란트를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 상기 실란트는 투명하다. 일부 실시 형태에서, 상기 실란트는 반투명하다.

[0011] 또다른 측면에서, 본 개시 내용은 본 명세서에 기재된 방사선 경화성 조성물 중 임의의 것을 방사선 경화함으로써 수득된 폴리티오에테르 중합체를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 폴리티오에테르 중합체는 -55℃ 미만의 Tg를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 폴리티오에테르 중합체는 미국 자동차 공학회(Society of Automotive Engineers: SAE) 국제 표준 AS5127/1에 따라 측정할 때, 30% 미만의 부피 팽창 및 20% 미만의 중량 증가에 의해 특징되는 높은 내제트유성(jet fuel resistance)을 나타낸다.

[0012] 또다른 측면에서, 본 개시 내용은 본 명세서에 기재된 폴리티오에테르 중합체 중 임의의 것을 포함하는 시일을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 상기 시일은 투명하다. 일부 실시 형태에서, 상기 시일은 반투명하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 개시 내용은 낮은 Tg 및 제트유와 같은 용매에 대한 높은 내성과 같은 특징으로 인해 실란트 재료로서 특히 유용할 수 있는 알킨 결합을 포함하는 방사선 경화성 폴리티오에테르 중합체를 제공한다.

[0014] 일부 실시 형태에서, 본 개시 내용은 라디칼 광개시제를 함유하는 메르캅탄계 폴리티오에테르 실란트에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, 본 개시 내용은 요구에 따라 언제든지 UV/LED 방사선원에 의해 수 초 만에 1-단계 공정으로 경화될 수 있는 실란트에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, 실란트는 충전제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 실란트는 충전제를 포함하지 않는다. 일부 실시 형태에서, 실란트 제형은 메르캅탄계 단량체(예를 들어, 다이티올) 또는 올리고머(예를 들어, 선형 폴리티오에테르 또는 폴리설파이드), 다이엔 또는 다이비닐 에테르, 다이인, 및 라디칼 광개시제 (예를 들어, 이르가큐어(Irgacure) 819)를 함유한다. 일부 실시 형태에서, 실란트 제형은 에폭시 수지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 실란트 제형은 탄산칼슘 또는 나노입자 탄산칼슘을 포함한다. 대략 450 nm의 광에 노출시킴으로써, 이들 화합물은 수 초 만에, 낮은 유리 전이 온도 (대략 -60℃) 및 내연료성 특성을 갖는 고무로 경화가능하다. 결과로서, 본 실란트 제형의 이용은 제조를 촉진시키는 잠재력을 갖는다.

- [0015] 일부 실시 형태에서, 본 개시 내용에 따른 실란트는 긴 적용 수명 및 요구에 따라 경화되는 특성을 동시에 제공할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 개시 내용에 따른 실란트는 유리한 용매 및 내연료성 특성을 나타낸다. 일부 실시 형태에서, 본 개시 내용에 따른 실란트는 유리한 내열성 특성을 나타낸다.
- [0016] 일부 실시 형태에서, 사용자는 실링(sealing)이 필요한 구조체에 본 개시 내용에 따른 실란트를 단일-성분 액체 제형으로서 적용한다. 일부 실시 형태에서, 사용자는 실링이 필요한 구조체에 본 개시 내용에 따른 실란트를 다중-성분 액체 제형으로서 적용한다. 일부 실시 형태에서, 사용자가 전자기(EM) 방사선의 외부 공급원을 적용할 때까지 실란트는 액체로 유지되며 사용 가능하다. 가장 전형적으로 화학선, 청색광 및/또는 UV 방사선으로부터 선택되는, EM 방사선의 임의의 적합한 공급원이 사용될 수 있다. 외부 EM 방사선이 적용되면, 액체 실란트는 이후 경화되거나 가교결합된다. 일부 실시 형태에서, 실란트는 1분 미만 내에 적어도 부분적으로 탄성중합체성 고체로 경화되거나 가교결합된다.
- [0017] 본 개시 내용은 특히 항공우주 산업용 실란트에서 유용하다.
- [0018] 본 개시 내용의 목적 및 이점은 하기의 예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 예에 인용된 특정 재료 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0019] **실시예**
- [0020] 달리 언급되지 않는다면, 모든 시약은 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Company)로부터 입수하였거나 입수가능하거나, 또는 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다. 달리 기재되지 않는다면, 모든 비는 중량% 기준이다.
- [0021] 하기 약어들을 사용하여 실시예를 기재한다:
- | | |
|------------------|----------|
| ℃: | 섭씨 온도 |
| cm: | 센티미터 |
| LED: | 발광 다이오드 |
| mm: | 밀리미터 |
| nm: | 나노미터 |
| T _g : | 유리 전이 온도 |
| W: | 와트 |
- [0022]
- [0023] 재료.

[0024]

실시예에서 사용된 시약에 대한 약어는 다음과 같다:

- DMDO: 펜실베이니아주 킹 오브 프리시아 소재의 아르케나, 인크.(Arkema, Inc.)로부터 입수한, 1,8-다이메트르카프토-3,6-다이옥사옥탄.
- DVE-2: 뉴저지주 플로렘 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)으로부터 입수한, 다이에틸렌글리콜 다이비닐 에테르.
- DVE-3: 델라웨어주 월밍턴 소재의 에쉬랜드 스페셜티 잉그레디언츠(Ashland Specialty Ingredients)로부터 상표명 "라피-큐어(RAPI-CURE) DVE-3"으로 입수한, 트라이에틸렌글리콜 다이비닐 에테르.
- E-8220: 오하이오주 쿠야호가 폴스 소재의 에메랄드 퍼포먼스 머티리얼스, 엘엘씨(Emerald Performance Materials, LLC)로부터 상표명 "에팔로이(EPALLOY) 8220"으로 입수한, 비스페놀 F의 다이글리시딜에테르.
- HDY: 오하이오주 포웰 소재의 GFS 케미칼스, 인크.(GFS Chemicals, Inc.)로부터 입수한, 1,6-헵타다이인.
- I-819: 뉴저지주 플로렘 파크 소재의 바스프 코포레이션으로부터 상표명 "이르가큐어 819"로 입수한, 페닐비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드.
- NCC: 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 솔베이 케미칼스, 인크.(Solvay Chemicals, Inc.)로부터 상표명 "소칼(SOCAL) 31"로 입수한, 나노입자 (70 - 100 nm) 탄산칼슘.
- ODY: 뉴저지주 트랜톤 소재의 쉐샘프코, 인크.(ChemSampCo, Inc.)로부터 입수한, 1,7-옥타다이인.
- PTE: 하기와 같이 제조된 액체 폴리티오에테르 중합체. 공기 구동 교반기, 온도계, 및 응축기가 구비된 5 리터 둥근바닥 플라스크에, 167.1 그램 (0.51 몰)의 E-8220 및 1641 그램 (9.0 몰)의 DMDO를 첨가하였다. 교반 수 분 후에, 혼합물은 45℃로 발열되었다. 추가로 30 분 후에, 플라스크의 온도는 75℃로 증가되었으며, 1428.1 그램(7.1 몰)의 DVE-3, 50.7 그램(0.2 몰)의 TAC 및 13.1 그램(0.07 몰)의 바조(VAZO)-67의 혼합물을 첨가하였다. 실질적으로 완료될 때까지 반응을 진행하여 3,300 그램의 폴리티오에테르 중합체를 수득하였다.
- TAC: 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머, 인크.(Sartomer, Inc.)로부터 입수한, 트라이알릴시아누레이드.
- 바조-67: 델라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이. 듀 듀폰 더 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours and Company)로부터 상표명 "바조-67"로 입수한, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴).

[0025]

[0026]

실시예 1.

[0027]

경화성 폴리티오에테르 조성물을 다음과 같이 제조하였다. 40 ml 호박색 유리 바이알(vial)을 21℃에서 7.000 그램의 DMDO, 5.212 그램의 DVE-2, 0.125 그램의 I-819 및 0.251 그램의 HDY로 충전하였다. 이어서, 바이알을 실링하고, I-819가 용해될 때까지 10분 동안 실험실 롤러 밀(laboratory roller mill) 상에 두었다.

[0028]

실시예 2.

[0029]

실시예 1에 일반적으로 기재된 바와 같이 경화성 폴리티오에테르 조성물을 제조하였는데, 본 실시예에서는 수지 및 개시제를 용해시킨 후에, 1.888 그램의 NCC를 고속 혼합기에 의해 1분 동안 조성물 중에 균질하게 분산시켰다.

[0030]

실시예 3.

[0031]

실시예 1에 일반적으로 기재된 바와 같이 경화성 폴리티오에테르 조성물을 제조하였는데, 본 실시예에서는 HDY를 0.289 그램의 ODY로 대체하였다.

[0032]

실시예 4.

[0033]

실시예 3에 일반적으로 기재된 바와 같이 경화성 폴리티오에테르 조성물을 제조하였는데, 본 실시예에서는 수지

및 개시제를 용해시킨 후에, 1.894 그램의 NCC를 고속 혼합기에 의해 1분 동안 조성물 중에 균질하게 분산시켰다.

[0034] 실시예 5.

[0035] 40 ml 호박색 유리 바이알을 21℃에서 10.000 그램의 PTE, 0.102 그램의 I-819 및 0.172 그램의 HDY로 충전하였다. 이어서, 바이알을 실링하고, I-819가 용해될 때까지 12시간 동안 실험실 롤러 밀 상에 두었다.

[0036] 실시예 6.

[0037] 실시예 5에 일반적으로 기재된 바와 같이 경화성 폴리티오에테르 조성물을 제조하였는데, 본 실시예에서는 수지 및 개시제를 용해시킨 후에, 1.545 그램의 NCC를 고속 혼합기에 의해 1분 동안 조성물 중에 균질하게 분산시켰다.

[0038] 실시예 7.

[0039] 실시예 5에 일반적으로 기재된 바와 같이 경화성 폴리티오에테르 조성물을 제조하였는데, 본 실시예에서는 HDY를 0.198 그램의 ODY로 대체하였다.

[0040] 실시예 8.

[0041] 실시예 7에 일반적으로 기재된 바와 같이 경화성 폴리티오에테르 조성물을 제조하였는데, 본 실시예에서는 수지 및 개시제를 용해시킨 후에, 1.545 그램의 NCC를 고속 혼합기에 의해 1분 동안 조성물 중에 균질하게 분산시켰다.

[0042] 실시예 9.

[0043] 실시예 3에 일반적으로 기재된 바와 같이 경화성 폴리티오에테르 조성물을 제조하였는데, 본 실시예에서는 I-819의 양을 0.250 그램으로 증가시켰다.

[0044] 실시예 10.

[0045] 실시예 9에 일반적으로 기재된 바와 같이 경화성 폴리티오에테르 조성물을 제조하였는데, 본 실시예에서는 수지 및 개시제를 용해시킨 후에, 1.913 그램의 NCC를 고속 혼합기에 의해 1분 동안 조성물 중에 균질하게 분산시켰다.

[0046] 샘플을 21℃에서 여러 높이의 공칭 2 cm × 2 cm의 실리콘 고무 몰드 내로 붓고, 하기 화학선 광원들 중 하나에, 표 1에 열거된 시간에 따라, 노출시킴으로써 경화시켰다:

[0047] 2.54 cm의 거리에서, 오레곤주 힐스보로 소재의 포세온 테크놀로지(Phoseon Technology)로부터의 4 W/cm², 395 nm LED, 모델 "스타파이어 맥스(STARFIRE MAX)" 또는

[0048] 0.635 cm의 거리에서, 미네소타주 미네아폴리스 소재의 클리어스톤 테크놀로지스, 인크.(Clearstone Technologies, Inc.)로부터 입수한, 455 nm LED, 모델 "CF2000".

[0049] 시험 방법.

[0050] 하기 시험 방법을 사용하여, 경화된 샘플을 평가하였다:

[0051] 쇼어 A 경도: 일리노이주 버팔로 그로브 소재의 렉스 게이지 컴퍼니, 인크.(Rex Gauge Company, Inc.)로부터 입수한 모델 "1600" 경도 게이지를 사용하여 측정함.

[0052] T_g: 델라웨어주 뉴 캐슬 소재의 티에이 인스트루먼트즈(TA Instruments)로부터 입수한 모델 "DSC Q2000" 시차 주사 열량계를 사용하여 측정함.

[0053] 내제트유성: 미국 자동차 공학회(SAE) 국제 표준 AS5127/1에 따라, 샘플을 60℃에서 7일 동안 제트 기준 유체 타입 1 (JRF1)에 침지한 후에, 측정샘플의 팽창 %, 및 중량 증가 %를 결정하여 측정함. JRF1 조성물은 SAE 표준 AMS2629에 의해 정의된다.

[0054] 색 변화: 버지니아주 레스턴 소재의 헌터 어소시에이츠 래보러토리, 인크.(Hunter Associates Laboratory, Inc.)로부터 입수한, 모델 "미니스캔 XE 플러스(MINISCAN XE PLUS) D/8S" 색도계를, 모드 D65/10*에서 사용하여, 경화 전 및 후에 측정함.

[0055]

표 1에 열거된 결과는, 두께 및 쇼어 A 정도에 대해서 측정된 3개의 중복 샘플(triplicate sample)의 평균 값을 나타내고, T_g 에 대해서는 2회 중복 측정(duplicate measurement)의 평균 값을 나타낸다. 선택된 실시예는 내제트유성 시험 또한 받았으며, 표 2에 보고되어 있다. 3회 판독의 평균으로서, 그리고 $L^*a^*b^*$ 및 ΔE 값으로 표시된 색 변화 측정치를 표 3에 열거하였다.

[0056]

[표 1]

| 실시예 | 광원 | 경화 시간 (초) | 두께 (mm) | 쇼어 A 정도 (%) | T_g (°C) |
|-----|----------|--------------|---------------------|----------------|---------------|
| 1 | 스타파이어 맥스 | ≥ 180 | 불충분하게 경화됨 - 측정되지 않음 | | |
| 2 | 스타파이어 맥스 | 60 | 2.1 | 35.6 | -63.0 |
| 3 | 스타파이어 맥스 | ≥ 180 | 불충분하게 경화됨 - 측정되지 않음 | | |
| 3 | CF2000 | 30 | 11.1 | 42.0 | -60.8 |
| 4 | 스타파이어 맥스 | 10 | 2.2 | 54.0 | -62.7 |
| 4 | CF2000 | 30 | 4.3 | 60.0 | -61.9 |
| 5 | 스타파이어 맥스 | ≥ 180 | 불충분하게 경화됨 - 측정되지 않음 | | |
| 6 | 스타파이어 맥스 | 180 | 2.3 | 48.6 | -59.7 |
| 7 | 스타파이어 맥스 | 180 | 2.5 | 41.4 | -60.1 |
| 7 | CF2000 | 30 | 3.4 | 43.0 | -58.6 |
| 8 | 스타파이어 맥스 | 15 | 2.0 | 59.8 | -59.7 |
| 8 | CF2000 | 30 | 4.4 | 46.0 | -59.6 |

[0057]

[0058]

[표 2]

| 실시예 | 내제트유성 시험 | | |
|-----|----------|---------|-------------|
| | 부피 팽창 % | 중량 증가 % | 건조시 중량 손실 % |
| 2 | 21 | 13 | 3.8 |
| 4 | 22 | 14 | 3.2 |
| 8 | 25 | 17 | 3.6 |

[0059]

[0060]

[표 3]

| 실시예 | 경화 단계 | L^* | a^* | b^* | ΔE |
|-----|-------|-------|--------|-------|------------|
| 9 | 이전 | 88.35 | -11.44 | 25.57 | 16.79 |
| | 이후 | 86.82 | -4.39 | 10.41 | |
| 10 | 이전 | 84.82 | -11.81 | 19.80 | 14.37 |
| | 이후 | 83.80 | -4.76 | 7.32 | |

[0061]

[0062]

본 개시 내용의 범주 및 원리로부터 벗어남 없이 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백해질 것이며, 본 발명은 전술된 예시적인 실시예로 부당하게 제한되지 않는다는 것이 이해되어야 한다.