

친환경적인 준구조용 Poly(Ethylene/Butylene) 고무수지계 접착제의 개발

홍성택^{1,2,†} · 박영준¹ · 김현중¹ · K. Dilger³

¹서울대학교 농업생명과학대학 환경재료과학전공, 바이오복합재료 및 접착과학 연구실

²서울대학교 농업생명과학연구원

³Institute of Joining and Welding, Technical University of Braunschweig, Germany

(2006년 4월 4일 접수, 2006년 5월 9일 채택)

Development of Environmentally Friendly Semi-Structure Poly(Ethylene/Butylene) Rubber-based Pressure Sensitive Adhesive

Soungtaek Hong^{1,2,†}, Young-Jun Park¹, Hyun-Joong Kim¹, and K. Dilger³

¹Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science, Seoul National University

²Research Institute for Agriculture and Life Science, Seoul National University

³Institute of Joining and Welding, Technical University of Braunschweig, Germany

(Received April 4, 2006; Accepted May 9, 2006)

요약: 산업과 기술이 발전하면서 점점 더 향상된 기능과 성능이 우수한 접착제를 요구하고 있다. 고무수지의 장점, viscoelastic 한 점을 이용하고 단점을 보완하기 위하여 반구조 형태의 접착·접착제를 개발하였다. 또 용매를 이용하지 않아 요즈음에 문제가 되는 환경에도 부담을 줄이는 친환경성 접착제라 할 수 있다. 한편에 epoxy functional group과 다른 한편에 hydroxyl functional group을 함유하고 있는 poly(ethylene/butylene)과 한편에 hydroxyl functional group를 가지고 있는 poly(ethylene/butylene)에 UV 개시제를 이용하여 interpenetrating polymer network (IPN) 구조를 형성하고 여기에 접착 부여수지로서 hydrocarbon resin을 첨가하여 고온에서 고무 수지가 갖고 있는 단점을 보완하였다.

Abstract: Recently, as industries and technologies are increased, superior adhesives having more and more developed functions and properties have been demanded. In this article, to use the merits and viscoelastic properties of poly(ethylene/butylene) rubber resin and to supplement the demerits, semi-structure pressure sensitive adhesives (PSAs) are developed. Also, it can be said environmentally friendly PSAs because of not use the organic solvent and not emit volatile organic compounds (VOCs).

Keywords: rubber-based, PSA, poly(ethylene/Butylene), UV

1. 서 론

최근 들어 산업이 발전하고, 합성 접착제의 등장으로 접착제 산업도 다양하고 놀란 만큼 급속도로 발전하고 있고 합성 접착제의 기술 및 활용 범위 또한 주목할 만하다. 일상의 사무용품의 용도뿐만 아니라 자동차와 선박, 항공 및 우주산업, 건축 및 설비, 섬유 및 의류, 위생 및 의료에 이르기 까지 우리 생활에 밀접한 관계를 가지고 있다. 접착제는 테이프, 라벨, 표면 보호용 호일, 장식용 호일 등의 다양한 제품에 적

용되어 일상생활에서 사용되고 있다[1,2].

접착제는 산업용으로 생산 공정에서 사용될 경우, 작업이 편리하고 공정 과정에서 발생한 잘못 붙여진 접착제를 떼어 내어 다시 접착 할 수 있어 자동차 산업과 같은 연속 공정 작업에서 유용하게 쓰이고 있다. 공정 시간과 작업 시간을 단축 할 수 있어 접착·접착제의 사용이 증가되고 있다. 또 앞으로는 각 국가 산업 경쟁력이 하이테크 접착 산업을 얼마나 보유하고 있는냐에 달려있다고 하도 과언이 아닐 것이다. 더욱이 최근 휘발성 유기화합물(VOC)에 대한 문제가 사회적 이슈로 대두됨에 따라 접착 산업에서도 기존의

[†] Corresponding author: e-mail: soungtaekhong@yahoo.co.kr

용제형 접착제 제조방식에서 비용제형으로 전환하려는 많은 시도가 이루어지고 있다[3,4].

다양한 접착제 제조방법 중 핫멜트 타입의 접착제는 제조방법의 편리성과 휘발성 유기용제를 사용하지 않아 환경문제에서 비교적 자유롭기 때문에 지난 수십 년간 많은 발전을 이룩해왔다[5]. 핫멜트 타입의 접착제는 상온에서 고체 상태이지만, 접합부위에 적용하기 위하여 적정 온도로 가열하여 용융 상태로 적용하고 다시 냉각하면 고체 상태로 되어 접착력을 유지하는 접착제이다. 석유화학의 발달과 더불어 ethylene vinylacetate copolymers, polyolefins, polyamide, polyurethane, polyester 등의 많은 다양한 고분자 재료들이 핫멜트 타입의 접착제의 원료로서 사용되어 왔다[6,7]. 이러한 핫멜트 타입 접착제의 원료 중 poly(ethylene/butylene) 고무수지는 상온에서 액체의 형태를 띄고 있고 온도가 높아지면 점도가 매우 낮아져 흘러내리는 현상을 가지고 있어 산업용 접착제로는 적당하지 않으나 여기에 적절한 접착부여수지(tackifier)를 첨가하여 이러한 단점을 보완할 수 있다[8].

본 연구에서는 poly(ethylene/butylene) 고무수지와 다양한 종류의 접착부여수지를 이용하여 유기 용제를 사용하지 않는 환경친화형 접착제를 제조하고 제조한 접착제의 UV 조사량에 따른 접착력의 변화 및 화학약품에 대한 저항성, 온도, 습도 등에 대한 저항성 등을 통하여 기존의 산업용 접착제와 비교 평가하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 실험에 적용할 접착제를 제조하기 위한 기본 폴리머로서 poly(ethylene/butylene) 고무수지는 Kraton사의 L-1203과 epoxidized polyisoprene 관능기를 가지고 있는 L-207고무수지를 사용하였고 Table 1에 두 가지 고무수지의 물리적 특성을 나타내었다. 접착부여수지로서 페놀수지, 쿠마론-인덴수지, 방향족-지환족 석유수지(C5-C9), 수침로진, 수침 지환족 석유수지(H₂-C5), 수침 방향족 석유수지(H₂-C9)를 사용하였고 Table 2에 각각의 접착부여수지의 대하여 나타내었다. 또한 poly(ethylene/butylene) 고무수지를 UV 조사에 의해 가교하기 위하여 UVI-6974 (Dow Chemical Company)를 양이온 광개시제와 UV 광가교제로서 사용하였고 구조식을 Figure 1에 나타내었다.

전단접착강도 실험을 위해 Weidmann Plastics사의 polypropylene (PP)와 acrylonitrile butadiene styrene copolymer (ABS), Roholl사에서 제작한 자동차용 재료로 사용되는 coat를 피착제로서 사용하였다.

Table 1. Physical properties of Polyethylene/butylene rubber[9]

Commercial Name	Softening Point (°C)	Mw	Company
L-207	-53	6,600	Kraton Polymer
L-1203	-63	3,600	Kraton Polymer

Table 2. Physical properties of tackifier

Commercial Name	Softening point (°C)	Company	Types
B 7433K	85	Bakelite	Phenol resin
Novares CA80	80	Ruetgers	Cumaron-Inden
Novares TK90	90	Ruetgers	C5-C9
Bremar6090	90	Kraemer	hydrogenated rosin
Foraal 85-E	85	Eastman	hydrogenated rosin
Regalite R1090	90	Eastman	H ₂ -C9
Regalite R1100	100	Eastman	H ₂ -C9
Regalite R9100	99	Eastman	H ₂ -C9, 90% hydrogenated
Arkon P-90	90	Arakawa	H ₂ -C5
Arkon P-115	115	Arakawa	H ₂ -C5
Arkon P-125	125	Arakawa	H ₂ -C5
Arkon P-140	140	Arakawa	H ₂ -C5

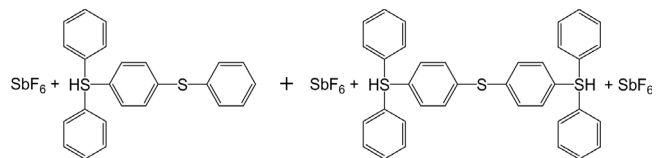


Figure 1. Structure of mixed triarylsulfonium hexafluoroantimonate salts.

2.2. 실험방법

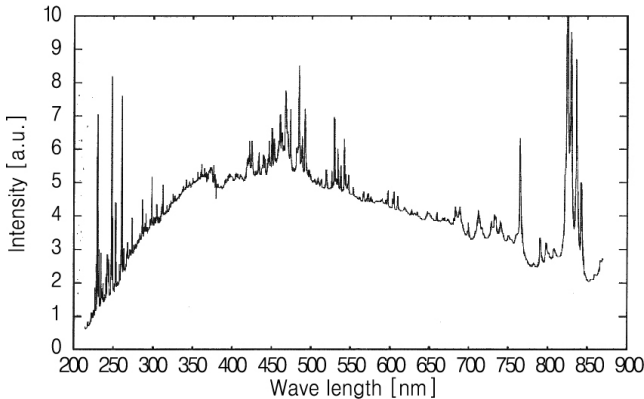
2.2.1. 접착제 및 시편 제조

자체 제작한 반응·혼합기에 두 가지 poly(ethylene/butylene) 고무수지와 양이온 광가교제를 넣고 접착부여수지를 Table 3에 나타낸 배합비율로 각각 첨가한 후 130°C에서 8시간 동안 블렌딩 하였다.

위와 같은 방법으로 제조한 접착제를 온도와 속도 조절이 가능한 코터를 이용하여 120°C에서 실리콘 이형지 위에 코팅하여 필름을 제조하고, 연속 시스템이 아닌 Visit GmbH사에서 제작한 1 flash에 1 Hz의 에너지를 발생시키는 flash 타입의 UV 조사장치를 이용하여 고무수지를 가교(crosslink) 하였다. 에너지의 양은 flash의 횟수에 의해 조절 할 수 있고, 스펙트럼의 분포는 230~900 nm이나 Figure 2에 보는 바와 같이 280~600 nm가 주를 이루고 있다.

Table 3. Formulation of PSAs

	L-207	L-1203	P-90
PSA1	25	20	55
PSA2	20	25	55
PSA3	15	40	45

**Figure 2.** Emit spectrum from V 900 UV radiation equipment of Visit GmbH Company.

2.2.2. 전단접착강도(Shear Strength)

전단접착강도는 ISO 4587과 EN 1465의 시험 방법으로 스테인리스 스틸(25×100 mm²)을 isopropyl alcohol로 세척하고, 점착 필름을 폭과 길이를 각각 25×25 mm²의 점착면적으로 스테인리스 스틸에 점착한 후 다른 스테인리스 스틸로 붙이고 1.0 kg의 롤러로 2회 굴러 압착시킨 후 온도 20°C, 습도 50%에서 24시간 경과 후 상온에서 10 mm/min의 속도로 측정하였다.

2.2.3. 박리강도(Peel Strength)

박리강도는 DIN EN 1939의 시험규격에 의거하여, 스테인리스 스틸(25×100 mm²)을 1000 mesh 연마지로 표면을 연마한 후 isopropyl alcohol로 세척하여 준비하고, 점착필름(12.5×800 mm²)을 점착시키고 1.0 kg의 롤러로 2회 왕복 이동하여 압착한 후 온도 20°C, 습도 50%에서 24시간 경과 후 상온에서 300 mm/min의 속도로 측정하였다.

2.2.4. Shear Adhesion Failure Temperature (SAFT)

SAFT 측정은 ASTM 4000의 시험규격에 의거하여, 다양한 종류의 점착부여수지와 블렌딩하여 제조한 점착제를 25×25 mm²의 크기로 스테인리스 스틸에 붙이고 24시간 후 500 g의 추를 달아 실험하였다. 1 °C/min의 속도로 온도를 승온시키고 이때 점착필름이 스테인리스 스틸에서 떨어지는 시간을 측정하여 최종 파괴 온도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 점착부여수지 선정

다양한 점착제 중에서 poly(ethylene/butylene) 고무수지에 적합한 점착부여수지를 선정하기 위하여 두 가지 고무수지와 점착부여수지를 25:25:50으로 블렌딩하여 제조한 점착제의 전단강도와 SAFT를 측정하여 poly(ethylene/butylene) 고무수지에 적합한 점착부여수지를 선정하였다.

Figure 3에 네 가지 종류의 상업적으로 사용되고 있는 점착제 시료(Control 1~4)를 대조군으로 하여 제조한 점착제의 자동차 부품으로 사용되는 PP와 ABS를 기재로 측정한 전단접착강도 비교결과를 나타내었다. 대조군의 경우 Control 1의 경우에서 가장 높은 전단접착강도를 나타내었고, Regalite를 점착부여수지로 사용하여 제조한 점착제 대부분 상업용 제품의 경우보다 높은 전단접착강도를 나타내었고 연화점이 증가함에 따라 전단접착강도가 PP와 ABS 두 가지 기재 모두에서 전단접착강도가 증가하는 경향을 보였다. 그러나 상업용 제품의 경우 ABS 기재에서 PP 기재보다 높은 전단접착강도를 보이는 반면 제조한 점착제의 경우 PP 기재에서 더 높은 전단접착강도를 나타내었다.

Keyzer 등은 styrene-isoprene-styrene (SIS) 블록공중합체는 지방족 탄화수소수지와 상용성이 좋고 styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) 블록공중합체는 EB 블록이 수첨 방향족 탄화수소수지와 상용성이 좋다고 보고하였다[11]. 또한, 박 등은 ethylene vinyl acetate (EVA) 공중합체와 방향족 석유수지와 블렌드에서 방향족 석유수지의 연화점이 증가함에 따라서 전단접착강도가 증가한다고 보고하였다[7].

점착제를 실제 현장에 적용함에 있어서 점착제의 온도에 대한 안정성은 매우 중요한 요소들 중의 하나이다. 기본 수지로 사용하는 폴리머에 상용성을 보이는 적절한 점착부여수지 등의 첨가제를 선정한다면 이러한 열적안정성을 보완해 줄 수 있을 것이다[11]. Table 2의 다양한 점착부여수지를 이용하여 같은 배합비율로 제조한 점착제의 PPrIwo에서의 SAFT 측정 결과를 Figure 4에 나타내었다. 기재로는 PP를 사용하였다. 수첨 지환족 석유수지를 사용한 경우가 수첨 방향족 석유수지나 쿠마론-인덴 수지를 이용하여 제조한 점착제에 비해 다소 높은 내열성을 보였다. 수첨 지환족 석유수지의 연화점이 증가함에 따라 SAFT가 감소하는 경향을 보였지만 대조군의 Control 1보다 높은 SAFT값을 나타내었다.

쿠마론-인덴 수지와 수첨 로진은 고온에서 poly(ethylene-butylene) 고무수지와 블렌딩이 잘 되지 않고, 저온으로 온도가 내려가면 고무수지와 점착부여수지

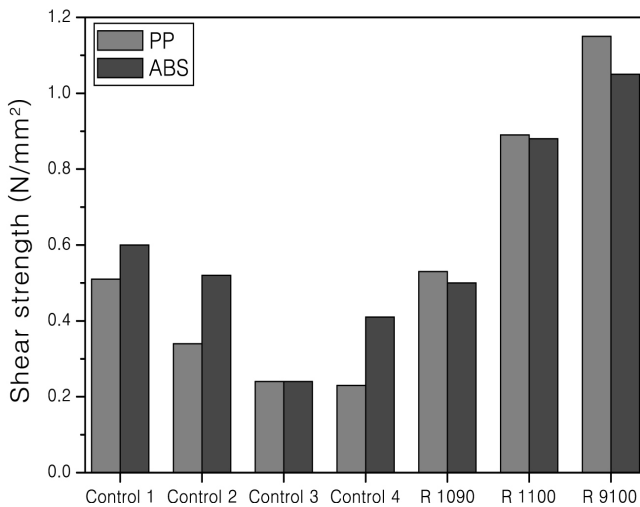


Figure 3. Comparison of shear strength for the commercial and prepared PSAs.

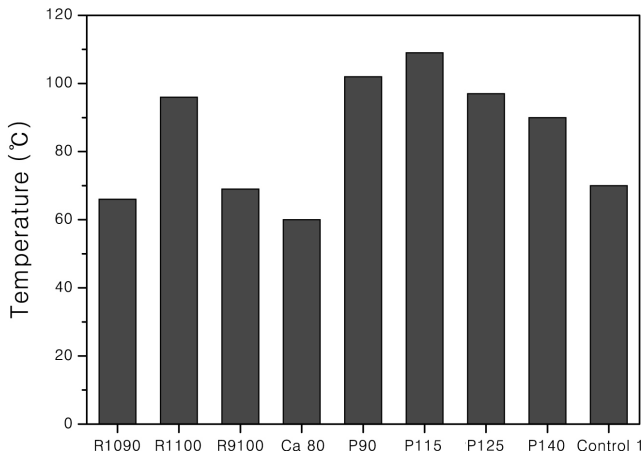


Figure 4. SAFT of prepared PSAs blended with various tackifier on PP substrate.

가 분리되는 현상을 보여 필름으로 제조할 수 없었으나 대부분의 석유수지는 이와 같은 문제점을 발생하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 수침 지환족 석유수지인 P-90을 poly(ethylene-butylene) 고무수지와 블렌딩에 사용하기에 최적의 점착부여수지로서 선정하여 연구를 진행하였다.

3.2. UV 조사량에 따른 영향

앞선 실험을 통해 선정한 P-90 점착부여수지를 50 wt%로 일정하게 하고, polyol group을 함유한 poly(ethylene/butylene) 고무수지의 함량을 변화해 가면서 점착제를 제조하고 그에 따른 점착제의 박리강도 값을 관찰하였다(Figure 5). Polyol group을 함유한 고무수지의 함량이 증가함에 따라 상대적으로 epoxy group을 함유한 poly(ethylene/butylene) 고무수지의 함량은 상대적

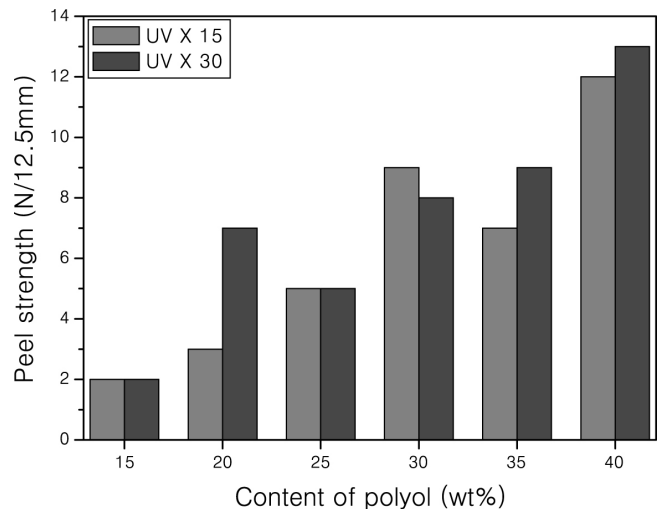


Figure 5. Peel strength of PSAs as a function of polyol contents at a constant contents of tackifier.

으로 감소하게 되었다. Polyol group을 함유한 poly(ethylene/butylene) 고무수지의 함량이 증가함에 따라 제조한 점착제의 박리강도는 증가하였고, UV 조사량을 두 배로 증가시켜 조사하였을 경우에도 마찬가지로 polyol group을 함유한 poly(ethylene/butylene) 고무수지의 함량이 증가함에 따라 제조한 점착제의 박리강도는 증가하였다. 또한 같은 배합비율에서 poly(ethylene/butylene) 고무수지내의 polyol group이 증가함에 따라 더 많은 결가지 사슬을 형성하여 UV 조사량이 증가함에 따라 대부분의 경우에서 박리강도 값이 증가하고 있는 것으로 판단된다. 일반적으로 polyol group의 함량이 증가함에 따라 흐름 특성(flow characteristics)이 향상된다고 보고되었다[12]. 점착제의 흐름성은 표면에 젖음성(wetting)을 증가시키기 때문에 박리강도가 증가한 것으로 해석될 수 있다.

또한 세 가지 다른 피착제를 이용하여 UV 조사량을 15회로 하였을 때의 polyol group의 함량에 따른 SAFT 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 배합비가 일정한 경우에는 피착제에 따른 변화가 일정한 경향성을 나타내지 않았지만 피착제를 coat로 사용하였을 경우가 좀 더 높은 SAFT 결과를 보였다. 또한, 피착제를 coat로 사용한 경우에는 polyol group의 함량이 30 wt%에서 최대값을 보였고 ABS를 피착제로 측정하였을 때는 polyol group의 함량이 20~25 wt%에서 최대값을 보이고 점차 감소하였다. 그러나 PP를 피착제로 하였을 때는 polyol group의 함량이 증가함에 따라 SAFT 값이 점차 감소하는 경향을 보였다. Figure 5에서의 박리강도 결과와 유사하게 polyol group의 함량에 따른 점착제의 흐름성이 제조한 점착제의 기재에 따른 내열성에 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다[12].

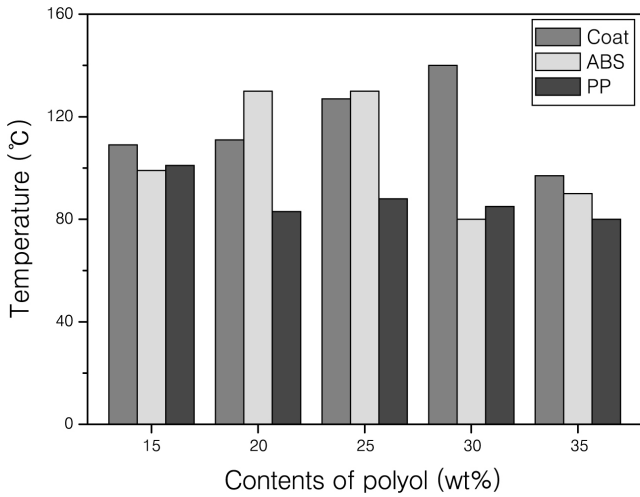


Figure 6. SAFT of PSAs as a function of polyol contents at a constant contents of tackifier with different substrate.

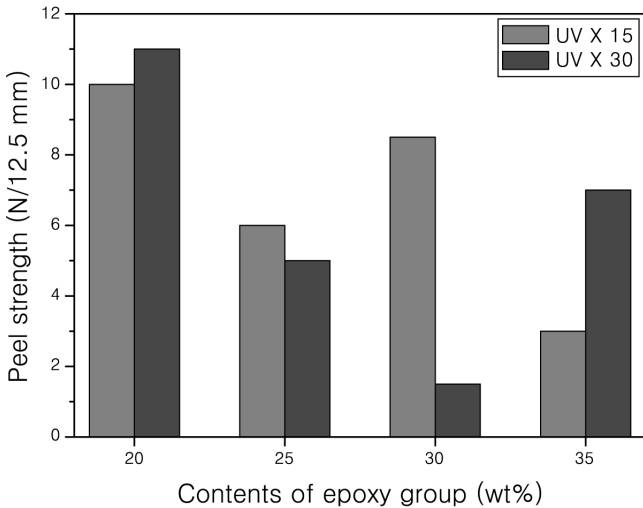


Figure 7. Peel Strength of PSAs as a function of epoxy group contents at a constant contents of tackifier with different UV irradiation.

이와 반대로 polyol group을 함유한 poly(ethylene/butylene) 고무수지의 함량을 20 wt%로 일정하게 하고, epoxy group을 함유한 poly(ethylene/butylene) 고무수지와 점착부여수지의 조성을 변화하면서 박리강도의 변화를 관찰하였다. Figure 7에서 보듯이 UV를 15회 조사하였을 때는 epoxy group의 함량이 증가함에 따라 박리강도가 감소하다가 30 wt%일 때 다시 증가하였다. 그러나 35 wt%에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 그러나 UV 조사를 두 배로 증가시켜 조사하였을 때는 epoxy group의 함량이 30 wt%까지 박리강도는 감소하였으나 35 wt%일 때 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 UV 조사량과 epoxy group의 함량에 따른 일정한 경향성은 확인할 수 없었다.

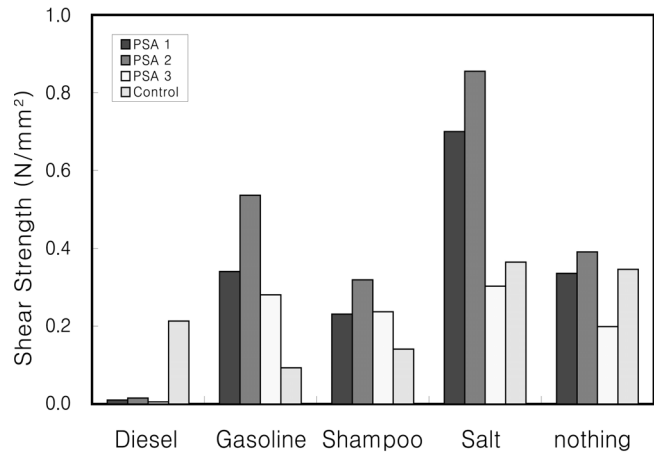


Figure 8. Effect of various pollution materials on single lap shear strength.

3.3. 노화(Aging) 시험

일반적으로 접하기 쉬운 화학물질에 의한 오염에 따른 점착물성 변화를 관찰하기 위하여 Table 3과 같은 배합비로 점착제를 동일 방법으로 제조한 후 대조군의 점착제 시료 (Control 1)과 비교 평가하였다.

오염원 시료로서는 자동차 연료로 사용되는 디젤 (diesel)과 가솔린(gasoline), 자동차 세척액(shampoo), 소금물(salt)을 사용하였다. 각각의 전단점착강도 측정용 시편을 오염원 시료가 담긴 용액 속에 7일간 침지시켰다가 전단점착강도를 측정하였다. 소금물은 포화용액으로 제조하여 40°C에서 20일 동안 전단점착강도 측정용 시편에 분무 후 측정하였다.

Figure 8에 오염물질에 대한 전단점착강도 측정결과를 나타내었다. 모든 실험조건에서 epoxy group의 함량이 적은 PSA 2 시편이 PSA 1을 사용한 경우보다 더 높은 전단점착강도를 보였다. 대조군인 Control 1 시편은 디젤용액에 침지시 약 70%의 전단점착강도의 감소를 보인 반면 제조한 점착제는 대부분 디젤용액내에서 점착면의 팽윤 현상으로 인해 쉽게 떨어져 매우 낮은 전단점착강도를 보였다. 그러나 가솔린 용액에 침지시킨 경우 대조군의 경우 70% 이상의 전단점착강도의 감소를 보였지만 제조한 점착제는 반대로 전단점착강도의 소폭 상승효과가 나타났다. 또한 염분에 대한 저항성을 측정된 결과 대조군은 비슷한 결과를 보였지만 제조한 점착제의 경우 두 배 이상의 전단점착강도를 얻을 수 있었다. 또한, 점착부여수지의 함량이 감소함에 따라 전체적으로 대조군과 유사한 전단점착강도를 나타내었다.

이와 유사한 결과로서, 박 등은 EVA와 방향족 탄화수소수지와 블랜드에서 방향족 탄화수소수지의 연화점이 증가함에 따라 제조한 핫멜트 점착제의 저장 탄성률이 증가하고 저온에서의 전단점착강도가 증가

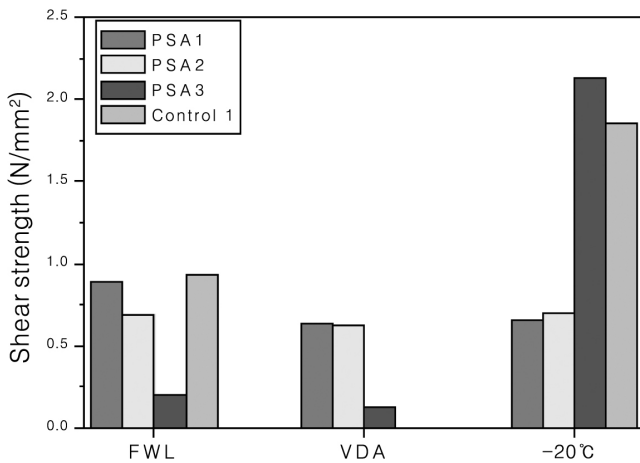


Figure 9. Effect of aging conditions on single lap shear strength.

한다고 보고하였다[7].

내후성 시험을 통해 제조한 점착제 및 대조군의 내수성, 내열성, 내염성, 내한성을 측정하였다. 온도 및 습도에 대한 저항력을 측정하기 위해 시편을 70°C, 100% RH의 조건에서 240시간 동안 유지한 후 전단접착강도를 측정하였다 (FWL). 또한, 70°C, 100% RH 조건에서 24시간 유지 후 3주간 소금물(salt water)을 분무한 후 전단접착강도를 측정하였다 (VDA). 마지막으로 -20°C에서 48시간 동안 냉동 보관 후 전단접착강도를 측정하였다.

Figure 9는 위 세 가지 방법으로 온도, 습도, 염분에 대한 영향을 측정한 결과를 나타내고 있다. 점착 부여수지를 많이 함유한 점착제 시료의 경우 상대적으로 높은 전단접착강도를 나타내었고, 저온에서는 점착부여수지의 함량이 적은 시료에서 두드러지게 높은 전단접착강도 결과를 보였다.

제조한 점착제의 실제 적용 가능성을 판단하기 위하여 자동차용 부품에 제조한 점착제와 대조군 시료를 직접 적용하여 tear force를 온도를 달리하여 측정하였다. 제조한 점착제는 PSA 1과 PSA 3를 5:5의 배합비율로 혼합하여 사용하였다.

상온에서는 제조한 점착제가 대조군에 비해 높은 강도를 보였지만 저온에서는 두 가지 모두 유사한 강도를 보였다.

본 실험에서 제조한 점착제는 저온에서 고온으로 온도가 증가함에 따라 점착력의 감소가 발생하였지만, 대조군으로 사용한 점착제는 -20°C에서 상온보다 대략 두 배 이상의 높은 점착력을 보이고 60°C에서도 상온과 유사한 점착력으로 보이는 온도에 대한 안정성을 나타내었다.

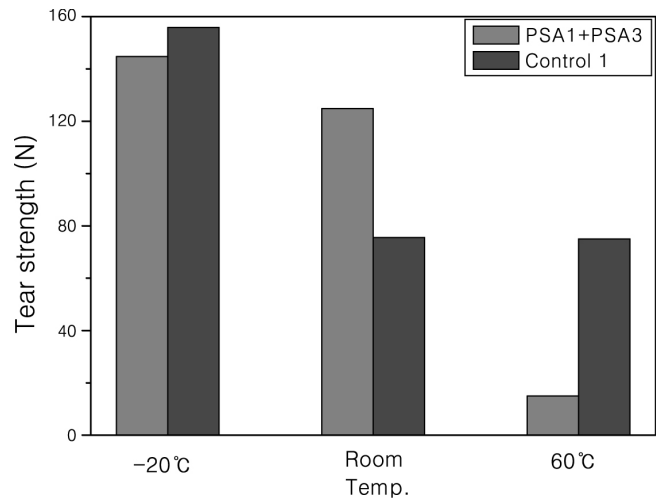


Figure 10. Tear force of PSA-bonded assembly parts used in automobile industry.

4. 결 론

본 실험을 통해 poly(ethylene/butylene) 고무수지를 이용하여 용매를 사용하지 않는 친환경적이고 준구조용으로 사용 가능한 UV 경화형 점착제를 제조하였다.

Poly(ethylene/butylene) 고무수지 내의 polyol의 함량과 UV 조사 횟수가 증가함에 따라 제조한 점착제의 박리강도가 증가하였고, polyol의 함량이 15~25 wt%에서 ABS와 PP에 대한 우수한 전단접착과피온도를 얻을 수 있었다.

일상생활에서 쉽게 접할 수 있는 오염원에 대한 내후성 시험결과 디젤을 제외한 가솔린, 샴푸, 소금물에서 대조군보다 우수한 내수성, 내염성, 내약품성을 확인할 수 있었고, 온도와 습도의 가혹 조건하에서도 대조군과 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

사 사

박영준은 Brain Korea 21 과제를 통한 교육부의 연구비를 지원받아 수행되었음을 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. Benedeck and L. J. Heymans, Pressure Sensitive Adhesive Technology, New York, Marcel Dekker Inc (1997).
2. G. Gierenz and W. Karmann, Adhesives and Adhesive Tapes, Weinheim, Wiley-VCH (2001).

3. 빙광은, 박용인, *고분자과학과 기술*, **6**, 585 (1995).
4. J. Garrett, P. A. Lovell, A. J. Shea, and R. D. Viney, *Macromol. Symp.*, **151**, 487 (2000).
5. A. T. Hu, R. S. Tsai, and Y. D. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1863 (1989).
6. H. H. Shin and G. R. Hamed, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 333 (1997).
7. Y. J. Park and H.-J. Kim, *Int. J. Adhes. & Adhes.*, **23**, 383 (2003).
8. Schneider, Radiation Cured Pressure Sensitive Adhesives, Kraton Polymers (2000).
9. J. R. Erickson and B. Wilson, Technical Bulletin of Kraton Liquid Polymers, March (2004).
10. N. D. Keyzer and X. Muijldermans, *Adhes. & Sealants Ind.*, March (2003).
11. J. M. Tancrede and C. F. Diefl, *Adhes. Age.*, December (1996).
12. US Patent 5478494.