

수발포 기술을 적용한 열가소성 고무 Weatherstrip 특성

이성훈[†] · 김진국^{*}

현대 · 기아자동차(설계개선 1팀), *경상대학교 공학연구원
(2003년 6월 28일 접수, 2003년 9월 2일 채택)

Characteristics of Thermoplastic Vulcanizate Weatherstrip Prepared by Water-Foaming Technique

Seong Hoon Lee[†] and Jin Kuk Kim^{*}

Engineering Improvement Team 1, Hyundai Motor Company,
700, YangChung-dong, Buk-ku, Ulsan 683-791, Korea

*Engineering Research Institute of Gyeongsang National University,
900 Gazwa-dong, Chinju, Gyeongsangnam-do 660-701, Korea

[†]e-mail : shoonlee@hyundai-motor.com

(Received June 28, 2003; accepted September 2, 2003)

초록 : 에틸렌-프로필렌 디엔 고무 (EPDM)와 같은 열경화성 탄성체는 자동차의 스폰지 웨더스트립 (sponge weatherstrip)에 적용되는 주 재료이다. 그러나 열경화성 탄성체의 특성 때문에 환경적인 문제가 야기된다. 더구나 EPDM 재료의 weatherstrip 제조 시 배합, 가류와 같은 여러 생산 공정을 거쳐야 함으로 생산 단계별 품질산포가 크고 제품의 형상 유지가 어려워 품질의 안정성이 떨어진다. 따라서 재활용과 획기적인 제조기술 그리고 수발포를 할 수 있는 새로운 열가소성 가황체 (TPV)재료 개발로 종래의 EPDM 웨더스트립 제조 문제들을 개선이 필요하게 되었다. 본 연구에서는 TPV 수발포 공정에서의 발포체의 밀도와 구조적인 면을 물의 양과 발포 온도 등의 가공 조건들의 영향을 수행하여 TPV가 수발포로서 균일한 발포체를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 연구결과 EPDM 웨더스트립의 많은 재활용이 곤란한 문제점 등을 해결할 수 있고, 이 새로운 발포 기술은 고무산업에 돌파구를 만들어 나갈 것으로 기대된다.

ABSTRACT : Thermosetting elastomer such as EPDM (Ethylene Propylene Dien Rubber) has been applied to the sponge weatherstrip of a vehicle as a main material. However, the thermosetting elastomers have limited recycling and have brought about the environmental problems. Furthermore, many steps of the manufacturing process such as formulation, mastication and vulcanization make difficult to control uniformity of the end-products. These problems of current EPDM weatherstrip necessitated development of a new recyclable material, Thermoplastic Vulcanizates (TPV). In this study the influence of the water contents, and the processing conditions. On the foam density and structure in water blowing process was carried out. We found that TPV also can be foamed with water, maintaining the uniformity form this study. Therefore, many inevitable problems of EPDM weatherstrip can be solved, and this new technique is expected to take a roll of making a breakthrough in the rubber industry.

Keywords : TPV, EPDM, water foaming, weatherstrip, extrusion, cell, set.

1. 서론

자동차용 웨더스트립 (weatherstrip)은 차체를 밀폐시키기 위한 부품으로 각종소음, 물, 먼지 등이 차량 내부에 유입되는 것을 차단한다. 비발포고무 또는 발포체 (foam)의 형태로 이용되는 웨더스트립 사용 재료는 주로

내후성이 우수한 에틸렌-프로필렌 디엔 고무 (EPDM)가 사용되고 있다.^{1,2}

그러나 이 경우 배합, 혼련, 가류와 같은 생산공정의 복잡화로 인해 생산 단계별 품질산포가 크고 제품의 형상 유지가 어려워 품질의 균일성이 만족스럽지 못하다. 또한 가류공정을 필수적으로 거쳐야 하기 때문에

생산속도의 향상이 어려워 생산성이 떨어지고, 재활용이 난해하여 생산 공정시 발생하는 폐기물 부분과 폐차시 발생하는 웨더스트립 부품의 소각 및 폐기로 환경적으로 문제가 되고 있다.

따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 성능측면에서 고무와 유사한 탄성을 나타내어 고무재질을 대체하도록 하며, 생산적 측면에서는 열가소성 플라스틱과 유사한 공정을 적용하여 생산공정의 단순화 및 품질 안정성을 향상시킬 수 있는 열가소성 고무를 적용이 확대되는 추세에 있다. 특히 열가소성 고무를 재활용성이 우수한 환경친화적인 소재인 장점을 가진다.

그러나 열가소성 고무는 현재 비발포체 형태의 웨더스트립인 glass run channel 및 belt line 웨더스트립으로의 적용은 무리가 없으나 발포체 형태의 웨더스트립인 door side, body side, tail gate 및 hood seal로의 적용은 어려움에 처해있다.³ 따라서 본 연구에서는 열가소성 고무의 발포특성과 그 성능에 대하여 고찰하였다.

열가소성 고무 발포 기술로는 화학발포제를 이용하는 기술이 일반적이나, 이 경우 형상 유지성 및 생산 기술은 용이하나 발포 셀 크기 및 분산 조절이 난해하여 품질의 안정성이 저하된다. 특히 영구변형성이 부족하여 밀폐성 저하를 초래하며, 화학발포제가 재질에 잔류하게 되어 재활용에 어려움이 있다.⁴

따라서, 본 연구에서는 물을 이용하여 열가소성 고무를 발포하는 기술을 적용하여 재질의 재활용을 가능하게 했으며, 발포 셀의 미세구조를 조절하여 밀폐성능을 향상시키고자 하였다. 또한 압출기법 및 생산공정의 최적화로 single bulb 및 dual bulb type 등 다양한 단면구조의 제품을 생산하여 기존 EPDM 대비 우수한 성능을 얻는 방안을 검토하였다.

2. 연구배경

열가소성 가황체 (TPV) 특성. 열가소성 고무 (Thermoplastic rubber: TPR)는 크게 올레핀계 (olefinic), 스티렌계 (styrenic), PVC계로 분류할 수 있다. 올레핀계는 다시 TPO(Thermoplastic polyolefin)와 TPV (Thermoplastic vulcanizate)로 나누어질 수 있다. TPV는 열가소성 고무 가황체로서 기존의 열경화형 가황고무의 독특한 특징인 높은 신장율을 나타냄과 동시에 기존의 열가소성 플라스틱의 성형기법으로 다양한 형태의 가공이 가능한 열가소성 탄성재료로 볼 수 있다. 고무와 수지의 단순블렌드인 TPO (Thermoplastic Olefine)에 비해 TPV는 고온물성, 영구변형률, 내오존성, 내용제성, 굴곡 피로저항성 등이 우수하기 때문에 최근 자동차 고무부품을 비롯

한 스포츠용품, 의료용소재, 기계부품 등과 같은 다양한 분야에 응용이 시도되고 있다.

열가소성 가황체 (TPV)는 동적가교로 불리우는 새로운 개념의 블렌드 방법으로 고무성분과 수지성분이 높은 전단응력 하에서 혼합되는 과정 중에 고무성분을 가교시킴으로써 고무성분이 미세한 입자로 형성되어 수지 연속상에 고르게 분산되어 있는 기능성 소재이다. 이와 같이 TPV는 열가소성 플라스틱의 가공성과 기존 고무 (화학적 가교물)의 기능이 결합된 고분자이다.

기존의 고무와는 다르게 열가소성 고무는 가황공정이 필요치 않고 어느 특정 온도 영역에서 탄성체의 특성을 나타낸다. 열가소성 고무의 기존 가황고무 대비 장단점으로는 다음과 같이 설명할 수 있다.⁵⁻⁸

열가소성 고무는 크게 다음과 같이 두 종류로 구분되어진다.

첫째, 연속적인 soft segment와 hard segment를 가지는 사슬 분자로 이루어진 블록 공중합체 type이 있으며, 이는 열가소성 폴리우레탄, 에테르-에스테르 블록 공중합체, 에테르-아마이드 블록 공중합체, 스티렌-디엔 공중합체 그리고 스티렌-에틸렌-부틸렌 공중합체가 해당된다.

둘째, 폴리프로필렌 (PP)과 폴리 올레핀과 같은 연속상의 열가소성 매트릭스에 가황된 고무 입자들이 분산된 올레핀계 탄성 복합체로 구분되어 진다.

그러나 블록 공중합체 형태의 경우 Figure 1과 같이 hard segment가 상온에서 경직된 영역으로 응집하여 물리적인 가교형태를 형성하며 soft segment가 재질의 유연성을 조절하는 역할을 하나, 동적 탄성의 부족으로 동적 물성이 요구되는 부위의 적용이 어려우며, 고온 적용시 hard segment 영역의 물리적인 가교 형태가 사라지게 되어 탄성체로서의 기능이 상실되게 된다.

올레핀계 탄성체 혼합 형태의 경우는 먼저 고무부분의 가교를 수행한 이후 잘게 분쇄하여 열가소성 올레핀과 혼합 및 분산시켜 Figure 2와 같이 동적 가교를 통하여 연속적인 열가소성 매트릭스에 가황된 고무 입자가 분산된 형태로 만들어 진다.

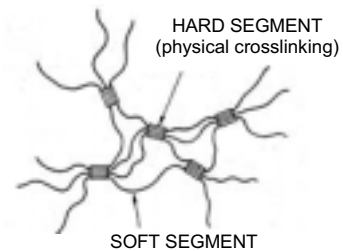


Figure 1. Structure of block copolymer type TPE.

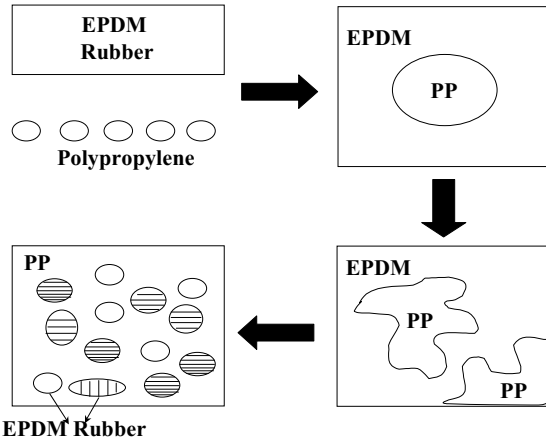


Figure 2. Schematic representation of the morphology formed during EPDM / PP blend.

이 특징으로는 완전가화된 고무가 균일하게 분산되어 탄성체로서의 특성을 나타내어 동적 특성을 요하는 부품으로의 적용이 가능하며, 매트릭스 상의 재질 조절에 의해 폭넓은 온도 분위기에서 적용 가능한 특징을 갖고 있다.

TPV 발포 기술. 웨더스트립의 밀폐를 필요로 하는 부위에 재질이 적용되기 위해서는 우수한 동적 탄성을 나타내야 하며, 차량 문의 반복적인 개폐로 인한 변형발생이 최소가 되어야 한다. 또한 문 닫힘 성능 향상을 위해선 유연한 하중을 나타내야 한다. 그러므로 이러한 성능을 만족시키기 위해서 발포체가 현재 적용되고 있다.

발포기술로는 화학발포제를 사용하여 일정온도 이상 상승시 발포제가 분해되어 N₂, CO₂, NH₃와 같은 가스가 발생되어 폼 구조를 형성하게 되는 화학발포 방법이 현재 고무스폰지에 일반적으로 적용되고 있다. 일반적으로 기존의 EPDM 고무에 적용되는 발포제로는 azodicarbonamide (ADCA)와 P,P'-oxybis benzene sulfonyl hydrazide (OBSH) 등이 있다. 그러나 이러한 발포가스 대부분이 인체에 유해하여 작업환경 저하를 초래하며, 발포가스가 스폰지 내부에 잔존하게 되어 웨더스트립에 오취발생을 일으킨다.

TPV의 발포기술에서도 기존 가황고무에서와 같이 발포제를 사용하여 발포하는 기술이 발표되고 있다. 이 경우 기존의 플라스틱 압출설비에 별도의 설비 도입없이 생산이 가능하며, 형상유지성이 좋아 복잡한 단면구조의 웨더스트립 생산에 잇점이 있으나, 발포 셀의 크기 및 분산 조절이 난해하여 고성능의 제품을 얻기가 어렵다. 또한 발포가스에 의한 작업 환경성 저하, 오취 및 재활용성 저하를 초래한다.⁴

상기의 문제점을 해결하고자 발포제로서 화학발포제

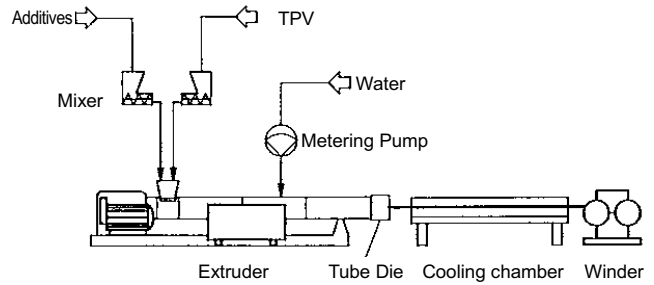


Figure 3. Schematic procedure of TPV water foam technique.

대신 물을 사용하여 물리적으로 발포하는 기술이 개발되고 있다. 즉, Figure 3과 같이 TPV와 기타 첨가제를 압출기에 투입하고 용융한 후 일정량의 물을 투입하여 고압상태에서 용융된 재료와 완전 혼합한 후 tube die에서 상압으로 감압시키므로 압출기내에서 고압 응축되어 있던 물이 기화되면서 재질 내에 셀을 형성시켜 폼 구조를 생성시키는 기술이다.⁹

그러나 이 기술은 압력차에 의한 물리적 발포 기법이므로 제품의 형상유지가 어렵고 특히 복잡한 구조의 제품생산이 난해하며, 셀 크기 및 분포가 불균일해 제품의 성능저하를 초래하는 단점이 있는 반면, 물에 의한 발포를 이루기 때문에 100% 재활용 가능한 환경친화적인 방법으로 이에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행중에 있다.

3. 실험

실험방법.

수발포 : 본 연구에 적용한 압출기는 단축스크류 압출기로서 L/D가 30인 것을 사용하였다. 또한 물의 효과적인 주입을 위해 물의 이송용량이 0.02~10 mL/min인 고압 펌프를 사용하여 160~200 bar의 주입압력을 나타내게 하였으며, 물 주입 port를 L/D=18에 위치하여 물이 주입된 후 용융 상태의 TPV와 완전한 혼합 및 분산이 되도록 하였다. Figure 4에 수발포 공정도를 나타내었다. 이와 같이 물을 사용하여 발포하는 물리적 발포 기법을 사용하여 압출기 조건 및 물 함량에 따른 발포 밀도의 상관관계 및 발포 셀 구조간의 관계를 유도하였다. 복잡한 단면 구조의 웨더스트립 생산을 위한 다이 구조 기준설정을 위해 다이 간격 (die opening gap)에 따른 발포도를 비교하여, 제품의 요구되는 성능에 따른 최적의 발포기술을 확립하여, 자동차 hood seal 제품을 단일과 이중 형태의 단면 형상에 따라 생산하여 기존 고무재질 적용품과 성능 비교를 했다. 또한 화학

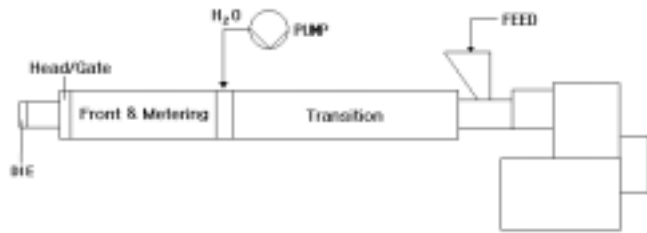


Figure 4. Process diagram of water foam.

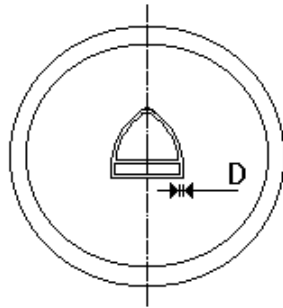


Figure 5. Shape of die for water foam.

발포 대비 수발포 제품의 성능비교를 다양한 조건에서 하였으며, 수발포 제품의 재활용성을 알아보기 위해 재활용 횟수에 따른 제품의 성능을 측정하였다.

압출기술에서 가장 중요한 점은 압출기내에서 재질의 용융 흐름성이며, 이는 압출기내의 압력에 의해 결정되어진다. Figure 5와 같은 single bulb type의 제품 압출용 다이의 간격을 변화시키면서 ($D_1=3.0$, $D_2=1.78$, $D_3=1.35$ mm) 압력변화와 흐름성 변화를 유도해, 각 조건에 따른 제품의 성능을 비교하였으며, 복잡한 단면구조의 웨더스트립 생산을 위한 다이 구조 기준설정을 하였다.

비교 시험의 일관성을 위해 용융 TPV 재질의 온도는 175 ± 1 °C, 스크루 속도는 84 rpm으로 유지하여 실험 하였다.

실험 재료 : 본 실험에서는 AES (Advanced Elastomer Systems)사의 올레핀계 TPV (Santoprene 121-68W228) 제품을 사용하였다.

4. 결과 및 토론

수발포용 TPV 재료. 본 연구에서 적용한 TPV는 올레핀 매트릭스상에 가류처리된 EPDM이 입자 형태로 분산되어 있는 형태를 나타낸다. 그러므로 EPDM의 가류처리 방법, 가류도, 입자 크기 및 EPDM과 올레핀 간의 계면 특성에 의해 TPV의 물성은 좌우되게 된다. 특히 TPV의 동적 특성 즉, 탄성을 나타내는 역할을 하는 성분은 EPDM이며, EPDM의 가류 정도 및 크기에 따라

Table 1. Comparison of Mechanical Properties Depending Curing Condition of EPDM/PP Blend (TPV)

mechanical properties	partial cure	complete cure
hardness	Hs 81	Hs 84
tensile strength(psi)	583	1905
elongation(%)	630	430
100% modulus	412	725
compression set	78%	31%

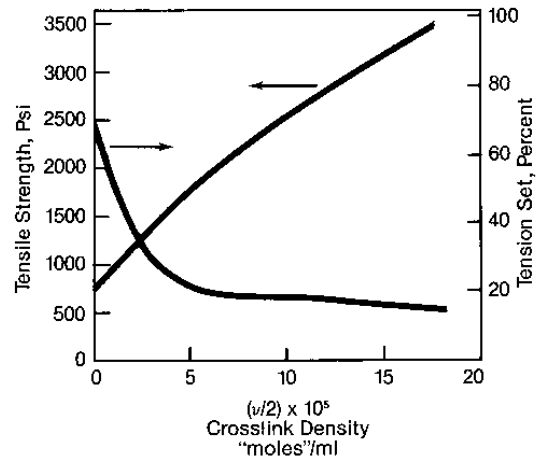


Figure 6. Tensile strength and tension set vs crosslink density of santoprene 121-68W228.

올레핀과의 블렌드 및 TPV 물성이 Table 1 및 Figure 6과 같이 크게 좌우되며, 본 연구에서는 폐놀 계통의 가류제를 사용하여 완전가류 형태의 EPDM을 도입하여 EPDM과 올레핀 매트릭스 간의 젖음 표면 장력 (wetting surface tension), $\Delta\gamma$ 을 낮추어 올레핀 매트릭스와 EPDM 간의 상용성을 높여 우수한 물성을 나타내었다.

대개의 경우 입자 크기가 작을수록 물성이 향상되는 경향을 나타내므로, 본 연구에서는 1~5 μm 입자 크기 EPDM을 도입 및 적용하여, TPV 재료 물성을 고찰하였다.

수발포 TPV 압출기술. TPV는 가류공정 없이 플라스틱의 가공공정과 같이 압출냉각 후 바로 제품화 가능한 장점을 갖고 있다. 따라서 최적의 가공조건 설정을 위해 다양한 조건하에서 시험하여 각 압출공정 변수에 따른 제품의 성능을 비교하였다.

물 투입량에 따른 압출생성물의 발포체 밀도를 비교 시험한 결과를 Figure 7에 나타내었다.

주입된 물의 량을 증가함에 따라 발포체 밀도는 감소하며, 특히 물의 량이 2.5 wt% 이하에서는 발포체 밀도의 급격한 감소를 보이는 반면, 2.5 wt% 이상에서는 더 이상 발포체 밀도의 감소를 보이지 않으며, 셀 크기

가 커지고 붕괴되는 현상을 나타내었다. 이는 첨가된 물의 양이 지나치게 증가 시 용융 TPV와의 용해도 및 분산성이 급격히 감소하기 때문이다. 특히 다이 간격이 작을수록 폼 밀도가 작았으며, 이는 간격이 작을수록 다이 출구에서 압력차가 크기 때문이다. Figure 9에 다이 출구에서 수발포되는 개념도를 나타내었다.

Figure 8에 보면 D1 ($D=3.0$ mm)과 같이 다이 간격이 큰 경우 투입 물량에 관계없이 다이 압력이 일정하였지만, D2 ($D=1.78$ mm)와 D3 ($D=1.35$ mm)의 경우 주입된 물의 양이 증가됨에 따라 다이 압력이 상승되었다. 특히 다이 간격이 작을수록 물의 양에 따른 다이 압력의 급격한 상승을 나타내었다. 이는 용융물이 포화 상태 (물의 농도 0.25 wt% 이상) 가 되고 나면, 여분의 물은 수지 용융물과 혼합되지 못하고 증기압의 상승만을 유발하며, 이 증기압은 다이 압력 상승으로 작용하기 때문이다.

Table 2. TPV Material Properties Used in This Study

items	value	test unit
NON-FOAMED MATERIAL		
hardness	68	Shore A
gravity	0.96	-
FOAMED MATERIAL		
tensile strength	0.14	Mpa
elongation	100	Percent
100% modulus	0.14	Mpa
gravity	0.16	-
compression set (50% deform × 22hr)	9.1	23 °C
	39.1	70 °C
	46.8	100 °C
compression load	390	Grams

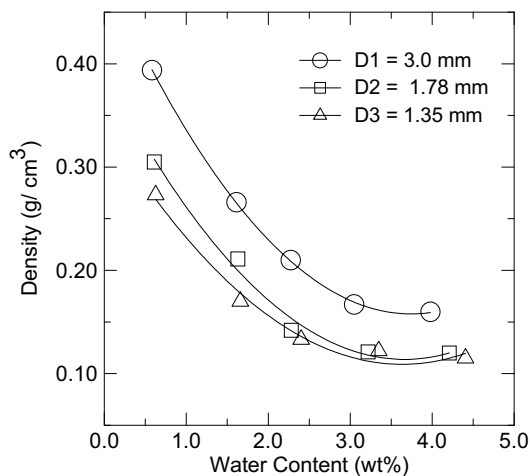


Figure 7. Density of the TPV foam vs. injected water content at various die opening gap.

물의 주입량에 따른 셀 생성 정도를 알아보기 위해 각 다이 별 물의 주입량에 따른 셀의 밀도를 비교하였다 (Figure 10).

위와 같은 시험결과를 종합하여 다이 간격을 1.78~2 mm, 물투입량을 2~2.2 wt%, 압출기 각 위치에 따른 온도조건을 Table 4와 같이 설정하여 실험하였다.

Table 3과 같은 조건으로 압출하여 Figure 11과 같은 TPE 수발포 웨더스트립을 EPDM 고무 컴파운드 화학 발포 폼과 비교하여 나타내었다. 발포 셀 구조를 비교하여 볼 때 수발포의 경우가 발포가 잘 이루어졌음을 알 수 있었다. 이 두 제품의 물성을 Table 4에 비교 정리 하였다. 수발포인 경우 화학 발포에 비하여 압축 영구 변형율이 낮아 내구성능이 우수하며, 압축하중이 낮아 차문 닫힘 성능 (closing effort가 낮음)이 양호하게 된다.

TPV의 발포에 일반적으로 알려진 화학발포와 수발포를 비교하기 위하여 동일 재질의 TPV를 사용하여 발포제로 BI chemical사 Hydrocerol BIH-40E (40% citric-

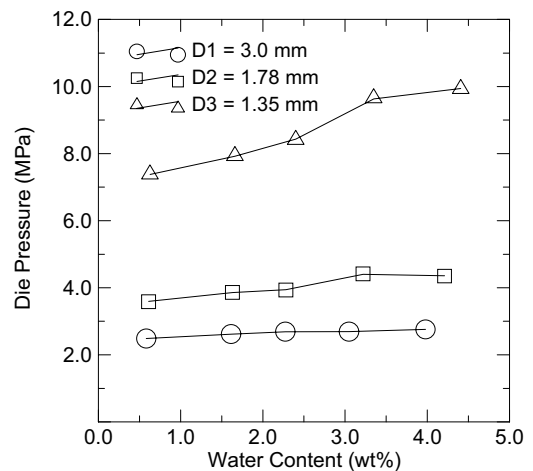


Figure 8. Die pressure vs. injected water content at varied die opening gap of the TPV.

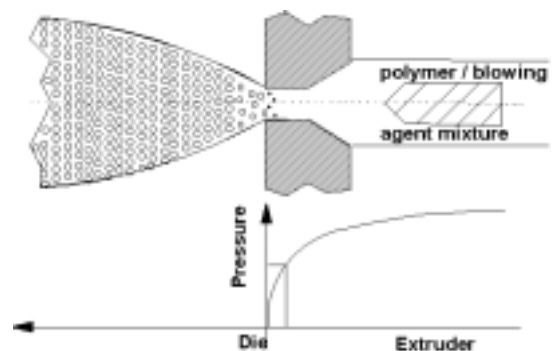


Figure 9. Schematic of water-blown foam at die region.

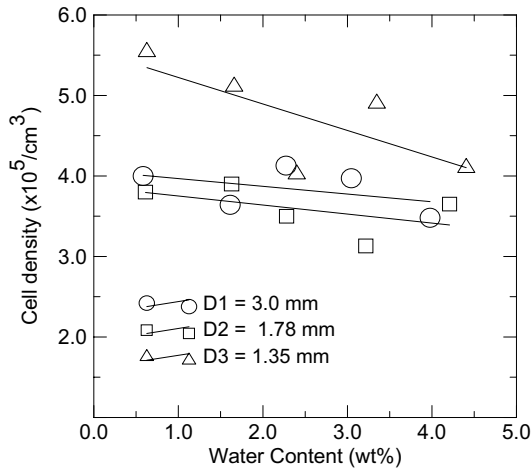


Figure 10. Cell density vs water content at varied die opening gap of the TPV.

Table 3. Extruder Temperature Profile

extruder zones	temp.
feed zone	182 °C
transition zone	171 °C
metering & front zone	165 °C
head/gate	171 °C
die	177 °C
melt temperature	171 °C

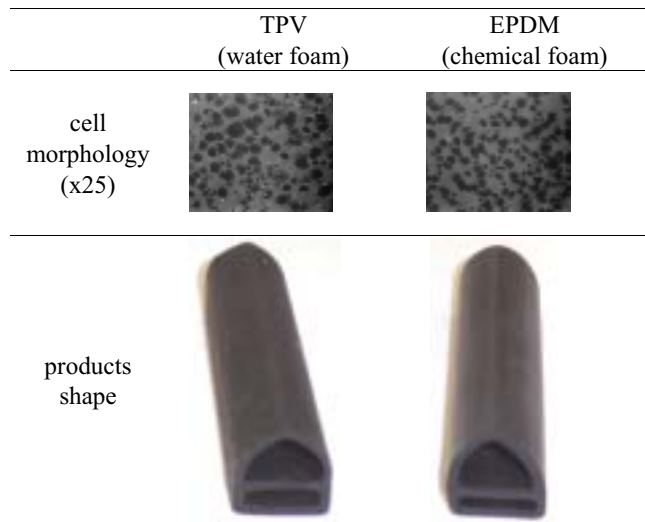


Figure 11. Comparison of water blown TPV (spgr 0.5) and chemical blown EPDM (sp.gr 0.6) weatherstrip.

acid/bicarbonate in PE), BI chemical사 EX-127 (20% azodicarbonamide in PE) 및 DON JIN (USA)사 Unicell 1500 (azodicarbonamide powder)를 사용하여 화학발포 type의 제품을 압축하여 Table 5와 같이 비교하였다.

Table 4. Comparison of Mechanical Properties of Water Foamed TPE and Chemical Foamed EPDM Compound

items	water blown TPV	chemical blown EPDM
gravity	0.5~0.6	0.6~0.7
compression load (kg _f)	1.5~2.5	2.5~4.0
thermal resistance (change rate)	5.20%	17%
freezing resistance (change rate)	12%	15%
compression set	30~35%	35~40%
ozone resistance	No Crack	No Crack
repeat compression set	4~5%	5~7%

Table 5. Comparison of Product Performance of Chemical Foam and Water Foam

items	chemical foam	water foam
density (g/cm ³)	0.42	0.40
permanent set (%)	45	32
100 °C/22 hr		
H ₂ O absorptivity (%)	5.5	3.2
load (N)	36.9	28.8

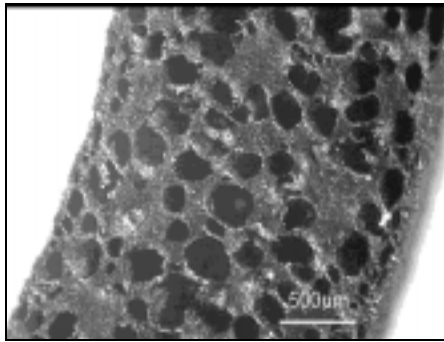
Figure 12에 나타난 재료의 형태를 살펴본 결과 수발포의 경우 셀 크기가 크고, Table 5에 나타낸 바와 같이 우수한 물성을 나타내어 수발포의 장점을 확인할 수 있었다.

이와 같이 수발포 폼 제품의 우수성과 아울러 재활용성을 확인하기 위해 재활용 횟수에 따른 물성을 비교하였으며, Table 6과 같이 3회까지 큰 물성저하 없이 재사용 가능함을 알 수 있었다.

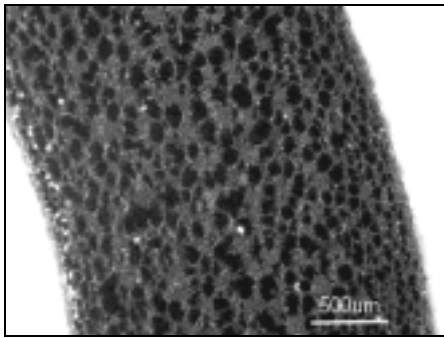
5. 결론

본 연구에서는 기존의 열경화성 고무를 재활용이 가능한 TPV 재질로 대체하기 위해 최적의 재질 및 신규 공법을 개발 적용하였으며, 특히 동적특성의 향상을 위해 페놀류 계통의 가류제를 사용하여 TPV를 개발하였으며, 순수 물을 이용한 물리적 발포기술을 개발하였다.

특히 본 기술의 적용으로 재활용이 불가능하였던 기존품 대비 100% 재활용이 가능해 졌으며, 제품생산 공정시 발생하는 폐기물류 및 폐부품의 재자원화를 통한 환경 오염문제 및 자원절감이 가능해 졌고, 생산공정의 단순화로 제품의 품질편차를 현저히 줄일 수 있고, 생산성 향상으로 생산단가를 감소시키며, 최저밀도의 제품생산으로 차량의 경량화를 이룰 수 있을 것으로 기대되었다.



(a)



(b)

Figure 12. Micrographics of TPV foams. (a) water blown and (b) chemical blown.

Table 6. Comparison of Mechanical Properties by Recycle times

recycle times	0	1	2	3	4	5
shear viscosity (Pa.s)	20.8	19.7	19.2	17.8	16.1	14.7
compression Set (%)	14	16	13	30	49	59
density (g/cm ³)	0.15	0.18	0.2	0.3	0.42	0.37

또한 종래에 적용되었던 TPV 화학발포 제품과의 물성 비교 시험결과 우수한 밀폐성능 및 내구성능을 나타내었으며, 첨단 발포기술 개발로 복잡한 단면 구조의 제품 생산이 가능해 졌다.

References

1. J. W. M. Noordermeer and G. Vroomen, *Technical Information Bulletin*, January (1999).
2. Y. Kobayashi and T. Ondu, US Patent 5574087 (1996).
3. A. Dutta and M. Cakmak, *Rubber Chem. & Technology*, **65**, 932 (1992).
4. D. Kropp, W. Michaeli, T. Hermann, and O. Schroder, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **43**, 3473 (1997).
5. A. Y. Coran and R. P. Patel, US Patent 4,104,210 (1978).
6. A. Y. Coran and R. P. Patel, US Patent 4,130,564 (1978).
7. A. Y. Coran, B. Das and R. P. Patel, US Patent 4,130,535 (1978).
8. S. Abodou-Sabet and M. A. Fath, US Patent 4,311,628 (1982).
9. G. L. Dumbauld, US Patent 5,070,111 (1991).