

환경친화성 하이솔리드 도료의 제조 및 고형분 함량에 따른 도막물성 변화

조혜진 · 심일우 · 유혁재 · 박홍수[†] · 김영찬^{*}

명지대학교 공과대학 화학공학과

^{*}중부대학교 신소재공학과

(2005년 2월 15일 접수 ; 2005년 5월 18일 채택)

Preparation of Environmental Friendly High-Solid Coatings and Their Property Changes with Solid Contents

Hye-Jin Jo · Il-Woo Shim · Hyuk-Jae You · Hong-Soo Park[†] · Young-Chan Kim^{*}

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

^{}Department of Advanced Materials Engineering, Joongbu University,
Chungnam 312-702, Korea*

(Received February 15, 2005 ; Accepted May 18, 2005)

Abstract : Room temperature cure type of acryl-urethane coatings with high solid content were prepared in this study. Acrylic resins with 80% solid content were cured with hexamethylene diisocyanate (Desmodure N-3600). The cure time of prepared coatings BEHCC-84 (BEHC-84 : $T_g=0^\circ\text{C}$) and BEHCC-87 (BEHC-87 : $T_g=30^\circ\text{C}$), measured by rigid-body pendulum method, was recorded 8.3 hours and 3.8 hours, respectively. Dynamic viscoelastic experiment also revealed the glass transition temperature of BEHCC-84 and BEHCC-87 to be 40.3°C and 43.3°C , respectively. It was found that the adhesion and flexural properties among various properties of coatings were enhanced by the incorporation of caprolactone acrylate monomer into the acrylic resins.

Keywords : acrylic resin, isocyanate, high-solid coatings, physical properties.

1. 서 론

새로운 21세기를 맞이하여 지구환경 여건이 급도로 악화되는 것을 방지할 목적으로 선진국들은 1987년 몬트리올 의정서 제정과 헬싱키 인정서 제정, 1989년 노르트웨이트 선언 및 1992년 Agenda 21 등을 제정하여 각국의 동참을 호

소하고 있다. 따라서 모든 산업분야가 이에 해당되는데, 특히 다량의 유기용제를 사용하는 도료산업은 심각하게 이에 대한 대비책을 서두르고 있다[1].

도료업계에서 위에 거론한 대비책으로 나온 것이 저공해성 환경친화적 도료인데, 이 부류에는 수계도료[2], UV-EB (ultraviolet-electron beam)경화형 도료[3], 분체도료[4] 및 하이솔리드 도료[5]가 속한다.

[†]주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

본 연구에서는 하이솔리드 도료에 관하여 언급하고자 한다. 하이솔리드 도료의 제조시에 반드시 고려해야 할 사항들을 열거하면 다음과 같다. 첫째는 도료수지의 고형분을 증가시키는 것이고[6], 둘째는 도료제조시에 적절한 점성도를 얻기 위해서는 저분자량의 수지를 취하는 것 이외에도 수지가 유연성을 지니고 있어야 하는 것이다[7]. 셋째는 수지 고형분의 증가는 도막의 유동 및 평활성 등에 영향을 미친다는 점이다[8]. 따라서 하이솔리드 도료의 사용에 대한 선호도가 점차 높아져 가곤 있으나, 위에서 열거한 모든 요소들을 만족시켜 주어야 하는 큰 어려움이 따른다. 좀 더 구체적으로 언급하면, 높은 고형분 유지를 위한 점성도 조절에 따른 모체수지의 분자량 감소로 인한 내후성 등의 도막 물성 저하와 흐름성, 평활성 등의 도막외관 성능의 저하를 극복해야만 하는 것이다[9].

하이솔리드 도료의 모체수지 중 가장 널리 사용되는 분야는 아크릴계이다. 아크릴계 하이솔리드 도료에 관한 연구동향을 소개하면, Tsai 등[10]은 아크릴 라텍스 폴리머를 모체수지로 한 하이솔리드 도료를 제조하여 물성시험을 행한 바 부식방지 금속 primer로서, 또한 방수성과 내수성의 basecoat로서 응용가능성을 밝혔고, Schnall[11]은 열경화성 아크릴수지와 hexamethoxymethyl melamine 경화제로서 하이솔리드 도료를 제조시에 사용된 플로우개량제의 함량 증가에 따라 도료의 표면 장력이 저하됨을 보고하였다.

이상과 같은 아크릴계 하이솔리드 도료에 관한 연구가 많이 진행되고는 있으나 아크릴계 하이솔리드 도료 소비 중 가장 큰 비중을 차지하는 도료 부문 즉, 자동차 상도(top-coat)용 도료[12] 코팅에는 최근 유럽선진국에서 내마모성이 문제가 되고 있다. 이러한 내마모성의 개선책으로는 탄성변형 영역을 확대해서 파괴에너지를 크게 해주는 방법과 유연하면서도 고도의 가교 밀도를 지닌 도막을 만드는 방법이 있다. 따라서 이러한 기능을 보유한 고기능성 자동차 상도용 도료의 개발이 요구되고 있다. 한편 저자들은 전보[13]에서 이러한 내마모성을 극대화시킬 수 있는 약제로서 caprolactone acrylate (CA)를 선정하여 하이솔리드 도료의 모체수지 용도로서 고형분 80%인 아크릴수지를 합성하고 그의 물성값들을 비교 검토한 바 있다.

본 연구에서는 전보에서 합성한 아크릴수지에 이소시아네이트 경화제로 상온경화시켜 하이솔리드 도료를 제조하였다. 제조된 하이솔리드 도료로서 도막제작 후 고형분 함량에 따른 제반 물성시험을 거쳐 이들 물성값들을 비교 검토한 다음, 환경대응형 자동차 상도용 도료로서의 응용가능성을 타진하는데 그 목적을 두었다.

2. 실험

2.1.약품

경화제는 Bayer Leverkusen사제인 Desmodur N-3600 (N-3600)[hexamethylene diisocyanate (HMDI)의 trimer, 고형분 100%, NCO함량 23%, 점도(23℃) 1200mPa · S], UV흡수제와 UV안정제는 Ciba-Geigy사의 Tinuvin-328과 Tinuvin-292, 소포제와 분산제는 BYK-Chemie사의 BYK-065와 BYK-320 정제품을 각각 사용하였다. 기타 *n*-butyl acetate 등의 유기용매는 공업용 약품을 분별증류법으로 해당 비점 범위내에서 증류하여 사용하였다.

2.2. 하이솔리드 도료의 제조

하이솔리드 도료는 주체와 경화제를 혼합하여 상온에서 경화시켜 제조된다. 주체의 성분으로는 전보[13]에서 합성한 고형분 80%인 아크릴수지 [BEH-80 : *n*-butyl acrylate/ethyl methacrylate/2-hydroxyethyl methacrylate, BEHA-80 : *n*-butyl acrylate/ethyl methacrylate/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid, BEHC : *n*-butyl acrylate/ethyl methacrylate/2-hydroxyethyl methacrylate/caprolactone acrylate (CA)] 125g에 BYK-320 0.7g, Tinuvin-328 0.7g, Tinuvin -292 0.4g, BYK-065 0.5g 및 *n*-butyl acetate 17.9g을 균일하게 배합하여 택하였다. 경화제는 이소시아네이트계로서 N-3600 35.2g을 희석하지 않고 그대로 사용하였다.

한편 하이솔리드 도료의 제조는 위에서 조제한 주체용액 145.2g과 경화제 용액 35.2g을 상온경화시켜 얻었는데, BEHC/N-3600으로 제조한 도료의 명칭을 BEHCC로 정하였고, BEH-80/N-3600과 BEHA-80/N-3600의 경우는 BEHC-80과 BEHAC-80으로 명명하였다.

2.3. Pendulum형 점탄성 측정기에 의한 경화 거동 측정

강체진자형 점탄성 측정기는 일본 A&D사의 RPT-3000형을 사용하였는데, 조작과정은 다음과 같은 순서로 진행하였다. 먼저 제조된 하이솔리드 도료를 금속판(20mm×40mm×2mm)에 75 μ m 두께로 코팅을 하여 hot plate에 고정시킨 후 상온에서 약 30분간 방치한 후, 강체진자의 knife-edge를 수직으로 내렸다. 그 후 25 $^{\circ}$ C를 유지하면서 진동주기(T)와 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다. 또한 하이솔리드 경화도막의 T_g 를 측정하기 위하여 hot plate를 0~200 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C/min으로 가열하면서 경화온도에 따른 대수감쇄율(Δ)을 측정하였다.

2.4. 하이솔리드 도료의 물성시험

물성시험용 시편 제작의 재질은 현재 도장공업에서 가장 보편적으로 사용되는 3종류를 채택하였는데 각 재질의 규격은 다음과 같다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 도료 시험용 철판의 제작방법 중 기계적 전처리를 하는 시험편의 규격에 맞추어, 준비한 pannel에 도료를 건조도막 두께가 약 0.076mm가 되도록 2회에 걸쳐 붓으로 도장하고 상대습도 50 \pm 4%, 온도 23 \pm 1 $^{\circ}$ C의 항온항습실에서 7일간 건조시켰으며, 도장시 재도장 간격은 3시간으로 조정하였다. 주석판(KS D 3516)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라 준비하고, KS L 6004-280(내수연마지)의 금속광택이 날 때까지 균등하게 연마하고 유리염소나 염산을 포함하지 않은 퍼클로로에틸렌으로 세척한 다음 열풍으로 건조시키고, 다시 상온으로 도료를 젖은 도막 두께가 0.076mm 가 되도록 Doctor film applicator 0.15mm를 사용하여 도포한 후, 앞의 냉간압연강판과 동일한 조건하에서 7일간 건조시켰다. 또한 알루미늄판을 사용시는 KS D 6701-1991의 규격에 맞추었으며, 도포방법과 건조과정은 냉간압연강판과 같은 조건으로 실시하였다.

시편 제작을 완료한 후 이어서 9종류의 도막 물성시험을 행하였는데, 각각의 측정방법과 규격을 설명하면 아래와 같다. 주계점도는 도료의 유동성 평가를 주로 맡고 있는 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, serial 80328형)로서 측정하였으며, 규격은 KS M

5000-2122인 도료의 주도시험 방법에 의거하였다. 건조시간은 KS M 5000-2512에 따른 도막을 제작하여 측정하였고, Doctor film applicator를 사용하여 젖은 도막의 두께가 0.038mm (0.015 inch)가 되도록 깨끗한 유리판에 도포한 다음 도장된 시험판을 수평으로 놓고 자외건조 또는 가열건조시켰으며, 평가방법은 경화건조법(dry-through method)을 택하였다. 가사시간은 2성분계인 수지용액과 수지경화용액을 섞은 시점으로부터 경화가 일어나기 직전까지의 사용가능한 시간을 말하며, 측정은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로 하여, 점도가 최고값인 140 KU (Krebs unit)에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 경도는 JIS K 5400의 연필경도법에 따라 연필경도시험기(Yasuda Seiki Seisakusho사, serial No. 4664형)로서 측정하였으며, 60 $^{\circ}$ 경면광택도는 KS M 5000-3312의 60 $^{\circ}$ 경면광택도 시험방법의 규격으로, 장치는 Glossmeter (Pacific Scientific사, Glossgard II형)를 사용하여 측정하였다. 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법(6, B, 3-B)에 따라서, 장치는 DuPont Impact Tester (Ureshima Seisakusho, 552형)로서 측정하였는데, direct법과 reverse법의 2가지 방법을 택하였다. Direct법은 도막의 도포하지 않은 부분이 위로 오게하여 직접 분동을 낙하시키는 방법이고, reverse법은 direct법과 조작방법은 같으나 다만 간접적으로 분동을 낙하시키는 방법이다. 접착력은 Erichsen tester (Tokyo Seiki사)로서, 굴곡성은 KS M 5000-3331에 의거하여 장치는 지름 3.18mm의 굴림대(Mandrel : Pacific Scientific사, Conical형)를 사용하여 각각 측정하였다. 촉진내후성 시험인 QUV (Q-Panel사의 ultraviolet)시험은 QUV accelerated weathering tester (Q-Panel사)를 사용하여 초기, 200시간, 500시간 및 1000시간대 별로 각각 구분하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 점탄성 측정에 의한 도막의 경화거동

본 실험에서는 일정한 경화온도에서의 경화시간에 따른 아크릴-이소시아네이트 도료의 경화반응을 연구하기 위하여 pendulum형 점탄성 측정기를 사용하여 동적점탄성을 측정하였다. 동

적점탄성에 의한 경화과정의 추적에 대해서는 Nakamae 등 [14]의 보고가 있다.

Fig. 1과 2는 BEHCC-84 (BEHC-84 : T_g 0°C)와 BEHCC-87 (BEHC-87 : T_g 30°C)의 경화시간에 따른 대수감쇄율과 주기의 상관관계를 각각 나타낸 것이다. BEHCC-81 (BEHC-81 : T_g -30°C)의 경우도 측정해 볼려고 많은 노력을 하였으나 T_g 값이 너무 낮아 도막 필름형성이 잘 안되어 포기하고 말았다. 그림에서와 같이 BEHCC-84보다 BEHCC-87쪽의 기울기가 더 급경사를 이루어 경화가 빨리 진행됨을 알았으며, 경화완료시간은 BEHCC-84가 8.3시간, BEHCC-87이 3.8시간임을 확인하였다.

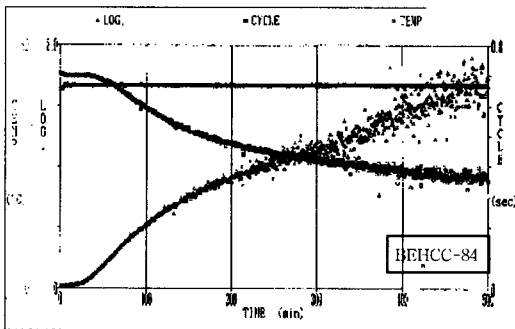


Fig. 1. Change of the cycle and the logarithmic decrement of an BEHC-84/Desmodur N-3600 mixture during cure at 25°C.

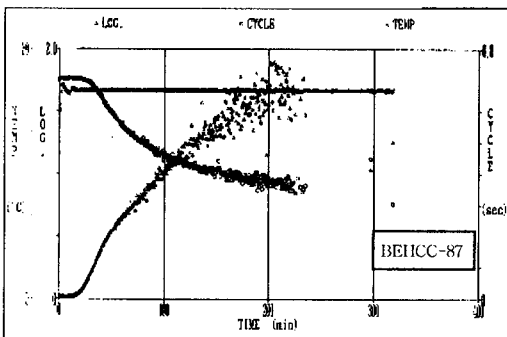


Fig. 2. Change of the cycle and the logarithmic decrement of an BEHC-87/Desmodur N-3600 mixture during cure at 25°C.

3.2. 경화반응에 따른 T_g 변화

일반적으로 폴리머의 성분조성과 수평균분자량으로 T_g 를 예측할 수 있는 것과 같이 도료용 수지의 조성과 T_g 와의 관계를 규명할 수 있다 [15]. 따라서 아크릴수지의 조성과 T_g 변화와의 관계, 경화온도 조건 등이 최종 도막의 T_g 에 미치는 영향을 검토하기 위하여 pendulum형 점탄성 측정기로 도막의 T_g 를 측정하였다.

Fig. 3은 경화된 아크릴-이소시아네이트 도막을 10°C/min씩 승온시켜 경화온도에 따른 대수감쇄율 값을 측정한 것인데, 최대 피크일때의 온도가 경화된 도막의 T_g 를 나타내고 그때의 damp값이 점탄성비를 나타낸다. 피크가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 많은 것을 의미한다 [16]. 경화된 도막의 T_g 는 BEHCC-84가 40.3°C로, BEHCC-87이 43.3°C로 각각 나타나 BEHC의 T_g 에 따라 최종 도막의 T_g 값이 조금 상승하는 경향을 보이고 있다. Rheoviborn과 DSC에 의한 T_g 값은 서로 상이하게 나타나는데, 이는 전자가 열과 진동을 주어서 경화된 도막의 동적 T_g 를 측정하고 후자는 열에 의한 경화된 도막의 정적 T_g 를 측정하기 때문이다.

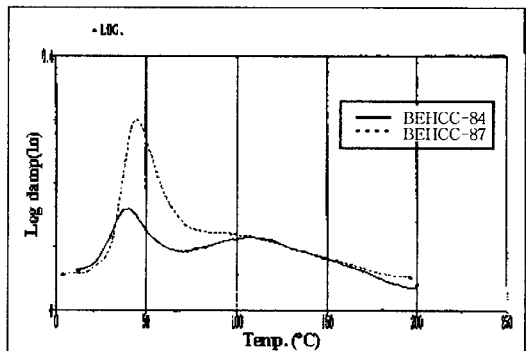


Fig. 3. Damp and T_g of an BEHC/Desmodur N-3600 with various curing temperature measured by rigid-body pendulum method (RPT-3000).

3.3. 도막의 경화반응 메커니즘

하이솔리드 도료는 아크릴수지와 이소시아네이트 성분을 상온경화시켜 얻게 된다. Fig. 4는 아크릴수지인 BEHC와 hexamethylene diisocyanate 3량체인 Desmodur N-3600에 의

한 경화반응 메커니즘을 열거한 것인데, 모두 -NHCOO-결합에 의한 3차원적인 폴리우레탄 구조를 취하고 있었다.

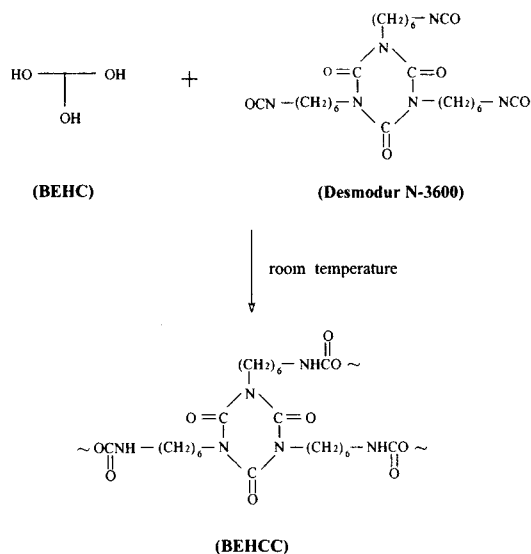


Fig. 4. Preparation of polyurethanes by BEHC and hexamethylene diisocyanate trimer.

3.4. 하이솔리드 도료의 도막물성 확인

아크릴수지의 T_g값 변화, 고형분 함량 변화 및 CA 도입에 따른 다방면의 도막 물성변화를 확인해 볼 목적으로 BEH-80, BEHA-80, BEHC류에 이소시아네이트 경화제로서 상온경화시켜 얻어진 하이솔리드 도료 도막을 시편으로 하여 측정된 물성의 결과를 Table 1에 표시하였다.

Table 1의 BEHC-80과 BEHAC-80은 T_g값이 0°C, 고형분 80%인 공시험의 도료이고, BEHCC류는 BEHC속에 CA 성분이 함유된 도료이다. 또한 BEHCC-74는 T_g값이 0°C, 고형은 70%이고, BEHCC-84는 T_g값이 0°C, 고형분 80%인 도료이며, BEHCC-87은 T_g값이 30°C, 고형분 80%인 도료이다. 앞의 3.1절에서 이미 언급한 바와같이 T_g값이 -30°C인 BEHCC-81의 도막 물성측정도 시도는 해 보았으나 T_g값이 너무 낮아 물러서 도막 필름형성이 잘 안되어 물성측정을 하지 못하였다.

Table 1에서 점도는 고형분 70%인 BEHCC-74가 조금 낮게 나타났고, 고형분 80%인 나머지 도료들은 모두 적정선을 유지하였다. 가사시간은 아세트산이 함유된 BEHAC-80과

Table 1. Physical Properties of High Solid Acrylic/Isocyanate Coatings

Tests	BEHC-80 ^a	BEHAC-80 ^b	BEHCC-74 ^c	BEHCC-84 ^d	BEHCC-87 ^e
Viscosity (KU)	60	71	53	60	68
Pot-life (min)	155	90	161	153	120
Pencil hardness (7days)	4B	H	4B	HB	F
60° Specular gloss	110	108	114	114	116
Drying time (dry-through/min)	410	290	440	300	210
Impact resistance (1kg/50cm)					
direct	good	good	good	good	good
reverse	good	good	good	good	good
Cross-hatch adhesion (%)	86	90	100	100	100
Flexibility (1/8 inch)	poor	poor	good	good	good
QUV gloss retention (%)					
200hr	108	115	106	110	120
500hr	55	76	81	78	114
1000hr	29	33	50	52	113

^aBEHC-80 : BEH-80/Desmodur N-3600

^bBEHAC-80 : BEHA-80/Desmodur N-3600

^cBEHCC-74 : BEHC-74/Desmodur N-3600

^dBEHCC-84 : BEHC-84/Desmodur N-3600

^eBEHCC-87 : BEHC-87/Desmodur N-3600

^fGR : gloss retention (%)

T_g 값이 30°C인 BEHCC-87이 시간 단축으로 불량하게 나타났다. BEHAC-80의 경우는 아세트산이 일부 경화촉매로서 작용한 것으로 보여지며, BEHCC-87은 높은 T_g 값으로 인하여 점성도가 증가하여 가사시간에 나쁜 영향을 미친 것으로 평가된다. 연필경도는 고형분 함량이 가장 낮은 BEHCC-74와 공시험의 BEHC-80쪽이 극히 무르게, 나머지 도료들은 비교적 양호하게 각각 나타났으며, 60° 경면광택도는 전체 도료가 양호하였다. 건조시간은 BEHCC-87이 가장 양호하게, BEHC-80과 BEHCC-74는 나쁘게 나타나 결국 T_g 값과 고형분 함량이 클수록 건조시간이 짧아짐을 알 수 있었다. 내충격성은 모두가 양호하게 나타났고, 접착력과 굴곡성은 CA 성분이 함유된 BEHCC쪽의 물성이 좋게 나타나 CA 성분이 접착력과 굴곡성을 향상시켰음을 확인하였다. 내후성 시험인 QUV 측정에서 각종 수치로 보아 T_g 값과 분자량이 클수록 양호해지는 경향을 나타내었고, 고형분 함량변화는 큰 영향을 주지 않음을 알았으며, BEHAC-80에서와 같이 아세트산 함량이 내후성을 나쁘게 한다는 것도 밝혀졌다.

4. 결론

전보에서 합성한 고 고형분의 아크릴수지에 이소시아네이트 경화제로 상온경화시켜 하이솔리드 도료를 제조하였다. 제조된 하이솔리드 도료로서 도막제작 후 고형분 함량에 따른 제반 물성시험을 거쳐 이들 물성값들을 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Rigid-body pendulum법에 의한 점탄성 측정에서 제조된 도료인 BEHCC-84 (BEHC-84 : 정적 T_g 0°C)와 BEHCC-87 (BEHC-87 : 정적 T_g 30°C)의 경화시간은 8.3시간과 3.8시간으로, 또한 경화된 도막의 동적 T_g 는 40.3°C와 43.3°C로 각각 나타났다.
2. 도막물성 중 가사시간은 T_g 값과 고형분 함량이 증가할수록 불량하게, 건조시간은 정반대의 경향을 각각 나타내었다. 또한 접착력과 굴곡성은 caprolactone acrylate(CA)의 성분이 함유된 BEHCC쪽의 물성이 좋게 나타나, CA 성분이 접착력과 굴곡성을 향상시켰음을 확인하였다.
3. 내후성 시험인 QUV 측정에서 T_g 값과 분자

량이 클수록 도막물성이 양호해지는 경향을 나타내었으며, 고형분 함량변화는 큰 영향을 주지 않음을 알았다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구로서 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. S. W. Loper and P. W. Uhlianuk, "Scratch and Mar Resistant Low VOC Coating Composition", U. S. Patent 185269A1 (2004).
2. L. T. Gangotri and V. M. Jeswani, Use of Fatty Acids in Water Borne Coatings, *Paintindia*, **54**(11), 51 (2004).
3. K. Willard, UV/EB Curing for Automotive Coatings, *Rad. Tech. Report*, **14**(6), 22 (2000).
4. E. Ishida and M. Kanoya, "Preparation of Powder Coatings", Jpn. Patent 029651A1 (2005).
5. Q. Guo and H. Chen, Prospects in Development of Heavy-Duty Coatings, *Huagong Jinzhan*, **22**(9), 947 (2003).
6. C. K. Schoff, Recent Advances in the Rheology of High Solids Coatings, *Prog. Org. Coatings*, **4**, 189 (1976).
7. R. D. Athey, Telechelic Polymers-Precursors to High Solids Coatings, *Prog. Org. Coatings*, **7**, 289 (1979).
8. W. Heilen and K. Schulz, Flow Control Additives and Lubricants in Automotive Varnishes, *Farbe and Lack*, **107**(7), 32 (2001).
9. S. F. Thames and Z. A. He, "Environmentally Compliant High-Solids Chlorinated Rubber Coatings", Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symp., Feb. 24-26, New Orleans (1993).

10. M. C. Tsai, M. J. Burch, and J. A. Lavelle, "Acrylic Dry Polymer, Modified High Solids Cementitious Coatings", Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Sym., Feb. 24-26, New Orleans (1993).
11. M. Schnall, Flow Agents for High Solids Coatings, *J. Coat. Technol.*, **63**(792), 95 (1991).
12. L. Wang, D. Li, J. Jin, Y. Chen, and Y. Pan, Application of Rheological Control Resin in High Solid Automotive Top Coatings, *Tuliao Gongye*, **33**(11), 19 (2003).
13. I. M. Yang, J. P. Wu, H. S. Park, and S. K. Kim, Synthesis of Acrylic Resins with High-Solids Contents for HS Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **17**(4), 233 (2000).
14. K. Nakamae, M. Kameyama, M. Yashikawa, and T. Matsumoto, Elastic Modulus of Crystalline Regions of Poly(butylene Terephthalate) in the Direction Parallel to the Chain Axis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 319 (1982).
15. M. B. Roller, The Glass Transition : What's the Point?, *J. Coat. Technol.*, **54**(691), 33 (1982).
16. J. H. Park and Y. J. Shin, A Study on the Properties of Epoxy Based Powder Coating with Various Curing Agents, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 58 (1998).