

광경화형 Pentaerythritol 변성 초분지형 아크릴레이트의 합성과 물성

김동국 · 임진규[†] · 김우근 · 허정림*
한양대학교 신소재화학과, *전국대학교 신소재공학과
(2004년 8월 23일 접수, 2005년 4월 22일 채택)

Synthesis and Properties of Photocurable Pentaerythritol Modified Hyperbranched Acrylate

Dong Kook Kim, Jin Kyu Lim[†], Woo Geun Kim, and Jung Lim Heo*

Department of Chemistry & Material Science,
Hanyang University, Ansan, 425-791 Korea

*Department of Materials Chemistry & Engineering,
Konkuk University, Hwayang-dong 1, Seoul 143-701, Korea

(Received August 23, 2004; accepted April 22, 2005)

초록 : 다양한 pentaerythritol 유도체에 대한 trimellitic anhydride와 glycidyl methacrylate를 반응하여 세 종류의 8관능 광경화형 pentaerythritol 변성 초분지형 아크릴레이트를 합성하였다. TGA로 측정된 UV 경화필름의 열 안정성은 pentaerythritol에 ethoxylate 또는 propoxylate가 부가되지 않은 pentaerythritol 단독을 사용한 HBMA-1이 가장 우수하였다. 또한 HBMA-1은 경도, 내마모성 및 인장강도도 우수하였으며, 내후성 테스트에서도 황변 지수인 yellow index 값이 가장 낮은 결과를 보여주었다.

Abstract: Photocurable pentaerythritol modified hyperbranched acrylates were prepared from trimellitic anhydride, glycidyl methacrylate and pentaerythritol derivatives. Thermal stability obtained by using TGA showed that HBMA-1 was superior to the others. Hardness, abrasion resistance and tensile strength of HBMA-1 showed that they were also superior to the others. Value of yellow index of HBMA-1 showed the lowest.

Keywords: hyperbranched, methacrylate, photocurable, pentaerythritol.

1. 서론

최근에 덴드리머의 한 분야인 초분지형 고분자에 상당한 관심이 집중되고 있다.¹² 이는 초분지형 고분자가 덴드리머보다 상대적으로 높은 관능기를 가진 화합물로 산업적 응용가능성 및 제조가 용이하고 다양한 작용기를 도입할 수 있으며 용해성이 우수하고 독특한 레올로지 거동을 가지기 때문이다. 이러한 초분지형 고분자의 장점을 이용하여 환경 친화적인 광경화형 아크릴레이트로 만들고자 하는 연구가 이루어지고 있다.^{3,11} 광경화형 아크릴레이트 조성물은 현대 사회에서 요구되는 에너지 절약 및 환경 친화적인 특성으로 인해 코팅, 접착제, 잉크 분야 등 많은 산업분야에서 사용되며, 그 특징으로는 일반적인 열경화 반응과는 달리 저온에서 빠르게 경화되어 에너지가 절감되고, 도막성능 및 경화특성이 우수하며 희석제로 용매 대신 반응성 아크릴계 단량체를 사용하는 액상 형태이므로 대기오염에 의한 환경문제를 야기시키지 않는 장점이 있다. 따라서 광경화형 코팅제나 접착제는 목재, 플라스틱, 바닥재, 금속 등 top coating이나 접착용도에 다량으로 사용되고 있으며 최근에 환경문제가 대두되면서 전자부품 등의 정밀소재 부문에 그 적용분야와 수요가 급속히 증가되고 있다.¹²⁻¹⁹ 광경화형 하이퍼브랜치(메타)아크릴

레이트 올리고머는 기존의 아크릴레이트계 올리고머인^{20,25} 에폭시 아크릴레이트나 우레탄 아크릴레이트 올리고머에 비해 점도가 낮고 많은 관능기의 수를 가질 수 있어서 경화속도가 빠르고 경도가 우수하며 점도가 낮아서 피부자극지수가 높은 반응성 희석제인 아크릴레이트 단량체를 적게 사용해도 된다는 장점이 있다. 본 연구에서는 pentaerythritol 유도체를 이용한 초분지형 구조에 아크릴기를 도입하여 광경화형 초분지형 아크릴레이트를 합성하고 기존의 pentaerythritol에 ethoxylate(EO) 또는 propoxylate(PO) 부가에 따른 점도 변화를 관찰하고 각각의 분자량을 측정하였다. 또한 합성된 초분지형 아크릴레이트에 광개시제인 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone을 혼합, 자외선을 이용하여 경화된 필름을 제조하였으며 이들의 광경화 특성, 열안정성, 경도, 내마모성, 황변성, 인장강도, 신장률 등의 물성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

Pentaerythritol(PET), ethoxylated pentaerythritol(E-PET) 그리고 propoxylated pentaerythritol(P-PET)은 미원상사(주)에서 제공받았으며, trimellitic anhydride, glycidyl methacrylate는 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 용매로 사용된 N,N-dimethylformamide는

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: jklim@mwc.co.kr

Aldrich사의 일급 시약을 구입하였으며, 중합금지제로 사용된 hydroquinone monomethyl ether는 Eastman사, 촉매인 benzyltriethylammonium chloride는 Aldrich사의 일급 시약을 구입하여 사용하였다. 광경화 시에 사용된 광개시제로는 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone(HMPP)를 미원상사(주)로부터 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 초분지형 아크릴레이트의 합성

4구 유리 플라스크에 HBMA-1은 PET(4.43 g, 0.033 mol), trimellitic anhydride(24.86 g, 0.129 mol), HBMA-2는 P-PET(11.93 g, 0.028 mol), trimellitic anhydride(21.42 g, 0.111 mol), HBMA-3은 E-PET(10.24 g, 0.029 mol), trimellitic anhydride(22.06 g, 0.115 mol), 용매인 *N,N*-dimethylformamide(30.00 g), 그리고 중합금지제인 hydroquinone monomethyl ether(0.30 g), 촉매인 benzyltriethylammonium chloride(1.00 g)를 넣은 후 승온하여 반응을 시킨 후 FT-IR을 통하여 1770, 1850 cm^{-1} 에서 나타나는 무수산의 흡수띠가 없어짐을 확인한 후 1차 반응을 종결한다. 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각한 후 HBMA-1은 glycidyl methacrylate (39.29 g, 0.276 mol), HBMA-2는 glycidyl methacrylate(35.05 g, 0.247 mol), HBMA-3은 glycidyl methacrylate(36.10 g, 0.254 mol)를 투입한 후 승온하여 90 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하여 20시간 동안 반응시켰다. 용매를 증류하기 위해 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 압력을 5 torr 이하로 감압시켜 증류를 진행하고 남아 있는 *N,N*-dimethylformamide를 모두 증류를 한 후 반응을 종결시켜 투명한 액체형태로 HBMA-1 67.54 g(수율: 96.49%), HBMA-2 68.27 g(수율: 97.53%), HBMA-3 68.53 g(수율: 97.90%)를 얻었다.

2.3 초분지형 아크릴레이트의 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 측정

Pentaerythritol 유도체에 glycidyl methacrylate를 반응하여 생성된 에스테르와 메타아크릴레이트의 형성을 확인하기 위해 IR 스펙트럼과 $^1\text{H-NMR}$ 을 관찰하였다. 이때 사용한 FT-IR은 Nicolet사의 Avatar360 모델이었다. $^1\text{H-NMR}$ spectra는 CDCl_3 를 용매로 하여 Varian Mercury 300 MHz NMR을 사용하여 측정하였다. 합성된 초분지형 아크릴레이트의 결과는 다음과 같다. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 6.25, 5.62(methacrylate), 4.23($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), 3.60(CH_2 of core moiety), 7.98 (aromatic).

2.4 점도 및 분자량 측정

합성된 초분지형 아크릴레이트의 점도를 측정하기 위하여 항온조에서 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지를 시킨 후 초분지형 아크릴레이트가 담겨있는 병에 회전하는 축을 담근 후 회전시켜 점성 저항을 이용하여 측정하는 Brookfield Engineering사의 Brookfield viscometer DVII+ 모델을 사용하였다. 분자량 측정을 위해서는 시료를 THF에 녹인 후 GPC 시스템(Shimadzu LC-10AT), 디텍터(RID-10A), 컬럼(Asahipak KF 801, 802.5, 803, 804), 표준물질[Poly(methyl methacrylate)]을 이용하고 유속을 1.0 mL/min, 온도를 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 맞춘 후 시료를 주입하여 측정하였다.

2.5 광경화 필름제작

합성된 초분지형 아크릴레이트 100 중량부, 광개시제 HMPP 5 중량부를 혼합하여 광경화용 배합물을 제조하였다. 제조된 액상의 배합물을 완전히 진공 탈포시킨 후 투명한 유리판에 두께 250 μm 의 도막 코팅기(applicator)로 코팅하여 증압 수은 램프(Fusion systems Co.)로 주 파장이 250~400 nm의 자외선을 조사하여 최종 경화 필름을 얻었다. UV 경화 시의 경화조건은 300 W/cm \times 1 lamp \times 7 m/min(수은 램프 출력 \times 램프 수 \times 분당속도)이었다.

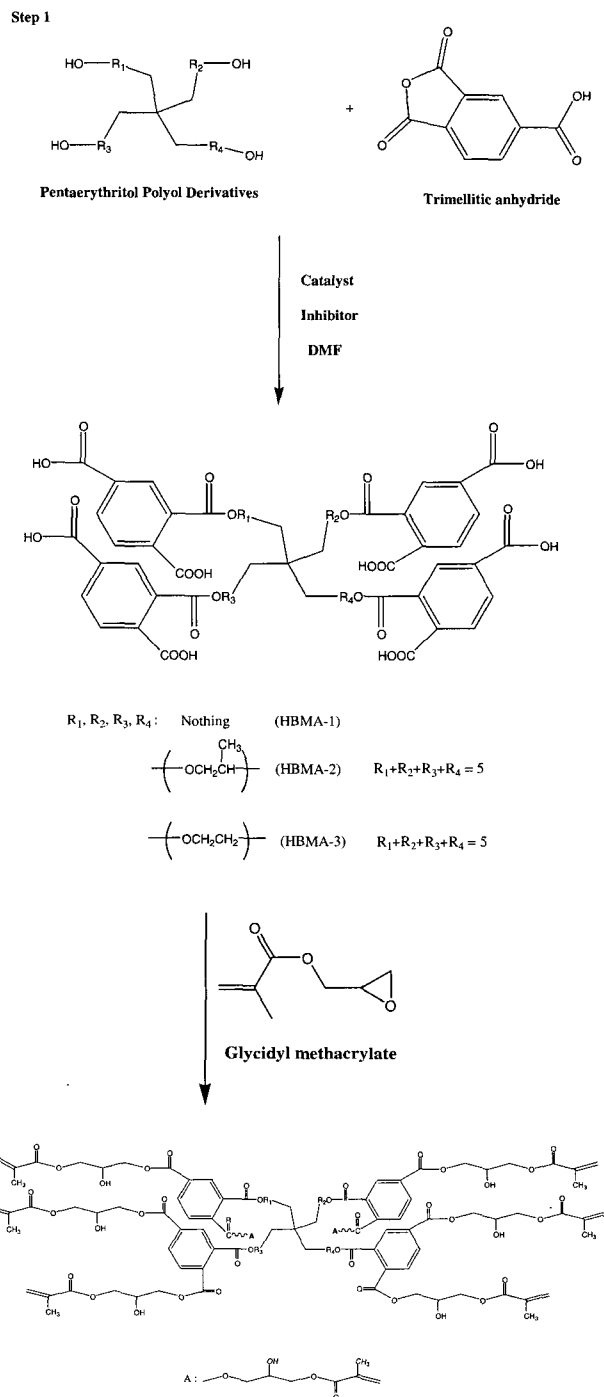
2.6 열안정성 측정

경화필름의 열안정성을 조사하기 위하여 Thermogravimetric Analyzer(TGA)를 사용하였다. TGA(Perkin elmer TGA7)를 이용하여 질소

가류(20 mL/min)하에 50~700 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온 속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하여 측정하였다.

2.7 경화필름의 펜듈럼 경도(Pendulum Hardness)

펜듈럼 경도의 측정원리는 ASTM D4366 방법에 따라 경도를 진자 진동의 제동에 의해 측정하는 방법으로써 진자에 두 개의 쇠구슬이 필름 표면과 접촉하여 진자 반복 운동 시 불과 필름에 마찰을 발생시켜 진동 추의 반복 횟수를 측정하여 반복 횟수 값으로 평



Scheme 1. Schematic description of the synthesis for hyperbranched methacrylates.

가한다. 필름이 경질인 경우 반복 횟수가 증가하고 반대의 경우는 감소한다. 그래서 경화된 필름을 두 개의 쇠구슬과 접촉을 시켜 진자 반복 운동을 시키는데 진자 운동이 멈출 때의 반복 횟수로 펜듈럼 경도를 측정한다. 측정기기는 Sheen사의 pendulum hardness rocker(pendulum weight : 200±0.2 gram, 진폭 한계각도 : 6~3°)를 사용하였다.

2.8 촉진내후성(Accelerated Weathering) 테스트

광경화된 시편을 ASTM G53 방법에 따라 Q-Panel사의 weathering tester model QUV/BASIC을 사용하여 60 °C에서 노출한 후 24시간 마다 꺼내어 그 값을 측정하였다. 이와 같은 방법으로 120시간 동안 자외선에 노출된 시편을 꺼내어 BYK-Gardner사의 Colormeter model A6830으로 황변된 정도를 조사하기 위해 yellow index(ΔE값)를 측정하였다.

2.9 내마모성(Taber Abrasion Resistance) 테스트

광경화된 시편을 ASTM D4060 방법에 따라 Taber Industry사의 5150 Abraser 모델을 사용하여 H-18 abrading wheel에 250 g 하중을 가하고 각각 20, 40, 60, 80, 100 cycle을 회전시켜서 마모가 된 만큼 mg 수준의 손실된 무게로 측정하여 마모된 정도를 측정하였다.

2.10 인장시험

광경화된 시편의 인장강도와 신장률은 Instron사의 UTM(universal testing machine) Instron 4443을 사용하여 측정하였다. 50 μm의 두께로 경화된 시편을 준비하여 crosshead 속도는 50 mm/min, 7회 반복 측정하여 제일 작은 값과 제일 큰 값을 제외한 나머지 측정치들의 평균값을 산출하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 광경화형 초분지형 아크릴레이트의 합성

Scheme 1에서 보는 바와 같이 pentaerythritol 유도체(PET, P-PET, E-PET), trimellitic anhydride, glycidyl methacrylate, 용매인 N,N-dimethylformamide, 그리고 중합 금지제인 hydroquinone monomethyl ether와 촉매인 benzyltriethylammonium chloride를 넣은 후 반응하여 초분지형 아크릴레이트를 얻었다. 합성된 초분지형 아크릴레이트의 특성 구조를 확인하기 위해 FT-IR을 측정하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 아크릴레이트의 특성 피크는 1635와 1408 cm⁻¹에서 나타났으며, C=O 카보닐기 피크는 1730 cm⁻¹에서 나타났다.

¹H-NMR에서 Figure 2를 보면, glycidyl methacrylate가 부가되면서

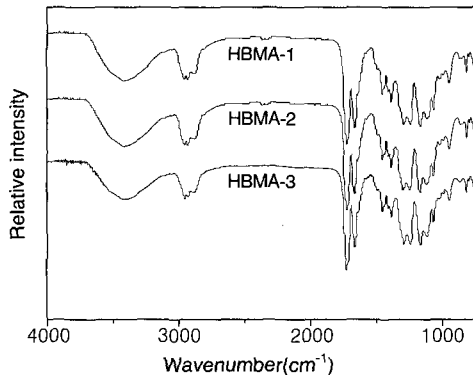


Figure 1. IR spectra of hyperbranched methacrylates.

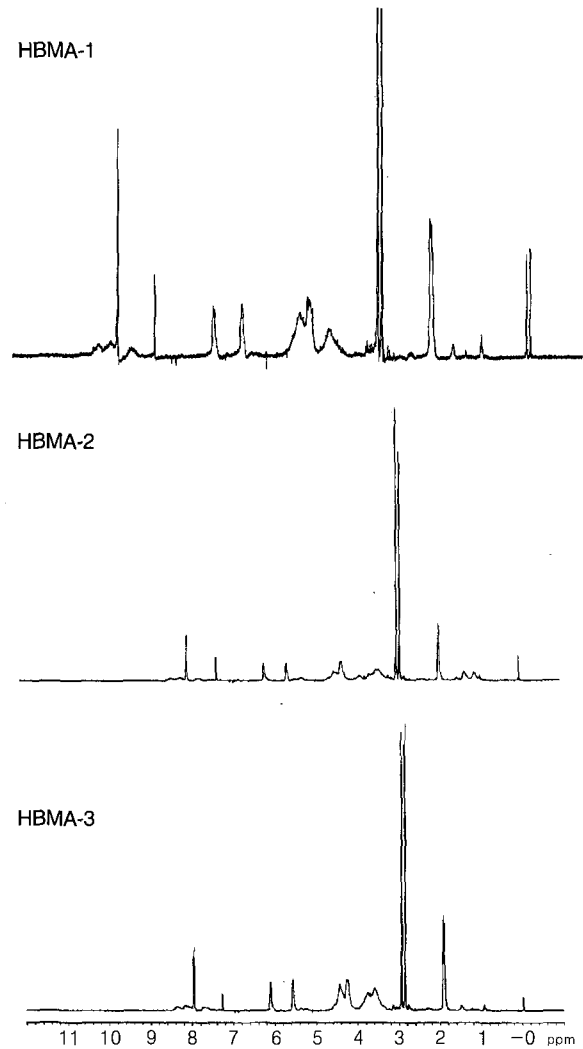


Figure 2. ¹H-NMR spectra of hyperbranched methacrylates.

Table 1. Viscosities and Molecular Weights of Hyperbranched Methacrylates

Sample	Viscosity(cps, at 25 °C)	Molecular weight(Mw)
HBMA-1	21000	2743
HBMA-2	5300	4435
HBMA-3	6900	2984

생성된 메타크릴레이트 피크가 5.62, 6.25 ppm에서 나타나는 것으로 보아 반응이 완결되었음을 확인할 수 있었다.

합성된 초분지형 아크릴레이트에서 pentaerythritol 유도체에 따른 점도 거동을 관찰하고 분자량을 측정하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 ethoxylated(EO) 또는 propoxylated(PO)를 부가하지 않은 pentaerythritol 단독을 사용한 HBMA-1의 점도가 25 °C에서 21000 cps로 가장 높은 점도를 나타내었다. 이는 사슬의 유연성을 부여할 수 있는 에테르 그룹을 부가하지 않은 HBMA-1의 분자간 응집력이 강하기 때문에 점도가 높은 것으로 사료된다. 분자량은 중량 평균 분자량의 경우에 HBMA-1은 2743, HBMA-2는 4435, HBMA-3은 2984로 나타났다. 이들 중 propoxylated pentaerythritol을 사용한 HBMA-2

의 분자량이 가장 높았다.

3.2 광경화형 초분지형 아크릴레이트의 경화특성

Figure 3과 Table 2는 초분지형 아크릴레이트의 경화필름의 열안정성에 대한 분석을 TGA로 관찰한 결과이다. 일반적으로 고분자는 초기 중량감소 온도에 따라 열안정성을 파악하게 되는데 열분해에 따른 경향성을 확인하기 위해 본 연구에서는 5%와 10% 중량감소 온도를 지정하였다. 표에서 볼 수 있듯이, pentaerythritol 단독으로 사용한 HBMA-1의 5, 10% 중량 감소 온도가 가장 높다는 것을 확인할 수 있으며, 잔존량 40%부터는 현저히 차이가 나는데 이는 열적으로 안정하다는 의미를 가지게 된다. 이는 에테르 그룹을 부가시키지 않음으로써 사슬의 유연성을 부가하지 않았으며 구조가 rigid하기 때문에 열에 의해 분해하기 힘들다는 것을 알 수 있다.

Figure 4에는 경화필름의 펜듈럼 경도 결과를 나타내었다. HBMA-1의 경도가 가장 높았으며, 이는 E-PET나 P-PET보다 rigid한 구조를 이루기 때문에 높은 것으로 판단되며 에테르 그룹이 부가된 아크릴레이트에서는 ethoxylated 타입의 경도가 가장 낮았다. 이는 propoxylated 타입이 메틸기가 분기되어 있어 ethoxylated 타입보다는 rigid하여 경도가 더 높은 것으로 여겨진다.

축진내후성 테스트는 테스트 기기인 QUV tester에서의 열이나 강한 자외선 에너지의 조사가 경화필름의 노화를 촉진시켜서 필

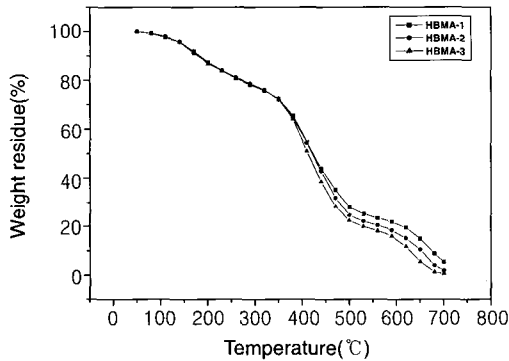


Figure 3. TGA curves for UV cured films.

Table 2. Thermal Properties of UV Cured Films

	HBMA-1	HBMA-2	HBMA-3
5% (°C)	162	148	144
10% (°C)	186	182	178

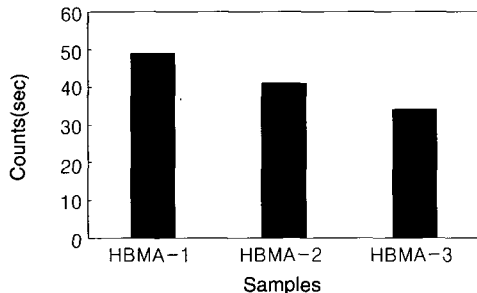


Figure 4. Pendulum hardness of UV cured films.

름의 황변 현상을 가져온다. 황변 값인 yellow index(ΔE)는 색차(color difference) 이론에서 삼차원적 측색 방법으로 미국 표준국에서 제정한 NBS(National Bureau of Standards) 단위인 색 차이를 나타내는 ΔE 는 Hunter-Schofield의 색차식 $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ 에 의하여 구해진 값을 계산해 디지털로 나타내는 colormeter를 사용하여 그 값을 측정하였다. ΔE 값이 작을수록 색 차이가 작고 따라서 내후성이 좋다는 것을 나타낸다. Figure 5는 초분지형 아크릴레이트의 경화필름을 60 °C에서 UV lamp에 노출한 후 매 24시간 마다 그 값을 colormeter로 측정하여 나타낸 결과이다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 황변값인 yellow index(ΔE)가 시간이 지날수록 점점 더 높아지는 것을 볼 수 있는데 이는 UV 경화 시에 참여하는 아크릴레이트 그룹이 경화 후에 QUV 내에서 열과 자외선 에너지를 받음으로써 필름의 광산화 반응이나 광분해 반응이 더 촉진되어서 시간이 지날수록 yellow index(ΔE)가 더 높은 것으로 생각된다. 한편 HBMA-1의 황변 지수 값이 가장 낮음을 확인할 수 있었으며 이는 내후성이 가장 우수하다는 것을 나타낸다.

경화필름의 내마모성을 측정하기 위하여 경화된 필름을 Taber abrasion resistance tester에 각 20 cycle 마다 abrading wheel에 의하여 마모되는 손실무게로 계산된 값을 나타내는 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 50회를 회전시켰을 때의 결과를 보면 HBMA-1의 마모된 손실 무게 정도가 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 측정한 열안정성 실험에서 5, 10% 무게 감소 온도가 높고 경도가 높을수록 마모된 손실무게가 적은 현상을 보였다. 이는 열안정성과 경도가 높은 필름이 가교에 따른 사슬의

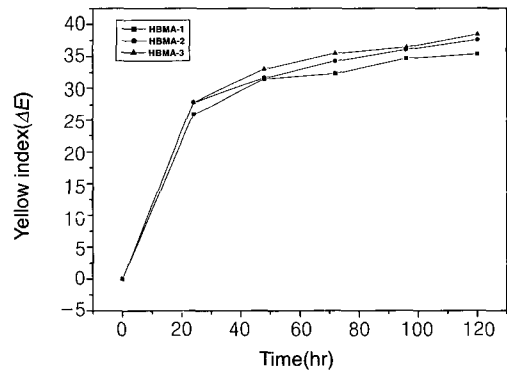


Figure 5. Yellowing index of UV cured films.

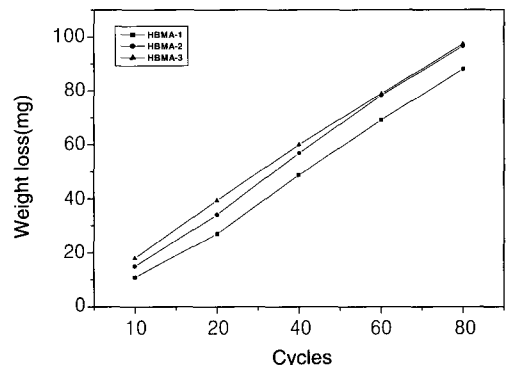


Figure 6. Abrasion resistance of UV cured films.

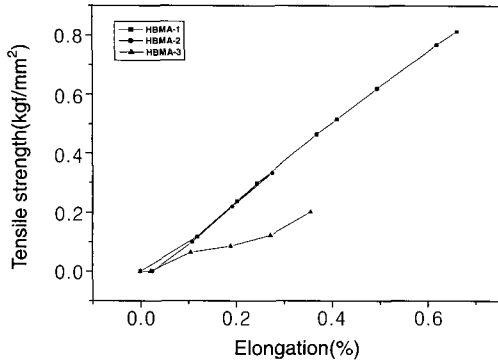


Figure 7. Tensile properties of UV cured films.

힘이 더 크게 작용하는 것으로 추측되며 따라서 abrading wheel에 의해 깎여 나가는 정도가 적다는 것, 즉 외부의 마찰력에 더 잘 견디서 마모가 덜 되는 것으로 사료된다.

경화된 필름의 기계적 물성은 Figure 7에 나타내었다. 인장강도는 에테르 그룹이 상대적으로 적은 HBMA-1이 가장 높았으며, ethoxylated 그룹을 추가한 HBMA-3보다는 propoxylated 그룹을 추가한 HBMA-2의 인장강도가 높았다. 이는 앞서 측정된 광경화 필름의 가교밀도에 따른 정도, 내마모성 테스트와 일치하는 결과를 잘 보여준다.

4. 결론

다양한 pentaerythritol 유도체에 대해 trimellitic anhydride, glycidyl methacrylate를 반응하여 세 종류의 8관능 초분지형 아크릴레이트를 합성하고 광경화된 필름의 물성을 조사하였다. 점도는 pentaerythritol 단독을 사용한 HBMA-1의 점도가 25 °C에서 21000 cps로 가장 높게 나타내었다. 에테르 그룹의 부가에 따른 물성을 살펴보면 에테르 그룹을 추가하지 않은 pentaerythritol 단독을 사용한 HBMA-1의 열안정성은 5% 무게 감소 온도가 162 °C이며, propoxylated pentaerythritol을 사용한 HBMA-2는 148 °C, ethoxylated pentaerythritol을 사용한 HBMA-3은 144 °C로 에테르 결합의 유연한 성질로 인해 에테르 결합이 부가되지 않은 HBMA-1의 열안정성이 가장 우수하였다. 또한 점도는 HBMA-1의 점도가 가장 높았는데 이는 사슬의 에테르 그룹이 부가되지 않아 rigid한 구조를 가지고 있어서 점도가 더 높아지는 것과 잘 일치하였다. 내마모성은 열안정성과 점도가 높은 HBMA-1의 필름이 구조적으로 에테르 그룹이 부가되지 않았기 때문에 외부의 마찰력에 더 잘 견디게 되며, 인장강도도 우수하게 됨을 확인할 수 있었다. 또한 내후성 테스트에서는 HBMA-1의 황변 지수 값이 가장 낮은 결과를 보여주기 때문에 내후성이 가장 우수하였다.

참고문헌

1. Y. Kim, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1685 (1998).
2. B. Voit, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2505 (2000).
3. M. Johansson and A. Hult, *J. Coatings Tech.*, **67**, 35 (1995).
4. H. Huang, J. Zhang and W. Shi, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **10**, 341 (1997).
5. H. Wei, H. Kou, W. Shi, H. Yuan, and Y. Chen, *Polymer*, **42**, 6741 (2001).
6. M. Johansson, T. Glauser, G. Rospo, and A. Hult, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 612 (2000).
7. H. Wei, Y. Lu, W. Shi, H. Yuan, and Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 51 (2001).
8. R. Kaneko, M. Jikei, and M. Kakimoto, *High Performance Polym.*, **14**, 53 (2002).
9. H. Kou, A. Asif, and W. Shi, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1931 (2002).
10. S. W. Zhu and W. Shi, *Polym. Int.*, **51**, 223 (2002).
11. W. Huanyu, K. Huiguang, and W. Shi, *J. Coat. Tech.*, **75**, 939 (2003).
12. M. Braithwaite, S. Davidson, R. Holman, C. Lowe, P. K. T. Oldring, M. S. Salim, and C. Wall, *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, P. K. T. Oldring, Editor, SITA Technology, London, 1991.
13. S. P. Pappas, *Radiation Curing*, Plenum Press, New York, 1992.
14. S. P. Pappas, *UV Curing: Science and Technology, Technology Marketing Corporation*, Connecticut, 1983.
15. J. C. Jung, *Polymer(Korea)*, **10**, 570 (1986).
16. C. E. Hoyle and J. F. Kinstle, *Radiation Curing of Polymeric Materials*, American Chemical Society, Washington DC, 1990.
17. G. Orcel, S. Vanpouille, J. Y. Barraud, J. Y. Boniort, and B. Overton, *Wire*, **46**, 206 (1996).
18. A. H. Rodas, R. E. S. Bretas, and A. Reggianni, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3025 (1986).
19. M. J. Moon, J. H. Park, and G. D. Lee, *J. Korean Ind., Eng. Chem.*, **2**, 175 (1991).
20. J. K. Lim, D. K. Kim, and J. Y. Hwang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 818 (2003).
21. J. K. Lim, D. K. Kim, and W. G. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 225 (2004).
22. Y. C. Kim and B. J. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 538 (2002).
23. J. W. Hong, M. Y. Park, H. K. Kim, Y. B. Kim, and H. K. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 693 (2000).
24. J. W. Hong and H. W. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 857 (1994).
25. J. K. Lim, D. K. Kim, and W. G. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 360 (2004).