

단신

광학용 아크릴 점착제내 단량체
화학구조에 따른 점착특성

백승석 · 장세정 · 이상원* · 황석호†

단국대학교 고분자공학과, 광에너지소재연구센터,
*숭실대학교 화학공학과
(2014년 4월 20일 접수, 2014년 5월 18일 수정,
2014년 5월 19일 채택)

Effect of Chemical Structure of
Acrylate Monomer on the Transparent
Acrylic Pressure Sensitive Adhesives for
Optical Applications

Seung-Suk Baek, Se-Jung Jang,
Sang Won Lee*, and Seok-Ho Hwang†

Department of Polymer Science & Engineering and Center for
Photofunctional Energy Materials, Dankook University,
Yongin, Gyeonggi 448-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Soongsil University,
Seoul 156-743, Korea

(Received April 20, 2014; Revised May 18, 2014;
Accepted May 19, 2014)

초록: 2-Ethylhexyl acrylate와 2-hydroxyethyl acrylate의 기본 구조에 다양한 결사슬 화학구조를 가지는 단량체의 종류를 변화시키면서 광중합된 고투명 3원 공중합체 시럽을 합성하였다. 시럽에 가교제로 1,6-hexanediol diacrylate와 광개시제를 혼합한 후 UV-광원을 조사시켜 점착제(PSAs)를 제조하여 점착특성과 광학특성을 고찰하였다. PSAs의 점착물성은 단량체 종류에 따른 조성비에 크게 의존하고 있으나, 광학적 특성이 유사함을 확인하였다. 상대적으로 부피가 큰 분자이면서 헤테로 원소를 포함하고 있는 IBOA, THFA, ACMO 단량체가 n-BA, VAc, CHA 단량체보다 좋은 점착물성을 보여주었다.

Abstract: To prepare transparent acrylic pressure sensitive adhesives (PSAs), terpolymer syrups were photopolymerized from 2-ethylhexyl acrylate and 2-hydroxyethyl acrylate with third monomer having different chemical structure. After polymerization, 1,6-hexanediol diacrylate as a crosslinker and a photoinitiator were added and then UV-irradiated to prepare the PSAs. The adhesion performances and optical characteristics of the PSAs were investigated. Their adhesion performance was dependent

on the composition of monomers in the polymer chain but optical properties were maintained at a suitable level. The PSAs prepared by bulky and heteroatom-containing monomers such as IBOA, THFA, and ACMO showed better adhesion performance than others.

Keywords: pressure sensitive adhesive, photopolymerization, peel strength, tack, transmittance, acrylate monomer.

서론

감압성 점착제(pressure sensitive adhesives, PSAs)는 점착제의 일종으로 영구 점착에 대한 일시적 점착성을 유지한다. 즉, 상온에서 적은 압력만으로도 피착체에 순간적으로 점착이 가능하고 박리 시에는 피착체에 잔사물이 남지 않는 점착강도를 발휘해야 하는 소재로 정의할 수 있다.^{1,2} 일반적으로 점착형성에 젖음성(wetting)이 가능하여 분자간 상호 작용이 존재한다는 점에서 점착제와 유사하지만, 고화(solidification)의 현상이 수반하지 않는 특성을 지닌다. 점착제의 시초는 1845년 Shocut와 Day가³ 인디안 고무에 수지를 첨가하여 제조한 최초의 점착제 이후 PSAs의 사용범위는 일상용품뿐만 아니라 여러 산업 분야에서 다양한 형태로 활용되고 있다.⁴

근래에 들어 디스플레이 시장이 확대됨에 따라 스마트폰 및 태블릿 PC 등에 적용되는 점착제들의 수요가 폭발적으로 늘어나면서 관련 소재 개발에 대한 연구가 증가하고 있다.^{5,6} 다양한 디스플레이 기기에 사용되는 광학용 점착제(optical clear adhesives; OCAs)는 일반적으로 고무과울과 낮은 haze가 유지되어야 하며 ITO(indium tin oxide)에 대한 내부식성이 전제되어야 한다. 이러한 특성을 만족시키는 소재로서 최근에 아크릴 점착제가 부각이 되고 있다.⁷ 아크릴 점착제는 분자내 이중결합이 없는 포화탄화수소계 고분자로서 그 고유한 성질면에서 산화에 대한 저항이 뛰어나므로 내후성이 우수하다. 또한 요구되는 필요 물성에 따라 고분자 조성을 변경하거나, 특정한 기능을 지닌 관능기를 도입함으로써 쉽게 개질시킬 수 있는 장점이 있다.⁸ 아크릴 점착제의 주성분은 낮은 유리전이온도와 유연하고 tacky한 고분자를 합성할 수 있는 acrylic ester로서 일반적으로 4-17 탄소원자를 가지는 alkyl acrylates와 methacrylates가 대부분이다.

본 연구에서는 고투명 UV 경화형 아크릴 점착제에 적용할 수 있는 다양한 관능기를 가지는 acrylate 단량체를 이용하여 아크릴 3원 공중합체를 UV 광중합법으로 합성하고, 사용된 acrylate 화학구조에 따른 시럽(syrup)의 기본물성(고형분, 점도, 및 분자량)을 비교 분석하였다. 합성한 시럽을 사용하여 PET 필름을 지지체로 한 점착시트를 제조하였고, 점착제의 성능을 판단할 수 있는 상온 점착력과 초기 점착력 특성을 고찰하였다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bach@dankook.ac.kr

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 단량체로 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA; Junsei Chemicals), 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA; Junsei Chemicals), *n*-butyl acrylate(*n*-BA; Aldrich), isobornyl acrylate(BOA; Aldrich), vinyl acetate(VAc; Samchun Chemicals) cyclohexyl acrylate(CHA; TCI), 4-acryloylmorpholine(ACMO; Aldrich), tetrahydrofurfuryl acrylate(THFA; TCI)를 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 분자량조절제(chain transfer agent)인 *n*-dodecyl mercaptan (Aldrich)과 광개시제인 Irgacure 184(Ciba specialty chemicals)도 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 가교제로는 1,6-hexanediol diacrylate(HDDA; Aldrich)을 사용하였다. 사용된 이형필름과 PET 필름은 (주)도레이 첨단소재 제품(ROL751, ROH751, U48)을 제공받아 사용하였다.

시럽(Syrup) 합성. 2구 플라스크에 단량체(2-EHA:2-HEA:Acrylate=50:25:25, mol%)와 광개시제(0.05 phr) 및 분자량조절제(0.01-0.03 phr)를 투입하였다. 혼합액을 상온에서 200 rpm의 일정한 속도로 교반하면서 30분 동안 고순도 N₂ 가스로 purge 하였다. Purge가 완료된 후 고순도 N₂ 가스 기류하에서 혼합액을 교반하면서 플라스크 외부에 설치된 UV lamp(black light, 18W)를 조사시켜 공중합체를 중합하였고, 혼합액이 적당한 점도가 형성될 때 반응중결을 시킨 후 초고순도 air를 30분 동안 주입하여 라디칼반응을 종결시켰다. 반응이 완료된 후 1,6-hexanediol diacrylate(0.2 phr)과 광개시제(0.5 phr)를 추가로 투입하여 접착제 필름제조에 위한 시럽을 제조하였다.

접착제 필름제조. 이형필름에 시럽을 코팅하기 위해 100 μm 두께로 조절된 barcoater를 5.0 mm/sec 속도로 시럽을 일정하게 도포 후 UV(black light, 18 W×2)를 6분 동안 조사시켜 접착제 필름을 제조하였다.

시럽 특성분석. 합성된 시럽의 분자량을 확인하기 위해 RI detector가 부착된 Agilent 1260 GPC system(Agilent Technologies)을 이용하여 분자량을 분석하였다. 사용한 컬럼은 PLgel 5 μm MIXED-C(Agilent Technologies)를 25 °C에서 사용하였고, 전개용매는 HPLC용 THF를 사용하였다. 분자량 표준물질로 단일분자량의 폴리스티렌이 사용되었다. 시럽내 고형분은 TGA Q50(TA Instruments)를 이용하여 220 °C에서의 잔여중량을 측정하여 시럽내 고분자의 중량으로 정의하였다.⁹ 시료는 5-10 mg으로 승온 속도는 30 °C/min으로 30-600 °C까지 N₂ 가스 기류하에서 측정하여 220 °C에서 중량을 백분율로 환산하여 시럽내 고형분을 계산하였다. 시럽의 점도는 Brookfield 점도계(model: DV2TLVT10)를 이용하여 측정하였다. 시럽의 광경화 거동은 DSC Q2000 with Omnicure S2000(TA Instruments)를 이용하여 질소 기류하에서 210초 동안 70 mW/cm²의 UV광을 조사하여 반응 엔탈피값을 측정

하였다.

접착제 특성분석. 초기접착력(probe tack) 측정은 TA.XTPlus texture analyzer(Texture Technology)를 이용하여 깨끗한 probe 끝을 0.5 mm/min의 속도와 100 g의 접촉 하중으로 1초 동안 접착제와 접촉 후 제거하였을 때 필요한 최대 힘을 초기접착력으로서 측정하였다. 박리강도(peel strength) 측정은 한 면이 PET 필름인 접착제를 세척된 소다라임 유리 시험판에 25 mm 너비로 부착한 후 2 kg 하중의 고무롤러를 왕복 2회 반복하여 부착시켰다. 부착 후, 한 시간 경과한 후 TA.XTPlus texture analyzer를 이용하여 상온에서 300 mm/min의 인장속도로 180° 박리력 측정을 수행하였다. 점탄성 거동은 ARES-G2 Rheometer(TA Instruments)을 이용하여 30 °C의 온도에서 oscillation frequency는 0.1에서 100 rad/s까지 측정하였다. 접착제의 광학적 특성을 확인하기 위해 Lambda-350 UV/Vis spectrometer(Perkin Elmer)을 이용하여 투과도를 측정하였고, NDH 5000(Nippon Denshoku)를 이용하여 접착제의 Haze를 측정하였고, 접착제의 색차측정은 SA 4000(Nippon Denshoku)을 이용하였다. 접착제의 굴절률은 SPA-3DR Prism Coupler(Sairon Technology)를 사용하였으며 광원으로는 632.8 nm 파장의 레이저를 사용하였다.

결과 및 토론

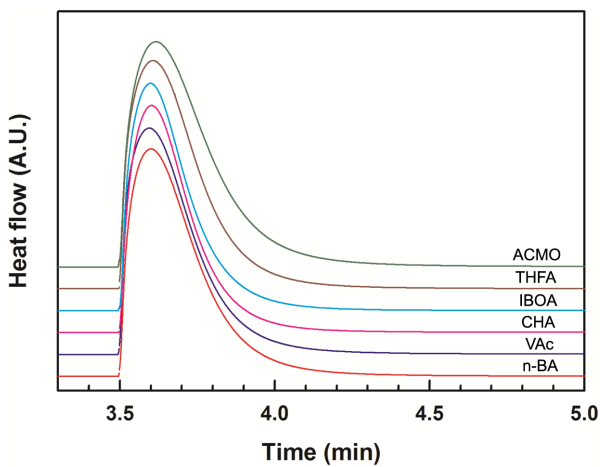
일반적으로 접착제의 분자량은 PSAs의 접착력과 응집력 등과 같은 물성에 영향을 주기 때문에 시럽을 중합할 때 중합체의 분자량을 조절해야 한다. 중합체내 결사슬의 화학적 구조를 유발하는 서로 다른 단량체를 도입하여 PSAs의 접착 물성 변화를 확인하기 위해 분자량 조절제의 함량을 조절하면서 약 780000-1080000 g/mol 분자량을 가지는 시럽을 중합하였다.^{10,11} 중합조건에 따른 분자량 분포는 도입된 단량체의 종류에 상관없이 일정하였다(Table 1). 시럽의 점도는 PSAs를 제조할 때 매우 중요하게 고려해야 할 특성 중에 하나이다. 낮은 점도의 용액은 필름형성이 어려우며, 반대로 높은 점도의 용액 또한 고른 코팅면을 유지하기 어려운 문제가 발생된다. 따라서 시럽의 점도는 일반적으로 500-40000 cPs가 적절한 것으로 알려져 있다.¹² Table 1에서 보는 바와 같이 ACMO 단량체가 도입된 시럽의 점도가 가장 높은 값을 보여주고 있다. 이러한 결과는 고분자의 높은 분자량과 주사슬의 강직도와 밀접한 관계가 있다. 따라서 ACMO 단량체의 단일중합체의 유리전이온도(147 °C)가 다른 단량체들의 단일중합체들에 비해 월등히 높아 점도가 증가한 것으로 판단된다. 모든 시럽의 고형분 함량은 TGA 측정결과로 환산하여 Table 1에 나타내었다.

Photo-DSC를 이용하여 시럽의 경화거동 및 경화속도를 측정하였다. 경화속도에 따라 공정속도가 달라지고, 경화속도가 느리면 미경화된 단량체가 남을 수 있으므로 시럽의 경화속

Table 1. Characteristics of PSA Syrups and T_g of Their Homopolymers

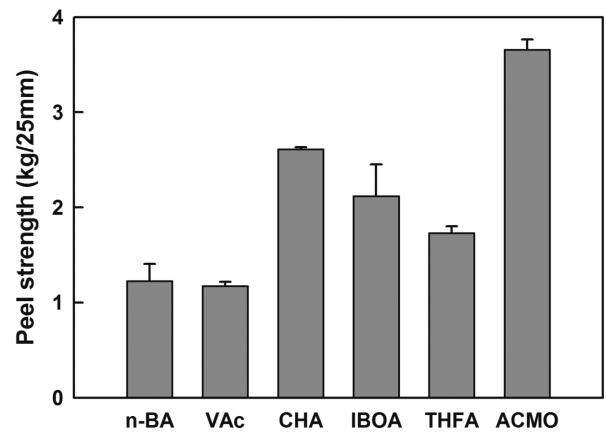
Entry no.	M_w (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI	Solid content ^a (%)	Viscosity (cPs)	T_g^b (°C)
<i>n</i> -BA	408000	980000	2.40	22.6	12000	-54
VAc	401000	870000	2.17	20.5	4600	30
CHA	421000	860000	2.04	23.7	19000	19
IBOA	360000	790000	2.19	19.0	3500	94
THFA	369000	800000	2.17	17.5	2300	-12
ACMO	472000	1080000	2.29	20.0	27000	145

^aMeasured by TGA. ^bGlass transition temperature of the homopolymers.

**Figure 1.** Photo-DSC thermograms of PSA syrups.

도는 점착제의 중요한 조건중 하나이다. Figure 1에서 보는 바와 같이 대부분의 샘플에서 비슷한 경화거동을 보여주었지만, ACMO 단량체가 도입된 시럽의 경화속도가 상대적으로 늦은 것을 볼 수 있다.

PSAs의 점착물성은 초기점착력, 박리력, 유지력 등으로 나타낼 수 있고, 단량체의 관능기, 분자량, 가교제 등에 의해서 결정된다. 또한 공중합체를 사용할 경우 단량체의 조성에 따라 점착물성이 변하게 된다.¹ 본 연구에서는 2-EHA와 2-HEA의 비율을 고정하고, 다양한 제3의 단량체를 같은 비율로 첨가하여 3원 공중합체를 합성한 후 새로 도입된 제3의 단량체의 유리전이온도(T_g)와 그들의 화학구조 변화에 따른 점착물성과 광학적 물성 및 점탄성의 변화를 확인하고자 하였다. 제3의 단량체들은 i) 선형 단량체, ii) 고리형 단량체, iii) 헤테로 원소를 포함하고 있는 고리형 단량체로 구분될 수 있으며 각각의 단량체들 중 T_g 가 70 °C 이상 차이가 나는 단량체로 2종류씩 선정하였다. Figure 2에 PSAs 박리력의 변화를 확인하고자 180° peel test를 수행하여 그 결과를 나타내었다. 일반적으로 PSAs의 박리력은 극성 단량체의 유무, 젖음성, 응집력, 저장탄성률(G'), 가교밀도, 분자량, PSAs의 두께 등의 다양한 물성의 영향을 받는다. Figure 2에서 보는 바와 같

**Figure 2.** Peel strength of PSAs at various monomers as third component.

이 대체적으로 선형 단량체(*n*-BA와 VAc)의 박리력이 고리형 단량체들에 비해 낮은 값을 보여주고 있다. 이런 결과는 고리형 단량체들이 상대적으로 큰 부피를 차지하여 유발되는 높은 T_g 로 인해 PSAs내 응집력을 증가시켜 박리력을 증가시키는 것으로 판단된다. Figure 3은 점탄성 거동시험중 frequency sweep시험에 다양한 제3의 단량체 변화에 따른 PSAs의 저장탄성률의 변화를 측정된 결과이다. THFA인 경우, low frequency(bonding)에서는 선형 단량체(*n*-BA와 VAc)의 G' 값에 비해 낮지만 high frequency(debonding)에서는 오히려 높은 G' 값을 보여주고 있다. THFA내 극성 산소원소로 인해 다른 선형 단량체보다 분자간 이차결합력의 향상시켜 PSAs의 응집력을 향상시킬 수 있다.^{1,13,14} 하지만, low frequency(liquid like behavior) 하에서는 THFA내 부피가 큰 tetrahydrofuran 링구조가 분자간 적층(packing)을 방해하여 낮은 탄성률을 유도하는 것으로 판단되며, 반면에 high frequency(solid like behavior)에서 THFA내 극성 산소원소에 의해 PSAs의 응집력을 증가시켜 높은 탄성률을 유도시켰기 때문이라고 판단된다. 이러한 현상은 CHA와 ACMO 사이에서도 유사한 경향을 보여주고 있다. CHA와 ACMO는 유사한 고리형 구조를 가지고 있지만 ACMO 분자내 있는 2차 아

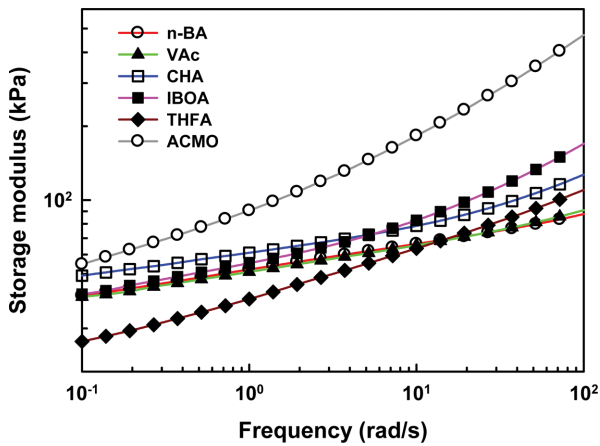


Figure 3. Storage modulus with frequency for PSAs at various monomers as a third component.

민은 수소결합 받개(acceptor) 역할을 할 수 있기 때문에¹⁵ CHA를 포함하는 PSAs보다 응집력을 증가시켜 그들의 박리력 및 high frequency에서 높은 G' 값을 나타내는 것으로 판단된다. PSAs에서 G' 의 증가가 접착력을 증가시키는 것은 이전에 Bikermann에¹⁶ 의해 제안된 적이 있으며, G' 값이 너무 높아지면 젖음성이 감소하여 접착력을 감소시킨다는 연구결과가 보고된 바도 있다.¹⁷ 따라서 PSAs의 접착력을 충분히 발현하기 위해서는 점탄성 거동실험상에서 low frequency 영역 내에서는 낮은 G' 값을 유지하고 frequency가 증가함에 따라 기울기가 증가해야 한다고 알려져 있다.¹⁸ Figure 3에서 보는 바와 같이, frequency에 따른 G' 값의 기울기가 상대적으로 큰 값을 보이는 THFA와 IBOA, ACMO가 제3의 단량체로서 적당하다고 판단된다.

초기접착력(probe tack)은 probe의 끝을 PSAs의 표면에 1 초 동안 접촉시킨 후 제거하였을 때 최대의 힘을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 초기접착력에 영향을 주는 물성으로는 젖음성과 응집력 등이 있다.¹⁹ Figure 4에서 보는 바와 같이 IBOA가 n-BA와 VAc보다 높은 초기접착력을 보여주는 이유는 low frequency에서는 비슷한 G' 값을 갖지만 high

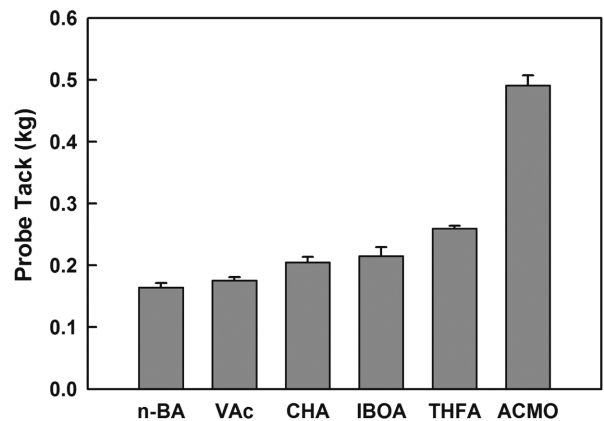


Figure 4. Probe tacks of PSAs at various monomers as third component.

frequency에서 G' 값이 크기 때문에 debonding에 필요한 힘이 증가하기 때문이라 판단되며, THFA와 IBOA를 비교했을 때 THFA의 초기접착력이 큰 이유는 low frequency에서 THFA가 낮은 G' 값을 갖기 때문에 bonding시 젖음성이 IBOA보다 크기 때문이라 판단된다.

PSAs의 광학적 특성을 확인하기 위해 UV-vis spectrometer, haze meter, 색차계를 통하여 투과도, haze, 색상의 변화를 Table 2에 나타내었다. 모든 샘플의 투과도는 550 nm 파장에서 93% 이상의 값으로 glass와 비슷한 값을 보여주었고, haze 값도 1% 이하로 투명성에 문제가 없음을 확인하였다. 또한 색차계를 통하여 광개시제 혹은 그 잔여물이 남아 발현될 수 있는 황변현상의 유무를 ΔE^* 로 glass와 비교한 결과 0.3% 이하의 차이를 보여주어 색상의 차이를 육안으로 느낄 수 없음을 확인하였다. PSAs의 내구신뢰성을 확인하기 위해 85 °C/85%상대습도 조건하(85/85 테스트)에서 48시간 동안 방치한 후 광학적 특성을 측정하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 85/85 테스트 전후 E^* 값과 b^* 값 변화가 모든 PSAs 샘플에서 거의 무시할 수 있는 수준의 차이를 확인할 수 있었다. 이는 PSAs 제조에 사용한 모든 단량체들

Table 2. Color-difference, Haze and Transmittance of the PSAs and Glass as Reference

Entry no.	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	Haze (%)	Transmittance (%) [*]
n-BA	96.60	-0.32	0.16	96.60	0.69	93.6
VAc	96.51	-0.31	0.24	96.51	0.82	93.1
CHA	96.56	-0.29	0.19	96.56	0.77	93.4
IBOA	96.28	-0.28	0.15	96.28	0.83	93.1
THFA	96.45	-0.34	0.17	96.45	0.59	97.0
ACMO	96.51	-0.34	0.24	96.51	0.60	96.5
Glass	96.53	-0.32	0.16	96.53	0.24	91.9

+ L^* : white, - L^* : black, + a^* : red, - a^* : green, + b^* : yellow, - b^* : blue.

*Measured at 550 nm wavelength.

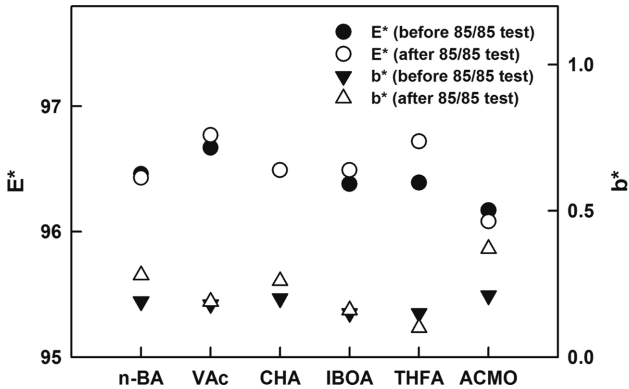


Figure 5. Differences in L^* and b^* values of the acrylic PSAs before and after the high humidity and temperature test (85/85 test) for 48 hrs.

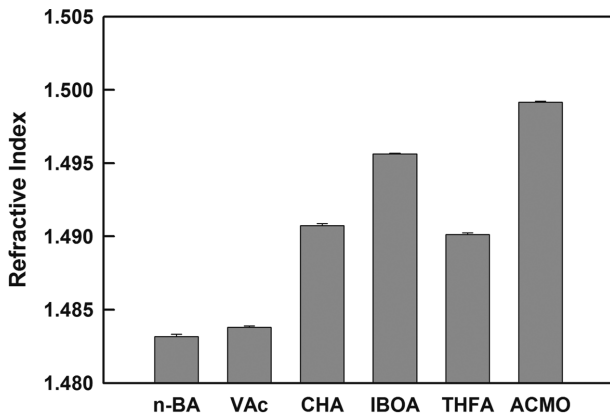


Figure 6. Refractive index of PSAs at various monomers as third component.

은 환경에 따른 황변현상을 발생시키지 않는다는 것을 의미한다.

Figure 6은 prism coupler를 통해 PSAs의 굴절률을 측정된 결과이다. n-BA와 VAc는 다른 단량체에 비해 관능기의 볼륨이 작기 때문에 상대적으로 낮은 굴절률을 보여주었으며, CHA와 IBOA의 굴절률에 비해 THFA와 ACMO가 관능기 분자 크기에 비해 높은 굴절률로 측정된 이유는 원자번호가 큰 원소들을 포함하고 있기 때문으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 2-EHA와 2-HEA의 비율을 고정하고 제3의 단량체를 변화시켜 3원 공중합체로 구성된 시료를 합성하였으며, HDDA를 가교제로 사용하여 PSAs를 제조하였다. PSAs의 점착물성은 단량체 종류에 따른 조성비에 크게 의존하고 있음을 확인하였다. 상대적으로 bulky하면서 헤테로 원소를

포함하고 있는 IBOA, THFA, ACMO 단량체가 n-BA, VAc, CHA보다 상대적으로 좋은 점착물성을 보여주었고, 그 중 ACMO는 높은 점착력을 가지고 있음을 확인하였다. 모든 점착제에서 93% 이상의 광투과도와 1.0% 이하의 haze 값, 그리고 1.0 이하의 색상변화를 보여주었다. 또한 내구신뢰성면에서도 우수한 광학적 성질을 나타내었다. 이러한 광투과 특성 및 점착특성을 가지는 점착제는 디스플레이 분야뿐만 아니라 투명도와 점착특성을 요구하는 다양한 분야에 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글: 본 연구는 대경광역 선도산업 R&D 사업 (R0001590), 경기도 지역협력 연구사업(GRRC 단국 2014-B01)에 의하여 지원되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. I. Benedek, *Pressure Sensitive Adhesives and Application*, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
2. C. Creton, *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, VCH, Weinheim, 1997.
3. W. H. Shecut and H. H. Day, U.S. Patent 3,965 (1845).
4. I. W. Levine, U.S. Patent 1,537 (1926).
5. S.-S. Baek, S.-J. Jang, J.-H. Lee, D.-H. Kho, S.-H. Lee, and S.-H. Hwang, *Polymer(Korea)*, **38**, 199 (2014).
6. S. J. Lee, J. Y. So, C. Park, T. G. Ban, and L. S. Park, *J. Appl. Sci.*, **10**, 1104 (2010).
7. S.-W. Lee, J.-W. Park, Y.-E. Kwon, S. Kim, H.-J. Kim, E.-A. Kim, H.-S. Woo, and J. Swiderska, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **38**, 5 (2012).
8. Z. Czech and M. Wojciechowicz, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2153 (2006).
9. S.-S. Baek, S. W. Lee, and S.-H. Hwang, *Polymer(Korea)*, **37**, 121 (2013).
10. A. W. Aubrey, G. N. Welding, and T. Wong, *J. Appl. Chem.*, **10**, 2193 (1969).
11. E. Gronewaldt, *Coating*, **5**, 144 (1969).
12. J. Piglowski and M. Kozlowski, *Rheol. Acta*, **24**, 519 (1985).
13. M.-C. Chang, C.-L. Mao, and R. R. Vargas, U.S. Patent 4,564,664 (1986).
14. S. E. Krampe, C. L. Moore, and C. W. Taylor, U.S. Patent 4,732,808 (1988).
15. J. Z. Yi and S. H. Goh, *Polymer*, **43**, 4515 (2002).
16. J. J. Bikermann, *Trans. Soc. Rheol.*, **2**, 9 (1957).
17. Y. C. Leong, L. M. S. Lee, and S. N. Gan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2118 (1987).
18. R. P. Sweet and K. L. Ulman, *Proceed. Intern. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater.*, **24**, 621 (1997).
19. M. Michaelis, R. Brummer, and C. S. Leopold, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **86**, 234 (2003).