

〈研究論文(學術)〉

감성물질의 마이크로캡슐화에 의한 감성기능 섬유의 개발(Ⅳ) —감온변색 기능섬유—

김문식 · 박수민*

한국전직연구원

*부산대학교 섬유공학과

(1997년 9월 30일 접수)

Development of Susceptible Functional Fibers using Microcapsule of Susceptible Materials(Ⅳ) —Thermochromic Functional Fibers—

Moon Sik Kim, Soo Min Park*

Korea Silk Research Institute, Chin-ju, Korea

**Department of Textile Eng., Pusan National University, Pusan, Korea*

(Received September 30, 1997)

Abstract—The microcapsule for thermochromism is based on the polymerization reaction between epoxy resin and amine curing agent. The preparation process of microcapsule is based on dissolving or dispersing a hydrophobic core materials[one-dye-black(ODB), bis-phenol A(BPA), cetyl alcohol] in an aqueous solution of gelatin, epoxy resin and isophorondiamine(IPDA); the gelatin and IPDA used as a dispersion stabilizer and an hardening agent, respectively. The structures of epoxy resin and microcapsule materials have been analyzed by FT-IR and UV/Vis spectra. The mean diameter and size distribution of microcapsule are 1.46~1.75 μm and 1.42, respectively. The DSC thermograms of microcapsules indicated 2 kinds of endothermic peaks at 47 and 322 $^{\circ}\text{C}$. This is possibly corresponding to the melting peak of core material and wall material. These microcapsules are applied to the fabric by printing. Complex finished fabric showed a good wear resistance on rubbing test and the print pattern to the cotton fabric showed a reversible thermochromism; μ_{max} are 580 nm below 40 $^{\circ}\text{C}$ and 276.5nm above 40 $^{\circ}\text{C}$ in ethanol/water(2/8), respectively.

1. 서 론

마이크로캡슐화란 액체 또는 고체 물질을 폴리머 물질의 필름으로 코팅 또는 둘러싸여진 아주 작은

직경의 droplet 또는 particle로 만드는 공정이다. 캡슐화 되는 성분은 core, internal phase, active, encapsulate, payload 등으로 불리고, 마이크로캡슐의 코팅에 적용되는 것은 wall, shell, external phase

또는 막으로 불린다. 이렇게 형성된 마이크로캡슐의 형태는 심물질의 물리적 성질에 의해서 결정된다. 마이크로캡슐은 부정형(심물질이 고체 또는 결정성 물질), simple core(심물질이 액체), multi-core(심물질이 microemulsion), multi-wall, matrix particle(심물질이 순수한 물질이 아닐 때) 등의 형태로 생성된다.

섬유공업에서의 마이크로캡슐화의 활용은 서방성과 외부 환경에 민감한 물질의 보호를 위하여 시작되었고, 주로 염색, printing에 사용되면서부터 섬유 분야에 널리 사용되기 시작하였다. 최근 패션 공업에서는 'high-technology fiber' 연구 개발이 진행됨에 따라서 기능성 색소-photochromic dye, thermochromic dye¹¹⁾ 등이 개발되었고, 이들 염료의 마이크로캡슐화를 이용한 감광변색 기능섬유, 감온변색 기능섬유¹²⁾ 등이 개발되고 있고, 수영복, 스키복 등에 응용되고 있다¹³⁾.

감온변색 색소로는 Fluoran(yellow, black), Phentlphthalide compound(blue, green), Spiropyran, Leuco auramine 등이 있고, 전자수용체인 현색제로 사용되는 화합물은 phenol compound, phenol metal salt, triazol compound, carbonic acid derivatives 등이 있다. 이들 2성분의 물질의 결합에 의한 발색은 비가역성이므로 thermochromism이 나타나지 않으므로 주로 감압 복사지와 표시재료 등에 이용되고 있다¹⁴⁻¹⁶⁾.

따라서 이들 물질을 온도에 따라서 가역적인 색상 변화를 위해서는 색소와 현색제를 가역적으로 결합시키고, 해리시킬 수 있는 제3의 물질이 필요하다. 이러한 제3의 물질로는 알코올¹⁷⁾, 에스테르¹⁸⁾, 아미드¹⁹⁾, 케톤²⁰⁾, 에테르²¹⁾, 비수용성 카르복산 유도체²²⁾, 제1급 아미노임²³⁾ 등의 온도에 따라서 용해성이 크게 변화하는 물질을 이용한다. 온도 변화에 의해서 유기 용매는 상 변화를 일으키고, 이에 따라서 발색 또는 소색되고, 냉각하면 용매의 고화에 의해서 원래의 색상으로 복귀하는 system이다. 이론적으로 색상 변화 온도는 유기용매와 현색제의 조합에 의해서 조정 가능하다²⁴⁾.

가역적인 감온변색 system은 감온변색색소와 발색제, 휘발성이 없는 유기용매의 3가지 성분으로 구성되어 있고, 이들 성분의 반응성과 용해성을 이

용하여 온도에 따라서 색상이 변화하는 섬유이다. 이러한 기능을 가지기 위해서는 세 성분이 항상 균형을 유지해야 하는데 이러한 상태를 가장 안정하게 유지할 수 있는 system은 마이크로캡슐화이다¹⁶⁻¹⁷⁾.

마이크로캡슐화한 감온변색 색소는 불투과성이고 비수용성이어야 하며, 일반적인 유기 안료에 비해서 크기가 크므로 섬유와의 결합력이 적기 때문에 color strength가 낮고, 세탁견뢰도가 나쁘다. 따라서 먼 섬유를 cationic agent로 전처리하여 이러한 단점을 해결한 예가 있다¹⁶⁾.

본 연구에서는 감온변색 섬유를 제조하기 위한 심물질의 구성은 색소, 현색제, 용매의 조합으로 된 3성분계를 이용하였고, one dye black, bis-phenol A, cetyl alcohol을 이용하였다. 벽재로는 epoxy수지를 이용하여 가역적인 색상 변화를 나타내는 마이크로캡슐을 제조하였다. 복합 가공된 시료의 세탁내구성을 증가시키기 위하여 카치온화로 섬유를 전처리 한 후 마이크로캡슐을 마인더와 fix제, 유연제 등을 혼합한 날염 액을 제조하여 섬유에 복합화 가공을 행하고 감온변색 섬유의 개발에 대해서 검토하였다.

2. 실 험

2.1 재료 및 방법

실험에 사용한 섬유는 면편직물을 사용하였다. 실험에 사용한 카치온화제는 poly(ECH)-amine을 사용하였고, NaOH, NaCl은 시약용을 그대로 사용하였다. 마이크로캡슐의 제조에는 gelatin, cetyl alcohol, one dye Black(ODB), bis-phenol A(BPA), phosphoric acid를 시약용 그대로 사용하였고, 벽재인 epoxy수지와 경화제로는 YD-128(국도화학)과 isophorondiamine(IPDA)을 이용하였다. 섬유에 가공하기 위한 binder로는 Binder S(태평양화학)를 사용하였다. 실험에 사용된 ODB, YD-128의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 마이크로캡슐의 제조와 물성

2.2.1 마이크로캡슐의 제조

80°C로 가열한 2% gelatin 수용액을 교반하면서

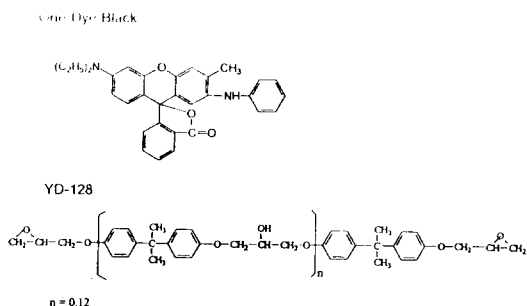


Fig. 1 Dye and epoxy resin used in this study.

2% ODB, 3% BPA를 cetyl alcohol 42.8g에 용해한 용액을 첨가한다. 이 혼합 용액을 homogenizer로 8000rpm으로 교반하면서 온도를 90℃로 승온하고, 원하는 액적으로 될 때까지 유화 분산한다. 온도를 80℃로 유지하면서 epoxy수지 10g을 첨가하고 약 10분간 교반한다. IPDA 2.4g을 10g의 물로 희석하여 서서히 첨가하고, 온도를 85℃로 승온한 후 4시간 반응하여 중합반응을 완결하였다. 생성된 capsule을 여과 세정한 후 인산으로 pH를 5.6~6.5로 조정하여 24시간 방치하여 마이크로캡슐을 제조하였다.

2.2.2 마이크로캡슐의 물성 측정

제조된 마이크로캡슐의 분석에는 FT-IR(Nicolet impact 400), UV(Shimadzu UV 3100)를 사용하였다. 마이크로캡슐의 크기와 형태는 입도분석기(Galai CIS-1, image analyzer)와 SEM을 이용하였고, 마이크로캡슐의 열적 특성은 TG, DSC(Thermal science PL-STA)를 이용하여 조사하였다.

2.2.3 방출 거동

마이크로캡슐의 충전 물질인 색소의 방출 특성을 조사하기 위하여 30℃의 1% 마이크로캡슐 용액을 제조하고 시간에 따른 용액의 흡광도로서 방출 특성을 평가하였다.

2.3 마이크로캡슐에 의한 섬유복합화 가공

2.3.1 섬유의 전처리

면직물에 카치온화제로서 poly(ECH)-amine는 전보와 동일한 방법으로 합성³⁾하여 사용하였다. 카치온화제의 전처리 방법은 poly(ECH)-amine(10g/l), NaOH(1g/l)로 padding mangle를 이용하여 pick

up을 50%로 처리한 후 110℃에서 90초간 curing하고 수세 후 건조하였다.

2.3.2 마이크로캡슐에 의한 섬유복합화 가공

마마이크로캡슐 20g을 Binder S 50g에 잘 섞은 후에 수세건되도 향상을 위하여 fix제로서 fixer F를 0.5g 가하여 만든 날염호로 날염을 행한 후에 120℃에서 3분간 처리하였다.

2.3.3 마찰견뢰도

섬유복합화 가공된 시료의 마찰, 충격에 대한 내구성을 평가하기 위하여 마찰견뢰도 시험법(JIS L 0849)으로 시험하고, 시험 결과를 CCM(Macbath ColorEye 3100)을 이용하여 D65광원하에서 8°시야에서 측정하였다. 얻어진 3자극값 X,Y,Z로부터 CIELAB 표색계의 L*, a*, b* 및 ΔE*ab를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 마이크로캡슐의 제조와 물성

3.1.1 마이크로캡슐의 제조

에폭시 수지는 높은 강도, 우수한 내구성 및 접착성, 내화성을 가지고 있고, 경화 반응동안 부산물이 생기지 않아서 최근 복합 재료에 널리 이용되고 있다.

에폭시 수지는 폴리에스테르가 경화 반응중 수축율이 아주 큰 것에 비해서, 체적 수축율이 1~2%에 불과하다는 장점이 있으며 충전제의 첨가로 수축율이 거의 0에 가깝게 만들 수 있다. 또 액상의 수지로서 적층에 많이 이용되므로 emulsion 상태에서 이 원리를 이용한다면 마이크로캡슐의 제조에 유용할 것으로 생각된다.

실험에 사용한 epoxy 수지는 80℃에서 점도가 거의 0으로 되는 수지로 내열성과 내약품성을 가져야하는 마이크로캡슐의 특성으로 볼 때 경화반응이 필요하다. 에폭시 수지의 경화제로는 저온에서 처리 가능한 경화제가 많이 있지만 저온에서는 수지의 점도가 높아 캡슐화가 어려우므로 80℃에서에서 단시간 처리 가능한 IPDA를 이용하여 계면중합에 의해서 마이크로캡슐을 제조하였다.

Fig. 2(A)와 2(B)는 각각 마이크로캡슐과 에폭

시 수지의 IR spectra를 나타내었다. 제조된 마이크로캡슐은 1521cm^{-1} 에서 aromatic ring의 C=C, 3300cm^{-1} 에서 -NH의 흡수 band가 나타났다. 에폭시 수지에서 관찰된 3400cm^{-1} 에서의 OH기가 소실된 것으로 보아 diamine과의 경화 반응이 완료된 것으로 관찰되어 마이크로캡슐의 특성에 필요한 견고한 벽막이 형성 되었을 것으로 기대된다(Fig. 2(A)). 또 2940cm^{-1} 에서 -CH stretching, 1521cm^{-1} 에서 aromatic ring의 C=C가 Fig. 2(A)와 비슷한 위치에서 나타났고(Fig. 2(B)), 1743cm^{-1} 에서 C=O stretching, 1353cm^{-1} 에서 -CN peak가 관찰되는 것으로 보아 마이크로캡슐에 ODB가 포함되어있음을 확인하였다.

Fig. 3에는 순수한 one-dye black과 마이크로캡슐로부터 추출한 심물질의 에탄올을 용매로 사용한 경우의 UV spectra로, 피크의 형태와 모양이 거의 일치하게 나타났다.

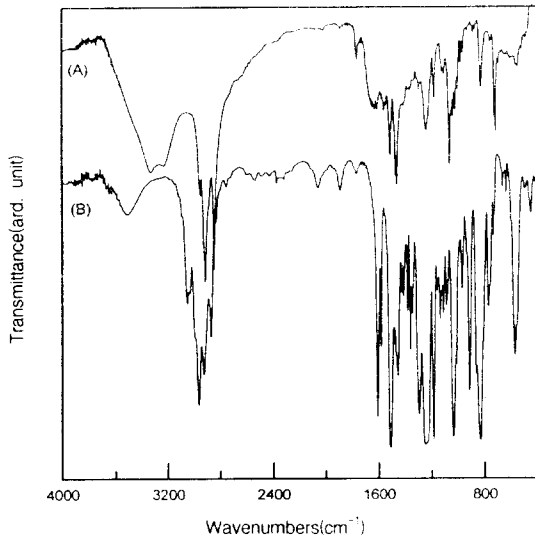


Fig. 2 FT-IR spectra of one-dye-black microcapsules and epoxy resin
(A) Microcapsule (B) epoxy resin.

이 결과로 보아 마이크로캡슐의 심물질과 벽물질이 ODB와 epoxy 수지로 구성되어 있다는 것을 알 수 있다.

3.1.2 분산제 농도의 영향

Fig. 4는 분산제로 gelatin을 이용하여 제조한

마이크로캡슐의 크기 분포를 image analyzer를 이용하여 분석한 것이다. 캡슐의 평균 직경은 gelatin 농도 2%, 5%에서 각각 1.46, $1.75\mu\text{m}$ 로 제조된 마이크로캡슐의 크기는 거의 비슷하였으나, volume 분포를 보면 gelatin의 농도가 높은 경우에 훨씬 캡슐의 분산성이 우수한 것으로는 생각된다. 각각의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 구형의 마이크로캡슐이 제조되었다. 또 사진에서 볼 수 있듯이 젤라틴 농도가 5%일 경우에는 캡슐 개체가 단독으로 존재하였지만, 농도가 2%일 경우에는 캡슐끼리의 상호 작용으로 의한 것으로 추정되는 캡슐의 붕괴가 일어났다. 그러나 침유복합화 가공을 위한 바인더 처리할 때에는 이러한 현상이 나타나지 않은 것으로 보아 탈염액의 제조에는 젤라틴 농도의 영향은 거의 없는 것으로 추정된다.

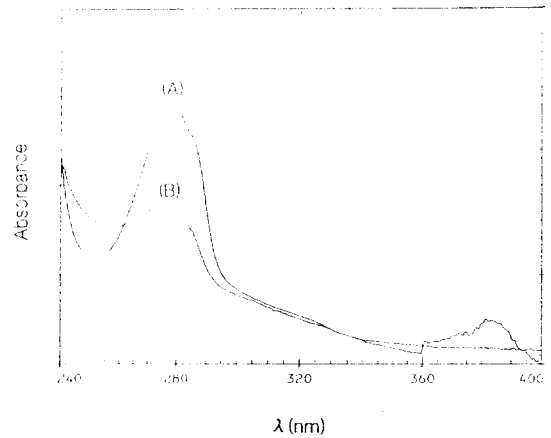


Fig. 3 UV absorption spectra of ODB and core of epoxy microcapsule in ethanol/water (2/8) at 30°C .
(A) ODB($8.58 \times 10^{-5}\text{mol}/\ell$)
(B) core material($5.17 \times 10^{-5}\text{mol}/\ell$)

3.1.3 열적특성

Fig. 6은 제조한 마이크로캡슐의 TG, DSC thermogram을 나타내었다. (A)는 ODB 색소, (B)는 ethanol 추출 후의 마이크로캡슐, (C)는 제조된 마이크로캡슐이다. (A)의 ODB 색소는 181°C 에서 융점으로 추정되는 흡열 peak가 나타났고, 366°C 에서 탄화점으로 추정되는 peak가 나타났다. TG에서

는 310°C 부근에서 중량 감소가 시작되어 395°C까지 색소의 탄화에 의한 것으로 추정되는 중량 감소가 약 41.5% 정도 나타났다. 또 500°C까지 약 15% 정도의 중량 감소가 있었고, 이것은 색소의 분해에 의한 것으로 추정된다. (B)에서는 47°C에서 색소와 현색제의 용매로 사용한 cetyl alcohol의 융점으로 추정되는 흡열 peak가 나타났고, 150°C 부근에서 Tg로 추정되는 열량 변화가 있었으며, 322°C에서 마이크로캡슐의 벽물질의 탄화점으로 보이는 흡열 peak가 나타났다. TG에서는 180°C 부근에서 중량 감소가 시작되어 310°C까지 전체 중량의 약 29%가 감소되었으며, 324~398°C까지 현색제의 탄화에 의한 것으로 추정되는 약 8%의 중량 감소가 있었다. (C)에서는 같은 온도대에서 각각 30%, 8%의 중량 감소를 보이고 있다. 또 색소의 분해로 중량 감소가 일어나는 온도로 추정되는 400~500°C의 영역에서 (B)의 ethanol 추출 마이크로캡슐은 거의 중량 감소가 없었으나 (A)의 마이크로캡슐은 약 3%의 중량 감소가 나타났다. 이 온도 영역에서 색소의 중량 감소가 약 15%인 것을 고려하면 마이크로캡슐은

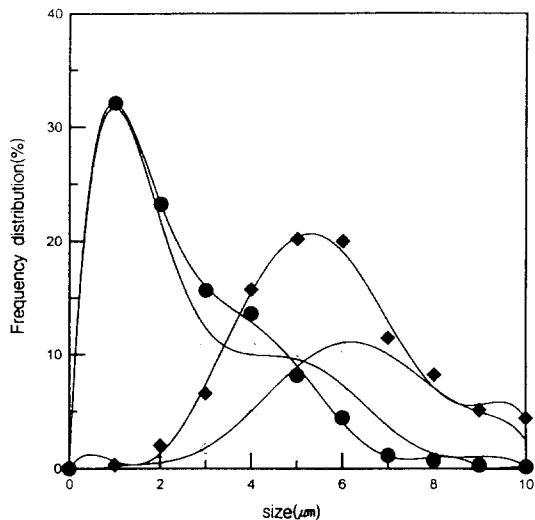


Fig. 4 Frequency distribution of epoxy microcapsule with gelatin concentration.

- , ○ ; size distribution
(filled ; 5%, blank ; 2%)
- ◆, ◇ ; volume distribution
(filled ; 5%, blank ; 2%)

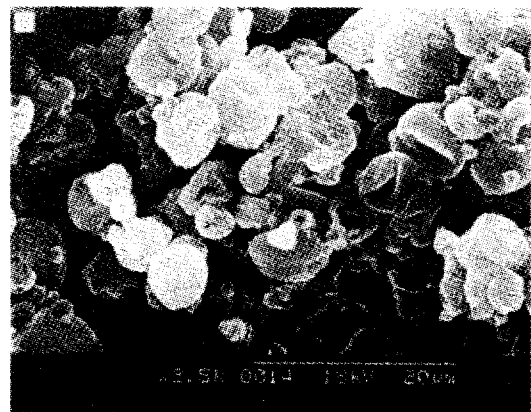
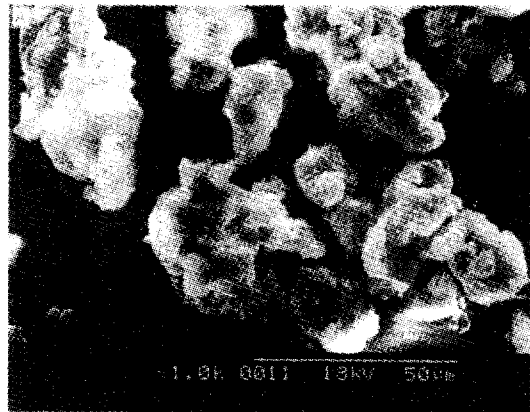


Fig. 5 Scanning electron microscopy of epoxy microcapsule.

(A) gelatin 2% (B) gelatin 5%

전체 중량의 약 6% 정도의 색유하고 있는 것으로 추정된다. 또 중량 감소가 시작되는 온도가 180°C 부근으로 내열성은 우수한 것으로 생각되며, 섬유에 가공할 경우에 좋은 열적 특성을 가질 것으로 예측된다.

3.1.3 방출 특성

감온변색 특성을 가지기 위해서 마이크로캡슐은 색소, 발색제, 유기 용매의 3성분이 항상 균형을 유지하고 있는 상태가 가장 이상적이다. 따라서 제조된 epoxy수지 마이크로캡슐이 감온변색 특성을 가지기 위해서는 투과성이 없고, 충격이나 마찰에 의해서 파괴되지 않는 단단한 벽막이 요구된다.

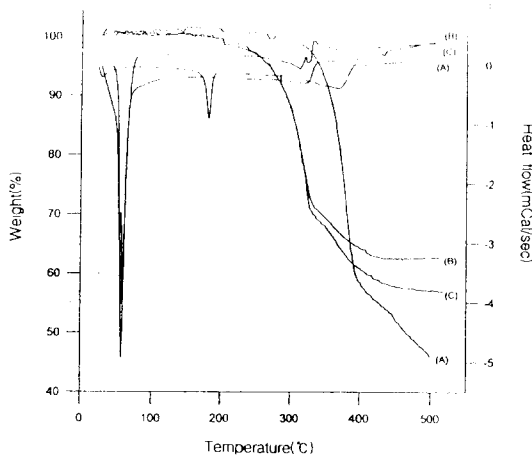


Fig. 6 DSC and TG thermogram of ODB and epoxy microcapsule.
(A) ODB (B) Microcapsule(blank)
(C) Microcapsule

이러한 특성을 평가하기 위한 방법으로 마이크로캡슐을 수중에 침지하여 시간에 따른 흡광도로 투과성을 평가하고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있듯이 초기 방출 속도는 다소 빠르나 24시간 이후의 방출 속도는 거의 일정하였다. 이것은 24시간 이후 캡슐속에 포함된 gelatin이 물에 의해서 팽창하여 캡슐의 pore size를 더욱 적게 만들기 때문이라고 생각된다. 96시간까지의 방출량은 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 로 전체 마이크로캡슐에 포함된 양의 약 1/1000으로 방출 속도는 아주 느린 것으로 생각된다.

3.2 섬유복합화 가공

일반적인 thermochromic system의 printing 기술은 널리 상업적으로 사용되고 있는 안료 날염 방법을 이용한 것으로 아크릴 프린팅 호료를 이용한 예가 있다. 또 몇몇 특허에는 thermochromic 특성을 함유한 마이크로캡슐이 포함된 polymeric binder로서 합성 섬유의 코팅에 이용하였지만^{18, 19}, 이러한 기술들은 색농도가 낮았고, 직물의 대를 손상시키는 영향을 가져 왔다. 그래서 대체 방법으로 카지온화제를 면섬유에 전처리하여 섬유에 대한 마이크로캡슐의 치환도를 증가시키고, 내구성을 증가시킨 예

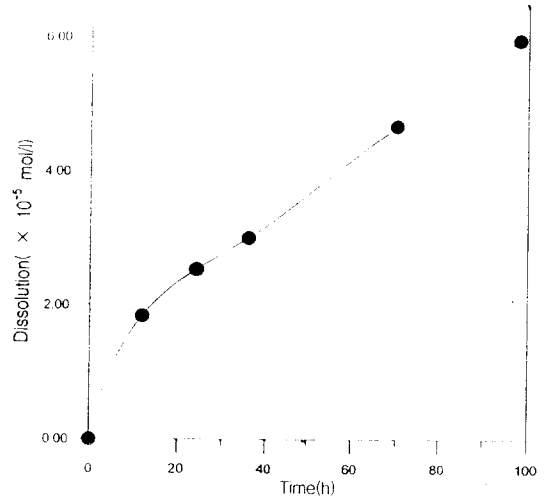


Fig. 7 Effects of extraction time on the release behavior of epoxy microcapsule.

가 있다²⁰.

감온 변색 복합가공은 최종 system에 존재하는 염료의 양이 적기 때문에 일반적으로 색농도가 매우 낮다. 따라서 일반적인 안료날염에 2% 정도의 염료를 사용하면, 1% 정도의 효과가 나타난다고 알려져 있으므로, 마이크로캡슐을 가공할 때에는 적어도 15~30% 정도의 농도로 사용할 것을 추천하고 있다²¹. 이렇게 처리한다고 해도 색은 희석된 상태로 나타나기 때문에 섬유에 감온 변색 system을 적용한다면 파스텔 톤 정도가 한계로 알려져 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 섬유와 마이크로캡슐과의 친화성을 높이고, 각종 건뢰도를 향상시키기 위하여 카지온화제를 이용하여 면섬유의 표면 개질을 행하고, 마인더와 fix제를 이용하여 print를 행하고, 수세하였다.

Fig. 8은 epoxy수지벽 마이크로캡슐의 면섬유에 날염한 때의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 균일한 처리를 행할 수 있었다. 처리된 직물은 직온에서 아주 짙은 black color가 나타났으며 온도가 증가함에 따라 점점 파스텔 톤으로 없어지는 경향을 나타냈다. 따라서 마이크로캡슐의 농도를 높인다면 복합 가공된 섬유는 저온 영역에서는 이러한 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

또 섬유복합화 가공된 시료의 마찰, 충격에 대한 내구성을 평가하기 위하여 마찰건뢰도 시험법(JIS

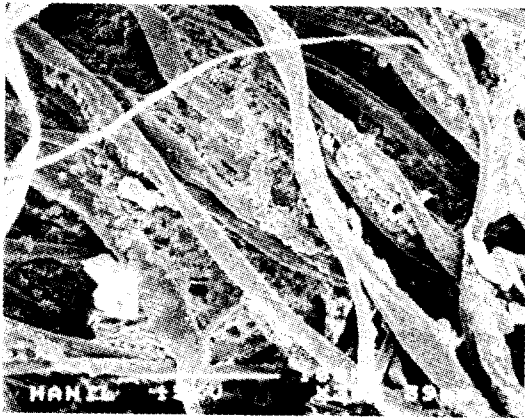


Fig. 8 SEM photographs of cotton fabric treated with epoxy microcapsule.

L 0849)으로 변색정도로 CCM으로 측정하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

L*값이 약간 증가하였고, 시료의 전체적인 색상 변화를 보면 a*와 b*값이 약간씩 증가하여 적색과 황색쪽으로 색상 변화가 있었으나 변화 정도가 미미하였고, L*값이 약간 증가하여 색상은 밝아진 것으로 나타났으나 이 역시 변화정도는 미미하였고, 색차는 0.766으로 거의 변화가 없었다. 이 결과로 볼 때 마찰견뢰도는 매우 우수하고, 마이크로캡슐은 내마찰성이 우수한 것으로 생각된다.

Table 1. Change in color of thermochromic dye(ODB) treated by cationic agent.

	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
before test	35.099	1.320	0.035	—
after test	35.849	1.340	0.186	0.766

Fig. 9는 온도 변화에 따른 색상 변화를 나타낸 것이다. 섬유에 처리된 감온변색 마이크로캡슐은 온도 변화(40±10℃)에 따라 가역적인 색상 변화를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

면섬유에 감온변색 특성을 부여하기 위하여 감

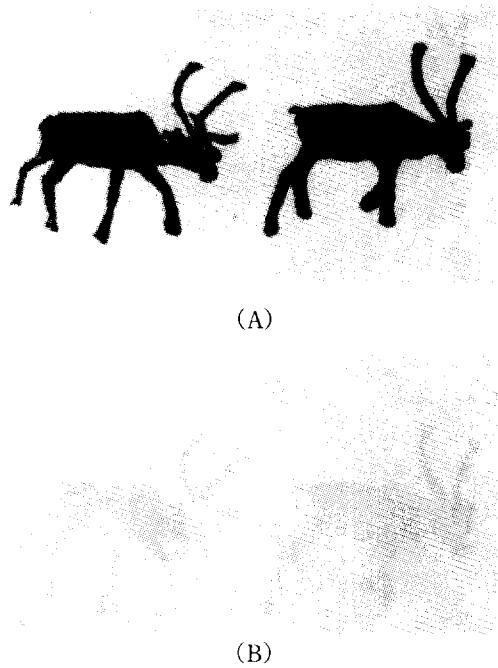


Fig. 9 Colors of cotton knit treated with epoxy microcapsules.

(A) below 40℃ (B) above 40℃

온 변색 특성을 가진 색소로 one-dye-black과 현색제 bis-phenol A, 용매 cetyl alcohol을 벽물질로서 epoxy 수지를 이용하여 감온 변색특성을 가지는 마이크로캡슐을 제조하였다. 마이크로캡슐을 바인더를 이용하여 섬유에 복합 가공을 행하여 감온변색 섬유를 제조하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 마이크로 캡슐의 평균 직경은 1.75 μ m였고, 캡슐 전체 중량의 약 6%의 색소를 함유하고 있는 것으로 나타났다.
2. 제조된 마이크로캡슐은 47, 150, 322℃에서 각각 용매의 용점, Tg, Tm으로 추정되는 열변성점이 나타났다.
3. 제조된 마이크로캡슐은 제조 24시간 후부터 거의 직선적인 방출 특성을 나타내었으나 그 방출량은 미미하였다.
4. 제조된 마이크로캡슐의 내마찰성은 아주 우수하였다.
5. 감온변색 섬유는 40℃이하에서는 580nm,

40°C 이상에서는 276.5nm에서 최대 흡수파장을 나타내었고, 변색 온도 범위는 $\pm 10^\circ\text{C}$ 였다.

6. 제조된 감온변색 섬유는 40°C 이하의 온도에서는 검은 색을 나타내었고, 40°C 이상에서는 무색, 다시 온도를 40°C 이하로 내리면 검은 색을 나타내는 온도에 따른 가역적인 색상 변화를 나타내었다.

참고문헌

1. H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH Publishers, Inc., New York p. 301-333(1991).
2. 宮本武明, 本宮達也, *新纖維材料入門*, p. 167-171 (1992).
3. S. Davies, *Text. Horizons*, 8, 7(1988).
4. F. Jones, *Rev. Prog. Coloration*, 19, 20(1989).
5. *Japanese Patent* 61-195889, 61-074885(1986).
6. *Japanese Patent* 63-209800(1988).
7. *European Patent* 480162(1991).
8. *Japanese Patent* 3-17181(1991).
9. *Japanese Patent* 62-68881(1987). 1-165688 (1989).
10. *US Patent* 4753759(1988).
11. *Japanese Patent* 60-219289(1985).
12. *Japanese Patent* 50-75991(1975).
13. *Japanese Patent* 61-233583(1986).
14. *Japanese Patent* 60-152586(1985).
15. M. Inouye, K. Tsuchiya and T. Kitao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 204(1992).
16. *British Patent* 1405701(1975).
17. *Japanese Patent* 01-174591(1989).
18. *Japanese Patent* 6-306777(1994).
19. *US Patent* 4961972(1987).
20. *Japanese Patent* 62-156355(1987).
21. *European Patent* 480162(1991).
22. *Application Data Sheet for TC Color*, L. J. Specialities Ltd, Wigan, UK.