

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra polygrafie a fotofyziky

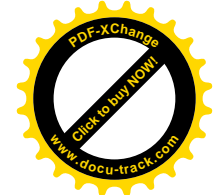
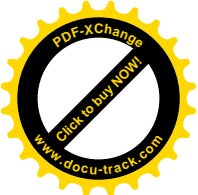
UV stabilizace disperzantů pro inkousty Ink-jet tiskáren

Disertační práce

Autor práce: Jan Bourek

Školitel: Marie Kaplanová

2009



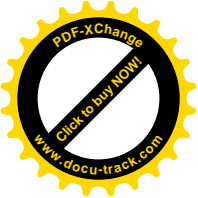
UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Department of Graphic Arts and Photophysics

UV stabilization of dispersants for inks for Ink- jet printers

Dissertation

Author: Jan Bourek
Supervisor: Marie Kaplanová

2009



Prohlašuji:

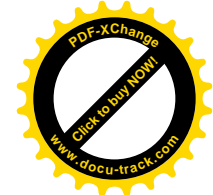
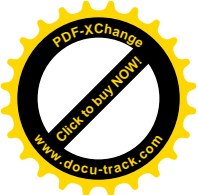
Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 21/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

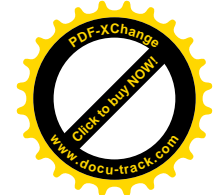
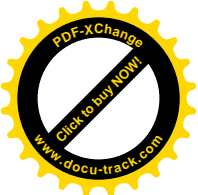
V Kolíně dne 26. 11. 2009

Jan Bourek



Na tomto místě bych velmi rád poděkoval vedoucí mé disertační práce prof. RNDr. Marii Kaplanové, CSc. za odborné vedení, řadu cenných rad, trefných připomínek a podporu během tvorby práce. Velké díky patří dále Ing. Josefu Drábkovi, CSc. a všem dalším kolegům ze SYNPA za podporu a perfektní dlouhodobou spolupráci. Též děkuji všem bývalým kolegům z katedry – bylo mi ctí být součástí jejich pracovního kolektivu.

Nejhlubší poděkování patří mé rodině za podporu během studia a především Michaele za dlouholetou podporu a železnou trpělivost...



Summary

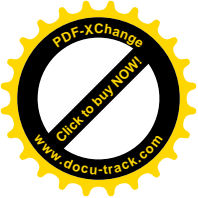
The objective of this work was to examine the functionality of light stabilisers, chemically incorporated into polymeric material as part of the film forming layer of inkjet ink. These polymeric materials were intended for water based inkjet pigmented inks. Several types of methacrylate copolymeric products were prepared. Products were partly specific additives with prior function as an ink light stabiliser (statistic copolymers) and partly (block) copolymeric dispersants for pigment. Two different types of light stabilisers, which act by different mechanisms during UV stabilisation, were chemically built into these copolymeric products. First was benzotriazole type UV absorber (UVA) Tinuvin R 796 and second was hindered amine light stabilizer (HALS) TAA-ol-MA.

For the ink's preparation in this work yellow pigment, classified as Pigment Yellow 74, was used. Next, inks comprising of commercial dye and pigment dispersion were used in this work. The inks were deposited onto different types of substrates, and based on a large number of experiments a method for the preparation of samples with exactly defined ink layers thickness deposited on different substrates was found. In terms of the sample's composition, these print simulating samples created complex and in-homogeneous systems. Since characterised by a large number of mutually influenced parameters they should be described as multi-parametric systems. Therefore, evaluation of the UV stabilisation efficiency was performed mainly as a comparative study, where the relative effects of forces expressed in the samples were examined.

The prepared samples were subjected to accelerated tests of light fastness under an artificial source of UV light, represented here by medium pressure mercury lamp. For the evaluation of the UV stabilisation efficiency were used parameters, respectively dependencies of their values on radiant dosage, suitable for classification of the print's colour and defined in colour space CIELAB. It was mainly colour difference ΔE^* , which minimisation during the UV exposure represented a primary evaluation criterion. A secondary evaluation criterion was derived from the next colorimetric values, such as lightness component L^* , chromatic components a^* , b^* , chroma C^* , difference in hue ΔH^* , and remission spectrum of sample. Next were measured the parameters predicting about UV stabilisation efficiency, optical density and gloss. For the measurement of colorimetric values reflective spectrophotometric method was used. In order to analyse interactions between ink and substrate optical microscopy method was used, utilising a cut of sample performed by microtome. It was also determined the basic chemical, physical and printing properties that characterised the substrates.

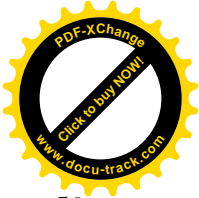
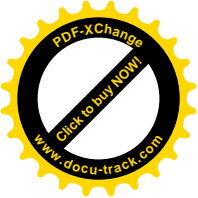
Several models describing the behaviour of samples during UV exposure were defined. These models characterise UV stabilisation efficiency. On the basis of the primary criterion, minimisation of ΔE^* , classification of samples into defined models was performed according to their behaviour during exposure. Samples were further evaluated by means of secondary criteria.

Methacrylate type copolymeric products comprising of chemically built-in UV stabilisers were prepared and the possibility of using these substances for UV stabilising of ink was proved. Especially the type of substrate and type of light stabiliser had fundamental influence on UV stabilisation efficiency. Benzotriazole type UV absorber Tinuvin R 796 chemically built-in in specific copolymeric additive showed as more efficient during the UV stabilisation process of pigmented ink. It showed very good results during UV stabilisation of dye-based ink as well. Hindered amine light stabiliser TAA-ol-MA chemically built in block copolymeric dispersant showed under certain conditions also positive results during UV stabilisation of pigment during UV exposure. Next it was discovered that a specific copolymeric additive deposited on plain paper protected it from degradation caused by UV radiation, in comparison to paper without this copolymeric layer. Future developments in the field of chemical building-in of light stabilisers into copolymeric substances intended for UV stabilisation of inkjet inks should continue.



Obsah

1. Úvod	8
2. Cíl práce.....	9
3.1 Konstrukce tiskových hlav.....	12
3.2 Další použití inkjetové technologie.....	13
4. Inkousty – tiskové barvy v inkjetu.....	14
4.1 Koloranty.....	15
4.1.1 Barviva.....	15
4.1.2 Pigmenty	18
4.1.3 Trendy v oblasti kolorantů a inkoustů.....	20
4.2 Pojivový systém	21
4.2.1 Filtotvorné látky.....	21
4.2.2 Disperzanty a dispergace	21
4.2.2.1 Stabilizace disperze a disperzanty	22
4.2.2.2 Disperzanty pro inkousty pro inkjetový tisk.....	23
4.3 Rozpouštědla.....	24
4.4 Aditiva.....	25
5. UV stabilizace	26
5.1 Základy fotochemických dějů.....	26
5.2 Typy UV stabilizátorů.....	26
5.2.1 Reflexe.....	27
5.2.2 UV absorbující pigmenty.....	27
5.2.3 UV absorbéry	27
5.2.4 Lapače volných radikálů.....	29
5.2.4.1 Antioxidanty.....	29
5.2.4.2 Stericky stíněné aminy	30
5.2.5 Látky rozkládající hydroperoxydy	31
5.2.6 Zhášedce excitovaných stavů	31
5.4 Synergismus.....	32
5.5 Aplikace a modifikace UV stabilizátorů v inkjetu.....	32
6. Světlostálost tiskových inkoustů	34
6.1 Radiometrické veličiny a jednotky	34
6.2 Metody stanovení světlostálosti a zdroje záření.....	36
6.3 Hodnocení světlostálosti digitálních tisků	38
6.4 Faktory ovlivňující světlostálost.....	39
7. Experimentální část	41
7.1 Syntézy kopolymerů a úpravy připravených produktů	41
7.1.1 Použité chemikálie.....	41
7.1.2 Metody a postupy polymerace	42
7.1.3 Stanovení vlastností a úpravy připravených produktů	43
7.1.4 Přehled syntetizovaných produktů.....	43
7.1.5 Stanovení distribuce molekulových hmotností	44
7.2 Přípravy inkoustů a tiskových vzorků	44
7.2.1 Pigment do tiskových inkoustů	44
7.2.2 Dispergace a výroba pigmentové pasty	44
7.2.2.1 Stanovení distribuce velikosti částic	45
7.2.3 Formulace inkoustů pro inkjetový tisk	46
7.2.4 Použité substráty a jejich základní vlastnosti	48
7.2.4.1 Chemické, fyzikální a tiskové vlastnosti papírů	48
7.2.4.2 Remisní spektra papírů.....	50



7.2.4.3 FTIR analýza papírů	50
7.2.4.4 Tloušťky papírů.....	51
7.2.5 Vytvoření tenké barvové vrstvy na substrátech	51
7.2.6 Měření tloušťek barvové vrstvy.....	52
7.2.7 Srovnávací inkjetové vzorky.....	53
7.3 Stanovení tloušťek metodou optické mikroskopie	53
7.4 Testy světlostálosti	54
7.4.1 Použité UV zdroje a související zařízení	54
7.4.2 Experimentální uspořádání a podmínky	56
7.5 Měření charakteristických veličin	56
7.5.1 Charakteristické veličiny	56
7.5.2 Přístroje pro měření optických vlastností vzorků	59
7.5.3 Postup měření	59
7.5.4 Statistické zpracování dat	60
7.6 Analýza komplexního systému	60
7.6.1 Eliminace vlivu některých parametrů	63
7.7 Kritéria pro hodnocení účinnosti stabilizace inkoustů vůči UV záření.....	65
7.8 Definice základních modelů	65
8. Výsledky a diskuse.....	68
8.1 Vzorky inkoustů odpovídající Modelu I.	68
8.2 Vzorky inkoustů odpovídající Modelu II.....	74
8.3 Vzorky inkoustů odpovídající Modelu III.	77
8.4 Vzorky inkoustů odpovídající Modelu IV.	79
8.5 Vzorky inkoustů odpovídající Modelu V.....	81
8.6 Vzorky inkoustů připravené z pasty P2 – rozdělení do modelů.....	84
8.7 Vzorky inkoustů s přídavkem monomerního UV stabilizátoru	85
8.8 Vzorky disperzantů pro inkousty obsahující UV stabilizátor	87
8.9 Rozbor vzorků pořízených optickou mikroskopií.....	89
8.10 Diskuse	92
9. Závěr.....	94
Soupis literatury	96
Seznam použitých zkratk.....	105
Přílohy.....	106



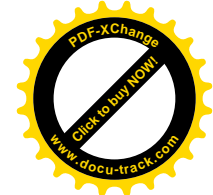
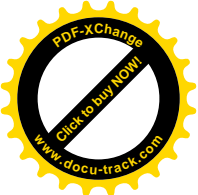
1. Úvod

Inkjet – též nazýván tiskem inkjetovým či inkoustovým – je tisková technologie s rostoucím podílem na světovém i českém trhu. Inkjetový tisk nalezl široké uplatnění v domácnostech a kancelářích (běžný i fotografický tisk) a v rozličných polygrafických odvětvích (náhledy tisků, klasické i velkoformátové tiskoviny, průmysl digitálního tisku obalů, průmyslové značení, vysokorychlostní digitální personalizovaný tisk). Ukazuje se, že budoucnost inkjetové technologie neleží pouze v oblasti polygrafie, ale přesahuje do mnoha dalších vědních a průmyslových oborů. Jmenovat lze například prudce se rozvíjející odvětví tištěné elektroniky, tisk funkčních systémů, výrobu trojrozměrných struktur (3D Printing, Rapid Prototyping), tkáňové inženýrství a další. Další možnosti využití inkjetu dále přibližuje kapitola 3.2 v teoretické části této práce.

Důležitými faktory ovlivňujícími kvalitu inkjetového tisku jsou použité inkousty a potiskovaný substrát. Disertační práce je zaměřena na oblast inkoustů. Velkou slabinou inkjetu bývala stálost tisků na světle. Dříve používané inkousty obsahovaly jako koloranty organická barviva, která byla pověstná svou nízkou světlostalostí. S příchodem organických pigmentů se u inkoustů podstatně zvýšila i světlostalost. Snížila se tím však barevná čistota a vydatnost tisků. Díky intenzivnímu vývoji již byla vyrobena proti světlu odolnější barviva a naopak kvalitnější pigmenty z hlediska své barevnosti. Nicméně problematika světlostalosti je stále přetrvávajícím tématem.

Degradaci světlem může podléhat jak inkoust, tak substrát s přijímací vrstvou. Inkoust je složitý systém obsahující rozpouštědlo, koloranty, pojivo, disperzant a další aditiva. Většina těchto látek je organického původu a po absorpci světelného záření, především jeho ultrafialové složky, mohou podléhat fotodegradačním procesům. Tyto procesy mají za následek postupnou změnu barevnosti tiskoviny, v krajním případě až destrukci substrátu. Není třeba zmiňovat, že stálost tiskovin obecně – ne jen vůči světlu – je v polygrafii jedním z mnoha klíčových kvalitu ovlivňujících faktorů, na něž je kladen silný důraz.

Vyšší světlostalosti inkjetových tisků lze docílit více způsoby. Jsou vyvíjeny stále odolnější formy kolorantů, jsou vyvíjena a do inkoustů přidávána speciální aditiva – světelné (UV) stabilizátory – potlačující fotodegradační procesy. Probíhají pokusy o začlenění UV stabilizátorů do samotného pojivového systému či disperzantu. Tisky též mohou být opatřeny speciální ochrannou vrstvou pohlcující UV záření.



2. Cíl práce

Cílem disertační práce bylo ověření funkčnosti UV stabilizátorů chemicky navázaných na polymerní materiál, který byl součástí filmotvorné vrstvy inkjetového inkoustu. U polymerních materiálů byla očekávána schopnost zabránit fotodegradaci vyvolané UV zářením. Tyto látky byly primárně navrženy do vodou ředitelných pigmentových inkoustů. Jednalo se jednak o kopolymerní specifická aditiva s přednostní funkcí stabilizace inkoustu, jednak o kopolymerní blokové disperzanty. Ve zmíněných kopolymerech byly zabudovány různé typy UV stabilizátorů. K zabudování byly použity techniky radikálové roztokové polymerace a polymerace typu GTP (Group Transfer Polymerization).

Na tomto místě je vhodné zmínit, že disertační práce byla součástí výzkumného projektu zadaného komerčním subjektem společnosti SYNPO, a.s. v Pardubicích. Na jméno zadavatele a některé části projektu (podrobnosti syntéz, přesná chemická složení apod.) se vztahuje povinnost zachování mlčenlivosti. Společnost SYNPO se věnovala chemické stránce projektu (syntézy, výběr produktů, určení chemických vlastností) a autor práce se věnoval převážně stránce experimentální (míchání inkoustů, přípravy vzorků, měření vlastností, testy světlostálosti, měření charakteristických veličin, vyhodnocování atd.). Výsledky výzkumu sloužily pro rozhodování o aplikovatelnosti daných látek při výrobě inkjetových inkoustů v zahraničí.

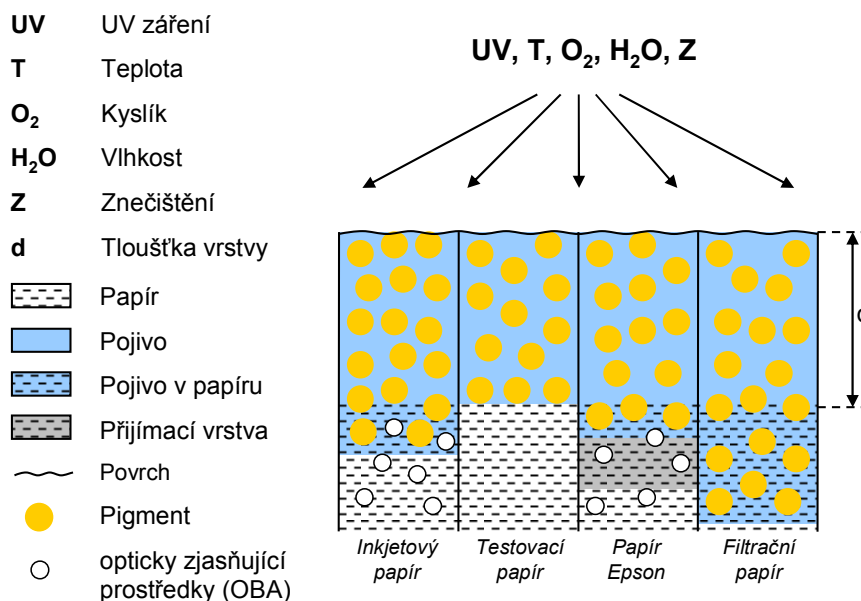
Vzhledem ke známé nízké světlostálosti žlutých tiskových barev bylo určeno pracovat se žlutými inkousty. Testy urychleného stárnutí tiskovin (testy světlostálosti) byly provedeny pomocí umělého zdroje UV záření. Účinnost UV stabilizace (vypovídající o schopnosti potlačení fotodegradace) byla získána vyhodnocením různých naměřených dat charakterizujících vlastnosti tisku. Primárním kritériem byla minimalizace barvové odchylky ΔE^* získané ze souřadnic barvového prostoru CIELAB. Použita byla též sekundární kritéria vycházející z dalších naměřených veličin charakterizujících daný tisk a průběh UV stabilizace; jejich použití bude diskutováno dále.

Vzorek simulující tisk použitý pro test světlostálosti a následné měření, byl z hlediska svého složení velmi komplexním a nehomogenním systémem. Obecně byl tvořen substrátem o určitém chemickém složení a povrchové úpravě a zaschlou vrstvou inkoustu obsahující pigment, disperzant, UV stabilizátor (buď ve formě specifického aditiva, či zabudovaný v disperzantu) a další aditiva. Uvnitř tohoto systému docházelo k vzájemnému působení jednotlivých složek. Na daný systém dále působilo několik zásadních vnějších vlivů (UV záření, vzdušný kyslík, teplota, vlhkost, vzdušné nečistoty). Jednalo se tedy o víceparametrický systém charakterizovaný velkým množstvím vzájemně se ovlivňujících veličin. Ty bylo možné rozdělit na závisle proměnné (sledované, vysvětlované) a nezávisle proměnné (příčinné, vysvětlující). Na nezávisle proměnné veličiny se dalo pohlížet jako na ovlivnitelné či neovlivnitelné v rámci daného experimentálního uspořádání. Obrázek 2.1 znázorňuje zmíněný systém graficky. Pro zjednodušení experimentu byly provedeny snahy některé veličiny eliminovat, či udržet na konstantní hodnotě. Jiné veličiny byly naopak zcela neovlivnitelné.

Z vyhodnocených měření byly na základě primárního kritéria (minimalizace ΔE^*) definovány systémy několika základními modely popisujícími průběh UV stabilizace. Na modelech bylo demonstrováno vyhodnocení pomocí dalších navržených (sekundárních) kritérií. Byly vyneseny závislosti vypovídajících charakteristických veličin a diskutován jejich vliv na průběh UV stabilizace. Nefunkční modely byly poté – vzhledem k velkému množství působících veličin – zkoumány na základě dalších kritérií. V závislosti na těchto výsledcích byly navrženy a provedeny další experimentální postupy. Definované modely chování byly dále zpřesněny a byly vyvozeny závěry týkající se vlivu daných izolovaných veličin na funkci UV stabilizace.

Popsané fázi vyhodnocování předcházely syntézy a úpravy polymerních produktů, přípravy inkoustů, charakterizace jednotlivých složek tvořících zkoumaný systém i charakterizace systému samotného, přípravy experimentu, testy světlostálosti a měření charakteristických veličin.

Výzkum byl zaměřen na použitelnost UV stabilizátorů zabudovaných v pojivovém systému inkjetového inkoustu na rozdíl od většiny běžných systémů, kdy jsou UV stabilizátory přidávány jako aditiva.

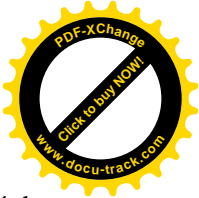
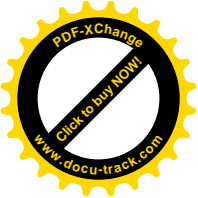


Obr. 2.1 Schéma komplexního systému – používaný experimentální vzorek tvořený zasklou vrstvou inkoustu obsahující pigment a pojivový systém a umístěnou na čtyřech odlišných substrátech a vystavený vlivům okolního prostředí

Přehled charakteristických veličin a jejich popis udává tabulka 2.1. Jsou uvedeny nejdříve veličiny mající přímý vliv na danou vysvětlovanou veličinu, na ní mají dále nepřímý vliv vesměs všechny další veličiny působící v systému – v tabulce jsou obecně uvedeny v závorce a v druhé části tabulky dále rozvedeny. Je patrné, že v systému existuje velký počet vzájemných kombinací ovlivňujících různým způsobem světlostálost – vlastnost zvolenou v disertační práci pro posouzení účinnosti UV stabilizace. V tabulce 2.2 je uveden přehled kritérií zvolených pro vyhodnocení účinnosti UV stabilizace a s nimi souvisejících veličin. Tyto vlastnosti jsou podrobněji rozebrány dále v textu.

Tab. 2.1 Přehled veličin ovlivňujících systém v daných experimentálních podmínkách

Charakteristická veličina		
Závisle proměnná (sledovaná, vysvětlovaná)	Nezávisle proměnná (příčinná, vysvětlující), v daném experimentálním uspořádání	
	Ovlivnitelná	Neovlivnitelná
barvová odchylka ΔE^*	tloušťka barvové vrstvy	souřadnice L^* , a^* , b^*
remise R	tloušťka barvové vrstvy, pigment	obsah OBA v substrátu, pigment
chroma C^*	tloušťka barvové vrstvy	souřadnice a^* , b^*
diference v odstínu ΔH^*	tloušťka barvové vrstvy	souřadnice a^* , b^* , chroma
lesk	povrch barvové vrstvy, sušina pojiva	pigment, substrát
optická hustota D	tloušťka barvové vrstvy, pigment	pigment
(pojivový systém)	chemické složení, obsah aditiv, sušina, koncentrace UV stabilizátoru	absorpční charakteristika obsah nečistot
(pigment)	typ, koncentrace	stálost, velikost primárních částic schopnost agregace, dispergace
(inkoust)	viskozita	pH
(substrát)	typ	chemické složení, obsah OBA vsákovost, drsnost, bělost, poróznost
(UV záření)	čas osvětlení	spektrální intenzita vyzářování
(okolní prostředí)	teplota	kyslík, ozón, znečištění (oxidy dusíku a síry), vlhkost



Udržením konstantních hodnot byla provedena eliminace vlivu následujících ovlivnitelných veličin: tloušťka barvové vrstvy, sušina některých použitých pojiv, čas osvitů, později viskozita inkoustu. Vliv teploty byl zkoumán samostatným pokusem a vyhodnocen jako zanedbatelný v rámci daného experimentálního uspořádání. Podrobnosti jsou uvedeny dále v textu.

Tab. 2.2 Přehled kritérií pro vyhodnocení účinnosti UV stabilizace a s nimi souvisejících veličin

Kritérium pro vyhodnocení	Veličina, popis
minimalizace hodnoty ΔE^* průběh závislosti ^{a)} ΔE^*	barvová odchylka ΔE^* získaná ze souřadnic prostoru CIELAB, vypovídá o celkové změně barevnosti zkoumaného vzorku (obsahujícím UV stabilizátor) vůči referenčnímu (bez UV stabilizátoru)
hodnota ΔE^*_{300}	barvová odchylka ΔE^* při dávce záření $300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, vypovídá o celkové změně barevnosti zkoumaného vzorku
průběh závislosti ^{a)} C^*	chroma C^* , vypovídá o čistotě barvy a jejím chování během osvitů
hodnota ΔH^*_{300}	diference odstínu ΔH^* při dávce záření $300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, vypovídá o změně odstínu barvy
průběh závislosti ^{a)} L^* , a^* , b^*	souřadnice L^* , a^* , b^* , vypovídají o chování vzorku z hlediska světlosti L^* a posunu do jednotlivých barev ($+a^*$ červená, $-a^*$ zelená, $+b^*$ žlutá, $-b^*$ modrá)
hodnoty ^{b)} ΔL^* , Δa^* a Δb^*	souřadnice L^* , a^* , b^*
závislost hodnot a^* , b^* ^{a)} v souřadném systému a^* - b^*	souřadnice a^* , b^* , vynesena závislost vypovídá o změně odstínu barvy v průběhu celého osvitů
remisní spektrum ^{b)}	remise R , vypovídá o barvě vzorku z hlediska spektrálního průběhu ve viditelné oblasti
plocha pod křivkou ΔE^*_{s300}	barvová odchylka ΔE^* , plocha pod křivkou v rozmezí dávek $0-300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, měřítko vypovídající o kvantitativní celkové změně barevnosti
pokles optické hustoty ^{b)}	optická hustota D , vypovídá o míře ztmavnutí vzorku
závislost lesku ^{a)} , Lesk_{300} , ΔLesk ^{b)}	lesk, vypovídá o povrchu vzorku

^{a)} jedná se o závislost na dávce záření během testů světlostalosti, ^{b)} rozdíl před a po testech světlostalosti

V této kapitole bylo použito množství termínů, které se vyskytují a jsou definovány až dále v práci. Schéma barvového prostoru CIELAB a popisy kolorimetrických veličin používaných pro hodnocení barevnosti jsou uvedeny v kapitole 7.5.1.

3. Inkjetový tisk

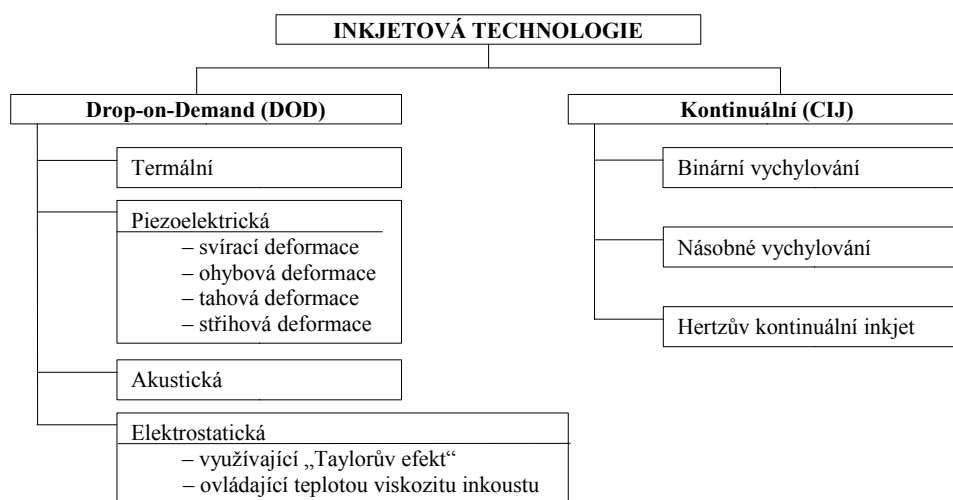
Inkjetová tisková technologie je charakteristická absencí tlaku při přenosu barvy na substrát a neexistencí klasické tiskové formy. Jedná se o technologii digitálního tisku, kdy tisk vzniká přímo z digitálních dat v počítači. Mezi tiskovou jednotkou a výsledným dokumentem nejsou žádné další technologické mezistupně jako u klasického analogového tisku (tisková forma, válce apod.).

Všechny současné inkjetové technologie mají jeden společný faktor: dopravují malé množství inkoustu ze zásobníku malým otvorem (tryskou) ve formě proudu kapiček vzduchem na přesně určené místo potiskovaného materiálu. Díky jednoduchosti tohoto procesu se otevírá mnoho technologických možností generování a řízení kapky a následných využití v mnoha odvětvích. Inkjetový tisk spojuje několik důležitých tiskových vlastností do jednoho celku. Jsou to barevnost, vysoká rychlost, vysoké rozlišení, nízká cena, nízký hluk a schopnost potiskovat různé materiály.

Inkjet jako tisková technika je relativně nový, přišel až s hromadným používáním výpočetní techniky. Pro průmyslové aplikace začal být zajímavý koncem 70. let minulého století. Ovšem fyzikální procesy a jevy, které tvoří základ inkjetové technologie byly zkoumány již v 19. století. Jednalo se o jevy jako vliv statické elektřiny a akustické energie na proud kapek, proudění tekutin, či kapilarita [1-3].

3.1 Konstrukce tiskových hlav

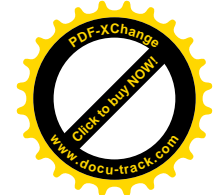
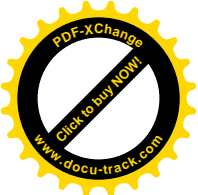
Existuje velký počet různých konstrukčních řešení inkjetových tiskových hlav, které jsou využívány v širokém spektru aplikací. Všechny se ovšem mohou zařadit mezi dvě hlavní technologie konstrukce tiskových hlav reprezentované kontinuálním inkjetovým tiskem (CIJ) a drop-on-demand inkjetovým tiskem (DOD). Na obrázku 3.1 je znázorněno dělení inkjetu podle technologie tiskových hlav. [4]



Obr. 3.1 Rozdělení inkjetu podle technologie tiskových hlav

Kontinuální inkjet (CIJ)

U kontinuálního inkjetové technologie je ze zásobníku inkoustu opakovaným tlakem generován proud barvy. V závislosti na povrchových vlnách generovaných piezoelektrickým krystalem se proud rozdělí na kapičky o různé velikosti, ty procházejí otvorem trysky do prostoru, kde tvoří kontinuální proud. Kapičky jsou poté vychylovány buď na potiskovaný materiál, kde tvoří obraz, nebo do záchytného kanálku odkud proudí zpět do zásobníku. Vychylovací síla je obvykle elektrostatické povahy a kapičky jsou nabíjeny po výstřiku z trysky. Kontinuální inkjetová technologie se dále dělí do podskupin podle způsobu vychylování kapiček (binární vychylování, násobné vychylování, Hertzův kontinuální inkjet). [5]



Drop-on-demand (DOD) inkjet

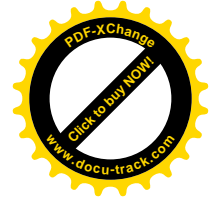
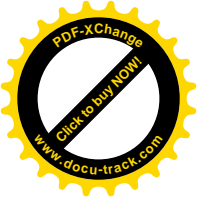
Většina zařízení pro inkjetový tisk v současnosti využívá technologie DOD (drop-on-demand – kapka na požádání). Jak název napovídá, u této technologie je kapička inkoustu generována pouze v případě, kdy je třeba vytvořit tiskový bod na potiskovaném materiálu. Inkoust je umístěn v malých komůrkách v tiskové hlavě a v otvoru trysky tvoří meniskus. V závislosti na mechanismu průběhu tvorby kapičky se DOD technologie dělí na čtyři základní metody: termální, piezoelektrický, elektrostatický a akustický inkjet.

3.2 Další použití inkjetové technologie

Inkjetové technologie se využívá mimo grafický průmysl stále více i v dalších oborech. Je například jednou z metod používanou k tvorbě složitých trojrozměrných objektů a struktur (3D Printing, Rapid Prototyping). Prototypy jsou použity jako designérské náhledy, modely odlitků či dokonce jako funkční soustavy. Princip technologie spočívá v použití 3D tiskárny, která dokáže nanášet postupně na sebe velmi tenké vrstvy materiálů (polymery, kompozity, prášky, roztavené vosky, kapalná pojiva), které se následně spojují (lepením tlakem, spékáním). [6-8]

Mezi prudce se rozvíjející obor využívající principu inkjetu patří tištěná elektronika (tisk funkčních systémů). Do této kategorie spadá obrovské množství rozličných aplikací v oblasti elektroniky (tištěné spoje, vodivé polymerní rezistory, vodiče, dielektrika, baterie, senzory), fotoniky a mikrooptiky (nanášení fosforových částic, vlnovody, optické čočky a čočková pole, polymerní LED), kombinatoriální chemie či medicíny [9, 10]. Využití nachází v odvětví výroby plochých zobrazovacích panelů pracujících na principu OLED (Organic Light Emitting Diode) při tisku polymerními materiály emitujícími světlo (LEP). V současnosti se inkjetu využívá k tvorbě prvků (filtry, elektrody, oddělovače) využívaných při výrobě LCD panelů [11]. Velký nárůst se očekává v odvětví výroby flexibilních zobrazovacích prvků (displejů) a biočipů [12, 13]. Technologie bylo použito pro tisk polymerní zapisovatelné RAM paměti [14]. V obalovém průmyslu lze využít pro produkci tzv. „inteligentních“ a aktivních obalů, pro tisk různých typů indikátorů [15] či RFID antén [12].

V rámci biologie a lékařství existuje obor tkáňové inženýrství, který se zabývá návrhem a pěstováním živých částí organismů. Pro tyto účely se používají i speciálně upravené inkjetové tiskárny obsahující místo inkoustu speciální funkční kapaliny tzv. bio-inkousty tvořené rozličnými biomateriály (suspenze buněk, řetězce DNA, proteiny, enzymy, alginát, kolagen, bakterie, iontové komplexy polypeptidů, hybridní kompozitní materiály atd.). Tiskem těmito materiály lze vytvořit různé požadované trojrozměrné struktury. Jako ideální pro tyto účely se jeví piezoelektrická technologie inkjetu. [16-21]



4. Inkousty – tiskové barvy v inkjetu

Tisková barva je jedním ze základních činitelů v polygrafické výrobě. Z fyzikálního hlediska je to dvoufázová disperzní soustava. Pevnou dispergovanou fází tvoří částice pigmentů a plnidel a kapalné dispergující prostředí tvoří pojivo, což je obvykle koloidní roztok filmotvorných látek ve směsi rozpouštědel a ředidel [22]. Přesné složení tiskových barev samozřejmě závisí na druhu použité tiskové techniky, na vlastnostech použitého potiskovaného materiálu, na způsobu použití výsledné tiskoviny apod. Každá tisková barva obsahuje čtyři hlavní složky:

Pigmenty a barviva

Tyto látky, souhrnně nazývané koloranty, dodávají tiskové barvě požadovaný barevný odstín. Pigmenty jsou anorganické či organické barevné prášky, nerozpustné nebo téměř nerozpustné ve vodě, organických rozpouštědlech a pojivech. Dávají tiskové barvě barevný odstín, případně kryvost. Barviva jsou barevné organické látky, které jsou na rozdíl od pigmentů rozpustné. Pokud jsou přítomny v tiskové barvě, jsou nositeli jejího transparentního zbarvení.

Filmotvorné látky

Jako pojiva tiskových barev se používají přírodní nebo syntetické látky, obvykle výšemolekulární, které jsou schopny vytvořit na potiskovaném materiálu tenký a po zaschnutí nelepivý film, dostatečně pružný a s dobrou adhezí. Pojivo obsahuje buď jen samotné filmotvorné látky, nebo častěji jejich roztoky v rozpouštědlech. Před tiskem zajišťuje pojivo stabilitu disperzní soustavy, při tisku umožňuje přenos barvy na potiskovaný materiál a po tisku váže pigment na povrchu potištěného materiálu. [22]

Rozpouštědla

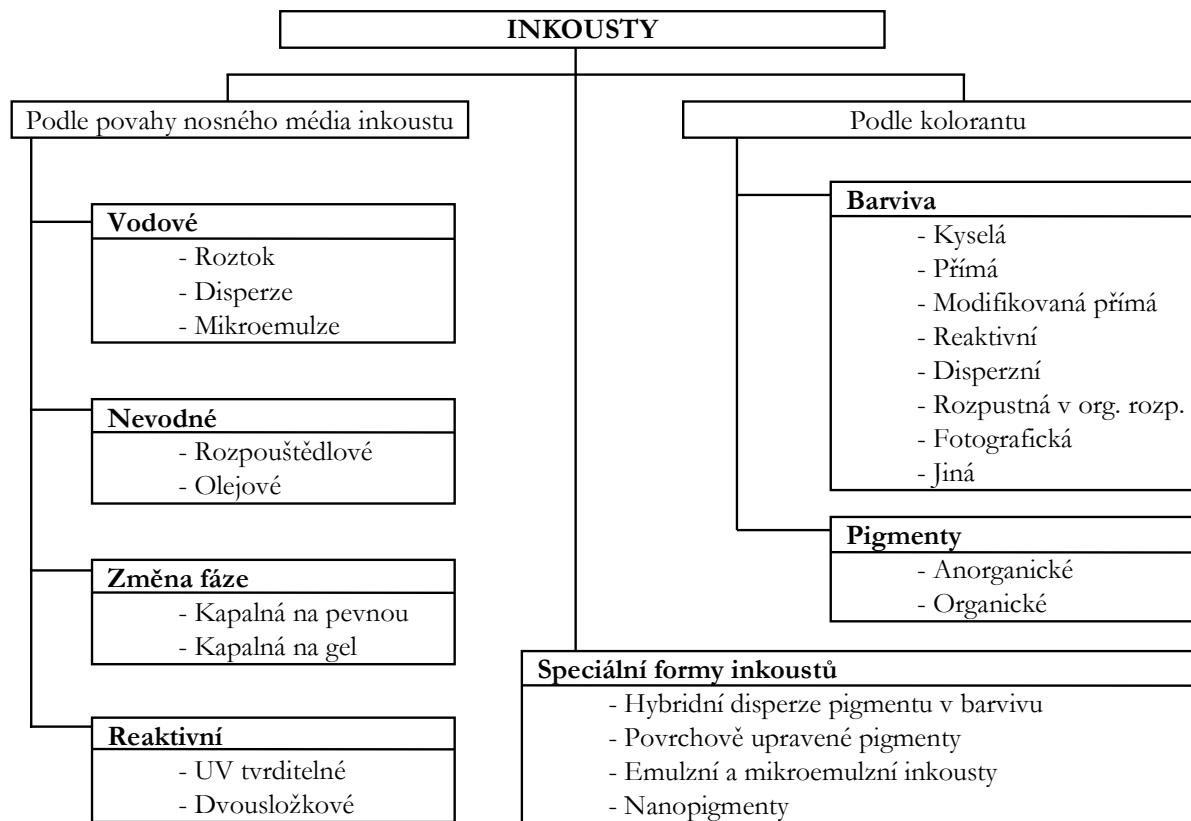
Úkolem rozpouštědel je dobře rozpouštět filmotvornou látku a vytvářet tak pojivo, z něhož musí rozpouštědlo po tisku rychle a beze zbytku vytékat. Zpravidla se jedná o snadno těkající kapalinu, ale nemusí tomu tak být vždy. Rozpouštědlo by mimo jiné mělo být použitelné za obvyčejné teploty, mělo by buď rychle tékat, či se rychle zapíjet do podkladového materiálu, mělo by být nehořlavé, zdravotně nezávadné a inertní vůči použitým materiálům. [23]

Aditiva

Tiskové barvy musí kromě reologických požadavků splňovat také specifické požadavky jednotlivých tiskových technik a použitých materiálů. Těchto vlastností se dosahuje výběrem vhodných surovin a dále přidávkem dalších pomocných látek (aditiv). Do skupiny aditiv se řadí smáčedla, odpěňovadla, biocidy, kráslidla, zvláčňovadla, sušidla, reologická aditiva atd. Tyto látky jsou přítomny v malém množství, ale významně upravují vlastnosti barvy.

Chemické vlastnosti inkoustů a jejich formulace neovlivňují pouze výslednou kvalitu tisku, ale také určují chování kapky při vypuzení z trysky a spolehlivost celého tiskového systému. Pro každou inkjetovou technologii je také vhodný jiný typ inkoustu.

Inkousty se dají rozlišit podle dvou hlavních hledisek. Prvním je chemická povaha nosného média (báze), kdy se rozeznávají inkousty vodové (water based, aqueous based), nevodné (non-aqueous based), reaktivní (reactive) a inkousty využívající fázový přechod (phase change). Druhým hlediskem je chemická struktura vlastního kolorantu, čili barvonosné složky, kde se dělí inkousty na pigmentové (pigment), barvivové (dye based) a jejich speciální formy s různě upravenými koloranty. Graficky je dělení inkoustů znázorněno na obrázku 4.1.



Obr. 4.1 Rozdělení inkoustů

4.1 Koloranty

Barvivové inkousty vykazují obecně velmi široký barvový gamut, vysokou brilanci, sytost, čistotu barev a jsou částečně transparentní. Mají ovšem nízkou stálost především vůči světlu (ale i dalším vnějším vlivům například ovzduší a vodě). Naopak inkousty pigmentové disponují podstatně vyšší odolností vůči světelnému záření a okolním vlivům. Zaostávají však v odolnosti vůči oděru a v barevných vlastnostech. Mají nižší sytost, mdlý odstín a menší gamut. V současnosti se ovšem díky syntéze nových organických pigmentů rozdíl v barevném podání pigmentů a rozpustných barviv stírají a naopak vznikají nová barviva vykazující vysoké stálosti. O vlastnostech inkoustů (i v souvislosti s koloranty) bude podrobněji pojednáno dále v textu.

Vzhledem ke značnému počtu organických barviv, jejich mnohotvárnému chemickému složení, různých barevných odstínů a různých způsobů aplikace je nezbytná klasifikace těchto barviv. Jedním ze způsobů klasifikace je tzv. Color Index. Jedná se o přehled všech komerčně používaných barviv, který vydává Asociace barvářů a barvířů (SDC) ve spolupráci s Americkou asociací textilních chemiků a koloristů (AATCC). Každému barvivo je přiřazeno indexové číslo (C. I. Number), obecný název (Generic Name) a někdy i číslo chemické konstituce. [24]

Dále v textu budou koloranty identifikovány právě pomocí Color Indexu. Uveden bude výčet většiny kolorantů používaných v inkjetovém tisku. Koloranty nebudou nijak tříděny podle rozpustnosti (vodové, rozpouštědlové), ale větší důraz bude kladen na koloranty používané v polygrafickém průmyslu (vhodné pro potisk papíru a podobných substrátů).

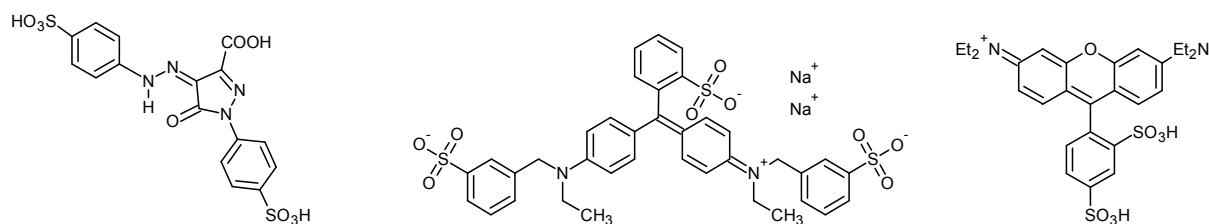
4.1.1 Barviva

Více než 80 % kolorantů v současných inkjetových tiskárnách jsou rozpustná barviva. Výsledný inkoust je tedy homogenní směsí. Díky analytickým rozměrům částic barviv (jejich jednotlivých mole-

kul) jsou inkousty schopny pronikat hluboko do přijímacích vrstev potišťených substrátů, kde se teprve stávají odolnějšími vůči vnějším degradačním vlivům [25, 26].

Kyselá barviva (Acid Dyes)

Jedná se o anionická barviva s nízkou molekulovou hmotností a relativně malých rozměrů, původně vyvinutá pro barvení polyamidových vláken. Barviva byla optimalizována pro nylon a proteinová (bílkovinná) vlákna (hedvábí a vlna). K vláknům se váží hlavně pomocí elektrostatických sil – aniontové skupiny sulfonové kyseliny přítomné v barvivu reagují s protonovanými aminovými skupinami na proteinové struktuře.



Obr. 4.2 Chemická struktura barviva Acid Yellow 23, Acid Red 52 a Acid Blue 9

Díky jasným a sytým barvám a vynikající rozpustnosti ve vodě se používala kyselá barviva i pro inkjetové tiskárny. Barviva ale měla nízkou afinitu k substrátu a rychle jím difundovala. Uspokojivě stabilní systém tvoří tato barviva s inkjetovými substráty opatřenými přijímací vrstvou na bázi želatiny založené na bílkovinných strukturách. Na substrátech s jinými přijímacími vrstvami (např. mikroporézní), kde je barvivo vystaveno více vnějším degradačním jevům, jsou kyselá barviva nestabilní a tisk se snadno vlivem světla a vlhkosti ničí. [26, 27]

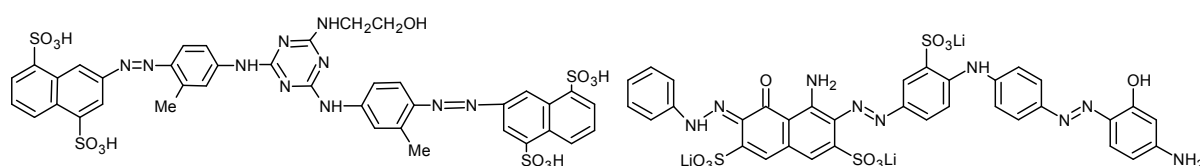
Mezi kyselá barviva používaná v inkjetovém tisku patří Acid Yellow 23, Acid Blue 9, Acid Red 51 a Acid Red 52, Acid Black 194. [28, 29]

Přímá barviva (Direct Dyes)

Tato barviva mají vyšší molekulovou hmotnost a větší velikost molekul než kyselá barviva. Jsou obecně dobře rozpustná ve vodě a charakteristická velkými planárními aromatickými strukturami. Byla vyvinuta k použití na celulósově substráty, jsou tedy vhodná pro bavlnu, viskózu a papír. Vysokou afinitu k substrátu mají barviva díky vodíkovým vazbám, Van der Waalsovým silám a dipól-dipól interakcím na povrchu substrátu a π - π interakcím mezi molekulami barviva. V povrchu substrátu tak vznikají agregáty barviva.

Tato třída barviv se používá v inkjetu díky své vysoké afinitě k papíru. Barviva nejsou tak barevně čistá, jako kyselá barviva, ale mají lepší odolnost vůči vodě a světlu. Jsou velmi stálá především na hydroxylovaných substrátech a médiích s kationtovou přijímací vrstvou.

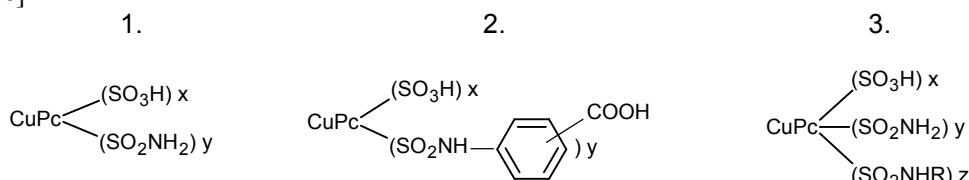
Typickými barvivy používanými v inkjetu jsou Direct Yellow 5, Direct Yellow 86, Direct Yellow 132, Direct Blue 199, Direct Black 19, Direct Black 154, Direct Black 168, Direct Black 171 [29]. Tato barviva byla dále modifikována za účelem dosažení vyšší odolnosti vůči vodě.



Obr. 4.3 Chemická struktura barviva Direkt Yellow 86 a Direkt Black 168

Modifikovaná přímá barviva (Modified Direct Dyes)

Další modifikace struktury barviv spočívaly v chemickém navázání skupin zvyšujících pevnost vazby se substráty. Vzniklo více generací upravených barviv. Na obrázku 4.4 jsou znázorněny postupné změny ve struktuře barviv – kyselé sulfonové skupiny byly nahrazeny karboxylovými skupinami (zvýšení rozpustnosti ve vodě), dále byly přidány skupiny jako piperazin zpevňující vazbu s glukózovými skupinami v celulóze. Modifikacemi přímých barviv bylo dosaženo zlepšení ve stálostech k mnoha vlivům. Tato barviva jsou v porovnání s kyselými barvivami všestranněji použitelná a mohou být nanášena na mnoho různých substrátů. Velmi dobře se snášejí jak s mikroporézními, tak s polymerními (swellable type) přijímacími vrstvami a dobře se také váží k polyvinylpyrrolidonu (PVP) a želatině, díky vodíkovým můstkům. [26]



Obr. 4.4 Schéma postupných změn ve struktuře modifikovaných přímých barviv

Reaktivní barviva (Reactive Dyes)

Dalším typem jsou barviva obsahující reaktivní skupiny, jež jsou schopné vytvořit pevnou kovalentní vazbu s textilním vláknem (celulóza, vlna). Barviva mají vysokou chromu a jsou rozpustná ve vodě. K tvorbě kovalentní vazby je třeba vysoké teploty (80 °C) a pH > 11. Díky těmto nárokům nebylo dosud dosaženo podobné vazby na jiných substrátech (papír, fólie). Pro inkjetové aplikace je reaktivní skupina hydrolyzována nebo chráněna nukleofilní skupinou, čímž se dosáhne vyšší stability inkoustu.

Hydroxytriazinová skupina má dobrou afinitu k prostředí s vodíkovými můstky (polyvinylalkohol, proteiny, oxid hlinitý) a navíc podporuje vazby mezi barvivami samotnými, což vede k agregaci a krystalizaci barviv [26, 27]. Používaná barviva jsou Reactive Red 23, Reactive Red 24:1, Reactive Red 120, Reactive Red 180, Reactive Yellow 37 a Reactive Black 31. [29-31]

Disperzní barviva (Disperse Dyes)

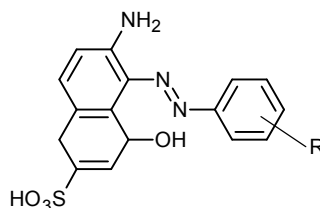
Barviva jsou prakticky nerozpustná ve vodě, ale mají dobrou rozpustnost v organických rozpouštědlech. Barviva se na substrát aplikují ve formě jemné vodné disperze, vykazují vysokou chromu a stálost. Používají se pro barvení hydrofobních substrátů jako je polyester či polyamid.

Barviva rozpustná v organických rozpouštědlech (Solvent Dyes)

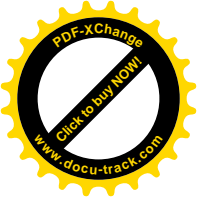
Jedná se o barviva používaná v kontinuálních průmyslových inkjetových zařízeních při tisku na neporézní materiály (plast, sklo, kov). Barviva jsou dobře rozpustná v organických rozpouštědlech a díky tomu také vykazují vyšší odolnost vůči vodě. Používaná jsou například Solvent Yellow 83:1, Solvent Red 91, Solvent Red 127, Solvent Blue 44 a Solvent Black 45. [30]

Fotografická barviva (Photographic Dyes)

Purpurové barvivo na bázi Gama-kyseliny, obsahující sulfonové skupiny, původně používané ve fotografických filmech je též vhodné pro použití na substráty s želatinovou přijímací vrstvou. Dává stálý obraz s nižší chromou. Použití na mikroporézní substráty (oxid hlinitý) je také možné, ale barvivo nevykazuje dostatečnou stálost. [32]



Obr. 4.5 Chemická struktura purpurového barviva založeného na Gama-kyselině



Jiná barviva

Posledními barvivy používanými v inkjetu jsou potravinářská barviva (Food Dyes), siřná barviva (Sulphur Dyes), bázeická barviva (Basic Dyes) a přímá kationická barviva (Direct Cationic Dyes). Bázeická barviva mají nízkou odolnost vůči světlu a použití kationických barviv vyžaduje formulace inkoustu při nízkém pH [27]. Chemickými modifikacemi těchto méně používaných barviv byla vyvinuta například nová černá barviva, vhodná pro inkjetovou technologii, vykazující vyšší odolnosti vůči světlu [33].

V Příloze 1 a 2 jsou uvedeny tabulky obsahující seznam většiny organických barviv a pigmentů používaných pro inkousty v inkjetové (vodové i rozpouštědlové) technologii tisku, včetně Color Indexu, chemické třídy a běžného názvu.

4.1.2 Pigmenty

Pigmenty jsou barevné sloučeniny nerozpustné nebo téměř nerozpustné ve vodě a většinou organických rozpouštědel. Rozlišují se anorganické a organické pigmenty. Pigmenty obecně mají oproti barvivům vyšší kryvost a odolnost vůči vnějším vlivům, naopak mají nižší barevnou sílu a čistotu. Nicméně moderní organické pigmenty se již barevnými vlastnostmi vyrovnávají barvivům a zároveň si zachovávají podstatně vyšší odolnost vůči okolnímu prostředí.

Pigmenty nejeví k substrátům žádnou afinitu, a proto na ně musí být aplikovány ve formě jemné disperze (viz Kap. 4.2.2). U pigmentových barev nastávají problémy s odolností vůči oděru (rub) a s rozmazáváním (smearing). Většina pigmentových barev je kompatibilní se substráty s mikroporézní přijímací vrstvou.

Anorganické pigmenty

V současnosti se anorganické pigmenty používají v inkjetové technologii pro výrobu černého a bílého inkoustu. Pro černou barvu je používán v podstatě jediný pigment a to uhlíková čern (carbon black, saze) a to jak v oblasti pro venkovní použití, tak pro kanceláře a domácnosti. [34]. První pigmentový inkoust obsahující uhlíkovou čern byl patentován roku 1992. O rok později byly již komerčně dostupné první pigmentové černé inkousty pro černobílé i barevné inkjetové tiskárny [35].

Saze jsou jemné částice amorfního uhlíku. Existuje několik průmyslových postupů výroby sazí (plynový, olejový, acetylenový, retortový), spočívajících ve spalování organických látek za omezeného přístupu vzduchu. Převážná část uhlíkové černi je vyráběna olejovým postupem (oil furnace). Druh výchozí suroviny a způsob výroby určují výsledné vlastnosti a jakost sazí.

Mezi vlastnosti mající zásadní význam patří struktura a měrný povrch, potažmo velikost částic. Obecně platí úměra, kdy menší velikost částic značí větší měrný povrch dává vyšší barvivost a černý odstín, ale naopak zhoršuje dispergovatelnost. Struktura ovlivňuje viskozitu, lesk a schopnost dispergace [36]. Podle klasifikace C. I. se řadí uhlíková čern mezi Pigment Black 6, 7 a 8 [37].

Nejdůležitějším bílým pigmentem pro inkousty je titanová běloba (oxid titaničitý – TiO_2 , modifikace krystalické struktury rutil) podle klasifikace C. I. Pigment White 6. Vykazuje vynikající barvivost, kryvost, světlostalost a chemickou odolnost. Používaným pigmentem je také zinková běloba (ZnO) klasifikovaná jako Pigment White 4 a sulfid zinečnatý (ZnS) klasifikovaný jako Pigment White 7. [38, 39]

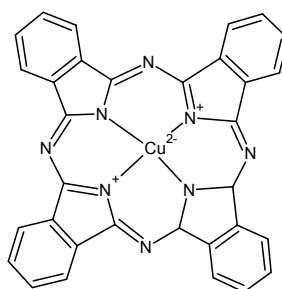
Organické pigmenty

V inkoustech se používají pouze syntetické organické pigmenty. Vyrábí se řízenou krystalizací molekul organických barviv. Částice pigmentu o průměru 1 μm obsahuje přibližně milion molekul barviv. Některé organické pigmenty mohou ve své struktuře obsahovat také soli kovů [3]. Oproti anorganickým pigmentům mají organické větší specifický povrch, menší hustotu, vyšší transparentci, větší barvicí sílu a vyšší čistotu odstínů. Některé jsou méně stálé vůči světlu, teplotě a chemikáliím. V současnosti jsou již k dispozici organické pigmenty v podstatě ve všech odstínech a s dostatečnými vlastnostmi.

V závislosti na chemickém složení existuje velké množství organických pigmentů. Dále bude pojednáno pouze o organických pigmentech vhodných do inkjetových inkoustů. Obecně jsou tyto pigmenty samozřejmě vhodné i pro jiné tiskové techniky. V polygrafii se při tisku využívá principu subtraktivního míchání barev. Procesní tiskové barvy (CMYK) se chovají jako barevné filtry, které část bílého světla propustí a část absorbují. Výsledný barevný vjem je určen rozdělením intenzity neabsorbovaného světla. Přetiskem azurové (C – cyan), purpurové (M – magenta) a žluté (Y – yellow) by měla být teoreticky získána černá (K) barva. Kritériem pro rozdělení organických pigmentů bude právě barevný odstín dle CMYK, kterého se jejich pomocí dosahuje [30, 40-44].

Azurová

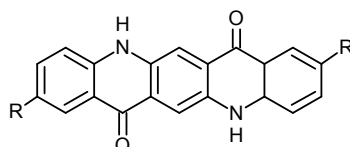
Azurové pigmenty pro inkjet jsou vždy založeny na sloučeninách ftalocyaninu mědi. Jedná se o klasické pigmenty s výbornou stabilitou na většině substrátů. Do této kategorie se řadí např. C. I. Pigment Blue 15.



Obr. 4.6 Chemická struktura pigmentu Pigment Blue 15

Purpurová

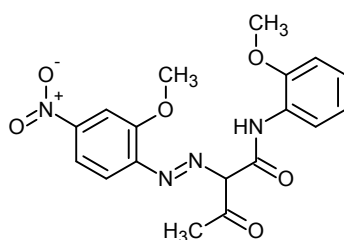
V purpurových inkoustech se nejčastěji používají chinakridonové a dimethylchinakridonové pigmenty vykazující vysokou odolnost vůči světlu. Do této skupiny patří Pigment Red 122, Pigment Red 184, Pigment Red 202, Pigment Red 254 či Pigment Violet 19. K dosažení požadovaného odstínu se pigmenty mohou vzájemně míchat.



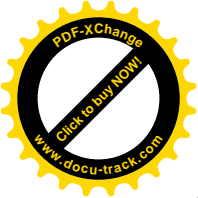
Obr. 4.7 Chemická struktura pigmentu Pigment Violet 19 (R = H), Pigment Red 122 (R = CH₃) a Pigment Red 202 (R = Cl)

Žlutá

Žluté barvy se v inkjetovém tisku dosahuje pomocí monoazoacetoacetarylamidových, isoindolinových a nově monohalogenovaných chinolonchinolonových (QQ) pigmentů. Řadí se sem Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 110, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 218, Pigment Yellow 220 a 221.



Obr. 4.8 Chemická struktura pigmentu Pigment Yellow 74



4.1.3 Trendy v oblasti kolorantů a inkoustů

S vývojem inkjetové technologie narůstají také požadavky na kvalitu, odolnost a spolehlivost inkoustů. Probíhá výzkum v oblasti inkoustů i kolorantů, je soustředěn mimo jiné na modifikace pigmentů, či zlepšování vlastností disperzí a emulzí.

Disperze pigmentu v barvívě

U hybridních disperzí je využito – napsat že literatura to nazývá hybridní disperze

V tomto případě je využito podobnosti některých typů barviv s tradičními smáčedly obsahujícími v molekule současně hydrofilní i hydrofobní skupiny. Jedná se především o sulfonovaná (hydrofilní část řetězce) barviva obsahující aromatické nebo heterocyklické hydrofobní skupiny. Použité pigmenty jsou dispergovány v barvívě nahrazujícím v tomto případě disperzant. Literatura [28] nazývá výsledek tohoto postupu hybridní disperzí (kolorantem). Použita mohou být barviva přímá (DBI 168, DB 86, DB 199, DR 253), reaktivní (RBI 31, RY 37, RB 77, RR 180) a kyselá (AB 9, AR 51, AY 194). Výsledné disperze obsahující vodu a aditiva mají malou velikost částic, úzkou distribuci velikosti částic, jsou stále, mají stejný nebo širší barevný gamut a optickou hustotu než tradiční pigmentové disperze. [28, 45, 46]

V další literatuře [25] lze nalézt zmínku o tzv. pigmentovaných inkoustech představujících kombinaci inkoustů barvivových a pigmentových. Jejich slabinou je chromatografická separace – jev, kdy na porézním substrátu proniknou menší a pohyblivější molekuly barviva hlouběji než objemnější částice pigmentu, v důsledku čehož dochází na různých substrátech k různé změně barevného odstínu.

Modifikované pigmenty

Povrchově upravené pigmenty obsahují na povrchu chemicky navázané funkční skupiny umožňující dokonalou dispergaci kolorantu. Tím je eliminována potřeba použití tradičních disperzantů ve vodném prostředí. Navázáním funkční skupiny s nábojem na povrch pigmentu lze docílit elektrostatické stabilizace pigmentové vodní disperze. Společnost Cabot tento postup aplikovala na uhlíkovou čern [47] i na pigmenty barevné [48]. Dalším vývojovým stupněm jsou *pigmenty s navázanými reaktivními prekurzory* na svém povrchu, umožňujícími přidávat na pigment další funkční skupiny upravující finální vlastnosti kolorantu [49]. *Zapouzdřené (encapsulated) pigmenty* představují úpravu pigmentů, kdy je částice pigmentu obalena vrstvou polymeru s vhodně zvolenými hydrofilními či hydrofobními funkčními skupinami umožňujícími dispergovatelnost kolorantu v prostředí bez použití dalších disperzantů [50]. Zapouzdření lze docílit metodami jako je mletí pigmentu s polymerem v organickém rozpouštědle, použitím mikrosuspenní polymerace [51], speciální emulzní polymerací [52], důležitou roli hraje též filtrace produktu [53]. Technologii zapouzdřených pigmentů používá společnost Epson, inkousty mají široký barevný gamut, malé velikosti částic a zvýšenou odolnost vůči vodě [54, 55].

Emulzní a mikroemulzní inkousty

Mikroemulzní inkousty jsou tvořeny mikroemulzí dvou nemísitelných kapalných fází obsahující hydrofobní kolorant. Použitá emulze je termodynamicky stálá směs typu olej ve vodě. Těkávé kapky organického rozpouštědla obsahují rozpuštěné hydrofobní barvivo. Ve formě mikroemulze se inkoust chová jako barvivový, avšak po kontaktu se substrátem se odpaří těkavější fáze rozpouštědla rychleji než vodní a z mikroemulzních kapek se stanou pevné nanočástice. Brzy po tisku se tedy inkoust chová jako pigmentový. Tyto inkousty jsou určeny pro vodu ředitelné inkjetové tiskárny [56]. Vyvinuty byly také podobné inkousty na bázi miniemulze [57] a emulze s dvěma fázemi, u které barvová vrstva vzniká změnou fázového stavu – ochlazením a ztuhnutím [58].

Emulzní inkousty se skládají z vodné polymerní emulze, obsahující nerozpustný pigment či barvivo. Částice kolorantu je obalena polymerním filmem a rozptýlena ve vodném prostředí [59]. Použité polymery jsou akrylového typu [60, 61] a výsledné inkousty vykazují dobré vlastnosti, u některých dokonce předčí inkousty konvenční. Zmínit lze i inkousty obsahující barvivo chemicky navázané na emulgovatelnou polymerní pryskyřici – barvivo tedy není v inkoustu s touto pryskyřicí pouze samostatně smícháno. Barvivo může být součástí hlavního řetězce, či jako boční řetězec. Hydrofilní skupina umož-



ňující emulgaci polymeru ve vodném prostředí. Výsledkem je inkoust obsahující jemně emulgované barevné polymerní částice [62].

Nanopigmenty

Řízenou kontrolou velikosti pigmentových částic a distribuce velikostí těchto částic lze také výrazně ovlivňovat vlastnosti inkoustů. Čím větší jsou primární částice pigmentu, tím více dochází k poklesu lesku a barevné vydatnosti, zároveň však ke zvýšení stálosti. Obecně existuje optimální velikost organických pigmentů pro inkjet v rozmezí kolem velikosti $d_{50} = 100$ nm, tyto jsou nazývány nanopigmenty. Při syntéze se kontroluje velikost pigmentů rychlostí reakce, tlakem a teplotou [63], po syntéze pak tepelným procesem ovlivňujícím růst krystalů [64]. Další možností výroby ultra čistých pigmentů představuje využití mikroreaktorů [65]. V oblasti nanopigmentů a nanodisperzí je klíčovým krokem též optimalizace mlecího procesu a množství polymerního disperzantu [66].

4.2 Pojivový systém

Pojivový systém má před tiskem za úkol zajišťovat stabilitu disperze (pigmentové inkousty). Další funkcí, kterou plní po tisku, je vázání kolorantu na povrch potiskovaného substrátu, což platí opět především u pigmentových inkoustů a speciálních lesklých papírů, kde pigment zůstává na povrchu [67]. Do pojivových systémů lze zařadit jak filmotvorné látky, tak disperzanty. Mezi těmito látkami je třeba rozlišovat, některé typy disperzantů mohou částečně sloužit i jako filmotvorné látky, nicméně jejich charakteristickou vlastností je stabilizace disperze pigmentu v kapalném prostředí.

4.2.1 Filmotvorné látky

Filmotvornou látku tvoří běžně polymer či směs polymerů, schopných po fyzikálním zaschnutí či po vytvrzení vytvořit pevný, nelepivý film. U inkoustů je požadováno, aby filmotvorná látka byla stabilní v čase i za podmínek tisku, aby docházelo k rychlému vytvoření filmu až na potištěném substrátu a aby nedocházelo k zasychání inkoustu v tiskové hlavě [3].

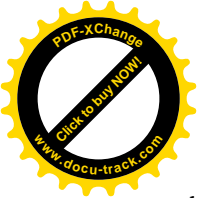
Použití filmotvorných látek závisí na technologii tiskové hlavy, pro kterou se daný inkoust formuluje, na typu rozpouštědla a na typu a kvalitě povrchu potiskovaného substrátu. U většiny neabsorbujících povrchů je volba filmotvorné látky kritickým bodem. Pro tyto materiály se používá především technologie rozpouštědlových inkoustů a valná většina z nich obsahuje filmotvorné látky akrylového, polyamidového a maleinového typu [68]. Naopak vodové inkousty pro kancelářské použití nemusí filmotvorné látky obsahovat vůbec [29]. Pojiva však ve vodových inkoustech obsažena být mohou a většinou jsou to kopolymery akrylového typu, často styrenakryláty [69, 70].

V současnosti je pevné zachycení kolorantů z vodných inkoustů závislé na použitém substrátu. Existují substráty se speciální přijímací vrstvou, která obsahuje pojiva, především na bázi polyvinylalkoholu, schopná vázat koloranty. Očekává se vývoj vodových inkoustů obsahujících navíc pojivo, které nebudou vyžadovat použití speciálních přijímacích vrstev [71]. Podobné inkousty, určené pro neabsorbující substráty, byly již vyvinuty, jejich pojivový systém je založen na polyesterech, polyurethanech či styrenakrylových kopolymerech [72], další na akrylových či styrenmaleinátových kopolymerech [73].

4.2.2 Disperzanty a dispergace

Pigmentové inkousty jsou soustavy, ve kterých je pevná fáze (pigment) rozptýlena v kapalně fázi (roztok filmotvorných látek). Inkoust obsahuje pigmentové částice o různé velikosti, obvykle v řádech setin až jednotek mikrometrů a systém lze zařadit mezi hrubé až koloidní disperze.

Dispergace je proces, který zásadně ovlivňuje konečnou kvalitu inkoustu. Při dispergaci dochází v podstatě k výměně mezifázi pigment-vzduch za mezifázi pigment-disperzant (a/nebo rozpouštědlo). Dochází k polární adsorpci disperzantu na povrch částic pigmentů. Adsorpce je způsobována van der Waalsovými, Debyeovými a Londonovými přitažlivými silami. Jsou tak vytvořeny více či méně stabilní obaly pigmentových částic, které zabraňují shlukování pigmentových částic (tvorbě aglomerátů). Vlastnosti disperzí jsou závislé na velikosti dispergovaných částic. Inkousty jsou polydisperzní systémy. Dů-



ležitá je znalost distribuce velikosti částic v disperzi. Významná je také znalost původního stavu pigmentových částic.

Samotný proces dispergace je tvořen navzájem se prolínajícími dílčími kroky: smáčení, rozrušování a stabilizace. Z technologického pohledu proces dispergace tvoří tři stupně: předdispergace, dispergace a dokončování. Pro proces tvorby disperze se využívá velké množství různých zařízení, pro přehled lze uvést pro předdispergaci pomaloběžné míchačky a pro dispergaci rychloběžné míchačky (dissolvery), různé typy mlýnů či ultrazvukové dispergátory. [74]

Při výrobě pigmentů vznikají *primární částice*. Jsou to krystalky nepravidelných tvarů, jejichž velikost bývá od několika setin do několika mikrometrů. Při dalších stupních výroby dochází ke shlukování primárních částic na *sekundární částice* (flokuláty, aglomeráty a agregáty). *Flokuláty* jsou volné shluky pigmentových částic. Soudržné síly mezi částicemi jsou nepatrné, a proto je možné je rozrušit již malými silami. Po ukončení působení těchto sil však flokuláty znovu snadno vznikají. *Aglomeráty* jsou shluky primárních částic a zčásti také i agregátů, které jsou spojeny fyzikálními přitažlivými silami. Spojení je tvořeno dotýkajícími se hranami a rohy. Aglomeráty se při dispergaci rozrušují stříhovými silami a zmenšené aglomeráty nebo až primární částice zůstávají oddělené určitou dobu i po skončení tohoto namáhání. *Agregáty* se vytvářejí při procesu výroby pigmentu. Primární částice jsou spojeny chemickými silami k sobě částí svých povrchů. Rozrušování agregátů při dispergaci je velmi obtížné, je zapotřebí větší síly a jiných podmínek nežli k rozrušení aglomerátů.

4.2.2.1 Stabilizace disperze a disperzanty

Disperzanty jsou látky podporující tvorbu disperze a tím, že zabraňují shlukování dispergované fáze, ji rovněž stabilizují. Disperzant by měl splňovat několik důležitých funkcí. Měl by dobře smáčet povrch dispergovaných částic, měl by snižovat viskozitu směsi při mletí a měl by stabilizovat vzniklou disperzi. Smáčení i stabilizace vyžadují adsorpci disperzantu na povrch částice. U disperzantů jsou také důležité molekulová hmotnost, distribuce molekulové hmotnosti a elektrický náboj. Efektivita disperzantů může také záviset na pH prostředí. Disperzanty mohou být anorganické, nízkomolekulární organické a polymerní.

Mechanismy stabilizace

Existuje několik způsobů, kterými mohou být disperze stabilizovány [75]:

Elektrostatický mechanismus (iontový) – je založen na iontových odpuzivých silách mezi přibližujícími se částicemi. Ve vodě a polárních organických rozpouštědlech mají obvykle částice povrchový náboj a vzniklá elektrická dvojrůžstva udržuje celkovou elektrickou neutralitu disperze.

Sterický mechanismus – jeho podstatou je adsorpce disperzantu na povrch částice. Přiblíží-li se k sobě dvě částice, tak polymerní řetězec, či jeho segmenty, se začnou překrývat a zabrání spojení částic. Mechanismus se uplatňuje u nepolárních médií (klasické rozpouštědlové nátěrové hmoty).

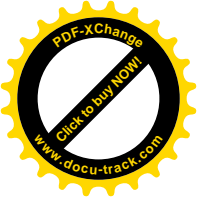
Elektrosterický mechanismus – jedná se o vzájemnou kombinaci obou předešlých mechanismů. Elektrosterický mechanismus probíhá v praxi zřejmě nejčastěji.

Depleční mechanismus – zabraňuje kolizi částic pomocí neadsorbovaného polymeru rozptýleného v kapalně fázi. Polymer pak nedovolí částicím vzájemné přiblížení.

Dělení disperzantů

Disperzanty jsou v podstatě povrchově aktivní látky, snižující povrchovou energii kapalin. Používá se pro ně více názvů jako tenzidy, dispergační činidla, surfaktanty, smáčedla apod. Disperzanty se dělí na [75]:

- 1) *Anorganické disperzanty* stabilizují disperze elektrostatickým mechanismem. Řadí se sem sodné, draselné, či amonné sole slabých a středně silných anorganických kyselin.
- 2) *Organické disperzanty* s nízkou molekulovou hmotností. Tyto disperzanty se dělí na anionaktivní, kationaktivní, neionogenní a amfoterní.

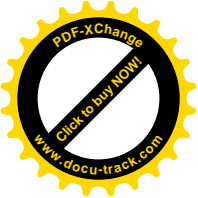


- a) *Anionaktivní* disperzanty disociují ve vodě, vzniká negativně nabitý iont, který adsorbuje na částici obsahující hydrofilní skupinu. Částice získá záporný náboj, který stabilizuje disperzi elektrostatickými odpuzivými silami mezi částicemi.
 - b) *Kationaktivní* disperzanty jsou účinné v oleofilním médiu, kde jsou adsorbovány na negativně nabité částice a uhlovodíkové řetězce mají orientované do disperzního média.
 - c) *Neionogenní* disperzanty bývají velmi účinné a to díky způsobu adsorpce. Oleofilní část molekuly disperzantu je adsorbována na povrch částice a hydrofilní část vytvoří kolem částice hydratovaný obal (zapouzdření). Hydrofilní/hydrofobní rovnováha ionogenních disperzantů může být upravena změnou délky řetězce.
 - d) *Amfoterní* disperzanty obsahují sloučeniny s hydrofilní skupinou, jejíž stav ionizace závisí na pH prostředí. Toto chování je typické pro aminokyseliny. Při vysokých hodnotách pH je ionizována karboxylová skupina, což vede k zápornému náboji, naopak při nízkých hodnotách pH je protonována amino skupina a získá kladný náboj. [76]
- 3) *Polymerní disperzanty* (homopolymery, kopolymery) jsou účinnější než nízkomolekulární disperzanty, stabilizují disperze elektrostatickým a sterickým mechanismem. Účinnost polymerního disperzantu závisí na jeho adsorpci na povrch částice a na struktuře povrchové vrstvy. Používanými homopolymery jsou kyselina polyakrylová, polymethakrylová, polyvinylalkohol, polyethylenoxid, či polyvinylpyrrolidon. Homopolymery se přednostně spojují buď s povrchem částice anebo s rozpouštědlem. Homopolymery nejsou příliš účinné z hlediska sterické stabilizace. Účinnější by byl disperzant v případě, kdy by obsahoval dvě funkční skupiny – jedna skupina či segment by spojovala disperzant s povrchem částice, druhá skupina (řetězec) by naopak směřovala do disperzního média a tvořila stabilizační bariéru. Takové požadavky splňují za tímto účelem navržené – statistické či blokové – kopolymery. Monomery používané v kopolymerech jsou např. isobutylen, ethylenoxid, propylenoxid, hydroxyethylmethakrylát, maleinový anhydrid, kyselina methakrylová, methakrylamid, styren, vinylpyrrolidon atd. [75, 77]
- 4) *Disperzanty přírodního původu* jsou jak polymerní, tak nízkomolekulární sloučeniny. Patří mezi ně fosfolipidy (lecitin), či mastné kyseliny (rybí tuk), polymery pocházející z obnovitelných přírodních zdrojů jako polysacharidy, deriváty celulózy, přírodní gumy, fenolické produkty ze dřeva (ligninsulfonáty), či bílkovinné sloučeniny (kasein, želatina).

4.2.2.2 Disperzanty pro inkousty pro inkjetový tisk

Ke stabilizaci vodové pigmentové disperze určené pro inkjet jsou vhodné polymerní strukturované disperzanty. Jak bylo naznačeno výše, strukturovaný polymer je tvořený segmenty lišícími se jeden od druhého v chemické struktuře. Příkladem jsou dvoublokové, tříblokové, roubované (graft, comb) či hvězdicové (star) polymery. Používané jsou blokové a roubované polymery obsahující hydrofobní a hydrofilní segmenty. Hydrofobní segment se adsorbuje na povrch pigmentu, dojde k tzv. zapouzdření pigmentu (encapsulation) a hydrofilní segment je orientován do vodní fáze, kde zajišťuje stabilizaci elektrosterickým mechanismem. Dlouhý řetězec polymeru s více aktivními centry udržuje pigmentové částice pevně oddálené. Kontrolou chemické struktury segmentů je možné ovlivňovat vlastnosti disperze.

Strukturované polymery mohou ve vodě existovat ve třech stavech - mohou být ve formě roztoku, mohou tvořit pevné micely anebo být částečně rozpustné s tendencí k tvorbě micel. Tento poslední stav je nejvhodnější pro disperzanty do vodových pigmentových soustav. Disperzanty jsou ve vodné fázi metastabilní a snaží se nalézt povrch s nižší energií, který poskytuje právě částice pigmentu. Na rozdíl od disperzantů pro rozpouštědlové inkousty, které vyžadují přítomnost adsorpčních skupin (aminy, aromatické kruhy) umožňujících chemickou vazbu na povrch pigmentu, vodové blokové polymery adsorpční skupiny obsahovat nemusí. Nepocházející segmenty preferují rozmístění kolem pigmentu (zapouzdření) před existencí ve vodné fázi. [78]



Při zápisu blokových polymerů se jednotlivé bloky homopolymerů či kopolymerů (symbolicky vyznačených zkratkami monomerů) oddělují dvojitým lomítkem (//) a jednoduchým lomítkem (/) jsou pak oddělovány zkratky monomerů, z kterých byl vytvořen kopolymer (v němž jsou tyto strukturální jednotky statisticky rozmístěny). Zápis MMA//MMA/MAA značí blokový polymer, kdy jeden blok tvoří polymethylmethakrylát (MMA) a druhý blok kopolymer MMA a kyseliny methakrylové (MAA).

Většinu vodových inkjetových disperzantů tvoří polymery akrylového typu. Byly vyvinuty [78] dvoublokové polymery typu A//B, kde adsorbující segmenty A mohou tvořit hydrofilní polymethylmethakrylát (MMA), středně hydrofilní polybutylmethakrylát (BMA) a hydrofobní polyethylhexylmethakrylát (EHMA). Blok B tvoří kopolymer kyseliny polymethakrylové a zmíněných polymerů. Jako nejlepší disperzant s ohledem na stabilitu a použitelnost inkoustu se jeví blokový polymer BMA//MAA.

Další akrylové dvoublokové polymerní disperzanty obsahují jako hydrofobní segment polymer či kopolymer připravený z následujících monomerů: upřednostňovány jsou MMA, BMA, EHMA, následují ethylmethakrylát (EMA), propylmethakrylát, hexylmethakrylát, fenylmethakrylát, hydroxyethylmethakrylát (HEMA), glycidylmethakrylát (GMA) a další. Jako hydrofilní segment jsou preferovány homopolymery či kopolymery monomerů MAA či dimethylaminoethylmethakrylát (DMAEMA), zkoušeny byly dále kyselina akrylová, či methakrylamidy. [79]

Jiné práce uvádějí pro akrylové disperzanty použití dalších monomerů jako benzylmethakrylátu (BZMA) či ethoxytriethylenglykolmethakrylátu (E₃TEGMA). Blokované kopolymerní disperzanty mají následující strukturu: GMA//MAA/BMA, BZMA//MAA, BZMA//DMAEMA/E₃TEGMA [80], MMA/BMA//GMA, MMA//GMA [81]. V práci [82] byl použit kopolymer kyseliny methakrylové a nonylfenylpropylenglykolakrylátu. V inkjetu jsou dále jako disperzanty používány kopolymery styrenu a methakrylové kyseliny [83-85], kyseliny vinylsulfonové a trifluorakrylové [86], či kyseliny maleinové [85, 87, 88]. Zkoumány byly styrenmethakrylové kopolymery s polyurethanovými pryskyřicemi a vzniklé disperze se ukázaly jako vhodné pro inkjet [87]. Další vhodné disperzanty jsou sulfonované polyestery [89], ethoxylované alkylnolformaldehydové pryskyřice [90], či disperzanty tvořené kopolymerem kyseliny akrylové s naroubovaným dlouhým polyetherovým řetězcem [91].

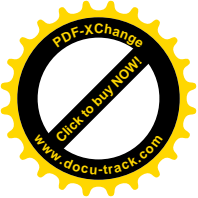
Disperzanty tvořené z tříblokových polymerů mají například následující strukturu: MAA//PEMA//E₃TEGMA, kde PEMA značí fenylethylmethakrylát, MAA//PEMA/DMAEMA//E₃TEGMA, MAA//BZMA//E₃TEGMA, MAA//PEMA//MPEG400MA, kde MPEG400MA značí methoxypolyethylenglykol methakrylát [92].

Účinnost a vlastnosti polymerních blokových disperzantů lze ovlivňovat molárním poměrem jednotlivých polymerních bloků a výslednou molární hmotností celého disperzantu. Tyto úpravy dále ovlivňují stabilitu disperze a mají přímý vliv na reologické vlastnosti inkoustu a tím i na jeho chování v trysce.

Pro syntézu akrylových blokových polymerů se s úspěchem používá polymerace označovaná jako GTP (Group Transfer Polymerization). Jedná se o roztokovou polymeraci při relativně nízké teplotě a za speciálních podmínek, jež dovoluje připravit dobře definované produkty s nízkou polydisperzitou. Poměrem iniciátoru k monomeru lze výhodně upravovat velikost a pořadí jednotlivých bloků [93-95]. Další použitelnou kontrolovanou polymerací je radikálová polymerace s přenosem atomu ATRP (Atomic Transfer Radical Polymerization) [96, 97]. Tímto postupem vznikají definované oligomerní homopolymery či kopolymery, včetně blokových kopolymerů akrylového typu [98, 99]. Disperzanty pro inkjet lze samozřejmě vyrobit i klasickou radikálovou polymerací, pak se jedná o statistické kopolymery. Disperzanty lze navrhnout tak, aby při syntéze byly do jejich řetězce zabudovány další funkční skupiny jako například UV stabilizátory chránící systém před účinky slunečního záření (viz Kap. 5.5).

4.3 Rozpouštědla

Rozpouštědlo tvoří v inkoustu nosné médium, zajišťuje jeho nízkou viskozitu a po tisku by se mělo co nejrychleji odpařit. Volba rozpouštědla je závislá na rozpustnosti kolorantů a použité technologii tisku. Jako nosné médium je typicky použita voda, organické rozpouštědlo, směs organických rozpouštědel, či směs vody a organického rozpouštědla. Do vodou ředitelných barvivových inkoustů se přidávají například N-methylpyrrolidon či glykoly, v nichž se výborně rozpouští většina barviv, zlepšují



smáčení potiskovaného substrátu, zabráňují vysychání inkoustu v tryskách a zároveň snižují korozivní účinek vody na trysky [3]. Do rozpouštědlových inkoustů se velmi často používá např. methylethylketon (MEK) [29].

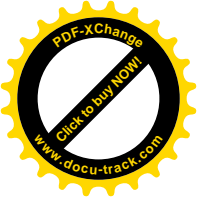
4.4 Aditiva

Aditiva jsou látky přidávané do inkoustu v malém množství, ale významně ovlivňující výsledné vlastnosti inkoustu. Ovlivňují tak vlastnosti reologické, dále působení inkoustu vůči trysce tiskové hlavy, chování kapky po opuštění trysky, průběh zapití kapky do substrátu apod. Existuje velká řada různých aditiv, použití a volba aditiv závisí silně na formulaci inkoustu, výrobci atd.

Zvlhčující aditiva (humectants) zabráňují vysychání inkoustu v tryskách tiskové hlavy, tvorbě krusty a následnému zanášení (clogging) trysky. Obecně se používají glykoly. *Roztíivová činidla* (surfactants) jsou látky modifikující povrchové napětí mezi inkoustem a substrátem a ovlivňují tak kvalitu rozprostření inkoustu. Pronikání inkoustu do substrátu naopak ovlivňují *penetranty* (penetrants), např. izopropylalkohol. *Odpěňovače* (defoamers) zabráňují tvorbě pěny při míchání inkoustu. Výše uvedená aditiva tvoří většinou směsi různých povrchově aktivních látek.

Ke zvýšení světlostálosti se přidávají *světelné (UV) stabilizátory* (light, UV stabilizers) jež chrání organické molekuly před fotodegradací. Mezi UV stabilizátory se řadí *UV absorbéry*, lapáče volných radikálů – *stericky stíněné aminy* (HALS – Hindered Amine Light Stabilizers), či *antioxidanty* (viz Kap. 5.2).

Reologické vlastnosti inkoustu lze upravovat přísadkou *plnidel* (extenders), většinou se používá kaolin, mastek či uhličitán vápenatý a hořečnatý, nebo pomocí *modifikátorů viskozity*, což jsou obecně např. polykarboxylové kyseliny. *Solubilizující činidla* (solubilizers) podporují rozpustnost barviva v primárním rozpouštědle, používá se např. N-methylpyrrolidon. K ochraně vzniklého filmu před plísněmi a bakteriemi se používají *biocidní prostředky* (biocides). Jedná se např. o soli kyseliny benzoové a sorbové. Důležitým aditivem jsou *pufry* (buffers), které udržují hodnotu pH inkoustu. Používá se např. hydroxid amonný nebo triethylamin. Dalšími aditivami mohou být *prostředky upravující elektrickou vodivost* inkoustu, *činidla zabráňující zanášení termistorů tiskových hlav* (kogation) zaschlými zbytky barviv vznikajícími opakovanou změnou teploty u termálních inkjetových tiskáren, *činidla působící proti vrásnění* (cockle) substrátu, *činidla upravující tvrdost vody* či *inhibitory koroze*. [1, 3, 100]



5. UV stabilizace

Pod pojmem UV stabilizace lze chápat souhrn procesů a postupů chránících materiál před de-gradacním vlivem ultrafialové složky slunečního záření. Chráněným materiálem se v této práci rozumí inkoust pro inkjetový tisk, skládající se z kolorantu (barvivo, pigment) a pojivového systému s dalšími aditivami, které mají převážně polymerní charakter. Všechny tyto komponenty mohou podléhat fotode-gradacním procesům. K ochraně proti těmto procesům se používají tzv. UV stabilizátory. Obecně se řadí do větší skupiny tzv. stabilizátorů polymerů, které chrání polymerní látky i proti dalším vlivům, jako je vlhkost, teplota, ozón nebo vlivům biologického charakteru apod.

5.1 Základy fotochemických dějů

Většina energeticky bohatého sluncem vyzářovaného elektromagnetického záření o vlnových délkách v rozmezí 175–290 nm je pohlcena ozónovou vrstvou ve stratosféře a záření s vlnovou délkou menší 175 nm je pohlceno kyslíkem. Na zemský povrch pronikne ultrafialové záření v rozmezí vlnových délek 290–400 nm, což činí pouhých 6 % veškerého záření na povrch dopadajícího. Toto množství má však zásadní vliv na degradaci materiálů [101, 102]. Hodnota vlnové délky 290 nm se nazývá slunečním prahem (solar cut-off), některé zdroje [103] uvádějí hodnotu 295 nm. Elektromagnetické záření v rozmezí vlnových délek 400–800 nm je viditelné světlo.

Všechny fotochemické reakce vznikají jako důsledek absorpce kvanta záření valenčními elektrony molekuly a jejich přechodu do excitovaného stavu. Podle způsobu deexcitace molekuly je možné následné procesy charakterizovat jako fyzikální (bez změny chemické struktury) nebo chemické (pokud dochází ke změně chemické struktury a následným chemickým reakcím). Fyzikální procesy zahrnují zářivé (luminiscence – fluorescence a fosforescence) a nezářivé děje (konverze na tepelnou energii a přenos excitační energie). Zářeními iniciované chemické procesy mohou zahrnovat vznik volných radikálů, intermolekulární přesmyky, cyklizaci, fotoeliminaci a ionizaci. Všechny tyto procesy mohou ve svém důsledku vést k degradaci molekul. [102, 104]

Fotodegradace jako důsledek fotochemických procesů se řídí základními fotochemickými zákony. Platí první fotochemický zákon (Grotthussův-Drapperův) říkající, že fotochemickou reakci může vyvolat jen takové záření, které látka absorbuje. Druhý fotochemický zákon (Starkův-Einsteinův), známý též jako zákon fotochemické ekvivalence praví, že každý foton způsobí fotochemickou změnu (reakci) jen jedné molekuly (atomu), tj. počet aktivovaných molekul je nejvýše roven počtu absorbovaných fotonů.

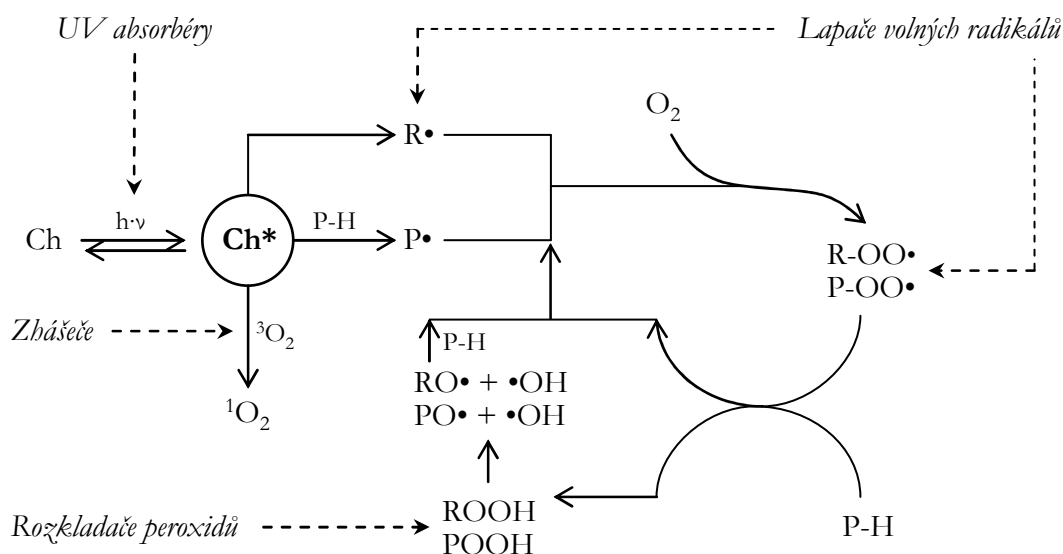
Fotooxidační de-gradacní proces polymeru lze rozdělit na iniciaci, propagaci, větvení řetězce a terminaci. Při iniciaci dochází k přenosu energie, který může probíhat intramolekulárně či intermolekulárně, z fotoaktivovaného donoru D^* na akceptor A v základním stavu. V případě intramolekulárního přenosu energie předá excitovaná část molekuly (D^*) energii neexcitované části (A) v rámci totožné molekuly. Tento proces je důležitý pro molekuly (kopolymery) obsahující část snadno aktivovatelnou zářením. V případě intermolekulárního přenosu energie nenáleží excitovaná molekula (sensibilátor) polymeru, ale energii na něj přenáší. Z toho plyne důležitost obsahu nečistot v látce – i velmi malé množství nečistot (oxidační produkt, zbytek katalyzátoru) může zásadně ovlivnit absorpční vlastnosti polymeru [101, 105, 106]. Proces iniciace vede ke vzniku volných radikálů, které budou reagovat s přítomným kyslíkem (fotooxidace). Souběžně může nastat i čistě tepelný děj (oxidace). V závislosti na typu polymeru, jeho přípravě, složení, obsahu nečistot a aditiv mohou fotooxidační procesy nastat rychleji nebo pomaleji.

5.2 Typy UV stabilizátorů

Aby v polymeru došlo k absorpci UV záření a tím nastaly fotodegradacní reakce, musí obsahovat skupinu (chromofor Ch) schopnou absorbovat toto elektromagnetické záření. Obrázek 5.1 [101] schematicky znázorňuje degradaci polymeru v důsledku fotooxidace a způsoby fotostabilizace pomocí různých druhů UV stabilizátorů.

Po absorpci záření přejde chromofor do excitovaného stavu (Ch^*). Excitovaný stav je vzhledem k vysoké energii termodynamicky nestabilní. Molekula v excitovaném stavu může přejít zpět do základního stavu pomocí fotofyzikálních deaktivčních dějů. Jedná se o zářivé (luminescence) a nezářivé (interní konverze, mezisystémový přechod, vibrační relaxace – vyzáření energie ve formě tepla) přechody, které neohroží polymer. Molekula v excitovaném stavu může podléhat také dějům fotochemickým, vedoucím k chemickým proměnám. Může nastat rozklad polymeru na radikály následovaný pokračující reakcí se substrátem (polymerem) a/nebo kyslíkem. Dále může dojít ke vzniku radikálů v důsledku odstranění vodíku ze substrátu. Dojít může také k přenosu energie (např. na kyslík, což vede ke vzniku singletového kyslíku $^1\text{O}_2$).

Z uvedených možností následných reakcí lze usuzovat na jednotlivé způsoby ochrany polymerů před UV zářením.



Obr. 5.1 Degradace polymeru důsledkem fotooxidace a způsoby jeho stabilizace

5.2.1 Reflexe

UV záření je odraženo dříve, než stačí proniknout hlouběji do polymeru. Tohoto mechanismu se dosáhne přidáním – pro UV záření nepropustného – pigmentu či plniva. Používána je rutilová titanová běloba (TiO_2) [107].

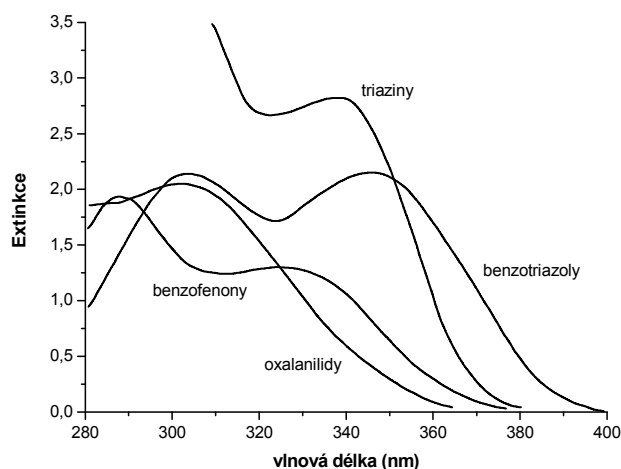
5.2.2 UV absorbující pigmenty

Jedná se o pigmenty silně absorbující UV záření. Nejúčinnější jsou saze, které ale absorbují i ve viditelné části spektra a lze je použít jen u černých produktů. Podobně pro bílé produkty se používá oxid zinečnatý [107]. Použitelné jsou také oxid železitý, uhličitán vápenatý, jeho jemnější částice potažené kyselinou stearovou a povrchově upravené pigmentové částice oxidu titaničitého (rutil) [108, 109]. Dobré výsledky při stabilizaci akrylových nátěrů mají též nanočástice pigmentu rutilu s velikostí řádově v desítkách nanometrů [110]. Oxid titaničitý však může fotodegradaci také vyvolávat [101, 111], za normálních podmínek obsahuje povrch jeho částic hydroxylové skupiny, ze kterých působením UV záření a vzdušného kyslíku vznikají hydroperoxidové radikály.

5.2.3 UV absorbéry

Použití UV absorbérů (UVA) zabrání přechodu chromoforu (Ch) do excitovaného stavu (Ch^*) vyvolaného UV zářením. Toto záření je přednostně absorbováno a rychle převedeno na tepelnou energii (vibrační a rotační energii molekul). Pokud má být UV absorbér účinný, je nutné, aby tento proces

přeměny na tepelnou energii proběhl rychleji než další následné reakce v substrátu. UV absorbér ani stabilizovaný polymer během přeměny energie nesmí být poškozeny.



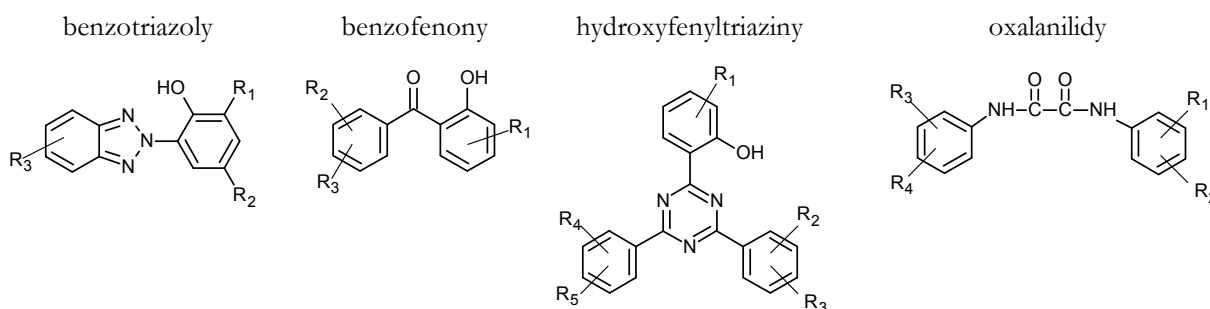
Obr. 5.2 Charakteristická absorpční spektra některých typů UV absorbérů ($c = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ve chloroformu)

Tyto látky běžně absorbují záření v rozmezí vlnových délek 290–350 nm. Spektrální průběh a poloha maxim absorpčních pásů závisí na chemické struktuře molekul. Důležitým parametrem je také umístění a sklon hrany v transmisním spektru látky; ideální UV absorbér by měl hranu kolmou a umístěnou tak, aby nezasahovala do rozmezí viditelných vlnových délek. Na obrázku 5.2 [101] jsou znázorněna typická absorpční spektra čtyř nejdůležitějších typů UV absorbérů používaných pro UV stabilizaci nátěrů a polymerních materiálů.

Účinnost UV absorbérů není dána jen spektrálním průběhem absorpčního spektra, ale závisí podle Lambertova-Beerova zákona na molárním absorpčním koeficientu ϵ_M , koncentraci látky c a tloušťce vrstvy d . Protože molární absorpční koeficient ϵ_M je pro danou molekulu konstantou, lze měnit účinnost pouze koncentrací UV absorbéru a tloušťkou vrstvy.

Schopnost absorpce UV záření a jeho následné změny na tepelnou energii má více skupin organických molekul. Tyto skupiny jsou uvedeny v následujícím výčtu [101, 112]. Pro použití v oblasti nátěrových hmot a polymerních materiálů jsou nejdůležitější první čtyři skupiny. Obecné strukturální vzorce těchto skupin jsou uvedeny dále na obrázku 5.3:

- 2-(2-hydroxyfenyl)-benzotriazoly (obecně benzotriazoly)
- 2-hydroxybenzofenony (obecně benzofenony)
- hydroxyfenyl-s-triaziny (obecně triaziny)
- oxalanilidy
- další – hydroxyfenylpyrimidiny, deriváty kyseliny salicylové, kyanoakryláty, benzilidinmalonáty, deriváty formamidinu, deriváty benzoxazinonu



Obr. 5.3 Čtyři technicky nejdůležitější skupiny UV absorbérů

Absorbéry obsahující obecně fenolickou skupinu pracují mechanismem založeným na keto-enol tautomerii. V základním energetickém stavu je absorbér (benzotriazol) v enol formě, absorpcí UV záření přejde do singletového excitovaného stavu, ve kterém se nachází v keto formě. Vzniklá vazba intramolekulárním vodíkovým můstkem je pak nezbytným předpokladem k rychlé nezářivé deaktivaci (teplo) excitovaného stavu. U benzofenonů je mechanismus funkce podobný – keto forma se excitací mění přes chinoidní formu (singlet a triplet) na enol, který se za uvolnění tepla vrací na keto formu. Mezi nefenolické absorbéry se řadí oxalanilidy, jež jsou velmi důležité pro polymery a nátěry. Neobsahují fenolickou hydroxylovou skupinu, která může vytvořit intramolekulární vodíkový můstek nestabilní v polárním médiu. Poloha absorpčního maxima těchto látek je tedy nezávislá na médiu [101]. Mechanismus jejich fotostabilizace opět probíhá díky intramolekulárnímu přenosu protonu. [101, 102]

UV absorbéry chrání především proti změně barevnosti, tvorbě puchýřů, štěpení vrstvy a ztrátě lesku [113]. Fotochemická stabilita UV absorbérů závisí na jejich molekulové hmotnosti a typu, jejich stálost roste v řadě od benzofenonů přes benzotriazoly až k nejstálejším triazinům [111], závisí také na faktorech ovlivňujících intramolekulární vodíkovou vazbu, tedy především na polaritě a bazicitě polymerní matrice, souhrnně na chemické struktuře matrice. Fyzický úbytek UV absorbérů je závislý na jejich rozpustnosti v polymeru, rozpustnosti ve vodě a difusním koeficientu; zabránit těmto ztrátám se dá např. použitím absorbérů s vyšší molekulovou hmotností, či polymerními a roubovanými variantami. Problém fyzického úbytku rovněž souvisí s teplotou skelného přechodu T_g polymeru. Při teplotě nižší než T_g je segmentová pohyblivost molekul blízká nule a ke ztrátám nedochází. Z toho plyne, že teplota T_g hraje roli především u polyolefinů [112]. Obecně se použití UV absorbérů jeví vhodné pro tloušťky vrstev větší než 1 mm, jsou ideální jako aditivum do formulací s organickými pigmenty [114].

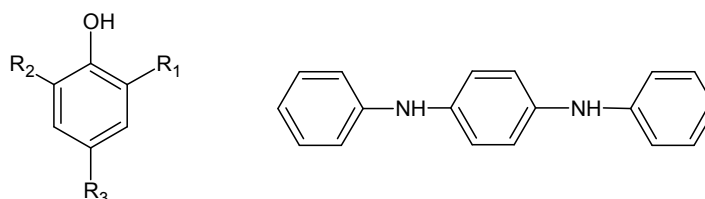
5.2.4 Lapače volných radikálů

Pokud stačily účinkem UV záření vzniknout volné radikály, je možné je zachytit ještě před pokračováním degradační reakce. K tomuto účelu se používá látek zvaných lapače volných radikálů (free radical scavengers), které se dále dělí na antioxidanty a stericky stíněné aminy.

5.2.4.1 Antioxidanty

Obecně se antioxidanty dělí na primární, které zabraňují degradaci v důsledku kinetických jevů a na sekundární, které rozkládají hydroperoxydy a jejichž mechanismus je iontový. Sekundární antioxidanty budou probrány v kapitole 5.2.5.

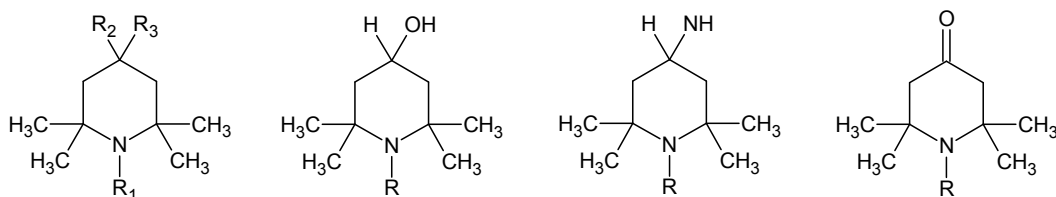
Nejnámější skupinou primárních antioxidantů jsou stericky stíněné fenoly, jejichž obecná struktura je na obrázku 5.4a) Při reakci s peroxyradikály vzniká fenoxyradikál, který je stabilizován rezonancí a není schopen se účastnit degradační reakce. Účinnost stabilizace silně závisí na zvolených substituentech. Mechanismus je pouze obecný; mnoho individuálních stavů reakcí nebylo ještě objasněno a jsou navíc ovlivněny typem polymeru, aditivu, typy pigmentů, obsahem nečistot a teplotou. Fenolické antioxidanty jsou používány především proti termooxidaci při vysokých teplotách. Velkou nevýhodou je jejich necyklický mechanismus, který má za následek vyčerpání antioxidantu po určité době. Často používané jsou též stericky stíněné sekundární aromatické aminy, jejichž struktura je znázorněna na obrázku 5.4b), které ale během inhibice zabarvují polymer a jsou vhodné jen pro tmavé produkty. [101, 107]



Obr. 5.4 Chemická struktura antioxidantů a) fenolické, b) sek. ar. am.)

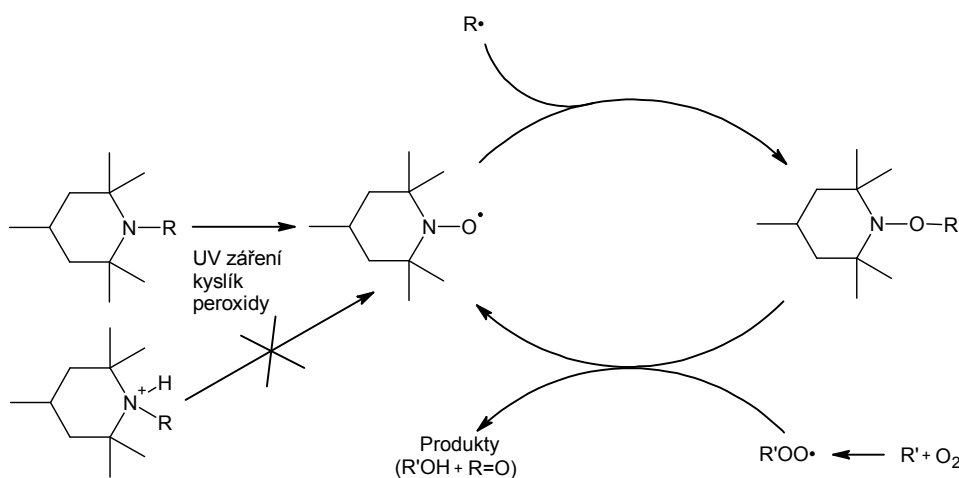
5.2.4.2 Stericky stíněné aminy

Tyto sloučeniny jsou téměř výhradně deriváty 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu jehož obecná struktura je znázorněna na obrázku 5.5a) a jsou označovány jako HALS (hindered amine light stabilizers). V průmyslu se v současnosti používá velké množství různých derivátů této sloučeniny, technicky důležité se obecně dělí podle struktury a molekulové hmotnosti od nízkomolekulárních HALS-1, přes první polymerní HALS-2 a 3, HALS-4 a 5 se středně velkou molekulovou hmotností, přes polymerní HALS-7 a 9, až po oligomerní a vysokomolekulární HALS-10 až 20 [114, 115]. Na obrázku 5.5b) a 5.5c) jsou uvedeny dva nejdůležitější deriváty, z nichž vychází většina v současnosti průmyslově používaných HALS. Některé zdroje uvádějí jako výchozí látku pro výrobu dalších HALS triacetonamin (TAA) [116] znázorněný na obrázku 5.5d).



Obr. 5.5 a) Obecná struktura HALS (2,2,6,6-tetramethyl piperidin) b) 4-hydroxy-tetramethylpiperidin c) 4-amino-tetramethylpiperidin d) triacetonamin

V současnosti není znám jednoznačný mechanismus fotostabilizace těchto látek pro všechny polymerní substráty. Asi nejznámější mechanismus je tzv. „Denisovův cyklus“ znázorněný na obrázku 5.6 [117]. Jsou-li vystaveny fotooxidačním podmínkám přejdou HALS na odpovídající nitroxylový radikál, který je stabilní pouze v případě, že v alfa poloze HALS neobsahují reaktivní substituent (např. vodík); v tom případě dochází k rozkladu látky. Předpokládá se, že za inhibičními účinky stojí komplexní soubor reakcí. Zásadní je „lapání“ aktivních alkyl radikálů nitroxylovými radikály, následuje reakce peroxyradikálů se vznikajícími hydroxylaminy a hydroxylamin étery, díky níž opět vznikají nitroxylové radikály a peroxidy. Dále bylo zjištěno, že HALS mají i další funkce, chovají se jako rozkladače hydroperoxidů a peroxykyselin, deaktivují CT (molekulární) komplexy, zhašejí singletový kyslík a rozkládají ozón. Díky regenerativní povaze cyklu je jeden HALS schopný deaktivovat velký počet oxidačních řetězců. Předpokládá se, že HALS snadněji podléhající oxidaci, tedy rychleji přecházející na nitroxylradikál, jsou při stabilizaci účinnější. Řadí se sem sekundární aminy a terciární aminy nesoucí methyl skupinu. Naopak HALS substituované na N-acyl skupině a polymerní HALS síťované přes piperidinový dusík jsou méně účinné, což se vysvětluje rozdílnou rychlostí konverze. [102, 114, 118, 119]



Obr. 5.6 Mechanismus fotostabilizace HALS, tzv. „Denisovův cyklus“

HALS neabsorbují záření v UV oblasti. Vůči vzniklým radikálům se chovají jako radikálové pasti. Vlastnosti HALS se dají upravovat vhodnou volbou substituentů. Substituent R_1 (viz Obr. 5.5a) má vliv na bazicitu (zásadité = N-H, N-R; nebazické = N-O-R, N-acyl), substituenty R_2 a R_3 ovlivňují rozpustnost a kompatibilitu, jež souvisí také s polaritou a hustotou zesíťování systému, dále ovlivňují odolnost vůči teplotě a skupenství látky [111]. Volbou vhodného reaktivního substituentu lze pak výhodně začleňovat molekuly HALS do polymerních řetězců. Účinnost HALS také nezanedbatelně ovlivňuje jejich rozpustnost v matrici polymeru a samotná kvalita tohoto polymeru [120].

Díky mechanickému působení, odpařování a případné difuzi molekul HALS může dojít ke ztrátám stabilizátoru z povrchu chráněného materiálu. HALS s nízkou molekulovou hmotností se mohou do povrchu doplňovat migrací z hlubších vrstev materiálu, naproti tomu HALS s vyšší molekulovou hmotností migrují zanedbatelně. Z toho plyne, že vysokomolekulární HALS jsou vhodné pro aplikace v tenkých vrstvách či pro vlákna, a naopak pro aplikace se silnou tloušťkou vrstvy jsou díky možnosti difuze k povrchu ideální HALS s nízkou a střední molekulovou hmotností [112, 114].

HALS poskytují ochranu na povrchu materiálu. Pro dostatečnou účinnost stabilizace stačí relativně malé množství HALS, při stejné účinnosti stabilizace stačí desetkrát nižší koncentrace než u UV absorbérů. Výrazně vyšší účinnost než jiné třídy stabilizátorů vykazují HALS při použití s polypropylenovými vlákny. Nevýhodou HALS je jejich nedostatečná funkčnost při vysokých zpracovatelských teplotách, někdy jejich bazicita. Je však možné použít nebazické varianty. [111, 113, 114, 120]

5.2.5 Látky rozkládající hydroperoxydy

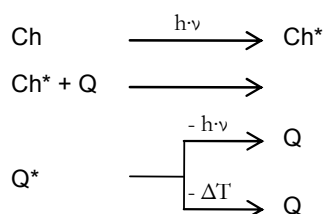
Jedná se o sekundární antioxidanty schopné rozkládat hydroperoxydy. Jejich typickými představiteli jsou thioétery a fosfity (triestery kyseliny fosforité). Hydroperoxydy jsou rozkládány iontovým mechanismem za vzniku neradikálových produktů. Oproti tomu výše zmíněné primární antioxidanty podléhaly reakci radikálové. Mechanismus rozkladu peroxidů zmíněnými látkami je znázorněn na obrázku 5.7 [101].



Obr. 5.7 Mechanismus rozkladu peroxidů a) thioétery, b) fosfity

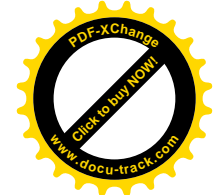
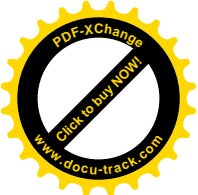
5.2.6 Zhášedce excitovaných stavů

V případě že chromofor (Ch) polymerní molekuly přešel do excitovaného stavu (Ch^*), lze vhodným akceptorem tento stav deaktivovat, k čemuž slouží látky zvané zhášedce (Q – quenchers). Ty jsou schopné převzít excitační energii chromoforu, ten se vrátí do základního energetického stavu a zhášedce pak energii uvolní buď ve formě tepla nebo fluorescence či fosforescence. Podmínkou stabilizace je, že za přítomnosti zhášedce probíhá přenos energie díky srážce donoru (Ch^*) s akceptorem (Q) během doby excitace. Mechanismus stabilizace zhášedci je obecně znázorněn na obrázku 5.8.



Obr. 5.8 Mechanismus fotostabilizace pomocí zhášedců

Z praktického hlediska jsou zhášedce zajímavé díky faktu, že jejich účinek je nezávislý na tloušťce polymerního materiálu, který mají stabilizovat. Často se používají různé sloučeniny niklu, nicméně



pro barvy jsou nevhodné jak díky svému zbarvení, tak ekologické závadnosti [101, 121]. Bylo prokázáno [122] zvýšení účinnosti fotostabilizace kyselých barviv v případě použití UV absorbéru s chemicky navázanou skupinou obsahující nikelnatou sůl kyseliny sulfonové.

5.4 Synergismus

Určité kombinace různých typů UV stabilizátorů použitých ve směsi jeví velmi zajímavé výsledky v účinnosti fotostabilizace. Synergické účinky byly prokázány [123] například při použití oxalanilidů s benzofenony, benzotriazolů, či hydroxyfenyltriazinů, stejně tak použití kombinace benzofenonů s hydroxyfenyltriazinami jeví synergické účinky. Naopak kombinace benzotriazolu s hydroxyfenyltriazinem byla neefektivní. Některé kombinace UV absorbérů různých typů dosahují neočekávaných synergických efektů, jež nejsou předvídatelné z absorpčních spekter. Z hlediska synergie je též výhodné kombinovat HALS s nízkou a vysokou molekulovou hmotností. Vynikající synergické účinky jeví rovněž kombinace UV absorbérů s HALS. Zkoumání synergismu bylo předmětem mnoha studií [114, 121, 124-127].

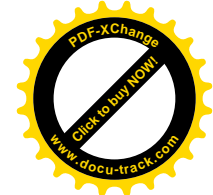
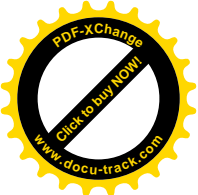
5.5 Aplikace a modifikace UV stabilizátorů v inkjetu

Vzhledem k zaměření disertační práce na oblast inkjetu bude další text orientován na UV stabilizátory určené pro nátěry a barvy (inkousty). Začlenění UV stabilizátorů do materiálu může být provedeno více způsoby. Jako aditiva se mohou přidávat přímo do materiálů. Stabilizátory se dodávají jak v pevném tak kapalném skupenství. U starších typů HALS použitých s pigmenty ve vysoké koncentraci docházelo k problémům s dispergací a ke ztrátě barevnosti [128]. S novými typy HALS již tento problém nenastává. UV stabilizátory na bázi stericky stíněných aminů používané jako aditiva se nazývají konvenční HALS. Často se jako objemová aditiva přidávají UV absorbéry, ne vždy je však výhodné, aby byly rozmístěny rovnoměrně v celé tloušťce vrstvy, nejdůležitější jsou hlavně u povrchu [112]. Byl vyvinut [111, 129] stabilizátor dodávaný ve formě vodné disperze, která se přidává přímo během formulace vodných nátěrových hmot. Za účelem zvýšení afinity k systému, do kterého je UV stabilizátor přidáván jako aditivum, se jeho struktura chemicky modifikuje například zvýšením molekulové hmotnosti či zavedením vhodného postranního řetězce (polární, reaktivní). Zavádění UV stabilizátorů jako aditiv do různých typů polymerů se věnovala řada prací [112, 120-122, 130-135]. Bylo též publikováno mnoho patentů [82, 136-141] věnujících se použití UV stabilizátorů jako aditiv do tiskových inkoustů.

Další možností použití UV stabilizátoru je jeho zabudování do polymerní matrice systému. V této práci se jedná o disperzanty inkoustů pro inkjetový tisk. Disperzanty lze navrhnout tak, aby při jejich syntéze byly molekuly UV stabilizátorů do jejich řetězce zabudovány. Pro inkjet se jako ideální jeví vhodné statistické či blokové kopolymery. Existuje několik způsobů začlenění UV stabilizátorů do polymeru [124]. Jde o zabudování během výroby pryskyřice (radikálová polymerace či kopolymerace, GTP atd.), přichycení během postpolymerační reakce (roubování funkčních skupin na polymerní řetězec), přichycení během síťování a vytvrzování, nebo fotoreakci stabilizátoru s polymerní maticí (photografting). V blokovém polymeru pak tvoří UV stabilizátor část kopolymeru tvořícího blok, ve statistickém polymeru jsou molekuly UV stabilizátoru rozmístěny náhodně. HALS, tvořící kovalentní vazbu s hostujícím polymerem, se nazývají reaktivní či polymerně vázané HALS. V současnosti se tomuto relativně novému způsobu začlenění UV stabilizátorů do polymerního systému věnuje stále větší počet studií a patentů [116, 127, 142-147].

Existují také řešení [112, 148], kdy molekula obsahuje současně funkční skupiny UV absorbéru i HALS. Aditivum má zpočátku funkci jako oba zmíněné typy stabilizátorů dohromady a postupem času se více projevuje účinek HALS struktury. U některých typů [149] je navíc absorbované záření využito k fotoreakci, při které se molekula naváže na matici pojiva.

Jiným řešením je tvorba stabilizátoru in-situ, kdy je při formulaci použit prekurzor UV stabilizátoru. Tato metoda byla použita u UV tvrditelných nátěrů. Zvolený prekurzor nereaguje v oblasti citlivosti použitých fotoiniciátorů, ale po vystavení krátkovlnnému slunečnímu záření přejde fotolýzou molekula ABTA (2-acetoxyfenylbenzotriazol) na účinný UV absorbér HBTA (2-hydroxyfenylbenzotriazol).

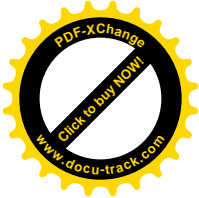
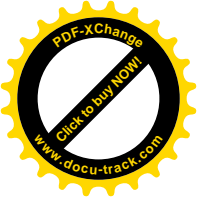


Tvorbu UV absorberu tedy zahajuje záření, ke kterému je polymer citlivý a fotostabilizace probíhá na místech, kde je nejvíce potřeba. [130, 150]

Efektivní metodou stabilizace polymerního materiálu vzhledem k UV záření je dále použití vysoce odolné lakové vrstvy, většinou na bázi akrylátů, absorbující UV záření. Tato silná ochranná vrstva obsahující UV stabilizátory zároveň slouží jako ochranná bariéra proti kyslíku, vlhkosti a nečistotám. Vrstva se může aplikovat nátěrem, přelakováním, nebo nastříkáním sprejem [151-156]. K ochraně inkjetových tisků se používají i různé metody laminace [157].

Ochranná vrstva obsahující UV stabilizátory typu UVA i HALS může být také vytvrditelná UV zářením [158]. Polyuretan-akrylátové vrstvy jsou formulované jak pro rozpouštědlové [159], tak pro vodové [160] systémy. Ochranná vrstva může být také navržena tak, aby absorpcí záření došlo k reakci vrstvy s použitým substrátem a tedy zvýšení adheze [161].

Snahy používat UV stabilizátory neprobíhají jen v oblasti inkoustů, ale též v oblasti přijímacích vrstev určených pro tyto inkousty. Způsob ochrany proti UV záření je obdobný jako u inkoustů, UV stabilizátory jsou začleňovány do substrátů a přijímacích vrstev v nich obsažených a to opět buď jako aditiva či jako součásti větších polymerních celků. [151, 162-164]



6. Světlostálost tiskových inkoustů

Světlostálost definuje norma ISO 12040. Je charakterizována logaritmickou stupnicí od 1 do 8, kdy při daném stupni je tisk dvakrát stálejší na světle než tisk se stupněm o jednotku nižším. Polovina potištěného substrátu je dlouhodobě ozařována standardní xenonovou lampou s předřazeným filtrem denního světla, druhá polovina vzorku tisku je zakryta. Emisní spektrum standardní xenonové lampy s filtrem je blízké emisnímu spektru slunečního záření. Vzorky jsou po každém osvitě vizuálně nebo fotometricky porovnány.

Pro testy světlostálosti existuje rozsáhlý systém norem, ty nejdůležitější související s řešenou problematikou disertační práce jsou shrnuty v Příloze č. 3. Normy určují metodický postup, standardní světelné zdroje, měřicí zařízení a jejich uspořádání a podmínky provádění testů (teploty, doby expozic, intenzity, cykly).

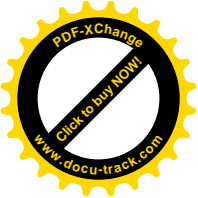
6.1 Radiometrické veličiny a jednotky

Ve studiích věnovaných umělému stárnutí materiálů panuje obecně určitá nejednotnost v terminologii a používaných jednotkách. Je nutné rozlišovat mezi radiometrickým a fotometrickým přístupem. Obě varianty jsou využívány různými normami, testovacími postupy a výrobci. Pro studium světlostálosti inkjetových inkoustů byl použit „radiometrický přístup“ díky skutečnosti, že v práci byla zkoumána převážně UV oblast. V této oblasti nejeví lidské oko žádnou spektrální citlivost, která je podmínkou pro použití fotometrického přístupu.

Radiometrie se zabývá měřením výkonu zářivé energie v celém spektru elektromagnetického záření (včetně viditelné, UV i IR oblasti) a k popisu využívá objektivních veličin. Oproti tomu fotometrie se zabývá měřením pouze ve viditelné části optického spektra, tedy části spektra elektromagnetického záření působící na lidské oko a vyvolávající zrakový vjem. Z toho plyne subjektivní charakter použitých veličin. Zrakový vjem u fotometrických měření se řídí tzv. fotopickou spektrální účinností určenou funkcí $V(\lambda)$. Jedná se o empirickou křivku přijatou Mezinárodní komisí pro osvětlení (CIE). Radiometrie je z principu nadřazena fotometrii. Fotometrické veličiny mohou být odvozeny z radiometrických měření konvolucí s funkcí $V(\lambda)$ [165]. Vztahy mezi radiometrickými a fotometrickými veličinami shrnuje Tabulka 6.1. [166, 167]

Tab. 6.1 Přehled radiometrických a fotometrických veličin

Radiometrické veličiny		Fotometrické veličiny	
Název český (anglický)	Jednotka	Název český (anglický)	Jednotka
Zářivá energie (Radiant energy) Q_e	J (Joule)	Světelná energie (Luminous energy) Q	lm·s (talbot)
Zářivý tok, výkon (Radiant flux, power) Φ_e	W (Watt)	Světelný tok (Luminous flux) Φ	lm (lumen)
Zářivost (Radiant intensity) I_e	W·sr ⁻¹	Svítivost (Luminous intensity) I	cd (kandela)
Intenzita vyzařování (Radiant exitance) M_e	W·m ⁻²	Světlení (Luminous emittance) M	lm·m ⁻²
Intenzita ozáření (Irradiance) E_e	W·m ⁻²	Osvětlení (Illuminance) E	lx (lux)
Zář (Radiance) L_e	W·m ⁻² ·sr ⁻¹	Jas (Luminance) L	Nt (nit)
Dávka záření, expozice (Radiant dosage)	J·m ⁻²	Osvit, expozice (Luminous exposure) H	lx·s



Elektromagnetické záření dopadající na testovaný vzorek je charakterizováno zářivým tokem Φ_e vyjadřujícím podíl dopadající zářivé energie za jednotku času:

$$\Phi_e = dQ_e / dt \quad (1)$$

kde Q_e značí zářivou energii. Zařízení s kontrolovanou intenzitou vyzařování běžně disponují automatickým výpočtem dávky záření ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Ta je časovým integrálem intenzity ozáření a vyjadřuje celkové množství záření dané intenzity dopadající na jednotku plochy za celou dobu osvitů. (obvykle součin doby osvitů vzorku a intenzity vyzařování světelného zdroje). Při měření radiometrem je stanovena dávka záření a intenzitu ozáření získáme vydělením této hodnoty dobou osvitů. [165].

Při hodnocení vlivu slunečního záření v exteriéru bylo třeba pro srovnávací účely stanovit standardní (referenční) podmínky. Byly vybrány Miami na Jižní Floridě a Phoenix v Arizoně. Standardní podmínky na Floridě poskytují současně v porovnání s ostatními státy USA vyšší hodnoty tří kritických degradačních parametrů – vysokou sluneční intenzitu vyzařování, teplotu a vlhkost. Standardní podmínky v Arizoně poskytují oproti ostatním lokacím v USA vyšší hodnoty dvou kritických parametrů – sluneční intenzitu vyzařování a teplotu. Tyto reference jsou při testech světlostalosti běžně používány. Roční dávka celkového ultrafialového záření dopadajícího na vzorky umístěné v Jižní Floridě se udává [168] $275 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (290–385 nm). Jiný zdroj [169] udává roční dávku v letech 1990–1997 mezi $250\text{--}350 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (Miami, 295–385 nm) a další zdroj [170] udává $300\text{--}330 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (Miami, 280–385 nm). Platí obecně uznávané pravidlo, že 1 rok v Miami odpovídá 4 letům v Evropě. Pak platí, že roční dávka UV záření v Evropě je přibližně rovna $75 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

Pro stanovení dávky záření, vzájemné přepočty mezi odlišnými zdroji záření a porovnání rozdílných metod expozice zkoušených vzorků je důležité znát spektrální intenzity vyzařování použitých zdrojů a spektrální citlivosti radiometrů [168]. Pro měření dopadajícího záření se používají různé přístroje s různou spektrální citlivostí detekující dopadající záření v různě širokém spektrálním pásmu. Experimentální stanovení spektrální intenzity vyzařování tak závisí na použitém přístroji. Tabulka 6.2 uvádí intenzity vyzařování slunečního spektra stanovené podle normy ISO 4892 [170] využívající spektra intenzity globálního slunečního záření podobného s ASTM G173 [171]. Všechny tyto hodnoty patří stejnému zdroji záření, ale díky různým spektrálním rozsahům přístrojů, při kterých bylo záření měřeno, se též mění hodnota dávky záření. Z toho plyne, že pouhé uvedení změřené dávky záření, nebo intenzity vyzařování je nedostatečné bez uvedení intervalu vlnových délek, v rámci kterých bylo měření uskutečněno.

Tab. 6.2 Intenzita vyzařování resp. dávka záření v závislosti na šíři spektrálního pásma

Vlnová délka (nm)	Intenzita vyzařování ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	Dávka záření ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$) za 1 hodinu
290–800	550	1980
290–400	60	216
340	0,5	1,8
420	1,25	4,5

U fotometrického přístupu, používaného především pro hodnocení degradace při osvětlení ve vnitřních prostorech, se využívá extrapolací k limitním hodnotám osvitů H udávaných v megaluxhodinách ($\text{Mlx}\cdot\text{h}$). Toto použití je dané především znalostí hodnot osvětlení různých zdrojů používaných ve vnitřních prostorech [172]. Za standardní osvětlovací podmínky uvnitř místnosti je dle WIR (Wilhelm Imaging Research) považována hodnota osvětlení 450 lux působící 12 hodin denně [173].

6.2 Metody stanovení světlostálosti a zdroje záření

Odolnost materiálů se určuje vystavením daného vzorku degradujícím podmínkám a sledováním změn jeho vlastností. Omezí-li se pozornost pouze na světlostálost, jedná se o vystavení materiálu slunečnímu či umělému záření a následnému vyhodnocení zvolených charakteristických vlastností (optická hustota, barevná změna, lesk aj.). Podle podmínek, za kterých jsou testy světlostálosti prováděny, rozlišujeme několik metod:

Přirozené exteriérové expozice

Tyto postupy využívají Slunce jako zdroje přirozeného záření. Vzorky jsou uchyceny v různých konstrukcích (bez podložky, s podložkou, s proměnlivým expozičním úhlem) a vystaveny záření. Mohou být také umístěny pod sklem. Zásadní vliv na průběh a výsledky tohoto testu má geografické umístění a vliv klimatických podmínek (teplota, vlhkost) a jejich sezónní změny. Metody poskytují výsledky v reálném čase.

Urychlené přirozené exteriérové expozice

Jedná se v podstatě o výše uvedené metody přirozených expozic, u nichž je jeden či více degračních vlivů záměrně zesílen. Vliv vlhkosti je řízen různými typy kontrolovaných ostřiků vodou. Zvýšení vlivu záření je docíleno použitím konstrukce otáčející se spolu se vzorky za Sluncem při jeho pohybu oblohou od východu na západ. Další metoda využívá zařízení obsahující řadu plochých zrcadel soustřeďujících sluneční záření na povrch vzorků. Všechny zmíněné metody navíc mohou různě kombinovat systém ostřiků a umístění vzorků pod sklo [174].

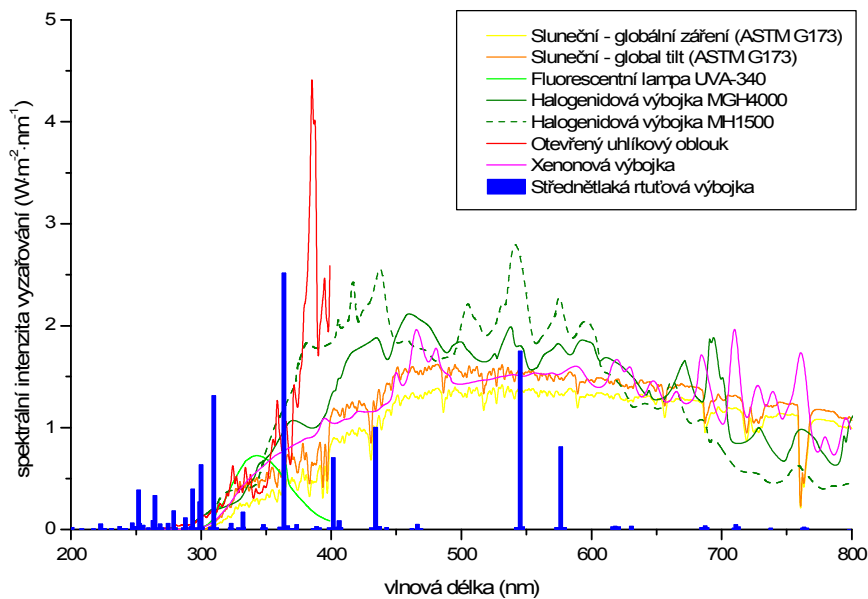
Urychlené laboratorní (umělé) expozice

Z důvodů extrémně časové náročnosti přirozených metod expozic byly vyvinuty postupy simulující reálné degrační podmínky a dosahující podobných výsledků v řádově kratších časových intervalech. Existuje velké množství zkušebních zařízení využívajících různé zdroje UV záření i viditelného světla, jež s různým úspěchem simulují degrační účinky slunečního záření. Cílem těchto zařízení je dosáhnout co největší shody spektrálního rozložení emitovaného záření se spektrální intenzitou vyzařování Slunce.

Slunce je přirozeným světelným zdrojem záření poskytujícím spojitě spektrum. Intenzita vyzařování Slunce se vyznačuje proměnlivostí. Povrchová teplota Slunce je přibližně 5800 K. Množství přicházejícího slunečního elektromagnetického záření dopadající kolmo na jednotku plochy měřené ve vzdálenosti jedné astronomické jednotky (vzdálenost Země od Slunce) se nazývá *sluneční konstanta*. Její hodnota je $1367 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Hodnota sluneční konstanty se mění v závislosti na poloze Země vůči Slunci a na sluneční aktivitě. Průměrná hodnota množství slunečního záření dopadajícího na zemský povrch za jednotku času (insolace) je určena zemským průřezem a rotací planety a činí jednu čtvrtinu sluneční konstanty tedy přibližně $342 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Tato hodnota je dále ovlivněna stavem atmosféry a zeměpisnou polohou. [166, 175]

Obrázek 6.1 uvádí průběhy spektrálních intenzit vyzařování (spectral power distribution - SPD) různých umělých zdrojů v porovnání se Sluncem. Ke znázornění sluneční intenzity vyzařování dopadající na zemský povrch bylo použito referenčních spekter doporučených standardem ASTM G173-03; a to spektra intenzity globálního slunečního záření (přímá a rozptýlená složka slunečního záření, horizontální poloha podložky) a spektra „global tilt“ (zahrnuje navíc složku záření odraženou od povrchu země, sklon podložky 37° od horizontály, směřování k jihu) [175, 176]. Obrázek 6.2 ukazuje obdobné průběhy doporučené standardem ASTM G177 pro UV oblast. Jedná se o přijatelný vyšší limit přirozeného slunečního ultrafialového záření, jež by se měl brát v úvahu při posuzování materiálů během různých expozičních testů [177-179]. Na obrázcích jsou dále pro srovnání uvedeny spektrální charakteristiky umělých zdrojů záření – xenonové výbojky s filtrem denního světla a filtrem okenního skla [180, 181], halogenidové výbojky [182], fluorescenční lampy různých typů [183], uzavřený a otevřený uhlíkový oblouk [183] a střednětlaká rtuťová výbojka [184].

Spektrální intenzity vyzařování různých zdrojů v UV/VIS oblasti



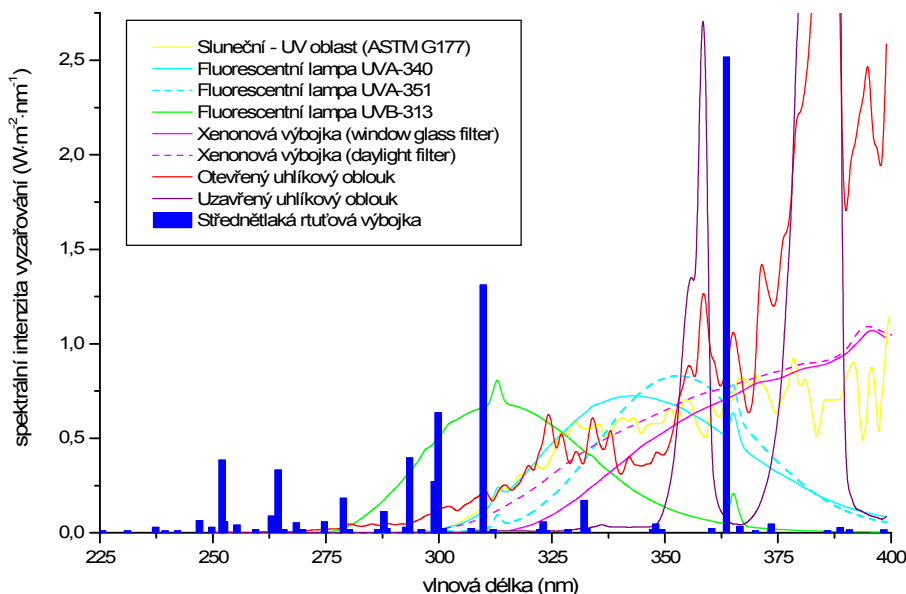
Obr. 6.1 Spektrální intenzity vyzařování vybraných zdrojů v UV a VIS oblasti v porovnání se Sluncem

Historicky první (rok 1918) zařízení pro urychlené zkoušky využívalo jako zdroj uhlíkovou lampu. Šlo o zařízení Solar Determinator firmy Atlas, následovalo (rok 1933) zařízení Fade-Ometer a Weather-Ometer. Spektra těchto zdrojů – využívající princip jak uzavřeného, tak později otevřeného uhlíkového oblouku – se však neshodovala se spektrem slunečním a to především v krátkovlnné UV oblasti. Uhlíkový oblouk emitoval i pod solárním prahem velké množství záření, které mohlo v porovnání s přirozenou expozicí způsobit nereálné degradační účinky. Uhlíkové lampy byly také nevhodné díky své vyzařovací nestabilitě v čase a nutnosti častých pravidelných výměn. [185]

V řadě testovacích zařízení jsou jako zdroj záření používány *halogenidové výbojky*. Konstrukčně tyto zdroje patří mezi vysokotlaké výbojky. Díky svým vlastnostem, ceně a konstrukci jsou tyto zdroje vhodné zejména pro vzorky větších rozměrů. Do této kategorie patří např. zařízení modelové řady SolarClimatic (SC) od firmy Atlas. V kombinaci s vhodnými filtry, optickými systémy a elektronikou poskytují spektrální charakteristiku velmi podobnou sluneční. Nejčastější použití nacházejí v automobilovém, stavebním a chemickém průmyslu. [182]

Velmi často jsou k testům používána zařízení využívající jako zdroj záření *fluorescenční lampy* řadí se konstrukčně mezi nízkotlaké plynové výbojky. Fluorescenční lampy se nesnaží kopírovat celé sluneční spektrum, ale pouze jeho UV oblast. Tento přístup je efektivní, protože právě krátké vlnové délky světla jsou příčinou degradace venkovních objektů. Existuje více typů fluorescenčních lamp známých pod označením UVA-340, UVA-351 a UVB-313. Typ UVB vykazuje oproti slunečnímu záření podstatně vyšší hodnoty intenzit vyzařování. Použití nachází v automobilovém průmyslu, pro velmi odolné materiály a pro testy tiskových barev a laků, nevhodný je pro zkoušky polymerů. Díky vyzařování pod slunečním prahem může mít nereálné degradační účinky v porovnání s přirozenou expozicí. Typ UVA-340 naopak poskytuje ze všech dostupných zdrojů nejlepší shodu se slunečním zářením v UV oblasti (do 365 nm). Zařízení je ideální pro simulaci venkovních testů, jejichž účinky jsou s jeho pomocí velmi dobře předvídatelné. Použití nachází především u zkoušek polymerů, textilií, pigmentů a UV stabilizátorů. Mezi celosvětově nejvíce používaná zařízení využívající fluorescenční lampy patří modely QUV od společnosti Q-Lab, dalším výrobcem je firma Atlas s modelem UV2000. [181, 185, 186]

Spektrální intenzity vyzařování různých zdrojů v UV oblasti



Obr. 6.2 Spektrální intenzity vyzařování vybraných zdrojů v UV oblasti v porovnání se spektrem slunečního záření

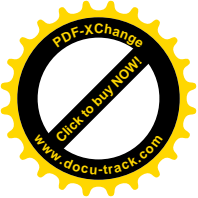
V testovacích jednotkách se často používá *xenonová lampa* řadící se konstrukčně mezi plynové výbojky. Zařízení s tímto zdrojem dávají nejlepší dosažitelnou spektrální shodu se slunečním zářením v oblasti zahrnující UV, viditelnou i IČ část spektra. Zařízení jsou vybavena vhodnými filtry umožňujícími simulovat varianty ozáření jako je venkovní sluneční (filtr denního světla), či sluneční procházející sklem (filtr okenního skla) a další. Testovacích zařízení je velké množství, liší se rozměry, počtem lamp, typem jejich chlazení a dodatečným vybavením. Společnost Q-Lab nabízí různé modely zařízení Q-Sun Xenon Test Chamber (Xe-1, Xe-3 a B02). Firma Atlas nabízí vodou chlazené modely Xenon Weather-Ometer (Ci3000–5000) a vzduchem chlazené modely Xenotest (150, Alpha, Beta) a Suntest (CPS, XLS, XXL) určené pro široký rozsah testů. [187-192]

Zařízení pro testy světlostálosti jsou konstrukčně navržena tak, aby obsahovala mimo světelného zdroje a jeho chlazení i možnost vystavit dané vzorky kontrolované vlhkosti a působení vyšších teplot. Zařízení dále disponují vnitřními radiometry měřícími aktuální výkon (intenzitu vyzařování) zdroje záření a možností regulace výkonu.

Použitelným zdrojem pro testy světlostálosti může být *rtuťová výbojka* (střednětlaká, vysokotlaká), která sice neposkytuje spektrum shodné se slunečním, ale je schopná částečně simulovat jeho účinky v UV oblasti. Střednětlaké rtuťové výbojky emitují charakteristické čárové spektrum s hlavními maximy při 254 nm, 313 nm a 365 nm. S rostoucím tlakem rtuťových par uvnitř výbojek se posunuje vyzařovaná energie k vyšším vlnovým délkám, roste výkon a vyzařované spektrum se stává spojitým. Vysokotlaké rtuťové výbojky intenzivně emitují záření v UV a viditelné části spektra s charakteristickými čarami v oblasti 404–407 nm, 436 nm, 546 nm a 577 nm. [193]

6.3 Hodnocení světlostálosti digitálních tisků

Světlostálosti digitálních tisků se zabývají specializované výzkumné organizace spolupracující s předními výrobci inkjetových tiskových technologií (HP, Epson, Canon aj.). Za zmínku stojí americký Wilhelm Imaging Research (WIR), poskytující mimo jiné tabelovaná srovnávací data blednutí vybraných inkjetových barev na vybraných substrátech za řízených podmínek [194]. Dále lze uvést již zmíněné dodavatele zařízení pro testování světlostálosti Atlas a Q-Lab Corporation, britskou společnost Ilford Imaging, či americký Image Permanence Institute. Činnost uvedených subjektů samozřejmě přesahuje i do dalších oblastí (plasty, nátěry, klasická fotografie, kinematografie, archivace historických dokumentů atd.).



V oblasti inkjetu bylo publikováno značné množství prací týkajících se problematiky světlostálosti. Věnovaly se studiu stálosti jak samotných používaných kolorantů [195-198], tak již hotových inkoustů [199]. Vzhledem ke komplexnosti problematiky byla velká pozornost při testech věnována stálosti různých kombinací použitých inkoustů a substrátů [199-208]. Při testech světlostálosti byly využity oba výše zmíněné přístupy – radiometrický i fotometrický. Jejich použití bylo dáno systémem testovacího zařízení.

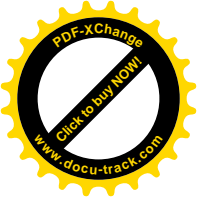
Nejčastěji sledovanými veličinami vypovídajícími o barevné stálosti byla optická hustota D a barvová odchylka ΔE^* získaná ze souřadnic barvového prostoru CIELAB. Používá se tedy denzitometrický a spektrofotometrický způsob vyhodnocování barevné stálosti. Denzitometrický způsob založený na rozkladu světla pomocí tří základních barevných filtrů byl používán v minulosti, ovšem s příchodem technologie inkjetu a jejich specifických kolorantů se osvědčil způsob spektrofotometrický. Jeho výhodou je především možnost záznamu úplných emisních spekter tisků a práce s hodnotami jako chroma C^* vyjadřující sytost barvy či ΔE^* zohledňující barvovou odchylku pouze chromatických souřadnic uvedeného barvového prostoru, případně se samotnými hodnotami L^* , a^* , b^* . V několika studiích bylo provedeno porovnání denzitometrického a spektrofotometrického přístupu a bylo konstatováno, že oba postupy se vhodně doplňují [209-211]. Sledování změn optických hustot se ukázalo [212] být výhodné, především dochází-li k malým změnám barevnosti u černé a žluté barvy. Sledovanou vlastností tisku v souvislosti s fotodegradací byl také lesk [213].

Metody UV/VIS a IR spektroskopie umožňují detailnější pohled na fyzikálně-chemické děje probíhající ve zkoumaném systému během procesu degradace [214, 215]. Analýzou UV-VIS spekter měřených v závislosti na čase lze určit kinetiku degradačních procesů, aktivační energii a identifikovat jejich povahu [216]. UV/VIS spektroskopie je vhodná pro sledování chování stabilizačních přísad, jako jsou např. UV absorbéry, v závislosti na osvětlení. Metody infračervené a Ramanovy spektroskopie se vzájemně doplňují při studiu vibračních spekter molekul. IR spektroskopie dává informace o chemických skupinách obsahujících vysoce polární vazby či vazby, jejichž dipól moment se během vibrací mění, naproti tomu Ramanova spektroskopie je použitelná v případech, kdy se během vibrací mění polarizovatelnost molekuly. Pro vyhodnocování interakcí inkoust/substrát se jako vhodná jevila díky citlivosti na koloranty Ramanova spektroskopie (UV a „Kerr gated“ rezonanční a konfokální), zatímco FTIR metody (především FTIR-ATR) byly vhodné pro čistý inkoust a nepočištěný substrát [217-221]. Dále byla FTIR spektroskopie použita pro sledování interakce UV stabilizátorů (UVA i HALS) s pigmentovými částicemi [222]. Metody FTIR (ATR) jsou obecně používané k hodnocení míry vytvrzení v UV tvrditelných systémech, kam se řadí též UV inkjet.

Ke studiu změn na povrchu tisků a interakcí inkoustu se substrátem je možné využít optickou mikroskopii s následnou analýzou obrazu. Metody jsou vhodné především pro studium interakcí inkoustu se substrátem. Hodnocenými parametry mohou být velikost tiskového bodu, ostrost hran, struktura povrchu, tloušťka vrstvy apod. [213, 223]

6.4 Faktory ovlivňující světlostálost

Světlostálost tisků může být ovlivněna mnoha dalšími faktory. Nejdůležitější je chemické složení inkoustů a stálost použitého kolorantu. Obecně platí, že pigmenty jsou světlostálejší než barviva. U některých typů pigmentů se s velikostí částic (tedy se specifickým povrchem) zlepšuje světlostálost [224]. Důležitou vlastností je též schopnost agregace částic kolorantu mající pozitivní vliv na světlostálost [225, 226]. Schopnost agregace závisí mj. na chemických interakcích mezi substrátem a kolorantem, může být ovlivněna morfologií polymeru tvořícího přijímací vrstvu substrátu [227]. Všechny faktory snižující agregaci barviv zhoršují světlostálost, jedná se například o zředění inkoustů [152, 228, 229]. Může nastat situace, kdy dané barvivo v přítomnosti jiného bledne rychleji, než obvykle. Tento jev se nazývá katalytické blednutí a je třeba s ním počítat při formulaci inkoustu [230, 231]. Dalším faktorem bývá přítomnost opticky zjasňujících prostředků (optical brightening agents – OBA), které jsou obecně málo odolné vůči UV záření a teplotě. V práci [232] zabývající se světlostálostí inkjetových papírů byla prokázána u papírů neobsahujících OBA vyšší světlostálost. Jako výhodný se ukázal postup [195] formulace inkoustu, používající různé koloranty degradující přibližně stejnou rychlostí. Tato varianta byla



výhodnější, než použití nejodolnějších kolorantů každé barvy, ale degradujících v porovnání mezi sebou různými rychlostmi.

Řada výzkumných prací v oblasti světlostálosti byla zaměřena na tzv. poruchu recipročního efektu. Jedná se o jev, při kterém dochází k odchylce od recipročního (Bunsenův-Roscoeův) zákona. Ten stanovuje, že výsledný expoziční účinek, daný součinem intenzity ozáření a času osvitů, zůstává při změně jednoho z parametrů konstantní, změní-li se odpovídajícím způsobem parametr druhý. Bylo prokázáno [233], že vyšší degradace nastala při dlouhodobějších testech s nižší hodnotou intenzity vyzařování zdroje, než u rychlejších testů s vysoce intenzivními zdroji. Důvodem byl z velké části souběžný vliv vlhkosti a plynných kontaminantů z okolí, které mají během dlouhodobého působení výraznější degradační účinek. Daný efekt má výrazný vliv u barvivových inkoustů nanesených na porézním substrátu za současného působení ozónu [234]. Jiné práce [235, 236] uvádějí výsledky, kde u přibližně poloviny z celkového počtu vzorků (kombinací inkoustů a substrátů) dochází k degradaci působením záření vyšší intenzity po kratší dobu a u druhé poloviny vzorků naopak. Je zřejmé, že k poruše recipročního efektu dochází, ale záleží vždy na složení a kombinaci jednotlivých tisků. U materiálů, které netrpí poruchou recipročního efektu lze považovat testy provedené s vysokými intenzitami v krátkém čase za spolehlivé. Jednalo se např. o pigmentové inkousty Gemini fy Seiko Epson natištěné na papíru Premium Luster Photo Paper [237, 238].

Důležité jsou vlastnosti použitých substrátů, jako poróznost, smáčivost [229], pH a použité povrchové nátěry [152, 213]. Nezanedbatelné jsou vnější vlivy jako znečištění atmosféry [229], vliv ozónu [239, 240], teplotní citlivost použitých materiálů a okolní vlhkost [241]. Svou úlohu během degradace hraje též množství nanesené barvy (tloušťka vrstvy) a poloha kolorantu (difúze barviva do přijímací vrstvy substrátu) [152].

7. Experimentální část

7.1 Syntézy kopolymerů a úpravy připravených produktů

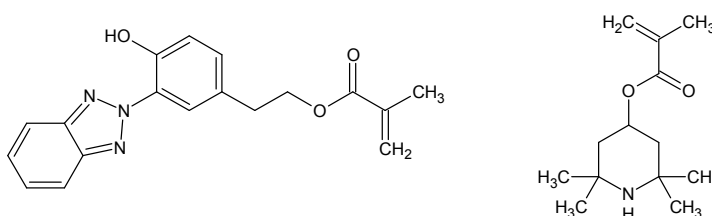
Veškeré syntézy kopolymerů byly navrženy a provedeny v podniku SYNPO a.s. Cílem bylo vyrobit produkty sloužící k přípravě pigmentového vodou ředitelného inkoustu vhodného pro inkjetovou tiskovou technologii. Těmito produkty byly kopolymery sloužící jako disperzanty, pojivové systémy a specifická aditiva. Vzniklé kopolymery měly jak statistický tak blokový charakter. Během syntézy byly do většiny těchto produktů zabudovány skupiny UV stabilizátorů za účelem zvýšení světlostalosti výsledného inkoustu.

7.1.1 Použité chemikálie

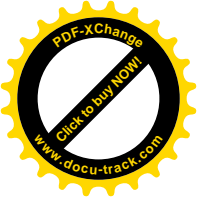
Přehled monomerů použitých k syntézám včetně zkratky používané dále v textu, dodavatele a funkce uvádí tabulka 7.1. Veškeré další chemikálie používané v práci uvádí tabulka 7.2 obsahující pro přehlednost také oblast možného využití těchto látek. Obrázek 7.1 znázorňuje strukturní vzorce dvou nejdůležitějších UV stabilizátorů použitých v disertační práci (TIN a TAA-ol-MA).

Tab. 7.1 Přehled monomerů použitých pro syntézu kopolymerů

Zkratka	Název	Funkce	Zdroj
MPEG550MA	methoxypolyethylenglykolmethakrylát ($M_n = 550$)	matrice	Laporte
HEMA	2-hydroxyethylmethakrylát	matrice	Laporte
MAA	kyselina methakrylová	matrice	Aldrich
BMA	butylmethakrylát	matrice	Aldrich
DMAEMA	2-(dimethylamino)-ethylmethakrylát	matrice	
TMS-MAA	trimethylsilylmethakrylát (silylovaná kyselina methakrylová)	matrice	SYNPO
TIN	Tinuvin R 796; (2-(2'-hydroxy-5'-methacryloxyethylfenyl)-2H-benzotriazol)	UV stabilizátor	CIBA
TAA-ol-MA	2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylmethakrylát	UV stabilizátor	Degussa
CYASORB	Cyasorb UV416; (2-hydroxy-4-acryloxyethoxybenzofenon)	UV stabilizátor	Cytec
TINP	Tinuvin-P; (2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl) benzotriazol)	UV stabilizátor	CIBA
TAD	triacetondiamin; (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamin)	UV stabilizátor	Degussa
SAND	Sanduvor PR-31 PWD [(4-methoxyfenyl)-metylen]-, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl) ester kyseliny propanediové	UV stabilizátor	Clariant



Obr. 7.1 Strukturní vzorce UV stabilizátorů TIN a TAA-ol-MA



Tab. 7.2 Přehled dalších chemikálií použitých při přípravě

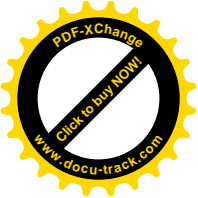
Zkratka	Název	Funkce	Dodavatel
PIG	2-[(2-methoxy-4-nitrofenyl)azo]-N-(2-methoxyfenyl)-3-oxobutyramid	kolorant	Sun Chemical
INI1	Vazo 52; 2,4-dimethylvaleronitril)	iniciátor	DuPont
INI2	Vazo 67; (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril))	iniciátor	DuPont
INI3	Luperox LP; Dilauroylperoxid	iniciátor	Atofina
INI4	Organosilane Ester G1834 2-trimethylsilyloxy-2-methoxy-2-methyl-propen	iniciátor	
INI5	1-methoxy-2-methyl-1-(trimethylsilyloxy)-propen	iniciátor	
KAT1	TBAAc/acetónitril	katalyzátor	
TMCS	trimethylchlorsilan	silylace	
VLH	N,N-diethyltrimethylsilylamin	pohlcovač vlhkosti	
MOH	methanol	terminace řetězce	
ODP	BYK-033	odpěňovač	Byk Chemie
ROZL1	Surfynol 2502	rozlivové činidlo	Air Products
ROZL2	Dow Corning 67	rozlivové činidlo	Dow Chemical
ROZL3	Surfynol 485	rozlivové činidlo	Air Products
BIO1	Preventol D6	biocidní prostředek	
BIO2	formaldehyd	biocidní prostředek	
THF	tetrahydrofuran	rozpouštědlo	Fluka, Aldrich
CLF	chloroform (trichlormethan)	rozpouštědlo	Aldrich
DOW	Dowanol PM (1-methoxy-2-propanol; propylenglykolmethyléter)	rozpouštědlo	Dow Chemical
H2O	redestilovaná voda	rozpouštědlo	SYNPO
KOH	10% KOH	rozpouštědlo	SYNPO
TOL	toluen	rozpouštědlo	Fluka, Aldrich
HEX	n-hexan	rozpouštědlo	
2P	2-pyrrolidon (butyrolactam)	rozpouštědlo	Fluka, Aldrich
DIO	1,4-dioxan (diethylenoxid)	rozpouštědlo	Fluka, Aldrich
MEK	methylethylketon (2-butanon)	rozpouštědlo	Fluka, Aldrich
ACT	aceton	rozpouštědlo	Fluka, Aldrich
TEA	triethanolamin	rozpouštědlo	
AIBN	azo-bis-isobutyronitril (2,2'-azo bis(2-methylpropionitril))	radikálový iniciátor	

7.1.2 Metody a postupy polymerace

Pro syntézu produktů byly použity metody radikálové roztokové polymerace a polymerace GTP (Group Transfer Polymerization) [94, 242].

Při radikálových roztokových polymeracích byl jako rozpouštědlo pro monomery a iniciátory použit chloroform a dioxan. Teplota reakčních lázní se pohybovala v rozmezí 80–92 °C. V aparatuře s inertní atmosférou sestávající z temperované reakční baňky s chladičem a dělicích baněk sloužících k přikapům byly po dobu 2–3 hodin přikapávány monomery, iniciátor a rozpouštědlo po dobu 2,5–3,5 hodiny. Následovalo dokončení polymerace po dobu 4 hodin a temperace trvající 1 hodinu. Produkty statistického charakteru vzniklé roztokovou polymerací byly označeny obecnou předponou *INK*.

Blokové polymery byly připraveny polymerací GTP. Jednalo se o roztokovou polymeraci v tetrahydrofuranu (THF) při nízké teplotě. Připravené produkty se vyznačovaly nízkou polydisperzitou. Polymerace musela být provedena v prostředí bez vzdušné vlhkosti (inertní atmosféra, rozpouštědlo sušený tetrahydrofuran), čemuž byla přizpůsobena jednak aparatura (utěsnění, dávkování chemikálií), jednak použité chemikálie. Jednotlivé části aparatury a další laboratorní pomůcky byly vysušeny a sestavená aparatura byla propláchnuta argonem. Dávkování monomerů a rozpouštědla bylo prováděno injekční stříkačkou skrz gumové zátky. V závislosti na průběhu reakčních teplot byly přidávány mono-



mery a katalyzátor. Jednotlivé bloky vznikaly během přidavků daných monomerů, či jejich směsí. Produkty vzniklé blokovou polymerací byly označeny obecnou předponou *GTP*.

7.1.3 Stanovení vlastností a úpravy připravených produktů

Výsledným produktem polymerací byly většinou relativně viskózní pryskyřice. Pro další postup bylo třeba stanovit rozpustnosti těchto produktů v různých typech rozpouštědel. Rozpustnost byla stanovena postupným přidáváním přesně naváženého množství rozpouštědla ke známému množství pryskyřice a to za stálého míchání za studena i za tepla. Jako rozpouštědla byly testovány: voda, 10% KOH, chloroform, toluen, n-hexan, Dowanol PM, 2-pyrrolidon, 1,4-dioxan, kyselina octová, aceton, methylethylketon, triethanolamin a tetrahydrofuran.

Na základě vyhodnocení testů rozpustnosti byly všechny produkty INK dále zředěny v poměru 1:1 Dowanolem PM a tento roztok opět v poměru 1:1 redestilovanou vodou. U produktů *GTP* bylo nutné provést alkalizaci na $\text{pH} \sim 8,5$; tato hodnota se udává jako optimální pro tiskové hlavy používané pro tisk vodou ředitelnými inkousty. Do vzorku roztoku o přesně stanovené hmotnosti byl za míchání přikapáván roztok 10% KOH. Hodnoty pH byly průběžně měřeny pH sondou WTW 320 (zařízení obsahující elektrodu kombinovanou s teplotním snímačem SenTix 41, výrobce WTW GmbH). Po dosažení požadované hodnoty pH byla odečtena spotřeba KOH a tím získány dávkovací poměry pro alkalizace jednotlivých roztoků pryskyřic. Dané poměry byly opakovaně ověřeny stejným postupem a poté byly připraveny v dostatečném množství zásobní roztoky pro samotnou přípravu vzorků.

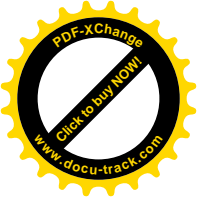
U všech připravených roztoků produktů byla stanovena sušina. Přesně zvážené množství vzorku bylo na vhodné podložce (Petriho miska, hodinové sklíčko,lobal) umístěno do horkovzdušné sušárny nastavené na teplotu 100 °C. Během odpařování kapalných složek byl vzorek vyjímán a vážen, dokud nebylo dosaženo stacionárního stavu, kdy hmotnost vzorku již neklesala. Tato hodnota byla použita pro výpočet procentního podílu sušiny ve vzorku.

7.1.4 Přehled syntetizovaných produktů

Tabulka 7.3 uvádí přehled syntetizovaných produktů zamýšlených k použití pro přípravu testovacích vzorků a inkoustů. Tabulka uvádí zkratku, pod kterou je produkt dále označován v textu a jeho složení. Statistický nebo blokový charakter polymerů značí dělítko mezi monomery. Dvojitě lomítko (//) odděluje jednotlivé bloky homopolymerů či kopolymerů (symbolicky vyznačených zkratkami monomerů) a jednoduchým lomítkem (/) jsou pak oddělovány zkratky monomerů, z kterých byl vytvořen kopolymer (v němž jsou tyto strukturní jednotky statisticky rozmístěné). UVA značí UV stabilizátor pracující jako UV absorbér a HALS stericky stíněné aminy.

Tab. 7.3 Přehled syntetizovaných produktů

Zkratka	Složení (hmotnostní procenta)	Popis
INKA	MPEG550MA / HEMA / TIN (50:10:40)	UVA
INKA11	MPEG550MA / HEMA	Pojivo
INKB	MPEG550MA / HEMA / TAA-ol-MA (50:10:40)	HALS
INKC	MPEG550MA / HEMA / CYASORB (50:10:40)	UVA
INKE	BMA / MAA / TIN (40:10:50)	UVA
GTP 312	BMA / TIN // MAA	UVA
GTP 323	BMA / TAA-ol-MA // DMAEMA	HALS
GTP 325	BMA / TAA-ol-MA // MAA	HALS
GTP 325(1)	BMA / TAA-ol-MA // MAA	HALS
GTP 325(2)	BMA / TAA-ol-MA // MAA	HALS
GTP 325(3)	BMA / TAA-ol-MA // MAA	HALS
GTP 257 GTP 315 GTP 347 GTP 362	BMA // MAA	Pojivo



7.1.5 Stanovení distribuce molekulových hmotností

U syntetizovaných produktů byly metodou gelové permeační chromatografie (GPC) stanoveny hodnoty distribuce molekulových hmotností. Ke stanovení byl použit systém GPC Alliance 2695 firmy Waters Corporation. Problémy činily polymery obsahující kvartérní dusík v molekule TAA-ol-MA a výsledné hodnoty vycházely zkreslené. Hodnoty uvádí tabulka 7.4.

Tab. 7.4 Hodnoty molekulových hmotností syntetizovaných produktů

	INKA	INKB	INKC	GTP 323
M_n	29 300	-	31 800	2047
M_w	7 400	-	12 000	2484
Index polydisperzity	3,95	-	2,6	1,21

7.2 Přípravy inkoustů a tiskových vzorků

K přípravě vzorků inkoustů pro studium stabilizačních efektů připravených produktů bylo nutné smíchat ve vhodném poměru kolorant (pigment) se syntetizovaným disperzantem a zajistit dobrou dispergaci této směsi. Daným postupem vznikla pigmentová pasta, která se dále ředila syntetizovanými produkty obsahujícími UV stabilizátory, s rozpouštědlem (voda) a aditivy. Takto připravené inkousty byly ve formě tenké vrstvy definované tloušťky nanoseny na určené substráty; takto vytvořený vzorek byl připraven pro testy světlostálosti.

7.2.1 Pigment do tiskových inkoustů

Organický pigment zvolený k přípravě inkoustů byl Sunbrite© Yellow 74. Podle klasifikace Color Index spadá do skupiny CI Pigment Yellow 74, CI číslo 11741, vyráběný společností Sun Chemical pod označením Code 272-0559; hot-5C2110. Jednalo se o vydatný transparentní monoarylidový (monoazoacetoacetylamidový) pigment s molární hmotností $M = 386,363$ g/mol. Chemická struktura je zobrazena na obrázku 4.8. Pigment byl určen primárně pro tiskový průmysl a doporučován především pro použití v interiéru. Potištěné vzorky odolávají alkáliím, kyselinám a mýdlu. Světlostálost na stupnici od 1 do 8 odpovídá stupni 5–6. [243, 244]

K výrobě několika vzorků inkoustů byl také použit pigment Versalová žlut' 5 GXW (CI Pigment Yellow 74, CI číslo 11741, chemická třída Monoazo) dodaný společností Ostacolor. Pigment byl určen pro průmysl nátěrových hmot a tiskových barev, měl vysokou vydatnost a jasné odstíny [245]. Světlostálost na stupnici od 1 do 8 odpovídala stupni 6–7. Nakonec bylo rozhodnuto tento pigment díky jeho vysoké světlostálosti nepoužívat pro další měření.

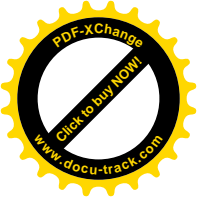
Orientačně bylo sondou WTW 320 změřeno pH disperzí pigmentu v redestilované vodě. Disperze obsahovaly 5 hm. % pigmentu. Výsledky uvádí tabulka 7.5.

Tab. 7.5 Hodnoty pH 5% roztoků pigmentů ve vodě

Pigment	pH
Sunbrite© Yellow 74 (Sun Chemical)	7,92
Versalová žlut' 5 GXW (Ostacolor)	7,97

7.2.2 Dispergace a výroba pigmentové pasty

Proces dispergace měl zásadní vliv na stabilitu inkoustu a bylo nutné dodržet základní technologické postupy. Jednalo se o provedení předdispergace zaručující dostatečnou homogenizaci směsi a dále o dispergaci samotnou, během které je dosaženo požadovaného vysokého stříhového namáhání částic v dispergovaném systému.



K dispergaci pigmentu v pojivu bylo postupně vyzkoušeno a použito více druhů přístrojů, pracujících na různých principech. Pro předdispergaci byla použita rychloběžná míchačka (dissolver) IKA RE 166 od firmy IKA Werk, Janke & Kunkel GmbH s rozsahem rychlostí otáček 50–6000 ot/min. Dalším zařízením byl ultrazvukový homogenizátor UP400S Ultrasonic Processor od firmy Hielscher Ultrasound Technology s titanovou sonotrodou H15 resp. H22 o průměru 15 mm resp. 22 mm. Přístroj o výkonu 400 W pracoval na frekvenci 24 kHz a s danými sonotrodami byl schopen zpracovávat vzorky o objemu 100–2000 ml. Zařízením použitým pro dispergaci byl perlový mlýn Dyno Mill typ KDLA vyrobený firmou Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik (WAB).

Celkově byl proveden větší počet zkušebních dispergací za použití různých rychlostí a časů a s různými přístroji. Na základě zkušeností a výsledků z těchto pokusů byl zvolen optimální postup pro výrobu pigmentových past určených k výrobě finálních inkoustů a následně vzorků k měření. Provedené dispergace včetně označení, podmínek, použitého pigmentu a pojiva uvádí tabulka 7.6. Pro srovnání byla dále použita komerční disperze dodaná zadavatelskou společností pod označením DP-disperze.

Tab. 7.6 Přehled provedených dispergací

Označení	Podmínky dispergace	Pigment	Pojivo
Ink 1	Dissolver	Sunbrite© Yellow 74	GTP 257/KOH
Ink 2	Dissolver	Sunbrite© Yellow 74	GTP 257/KOH
Ink 3	Dissolver	Versalová žlut' 5 GXW	GTP 315/KOH
Ink 4	Dissolver	Sunbrite© Yellow 74	GTP 312/KOH
Pasta 1	Dissolver: 10 min (3500 ot/min) 2 hod (5600 ot/min) 2 hod (6000 ot/min)	Sunbrite© Yellow 74	GTP 257/KOH GTP 315/KOH
Pasta 2	Dissolver: 5 min (200–1000 ot/min) 2 min (4500 ot/min) 10 min (1000–1200 ot/min) Perlový mlýn: 5 hod (300 ot/min)	Sunbrite© Yellow 74	GTP 362/KOH
DP-disperze	Dodána k testům	Komerční produkt	
INKM	Ultrazvuk	Sunbrite© Yellow 74	GTP 347/KOH
Ink325D	Ultrazvuk	Sunbrite© Yellow 74	GTP 325
Ink323D	Ultrazvuk	Sunbrite© Yellow 74	GTP 323/HAc

Během procesu dispergace bylo nutné intenzivně chladit míchanou směs v nádobě s ledem. Zvýšená pěnovost směsi byla potlačena přidáním malého množství (několik kapek) odpěňovacího činidla BYK–033. Objem směsi se s v průběhu procesu dispergace měnil a tomu byl přizpůsobován výkon (rychlost otáček) zařízení. Při dispergaci v perlovém mlýnu bylo nezbytné dodávat do systému vodu.

Pigmentové pasty byly použity k míchání inkoustů vícekrát během delšího období (4 roky) a mezitím byly uskladněny na místě bez přístupu světla. U pigmentové pasty P2 došlo po delší době k napadení bakteriemi, projevujícím se nepříjemným zápachem pasty a tvorbou mazlavého povlaku. K zabránění dalšího rozvoje bakterií byl nejprve k pastě přidán antibakteriální prostředek Preventol D6, jehož efekt však nebyl dokonalý. Z toho důvodu byl do disperze přidán formaldehyd a disperze byla promíchána. Tento postup problém s bakteriemi vyřešil, disperze získala zpět své původní vlastnosti.

7.2.2.1 Stanovení distribuce velikosti částic

Stanovení velikosti částic polymerních emulzí ve vodě a jejich distribuce bylo provedeno metodou dynamického rozptylu světla s využitím fotonové korelační spektroskopie na přístroji Coulter N4 Plus Particle Analyzer f. Beckman. Při měření byla použita jako rozpouštědlo voda při teplotě 20 °C, čas měření byl 200 s a nastavený měřicí úhel 90°. Tabulka 7.7 uvádí hodnoty velikostí částic syntetizovaných produktů statistického charakteru v několika variantách ředění a tabulka 7.8 uvádí veškeré naměřené hodnoty týkající se velikostí částic.

Tab. 7.7 Velikost částic v syntetizovaných produktech statistického charakteru

Ředění	Velikost částic (nm)		
	INKA	INKB	INKE
2P + H ₂ O ^{a)}	14	493	55
DOW + H ₂ O ^{a)}	14	431	42
H ₂ O ^{b)}	19	420	30

a) 20 hm. % v organickém rozpouštědle; 2,7 hm. % po přidání vody, b) 3 hm. % pouze ve vodě

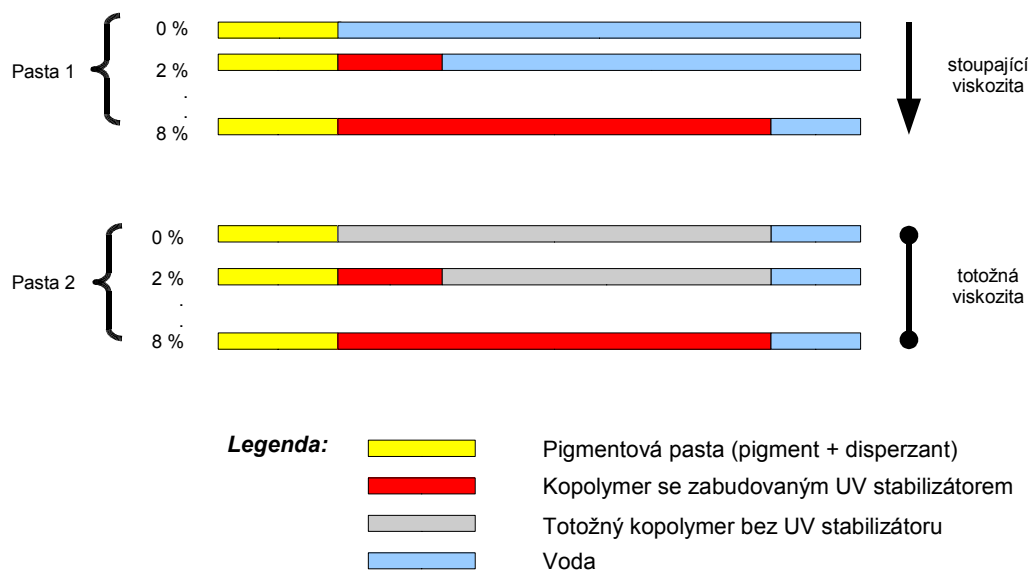
Tab. 7.8 Velikost částic a jejich distribuce v daných produktech a připravených pastách

Pasta/Produkt (Datum měření)	P2 (16.2.2005)	P2 (23.9.2005)	Pasta/Y II (6.10.2003)	GTP347 (14.11.2005)	GTP312 (10.12.2003)
Měření	Unimodální				
Velikost částic (nm)	183	145	145	157	107
Rozptyl	široký	-	široký	široký	široký
Index polydispersity	0,79	-	0,64	0,69	1,61
Pasta/Produkt (Datum měření)	GTP325 (14.11.2005)	GTP325(1) (14.11.2005)	GTP325(2) (14.11.2005)	GTP325(3) (14.11.2005)	
Měření	Unimodální				
Velikost částic (nm)	154	152	151	149	
Rozptyl	Široký	Široký	Široký	Široký	
Index polydispersity	0,67	0,64	0,66	0,61	

7.2.3 Formulace inkoustů pro inkjetový tisk

Připravená dispergovaná pigmentová pasta byla smíchána v přesně vypočteném poměru s produktem obsahujícím UV stabilizátor, případně s produktem bez UV stabilizátoru a s destilovanou vodou. Inkousty určené pro nanášení na zvolené substráty obsahovaly 5 hm. % pigmentu a UV stabilizátor s hmotnostním podílem rostoucím po 2 hm. % v intervalu od 0 do 8 hm. %.

Pro přípravu inkoustů byla použita pigmentová pasta P1 (viz Tab. 7.6) připravená na začátku řešení tématu disertační práce. Sloužila také k počátečním zkouškám metod dispergací a testů světlostálosti. U inkoustů z pasty P1 bylo vyššího obsahu UV stabilizátoru docíleno přidáním většího množství syntetizovaného produktu obsahujícího UV stabilizátor a poměrně k tomu menšího množství vody. Bylo tak dosaženo stejného objemu inkoustů se zvyšujícím se obsahem UV stabilizátoru a současně zvyšující se viskozitou. Během práce byly vyčerpány zásoby pasty P1 a navíc vyvstala nutnost použít inkousty o shodném obsahu polymeru (potažmo viskozitě) při zvyšující se koncentraci UV stabilizátoru. Byla vyrobena pasta P2, lišící se ve způsobu provedení dispergace (viz Tab. 7.6) a byl modifikován systém míchání jednotlivých složek. Při použití pasty P2 bylo při míchání inkoustů počítáno s konstantní cílovou sušinou polymeru a přidávala se třetí složka, kterou byl syntetizovaný produkt (pojivo) bez obsahu UV stabilizátoru. Jeho přídatkem ve vhodném poměru k produktu se zabudovaným UV stabilizátorem a jejich zředěním vždy stejným množstvím vody byly získány inkousty se zvyšujícím se obsahem UV stabilizátoru při zachování konstantní viskozity inkoustů. Tento princip je graficky znázorněn na obrázku 7.2.



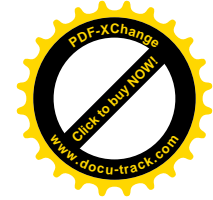
Obr. 7.2 Vliv přidavku kopolymeru s UV stabilizátorem (jeho koncentrace uvedena v obrázku v hm. %) na viskozitu inkoustů inkA, inkB a inkE

Výsledné inkousty pro měření byly namíchaný z jednotlivých složek, tak jak uvádí tabulka 7.9. Navážky jednotlivých složek byly stanoveny s ohledem na dodržení určité sušiny polymerů při výsledné hmotnosti inkoustu, která byla většinou 10 g. Inkousty byly označeny předponou „ink“ a připojením označení typu použitého syntetizovaného produktu a údajem hmotnostního podílu UV stabilizátoru. V tabulce 7.9 uvedený kolorant HP-dye značí vodový inkjetový inkoust od firmy Crocodile na bázi barviv použitý pro smíchání s danými syntetizovanými produkty obsahujícími UV stabilizátory (8 a 50 hm. %).

Tab. 7.9 Inkousty pro měření získané smícháním jednotlivých složek

Pasta (kolorant)	Inkoust	Složení	Popis
P1	inkA	P1 + INKA + voda	UVA
	inkB	P1 + INKB + voda	HALS
	inkE	P1 + INKE/KOH + voda	UVA
	ink347	P1 + GTP 347/KOH + voda	bez stab.
HP-dye	inkHPA	HP-dye + INKA + voda	UVA
	inkHPB	HP-dye + INKB + voda	HALS
DP-disperze	inkDPA	Disperze DP + INKA + voda	UVA
	inkDPB	Disperze DP + INKB + voda	HALS
P2	inkA	P2 + INKA + INKA11/KOH + voda	UVA
	inkB	P2 + INKB + INKA11/KOH + voda	HALS
	inkE	P2 + INKE/KOH + GTP 347/KOH + voda	UVA
	ink325	P2 + GTP 325(1)/KOH + voda	HALS
		P2 + GTP 325(2)/KOH + voda	
		P2 + GTP 325(3)/KOH + voda	
	inkM(TAD)	P2 + TAD + GTP 347/KOH + voda	HALS
inkM(TINP)	P2 + TINP + GTP 347/KOH + voda	UVA	
inkM(SAND)	P2 + SAND + GTP 347/KOH + voda	HALS+UVA	
PY 74	ink323D ^{a)}	Pigment + GTP 323/HAc + voda	HALS
PY 74	ink325D ^{a)}	Pigment + GTP 325/KOH + voda	HALS

^{a)} značí použití produktu „ink“ jako disperzantu s následnou dispergací pomocí ultrazvukového homogениzátoru



7.2.4 Použité substráty a jejich základní vlastnosti

Inkousty byly určeny pro nanesení na několik druhů substrátů s rozdílnými povrchovými vlastnostmi. Jednalo se jednak o papíry, jednak o substráty z jiných materiálů. Následuje přehled použitých materiálů, seřazených podle zkratky, která je dále používána v celé práci:

Inkjet – jedná se o standardní inkjetový papír Hewlett Packard White Bright v matném provedení určený k běžnému použití v kancelářských tiskárnách, potiskovatelný z obou stran. Plošná hmotnost je $90 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, tloušťka $112,5 \text{ }\mu\text{m}$, čas zasychání inkoustu $< 60 \text{ s}$, jasnost $108+ \%$, bělost 156% , opacita 92% .

Test – jedná se o standardní testovací papír Phoenix Imperial II vyráběný firmou Papierfabrik Scheufelen označovaný též jako APCO II/II. Jde o dvojité strojově natíraný, vysoce kvalitní umělecký papír. Patentovaný postup nátěru dává papíru mimořádně hladký povrch a vynikající odolnost proti prorážení barvy. Papír neobsahuje kyselé látky (acid free) a během své výroby nepřišel do kontaktu s chlórem ani s jeho deriváty (TCF - totally chlorine free). Plošná hmotnost $150 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Pro své vlastnosti je tento papír vyžadován mezinárodní normou ISO 2846-1 určující shodu v barevnosti a průhlednosti procesních ofsetových barev.

Epson – jedná se o kvalitní inkjetový papír Premium Glossy Photo Paper od firmy Epson. Je to lesklý papír pro fotografickou kvalitu tisku určený mj. pro tiskárny Stylus Photo 870/875DC/1270/2000P, které využívají pigmentové inkousty. Světle bílý RC (resin coated) papír, jehož povrchové vlastnosti se velmi blíží vlastnostem fotografických papírů. Papír má vyšší světlostalost poskytující tiskům déletrvající odolnost. Plošná hmotnost $255 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, tloušťka $260 \text{ }\mu\text{m}$, jasnost 92% , bělost 156% , opacita 97% , povrch pravý „F“ (lesklý).

Filtr – jedná se o kvalitní filtrační papír Whatman (Grade 597) tvořený 100% celulózou. Papír se vyznačuje absencí jakýchkoliv přídavných látek, které by mohly mít negativní vliv na nanesený inkoust. Plošná hmotnost $85 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, tloušťka $190 \text{ }\mu\text{m}$.

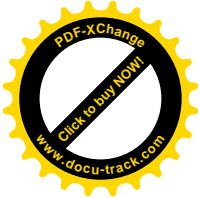
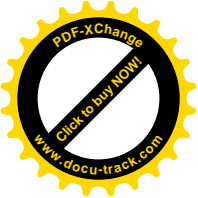
Další typy substrátů

Inkoust byl také nanášen na materiály jiné než papír – na destičky z bílého polystyrenu (PS), hladké keramiky, polymethylmetakrylátu (PMMA). Použity byly též lesklé hliníkové destičky. Tyto materiály byly zvoleny tak, aby nedocházelo k penetraci inkoustů do struktury substrátu. Některé z těchto substrátů se však ukázaly jako nevhodné, protože docházelo k interakci testovaného inkoustu a materiálu. Destičky z PMMA relativně rychle a silně degradovaly, pod vlivem UV záření žloutly, rychle se ohřívaly, zapáchaly a postupně měkly a rozkládaly se. Jako nevhodné se ukázaly též destičky z hliníku, barvová vrstva na nich velmi špatně držela, neopatrnou manipulací a dotekem se snadno odloupávala. Vysoký lesk hliníku též ovlivňoval spektrofotometrické měření.

Naopak jako vhodné substráty se ukázaly destičky z PS, na kterých barvová vrstva držela dobře a odolávala dokonce omytí proudem vody. Vhodným substrátem byly hladké bílé keramické destičky, na kterých při použití vhodného rozlivového činidla inkousty vytvořily rovnoměrnou barvovou vrstvu. Keramické destičky byly získány podélným rozřezáním klasických keramických dlaždiček proudem tlakové vody obsahujícím abrazivo na řezacím zařízení. Použitelnost rozlivových činidel byla otestována jednoduchou zkouškou, kdy na problematické substráty byly postupně nanášeny dané inkousty s přídavky (1 kapka) uvedených (viz Tab. 7.2) rozlivových činidel (ROZL1–3). Ukázalo se, že pro nanesení inkoustu na substrát PS bylo třeba použít přídavek Dow Corning 67, pro práci s DP-disperzí pro změnu Surfynol 2502. V případě nánosu inkoustu s minimem disperzantu (tj. P1 inkA,B 0% stab.) na keramiku bylo nutné použít Dow Corning 67.

7.2.4.1 Chemické, fyzikální a tiskové vlastnosti papírů

Byly stanoveny chemické (pH výluhu papíru), fyzikální (vsákavost dle Cobba, drsnost povrchu papíru) a tiskové (tisková penetrace) vlastnosti použitých papírů.



pH výluhu papíru

Ke stanovení byla použita standardní metoda běžná v papírenském průmyslu. Celkem 10 g vzorku bylo rozřezáno na kousky o rozměrech 10×10 mm, vpraveno do odměrné baňky 250 ml, přelito 200 ml horké převařené destilované vody, přikryto hodinovým sklíčkem a ponecháno v termostatu po dobu jedné hodiny při 98 °C. Během této doby byl výluh třikrát až čtyřikrát promíchán krouživým pohybem baňky. Po uplynutí předepsané doby byl výluh ochlazen na 20 °C. Pomocí pH metru Precision Digital (model OP-208/1, výrobce Radelkis) a Piccolo Plus (ATC pH/°C metr, výrobce Hanna Instruments) bylo změřeno pH výluhu vzorků papírů. Výsledná hodnota pH výluhu pro každý druh papíru byla vypočtena jako aritmetický průměr hodnot pH. Výsledné průměrné hodnoty pro každý druh papíru jsou uvedeny v tabulce 7.10.

Vsákavost dle Cobba

Z archů papíru Inkjet a Test bylo nařezáno pět vzorků a z papíru Epson dva vzorky o rozměrech 125 × 125 mm. Zkušební vzorek byl před zkouškou zvážen s přesností na 1 mg a umístěn na základnu zkoušeným povrchem nahoru. Na vzorek byl položen kovový prstenek a upnut tak, aby spoj mezi papírem a spodním okrajem prstence byl vodotěsný. Do prstence bylo nalito 100 ml destilované vody a od tohoto okamžiku sledován čas (doba kontaktu vody s papírem musí odpovídat zvolené metodě, např. při Cobb₃₀ je voda vylita po 20 s a celkové trvání zkoušky je 30 s).

Po uplynutí předepsané doby byla voda rychle, ale opatrně vylita, prstenek uvolněn a odstraněn a ze zkušební vzorku vloženého poté mezi filtrační papíry byl pomocí přítlačného válečku odlisován přebytek vody. Vzorek byl složen vlhkou stranou dovnitř a okamžitě zvážen s přesností na 1 mg. Pro každý zkušební vzorek se vypočítala vsákavost pro vodu dle Cobba φ_v (Cobb₃₀) podle vzorce (2), v němž b značí hmotnost vzorku po zkoušce v gramech, a hmotnost vzorku před zkouškou a 100 je přepočítávací faktor pro vyjádření vsákavosti. Pro každý druh papíru se vypočítal aritmetický průměr povrchové vsákavosti pro vodu. Hodnoty vsákavosti dle Cobba jsou uvedeny v tabulce 7.10.

$$\varphi_v (Cobb_{30}) = 100 (b - a) [\text{g}\cdot\text{m}^{-2}] \quad (2)$$

Drsnost povrchu papíru

Drsnost povrchu jednotlivých druhů papírů byla stanovena na přístroji Parker Print-Surf (PPS, model 58-04-0001, výrobce Messmer Instruments Ltd., TMI Group of Companies) měřením rychlosti průtoku vzduchu mezi povrchem papíru a povrchem tenkého prstence měřicí hlavy. Stanovení se řídilo normou ČSN ISO 8791. Z archů každého druhu papíru bylo nařezáno pět vzorků rozměru 50 × 50 mm. Vzorek byl vložen a upnut pod měřicí hlavu přístroje zkoušenou stranou nahoru. Po určité době (3–5 s) se na digitálním displeji ukázala hodnota drsnosti. Výsledná hodnota drsnosti povrchu každého druhu papíru se vypočítala jako aritmetický průměr hodnot z pěti měření. Výsledné hodnoty drsnosti jsou uvedeny v tabulce 7.10.

Tisková penetrace

Zkouška byla provedena na nátiskovém přístroji TJ-3 (výrobce Grafotechna Praha). Z archů každého druhu papíru bylo nařezáno pět vzorků o rozměrech 350 × 30 mm. Vzorek byl připevněn na segment potiskovacího přístroje. Injekční stříkačka s obarveným dibutylftalátem byla nastavena tak, aby jehla směřovala přesně do středu tiskového kotouče. Po přistavení tiskového segmentu do tlaku byla z injekční stříkačky přenesena vlastní vahou kapka oleje na střed tiskového kotouče a bezprostředně po dopadu kapky byl segment uveden do pohybu. Na vzniklém otisku měla olejová skvrna oválný tvar, jejíž krajové body byly ihned označeny a po zaschnutí změřena jejich vzdálenost l . Z hodnot vzdáleností krajových bodů skvrny byl spočten aritmetický průměr. Hodnota tiskové penetrace byla spočtena dle vztahu (3), v němž l značí délku skvrny v milimetrech. Hodnoty tiskové penetrace jsou uvedeny v tabulce 7.10.

$$P = \frac{1000}{l} [\text{m}^{-1}] \quad (3)$$

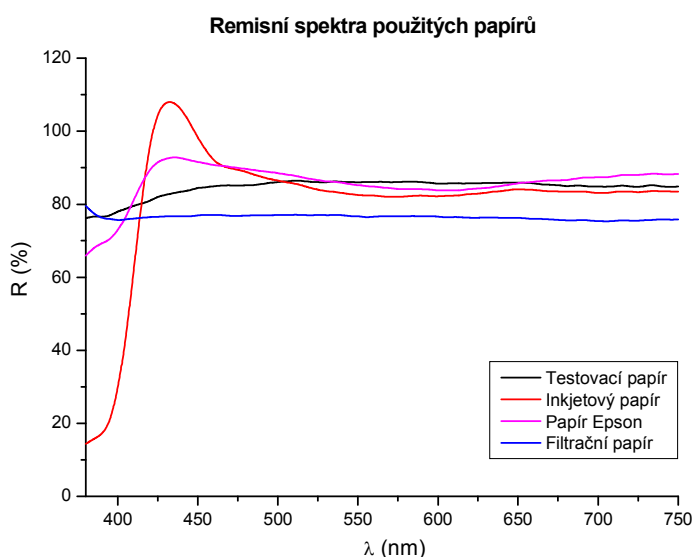
Tab. 7.10 Chemické, fyzikální a tiskové vlastnosti papírů

Vlastnosti	Chemické		Fyzikální		Tiskové
	Hodnoty pH výluhu		Cobb ₃₀ [g·m ⁻²]	Drsnost povrchu [μm]	Tisková penetrace P [m ⁻¹]
Inkjet	9,371 ^a	9,30 ^b	19,4	6,2	20,92
Test	9,855 ^a	9,81 ^b	23,5	0,8	10,54
Epson	4,194 ^a	4,35 ^b	31,3	0,6	11,23
Filtr	8,339 ^a	8,09 ^b	-	-	-

a) Precision Digital pH metr, b) pH metr Piccolo Plus

7.2.4.2 Remisní spektra papírů

Spektrofotometrem AvaMouse (viz Kap. 7.5.2) byla změřena emisní spektra použitých čistých papírů (Obr. 7.3). Hodnota remise 108 % u inkjetového papíru koresponduje s údaji výrobce (jasnost 108+) a ukazuje na použití opticky zjasňujících prostředků. Stejná situace je u papíru Epson s maximem remise 92 %.



Obr. 7.3 Remisní spektra použitých papírů

7.2.4.3 FTIR analýza papírů

Za účelem zjištění bližší chemické struktury používaných papírů byla provedena FTIR (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) analýza jejich vodních výluhů za použití FTIR spektrometru firmy Nicolet (USA), model Nicolet 6700.

Inkjet – ve spektru dominovaly pásy karboxylové kyseliny a pásy etherických vazeb pocházely z polykarboxylátu nebo karboxymethylcelulózy. Ve spektru byl malý esterový pás, pravděpodobně se jednalo o polykarboxylát nesoucí polyoxyethylenové řetězce. Spektrum odpovídalo elektrolytu, soli organické kyseliny. Mohlo by jít o sůl kyseliny polyakrylové. Výsledek search algoritmu ukazoval nejlepší shodu s octanem zinku. **Test** – spektra vykazovala asi 60% shodu se spektry karboxymethylcelulózy a ligninsulfonátu. Spektru dominovaly pásy sulfátu nebo silikátu. Ve spektru byly menší pásy vápence a menší pás pravděpodobně soli organické kyseliny. **Epson** – spektrum nebylo jednoznačně interpretovatelné. Ve spektru byly amidické pásy, které by mohly pocházet z polyakrylamidu či akryloamidového kopolymeru. Ve spektru byl dále malý pás karbonylu odpovídající polohou esteru. Spektrální shody byly

špatné (40 %). Části pásů by mohly patřit anorganickým solím. Spektrum vykazovalo asi 60% shodu se spektrem polyvinylalkoholu. **Filtr** – spektrum odpovídalo škrobu. Vzorek byl rozpuštěn ve vodě. V roztoku byly nerozpustné částice. Spektrum nerozpustných částic odpovídalo papíru. Spektrum rozpustného podílu byl málo intenzivní. Pásy rozpustného podílu ukazovaly na sulfát či silikát nebo karboxymethylcelulózu.

7.2.4.4 Tloušťky papírů

Důležitým bodem v celé disertační práci byla znalost tloušťky barvové vrstvy. S ní souvisel celý vytvořený postup měření (viz Kap. 7.2.6) a jemu předcházející zkoušky a vyhodnocování. S využitím tohoto postupu byly také změřeny samotné tloušťky použitých papírů, které udává tabulka 7.11. Jako další srovnávací hodnoty jsou v tabulce uvedeny výsledky měření tloušťek papírů pomocí optické (mikroskopické) metody a následné analýzy obrazu. Optické metodě včetně přípravy vzorků se věnuje kapitola 7.3.

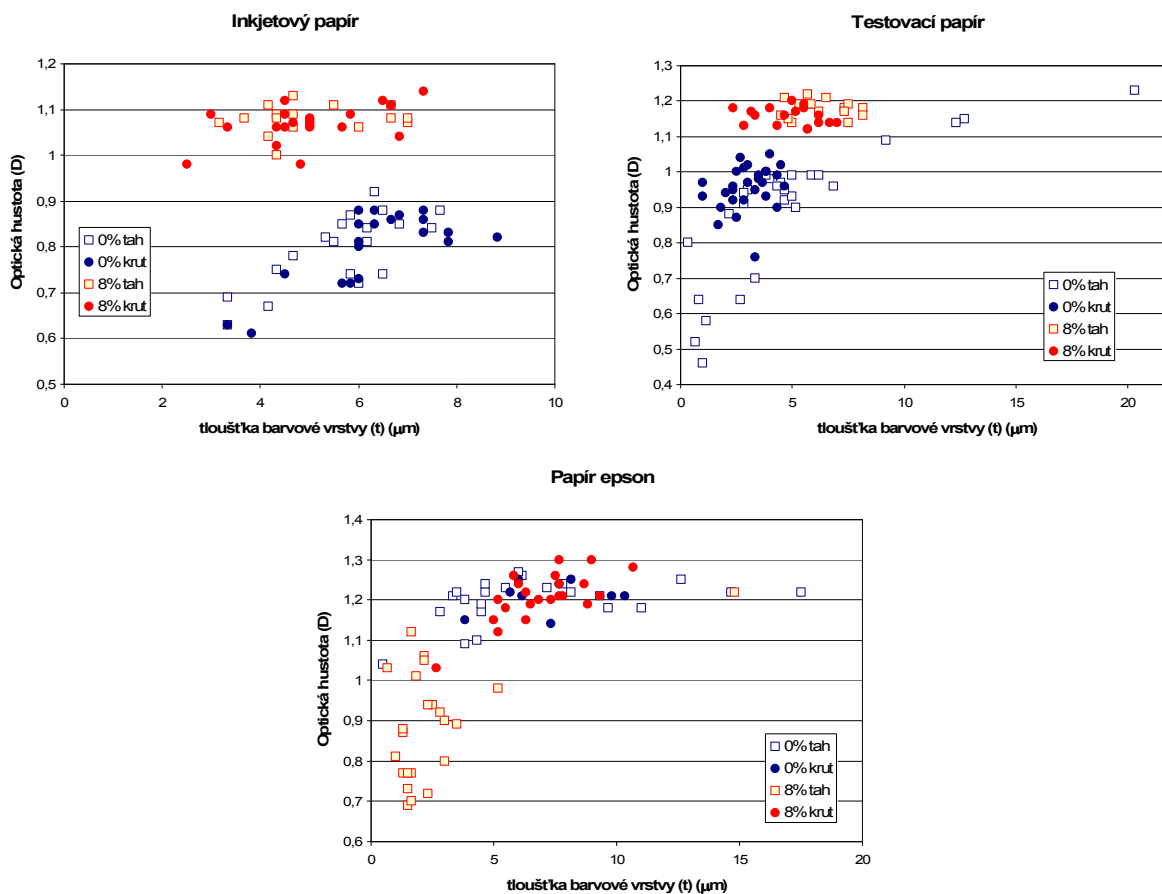
Tab. 7.11 Tloušťky použitých papírů

Papír	Tloušťka (μm)		
	Tloušťkoměr (Schröder)	Dle výrobce	Optická metoda
Inkjet	123,9	112,5	120,07
Test	115,2	-	119,08
Epson	264	260	262,35
Filtr	183	190	162,62

7.2.5 Vytvoření tenké barvové vrstvy na substrátech

Postup nanášení inkoustů na povrch daných substrátů bylo třeba zvolit tak, aby byl zaručen rovnoměrný nános barvové vrstvy jak z hlediska její tloušťky, tak barevné vydatnosti. Bylo odzkoušeno mnoho způsobů nanášení inkoustů jako např. roztírání vrstvy skleněnou tyčinkou, použití spirály z vinutého drátu o různém průměru, kovového korýtka a nanášecího hranolu firmy Sheen Instruments se čtyřmi definovanými hodnotami tloušťky nánosu vrstvy (30, 60, 90 a 120 μm) a ovrstvovací spirála s definovanou jemností profilu 10 μm včetně stolice s pryžovou podložkou a možností uchycení substrátu do svorky. U velmi porézních a savých materiálů (filtr) byl inkoust pouze nakápnut na substrát a bylo využito jeho rychlého vsáknutí do substrátu. Několik měřených vzorků bylo také vytištěno na stolní inkjetové tiskárně (HP DeskJet 895Cxi) jejím běžně používaným inkoustem na bázi barviv (HP-dye-tisk).

Při hodnocení jednotlivých postupů byly posuzovány tyto faktory: tloušťka barvové vrstvy, opakovatelnost nánosu, vhodnost metody pro nános inkoustů různé viskozity, možnosti manipulace, snadnost čištění nástroje apod. Posuzování probíhalo vizuálně, dále byly měřeny a vyhodnocovány tloušťky vrstev a jejich rozptyl. Bylo také využito denzitometrické měření optických hustot k posouzení vydatnosti a barevné rovnoměrnosti nánosu barvové vrstvy. Ukázkou tohoto vyhodnocování jsou závislosti optické hustoty D na tloušťce barvové vrstvy, zachycené na obrázku 7.4. V těchto testech byl použit inkoust P1-inkA (koncentrace 0 a 8 % stab.), ovrstvovací spirála Sheen a posuzovány byly dva způsoby nanášení – prostým tahem a nanášení otáčející se spirálou. Z obrázku je zřejmé, že u inkjetového papíru nezáleželo příliš na použitém způsobu nanášení vrstvy – „mrak“ vnesených bodů měl relativně ostré hranice a měl malý rozptyl hodnot optických hustot (D) a tloušťek vrstvy (t). U vrstev nanášených na testovací papír tahem spirálou bylo velké rozpětí výsledných D a t , především u inkoustu s nulovým obsahem stabilizátoru, který měl nízkou viskozitu. Tento široký rozptyl hodnot byl nežádoucí a proto se jako výhodnější jevil způsob nanášení otáčející se spirálou, který vykazoval úzké rozpětí sledovaných veličin D a t a zároveň byly hodnoty optických hustot dostatečně vysoké. Podobná situace byla u papíru Epson, kdy metoda nánosu inkoustu s otáčející se spirálou poskytla úžší rozpětí dostatečně vysokých hodnot optických hustot D a navzájem velmi blízké hodnoty tloušťek barvové vrstvy t .



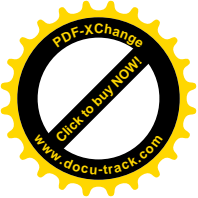
Obr. 7.4 Vyhodnocení způsobu nanášení inkoustu spirálou Sheen na daných substrátech

Na základě výsledků těchto zkoušek byl zvolen jednotný postup nanášení inkoustu na požadovaný substrát. Pro reprodukovatelnou přípravu tenkých vrstev byla zvolena ovrstvomací nanášecí tyč (drátová spirála) Sheen se stolicí a uchycením substrátu. Postupem času byla pryžová podložka nahrazena silnou porézní skleněnou destičkou. Během ručního nanášení bylo spirálou při pohybu k sobě pomalu otáčeno, čímž se zlepšilo rozprostření inkoustu. Před každým nanášením byly jednotlivé vzorky inkoustů promíchány v ultrazvukové vaničce a nakonec v mechanické třepačce, čímž bylo zajištěno dokonalé promíchání inkoustů. Nanášení kapky inkoustu na substrát před rozetřením spirálou bylo provedeno pomocí upravené skleněné pipety s širším otvorem.

7.2.6 Měření tloušťek barvové vrstvy

K měření byl použit mechanický ruční tloušťkoměr od firmy Karl Schröder KG. Maximální tloušťka měřeného substrátu 1000 μm , rozlišení 1 μm , průměr kontaktní plochy 6,35 mm. Vedle tohoto přístroje pracujícího na mechanickém principu, byl použit ultrazvukový přístroj pro měření tloušťek povrchových úprav Quint Sonic Pro vyrobený firmou Elektro Physik GmbH. Přístroj byl principiálně určen pro nevodivé vrstvy na nevodivých substrátech.

Při měření tloušťek barvových vrstev na savých substrátech je nutné brát ohled na absorpci a rozprostření inkoustu na daném substrátu. U pigmentových inkoustů zůstane pigment na povrchu substrátu, záleží však na velikosti pigmentových částic a póru substrátu. U barvivových inkoustů se inkoust vpije do hmoty substrátu a barvová vrstva na povrchu může být velmi tenká. Je zřejmé, že přesný popis rozložení inkoustu na/v substrátu může dát až vizuální sledování profilu řezu vzorkem (viz Kap. 7.3). Pro experimentální náročnost této metody nebylo možné ji použít pro všechny zpracovávané vzorky, ale jen pro vybrané vzorky, prokazující rozdílné rozložení barvy na substrátu. Použití metody měření optických hustot pro stanovení tloušťky barvové vrstvy bylo zatíženo nehomogennou vrstvou a malou



citlivostí metody. Tento postup byl zavrhnut z důvodu velkých rozptylů naměřených tloušťek v porovnání k relativně úzkému rozsahu hodnot optických hustot.

Na základě testů různých metod stanovení tloušťky barvových vrstev na substrátech byl vypracován postup, poskytující reprodukovatelné a poměrně spolehlivé údaje. Po nakápnutí inkoustu a rozprostření spirálou vznikl na substrátu barevný pruh o šíři přibližně 1–3 cm. Po zaschnutí inkoustu byl substrát rozstříhán příčně na několik proužků (většinou 6). Na každém proužku byla vizuálně vybrána měrná plocha pro stanovení optických vlastností spektrofotometrem a několikrát provedeno měření tloušťky nepotíštěného a potíštěného substrátu ručním tloušťkoměrem Schröder. Po provedení tohoto postupu se všemi inkousty se stoupajícím množstvím UV stabilizátoru na různých substrátech byly z každé sady vybrány vzorky s velmi blízkou hodnotou tloušťky vrstvy. Tak byla získána řada vzorků se stoupajícím obsahem UV stabilizátoru a s velmi podobnými tloušťkami na daném substrátu (eliminace vlivu tloušťky barvové vrstvy).

Při použití keramiky a polystyrenu jako substrátu nebylo možné změřit tloušťku vrstvy, protože tloušťka keramické destičky byla větší než rozpětí čelistí tloušťkoměru.

7.2.7 Srovnávací inkjetové vzorky

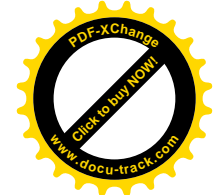
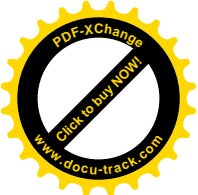
V disertační práci byly podrobeny měření a testům světlostálosti vzorky nejen připravené ze syntetizovaných produktů smícháním v laboratoři, ale i další komerčně dostupné vzorky. Tato měření byla provedena pro srovnávací účely. Jednalo se o vzorky získané potíštěním papíru (inkjet, FOMA) klasickou inkjetovou stolní tiskárnou HP DeskJet 895Cx využívající vodové inkousty na bázi barviv dodávaných společností Crocodile. V textu jsou tyto vzorky odkazovány jako HP-dye-tisk. Jako další byly použity tisky z velkoformátové inkjetové tiskárny Epson využívající pigmentové inkousty řady UltraChrome se zvýšenou světlostálostí. Posledním srovnávacím vzorkem byla již dříve zmíněná disperze od zadavatelské firmy (DP-disperze).

7.3 Stanovení tloušťek metodou optické mikroskopie

Tloušťka a struktura barvové vrstvy na vybraných substrátech byla studována také na řezech vrstvou pomocí optické mikroskopie. Vzorky proužků substrátu s nanesenou barvou vrstvou byly zality do epoxidové pryskyřice CHS EPOXY 15 s použitím tvrdidla T2507 (doba vytvrzení asi 30 min.). Lom vzorků zmražených v tekutém dusíku za účelem získání ostré hrany neposkytl požadované výsledky. Zalité vzorky byly proto řezem vedeným příčně přes proužek materiálu ruční lupínkovou pilkou rozpůleny a následně ořezány po stranách tak, aby je bylo možné uchytit v mikrotomu. Na pracovišti Ústavu polymerních materiálů Univerzity Pardubice byly mikrotomem získány tenké řezy, obsahující profil substrátu s inkoustem z obou stran uzavřený v epoxidové pryskyřici. Mikrotom obsahoval i jednoduchou zvětšující optickou soustavu umožňující vizuálně sledovat čistotu řezu.

Vzorky byly snímány optickým mikroskopem Olympus BX51, vybaveným CCD kamerou DP70. Mikroskop byl osazen optikou UIS2 a jednalo se o typ TRF umožňující snímat jak světlo od vzorku odražené, tak jím procházející. To v kombinaci s předřazeným polarizačním filtrem umožňovalo získat ostré snímky. Zdrojem světla pro mikroskop byla halogenová výbojka o výkonu 100 W. Před snímáním byly vzorky zkráceny na výšku ca 4–6 mm a uchyceny do speciálního držáku mikroskopu. Digitalizaci obrazu zajišťovala jednočipová chlazená CCD kamera s efektivním rozlišením 12,5 Mpx dosahující rozlišení statického obrazu 4080 × 3072 px. Bitová hloubka kamery činila 12 bitů na barvový kanál (R, G, B). Živý náhled poskytovala kamera v rozlišení 680 × 512 px při snímkovací frekvenci 15 fps. Ovládání kamery a snímání obrazu bylo řízeno softwarem DP-BSW nainstalovaným na počítači se systémem Windows XP. Software umožňoval mimo jiné „zmrazení“ obrazu, volbu výřezu k uložení, vložení měřítka do obrazu, měření délek nasnímaných prvků obrazu a konverzi obrazu do vhodného grafického formátu pro další zpracování.

Požadované tloušťky (substrátů, vrstev inkoustů) byly měřeny s použitím programu pro analýzu obrazu ImageJ v1.38x. Do programu byly načteny jednotlivé snímky s vloženými měřítka z DP-BSW, provedena kalibrace (přiřazení počtu pixelů dané známé velikosti měřítka) a měřením vzdáleností byly



odečteny hodnoty tloušťek substrátů v nasnímaném obraze. U každého snímku byla provedena tři odečtení a zprůměrována. Ze všech takto získaných tloušťek pro daný substrát byl spočten průměr. Hodnoty tloušťek jednotlivých substrátů uvádí tabulka 7.11.

Přes poměrně náročnou a zdlouhavou přípravu vzorků byla optická (mikroskopická) metoda měření zajímavou variantou jak získat relativně přesné požadované hodnoty tloušťek. Výsledky metody byly dostatečně vizuálně názorné a na jejich základě bylo možno sledovat i další vlastnosti substrátů jako schopnost absorpce inkoustu do povrchu/hmoty substrátu, jeho poróznosti, složení a tloušťky jednotlivých vrstev tvořících substrát apod. Ukázky a rozbor získaných snímků jsou uvedeny v části Výsledky a diskuse v kapitole 8.9.

7.4 Testy světlostálosti

Připravené vzorky byly podrobeny testům světlostálosti. Ze začátku práce byly opět provedeny testy s více zdroji UV záření, různým experimentálním uspořádáním, různými časy expozice apod. Výsledkem těchto zkoušek byl experimentální postup zaručující spolehlivost, kontrolovatelnost a opakovatelnost prováděných testů světlostálosti.

Testy světlostálosti provedené během disertační práce neodpovídaly žádné normě, jednalo se pouze o simulace (UV tunel, Green Spot, Slunce) normovaných testů připravené v laboratorních podmínkách s dostupným vybavením.

7.4.1 Použité UV zdroje a související zařízení

V disertační práci bylo k testům světlostálosti odzkoušeno a použito více zařízení s různými typy zdrojů UV záření a další související zařízení nutné pro průběh měření (radiometry, teploměr). Základní popis a vlastnosti těchto přístrojů následují.

UV tunel Miniterm

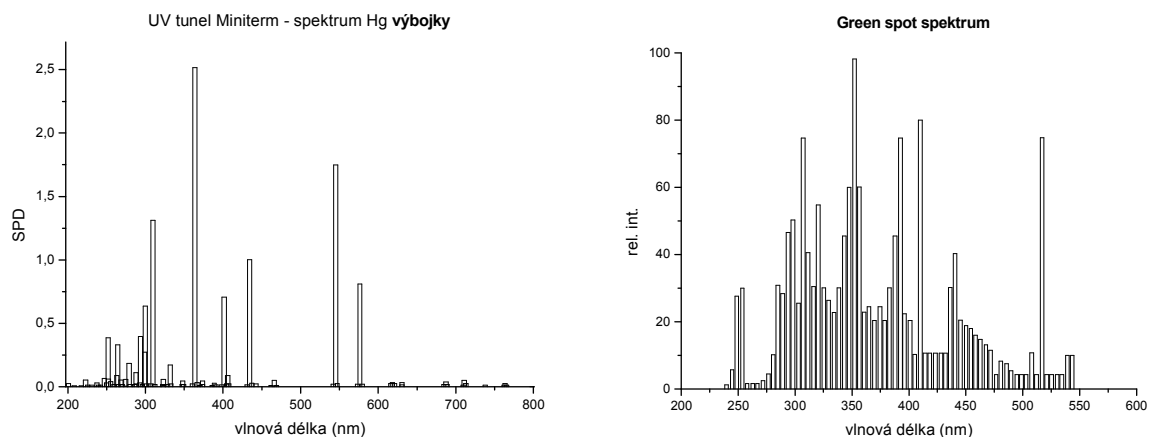
Stolní vytvrzovací UV tunel Miniterm UV 250f Super od společnosti Aeroterm o rozměrech $1200 \times 450 \times 500$ mm, určený pro vytvrzování UV barev v sítotisku. Zařízení se vyznačovalo kompaktní konstrukcí zaručující dokonale rovnoměrné rozložení UV energie po celé pracovní šířce při výrazném potlačení tepelného vlivu na ozařované předměty. Reflektor UV lampy byl vyroben z materiálu se zvýšenou odrazivostí v UV oblasti, jeho tvar zaručoval dokonalou rovnoměrnost rozložení UV záření v šíři pásu 185 mm při celkové šíři pásu činící 250 mm. Maximální použitelná výška ozařovaného předmětu byla 100 mm. Tepelné ovlivnění potiskovaných předmětů bylo eliminováno kvalitními tepelnými filtry a vzduchovým chlazením.

UV lampa vykazovala lineární výkon $120 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$ a měla možnost přepínání mezi plným a polovičním výkonem ($60 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$), který byl využíván během prováděných testů. Použitou UV lampou byla střednětlaká rtuťová výbojka, jejíž spektrální rozložení výkonu je zachyceno na obrázku 7.5. Výbojka se vyznačuje několika výraznými emisními pásy při 254 nm, 313 nm a 366 nm v UV oblasti a při 404 nm, 436 nm, 546 nm a 577 nm v oblasti viditelné. Měření radiometrem UPVS v rozmezí jeho spektrální citlivosti (285–380 nm) ukázalo intenzitu ozáření asi $620 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Odolný transportní pás byl vyroben ze skelných vláken krytých teflonem a bylo možné plynule regulovat jeho rychlost, jež se pohybovala v rozmezí $1\text{--}15 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$.

Green Spot

Zdroj intenzivního UV záření Green Spot (model GS) vyrobený společností American Ultraviolet Company slouží k vytvrzování malých ploch (bodové) a sledování fotochemických reakcí v laboratorních podmínkách. Zdrojem záření byla vysokotlaká rtuťová výbojka o výkonu 100 W umístěná vertikálně v eliptickém reflektoru opatřeném dichroickou vrstvou. Ze zdroje bylo záření vedeno světlovodem o délce 1 m a průměru 5 mm, naplněném netoxickým solným roztokem. Tento zdroj poskytoval intenzivní a v celé své ploše (kruh o průměru 5 mm) konzistentní plochu dopadajícího záření. Spektrální charakteristika tohoto zdroje je na obrázku 7.5. Optický systém obsahuje odnímatelný filtr,

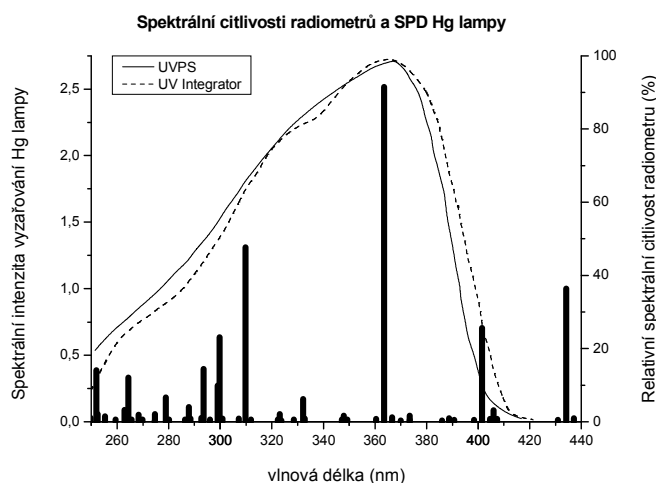
kteřý umožňuje využít UV záření v rozmezí 300–480 nm, v případě vyjmutí filtru je možné využívat záření v rozmezí 200–300 nm a další vlnové délky ve viditelné oblasti spektra.



Obr. 7.5 Spektrální charakteristika použitých UV zdrojů: a) UV tunel Miniterm, b) Green Spot

Radiometr UVPS

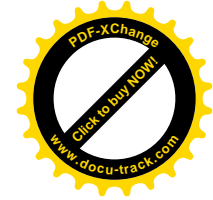
Kompaktní radiometr CON-TROL-CURE dodávaný společností UV Process Supply určený pro použití ve vytvrzovacím tunelu. Zařízení na displeji zobrazuje dávku záření v $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Radiometr využívá čidlo se širokou spektrální citlivostí (viz Obr. 7.6) v oblasti 258–380 nm. Dávka záření měřitelná radiometrem se pohybuje v rozmezí $0,1\text{--}20000 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ při intenzitách ozáření v rozsahu $0,001\text{--}10 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Doporučená teplota pláště při měření je $10\text{--}43 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 7.6 Spektrální citlivosti radiometrů a spektrální intenzita vyzářování Hg lampy

Radiometr UV Integrator

Radiometr dodávaný společností UV-Technik Meyer je určený pro použití ve vytvrzovacím tunelu. Jedná se o zařízení malých rozměrů kruhové konstrukce se zabudovaným tepelným štítem. Zařízení na displeji zobrazuje dávku záření v $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Radiometr využívá čidlo se širokou spektrální citlivostí 250–410 nm (viz Obr. 7.6). Dávka záření měřitelná radiometrem se pohybuje v rozmezí $0\text{--}999999 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ při intenzitách ozáření v rozsahu $0\text{--}5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Maximální okolní teplota během měření by neměla přesáhnout $70 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu delší než 60 s.



Teploměr MiniTemp

Bezkontaktní přenosný teploměr model MT4 s laserovým zaměřováním dodávaný firmou Raytek pracuje na principu infračerveného záření (spektrální citlivost 7–14 μm). Rozsah měřených teplot –18 až 275 °C, pracovní teplota 0–50 °C, typická vzdálenost měřeného vzorku do 1,5 m.

7.4.2 Experimentální uspořádání a podmínky

Pro testy světlostálosti byl v největší míře používán UV tunel Miniterm. Vzorky ve formě proužků s vyznačeným místem měření byly uloženy vedle sebe na kartonový arch a na krajích zatíženy sklíčky tak, aby měřené místo bylo nezakryté. Zatížení vzorků bylo nutné z důvodu silného proudu chladícího vzduchu v tunelu. Rychlost pásu UV tunelu byla nastavena pomocí radiometru UVPS tak, aby dávka záření po jednom průchodu byla v rozmezí 2000–5000 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Radiometrem byla měřena dávka záření při každém druhém průchodu vzorků. Běžný čas jednoho průchodu vzorků UV tunelem vycházel v rozpětí 30–60 s. Po každých deseti průchodech bylo provedeno spektrofotometrické měření vzorků, jen první čtyři měření byly provedeny vždy po pěti průchodech. Úhrnná dávka záření zachycená vzorky během experimentu za jeden den byla obecně v rozmezí 3–5 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

Po porovnání daných UV zdrojů lze konstatovat, že oba emitují záření s vlnovou délkou kratší než 300 nm. Toto záření může mít velmi silný degradační účinek. Záření v UV tunelu vykazuje více čárový charakter. Dávka vyzařování zdroje Green Spot musí být zákonitě vyšší. Pro další práci je ovšem důležitá absorpční charakteristika daného ozařovaného systému (viz Kap. 7.6).

7.5 Měření charakteristických veličin

Pro vyhodnocení účinnosti UV stabilizace bylo nutné měřit veličiny vypovídající o procesu fotodegradace. Veličiny byly měřeny před, během a po testech světlostálosti.

7.5.1 Charakteristické veličiny

Charakteristickými veličinami vhodnými pro posouzení degradačních účinků zdrojů záření jsou např. kolorimetrické veličiny odvozené z barvového prostoru CIELAB – barvová odchylka ΔE^* , chroma C^* , difference v odstínu ΔH^* , či samotné souřadnice toho prostoru. Vhodné mohou být též optická hustota D , lesk, či remisní spektrum vzorku.

Barvový prostor CIELAB

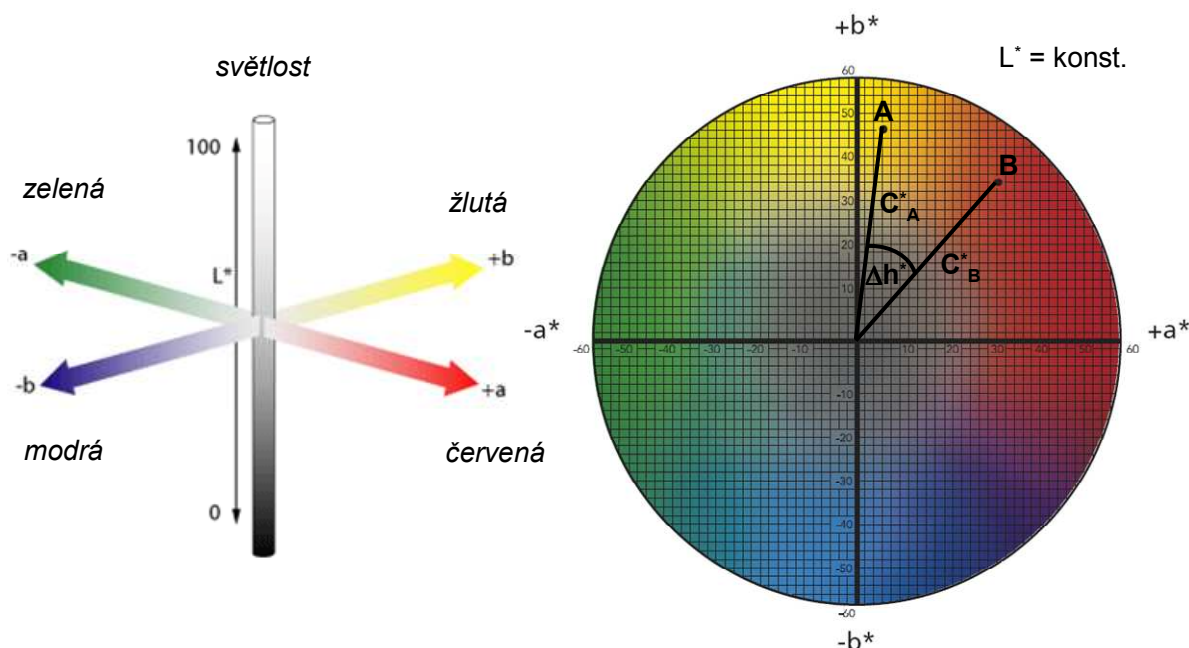
Tento barvový prostor (někdy též nazýván CIE $L^*a^*b^*$ nebo CIELAB 1976) bývá nejčastěji používán pro hodnocení barevné kvality tisku. Je založen na třech základních složkách L^* , a^* a b^* . L^* vyjadřuje světlost (jas) a nabývá hodnot od 0 do 100, a^* určuje, jak je obraz červený či zelený, a b^* určuje, jak je obraz žlutý či modrý. Tyto složky mohou nabývat jak kladných, tak i záporných hodnot. Barvový prostor CIELAB se blíží způsobu, jakým lidské oko vnímá barvy. Charakterizace barev v tomto prostoru pomocí červeno-zelené, žluto-modré a jasové složky je tak podobná způsobu zpracování barevné informace okem [246, 247]. Schematické znázornění barvového prostoru CIELAB a z něho odvozených veličin uvádí obrázek 7.7 [248, 249].

Barvová odchylka ΔE^*

Barvová odchylka ΔE^* se rovná vzdálenosti mezi dvěma body, reprezentující barvy v barvovém prostoru CIELAB. Někdy se označuje jako barvová chyba a je hlavním parametrem pro hodnocení barevného tisku. Obecně je $\Delta E^* = 1$ definována jako nejmenší změna v barvě postřehnutelná lidským okem, $\Delta E^* = 1$ až 3 je označována jako střední, $\Delta E^* = 3$ až 6 jako velká a $\Delta E^* > 6$ jako nepřijatelná. Dobrý tisk bývá obvykle tisk s barvovou odchylkou do $\Delta E^* = 5$. Tato tolerance je však funkcí subjektivní. Matematicky je barvová odchylka definována:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

Barvový prostor CIELAB



Obr. 7.7 Schematické znázornění barvého prostoru CIELAB a z něho odvozených veličin chroma C^* a rozdíl měrného úhlu barevného odstínu Δh^*

Chroma C^*

Chroma je relativním vyjádřením sytosti barvy zkoumaného objektu, vztažená k jasnosti barvy bílého nebo vysoce transparentního vzorku při stejném osvětlení. Při klesajícím osvětlení sytost barev klesá, až při skotopickém vidění lidské oko barvy nerozlišuje. Zároveň se snižuje jasnost bílé barvy a lze stanovit poměr sytosti barvy a jasnosti bílého referenčního vzorku. V prostoru CIELAB je definovaná měrná čistota (chroma resp. pestrost) C^* . Chroma odpovídá vzdálenosti barvových souřadnic od osy L^* barvého prostoru CIELAB (viz Obr. 7.7). Matematicky je chroma definována:

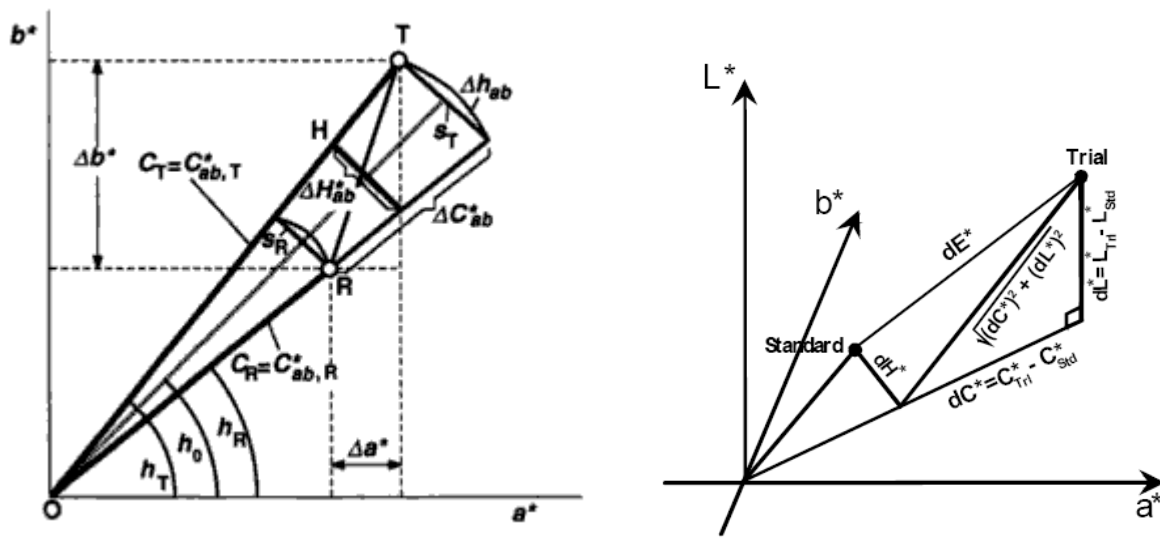
$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (5)$$

Diference v odstínu ΔH^*

Jedná se o velmi důležitou kolorimetrickou veličinu. Diference v odstínu ΔH^* nahrazuje veličinu rozdíl měrného úhlu barevného odstínu Δh^* udávanou pro praxi ve špatně použitelných úhlových jednotkách [250]. Diference v odstínu ΔH^* představuje míru odstínu mezi barvou měřeného a referenčního vzorku, její geometrické znázornění v prostoru CIELAB uvádí obrázek 7.8 [251, 252].

Matematicky je diference odstínu definována [253-255]:

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 - (\Delta C^*)^2} \quad (6)$$



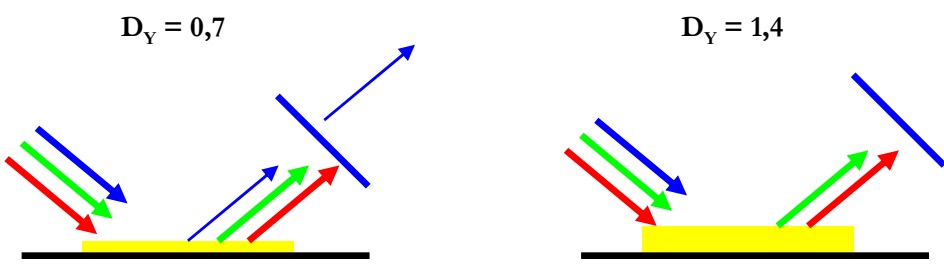
Obr. 7.8 Grafické znázornění hodnoty diference v odstínu ΔH^* v barvovém prostoru CIELAB

Optická hustota D

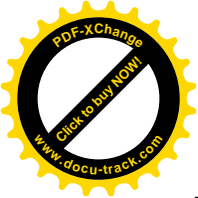
Jedná se o veličinu obecně charakterizující míru ztmavnutí daného vzorku. V polygrafii se setkáváme s měřením optických hustot u transparentních i reflexních vzorků. V případě tištěných vzorků se jedná o měření odrazná. Odrazná optická hustota je rovna zápornému dekadickému logaritmu reflektance. Reflektance R představuje poměr mezi intenzitou odraženého světla I_R k intenzitě celkového dopadajícího světla I_0 . Matematicky je optická hustota definována:

$$D = -\log R \quad \text{kde} \quad R = \frac{I_R}{I_0} \quad (7)$$

Jak bylo zmíněno v kapitole o organických pigmentech (viz Kap. 4.1.2), při tisku procesními barvami (CMYK) se využívá principu subtraktivního míchání barev. Hodnocení barevnosti tisku pomocí denzitometrie je založené na hodnocení množství světla absorbovaného vzorkem. Platí, že azurová (C) odráží zelenou a modrou část viditelného spektra a absorbuje v červené oblasti. Purpurová (M) naopak zelené světlo absorbuje a odráží červené a modré. U žluté (Y) tiskové barvy je vjem dán odrazem zelené a červené složky viditelného záření a tedy absorpcí modrého světla. Při denzitometrickém měření je sledována intenzita záření odraženého vzorkem přes příslušný filtr v doplňkové barvě. Je použit červený filtr (R) pro azurovou barvu, zelený filtr (G) pro purpurovou, modrý (B) pro žlutou a speciální oranžový pro černou barvu. Filtry mají přesně definované spektrální charakteristiky. Denzitometrické hodnocení vytištěné žluté barvy je schematicky uvedeno na obrázku 7.9. V práci použité inkousty byly denzitometricky hodnoceny jako procesní žluté barvy a měřeny hodnoty optických hustot D_Y .



Obr. 7.9 Schematické znázornění denzitometrického hodnocení žluté barvy



Lesk

Lesk je optická vlastnost založená na interakci světla s daným povrchem. Jedná se o schopnost povrchu odrážet dopadající světlo. Faktory ovlivňující lesk jsou index lomu materiálu, úhel dopadajícího záření a reliéf povrchu (drsnot, poróznost).

7.5.2 Přístroje pro měření optických vlastností vzorků

Spektrofotometr AvaMouse

Pro měření byl použit ruční odrazový spektrofotometr AvaMouse vyrobený společností Avantes. Zařízení bylo připojitelné k PC pomocí sériového rozhraní RS-232. Umožňovalo měření emisních spekter ve viditelné oblasti a naměřené hodnoty byly pomocí softwaru AvaSoft-Color přepočítávány mj. do souřadnic $L^*a^*b^*$ či XYZ. Software umožňoval uložení velkého počtu referenčních hodnot. Spektrální rozsah měření se pohyboval v rozmezí 380–780 nm s rozlišením 5 nm. Jako zdroj světla sloužila pulzní xenonová lampa pracující s maximální frekvencí 35 Hz. Geometrie měření byla $45^\circ/0^\circ$. Přesnost kolorimetrických měření udával výrobce $\Delta E^* < 0,3$. Zařízení je použitelné také jako denzitometr, v této práci byl k měření optických hustot použit jednodušší software Spectrocam v2.01.005 od firmy Avantes, jež pro tento záměr plně dostačoval. Kalibrační data byla uložena v EEPROM paměti zařízení a pomocí bílé referenční podložky Avantes 5125-966 se prováděla pouze kontrola kalibračních hodnot. Kalibrační podložka sloužila zároveň jako držák vymezující přesnou polohu spektrofotometru během měření pomocí kruhového otvoru (terčiku), do kterého se přikládala snímávací část zařízení. U spektrofotometru AvaMouse byla provedena měření určující přesnost měření zařízení a opakovatelnost použité měřicí metody. K měření byl použit vzorek tisku z inkjetové tiskárny potíštěný žlutým inkoustem na inkjetový papír. Spektrofotometr byl umístěn na jedno místo vzorku do měřicího terčiku a bez jakékoliv manipulace se spektrofotometrem bylo změřeno 20 hodnot ΔE^* . Směrodatná odchylka u této série měření, vypovídající o přesnosti měření samotného přístroje, činila $s_{\Delta E^*} = 0,04$. Naopak při měření, kdy byl spektrofotometr pokaždé znovu pokládán do měřicího terčiku, byla směrodatná odchylka $s_{\Delta E^*} = 0,41$. Tato hodnota vypovídala o opakovatelnosti dané metody měření.

Leskoměr VipGloss

Pro měření hodnot lesku byl použit ruční přenosný leskoměr Vipgloss 1 vyráběný firmou Viptronic. Zařízení využívalo princip měření založený na výsledcích výzkumu německého institutu Fogra, jež odpovídal normě DIN 16537 a byl přijat organizací ISO. Je použit jeden světelný zdroj a dva detektory. Světelný zdroj a jeden detektor jsou vzhledem ke vzorku umístěny pod úhlem 45° a druhý detektor pod úhlem 90° . Algoritmus vypočítá lesk na základě dvou signálů. Starší metody měření lesku využívaly pouze jeden zdroj a detektor a měnil se jejich vzájemný úhel. Hodnoty lesku u starších leskoměrů byly v rozmezí od 0 do 100 %, zatímco u použitého druhu měření byla stupnice v rozmezí 0–10 s přírůstkem 0,1. Hodnota 0 značí plnou difuzi, hodnota 10 plný odraz.

Přístroj byl určen speciálně pro hodnocení tisků na papíru, měření bylo nezávislé na barvě měřeného povrchu a poskytovalo výborný soulad naměřených hodnot s vizuálním dojmem.

7.5.3 Postup měření

Po nanesení vrstvy inkoustu na substrát byl ponechán vzorek několik dní v temném prostředí pro řádné vyschnutí. Den před provedením testů světlostálosti byly změřeny tloušťky nánosů a vypočítána vhodná sada proužků (viz Kap. 7.2.6). U těchto vzorků byla dále změřena jejich optická hustota. K měření byl použit spektrofotometr AvaMouse s programem Spectrocam, na každém vzorku byla na předem vyznačeném místě vymezeném terčikem kalibrační podložky změřena třikrát hodnota optické hustoty a následně spočten průměr.

Krátce před testy světlostálosti, byl spektrofotometr AvaMouse připojen k PC a pomocí programu AvaSoft-Color byly změřeny hodnoty L^* , a^* a b^* před osvitom, sloužící jako referenční, vůči kterým byla dále počítána barvová odchylka ΔE^* . V tomto okamžiku byla též zaznamenána emisní spektra daných vzorků před osvitom a leskoměrem hodnoty lesků (průměr ze tří měření).

Následovaly testy světlostálosti. Mezi jednotlivými fázemi osvětlení byla vždy provedena spektrofotometrická měření přístrojem AvaMouse. Tato měření se řídila normou ISO 13655 (Graphic technology - Spectral measurement and colorimetric computation for graphic arts images), pro měření byla použita černá podložka, úhel standardního pozorovatele 2°, osvětlení D50. Měření každého vzorku proběhlo šestkrát. Po posledním osvětlení byla též znovu zaznamenána emisní spektra vzorků.

V několika málo případech převážně ze začátku disertační práce byl použit k měření také spektrofotometr SPM 50 od firmy GretagMacbeth a reflexní denzitometr firmy Shamrock.

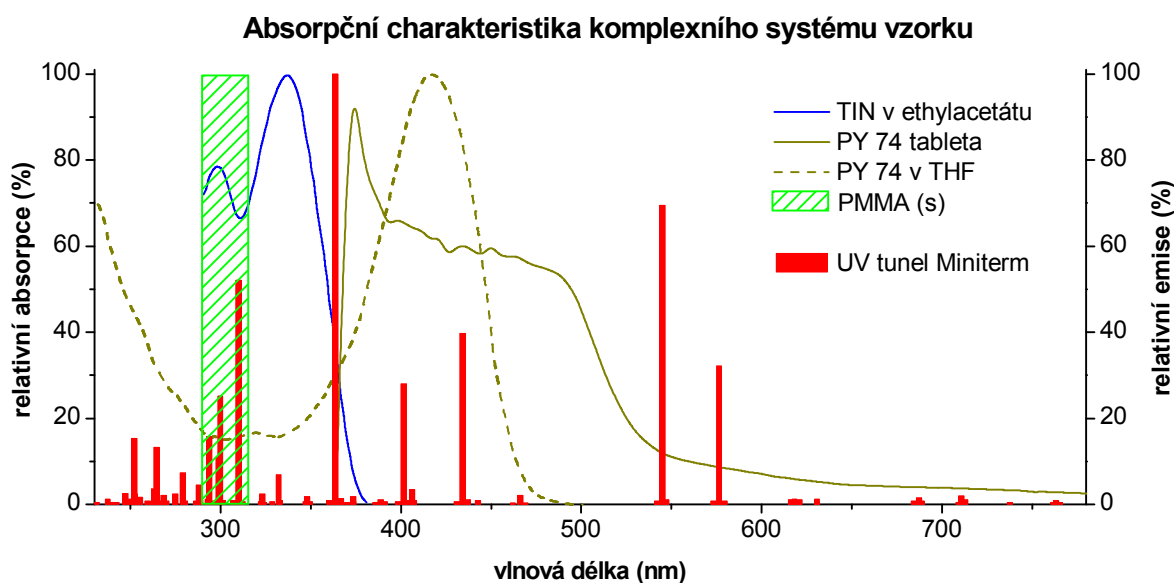
7.5.4 Statistické zpracování dat

Hodnoty naměřené spektrofotometrem byly podrobeny kontrole převážně pomocí analýzy směrodatné odchylky, na jejímž základě byly z naměřených dat odstraněny odlehle body, jež by měly významný vliv na stanovenou průměrnou hodnotu.

7.6 Analýza komplexního systému

Podmínkou vzniku fotochemické reakce (a případné následné fotodegradace) v systému je absorpce UV záření. Studované vzorky byly tvořeny substrátem daného chemického složení, na jehož povrchu se nachází inkoust obsahující pigment rozptýlený v pojivovém systému představovaném syntetizovanými polymerními produkty (viz Obr. 1.1)

Obrázek 7.10 znázorňuje absorpční charakteristiky jednotlivých složek tvořících komplexní systém ve spektrální oblasti UV/VIS.



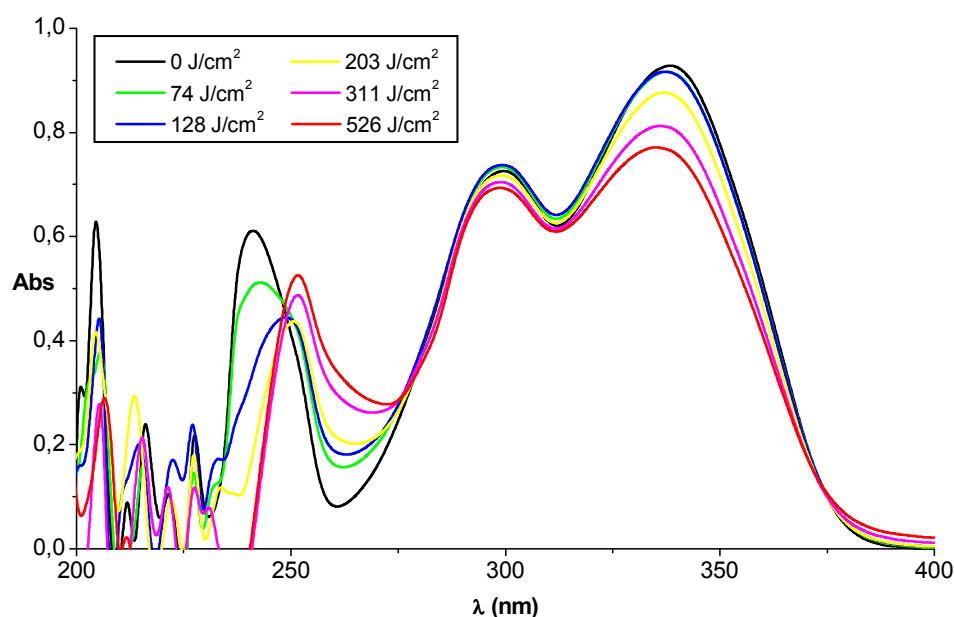
Obr. 7.10 Absorpční charakteristika komplexního systému tvořícího vzorek

Absorpční spektra jednotlivých složek a emisní spektrum použitého UV zdroje jsou schematicky zobrazena na obrázku 7.10. Zobrazení všech absorpčních charakteristik v jednom grafu umožňovalo názorně posoudit citlivost celého systému k UV záření. Obrázek 7.10 obsahuje absorpční spektrum UV stabilizátoru Tinuvin R796 [256] (TIN) v ethylacetátu (20 mg/l) vykazující dvě absorpční maxima při 298 nm a 337 nm (hodnoty získány po vyhlazení a odečtení dat v programu OriginPro 7). Dále je uvedeno absorpční spektrum pigmentu PY 74 (rozpuštěno tetrahydrofuran, nepřítomnost kyslíku). Spektrum je převzato ze studie [257] zabývající se rozkladem pigmentu PY 74 působením simulovaného slunečního záření (xenonová výbojka). Pigment vykazuje maximální absorpci při 416 nm. Se zvyšující se dobou osvětlení byl pokles absorpce na této vlnové délce doprovázen vzrůstem absorpce v rozmezí 280–295 nm. Bylo izolováno jedenáct produktů fotolýzy a potvrzen vznik fotochemických reakcí typu adice PY 74 na THF či fotolýzy PY 74. Za přítomnosti kyslíku byl během osvětlení pigmentu PY 74 po-

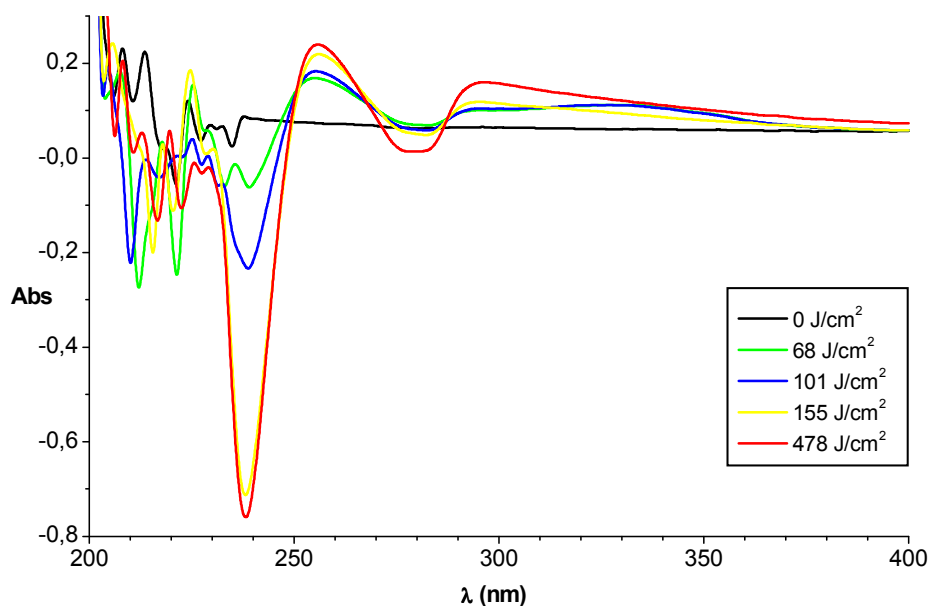
tvrzen vznik singletového kyslíku. Dále je uvedené absorpční spektrum pigmentu PY 74 ve formě pevné tablety. Bylo získáno vlastním měřením emisního spektra (spektrofotometr AvaMouse) pigmentové tablety vyrobené na ručním lisu H-418 (síla 100 kN) a následným přepočtem na absorpenci. Na obrázku 7.10 je dále vyznačena oblast maximální citlivosti polymethylmethakrylátu (PMMA) k UV záření. Literatura [101, 258] uvádí jeho citlivost v rozmezí vlnových délek 290–315 nm, jedná se o PMMA v pevné formě, nikoli o roztok. PMMA byl zvolen jako chemicky nejbližší polymer k polymerům použitým v práci. Velmi důležitý je obsah nečistot, který může spektrální citlivost změnit. Do systému na obrázku 7.10 je zařazeno emisní spektrum výbojek v UV tunelu Miniterm [184] použitého pro osvit v průběhu celé práce. Na tomto místě je vhodné zmínit též emisní spektra použitých papírů, která jsou uvedena na obrázku 7.3. Z obrázku 7.10 je patrné, že celý systém vzorku je citlivý k záření ve viditelné oblasti spektra díky absorpci pigmentu (370–500 nm). V této oblasti se také nacházejí dvě emisní spektrální čáry výbojek UV tunelu (405 nm a 437 nm). Spektrální čára 366 nm nepřekrývá absorpční maximum žádné složky systému, pouze přibližně 30% absorpci pigmentu a UV stabilizátoru. V oblasti citlivosti PMMA se vyskytují tři výrazné spektrální čáry UV zdroje (297 nm, 302 nm, 313 nm) a zároveň druhé maximum absorbujícího UV stabilizátoru. Z těchto poznatků plyne, že systém není netečný vůči UV záření, naopak obsahuje několik látek schopných toto záření absorbovat. Je pravděpodobné, že systém bude podléhat fotochemickým dějům.

Absorpční spektra použitých UV stabilizátorů (Tinuvin R 796 a TAA-ol-MA) byla změřena v roztoku chloroformu na začátku a během osvitů UV zdrojem Green Spot bez IR filtru. Pro měření byl použit spektrofotometr GBC Cintra40 (zdroj záření v UV oblasti 30 W deuteriová lampa a ve VIS oblasti 50 W wolfram-halogenová lampa). Práškové stabilizátory byly rozpuštěny v chloroformu tak, aby maximální absorpce vzorku TIN byla před osvitem přibližně rovna hodnotě 1. Podobné množství vzorku TAA-ol-MA bylo poté naředěno ve stejném množství chloroformu. Absorpční závislosti daných stabilizátorů a jejich chování v závislosti na dávce záření uvádí obrázek 7.11. U Tinuvinu R 796 byla zjištěna tři absorpční maxima při 241 nm, 300 nm a 339 nm. První uvedené maximum nebylo výrobcem uvedeno ve specifikaci [256] stabilizátoru. Během osvitů absorpce v tomto maximu nejdříve klesala a hodnota maxima se současně posouvala k vyšším vlnovým délkám, přibližně od dávky záření $250 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ začala hodnota absorpce opět růst. Další dvě maxima odpovídala hodnotám uváděným výrobcem a během osvitů UV zářením dle očekávání klesala. Stabilizátor TAA-ol-MA před osvitem nevykazoval absorpci a během osvitů vznikla dvě málo výrazná absorpční maxima při 255 nm a 295 nm, na kterých s vyšší dávkou záření hodnota absorpce mírně stoupala.

Absorpční spektrum UV stabilizátoru Tinuvin R 796 ve chloroformu

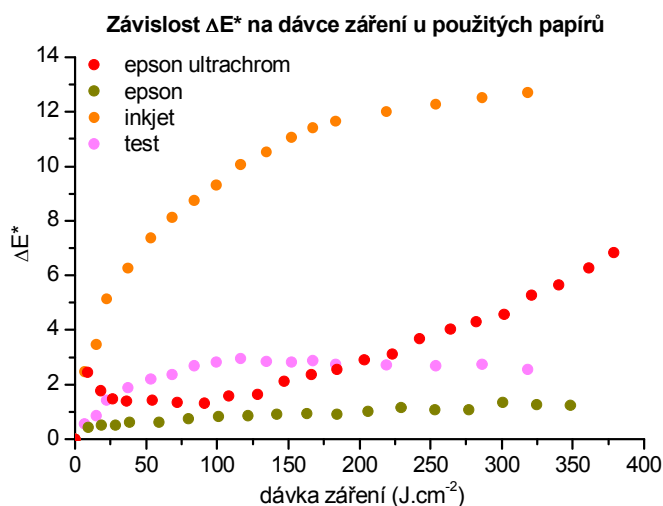


Absorpční spektrum UV stabilizátoru TAA-ol-MA ve chloroformu



Obr. 7.11 Absorpční spektra UV stabilizátorů Tinuvin R 796 a TAA-ol-MA ve chloroformu v závislosti na dávce záření zdroje Green Spot

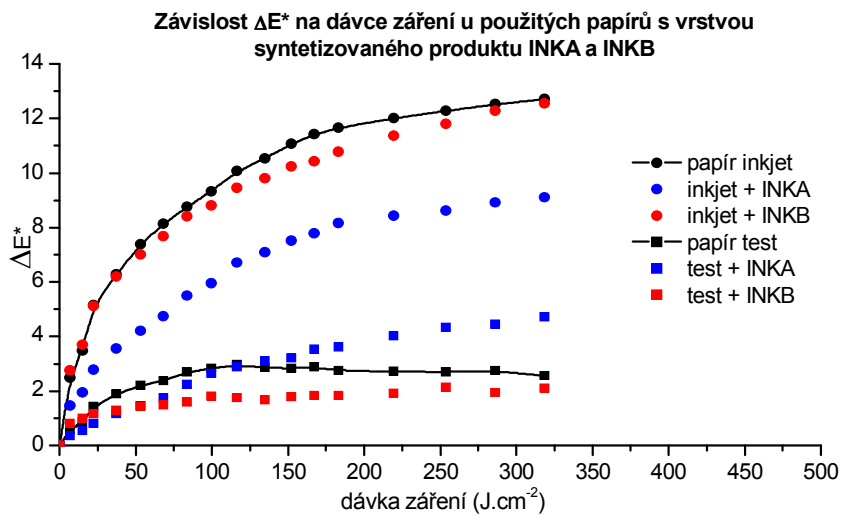
Obrázek 7.12 uvádí závislost barvé odchytky ΔE^* čistých papírů na dávce UV záření (osvit UV tunel Miniterm, měření spektrofotometrem AvaMouse). Závislosti ukazují citlivost jednotlivých papírů vůči UV záření a lze z nich usuzovat na jejich světlostálost. Je patrné, že inkjetový papír podléhá oproti papíru testovacímu a Epson výrazně větší fotodegradaci.



Obr. 7.12 Závislost ΔE^* na dávce UV záření použitých papírů

Obrázek 7.13 uvádí závislost barvé odchytky ΔE^* papírů (inkjet a test) a stejných papírů s nánosem syntetizovaného produktu (specifické kopolymerní aditivum) INKA resp. INKB obsahujícího UV stabilizátor Tinuvin R 796 resp. TAA-ol-MA (viz Tab. 7.3) na dávce UV záření. Nános byl proveden spirálou Sheen, osvit proběhl v UV tunelu Miniterm a k měření ΔE^* byl použit spektrofotometr AvaMouse. V obrázku jsou závislosti ΔE^* na dávce záření obou papírů vyznačeny pro přehlednost hladkou křivkou. Z obrázku vyplývá, že vrstva obsahující UV absorbér Tinuvin R 796 snižuje degradaci inkjetového papíru a degradaci testovacího papíru snižuje do určité limitní hodnoty dávky záření, která

v tomto případě činila asi $120 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Vrstva obsahující UV stabilizátor typu HALS TAA-ol-MA také snižuje degradaci u obou papírů, ale v případě inkjetového papíru nijak výrazně.



Obr. 7.13 Závislost ΔE^* na dávce UV záření u papírů inkjet a test s nanesenou vrstvou syntetizovaného produktu INKA a INKB

7.6.1 Eliminace vlivu některých parametrů

Eliminace vlivu některých parametrů bylo dosaženo zajištěním stejných hodnot těchto parametrů v různě připravených studovaných vzorcích. Jednalo se o tloušťku barvové vrstvy – blízkých hodnot u dané sady vzorků bylo docíleno vhodným výběrem proužků během jejich přípravy (viz Kap. 7.2.6). Syntézy kopolymérů byly prováděny s ohledem na dosažení přibližně stejné hodnoty výsledné sušiny. Dosažení stejné viskozity inkoustů bylo docíleno postupem míchání inkoustů s použitím pasty P2 a přídavku kopolyméru bez obsahu UV stabilizátorů (viz Kap. 7.2.3). Podobné doby osvětlení UV zářením bylo docíleno průběžným měřením dávky záření a následnou regulací rychlosti pásu (viz Kap. 7.4.2). Vliv chemických látek obsažených v substrátu byl eliminován použitím filtračního papíru tvořeného čistou celulózą (viz Kap. 7.2.4) a použitím keramického substrátu, u kterého se předpokládala nulová absorpce a chemická netečnost vůči inkoustu.

Vliv teploty při testech světlostálosti

K ověření toho, zda fotodegradační procesy výrazně ovlivňuje teplota vzorků zvyšující se během osvětlení pod UV zdrojem, bylo provedeno několik pokusů. Nejdříve byly sledovány teploty vzorků během osvětlení v UV tunelu Miniterm; jejich průměrná teplota po deseti průchodech tunelem byla $37,8 \text{ }^\circ\text{C}$ a maximální dosažená teplota $41 \text{ }^\circ\text{C}$. Jednalo se o teploty vzorků umístěných na kartónové podložce a zatížené na okrajích sklíčky. Teplota vzorků bez podložky a sklíček byla nižší, činila průměrně $36 \text{ }^\circ\text{C}$. Tato nižší teplota byla vysvětlena absencí podložky a skla, které zadržovaly teplo a při měření bezkontaktním teploměrem ovlivňovaly celé měření. Jako substrát barvové vrstvy byl použit inkjetový papír.

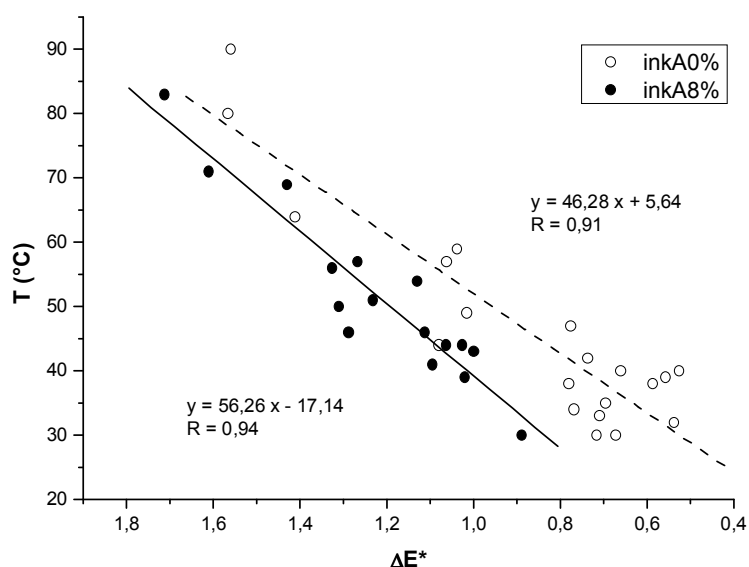
Další studie vlivu teploty byla založena na experimentu, kdy vzorky s naneseným inkoustem s obsahem 0 hm. % a 8 hm. % UV stabilizátoru byly zahřáty na teplotu přibližně $90 \text{ }^\circ\text{C}$ a byla sledována změna barevnosti pomocí hodnoty ΔE^* v závislosti na klesající teplotě substrátu vlivem ochlazení při interakci s okolím. Použity byly inkousty P1-inkA a P1-inkB na testovacím a inkjetovém papíře a na keramické destičce. Ohřátí vzorků probíhalo v horkovzdušné sušárně, k měření teploty byl použit teploměr MiniTemp a k měření ΔE^* spektrofotometr AvaMouse. Ukázalo se, že vzorky na papíru velmi rychle po vyjmutí zchladly na pokojovou teplotu, proto byla tato studie prováděna jen na vzorcích inkoustů na keramických destičkách.

Obrázek 7.14 uvádí grafy závislostí ΔE^* inkoustu na klesající teplotě použitého substrátu. Během měření byly vzorky zahřáty na podstatně vyšší teploty, než kterým byly vystaveny při běžných testech světlostálosti v UV tunelu. Barvová odchylka klesala se snižující se teplotou u všech inkoustů line-

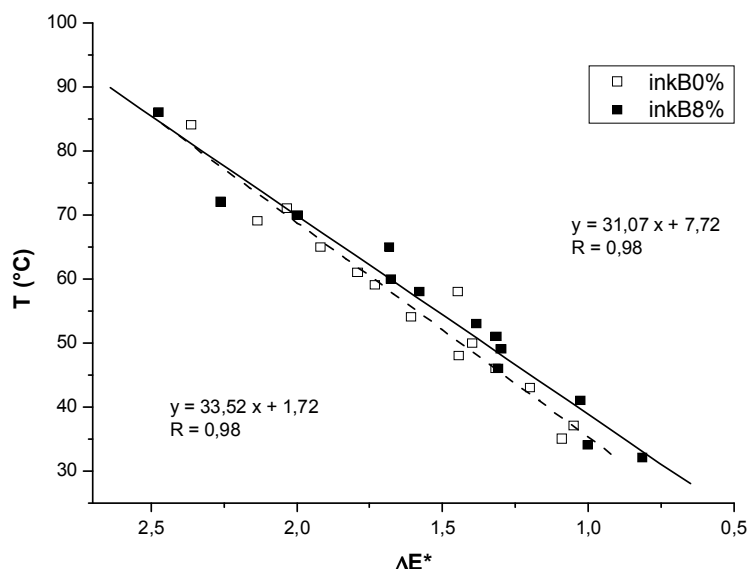
árně. Celkový pokles ΔE^* se pohyboval u daných inkoustů postupně v rozmezí asi $\Delta E^*_{A0} = 1,04$; $\Delta E^*_{A8} = 0,82$; $\Delta E^*_{B0} = 1,31$ a $\Delta E^*_{B8} = 1,66$. Je nutné vzít v úvahu, že těchto hodnot bylo dosaženo při poklesu z přibližně dvakrát vyšších teplot, než které nastávaly během měření v UV tunelu při běžném testu světlostálosti. Získané hodnoty barvových odchylek nejsou vysoké a mohou být považovány za zanedbatelné a to i s ohledem na opakovatelnost metody měření spektrofotometrem AvaMouse činící $\Delta E^* = 0,41$. Odlišné chování by mohlo nastat při vystavení vzorků dlouhodobému působení vysoké teploty, ale k tomu v případě UV tunelu nedocházelo.

Při měření během testů světlostálosti uběhl mezi posledním osvitem série a samotným měřením ΔE^* dostatečně dlouhý čas, během něž se teplota vzorku vyrovnala s okolní teplotou. Odchytky ve výsledcích tedy nemohly být způsobeny vlivem měnící se teploty vzorků.

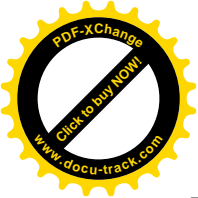
Hodnoty ΔE^* v závislosti na klesající teplotě keramického substrátu



Hodnoty ΔE^* v závislosti na klesající teplotě keramického substrátu



Obr. 7.14 Závislost ΔE^* inkoustů P1-inkA a P1-inkB na klesající teplotě substrátu



7.7 Kritéria pro hodnocení účinnosti stabilizace inkoustů vůči UV záření

Primárním kritériem hodnocení byla *minimalizace barvové odchylky* ΔE^* . Jak již bylo uvedeno, barvová odchylka vypovídá o celkové změně barevnosti zkoumaného vzorku. Závislost ΔE^* na dávce záření podává ucelenou informaci o chování vzorku během osvitů. Z definice výpočtu ΔE^* vyplývá, že vliv na její hodnotu mají dvě chromatické souřadnice a^* , b^* a pak jasová složka L^* .

Sekundárních kritérií bylo více a nebyla ve všech experimentech použita všechna. Hodnota ΔE^*_{300} značila velikost barvové odchylky odečtenou při dávce záření $300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Tato dávka nebyla volena náhodně – šlo o hodnotu dosaženou během osvitů ve většině experimentů a zároveň dostatečně vysokou. Znalost hodnot při stanovené dávce záření umožňovala vzájemné srovnání mezi různými systémy. Odečítání hodnot při přesné dávce záření bylo provedeno v programu OriginPro 7.0 (body proloženy aproximační křivkou B-spline, nástrojem Screen Reader odečten průsečík s osou $x = 300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Měrná čistota C^ (chroma)* a její závislost na dávce záření vypovídala o pestrosti inkoustu, jedná se o veličinu nezávislou na jasové složce L^* . *Průběh závislosti hodnot L^* , a^* , b^* na dávce záření* – souřadnice barvového prostoru CIELAB vypovídaly o chování vzorku z hlediska světlosti (L^*) a posunu barevného odstínu. Pro hodnocení změny barevnosti byla použita také kritéria ΔL^* , Δa^* a Δb^* udávající rozdíl hodnot daných souřadnic před a po osvit. Hodnota ΔH^*_{300} značí diferenci v odstínu ΔH^* odečtenou při dávce záření $300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Vypovídala o změně odstínu barvy vzorku při uvedené dávce UV záření. S ΔH^* souvisí *závislost hodnot a^* a b^* vynesena v souřadném systému a^*b^** . Důležitá byla její poloha vůči středu souřadného systému, linearita závislosti a délka křivky vymezená okrajovými body. Pokud body ležely na pomyslné přímce procházející středem souřadného systému, nedocházelo ke změně barevného odstínu. Čím více byla křivka natočena kolmo k této přímce a byla delší, tím byla ΔH^* vyšší. Zlom v této závislosti značil změnu v odstínu [197]. *Kritérium ΔE^*_{s300}* značilo hodnotu velikosti plochy pod křivkou závislosti ΔE^* na dávce záření v rozmezí $0\text{--}300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Bylo vhodné pro posouzení celkové účinnosti UV stabilizace daného systému. S klesající hodnotou tohoto parametru se zvyšovala účinnost UV stabilizace v systému. *Remisní spektrum R* dávalo informaci o barvě vzorku z hlediska spektrálního průběhu ve viditelné oblasti spektra. *Pokles optické hustoty ΔD* spočtený z rozdílu této hodnoty před a po osvit udaný v procentech udával míru vyblednutí vzorku. *Závislost lesku* na dávce záření informovala o kvalitě povrchu barvové vrstvy vzorku. *Kritérium $Lesk_{300}$* udávalo hodnotu lesku vzorku při dávce záření $300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $\Delta Lesk$ rozdíl hodnot lesku před a po osvit.

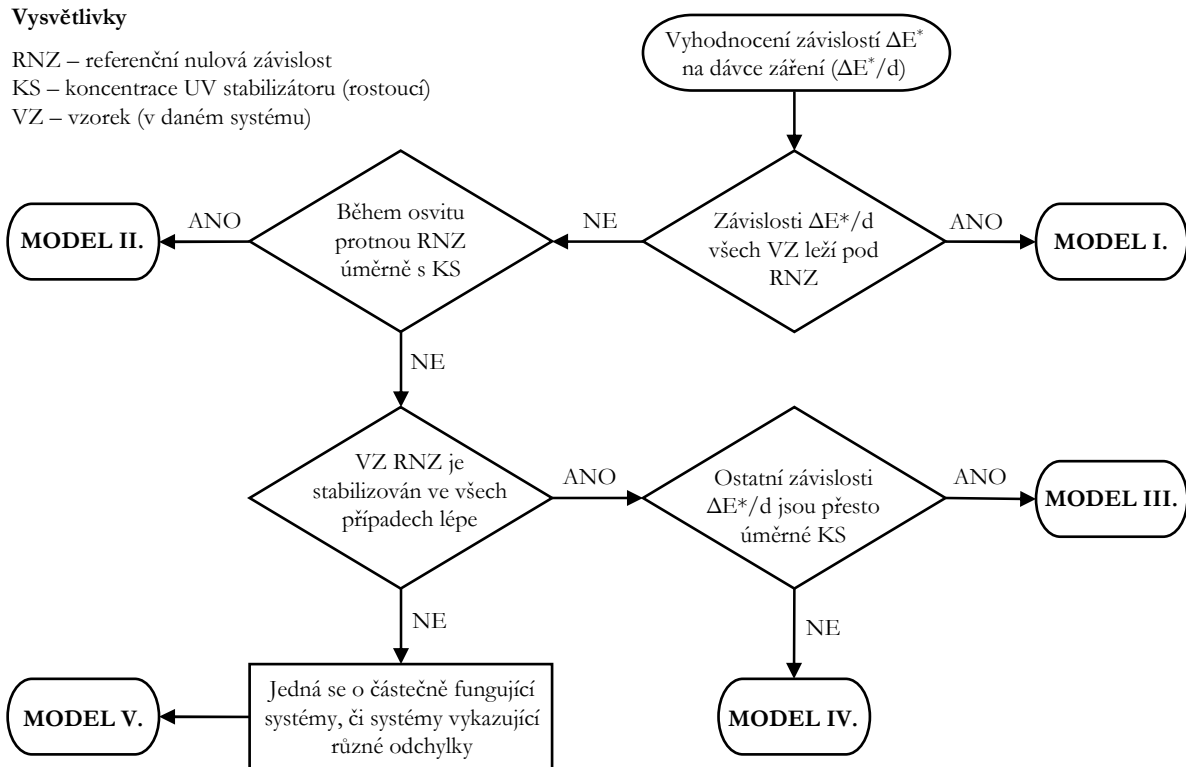
7.8 Definice základních modelů

Pro orientaci ve velkém množství získaných výsledků popisujících různé chování zkoumaných systémů během procesu UV stabilizace bylo nutné provést jejich vhodnou kategorizaci. Bylo navrženo pět základních modelů popisujících možný mechanismus stabilizace systémů vůči UV záření na základě jejich chování během testů světlostálosti. Primárním kritériem byla minimalizace hodnoty barvové odchylky ΔE^* . Byly sledovány závislosti ΔE^* na dávce záření, kterému byly vystaveny zkoumané systémy.

Pod pojmem „systém“ se zde rozumí určitá kombinace substrátu s nanosenou vrstvou inkoustu. Inkoust byl formulován z různých produktů (viz Tab. 7.9). Systém byl tvořen sadou vzorků (proužků, většinou pět) obsahujících postupně $0\text{--}8 \text{ hm. \%}$ UV stabilizátoru (s přírůstkem 2 hm. \%). Test světlostálosti byl většinou prováděn vždy s jednou sadou vzorků – jedním systémem. V několika případech byly použity vzorky pouze s 0 hm. \% , 8 hm. \% a 50 hm. \% UV stabilizátoru resp. 0 hm. \% a 8 hm. \% UV stabilizátoru. V těchto případech byly při testu světlostálosti použity dvě resp. tři sady (systémy) vzorků. U každého vzorku byly před osvitem změřeny hodnoty L^* , a^* , b^* a během osvitů byla právě k těmto hodnotám počítána barvová odchylka ΔE^* odpovídajícího vzorku.

Závislosti barvové odchylky ΔE^* na dávce záření u všech vzorků zkoumaného systému byly vzájemně porovnány. Zkoumán byl hlavně vliv obsahu UV stabilizátoru ($0\text{--}8 \text{ hm. \%}$) na hodnoty ΔE^* a jejich průběh po celou dobu osvitů. Velmi důležitý v každé sadě byl vzorek obsahující 0 hm. \% UV stabilizátoru. V rámci daného systému byl tento vzorek považován za referenční, byl vhodný pro posouzení účinnosti UV stabilizace. Závislost zkoumané veličiny (v tomto případě ΔE^*) na dávce záření

tohoto vzorku s nulovým obsahem stabilizátoru byla nazvána *referenční nulová závislost (RNZ)*. Pokud závislosti ΔE^* na dávce záření vzorků obsahujících UV stabilizátor ležely v grafu pod RNZ, docházelo v systému k UV stabilizaci (vzorek obsahující UV stabilizátor vykazoval menší barvou odchytku) a systém byl označen jako funkční. Na základě jakých logických postupů byly jednotlivé modely vymezovány, názorně ilustruje Obr. 7.15.



Obr. 7.15 Vývojový diagram znázorňující rozdělení systémů do modelů s různou funkcí UV stabilizace

Navržené modely, popisující vliv UV stabilizátorů na světlostálost připravených inkoustů lze stručně charakterizovat:

Model I. – funkční

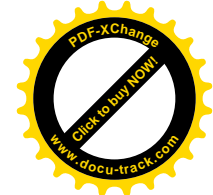
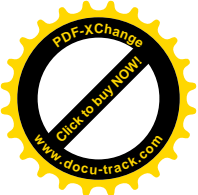
Jedná se o model, kdy ke stabilizaci dochází po celou dobu působení UV záření, přičemž čím větší podíl UV stabilizátoru systém obsahuje, tím účinnější tato stabilizace je. Barvová odchytk se s rostoucí koncentrací UV stabilizátoru snižuje. Do modelu byly zařazeny i případy, kdy pokles barvové odchytky nebyl přímo úměrný zvyšující se koncentraci UV stabilizátoru.

Model II. – funkční za určitých podmínek

Jedná se o model, kdy k UV stabilizaci dochází pouze po určitou dobu působení UV záření a po překročení jisté limitní hodnoty dávky záření začne být hodnota barvové odchytky vzorku s UV stabilizátorem vyšší než u vzorku s nulovým obsahem UV stabilizátoru. Limitní hodnoty dávek záření jsou však úměrné koncentraci UV stabilizátoru v daném vzorku.

Model III. – nefunkční vzhledem k referenční nulové závislosti (RNZ), funkční v rámci koncentrační řady

Jedná se o model, kdy vzorek bez UV stabilizátoru vykazuje nižší barvou odchytku oproti ostatním vzorkům. Sám o sobě je stálejší než všechny vzorky s obsahem UV stabilizátoru. Tyto vzorky nicméně vykazují přímou úměru účinnosti UV stabilizace se stoupající koncentrací UV stabilizátoru.



Model IV. – celkově nefunkční, proti koncentraci

Jedná se o model, kdy vzorek bez UV stabilizátoru vykazuje lepší světlostálost než vzorky obsahující UV stabilizátor. Tento model vykazuje podobné chování jako Model IV s tím rozdílem, že vzorky s obsahem UV stabilizátoru nevykazují v účinnosti UV stabilizace žádnou úměru s rostoucí koncentrací UV stabilizátoru, případně je tato úměra nepřímá. Tento model je zcela nefunkční.

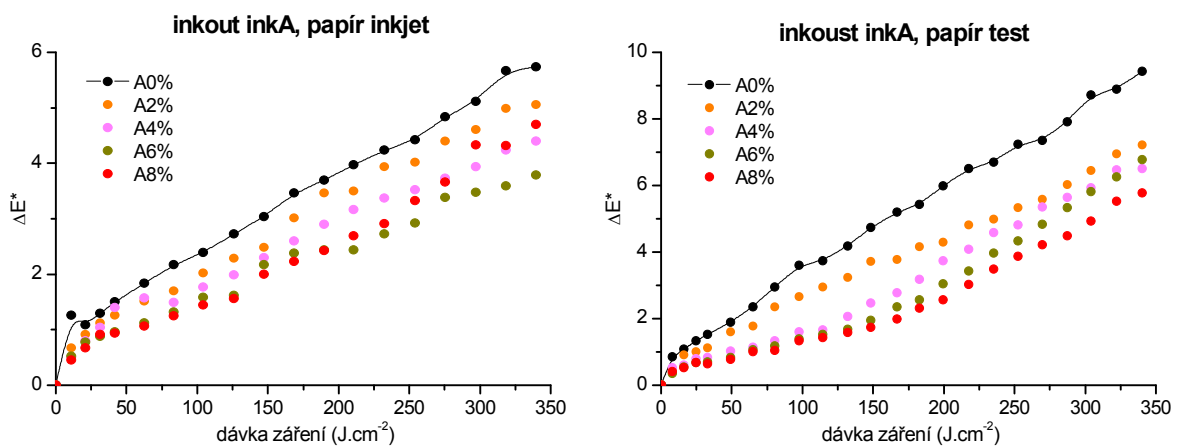
Model V. – částečně funkční, vykazující různé odchylky

Jedná se o model, kdy některé vzorky v systému obsahující UV stabilizátor vykazují vyšší účinnost při UV stabilizaci oproti vzorku bez UV stabilizátoru, a naopak zbylé vzorky vykazují účinnost nižší. Zařazeny jsou zde také případy, kdy systémy vykazují nestandardní chování, či různé obtížně vysvětlitelné odchylky. S velkou pravděpodobností mohly některé z nich vzniknout během přípravy vzorku či při jeho měření.

8. Výsledky a diskuse

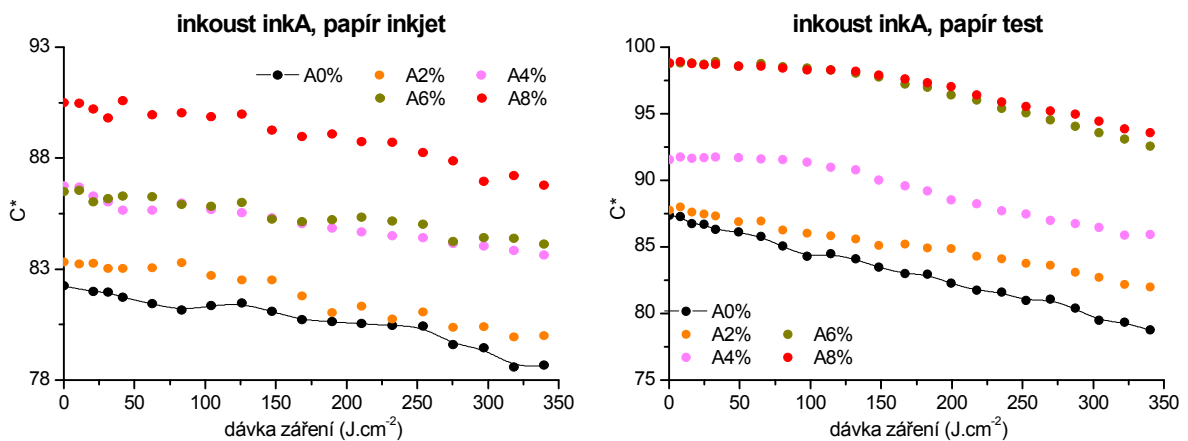
8.1 Vzorčky inkoustů odpovídající Modelu I.

Vlastnosti charakteristické pro tento model splňuje inkoust *inkA* (viz Tab. 7.9) obsahující UV stabilizátor TIN nanesený na inkjetovém a testovacím papíru. Jedná se o inkoust obsahující UV absorber Tinuvin R 796 navázaný v kopolymerním specifickém aditivu statistického charakteru MPEG550MA/HEMA/TIN (viz Tab. 7.3). Soulad s primárním hodnotícím kritériem tohoto modelu – minimalizací barvové odchylky ΔE^* ve srovnání s barvou odchylkou referenčního vzorku neobsahujícího UV stabilizátor (RNZ) při stejném režimu UV expozice těchto vzorků – je znázorněn na obrázku 8.1. S rostoucí koncentrací UV stabilizátoru v inkoustu se v závislosti na dávce záření úměrně snižuje barvová odchylka ΔE^* . Body referenční nulové závislosti s nulovým obsahem stabilizátoru byly dále ve všech grafech pro přehlednost proloženy hladkou křivkou.



Obr. 8.1 Závislosti barvových odchylek ΔE^* na dávce UV záření u inkoustu *inkA* na inkjetovém a testovacím papíru

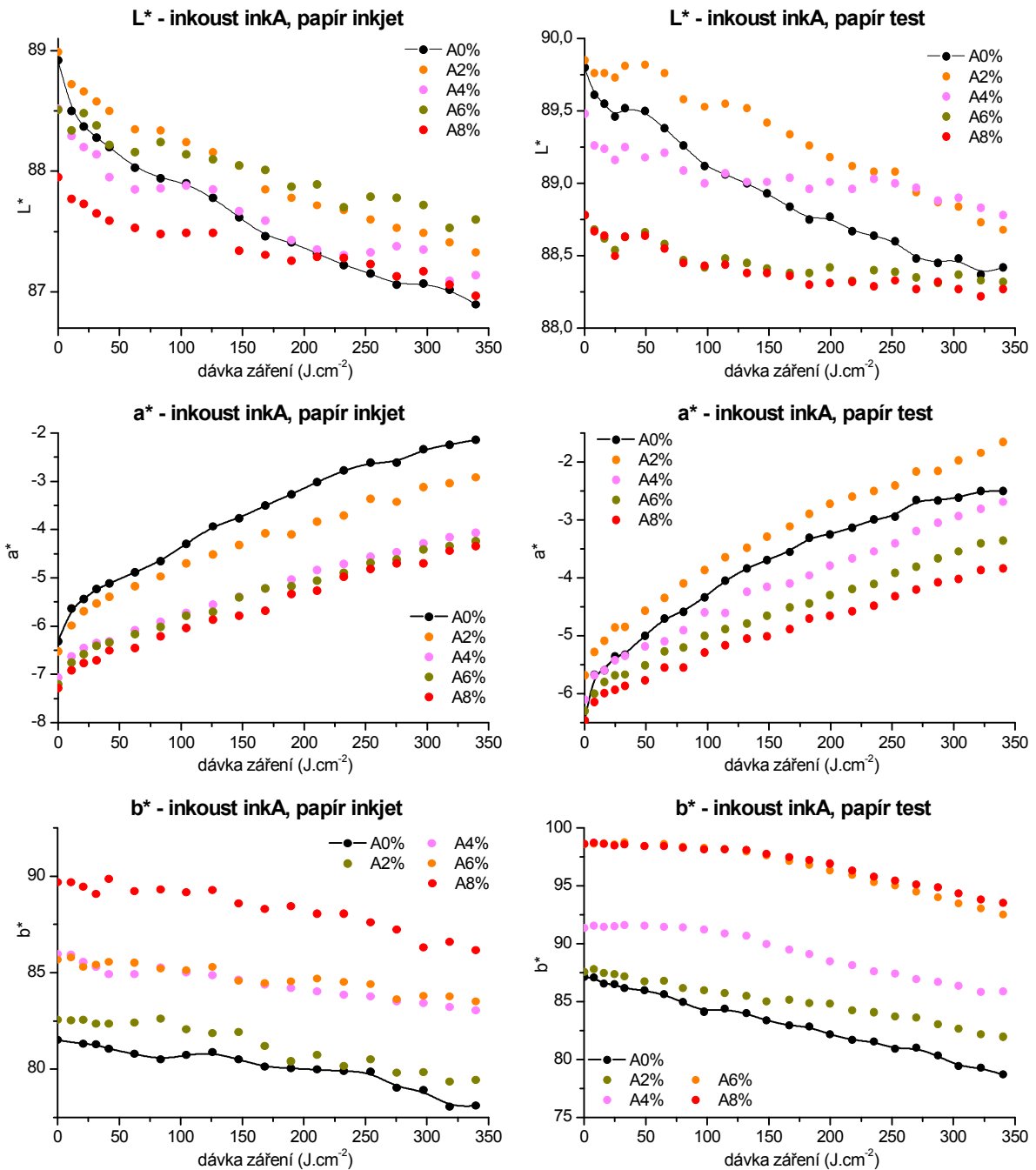
Vlastnosti těchto inkoustů stabilizovaných vůči vlivu UV záření byly dále posuzovány pomocí dalších charakteristických parametrů. Obrázek 8.2 znázorňuje průběh závislosti hodnot chromy na dávce záření. Je patrné, že s rostoucím podílem stabilizátoru se úměrně zvyšuje počáteční hodnota měrné čistoty barvy C^* a v průběhu osvětlení křivky kopírují klesající průběh referencie.



Obr. 8.2 Závislosti hodnot chromy C^* na dávce UV záření u inkoustu *inkA* na inkjetovém a testovacím papíru

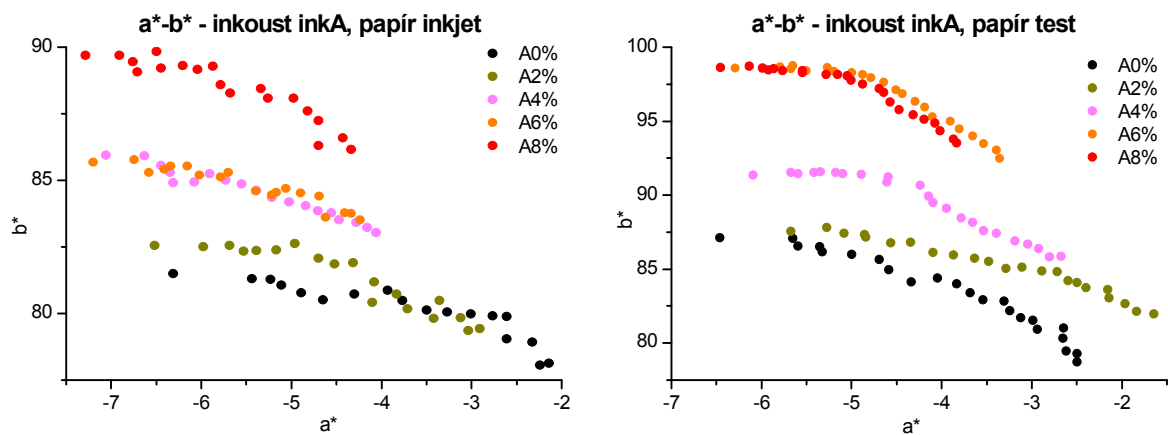
Průběh závislostí souřadnic L^* , a^* , b^* vzorků s naneseným inkoustem *inkA* na inkjetovém a testovacím papíru na dávce záření uvádí obrázek 8.3. Ze závislostí je patrný zejména menší pokles světlosti (L^*) vzorků obou systémů obsahujících UV stabilizátor oproti referenční nulové závislosti (RNZ) vzor-

ků bez UV stabilizátoru v průběhu osvitů. S rostoucím podílem UV stabilizátoru též klesala počáteční hodnota světlosti vzorků před osvitěm. Naopak u hodnot b^* určujících jak je vzorek žlutý došlo s rostoucím podílem UV stabilizátoru ve vzorcích před osvitěm k barevnému posunu do vyšších hodnot b^* a tedy ke zvýšení pestrosti žluté barvy. Během osvitů byl pokles hodnot b^* u inkoustu *inkA* na testovacím papíru v porovnání s hodnotami b^* referenční nulové závislosti méně strmý, u inkjetového papíru byl pokles shodný s RNZ.



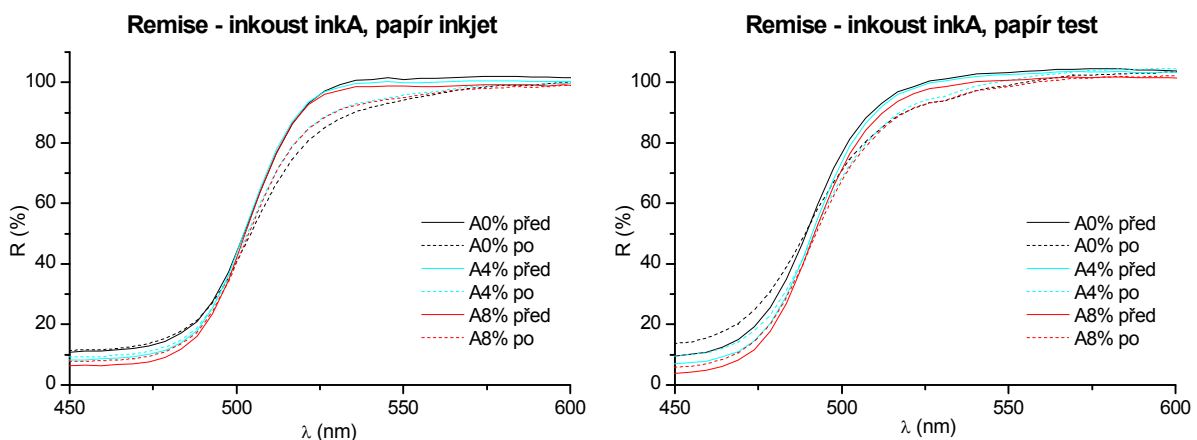
Obr. 8.3 Závislosti souřadnic L^* , a^* , b^* na dávce UV záření u inkoustu *inkA* na inkjetovém a testovacím papíru

Změny barevného odstínu vzorků během osvitů byly sledovány v souřadném systému $a^* - b^*$ (viz Kap. 7.7). Závislost hodnot chromatických souřadnic a^* , b^* vzorků inkoustu *inkA* na inkjetovém a testovacím papíru při každé dávce záření znázorňuje obrázek 8.4. Přísně lineární průběh směřující do středu souřadného systému by značil nulovou změnu barevného odstínu. Ve zkoumaných systémech tohoto modelu je vidět mírné zakřivení a to především u vzorků s vyšším obsahem stabilizátoru.



Obr. 8.4 Závislosti hodnot chromatických souřadnic v osách a^* - b^* u inkoustu *inkA* na inkjetovém a testovacím papíru

Vlastnosti testovaných vzorků byly sledovány také pomocí změn remisních spekter měřených před a po osvětlení. Průběhy spekter vzorků inkoustu *inkA* na inkjetovém a testovacím papíru jsou zobrazené na obrázku 8.5. Pro přehlednost byly v obrázku vynechány průběhy spekter pro koncentrace stabilizátoru 2 hm. % a 6 hm. % a zobrazeno užší rozmezí vlnových délek tak, aby byly zvýrazněny změny probíhající ve žlutém inkoustu po expozici UV zářením. Je patrné, že remise se u všech vzorků po osvětlení snížila v oblasti 500–575 nm a v oblasti 450–500 nm, především u inkoustu na testovacím papíru, poněkud vzrostla. Po osvětlení došlo k poklesu strmosti hrany remisního spektra, což se projevilo změnou barevnosti. U vzorků obsahujících UV stabilizátor je oproti RNZ pokles remise nižší.



Obr. 8.5 Remisní spektra vzorků inkoustu *inkA* na inkjetovém a testovacím papíru před a po osvětlení

Hodnoty dalších hodnocených parametrů těchto vzorků uvádí souhrnně tabulka 8.1. Hodnoty barvové odchylky ΔE^*_{300} (barvová odchylka daného vzorku odečtená při dávce záření $300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) s rostoucí koncentrací stabilizátoru klesají. Podobnou tendenci lze pozorovat i u dalšího parametru ΔE^*_{S300} (plocha pod křivkou závislosti ΔE^* na dávce záření každého vzorku v rozmezí $0\text{--}300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) a ΔH^*_{300} resp. ΔC^* (hodnota difference v odstínu odečtená při dávce záření $300 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ resp. rozdílu měrné čistoty určené z hodnot před a po osvětlení). Pokles optické hustoty D_V byl zanedbatelný. Vzorek inkoustu s obsahem 8 hm. % UV stabilizátoru na inkjetovém papíru vykazoval u některých hodnocených parametrů vyšší hodnoty, odchylovající se od posloupnosti dané koncentrací UV stabilizátoru ve vzorcích. Porovnáním maximálních dosažených hodnot ΔE^* systémů s inkoustem *inkA* na inkjetovém a testovacím papíru při stejných dávkách záření je patrné, že vzorky na testovacím papíru podléhaly větší barevné změně než na papíru inkjetovém.

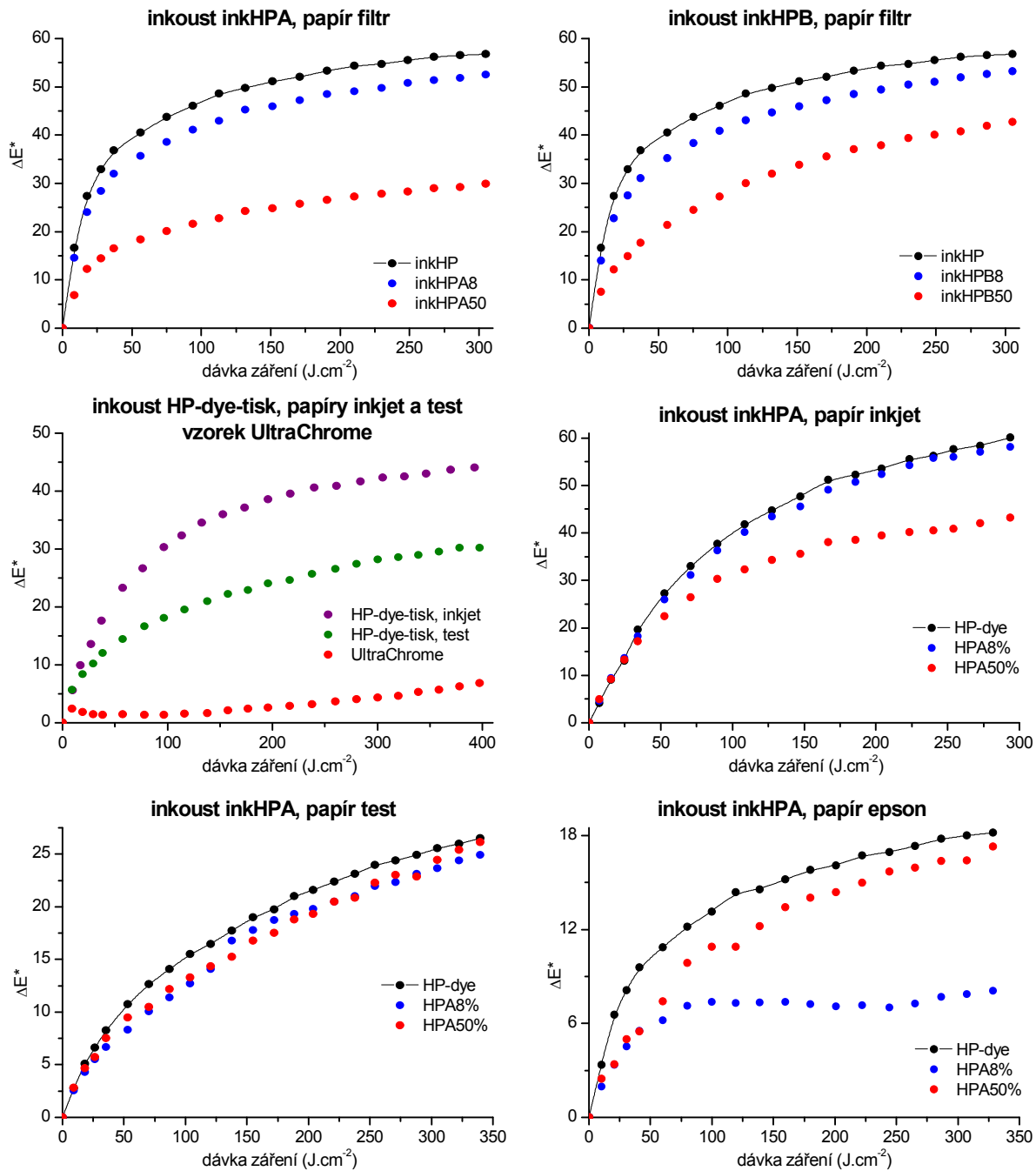
Tab. 8.1 Přehled výsledků dalších použitých kritérií u modelu I.

V_{zorek}	$k_{\text{onc.}}$ (hm. %)	Hodnocený parametr					
		ΔE^*_{300}	ΔE^*_{s300}	ΔH^*_{300}	ΔC^*	ΔD_Y (%)	d (μm)
inkA test	0	8,44	1382	3,45	8,58	6,5	5
	2	6,34	1043	3,46	5,75	-	4,3
	4	5,88	832	2,88	5,64	-	4
	6	5,68	725	2,49	6,21	-	6,7
	8	4,82	641	2,2	5,23	5,3	5
inkA inkjet	0	5,22	916	3,82	3,59	1,8	9
	2	4,67	801	3,21	3,32	1,7	10,7
	4	3,98	706	2,6	3,10	2,2	6
	6	3,49	599	2,65	2,37	2,7	9,7
	8	4,24	619	2,44	3,71	3,0	8,7

U závislosti ΔE^* na dávce UV záření inkoustu *inkA* naneseném na testovacím papíru byly pozorovány mírné zlomy. Proložení těchto závislostí dvěma přímkami a odečtením souřadnic jejich průsečíků byly získány hodnoty dávek záření daného zlomu činitelé $Z_{4\%} = 116,96 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, $Z_{6\%} = 162,01 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $Z_{8\%} = 165,58 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. V této posloupnosti je opět patrná úměra s rostoucím podílem UV stabilizátoru. Zlom nebyl patrný u koncentrací 0 hm. % a 2 hm. %. Na hodnotu dávky způsobující zlom se dá pohlížet jako na dávku záření, po jejímž dosažení nastanou v systému kvalitativní změny – náhle se změní průběh barvové odchylky i barevného odstínu. Může se jednat o dávku buď aktivující určitý proces v systému, nebo odpovídající hodnotě, kdy dojde k vyčerpání UV absorbéru či snížení jeho účinnosti. Fotochemická stabilita UV absorbérů a z ní plynoucí úbytek těchto stabilizátorů během UV stabilizace byla předmětem více studií. UV absorbér benzotriazolového typu může podléhat destruktivnímu rozkladu vyvolané fotooxidačními reakcemi v závislosti na typu použitého pojiva a za přítomnosti kyslíku [101]. Rychlý úbytek tohoto UV absorbéru byl zaznamenán během UV ozáření za přítomnosti uhlíkových a kyslíkových radikálů [112]. Nicméně při zabudování absorbéru do polymerní matrice by k úbytku docházet nemělo vůbec, nebo v menší míře [259].

Zvyšující se obsah UV stabilizátoru znamenal též zvyšující se obsah pojiva a z toho plynoucí zvýšení viskozity inkoustu. Bylo třeba ověřit, zda pozorované změny závislostí sledovaných parametrů nesouvisí spíše s rostoucím podílem kopolymeru než s rostoucí koncentrací UV stabilizátorů. Pro ověření této možnosti byl později během práce modifikován postup přípravy inkoustu (Pasta 2) zaručující konstantní obsah pojivového systému v inkoustu pouze se zvyšující se koncentrací UV stabilizátoru. Hodnocení účinnosti UV stabilizace v těchto modifikovaných inkoustech uvádí kapitola 8.6.

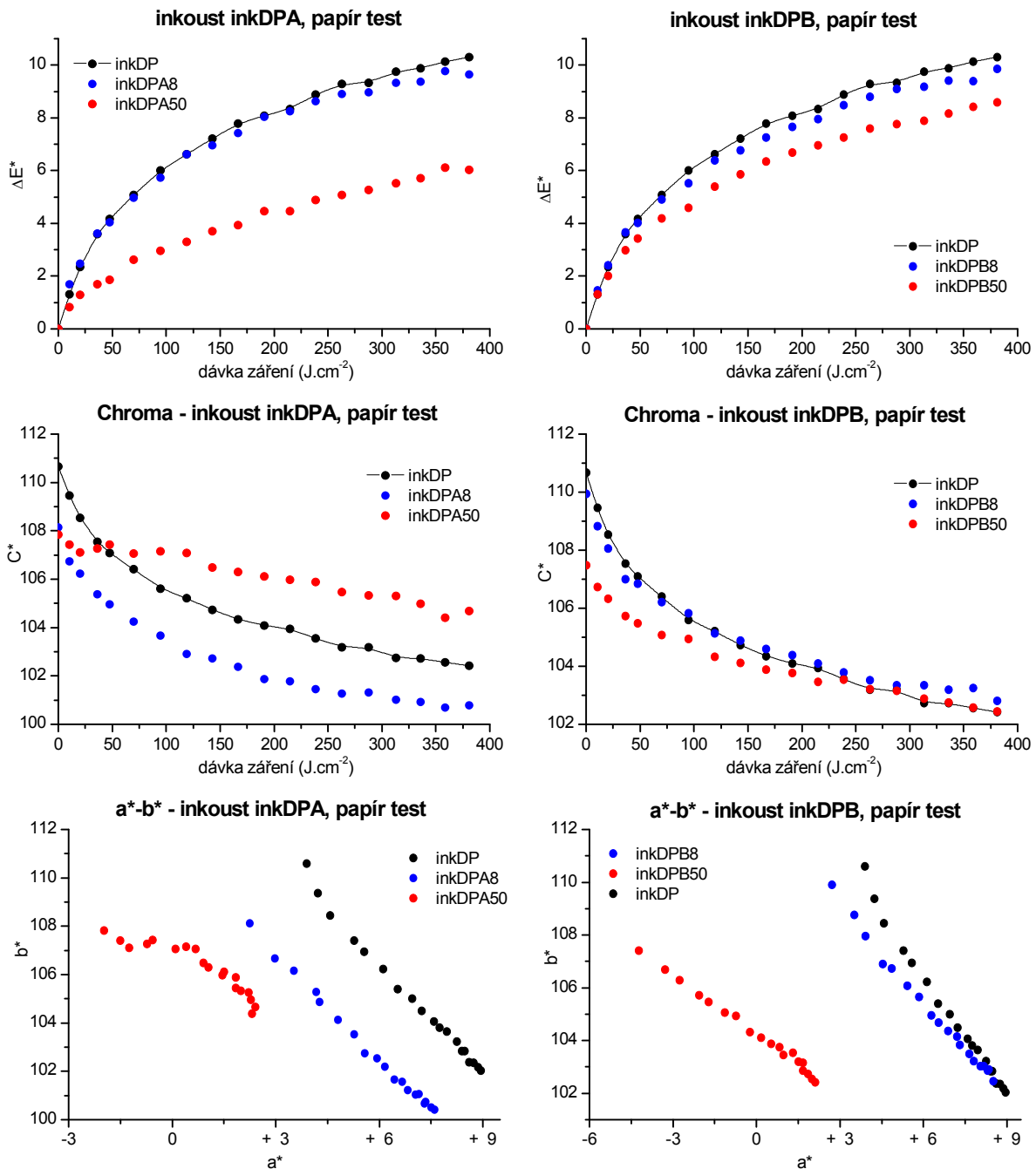
V této studii byly použity pro srovnávací účely také komerčně dostupné vodové inkousty na bázi barviv. Byly použity pro tisk inkjetovou tiskárnou (HP-dye-tisk) na stejné substráty a dále byly použity pro přípravu inkoustů obsahujících UV stabilizátor (*inkHPA* resp. *inkHPB*). Písmeno A resp. B v názvu inkoustu a v popiscích v grafech odkazuje na použití kopolymerního produktu INKA (MPEG550MA/HEMA/TIN) resp. INKB MPEG550MA/HEMA/TAA-ol-MA). Použitý UV stabilizátor byl Tinuvin R 796 (UV absorbér) resp. TAA-ol-MA (HALS). Jako další srovnávací vzorek byl použit další komerčně dostupný inkoust, v tomto případě obsahující žlutý pigment jako kolorant (žlutý inkoust UltraChrome firmy Epson), nanesený na papíru speciálně pro něj určeném. Na obrázku 8.6 jsou uvedeny závislosti barvové odchylky vzorků srovnávacích inkoustů na dávce UV záření, exponované za stejných podmínek jako studované vzorky s UV stabilizátory. Všechny průběhy odpovídají primárnímu kritériu minimalizace ΔE^* a vyhovují modelu I.



Obr. 8.6 Závislosti barvových odchylek ΔE^* na dávce UV záření u inkoustu inkHPA na filtračním, inkjetovém, testovacím a Epson papíru; dále u komerčního inkoustu HP na inkjetovém a testovacím papíru a inkoustu UltraChrome na speciálním papíru fy Epson; a u inkoustu inkHPB na filtračním papíru

Inkoust s barvivem jako kolorantem (HP-dye) degradoval podle očekávání velmi rychle, pozorovaná změna barvové odchylky byla velká. Hodnota barvové odchylky je obecně o řád vyšší než u systémů pigmentových. Z uvedených závislostí ΔE^* na dávce záření lze potvrdit pozitivní vliv přidavku obou typů UV stabilizátorů při UV stabilizaci. K UV stabilizaci docházelo u inkoustu inkHPA na inkjetovém, testovacím, filtračním i Epson papíru a u inkoustu inkHPB na papíru filtračním. Rovněž byla patrná celková větší stálost systémů na testovacím papíru a papíru Epson (tedy na substrátech s vysokou hladkostí, malou drsností a menší tiskovou penetrací). V porovnání s výše diskutovanými funkčními systémy se jedná o exponenciální růst závislosti ΔE^* na dávce záření směřující asymptoticky k limitní hodnotě.

Pro testovací účely byla obdobným způsobem podrobena testům světlostálosti žlutá pigmentová disperze (DP-disperze). Podle primárního kritéria chování disperze s přidáním UV stabilizátorů nanesené na testovacím papíru vyhovovala modelu I. Výsledné závislosti ΔE^* , chromy C^* a průběhu v osách a^*-b^* na osvětlení udává obrázek 8.7. Označení *inkDPA* resp. *inkDPB* znamená inkoust připravený z DP-disperze s přidávkou (8 hm. % a 50 hm. %) UV stabilizátoru Tinuvin R 796 resp. TAA-ol-MA.



Obr. 8.7 Závislosti barvových odchylek ΔE^* , chromy C^* a hodnot chromatických souřadnic v osách a^*-b^* na dávce UV záření u inkoustů *inkDPA* a *inkDPB* na testovacím papíru

Průběh UV stabilizace inkoustů připravených z DP-disperze nanesených na testovacím papíru byl u obou typů UV stabilizátorů charakteristický účinností přímo úměrnou rostoucímu podílu UV stabilizátoru. Dalším charakteristickým znakem těchto systémů byl nižší pokles chromy během osvětlení oproti referenční nulové závislosti (RNZ) a naopak relativně vysoká změna barevného odstínu včetně vzorku RNZ. Tyto závěry potvrzují i výsledky sekundárních kritérií uvedené v tabulce 8.2. Pokles op-

tické hustoty D_Y byl oproti RNZ menší. Závislosti ΔE^* na dávce záření mají podobně jako u systémů založených na barvivu HP tvar exponenciálního růst směřujícího asymptoticky k limitní hodnotě.

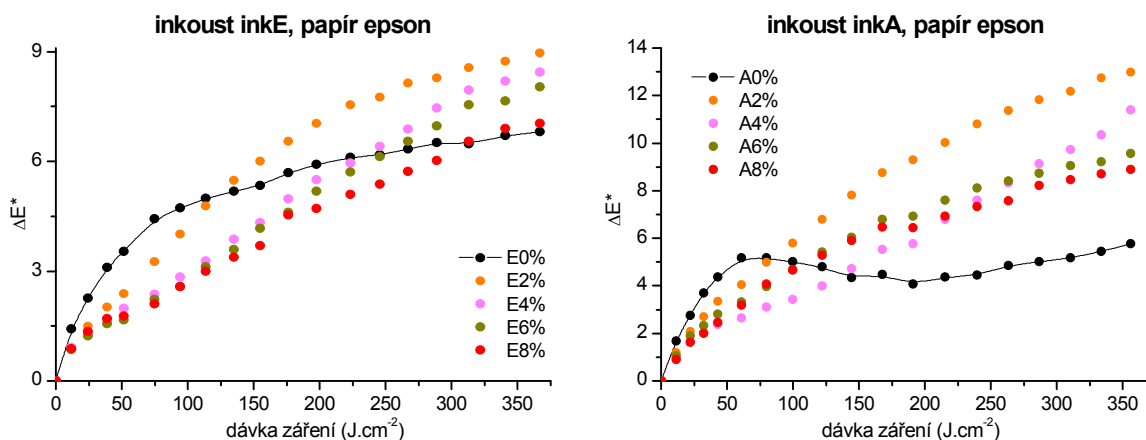
Tab. 8.2 Přehled výsledků dalších použitých kritérií u modelu I.

V_{zorek}	Hodnocený parametr					
	ΔE^*_{300}	ΔE^*_{S300}	ΔH^*_{300}	ΔC^*	ΔD_Y (%)	d (μm)
inkDP/test	9,55	2015	5,09	8,24	10,1	6,16
inkDPA8/test	9,14	1967	5,32	7,37	6,8	5,33
inkDPA50/test	5,41	1063	4,07	3,17	-0,3	3,83
inkDPB8/test	9,15	1924	5,72	7,15	6,2	4,16
inkDPB50/test	7,84	1652	5,84	5,05	1,5	2,66

Na modelu I. bylo postupně představeno vyhodnocení účinnosti UV stabilizace pomocí navržených hodnotících kritérií. Je zřejmé, že uvádění všech grafů a veličin i v dalších modelech by neúměrně zvětšovalo objem práce. Například remisní spektra zkoumaných systémů měla vždy velmi podobné průběhy a nebylo třeba je pokaždé uvádět. V dalších modelech budou graficky zobrazeny hodnoty zkoumavé primárním kritériem a výsledky dalších kritérií budou zaznamenány do tabulek a přehledů. Jiné grafy budou uvedeny především pro demonstraci nestandardního a dříve nediskutovaného chování systémů.

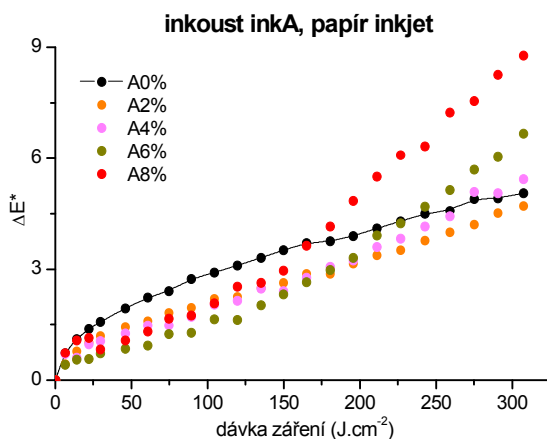
8.2 Vzorky inkoustů odpovídající Modelu II.

Vlastnosti charakteristické pro tento model splňuje opět inkoust *inkA* nanesený na inkjetovém a Epson papíru a inkoust *inkE* (viz Tab. 7.9) nanesený na Epson papíru. V obou typech inkoustů je jako UV stabilizátor použit UV absorbér Tinuvin R 796 a liší se struktura kopolymeru ve kterém je vázán. V případě inkoustu *inkA* je vázán v kopolymerním specifickém aditivu statistického charakteru MPEG550MA/HEMA/TIN a v případě *inkE* jde o BMA/MAA/TIN (viz Tab. 7.3). Závislost barvové odchylky ΔE^* na dávce záření inkoustů nanesených na papíru Epson resp. inkjetovém uvádí obrázek 8.8 resp. 8.9. Rozdíl od modelu I. je daný skutečností, že systém není stabilizován během celého osvětlení UV zářením, ale po určité době dojde k ukončení stabilizujícího účinku oproti referenční nulové závislosti (RNZ) inkoustu (závislost ΔE^* na dávce záření sledovaného vzorku se protne s RNZ). Hodnoty odečtených dávek u těchto průsečíků jsou u systému *inkE/epson* (inkoust inkE nanesený na papíru Epson) úměrné koncentraci UV stabilizátoru, u systému *inkA/inkjet* nepřímo úměrné a u systému *inkA/epson* jsou nahodilé. Hodnoty průsečíků uvádí tabulka 8.3 pod označením X.



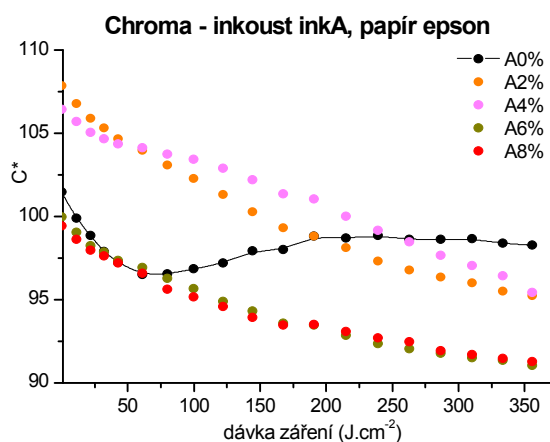
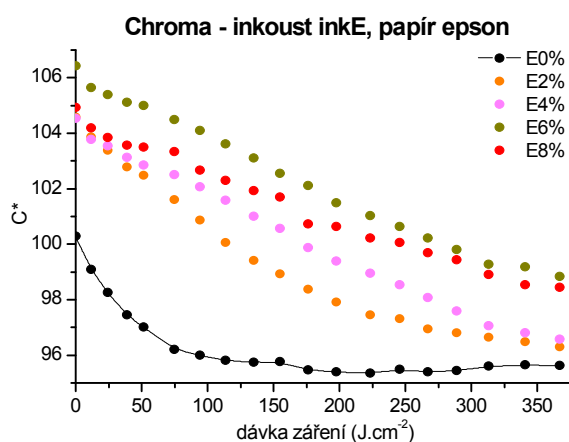
Obr. 8.8 Závislosti barvových odchylek ΔE^* na dávce UV záření u inkoustů *inkE* a *inkA* nanesených na papíru epson

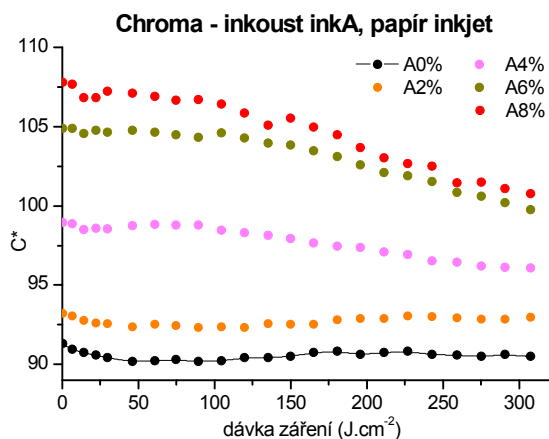
V předešlé kapitole věnované chování vzorků podle modelu I. byl uveden inkoust *inkA* na inkjetovém papíru. Pokud byly vzorky obsahující tento inkoust odlišně připraveny, vyhovoval inkoust svým chováním i modelu II. Odlišná příprava vzorků spočívala v použití odlišného ovrstvovacího nástroje a tloušťka barvových vrstev byla dvakrát vyšší než u inkoustu chovajícího se podle modelu I. Rozdílné chování inkoustů *inkA* nanesených na inkjetovém papíru může být způsobeno odlišnými tloušťkami barvových vrstev.



Obr. 8.9 Závislosti barvových odchylek ΔE^* na dávce UV záření u inkoustu *inkA* naneseném na inkjetovém papíru

Závislost chromy C^* na dávce záření u inkoustů chovajících se podle modelu II. ilustruje obrázek 8.10. U papíru Epson s nanesenými inkousty *inkE* a *inkA* měla chroma vzorků referenčních nulových závislostí (RNZ) odlišný průběh od ostatních vzorků. Prudce exponenciálně klesala a ustálila se na konstantní hodnotě a se zvyšující se dávkou UV záření se již neměnila. Z grafů závislostí C^* na dávce záření je také patrné zvýšení počáteční hodnoty chromy (před osvitem) s rostoucím podílem UV stabilizátoru v inkoustu *inkE* na papíru Epson. Naopak u inkoustu *inkA* na papíru Epson počáteční hodnota chromy s rostoucím podílem UV stabilizátoru klesala. Celkový rozdíl chromy ΔC^* (před a po osvitě) u inkoustů *inkE* a *inkA* nanesených na papíru Epson s rostoucím podílem UV stabilizátoru klesal. U inkoustu *inkA*, naneseném na inkjetovém papíru, docházelo u vzorku RNZ jen k velmi malé změně hodnoty chromy v průběhu osvitě. S rostoucím podílem UV stabilizátoru ve vzorcích se zvyšovaly jejich počáteční hodnoty chromy a celkový rozdíl chromy ΔC^* (před a po osvitě) se zvyšoval.





Obr. 8.10 Závislosti hodnot chromy C^* na dávce UV záření u inkoustů *inkE* a *inkA* na papíru Epson a inkoustu a *inkA* na inkjetovém papíru

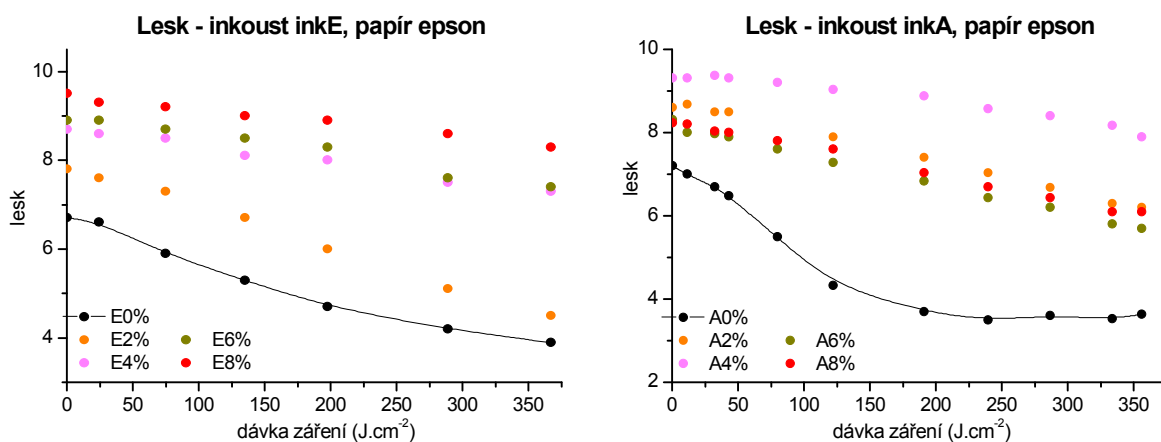
Hodnoty dalších hodnocených parametrů těchto vzorků uvádí souhrnně tabulka 8.3. Z důvodu omezené účinnosti UV stabilizace v tomto modelu (protnutí RNZ) je kritérium ΔE^*_{300} nedostatečně vypovídající. Z průběhů závislosti ΔE^* je vidět, že do okamžiku protnutí referenční nulové závislosti danými závislostmi ΔE^* na dávce záření vzorků s UV stabilizátorem UV stabilizace probíhá. Diference odstínu ΔH^* se s rostoucím podílem UV stabilizátoru úměrně snižovala u všech inkoustů zařazených v tomto modelu. Výjimkou byl vzorek inkoustu *inkA* na papíru Epson s obsahem UV stabilizátoru 6 a 8 hm. % a vzorek *inkA* s obsahem 8 hm. % UV stabilizátoru na inkjetovém papíru. Změna diference v odstínu se u těchto vzorků poněkud zvýšila. U všech vzorků došlo k vyššímu poklesu optické hustoty D_V v porovnání se vzorky RNZ, ale dosažené rozdíly nebyly celkově příliš vysoké. Z grafů a tabulky je patrné, že systém *inkA* na papíru Epson podléhá fotodegradaci silněji, než systém *inkE* na stejném typu papíru.

Tab. 8.3 Přehled výsledků dalších použitých kritérií u modelu II.

V_{zorek}	konc. (hm. %)	Hodnocený parametr								
		ΔE^*_{300}	ΔH^*_{300}	X (J·cm ⁻²)	ΔC^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔD_V (%)	d (μm)
inkE epson	0	6,49	4,05	-	4,65	2,03	-4,62	4,58	2,7	9,3
	2	8,42	2,87	122,35	8,27	1,19	-3,36	8,22	9,8	9,3
	4	7,67	2,48	231,82	7,96	1,06	-2,95	7,82	8,3	9,2
	6	7,23	2,16	249,77	7,59	0,92	-2,77	7,49	9,4	9,7
	8	6,25	2,29	314,17	6,48	1,10	-2,86	6,33	6,2	9,0
inkA epson	0	5,11	3,93	-	3,19	2,03	-4,42	3,10	0	4
	2	12,03	2,72	83,9	12,59	0,84	-3,46	12,48	15,4	8,5
	4	9,46	2,37	137,49	11,02	0,94	-3,36	10,83	12,8	7,8
	6	8,90	2,92	107,45	8,95	0,96	-3,84	8,70	13,8	4,5
	8	8,34	3,2	108,66	8,15	1,17	-3,94	7,88	8,6	5,8
inkA inkjet	0	5	4,34	-	0,81	2,36	-4,39	0,77	-3,6	8,9
	2	4,61	4,23	-	0,25	1,82	-4,32	0,26	-7,1	17,2
	4	5,27	4,16	265,98	2,87	1,63	-4,32	2,86	1,0	14,5
	6	6,4	3,79	229,32	5,14	1,44	-3,96	5,15	5,0	16,5
	8	8,54	4,7	167,27	7,02	1,95	-4,77	7,08	7,8	20,9

U systémů s inkousty *inkE* a *inkA* na papíru Epson byly měřeny hodnoty lesku před a během osvětlení. Jejich závislost na dávce záření ilustruje obrázek 8.11. Je vidět podstatné zvýšení lesku s přidáním UV stabilizátoru. Nárůst hodnot lesku u inkoustu *inkE* na papíru Epson je úměrné rostoucímu podílu UV stabilizátoru v inkoustu. U inkoustu *inkA* na papíru Epson je toto zvýšení lesku

nahodilé vzhledem k podílu UV stabilizátoru v inkoustu. V průběhu osvitů pak lesk vzorků obsahujících UV stabilizátor neklesá tak prudce v porovnání se vzorky s nulovým obsahem UV stabilizátoru (RNZ).



Obr. 8.11 Závislosti hodnot lesku na dávce UV záření u inkoustů *inkE* a *inkA* na papíru Epson

V souvislosti s modelem II. je nutné zmínit tvar závislosti ΔE^* na dávce UV záření vzorků referenčních nulových závislostí (RNZ) na papíru Epson – jedná se o exponenciální růst směřující asymptoticky k limitní hodnotě. Na chování vzorků v tomto modelu může mít vliv kyselost papíru Epson ($\text{pH} \sim 4\text{--}5$), kterou ostatní papíry nejeví ($\text{pH} \sim 8\text{--}10$), případně vliv chemického složení přijímací polymerní vrstvy (RC) obsahující amidické skupiny a polyvinylalkohol a rovněž opticky zjasňující prostředky (OBA) neznámého chemického složení.

Výrobce papíru Epson uvádí, že použitý papír byl vylepšen z hlediska světlostalosti, což potvrzují i testy světlostalosti samotných papírů (viz Kap. 7.6). Z grafů závislosti ΔE^* na dávce záření na papíru Epson je patrné, že z dlouhodobého hlediska byl inkoust bez obsahu UV stabilizátoru (RNZ) stálejší. V obou případech (inkoust *inkE* i *inkA*) degradoval nejdříve rychleji, ale poté došlo k ustálení účinku UV stabilizace projevující se konstantními hodnotami barvové odchylky ΔE^* , měrné čistoty C^* a žluté barvy souřadnic b^* . K tomuto ustálení došlo na úkor změny odstínu barvy (téměř pravouhlý zlom v souřadnicích a^*-b^* a vyšší hodnoty diference v odstínu ΔH^*). Použití inkoustu s UV stabilizátorem by bylo výhodné za předpokladu „nedosažení“ limitních dávek záření daných hodnotami průsečíků X (např. použití tisku ve vnitřních prostorách, umístění za sklem apod.). Zhoršení účinnosti UV stabilizace použitých inkoustů bylo pravděpodobně způsobeno protichůdnými účinky UV absorbéru v inkoustu a UV stabilizujícími látkami v papíru Epson. Literatura [123] tento antagonismus potvrzuje, k použitému UV absorbéru na bázi benzotriazolu by mohly být nevhodné například některé UV absorbéry benzofenonového typu nebo nízkomolekulární HALS (Tinuvin 770).

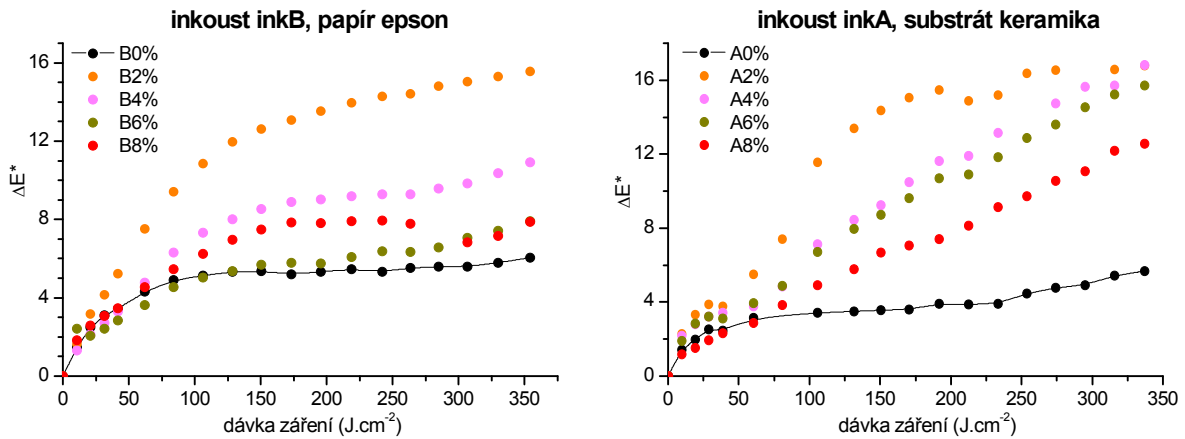
U inkoustu *inkA* na inkjetovém papíru byly pozorovány u závislosti ΔE^* mírné zlomy a odečteny dávky záření odpovídající jejich polohám $Z_{6\%} = 139,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, $Z_{8\%} = 141,06 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

8.3 Vzorky inkoustů odpovídající Modelu III.

Vlastnosti charakteristické pro tento model splňuje inkoust *inkB* (viz Tab. 7.9) nanosený na Epson papíru a *inkA* nanosený na keramické podložce. V inkoustu *inkB* je použit UV stabilizátor typu stericky stíněných aminů (HALS) TAA-ol-MA, který je vázán v kopolymerním specifickém aditivu statistického charakteru MPEG550MA/HEMA/TAA-ol-MA (viz Tab. 7.3). Inkoust *inkA* byl popsán výše u modelů I. a II. (MPEG550MA/HEMA/TIN).

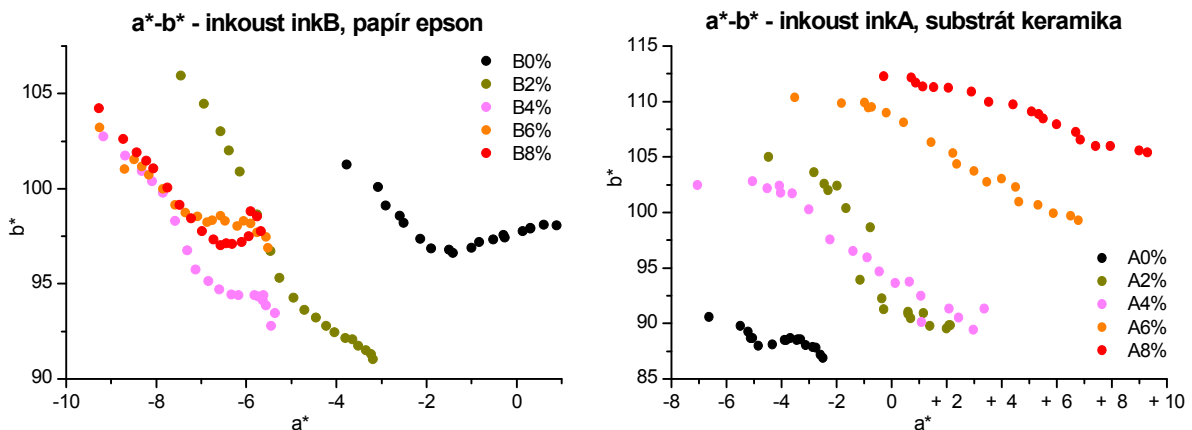
Ve vztahu k referenční nulové závislosti (RNZ) vzorků bez UV stabilizátoru je účinnost UV stabilizace těchto systémů nulová, ale u vzorků inkoustu s obsahem UV stabilizátoru se hodnota barvové odchylky ΔE^* v průběhu osvitů snižovala úměrně jeho rostoucímu podílu, jak ilustruje obrázek 8.12. V počáteční fázi osvitů do určité hodnoty dávky záření (viz Tab. 8.4, hodnoty X) UV stabilizace probí-

hala u inkoustů s vyšším podílem UV stabilizátoru, ale nijak výrazně. Následně došlo k protnutí RNZ, které znamenalo zhoršení účinnosti UV stabilizace vzorků s UV stabilizátorem oproti vzorkům RNZ.



Obr. 8.12 Závislosti barvových odchylek ΔE^* na dávce UV záření u inkoustu *inkB* na papíru Epson a *inkA* na keramickém substrátu

Průběh barevného odstínu sledovaných inkoustů ilustruje obrázek 8.13. Znázorňuje hodnoty barev vzorků odpovídající jednotlivým dávkám záření v průběhu osvitů vynesené v souřadném systému a^*b^* . U vzorku RNZ inkoustu *inkB* na papíru Epson se vyskytuje prudký zlom značící změnu barevného odstínu. U ostatních vzorků tohoto systému se vyskytuje pouze mírný zlom. U inkoustu *inkA* na keramickém substrátu se zlom také vyskytne, ale průběh závislosti se vrátí do původního směru. U ostatních vzorků tohoto systému obsahujících UV stabilizátor jeví tyto závislosti lineární charakter.



Obr. 8.13 Závislost hodnot chromatických souřadnic v osách a^*b^* u inkoustu *inkB* na papíru Epson a inkoustu *inkA* na keramickém substrátu

Hodnoty dalších hodnocených parametrů zkoumaných systémů uvádí souhrnně tabulka 8.4. Kritérium ΔE^*_{300} potvrzuje výše uvedené tvrzení o nefunkčnosti stabilizace vůči referenčním nulovým závislostem (RNZ) vzorků bez UV stabilizátorů. Změna chromy ΔC^* před a po osvit je u vzorků RNZ vždy nižší než u ostatních vzorků s UV stabilizátorem, u kterých ale s jeho rostoucím podílem úměrně klesá. Diference v odstínu ΔH^* byla u všech vzorků inkoustu *inkB* na papíru Epson nižší než u odpovídajícího vzorku RNZ. Naopak u inkoustu *inkA*, naneseném na keramickém substrátu, byla diference v odstínu vzorků obsahujících UV stabilizátor vyšší než u vzorku RNZ. Optická hustota D_V vzorků RNZ se výrazně neměnila, ale u vzorků obsahujících UV stabilizátor byly poklesy optických hustot významnější. Počáteční hodnoty lesku byly u vzorků s UV stabilizátorem oproti RNZ výrazně vyšší a též po skončení osvitů byl u nich úbytek lesku nižší.

Tab. 8.4 Přehled výsledků dalších použitých kritérií u modelu III.

V_{zorek}	<i>konc.</i> (<i>hm. %</i>)	Hodnocený parametr							
		ΔE^*_{300}	ΔH^*_{300}	X ($J \cdot cm^{-2}$)	ΔC^*	Lesk ₃₀₀	$\Delta Lesk$	ΔD_Y (%)	d (μm)
inkB epson	0	5,60	4,04	-	3,27	3,71	3,60	0,2	11,47
	2	14,97	3,27	-	15,09	5,00	4,10	17,1	4,80
	4	9,77	2,92	45,8	10,19	7,91	1,43	8,8	5,80
	6	6,9	3,05	120,87	6,60	9,05	0,23	3,6	5,47
	8	7,09	2,94	-	6,74	8,21	0,67	3,9	4,80
inkA keramika	0	5,07	3,77	-	3,00	5,45	2,4	3,0	-
	2	16,59	6,43	-	14,12	3,63	4,2	19,6	-
	4	16,00	9,17	-	13,41	6,03	3,4	10,4	-
	6	15	9,68	-	10,36	7,06	2,2	4,2	-
	8	11,34	8,77	63,31	6,18	9,26	0,4	16,2	-

Sledované systémy (inkoust *inkB* na papíru Epson a inkoust *inkA* na keramickém substrátu) v tomto modelu jsou z hlediska UV stabilizace nefunkční. Velmi slabě probíhala UV stabilizace u inkoustů *inkB* s obsahem 4 a 6 hm. % UV stabilizátoru TAA-ol-MA a u inkoustu *inkA* s obsahem 8 hm. % UV absorbéru Tinuvin R 796, nicméně průběh UV stabilizace u těchto vzorků byl téměř shodný s průběhem UV stabilizace vzorků RNZ. Závislosti hodnot chromatických souřadnic a^* - b^* inkoustů *inkA* s obsahem stabilizátoru na keramickém substrátu jsou – z hlediska své délky – minimálně dvakrát delší, než křivka RNZ. Tento nepoměr se projevil ve zdatelně vyšší diferenci v odstínu ΔH^* .

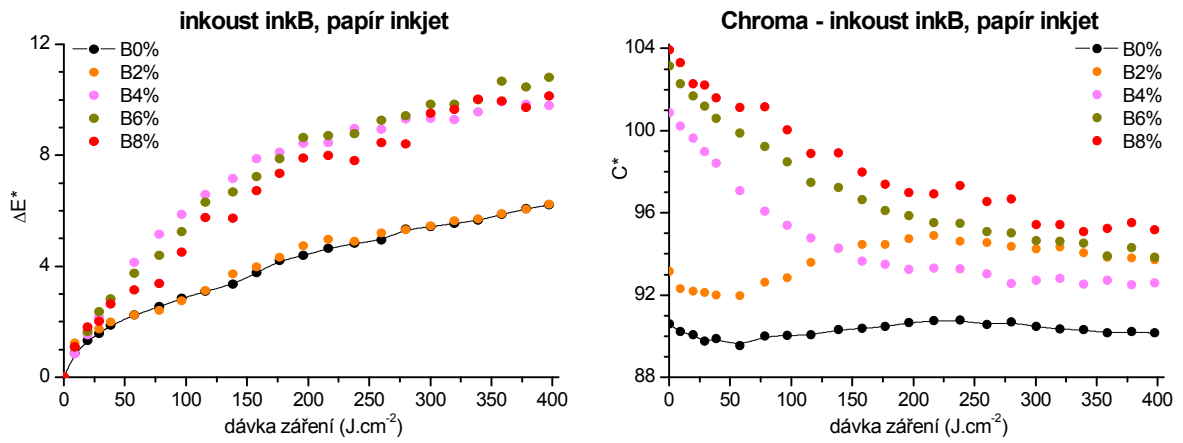
Po porovnání všech závislostí vypovídajících o účinnosti UV stabilizace na papíru Epson s modelem II. vyplývá, UV stabilizátor TAA-ol-MA nemá na tomto substrátu žádnou tendenci účinně stabilizaci systém proti UV záření v porovnání se systémy využívajícími UV absorbér Tinuvin R 796.

8.4 Vzorky inkoustů odpovídající Modelu IV.

Vlastnosti charakteristické pro tento model splňuje inkoust *inkB* (obsahující specifické kopolymerní aditivum statistického charakteru MPEG550MA/HEMA/TAA-ol-MA) nanosený na inkjetovém papíru. Ze srovnávacích vzorků inkoustů byl do tohoto modelu zařazen inkoust *inkHPB* nanosený na inkjetovém, testovacím a Epson papíru a inkousty *inkDPA* a *inkDPB* nanosené na inkjetovém papíru. V modelu IV. figuruje převážně UV stabilizátor typu stericky stíněných aminů (HALS) – TAA-ol-MA. Závislosti barvové odchylky ΔE^* a chromy C^* na dávce UV záření u inkoustu *inkB* na inkjetovém papíru znázorňuje obrázek 8.14. Vůči referenční nulové závislosti RNZ je UV stabilizace neúčinná a s rostoucím podílem UV stabilizátoru v inkoustu je kontraproduktivní. Čím vyšší podíl UV stabilizátoru inkoust obsahuje, tím více podléhá degradaci a dochází k výraznější změně barevnosti vzorku. Hodnoty chromy u vzorku RNZ jsou během osvitů téměř konstantní a počáteční hodnota před osvitem je nižší než hodnoty chromy ostatních vzorků s obsahem UV stabilizátoru. U těchto vzorků se hodnoty chromy s rostoucím podílem UV stabilizátoru zvyšují, ale během osvitů pak prudce klesají a rozdíl hodnot chromy před a po osvitě ΔC^* je vysoký. Hodnoty chromy po ukončení osvitů jsou však oproti vzorku RNZ stále vyšší. Diference v odstínu u inkoustů zkoumaného systému byla u všech vzorků velmi podobná, s rostoucím podílem UV stabilizátoru velmi mírně klesala. Hodnoty sledovaných parametrů sekundárních kritérií uvádí tabulka 8.5.

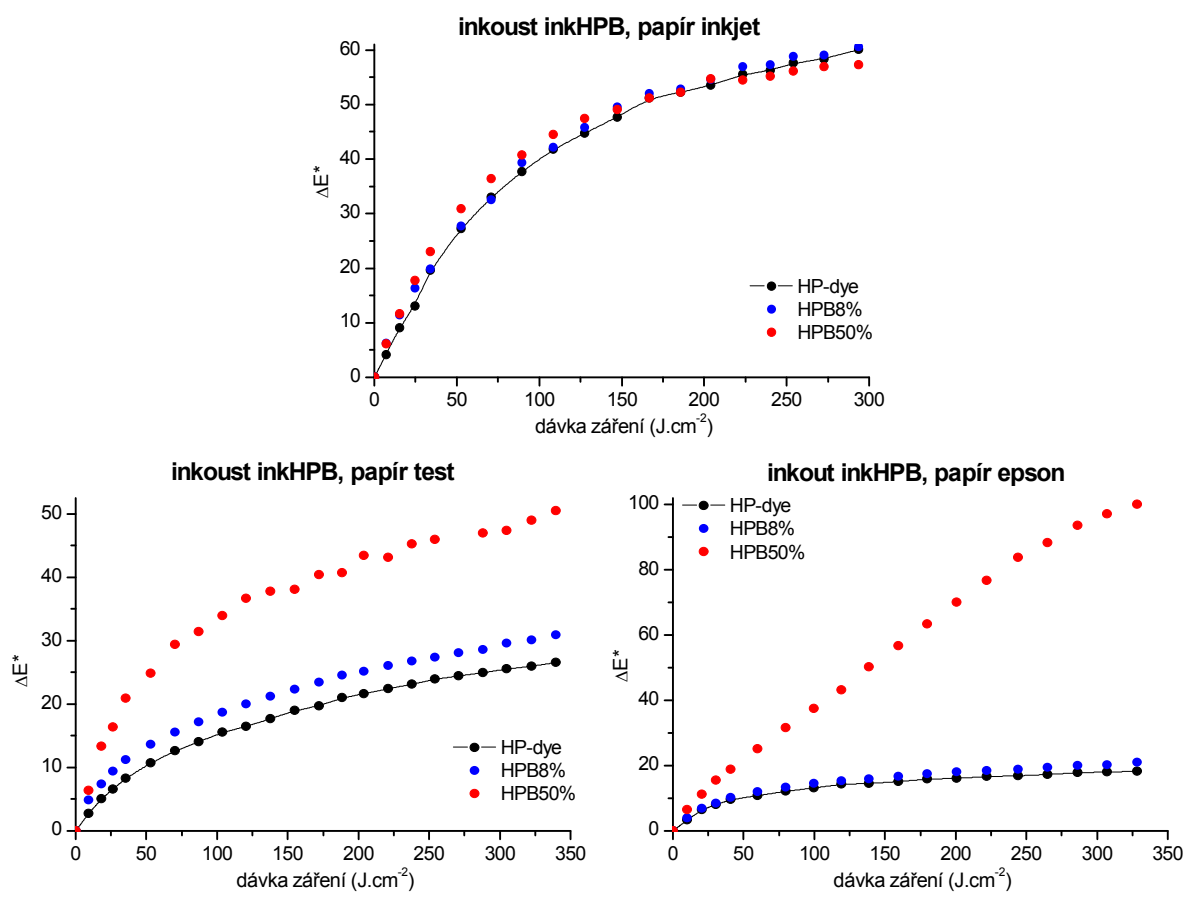
Tab.8.5 Přehled výsledků dalších použitých kritérií u modelu IV.

V_{zorek}	<i>konc.</i> (<i>hm. %</i>)	Hodnocený parametr				
		ΔE^*_{300}	ΔH^*_{300}	ΔC^*	ΔD_Y (%)	d (μm)
inkB inkjet	0	5,42	4,85	0,44	-12,5	12,20
	2	5,45	4,91	-0,56	-16,5	15,20
	4	9,32	4,23	8,29	1,6	19,53
	6	9,82	4,57	9,31	4,0	21,53
	8	9,50	3,76	8,78	5,3	19,87



Obr. 8.14 Závislosti barvových odchylek ΔE^* a chromy C^* na dávce UV záření u inkoustu *inkB* na inkjetovém papíru

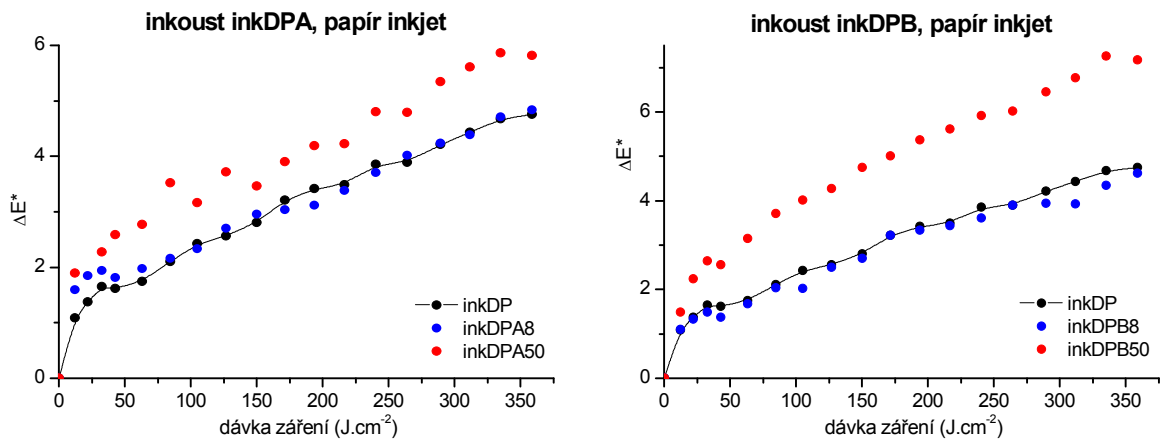
Závislosti ΔE^* na dávce UV záření u inkoustu *inkHPB* znázorňuje obrázek 8.15. U inkoustu *inkHPB* na inkjetového papíru došlo k výrazné degradaci, přičemž UV stabilizátor neměl na její průběh vliv. U papíru Epson a testovacího papíru měl rostoucí podíl UV stabilizátoru silně negativní vliv na barvou odchytku vzorku. O silném vyblednutí inkoustu *inkHPB* na inkjetovém, testovacím a Epson papíru svědčí hodnoty poklesu optických hustot u inkoustů s nejvyšším obsahem UV stabilizátoru, které činily postupně: $\Delta D_{inkjet} = 64,8 \%$, $\Delta D_{test} = 67,2 \%$ a $\Delta D_{epson} = 95,2 \%$.



Obr. 8.15 Závislosti barvových odchylek ΔE^* na dávce UV záření u inkoustu *inkHPB* na inkjetovém, testovacím a Epson papíru

Závislosti ΔE^* na dávce UV záření u inkoustů *inkDPA* a *inkDPB* nanesených na inkjetovém papíru uvádí obrázek 8.16. Pro účinnost UV stabilizace platí výše uvedené komentáře příslušející modelu

IV. Hodnoty dalších hodnocených parametrů zkoumaných systémů uvádí souhrnně tabulka 8.6. S ohledem na kritéria ΔE^*_{300} i ΔE^*_{s300} lze tvrdit, že *inkDPB8* má velmi mírné (zanedbatelné) stabilizační účinky.



Obr. 8.16 Závislosti barvových odchylek ΔE^* na dávce UV záření, systémy *inkDPA* a *inkDPB* (inkjet)

Tab. 8.6 Přehled výsledků dalších použitých kritérií u modelu IV.

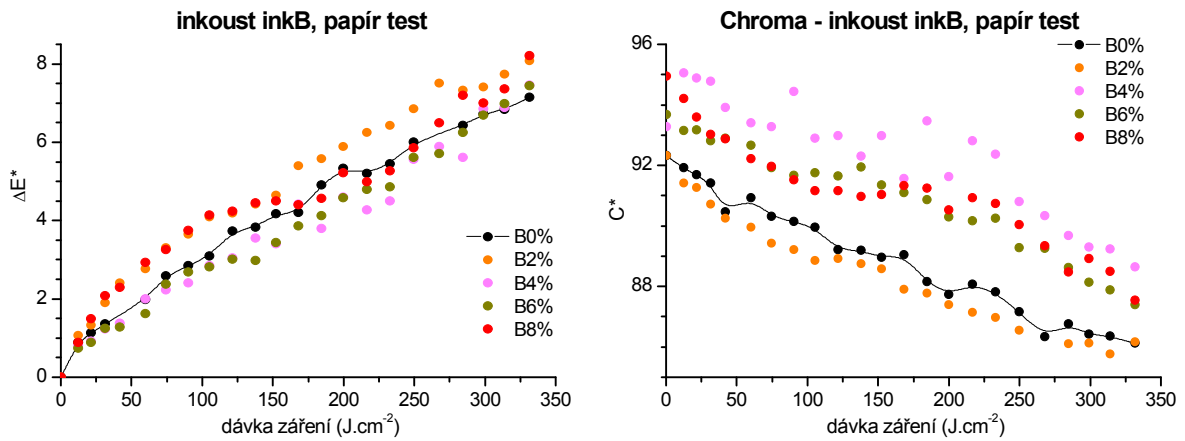
V_{zorek}	Hodnocený parametr					
	ΔE^*_{300}	ΔE^*_{s300}	ΔH^*_{300}	ΔC^*	ΔD_Y (%)	d (μm)
inkDP/inkjet	4,32	834	3,6	-0,60	-6,9	10,20
inkDPA8/inkjet	4,32	848	3,26	0,32	-6,2	12,87
inkDPA50/inkjet	5,47	1100	3,44	3,64	0,2	11,03
inkDPB8/inkjet	3,95	798	3,31	0,39	-5,1	10,20
inkDPB50/inkjet	6,6	1337	3,95	5,26	1,2	6,87

Inkousty charakteristické svým chováním pro model IV. jsou z hlediska UV stabilizace nefunkční, rostoucí podíl UV stabilizátoru v inkoustu je kontraproduktivní. Z chování sledovaných vzorků v tomto modelu vyplývá, že použitý UV stabilizátor typu stericky stíněných aminů (HALS) TAA-ol-MA není vhodný pro inkjetový papír.

8.5 Vzorky inkoustů odpovídající Modelu V.

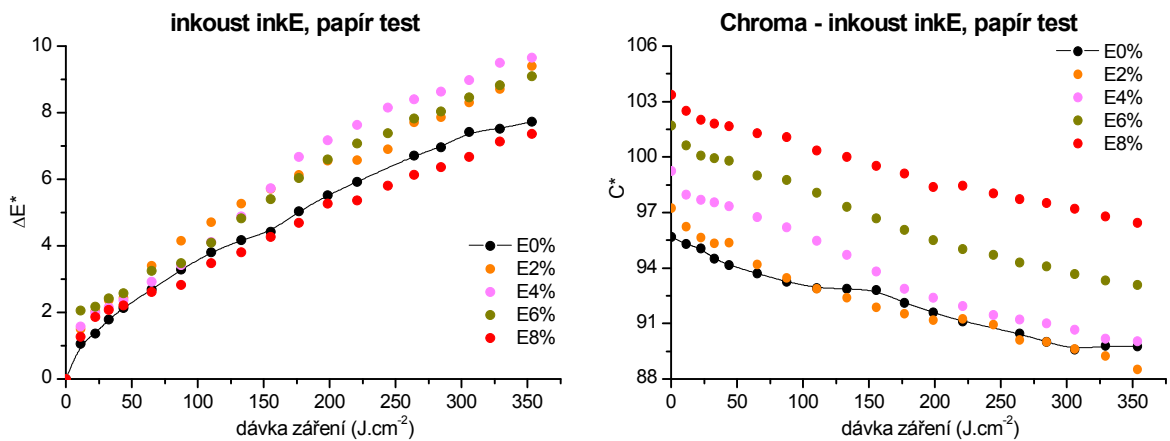
Již z definice modelu je zřejmé, že do této kategorie byly zařazeny všechny ostatní vyhodnocované systémy. Jedná se o kombinace inkoustů a substrátů (systémy) částečně funkční, systémy vykazující různé odchylky od chování ostatních modelů apod.

Vlastnosti charakteristické pro tento model splňuje inkoust *inkB* (obsahující specifické kopolymerní aditivum statistického charakteru MPEG550MA/HEMA/TAA-ol-MA) nanesený na testovacím papíru. Závislost barvové odchylky ΔE^* a měrné čistoty C^* na dávce záření ilustruje obrázek 8.17. Systém vykazuje mírný stabilizační účinek u inkoustů s koncentrací stabilizátoru 4 a 6 hm. %, který potvrzuje i kritérium ΔE^*_{s300} (viz Tab. 8.7). Účinnost UV stabilizace i závislosti chromy na dávce záření jsou z hlediska rostoucího podílu UV stabilizátoru v inkoustu nahodilé. Oproti vzorku RNZ vykazují inkousty obsahující UV stabilizátor vyšší diferenci barevného odstínu (viz Tab. 8.7).



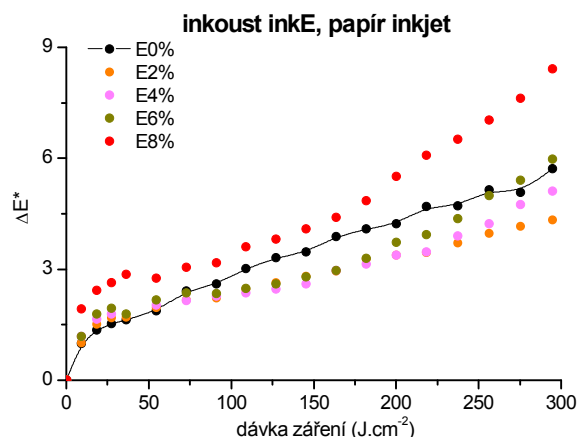
Obr. 8.17 Závislosti barvé odchyčky ΔE^* a chromy C^* na dávce UV záření u inkoustu *inkB* na testovacím papíru

Dalším inkoustem splňujícím vlastnosti charakteristické pro model V. byl inkoust *inkE* (obsahující specifické kopolymerní aditivum statistického charakteru BMA/MAA/TIN) nanesený na testovacím papíru. Závislosti ΔE^* a C^* na dávce záření uvádí obrázek 8.18. Stabilizační účinek vykazoval pouze inkoust s obsahem 8 hm. % UV stabilizátoru a tento efekt nepůsobil od začátku osvitu. Závislost ΔE^* na dávce záření u dalších inkoustů s obsahem UV stabilizátoru byla z hlediska jeho rostoucího podílu nahodilá. Naopak klesající závislosti chromy vzorků na dávce záření byly přímo úměrné rostoucímu podílu UV stabilizátoru v inkoustu, stejně jako počáteční hodnoty chromy před osvitem. Oproti vzorku RNZ vykazují inkousty obsahující UV stabilizátor nižší diferenci barevného odstínu a větší pokles optické hustoty (viz Tab. 8.7). Počáteční hodnoty lesku jsou oproti vzorku RNZ vyšší úměrně rostoucímu podílu UV stabilizátoru v inkoustu a během osvitu pak nepřímo úměrně rostoucímu podílu UV stabilizátoru klesají, zatímco lesk vzorku RNZ se drží na konstantní hodnotě.



Obr. 8.18 Závislosti barvé odchyčky ΔE^* a chromy C^* na dávce UV záření u inkoustu *inkE* na testovacím papíru

Posledním inkoustem splňujícím vlastnosti charakteristické pro model V. byl inkoust *inkE* (obsahující specifické kopolymerní aditivum statistického charakteru BMA/MAA/TIN) nanesený na inkjetovém papíru. Závislosti ΔE^* a C^* na dávce záření uvádí obrázek 8.19. Systém jeví až na inkoust s obsahem stabilizátoru 8 hm. % stabilizační účinek. Účinnost UV stabilizace probíhá nepřímo úměrně rostoucímu podílu UV stabilizátoru. Vynesené závislosti ΔE^* na dávce záření se postupně strměji zvedají a jeví tendenci protnout referenční nulovou závislost (RNZ). Počáteční hodnoty chromy se zvyšují úměrně rostoucímu podílu UV stabilizátoru a během osvitu všechny stejnou měrou klesají. Další sledované parametry uvádí tabulka 8.7. Počáteční vyšší lesk oproti RNZ úměrně s rostoucím podílem UV stabilizátoru klesá, lesk vzorku RNZ je konstantní.



Obr. 8.19 Závislosti barvé odchylky ΔE^* a chromy C^* na dávce UV záření inkoustu *inkE* na inkjetovém papíru

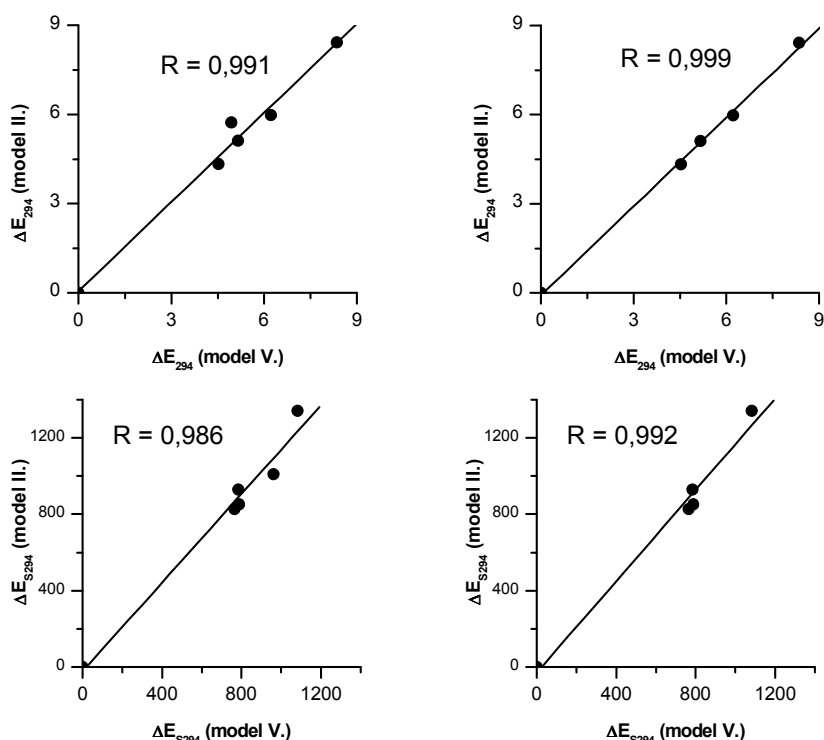
Systém tvořený inkoustem *inkE* na inkjetovém papíru zařazený do modelu V. je velmi podobný systému tvořenému inkoustem *inkA* na inkjetovém papíru zařazeném do modelu II. Jejich podobnost spočívá jednak v použitém stejném typu substrátu a dále ve stejném UV stabilizátoru navázaném ve specifickém kopolymerním aditivu použitém k přípravě zmíněných inkoustů. V obou případech je použit UV absorbér Tinuvin R 796 a rozdíl spočívá v použitých monomerech tvořících výsledný kopolymer. V případě inkoustu *inkE* je použito k jeho přípravě specifické kopolymerní aditivum INKE (viz Tab. 7.3) schematicky uváděné jako BMA/MAA/TIN a v případě inkoustu *inkA* se jedná o produkt INKA, schematicky zapsaný jako MPEG550MA/HEMA/TIN. Oba systémy se shodují v charakteristických rysech, jako jsou průběh UV stabilizace hodnocený pomocí závislosti barvé odchylky ΔE^* na dávce záření a nárůst strmosti stoupání této závislosti úměrný rostoucímu podílu UV stabilizátoru v použitých vzorcích.

Tab.8.7 Přehled výsledků dalších použitých kritérií u modelu V.

VZ	konc. (bm. %)	Hodnocený parametr										
		ΔE^*_{300}	ΔE^*_{S300}	ΔH^*_{300}	ΔC^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔD_V (%)	d (μm)	Lesk ₃₀₀	Δ Lesk
inkB test	0	6,7	1197	2,84	6,19	1,65	-3,60	5,95	3,6	5,3	-	-
	2	7,46	1405	3,73	6,14	1,69	-4,38	5,66	2,0	5,7	-	-
	4	6,81	1062	3,9	4,66	1,92	-4,30	4,38	-1,5	3,7	-	-
	6	6,68	1053	3,37	6,29	1,67	-4,05	6,00	0,0	5,7	-	-
	8	7,09	1285	3,14	7,40	1,42	-3,76	7,14	1,1	4,7	-	-
inkE test	0	7,28	1312	3,98	5,90	2,04	-4,88	5,65	6,3	5,2	6,7	0,10
	2	8,17	1560	3,07	8,73	0,98	-3,85	8,53	11,0	5,5	3,5	3,17
	4	8,9	1619	2,59	9,21	0,46	-3,39	9,02	11,8	6,0	4,2	3,63
	6	8,34	1548	2,61	8,60	0,68	-3,37	8,42	12,0	5,7	5	3,30
	8	6,59	1226	2,46	6,93	0,71	-3,11	6,76	8,7	7,8	7	1,90
inkE inkjet	0	5,72	1009	4,11	3,36	2,12	-0,80	3,16	0,3	7,2	3,3	0,17
	2	4,32	826	3,55	1,71	1,76	-0,84	1,56	-2,0	7,0	2,9	0,53
	4	5,11	851	4,28	1,98	1,94	-0,91	1,78	-0,1	7,2	2,9	1,03
	6	5,97	930	4,36	3,59	1,93	-0,90	3,42	-1,4	6,7	3,2	0,93
	8	8,42	1342	5,26	6,09	2,49	-0,98	5,93	0,5	8,8	3,8	0,63

Zmíněná podobnost systémů *inkE* (model V.) a *inkA* (model II.) na inkjetovém papíru vedla k jejich dalšímu zkoumání. Bylo provedeno ověření korelace pomocí hodnocených parametrů kritérií ΔE^*_{294} a ΔE^*_{S294} . Index 294 znamená výpočet parametrů při hodnotě dávky záření $294,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, jednalo se o maximální dosaženou hodnotu osvitů u testu světlostálosti systému s inkoustem *inkE* na inkjetovém papíru. Hodnoty daných parametrů byly vždy pro oba systémy vyneseny do grafu a proloženy lineární závislostí. Korelace byla potvrzena vysokými hodnotami korelačních koeficientů. Vynesené závis-

losti uvádí obrázek 8.20. Při eliminaci čistého inkoustu (RNZ) se podobnost systémů inkoustů *inkE* a *inkA* na inkjetovém papíře ještě zvýšila. Na základě tohoto zjištění by bylo možné zařadit systém s inkoustem *inkE* na inkjetovém papíru též do modelu II.



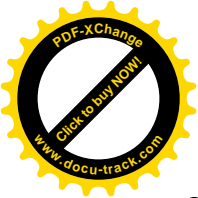
Obr. 8.20 Korelace mezi hodnocenými parametry ΔE^*_{294} a ΔE^*_{S294} (včetně a bez vzorku referenční nulové závislosti – RNZ) u systémů s inkousty *inkE* a *inkA* na inkjetovém papíru

Jako problematické byly vyhodnoceny systémy *inkB* a *inkE* na testovacím papíru. Některé odchylky u chování inkoustů lze vysvětlit například nečistotami zanesenými během přípravy. Nezanedbatelný vliv mohou mít nepředvídatelné vlivy během měření (došlo například k výpadku elektrického proudu, k různě dlouhým časovým prodlevám během celodenního měření) nebo počáteční špatné změření referenčních hodnot jednotlivých vzorků, ke kterým byla v průběhu osvitů počítána barvová odchylka a další hodnocené veličiny. Zásadní vliv mohl mít inkoust u vzorku referenční nulové závislosti (RNZ), vůči kterému byly srovnávány ostatní vzorky s inkousty obsahujícími UV stabilizátor a vyhodnocována účinnost UV stabilizace.

8.6 Vzorky inkoustů připravené z pasty P2 – rozdělení do modelů

V průběhu práce došlo také k přípravě druhé pigmentové pasty označené P2, s jejíž pomocí byly připraveny inkousty se stejným obsahem polymerní sušiny (viz Kap. 7.2.3). Došlo tak k eliminaci vlivu obsahu polymeru (potažmo viskozity) inkoustů. Tyto systémy byly opět podrobeny testům světlostalosti, vyhodnoceny pomocí primárního kritéria a byly jim přiřazeny definované modely chování. Rozdělení systémů a jejich stručnou charakteristiku z hlediska účinnosti UV stabilizace uvádí tabulka 8.8.

Z přehledu v tabulce 8.7 vyplývá, že inkousty s konstantním obsahem pojiva a rostoucím podílem UV stabilizátoru připravené modifikovaným postupem (Pasta 2) z velké části nesplňují podmínky pro účinnou UV stabilizaci. Jediné systémy, u kterých UV stabilizace probíhala, tvořili inkoust *inkA* a *ink325* (viz Tab. 7.9) nanesené na filtračním papíru. V případě inkoustu *inkA* se jednalo o již dříve zmíněné kopolymerní specifické aditivum statistického charakteru INKA (MPEG550MA/HEMA/TIN) s navázaným UV absorbérem Tinuvin R 796. Rozdíl u tohoto systému, oproti těm připraveným z pigmentové pasty P1, byl ve vzorku referenční nulové závislosti, který tvořil pouze kopolymer IN-



KA11 (MPEG550MA/HEMA, viz Tab. 7.3) smíchaný s požadovaným množstvím pigmentové pasty P2 . V případě inkoustu *ink325* se jednalo o kopolymerní specifické aditivum blokového charakteru GTP325 (BMA/TAA-ol-MA//MAA, viz Tab. 7.3) s UV stabilizátorem typu HALS a nulový referenční vzorek tvořil kopolymer GTP347 (BMA//MAA). Účinnost UV stabilizace u těchto dvou systémů byla úměrná rostoucímu podílu UV stabilizátoru v inkoustech. Důležitý zde byl poznatek, že UV stabilizace probíhala pouze na filtračním papíru – jedná se o velmi savý substrát. Uvedené systémy vykazují chování charakteristické pro model I.

Tab. 8.8 Rozdělení a charakteristika systémů (inkoust nanesený na substrátu) připravených z pasty P2

Model	Systém	Charakteristika
I.	inkA/filtr	Tinuvin R 796, statistický kopolymer, účinná UV stabilizace
I.	ink325/filtr	TAA-ol-MA, blokový kopolymer, účinná UV stabilizace
II.	inkE/epson	Tinuvin R 796, statistický kopolymer, částečná UV stabilizace
II.	inkB/filtr	TAA-ol-MA, statistický kopolymer, částečná UV stabilizace
II.	ink325/inkjet	TAA-ol-MA, blokový kopolymer, částečná UV stabilizace
III.	inkB/epson	TAA-ol-MA, statistický kopolymer
IV.	inkA/epson	Tinuvin R 796, statistický kopolymer
IV.	inkB/inkjet	TAA-ol-MA, statistický kopolymer
IV.	inkB/test	TAA-ol-MA, statistický kopolymer
IV.	inkE/inkjet	Tinuvin R 796, statistický kopolymer
IV.	inkA/keramika	Tinuvin R 796, statistický kopolymer
IV.	inkE/filtr	Tinuvin R 796, statistický kopolymer
IV.	ink325/test	TAA-ol-MA, blokový kopolymer
V.	inkA/inkjet	Tinuvin R 796, statistický kopolymer, některé konc. po čase ano
V.	inkA/test	Tinuvin R 796, statistický kopolymer
V.	inkE/test	Tinuvin R 796, statistický kopolymer, pouze 2 hm. %
V.	inkE/keramika	Tinuvin R 796, statistický kopolymer
V.	ink325/inkjet	TAA-ol-MA, blokový kopolymer
V.	ink325/epson	TAA-ol-MA, blokový kopolymer

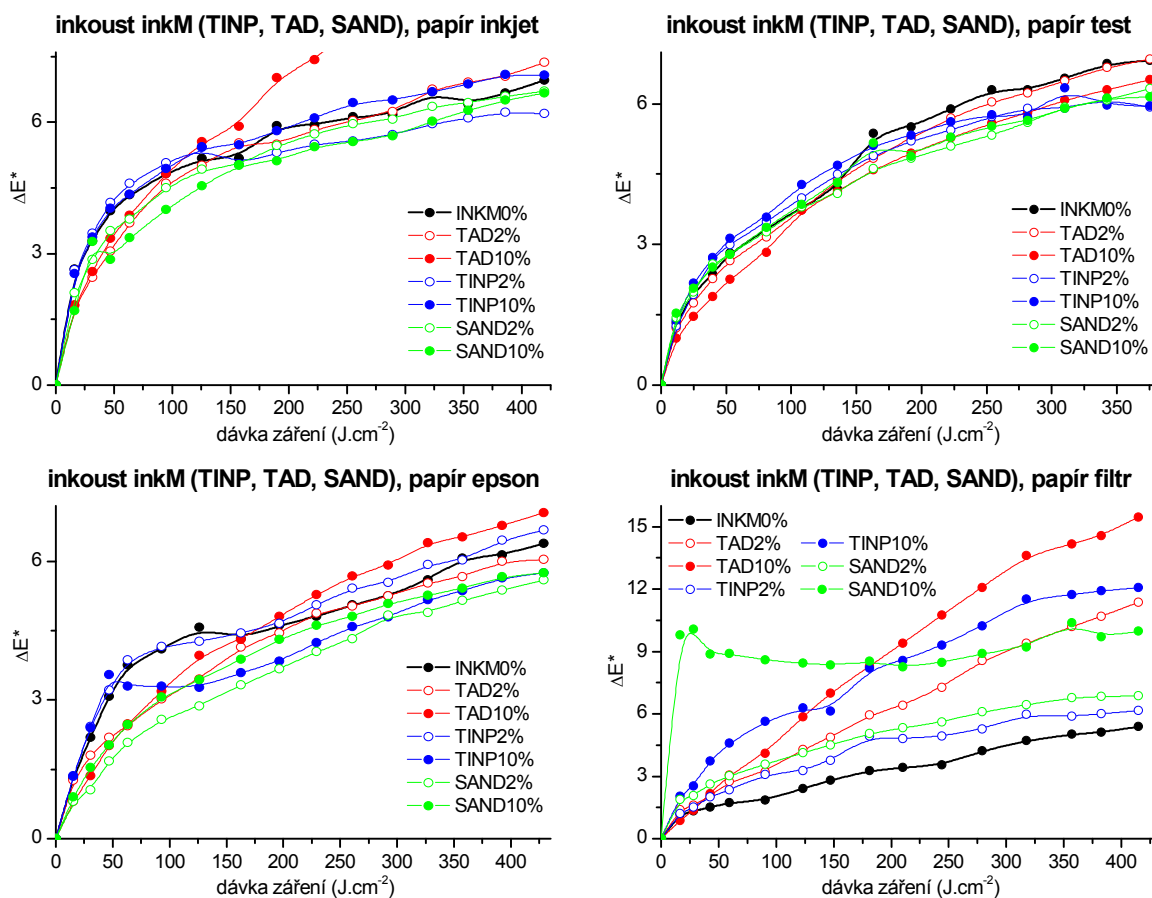
Chování charakteristické pro model II. jevíly inkoust *inkE* na papíru Epson, inkoust *ink325* na inkjetovém papíru a inkoust *inkB* na filtračním papíru. U prvních dvou zmíněných systémů byla účinnost UV stabilizace vzorků úměrná jejich rostoucímu podílu UV stabilizátoru, ale pouze do určitých hodnot dávky záření, u kterých došlo k protnutí RNZ závislostí ΔE^* na dávce záření a dále již UV stabilizace účinná nebyla. Naopak inkoust *inkB* na filtračním papíru ze začátku osvitů nebyl stabilizován, ale v průběhu osvitů se zvýšila hodnota barvové odchylky ΔE^* vzorku RNZ.

U modelu V. se vyskytuje pouze několik odchylek, kdy UV stabilizace probíhá (u inkoustu *inkA* na inkjetovém papíru vzorky s obsahem 2 a 4 hm. % UV stabilizátoru a u inkoustu *inkE* na testovacím papíru vzorek s obsahem 2 hm. % UV stabilizátoru). U ostatních vzorků charakteristických svým chováním pro modely III. a IV. UV stabilizace účinná nebyla. Z poznatků u modelů III. a IV. vyplývá, že pouhý nános kopolymeru INKA11 (bez UV stabilizátoru) na vzorku RNZ způsobil nejvyšší účinnost UV stabilizace oproti vzorkům obsahujícím UV stabilizátor. Tyto vzorky navíc s rostoucím podílem UV stabilizátoru stále více degradovaly.

8.7 Vzorky inkoustů s přídavkem monomerního UV stabilizátoru

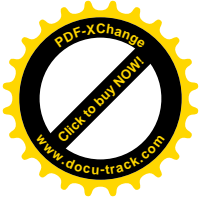
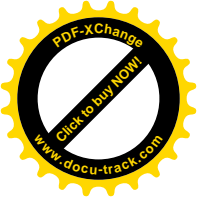
Pro srovnávací účely byly připraveny inkousty obsahující přídavek 2 a 10 hm. % monomerních UV stabilizátorů různých typů. Inkoust byl označen jako *inkM*. UV stabilizátory nebyly nijak navázány v pojivovém systému, byly použity jako práškové aditivum během přípravy inkoustu (viz Tab. 7.6). Jednalo se o tyto typy monomerních UV stabilizátorů: *TINP* – UV absorbér (UVA) benzotriazolového typu Tinuvin-P, *TAD* – UV stabilizátor typu stericky stíněných aminů (HALS) triacetondiamin a

SAND – fotoreaktivní UV stabilizátor (obsahující v molekule současně skupiny UVA i HALS) Sanduvor PR-31. Výsledné inkousty byly nanášeny na inkjetový, testovací, Epson a filtrační papír, byly podrobeny testům světlostálosti a byla vyhodnocena účinnost UV stabilizace těchto vzorků. Závislosti hodnot barvových odchylek ΔE^* na dávce záření těchto systémů znázorňuje obrázek 8.21.



Obr. 8.21 Závislosti barvové odchylky ΔE^* na dávce UV záření u inkoustů inkM (obsahujících přídavek monomerních UV stabilizátorů TINP, TAD a SAND) nanášených postupně na inkjetovém, testovacím, Epson a filtračním papíru

Výsledky účinnosti monomerních UV stabilizátorů souhrnně uvádí tabulka 8.9. Z uvedených výsledků vyplývá, že UV stabilizace účinně probíhala při použití monomerního UV stabilizátoru Sanduvor PR-31 na inkjetovém, testovacím a Epson papíru. Dále došlo k účinné UV stabilizaci u vzorku inkoustu obsahujícího monomerní UV stabilizátor typu HALS (triacetondiamin) na testovacím papíru. U vzorků s UV stabilizátorem typu HALS nanášených na inkjetovém a Epson papíru UV stabilizace probíhala, ale pouze do určité limitní hodnoty dávky záření, po jejímž překročení jevíly vzorky oproti vzorkům RNZ větší barvou odchylku ΔE^* . Naopak u vzorku s UV absorbérem Tinuvin-P probíhala UV stabilizace až po dosažení určité dávky záření. Problematický průběh UV stabilizace nastal u vzorků obsahujících v inkoustu monomerní UV absorbér Tinuvin-P. Na papíru Epson probíhala stabilizace pouze u vzorku s obsahem 10 hm. % stabilizátoru a na inkjetovém papíru naopak u vzorku s obsahem 2 hm. %. Jako zcela nevhodný pro použití monomerních UV stabilizátorů všech zmíněných typů se ukázal filtrační papír.



Tab. 8.9 Charakteristika inkoustů inkM obsahujících monomerní UV stabilizátory podle účinnosti UV stabilizace

Model	Systém	Charakteristika
I.	inkM (SAND)/inkjet	UV stabilizace účinná u všech koncentrací UV stabilizátoru
I.	inkM (TAD)/test	UV stabilizace účinná u všech koncentrací UV stabilizátoru
I.	inkM (SAND)/test	UV stabilizace účinná u všech koncentrací UV stabilizátoru
I.	inkM (SAND)/epson	UV stabilizace účinná u všech koncentrací UV stabilizátoru
II.	inkM (TAD)/inkjet	UV stabilizace účinná pouze do určité dávky záření
II.	inkM (TINP)/test	UV stabilizace účinná až po určité dosažené dávce záření
II.	inkM (TAD)/epson	UV stabilizace účinná pouze do určité dávky záření
IV.	inkM (TAD)/filtr	UV stabilizace neúčinná
IV.	inkM (TINP)/filtr	UV stabilizace neúčinná
IV.	inkM (SAND)/filtr	UV stabilizace neúčinná
V.	inkM (TINP)/inkjet	UV stabilizace účinná částečně u VZ s 2 hm. % UV stabilizátoru
V.	inkM (TINP)/epson	UV stabilizace účinná pouze u VZ s 10 hm. % UV stabilizátoru

Porovnání účinnosti UV stabilizace mezi jednotlivými systémy (inkousty s obsahem UV stabilizátorů nanesené na různých substrátech) obsahujícími chemicky vázaný UV stabilizátor (specifické kopolymerní aditivum s přednostní funkcí UV stabilizace) a monomerní UV stabilizátor znázorňuje souhrnně tabulka 8.10. Tabulka stručně uvádí, do kterého modelu svým charakteristickým chováním patří dané systémy připravené obecně třemi různými postupy. Z tabulky vyplývá, že oproti stabilizátorům chemicky vázaným v kopolymerním specifickém aditivu se účinnost UV stabilizace monomerních UV stabilizátorů přidávaných do inkoustu liší. Z výsledků je patrné, že monomerní UV stabilizátor typu HALS přidávaný jako aditivum do inkoustu stabilizuje vůči UV záření inkousty na inkjetovém a testovacím papíru lépe, než UV stabilizátor HALS vázaný v kopolymerním specifickém aditivu. V případě stejného inkoustu naneseného na papíru Epson je přidávaný monomerní UV stabilizátor dokonce jediná možnost, jak zajistit UV stabilizaci vzorku, ale je výhodnější použít nižší koncentraci UV stabilizátoru.

Tab. 8.10 Porovnání účinnosti UV stabilizace mezi UV stabilizátory navázanými v kopolymerním specifickém aditivu a monomerními UV stabilizátory přidávanými do inkoustu

Typ UV stabilizátoru	Systém	Model			Monomerní UV stabilizátor je vzhledem ke vázanému UV stab. v rámci systému:
		P1 ^{a)}	P2 ^{b)}	M ^{c)}	
UVA	inkA/inkjet	I. / II.	V.	V.	problematický, účinná jen určitá konc.
UVA	inkA/test	I.	V.	II.	pouze částečně účinný
UVA	inkA/epson	II.	IV.	V.	problematický, účinná jen určitá konc.
UVA	inkA/filtr	-	I.	IV.	neúčinný
UVA	inkE/inkjet	V.	IV.	V.	problematický, účinná jen určitá konc.
UVA	inkE/test	V.	V.	II.	také problematický
UVA	inkE/epson	II.	II.	V.	problematický, účinná jen určitá konc.
UVA	inkE/filtr	-	IV.	IV.	také neúčinný
HALS	inkB/inkjet	IV.	IV.	II.	jediný účinný, ale pouze částečně
HALS	inkB/test	V.	IV.	I.	účinný
HALS	inkB/epson	III.	III.	II.	jediný účinný
HALS	inkB/filtr	-	II.	IV.	neúčinný

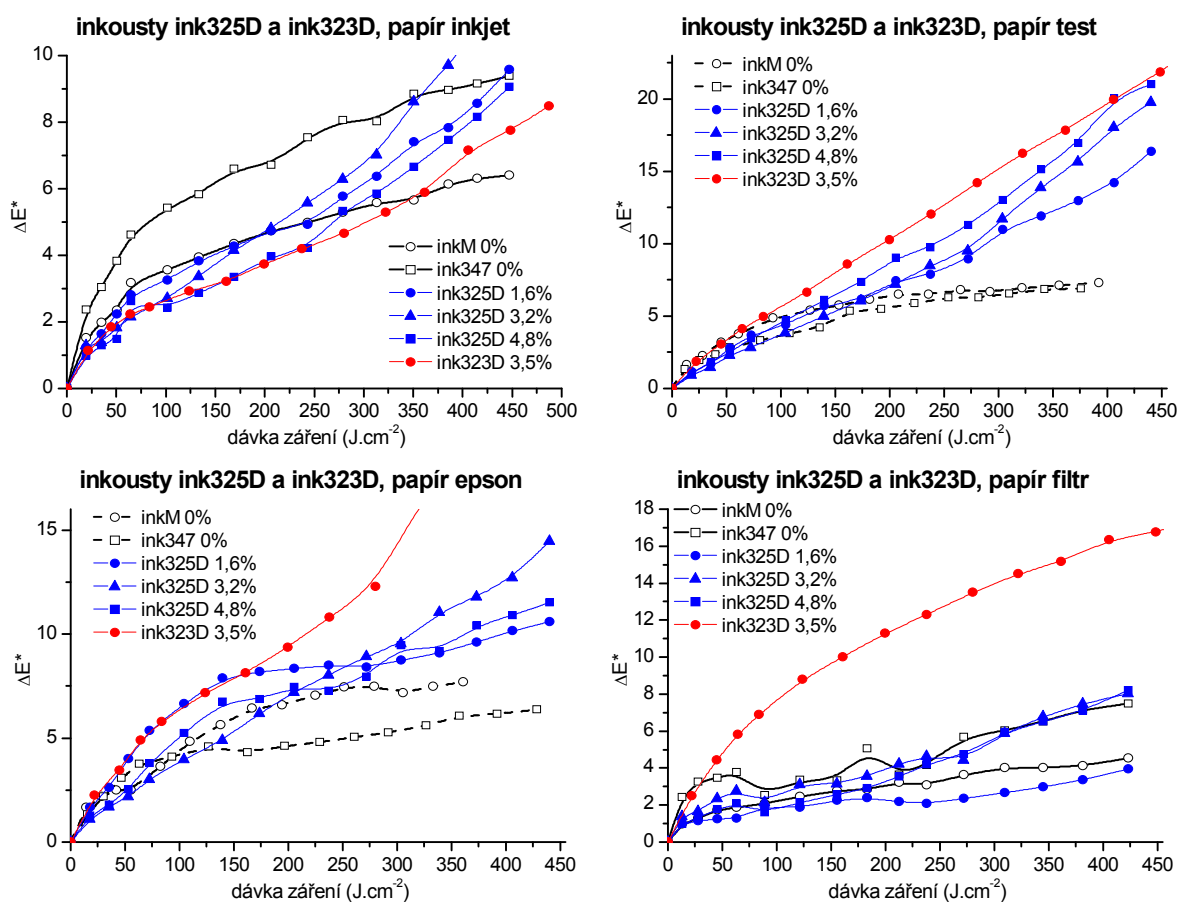
^{a)} vzorky daného systému připraveny použitím Pasty 1, ^{b)} vzorky daného systému připraveny modifikovaným postupem z Pasty 2, ^{c)} vzorky obsahují monomerní UV stabilizátor a připraveny použitím Pasty 2

8.8 Vzorky disperzantů pro inkousty obsahující UV stabilizátor

Pro srovnávací účely byly též připraveny vzorky disperzantů obsahující navázaný UV stabilizátor. Disperzanty byly připraveny pomocí polymerace GTP, jednalo se tedy o blokové kopolymery,

v nichž jeden blok tvořil statistický kopolymer obsahující UV stabilizátor TAA-ol-MA. Přesně se jednalo o tyto syntetizované produkty (viz Tab. 7.3): *GTP325* (BMA/TAA-ol-MA//MAA) a *GTP323* (BMA/TAA-ol-MA//DMAEMA). Disperzant *GTP325* byl syntetizován ve více variantách s různým hmotnostním podílem UV stabilizátoru. V disperzantech byl následně dispergován žlutý pigment PY 74 pomocí ultrazvukového homogenizátoru a tak byly připraveny inkousty *ink325D* resp. *ink323D* obsahující 1,6 hm. %, 3,2 hm. % a 4,8 hm. % resp. 3,5 hm. % UV stabilizátoru TAA-ol-MA. Tyto inkousty byly standardním způsobem naneseny na papíry a provedeny testy světlostalosti a vyhodnocení účinnosti UV stabilizace. Závislosti hodnot barvových odchylek ΔE^* na dávce záření těchto systémů znázorňuje obrázek 8.22.

Pro vzorek referenční nulové závislosti (RNZ) byly jako inkousty bez obsahu UV stabilizátoru použity dva dříve připravené inkousty použité při měření systémů s inkousty *inkM* a *ink325*. Oba byly připravené z pigmentové pasty P2, kopolymeru *GTP347* (BMA//MAA) a vody. Rozdíl mezi nimi byl v poměru obsahu kopolymeru *GTP347* a vody. Procentuální poměr obsahu *GTP347* : H₂O u prvního inkoustu označeného v grafech jako *inkM 0%* činil přibližně 51 : 29 a u inkoustu označeného *ink347 0%* činil 3 : 78. Inkoust *inkM 0%* byl oproti *ink347 0%* viskóznější. Během testů světlostalosti daných inkoustů nebyly vždy při každém testu ozařovány také vzorky RNZ. Současně se zkoumanými vzorky s obsahem UV stabilizátoru byly vzorky RNZ ozařovány pouze během testů inkoustu *ink325D* nanesených na inkjetovém a filtračním papíru. Do grafů závislosti barvové odchylky na dávce záření u testovacího a Epson papíru byly převzaty RNZ z testů předešlých inkoustů *inkM* a *ink325* na příslušných papírech. Tyto RNZ neozařované během testu zároveň se sledovanými inkousty jsou v grafech označeny čárkovanou čarou. U systému *ink323D* byly ozařovány během jednoho testu světlostalosti všechny vzorky na daných papírech najednou a nebyla použita RNZ. Výsledné závislosti ΔE^* na dávce záření inkoustu *ink323D* na příslušných papírech byly zobrazeny v grafech současně s výsledky inkoustů *ink325D*.



Obr. 8.22 Závislosti barvové odchylky ΔE^* na dávce UV záření u inkoustů *ink325D* a *ink323D* obsahujících navázaný UV stabilizátor přímo v disperzantu a nanesených postupně na inkjetovém, testovacím, Epson a filtračním papíru

Jak ilustruje obrázek 8.22, vyhodnocení účinnosti UV stabilizace silně závisí na referenční nulové závislosti, vůči které se vzorky porovnávají. Samotné vzorky RNZ degradují rozdílně. Tento rozdíl mohl být způsoben nestejným obsahem kopolymeru GTP347 nebo méně pravděpodobně okolními podmínkami při jednotlivých testech světlostálosti. U inkjetového a filtračního papíru degradoval více vzorek RNZ s naneseným méně viskózním inkoustem *ink347 0%*. U papíru Epson byla situace opačná, více degradoval vzorek s viskóznějším inkoustem obsahujícím vyšší podíl kopolymeru GTP347. U papíru testovacího se oba vzorky RNZ chovaly z hlediska své degradace UV zářením velmi podobně.

Jak ilustruje obrázek 8.22, při použití blokových kopolymerních disperzantů *GTP325* i *GTP323* s navázanou skupinou UV stabilizátoru typu HALS (TAA-ol-MA) pro přípravu inkoustu s pigmentem PY 74 docházelo během osvitů vzorků na inkjetovém papíru k účinné UV stabilizaci. Tento systém splňoval vlastnosti charakteristické pro model II. – do určité limitní hodnoty dávky záření UV stabilizace probíhala. Účinnost UV stabilizace byla úměrná rostoucímu podílu navázaného UV stabilizátoru v kopolymerním disperzantu *GTP325*. Disperzant *GTP323* byl připraven pouze s jednou koncentrací UV stabilizátoru a proto nebylo možné vliv koncentrace UV stabilizátoru na účinnost UV stabilizace upřesnit. Účinnost UV stabilizace disperzantu *GTP323* však byla oproti *GTP325* vyšší. Vlastnosti charakteristické pro model II. splňuje také inkoust *ink325D* na testovacím papíru. UV stabilizace v tomto případě nebyla nijak výrazná, její účinek nebyl úměrný nárůstu podílu UV stabilizátoru a již při relativně nízkých dávkách UV záření byly stabilnější vzorky RNZ. Vzorek inkoustu *ink323D* nanesený na testovacím papíru nevykazoval žádný účinek UV stabilizace, svým chováním se řadil do modelu III. nebo IV. Vzhledem k absenci dalších koncentrací UV stabilizátoru v tomto systému nebylo možné model přesněji specifikovat. Závislost ΔE^* na dávce záření u tohoto systému měla lineární průběh. Svým chováním se řadily do modelu III. nebo IV. také systémy s inkoustem *ink323D* nanesené na filtračním a Epson papíru. Na filtračním papíru degradoval inkoust výrazně silněji, než oba vzorky RNZ a všechny vzorky s naneseným inkoustem *ink325D*. U papíru Epson s tímto inkoustem nastala kolem hodnoty dávky záření $250 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ výrazná změna závislosti ΔE^* na dávce záření a barvová odchylka se prudce zvýšila. Inkoust *ink325D* nanesený na Epson papíru byl svým chováním charakteristický pro model V. – u vzorku s nejnižším obsahem UV stabilizátoru neprobíhala UV stabilizace a u dalších dvou s vyšším podílem UV stabilizátoru pouze do určité limitní hodnoty dávky záření. V závislosti na vzorku RNZ, vůči kterému se hodnotil, se inkoust *ink325D* nanesený na filtračním papíru řadil do modelu II. nebo V. U vzorku s nejnižším obsahem UV stabilizátoru probíhala UV stabilizace účinněji než u obou vzorků RNZ. Rozdělení do modelů charakterizujících chování disperzantů během UV stabilizace souhrnně uvádí tabulka 8.11.

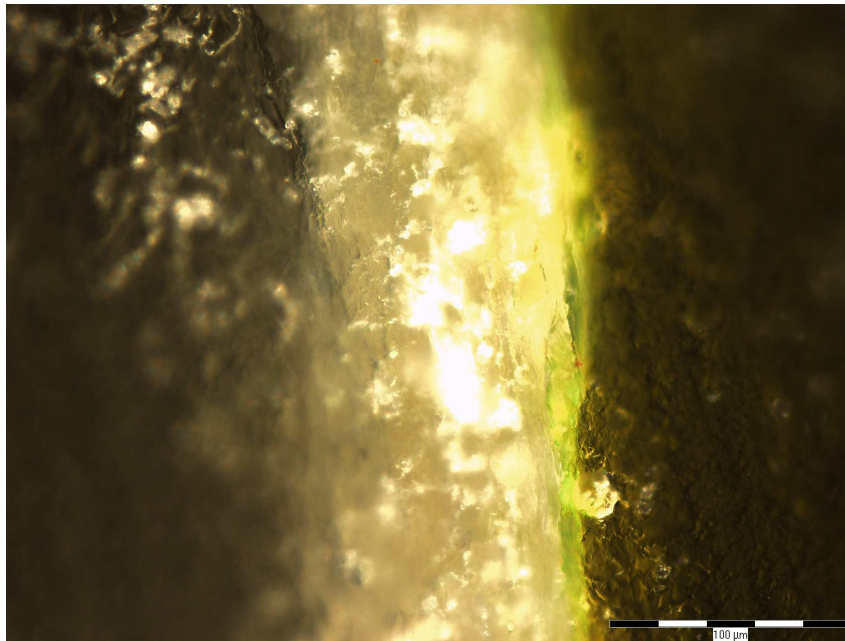
Tab. 8.11 Modely chování UV stabilizace disperzantů s navázaným UV stabilizátorem TAA-ol-MA

Papír	GTP325	GTP323
	Chování podle modelu:	
Inkjetový	II.	II.
Testovací	II.	III. nebo IV.
Epson	V.	III. nebo IV.
Filtrační	II. nebo V.	III. nebo IV.

8.9 Rozbor vzorků pořízených optickou mikroskopií

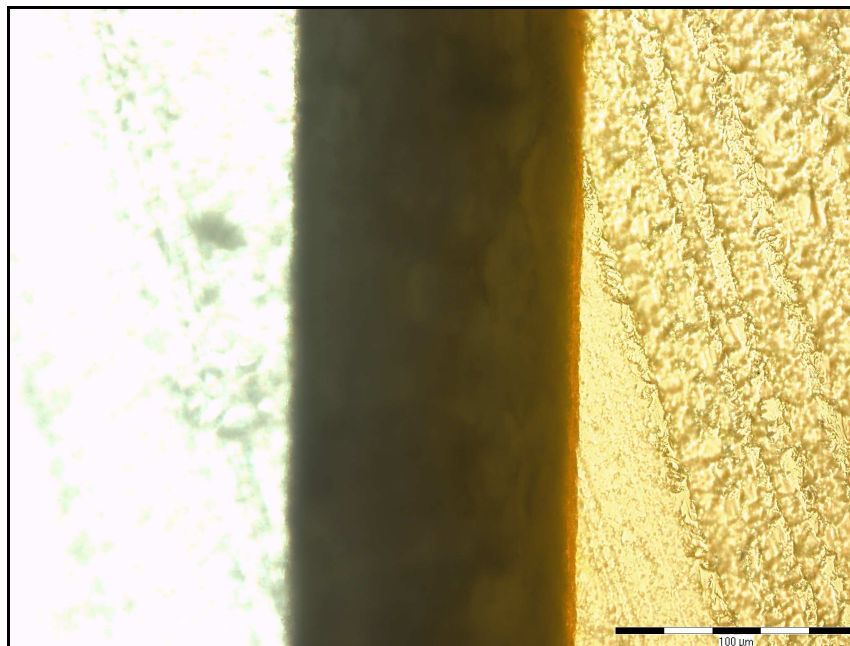
Uváděné výsledky se vztahují ke kapitole 7.3 Stanovení tloušťek metodou optické mikroskopie. Obrázek 8.23 znázorňuje mikroskopický snímek příčného řezu inkjetovým papírem. V celém svém průřezu byl papír tvořen jednotnou vrstvou. Povrch papíru z obou stran nebyl příliš hladký. Tloušťka papíru sledovaných vzorků nebyla rovnoměrná – kolísala v rámci archu papíru. Nanesený pigmentový inkoust byl relativně rovnoměrně rozprostřen na povrchu papíru a v menší míře penetroval hlouběji do papíru. Bylo analyzováno více snímků těchto vzorků. Podle naměřených hodnot barvových vrstev bylo zjištěno, že běžná tloušťka opticky tmavé žluté pigmentové vrstvy byla přibližně 10–20 μm a na některých místech penetroval inkoust až do hloubky maximálně 40 μm . Ze snímků nebylo zcela zřejmé, zda byla vrstva na povrchu nebo uvnitř papíru. V rámci získaných výsledků se předpokládá, že inkoust

z větší části penetroval do hmoty papíru. Strana papíru s nanesenou a zaschlou vrstvou inkoustu vykazovala na získaných snímcích vyšší hladkost.



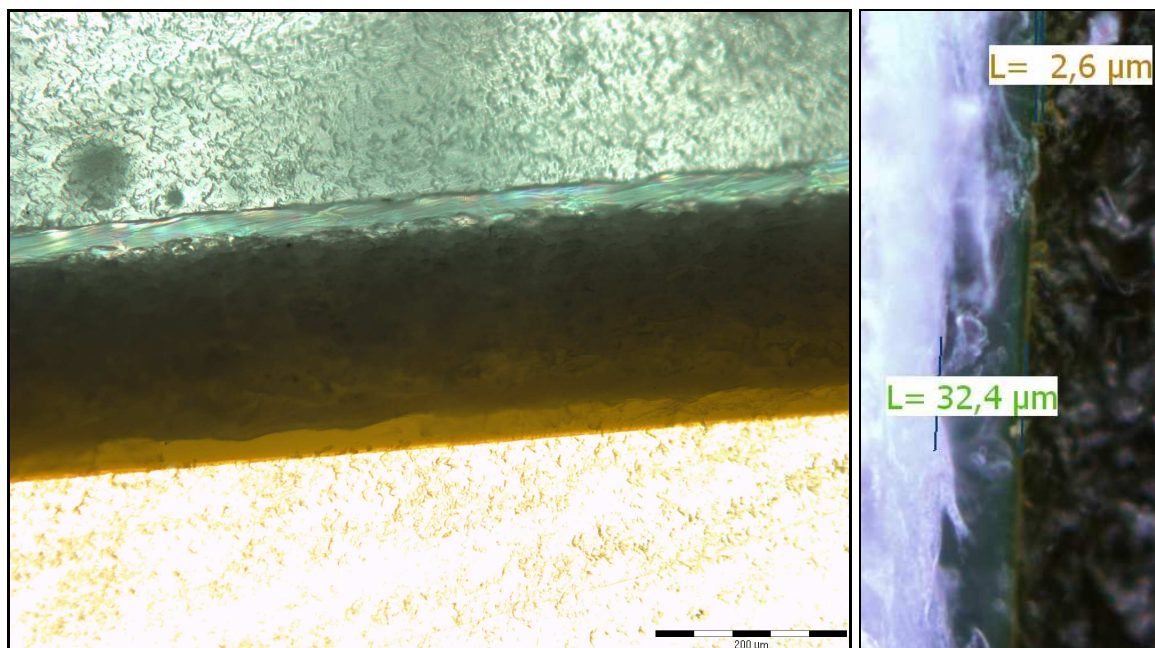
Obr. 8.23 Mikroskopický snímek příčného řezu inkjetovým papírem s nanesenou vrstvou pigmentového inkoustu získaný metodou snímání na průchod světla s předřazeným polarizačním filtrem

Obrázek 8.24 znázorňuje mikroskopický snímek příčného řezu testovacím papírem. Papír byl v celém svém průřezu tvořen jednotnou vrstvou, z obou stran vykazoval vysokou hladkost, což potvrdilo údaj výrobce o strojním hlazení papíru. Tloušťka papíru sledovaných vzorků byla velmi rovnoměrná – v rámci archu minimálně kolísala. Nanesený pigmentový inkoust byl rovnoměrně rozprostřen na povrchu papíru a velmi slabě penetroval hlouběji do papíru. Bylo analyzováno více snímků vzorků a podle naměřených hodnot barvových vrstev bylo stanoveno, že běžná tloušťka pigmentové vrstvy byla přibližně 2–6 μm .

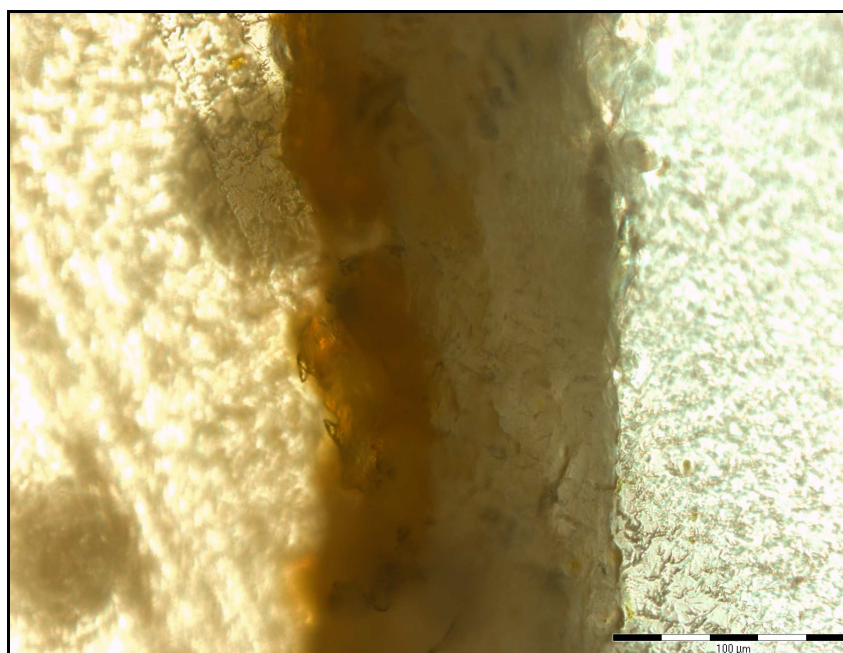


Obr. 8.24 Mikroskopický snímek příčného řezu testovacím papírem s nanesenou vrstvou pigmentového inkoustu získaný metodou snímání na průchod světla

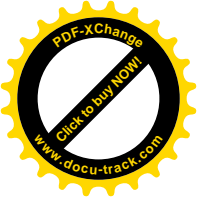
Obrázek 8.25 znázorňuje mikroskopický snímek příčného řezu papírem Epson. Papír se skládal ze tří vrstev: nosné podložky, samotné vrstvy tvořící základ papíru a speciální přijímací vrstvy. Na snímcích z více vzorků naměřená tloušťka podložky byla přibližně 30 μm , tloušťka přijímací vrstvy se pohybovala mezi 30–40 μm . Papír vykazoval vysokou hladkost a uniformní tloušťku v rámci celého archu. Nanesený pigmentový inkoust byl rovnoměrně rozprostřen na povrchu přijímací vrstvy papíru a velmi slabě penetroval hlouběji do vrstvy. Tento jev ilustruje obrázek 8.25b znázorňující tenkou vrstvu žlutého pigmentu na povrchu přijímací vrstvy. Tloušťka této pigmentové vrstvičky se pohybovala většinou v rozmezí 2–5 μm . Při použití metody snímání na průchod světla (viz Obr. 8.25a), při které je zaznamenán obraz celého prosvíceného vzorku, je vidět, že inkoust penetroval skrz přijímací vrstvu částečně i do samotné vrstvy tvořící základ papíru.



Obr. 8.25 Mikroskopický snímek příčného řezu papírem Epson s nanesenou vrstvou pigmentového inkoustu a) vzorek snímáný metodou na průchod světla, b) vzorek snímáný metodou na odraz světla



Obr. 8.26 Mikroskopický snímek příčného řezu filtračním papírem s nanesenou vrstvou pigmentového inkoustu získaný metodou snímání na průchod světla



Obrázek 8.26 znázorňuje mikroskopický snímek příčného řezu filtračním papírem. Papír byl tvořen jednotnou vrstvou celulózy. Papír vykazoval velmi nerovnoměrnou hladkost povrchu a tloušťky papíru v rámci celého archu výrazně kolísaly. Nanesený pigmentový inkoust vždy penetroval do hmoty papíru a hloubka této penetrace závisela na viskozitě inkoustu. Během příprav vzorků nastaly případy, kdy inkoust bez problémů prosákl až na protější stranu papíru. Na snímku je vidět zadržování pigmentu ve hmotě papíru ze strany nánosu inkoustu.

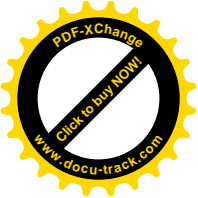
8.10 Diskuse

Z hlediska typu UV stabilizátoru se častěji jako účinnější jevil UV absorbér Tinuvin R 796 benzotriazolového typu oproti UV stabilizátoru typu stericky stíněných aminů TAA-ol-MA. Chování Tinuvinu R 796 bylo také velmi často během UV stabilizace charakteristické pro model V., do kterého se řadily systémy částečně fungující a vykazující různé odchylky. Velmi dobré výsledky vykazoval UV absorbér při použití s barvivovým inkoustem naneseným na všech zkoumaných papírech. Oproti tomu UV stabilizátor TAA-ol-MA vykazoval účinnou UV stabilizaci s barvivovým inkoustem pouze na filtračním papíru. Specifické kopolymerní aditivum s přednostní funkcí UV stabilizace obsahující chemicky navázaný UV absorbér Tinuvin R 796 by bylo možné úspěšně použít pro systémy využívající barvivové inkousty.

Účinnou UV stabilizaci použitých kopolymerních produktů potvrzuje také pokus provedený se samotnými kopolymery INKA a INKB nanesenými na zkoumané papíry a podrobené testům světlostalosti (viz Kap 7.6, Obr. 7.13). U inkjetového papíru byla při použití obou typů UV stabilizátorů degradace papíru snížena, UV absorbér Tinuvin R 796 se ukázal jako účinnější než TAA-ol-MA. U papíru testovacího nebyl účinek tak výrazný a UV absorbér navíc stabilizoval papír pouze do určité limitní hodnoty dávky záření.

U některých kombinací substrátů a připravených inkoustů byl prokázán vliv koncentrace UV stabilizátoru chemicky navázaného v kopolymerním produktu na účinnost UV stabilizace. S rostoucím podílem UV stabilizátoru navázaného v kopolymerním aditivu byla UV stabilizace účinnější. Přehled účinnosti UV stabilizace udává tabulka 9.1 v kapitole Závěr. Dle literatury (viz Kap. 5.2.4.2) stačí pro dostatečnou účinnost UV stabilizace s použitím UV stabilizátoru typu HALS jeho relativně malé množství v porovnání s použitím UV absorbérů (viz Kap. 5.2.3), jejichž účinnost UV stabilizace je závislá na koncentraci a tloušťce vrstvy. Pokud by větší množství HALS mělo negativní vliv na účinnost UV stabilizace, dalo by se tak vysvětlit chování závislosti ΔE^* na dávce záření u inkoustů s TAA-ol-MA, kde účinek UV stabilizace probíhal nepřímo úměrně rostoucímu podílu UV stabilizátoru v kopolyměru. Toto chování bylo charakteristické pro model III.

Z hlediska chemické stability pojivových systémů a možných degradačních procesů bylo velmi pravděpodobné, že polyakrylátové absorpce UV záření neposkytovaly volné radikály. Polyakrylátové skupiny jsou velmi odolné vůči UV záření, stejně jako na nich přítomné esterové skupiny. Látkou schopnou absorbovat UV záření byly právě UV stabilizátory navázané na akrylátové skupiny. Jediná možnost jak rozrušit polyakrylátové polymery mohla vést přes singletový kyslík, který mohl dle literatury vznikat absorpcí UV záření žlutým pigmentem PY 74 za přítomnosti vzdušného kyslíku. Nelze však opomenout přítomnost různých aditiv (většinou neznámého složení) v systému. Velký vliv na fotodegradaci mohly mít opticky zjasňující prostředky z papírů, neznámá aditiva v papírech, či různé nečistoty. FTIR analýzou vodních výluhů papírů byla stanovena přítomnost různých chemických látek a potvrzena složitost tohoto komplexního systému. U inkjetového papíru byla zjištěna přítomnost octanu zinku, tato látka se používá např. pro zvýšení stálosti papírů vůči vlhkosti. Literatura [x] uvádí možnost reakce fenolické hydroxylové skupiny vyskytující se také v práci použitým UV absorbérem benzotriazolového typu s látkami obsahujícími kovy např. zinek, při které dochází k rozrušení intramolekulárního vodíkového můstku a intenzivnímu žloutnutí. Právě u systémů obsahujících inkousty s UV absorbérem Tinuvin R 796 nanesené na inkjetovém papíru probíhala UV stabilizace bez problémů, ke zmíněné reakci pravděpodobně nedocházelo, nebo bylo žloutnutí způsobené zmíněnou reakcí v přítomnosti žlutého inkoustu nepostřehnutelné. V papírech byly stanoveny další látky jako karboxymethylcelulóza (pomocná látka při výrobě papíru – inkjetový, testovací, filtrační papír), ligninsulfonát (látka používaná při výrobě papíru – testovací



papír), látka obsahující akrylamid (papír Epson), dále polyvinylalkohol (pocházející s nejvyšší pravděpodobností z polymerní přijímací vrstvy papíru Epson) a škrob (filtrační papír). Bylo sporné, zda nízké pH papíru Epson mělo vliv na průběh UV stabilizace. Vliv pH byl v pevné fázi (zaschlá barvová vrstva) považován za minimální.

Vliv tloušťky barvové vrstvy byl eliminován v průběhu celé práce již během přípravy zkoumaných vzorků (viz Kap. 7.6.1), nicméně rozbor vzorků metodou optické mikroskopie prokázal různé chování naneseného inkoustu na povrchu papírů. V některých případech došlo k penetraci inkoustu do struktury substrátu (inkjetový a filtrační papír) a v jiných došlo naopak k vytvoření tenké pigmentové vrstvičky především na povrchu papíru a k penetraci do struktury papíru došlo jen v malé míře (testovací a Epson papír). V závislosti na míře penetrace inkoustu do papíru byla skutečná tloušťka barvové vrstvy na povrchu u různých typů papírů odlišná. Tento efekt mohl mít vliv na degradaci systému.

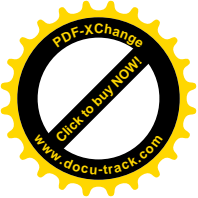
Při vzájemném porovnání závislosti ΔE^* na dávce záření u inkoustů *inkHPA* na všech papírech bylo patrné, že u substrátů s velkou savostí (inkjetový a filtrační papír) došlo k přibližně dvakrát větší barevné změně než u substrátů méně savých (testovací a Epson papír). Je možné, že s hlubší penetrací inkoustu do struktury substrátu docházelo k větší degradaci systému díky přítomnosti málo světlostálých molekul kolorantu rozmístěných ve větším objemu papíru.

Při použití pasty P1 k přípravě inkoustů a následných testech světlostálosti se s rostoucím podílem UV stabilizátoru v inkoustu zvyšoval také obsah kopolymerního produktu v inkoustu a zároveň jeho viskozita. Pozitivní vliv na UV stabilizaci ve funkčních systémech měla kombinace zvyšujícího se obsahu UV stabilizátoru i kopolymerního produktu. Vzájemně byly porovnány závislosti ΔE^* na dávce záření vzorků RNZ připravených z pasty P1 a P2. Tyto vzorky se lišily obsahem kopolymerního produktu – první vzorek RNZ byl připraven z pigmentové pasty P1 a vody, byl relativně málo viskózní; druhý vzorek RNZ byl připraven z pigmentové pasty P2, vody a kopolymerního produktu INKA11 a měl vyšší viskozitu. Srovnáním vzorků připravených z pasty P1 a P2 na různých papírech bylo zjištěno, že závislosti ΔE^* na dávce záření referenčních nulových vzorků bez UV stabilizátoru nanesených na testovacím papíru se jako jediné lišily v míře barevné změny. U ostatních papírů byly závislosti barevných změn obou RNZ na stejném papíru vždy velmi podobné. Z tohoto pozorování vyplývá, že u vzorků na testovacím papíru hrál obsah kopolymerního produktu v inkoustu důležitou roli a měl vliv na účinnost UV stabilizace.

Porovnáním závislosti ΔE^* na dávce záření syntetizovaných produktů INKA a INKB na inkjetovém a testovacím papíru (viz Obr. 7.13) a pigmentových inkoustů nanesených na stejných typech papírů bylo zjištěno, že samotný inkjetový papír účinkem UV záření podléhal větší barevné změně než s nanesenou vrstvou inkoustu. Naopak samotný testovací papír bez barvové vrstvy vykazoval menší barevnou změnu v hodnotách ΔE^* než v případě, kdy na něm byla nanesená vrstva pigmentového inkoustu.

Byla prověřena možnost UV stabilizace systémů s použitím monomerních UV stabilizátorů Tinuvin-P (UVA benzotriazolového typu), triacetondiamin (UV stabilizátor typu stericky stíněných aminů – HALS) a Sanduvor PR-31 (fotoreaktivní UV stabilizátor obsahující v molekule současně skupiny UVA i HALS). Nejlepší výsledky UV stabilizace vykazoval Sanduvor PR-31, podrobnosti o účinnosti všech monomerních UV stabilizátorů uvádí tabulka 8.9.

Mimo použití specifického kopolymerního aditiva statistického charakteru obsahujícího chemicky navázané UV stabilizátory byla prověřena možnost UV stabilizace pigmentového inkoustu pomocí blokových kopolymerních disperzantů obsahujících zabudovaný UV stabilizátor typu HALS. Výsledky testů světlostálosti prokázaly účinnou UV stabilizaci do určité limitní hodnoty dávky záření u inkoustů připravených pomocí těchto disperzantů nanesených na inkjetovém papíru. Podrobnosti o účinnosti UV stabilizace disperzantů na dalších papírech uvádí tabulka 8.11.



9. Závěr

Cílem disertační práce bylo ověření funkčnosti UV stabilizátorů chemicky navázaných na polymerní materiál, který byl součástí filmotvorné vrstvy inkjetového inkoustu. Polymerní materiály byly určeny pro vodu ředitelné pigmentové inkjetové inkousty. Bylo připraveno několik typů kopolymerních produktů methakrylátového typu. Jednalo se jednak o specifická aditiva s přednostní funkcí stabilizace inkoustu (statistické kopolymery), jednak o (blokové) kopolymerní disperzanty pro pigment. Do těchto kopolymerních produktů byly chemicky zabudovány dva různé typy UV stabilizátorů, které během UV stabilizace pracují různými mechanismy. Jednalo se o UV absorbér (UVA) benzotriazolového typu Tinuvin R 796 a o UV stabilizátor TAA-ol-MA typu stericky stíněných aminů (HALS).

Pro přípravu inkoustů byl v práci použit žlutý pigment klasifikovaný jako Pigment Yellow 74. Pro srovnávací účely byl dále použit inkoust obsahující komerční žluté barvivo a pigmentovou disperzi. Inkousty byly nanášeny na různé typy substrátů. Na základě velkého počtu experimentů byl nalezen způsob přípravy vzorků obsahujících přesně definované tloušťky vrstev inkoustu nanesených na různých substrátech. Tyto vzorky simulující tisk byly z hlediska svého složení komplexním a nehomogenním systémem, jednalo se o víceparametrický systém charakterizovaný velkým množstvím vzájemně se ovlivňujících veličin. Z toho důvodu probíhalo vyhodnocování UV stabilizace převážně jako srovnávací studie, byly posuzovány relativní účinky vlivů projevující se ve vzorcích.

Připravené vzorky byly podrobeny urychleným testům světlostalosti pod umělým zdrojem UV záření představovaným střednětlakou rtuťovou výbojkou. K hodnocení účinnosti UV stabilizace byly použity veličiny, respektive závislosti jejich hodnot na dávce UV záření, vhodné pro hodnocení barevnosti tisků a definované v barvovém prostoru CIELAB. Jednalo se především o barvou odchytku ΔE^* , jejíž minimalizace během osvitů UV zářením představovala primární hodnotící kritérium. Sekundární kritéria hodnocení byla odvozena od dalších kolorimetrických veličin jako jasová složka L^* , chromatické souřadnice a^* , b^* , chroma C^* , diference v odstínu ΔH^* a remisní spektrum vzorku. Dalšími měřenými parametry vypovídajícími o účinnosti UV stabilizace byly optická hustota D a lesk. Pro měření kolorimetrických veličin byla použita metoda remisní spektrofotometrie. Za účelem analýzy interakce inkoustu se substrátem byla použita metoda optické mikroskopie řezu vzorku provedeného mikrotomem. Byly určeny základní chemické, fyzikální a tiskové vlastnosti charakterizující substráty.

Bylo definováno několik modelů chování vzorků během osvitů charakterizujících účinnost UV stabilizace. Na základě primárního kritéria minimalizace ΔE^* bylo provedeno roztřídění vzorků tak, aby vyhovovaly svým chováním v průběhu osvitů definovaným modelům. Vzorky byly dále hodnoceny pomocí sekundárních kritérií.

Byly připraveny látky obsahující UV stabilizátory chemicky zabudované v kopolymeru methakrylátového typu a byla prokázána možnost použít tyto látky pro UV stabilizaci inkoustu. Na účinnost UV stabilizace měl zásadní vliv substrát a typ UV stabilizátoru. Jako účinnější při UV stabilizaci pigmentového inkoustu se projevil UV absorbér benzotriazolového typu Tinuvin R 796 chemicky zabudovaný ve specifickém kopolymerním aditivu. Velmi dobré výsledky jevil také během UV stabilizace barvivového inkoustu. UV stabilizátor TAA-ol-MA typu stericky stíněných aminů chemicky zabudovaný v blokovém kopolymerním disperzantu projevil za určitých podmínek také pozitivní účinky při UV stabilizaci pigmentu během osvitů. Dále bylo zjištěno, že specifické kopolymerní aditivum nanesené na papíru brání jeho degradaci v důsledku UV záření.

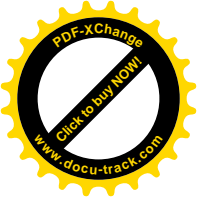
Ideální prezentací výsledků – vzhledem k jejich velkému množství a relativní různorodosti – byla jejich sumarizace do tabulky s důrazem na cíl práce, kterým bylo vyhodnocení účinnosti několika typů UV stabilizátorů zabudovaných v kopolymerních systémech. Tabulka 9.1 jasně udává, u jakých systémů byla UV stabilizace účinná. Účinnost byla přesně definována třemi stavy:

- 1 – UV stabilizace byla účinná, systém vyhovoval primárnímu hodnotícímu kritériu, průběh stabilizace vykazoval jasnou závislost s koncentrací UV stabilizátoru
- 2 – UV stabilizace byla částečně účinná, vyskytly se různé odchylky a rozpory s koncentrací stabilizátoru v systému
- 3 – UV stabilizace nebyla účinná, referenční vzorek bez přídavku UV stabilizátoru byl stálejší

Tab. 9.1 Vyhodnocení účinnosti UV stabilizace u všech zkoumaných systémů

Model	UV stabilizátor	Inkoust	Substrát	Kolorant	Účinnost UV stabilizace
I.	Tinuvin R 796	inkA	Inkjet Test	Pasta P1	1
	Tinuvin R 796 TAA-ol-MA	inkA inkB	Test	Disperze DP	1
	Tinuvin R 796	inkA	Inkjet Test Epson Filtr	HP Dye	1
	TAA-ol-MA	inkB	Filtr	HP Dye	1
	Tinuvin R 796 TAA-ol-MA	inkA ink325	Filtr	Pasta P2	1
II.	Tinuvin R 796	inkA inkE	Epson	Pasta P1	1
	Tinuvin R 796	inkA	Inkjet	Pasta P1	2
	Tinuvin R 796	inkE	Epson	Pasta P2	2
	TAA-ol-MA	inkB	Filtr		2
	TAA-ol-MA	ink325	Inkjet		2
III.	TAA-ol-MA	inkB	Epson	Pasta P1	3
	Tinuvin R 796	inkA	Keramika		3
	TAA-ol-MA	inkB	Epson	Pasta P2	3
IV.	TAA-ol-MA	inkB	Inkjet	Pasta P1	3
	TAA-ol-MA	inkB	Inkjet Test Epson	HP Dye	3
	Tinuvin R 796 TAA-ol-MA	inkA inkB	Inkjet	Disperze DP	3
	Tinuvin R 796	inkA	Epson		3
	TAA-ol-MA Tinuvin R 796	inkB inkE	Inkjet	Pasta P2	3
	TAA-ol-MA	inkB ink325	Test		3
	Tinuvin R 796	inkA inkE	Keramika Filtr		3
V.	TAA-ol-MA	inkB	Test	Pasta P1	2
	Tinuvin R 796	inkE			2
	Tinuvin R 796	inkE	Inkjet		2
	Tinuvin R 796	inkA		2	
	Tinuvin R 796	inkA inkE	Test	Pasta P2	2
	Tinuvin R 796	inkE	Keramika		3

Ze získaných výsledků vyplývá za určitých podmínek vhodnost použití kopolymerních materiálů se zabudovanými UV stabilizátory v oblasti inkjetových inkoustů. Další výzkum v tomto směru je perspektivní.

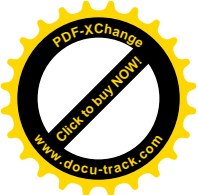


Soupis literatury

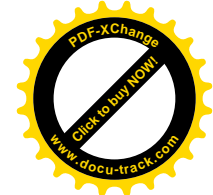
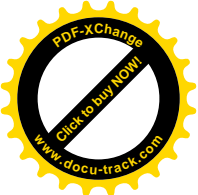
- [1] VOGT, B. *Stability Issues and Test Methods for Ink Jet Materials*. Cologne, 2001. 62 s. Diplomová práce.
- [2] HUE, L.P. Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology. *Journal of Imaging Science and Technology*, 1998, vol. 42, no. 1, s. 49-62.
- [3] JÜRGENS, M.C.: *Preservation of Ink Jet Hardcopies*. 1999, Rochester Institute of Technology: Rochester.
- [4] KIPPAN, H. *Handbook of Print Media*. Berlin: Springer, 2001. 1207 s. ISBN 3-540-67326-1.
- [5] SCHNEIDER, J.M. Continuous Ink Jet Technology. In *IS&T's 50th Annual Conference: A Celebration of All Imaging*, Cambridge, Massachusetts: 1997. s. 313. ISBN 0-89208-199-6.
- [6] Efunda - engineering fundamentals Rapid Prototyping - Ink Jet. [online]. 2005. Dostupné z WWW: <http://www.efunda.com/processes/rapid_prototyping/inkjet.cfm>
- [7] SHERMAN, L.M. Close-Up On Technology - Rapid Prototyping, 3D Printers Lead Growth of Rapid Prototyping. [online]. 2004. Dostupné z WWW: <<http://www.plasticstechnology.com/articles/200408cu3.html>>
- [8] EDERER, I., SEITZ, H., WELISCH, A. Fast ink-jet based process. In *Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin: University of Texas, 1999. s. 631-638.
- [9] WALLACE, D.B. Ink-Jet Applications, Physics, and Modeling - an Industrial / Applied Research View. In *Analysis and Modeling of Industrial Jetting Processes, workshop*, Minneapolis, MN, USA: 2001. s.
- [10] YANG, Y., CHANG, S.-C., BHARATHAN, J. et al. Organic/polymeric electroluminescent devices processed by hybrid ink-jet printing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2000, vol. 11, no. 2, s. 89-96.
- [11] KIGUCHI, H. The Current Situation and Future Applications of the Inkjet Industry. In *International Conference On Digital Fabrication Technologies*, Baltimore, Maryland: IS&T, 2005. s. 113-118. ISBN 0-89208-258-5.
- [12] ANAYATH, R. Looking At DRUPA-2008 "The new industry convergence and its impact on the future of print media" (prezentace). In *40th Conference of the IC*, Warsaw: Print Media Academy-Heidelberg India, 2008. s.
- [13] SCHOEPLER, M. Diverging Ink Jet Technologies and Applications. In *Digital Fabrication 2006*, Denver, Colorado: IS&T, 2006. s. 1-3. ISBN 0-89208-264-X.
- [14] VOIT, W., ZAPKA, W., DYREKLEV, P. et al. Inkjet Printing of Non-Volatile Rewritable Memory Arrays. In *Digital Fabrication 2006*, Denver, Colorado: IS&T, 2006. s. 34-37. ISBN 0-89208-264-X.
- [15] HEILMANN, J. Inkjet Printed Quantitative Indicators. In *NIP25: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, Louisville, Kentucky: IS&T, 2009. s. 595-598. ISBN 978-0-89208-287-2.
- [16] CHOI, C. Ink-jet printing creates tubes of living tissue. [online]. 2003. Dostupné z WWW: <<http://www.newscientist.com/article.ns?id=dn3292>>
- [17] DERBY, B. Applications for Ink Jet Printing in Biology and Medicine. In *IS&T's NIP 25: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, Louisville, Kentucky: IS&T, 2009. s. 2-3. ISBN 978-0-89208-287-2.
- [18] PATAKY, K., ACKERMANN, M., BRASCHLER, T. et al. High-Fidelity Printing Strategies for Printing 3D Vascular Hydrogel Structures. In *NIP25: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, Louisville, Kentucky: IS&T, 2009. s. 411-414. ISBN 978-0-89208-287-2.
- [19] LIMEM, S., CALVERT, P., KIM, H.J. et al. Inkjet printing of cells and biopolymers. In *NIP24: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, Pittsburgh, Pennsylvania: IS&T, 2008. s. 492-495. ISBN 978-0-89208-279-7.
- [20] NAKAMURA, M., NISHIYAMA, Y., HENMI, C. et al. Application of inkjet in tissue engineering and regenerative medicine: Development of inkjet 3D biofabrication technology. In *NIP23: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication 2007*, Anchorage, Alaska: IS&T, 2007. s. 936-940. ISBN 0-89208-273-9.
- [21] SUMEREL, J. Digital Printing of Bioinks. In *Digital Fabrication 2006*, Denver, Colorado: IS&T, 2006. s. 93-95. ISBN 0-89208-264-X.
- [22] KADERÁBEK, V., ČERNÝ, J. *Polygrafické materiály*. Pardubice: VŠCHT, 1989. 186 s. ISBN 80-851113-07-4.
- [23] HUDEČEK, K. *Tiskové barvy na papír a ostatní materiály*. Praha: SNITL, Knihnice Typografia, 1975. 256 s. ISBN 06-182-75.
- [24] BORODKIN, V.F. *Chemie organických barviv*. Praha: SNITL, 1987. 366 s. ISBN 04-621-87.
- [25] DZIK, P., VESELÝ, M. Inkoustový tisk - současný stav, možnosti a trendy. In *VII. Polygrafický seminář*, Pardubice: Univerzita Pardubice, KPF, 2005. s. 80-87. ISBN 80-7194-793-8.
- [26] LAVERY, A., HORNIG, K., SIEGERS, H. Dye Recognition in Ink Jet Photopapers. In *IS&T's NIP19: International Conference on Digital Printing Technologies*, New Orleans, Louisiana: IS&T, 2003. s. 607-612. ISBN 0-89208-247-X.
- [27] LAVERY, A., PROVOST, J. Color-Media Interactions in Ink Jet Printing. In *IS&T's NIP13: International Conference on Digital Printing Technologies*, Seattle, Washington: IS&T, 1997. s. 437-442. ISBN 0-89208-205-4.
- [28] ORTALANO, M. Novel Hybrid Pigment/Dye Dispersions. In *IS&T's NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies*, Vancouver, B.C., Canada: IS&T, 2000. s. 628-631. ISBN 0-89208-230-5.
- [29] BASF: *Dyes for Inkjet Inks - Technical Information - TI/P 3171e*. 2000, BASF: Ludwigshafen. p. 4.
- [30] CLARIANT: *The Source of Ink Jet Printing Excellence - State-of-the-Art Pigments and Dyes for Ink Jet Inks*. 2005, Clariant GmbH.
- [31] MORETTI, T. Electrophotographic Toners and Ink Jet Inks: Raw Material Requirements. *American Ink Maker*, 2000, vol. 78, no. 2, s. 32-38.



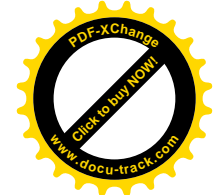
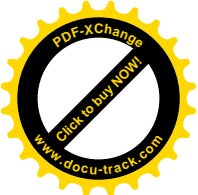
- [32] LAVERY, A., SPITTLES, S. The Durability of Digital Images on Photomedia. In *IS&T's NIP17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 226-230. ISBN 0-89208-234-8.
- [33] BAUER, W., GEISENBERGER, J., MENZEL, H. et al. Novel Black Colorants for Ink Jet Applications. In *IS&T's NIP 14: International Conference on Digital Printing Technologies*, Toronto, Ontario, Canada: IS&T, 1998. s. 0-89208-212-7.
- [34] LANGENMAYR, E., CRESCIMANNO, S., CHAMPLIN, T. et al. Carbon Black Dispersions For High Optical Density on Plain Paper. In *IS&T's NIP19: International Conference on Digital Printing Technologies*, New Orleans, Louisiana: IS&T, 2003. s. 199-202. ISBN 0-89208-247-X.
- [35] STÜBBE, A., KARL, A., KALBITZ, W. Investigation of the Applicational Properties of Carbon Black used in Pigmented Ink Jet Inks. In *IS&T's NIP14: International Conference on Digital Printing Technologies*, Toronto, Ontario, Canada: IS&T, 1998. s. 103-106. ISBN 0-89208-212-7.
- [36] HEITHAUS, M.F., FOSTER, J.K. Effect of carbon black physical form on dispersion rate. In *4th International Exhibition of Paint Industry Suppliers*, Sao Paulo, Brazil: 1995. s.
- [37] SpecialChem Color Center - Carbon Black. [online]. 2006. Dostupné z WWW: <<http://www.specialchem4coatings.com/tc/color/index.aspx?id=carbonblack>>
- [38] MADHUSOODHANAN, S., NAGVEKAR, D.S. PCI Paint & Coating Industry: Hexijet White UV - Curable Inkjet Ink. [online]. 2006. Dostupné z WWW: <http://www.pcimag.com/Articles/Feature_Article/d857b3c05848a010VgnVCM10000f932a8c0>
- [39] BUXBAUM, G., PFAFF, G., eds. *Industrial Inorganic Pigments*. 3 ed. 2005, WILEY-VCH: Weinheim. 300 s. ISBN: 3-527-30363-4.
- [40] BIRY, S., SIEBER, W. Organic Pigments for Ink jet Applications: Key Properties and Impact on Ink performance. In *NIP20: International Conference on Digital Printing Technologies*, Salt lake City, Utah: IS&T, 2004. s. 763-768. ISBN 0-89208-253-4.
- [41] LAVERY, A., PROVOST, J., SHERWIN, A. et al. The Influence of Media on the Light Fastness of Ink Jet Prints. In *IS&T's NIP 14: International Conference on Digital Printing Technologies*, Toronto, Ontario, Canada: IS&T, 1998. s. 0-89208-212-7.
- [42] SCHOFIELD, J.D. Ink Systems for the Xaar Ink Jet Printhead. In *IS&T's NIP13: International Conference on Digital Printing Technologies*, Seattle, Washington: IS&T, 1997. s. 430-434. ISBN 0-89208-205-4.
- [43] FETSKO, J.M. *NPIRI Raw materials Data Handbook*. Pigments. Vol. 4: NAPIM, 1983 s.
- [44] SHAKHNOVICH, A. New Inkjet Yellow Pigments – Halogenated Quinolonoquinolones. In *IS&T's NIP 25: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, Louisville, Kentucky: IS&T, 2009. s. 276-278. ISBN 978-0-89208-287-2.
- [45] MARK, O.D., JOSEPH, V.C.: *Dye Based Aqueous Pigment Dispersions*. Sun Chemical Corporation. US 6503317.
- [46] BUTLER, S.H., SUN, J.X.: *Ink jet ink composition*. Lexmark International, Inc. US 6638350.
- [47] JOHNSON, J.E. Surface Modification of Black Pigments: A Novel Approach for Advancing Black Pigment Performance In Imaging Systems. In *IS&T's 50th Annual Conference: A Celebration of All Imaging*, Cambridge, Massachusetts: IS&T, 1997. s. 310-312. ISBN 0-89208-199-6.
- [48] YU, Y., GOTTFBERG, F.V. Surface Modified Color Pigments for Ink Jet Ink Application. In *IS&T's NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies*, Vancouver, B.C., Canada: IS&T, 2000. s. 512-515. ISBN 0-89208-230-5.
- [49] KOWALSKI, M., PALUMBO, P., GOTTFBERG, F.V. et al. Polymeric Surface Modification of Pigmented Colorants and Applications to Digital Printing. In *IS&T's NIP17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 379-381. ISBN 0-89208-234-8.
- [50] TANAKA, M., YASUI, K., SEKI, Y. Water-borne Dispersions of Micro-encapsulated Pigments. In *IS&T's NIP15: International Conference on Digital Printing Technologies*, Orlando, Florida: IS&T, 1999. s. 82-84. ISBN 0-89208-222-4.
- [51] WANG, X.J., ERDTMANN, D. Encapsulation of Pigmented Inks. In *NIP21: International Conference on Digital Printing Technologies*, Baltimore, Maryland: IS&T, 2005. s. 316-319. ISBN 0-89208-257-7.
- [52] JUNG, J., LEE, J.I., RYU, S.M. Synthesis of Novel Encapsulated Pigment Dispersion. In *IS&T's NIP24: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, Pittsburgh, Pennsylvania: IS&T, 2008. s. 379-382. ISBN 978-0-89208-279-7.
- [53] TSUSUMI, T., MIZUSHIMA, R., SAKAKIBARA, M. Plain Paper Quality of Encapsulated Color Pigmented Inks. In *NIP21: International Conference on Digital Printing Technologies*, Baltimore, Maryland: IS&T, 2005. s. 312-315. ISBN 0-89208-257-7.
- [54] CHOVANCOVA, V., HOWELL, P., III, P.D.F. et al. Printability of Different Epson Ink Jet Ink Sets. In *NIP20: International Conference on Digital Printing Technologies*, Salt lake City, Utah: IS&T, 2004. s. 457-463. ISBN 0-89208-253-4.
- [55] EPSON: *Technical Brief—DURABrite® Inks*. 2003, EPSON.
- [56] MAGDASSI, S., BEN-MOSHE, M., BERENSTEIN, L. et al. Microemulsion Based Ink-jet Ink: Properties and Performance. *Journal of Imaging Science and Technology*, 2003, vol. 47, no. 4, s. 357-360.
- [57] KABALNOV, A.S.: *Miniemulsion techniques for ink jet inks*. Hewlett-Packard Company. 6342094. 29.1.2002
- [58] MILLER, R.J.: *Microemulsion Ink Jet Ink Composition*. Hewlett-Packard Company. US 5047084. 10.9.1991



- [59] TSUTSUMI, T., SAWADA, M., NAKANO, Y. Polymer Emulsion-Based Ink Jet Colorant and Ink. In *IS&T's NIP15: International Conference on Digital Printing Technologies*, Orlando, Florida: IS&T, 1999. s. 133-136. ISBN 0-89208-222-4.
- [60] TSUTSUMI, T., SAWADA, M., NAKANO, Y. Polymeric Additives for Emulsion-based Ink Jet Inks. In *IS&T's NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies*, Vancouver, B.C., Canada: IS&T, 2000. s. 507-510. ISBN 0-89208-230-5.
- [61] TSUTSUMI, T., SAWADA, M., AZUMA, K. Polymer Emulsion for Thermal Ink Jet System. In *IS&T's NIP19: International Conference on Digital Printing Technologies*, New Orleans, Louisiana: IS&T, 2003. s. 221-224. ISBN 0-89208-247-X.
- [62] SACRIPANTE, G.G., BRETON, M.P.: *Colored particulates for ink jet inks*. Xerox Corporation. US 6025412. 15.2.2000
- [63] SKELTON, H., VINCENT, M., YEE, J. Crystal Engineering of Pigments for Permanence. In *IS&T's NIP 18: International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, California: IS&T, 2002. s. 758-761. 0-89208-240-2.
- [64] SAIMACHER, K., SCHWEIKART, K.-H., KNEISEL, C. et al. Highly Compatible Pigment Preparations for Aqueous Ink Jet Inks. In *NIP20: International Conference on Digital Printing Technologies*, Salt lake City, Utah: IS&T, 2004. s. 798-801. ISBN 0-89208-253-4.
- [65] MACHOLDT, H.-T., GEISENBERGER, J., KIM, K. et al. Microreactor Approach for Ink Jet Colorants. *Ink Maker*, 2003, vol. 81, no. 5, s. 35-38.
- [66] NORRIS, J. Developments in Dispersants for Inkjet. In *IS&T's NIP25: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, Louisville, Kentucky: IS&T, 2009. s. 286-287. ISBN.
- [67] USUI, M., HAYASHI, H., HARA, K. et al. The Development of Pigment Ink for Plain Paper. In *IS&T's NIP18: International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, California: IS&T, 2002. s. 369-373. ISBN 0-89208-240-2.
- [68] MATZINGER, M.D., HUTTER, F.G.: *Resin for ink-jet printing ink*. Westvaco Corporation. US 6541538. 4. 1. 2003
- [69] WANG, X., CHEN, H.D.: *Ink jet ink composition*. Eastman Kodak Company. US 20050134665. 23. 6. 2005
- [70] CUTLER, R.S., MOORE, M.T.: *Ink jet ink composition*. International Business Machines Corporation. US 4334878. 23. 6. 2005
- [71] WORK, R.A. Color Pigmented Ink Jet Inks: New Developments and New Applications. In *IS&T's NIP 15: International Conference on Digital Printing Technologies*, Orlando, Florida: IS&T, 1999. s. 149-150. ISBN 0-89208-222-4.
- [72] CHEN, H.D., WANG, X., FRAZIER, R.G. et al.: *Aqueous inkjet ink and receiver combination*. Eastman Kodak Company. US 6848777. 1. 2. 2005
- [73] ZHU, L.: *Aqueous jet ink compositions*. Videojet Systems International, Inc. US 5889083. 30. 3. 1999
- [74] JARUŠEK, J. *Technologie nátěrových hmot*. Pardubice: VŠCHT, 1987 s.
- [75] KISSA, E. *Dispersions: Characterization: Testing and Measurement*. Surfactant Science. Vol. 84: Taylor & Francis CRC Press, 1999 s. ISBN 0824719948.
- [76] FLOYD, D.T., SCHUNICHT, C., GRUENING, B.: Zwitterionic and Amphoteric Surfactants, In *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, K. Holmberg, Editor. Chichester: John Wiley & Sons, 2002. s. 355-356. ISBN 1-59124-816-7
- [77] TADROS, T.F.: Polymeric Surfactants, In *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, K. Holmberg, Editor. Chichester: John Wiley & Sons, 2002. s. 373-374. ISBN 1-59124-816-7
- [78] SPINELLI, H.J. Polymeric Dispersants in Ink Jet Technology. *Advanced Materials*, 1998, vol. 10, no. 15, s. 1215-1218.
- [79] MA, S.-H., MATRICK, H., SHOR, A.C. et al.: *Aqueous pigmented inks for ink jet printers*. E. I. Du Pont de Nemours and Company. US 5221334. 22. 6. 1993
- [80] SPINELLI, H.J.: *Aqueous ink jet ink compositions*. E. I. Du Pont de Nemours and Company. US 5772741. 30. 6. 1998
- [81] HUTCHINS, C.S., SHOR, A.C.: *Acrylic pigment dispersants made by group transfer polymerization*. E. I. Du Pont de Nemours and Company. US 4656226. 7. 4. 1987
- [82] SUN, J., SACOTO, P.J., SUN, N.: *Pigmented inks and methods to improve ink performance*. Lexmark International, Inc. US 6896724. 24. 5. 2005
- [83] SANO, Y., TAKATSUNA, J., WATANABE, K. et al.: *Ink composition suitable for ink jet recording*. Seiko Epson Corporation. US 5690723. 25. 11. 1997
- [84] CHANG, C.-J., CHANG, S.-J., TSOU, S. et al. Effects of polymeric dispersants and surfactants on the dispersing stability and high-speed-jetting properties of aqueous-pigment-based ink-jet inks. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003, vol. 41, no. 16, s. 1909-1920.
- [85] SHAKHNOVICH, A., CARROLL, J., WILLIAMS, D. Polymeric Dispersants with Specific Affinity to Pigments for Ink Jet Applications. In *IS&T's NIP 25: International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication*, Louisville, Kentucky: IS&T, 2009. s. 270-272. ISBN 978-0-89208-287-2.
- [86] VASUDEVAN, S.: *Polymeric dispersants for ink-jet applications*. Seiko Epson Corporation. US 20050228071. 13. 10. 2005
- [87] WAKI, M., OKAMOTO, N., YASUDA, I.: *Pigment dispersion and ink composition for ink-jet*. US 20040242726. 2. 12. 2004



- [88] ROSE, P.E., WALKER, N.A.: *Process for preparation of pigmented ink jet inks*. Ilford Imaging UK Ltd. EP1225207. 24. 7. 2002
- [89] ERDTMANN, D., BURNS, E.G., DICILLO, J.: *Dispersant for ink jet ink*. Eastman Kodak Company. US 6046253. 4. 4. 2000
- [90] ERDTMANN, D., PITT, A.R., NEWINGTON, I.M.: *Ink jet ink*. Eastman Kodak Company. US 6586498. 1. 7. 2003
- [91] SCHWARTZ, S.A., LEE, S.J., CHAN, A. The Use of Comb-Branched Copolymers as Pigment Dispersants. In *IS&T's NIP19: International Conference on Digital Printing Technologies*, New Orleans, Louisiana: IS&T, 2003. s. 215-220. ISBN 0-89208-247-X.
- [92] MA, S.-H., DICKER, I.B., HERTLER, W.R.: *Aqueous dispersions containing ABC triblock polymer dispersants*. E. I. Du Pont de Nemours and Company. US 5519085.
- [93] WEBSTER, O.W. The Discovery and Commercialization of Group Transfer Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, vol. 38, no. 16, s. 2855–2860.
- [94] SOGAH, D.Y., HERTLER, W.R., WEBSTER, O.W. et al. Group transfer polymerization - polymerization of acrylic monomers. *Macromolecules*, 1987, vol. 20, no. 7, s. 1473-1487.
- [95] WEBSTER, O.W., HERTLER, W.R., SOGAH, D.Y. et al. Group-Transfer Polymerization. 1. A New Concept for Addition Polymerization with Organosilicon Initiators. *Journal of The American Chemical Society*, 1999, vol. 105, no. 17, s. 5706 - 5708.
- [96] AUSCHRA, C., ECKSTEIN, E., ZINK, M.-O. et al.: *Pigment compositions with modified block copolymer dispersants*. Ciba Specialty Chemicals Corporation. US 6849679. 1. 2. 2005
- [97] MÜHLEBACH, A., RIME, F., AUSCHRA, C. et al.: *Comb polymers from ATRP macromonomers*. Ciba Specialty Chemicals Corporation. US 6936656. 30. 8. 2005
- [98] CHANG, C.-J., CHANG, S.-J., SHIN, K.-C. et al. Improving Mechanical Properties and Chemical Resistance of Ink-Jet Printer Color Filter by Using Diblock Polymeric Dispersants. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, vol. 43, no. 12, s. 3337-3353.
- [99] WHITE, D., COCA, S., O'DWYER, J.B.: *Pigment dispersions containing dispersants prepared by controlled radical polymerization having hydrophilic and hydrophobic segments*. PPG Industries Ohio, Inc. US 6462125. 8. 10. 2002
- [100] PERKINS, W.S. Printing 2000: Entering the Jet Age. *Textile chemist and colorist & American dyestuff reporter*, 1999, vol. 1, no. 3, s. 25-27.
- [101] VALET, A. *Light Stabilizers for Paints*, ed. U. Zorll. Hannover: Kurt R. Vincentz Verlag, 1997. 144 s. ISBN 3-87870-443-7.
- [102] EDENBAUM, J., ed. *Plastics Additives and Modifiers Handbook*. 1st ed. Environmental protective agents, ed. P.-N. Son, P. Smith. 1992, Chapman & Hall: Londýn. 1113 s. ISBN 0442234503.
- [103] EVERETT, E.T. Accelerated Laboratory Testing: Developing Meaningful Test Methods for Evaluating Light Stability of Ink Jet Images. In *IS&T's NIP17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 203-208. ISBN 0-89208-234-8.
- [104] FELDMAN, D. Polymer Weathering: Photo-Oxidation. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, vol. 10, no. 4, s. 163-173.
- [105] Atlas Material Testing Solutions Service Life Prediction and Numerical Weathering Test Methods. [online]. Dostupné z WWW: <<http://www.atlas-mtt.de/filestore/139/chapter10weatheringtestmethods.pdf>>
- [106] POSPÍŠIL, J. Activity mechanisms of UV radiation absorbers in polymer stabilization. In *Physics and chemistry of molecular systems: 5th conference proceedings* Fakulta chemická VUT Brno, 1999. s. ISBN 8021416386.
- [107] MLEZIVA, J., ŠNUPÁREK, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2 ed. Praha: Sobotáles, 2000. 544 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [108] MURPHY, J., ed. *Chapter 9: Modifying Specific Properties: Resistance to light – UV stabilizers*. 2 ed. Additives for Plastics Handbook. 2001, Elsevier: Oxford. 484 s. ISBN 1856173704.
- [109] MAATOUG, M.A., ANNA, P., BERTALAN, G. et al. Role of pigments in the stability of polyethylene systems. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, vol. 282, no. 1, s. 30-36.
- [110] ALLEN, N.S., EDGE, M., ORTEGA, A. et al. Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, vol. 78, no. 3, s. 467-478.
- [111] DEBROY, T. Stabilization of Coatings (prezentace). In *2nd Annual Wood Coatings and Substrates Conference*, Greensboro, NC: 2006. s.
- [112] PICKETT, J.E.: *Permanence of UV Absorbers in Plastics and Coatings*. 1997, GE Research & Development Center.
- [113] KASTEN, U. Organic Light Stabilizers for Industrial Coatings (prezentace), Bochum: 2000. s.
- [114] BOTKIN, J.H. Light Stabilization Of Polypropylene: An Independent Perspective. In *SPE International Polyolefins Conference*, Houston, Texas: Curran Associates Inc., 2007. s. ISBN 9781604238006.
- [115] POSPÍŠIL, J., KLEMCHUK, P.P. *Oxidation Inhibition in Organic Materials*. 1 ed. Vol. I: CRC, 1989. 384 s. ISBN 084934767X.
- [116] DEGUSSA: *5th information sheet of "Expert": Triacetoneamine Derivatives - Industrial Applications and Recent Developments*. 2001, 5th information sheet of Expert the FC-SI-TD group, Degussa AG.
- [117] SpecialChem UV/Light Stabilizers Center - Hindered Amine Stabilizers. [online]. 2009. Dostupné z WWW:



- <<http://www.specialchem4adhesives.com/tc/UV-Light-Stabilizers/index.aspx?id=hals>>
- [118] STEP, E.N., TURRO, N.J., GANDE, M.E. et al. Mechanism of Polymer Stabilization by Hindered-Amine Light Stabilizers (HALS). Model Investigations of the Interaction of Peroxy Radicals with HALS Amines and Amino Ethers. *Macromolecules*, 1994, vol. 27, no. 9, s. 2529–2539.
- [119] GUGUMUS, F. Current trends in mode of action of hindered amine light stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*, 1993, vol. 40, no. 2, s. 167-215.
- [120] GUGUMUS, F. New trends in the stabilization of polyolefin fibers. *Polymer Degradation and Stability*, 1994, vol. 44, no. 3, s. 273-297.
- [121] GUGUMUS, F. Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes. *Polymer Degradation and Stability*, 1993, vol. 39, no. 1, s. 117-135.
- [122] ODA, H. An approach to the photostabilization of dyes: the effect of UV absorbers containing a built-in photostabilizer moiety on the light fastness of acid dyes. *Dyes and Pigments*, 2001, vol. 48, no. 2, s. 151-157.
- [123] GUGUMUS, F. Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 2. UV absorbers in polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, vol. 75, no. 2, s. 309–320.
- [124] ÁVÁR, L., BECHTOLD, K. Studies on the interaction of photoreactive light stabilizers and UV-absorbers. *Progress in Organic Coatings*, 1999, vol. 35, no. 1-4, s. 11-17.
- [125] GUGUMUS, F.: *Synergistic combinations of UV absorbers for pigmented polyolefins*. CIBA Speciality Chemicals. US 2004/0030009 A1.
- [126] GIJSMAN, P. New synergists for hindered amine light stabilizers. *Polymer*, 2002, vol. 43, no. 5, s. 1573-1579.
- [127] BOJINOV, V. Synergistic Efficiency of Combined HALS-UV Absorber Polymerizable Stabilizers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, no. 3, s. 2408-2415.
- [128] *Light Stabilizers For Polyolefins - Products, Technology and Experience That Work for You*, Ciba Specialty Chemicals.
- [129] *Ciba® TINUVIN® 477 DW - UV Absorber preparation for water borne coatings, Ed. 02: 18.05.05*. 2005, Ciba Specialty Chemicals: Basle.
- [130] DECKER, C., BIRY, S. Light stabilisation of polymers by radiation-cured acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 1996, vol. 29, no. 1-4, s. 81-87.
- [131] GUGUMUS, F., LELLI, N. Light stabilization of metallocene polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, vol. 72, no. 3, s. 407–421.
- [132] PAN, J.-Q., LAU, W.W.Y., ZHANG, Z.F. et al. Synthesis and properties of new UV-absorbers with higher MW. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, vol. 53, no. 2, s. 153-159.
- [133] FECHINE, G.J.M., RABELLO, M.S., MAIOR, R.M.S. et al. Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers. *Polymer*, 2004, vol. 45, no. 7, s. 2303–2308.
- [134] LEE, C., URLAUB, J. Properties of Inks Containing Novel Lightfastness Additives. In *IS&T's NIP13: International Conference on Digital Printing Technologies*, Seattle, Washington: IS&T, 1997. s. 664-666. ISBN 0-89208-205-4.
- [135] GIROIS, S., DELPRAT, P., AUDOUIN, L. et al. Kinetic study of the photostabilisation of polypropylene films by an hydroxyphenylbenzotriazole. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, vol. 64, no. 1, s. 107-114.
- [136] SHI, F., DOLL, P., WNEK, W. et al.: *Lightfast ink jet inks*. American Ink Jet Corporation. US 6641257.
- [137] LOCCUFIER, J., LINGIER, S.: *New stabilizers for ink-jet inks and recording materials*. Agfa Gevaert. EP 1460114.
- [138] DE, V.F., DEROOVER, G.: *UV-absorbing ink composition for ink-jet printing*. Agfa Gevaert. EP 1484368.
- [139] LIN, A.-C.R., TOM, H.S.: *Composition to improve colorfastness of a printed image*. Hewlett-Packard Company. US 006056812A.
- [140] *Improved long term dimensional stability of pigmented polymer articles*. Clariant International Ltd. EP 1462478A1.
- [141] NGUYEN, K.C., GANAPATHIAPPAN, S.: *Novel lightfast additive molecule for inkjet ink*. Hewlett-Packard Company. US 2003/0116059 A1.
- [142] KWAN, V.W.-S. Effect of Resin/Binders on Lightfastness of Colorants in Inkjet Inks. In *IS&T's NIP15: International Conference on Digital Printing Technologies*, Orlando, Florida: IS&T, 1999. s. 92-94. ISBN 0-89208-222-4.
- [143] ALLEN, N.S., REGAN, C.J., DUNK, W.A.E. et al. Aspects of the thermal, photodegradation and photostabilisation of water-borne fluorinated-acrylic coating systems. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, vol. 58, no. 1-2, s. 149-157.
- [144] MIYABAYASHI, T., KATO, S.: *Ink Composition Providing Image Excellent In Light Stability*. Seiko Epson Corporation. EP 1006161A1.
- [145] HOSHIDA, Y., YUKAWA, Y., KAMIMORI, I. et al.: *Pigment dispersing resin*. US 20030045637. 6. 3. 2003
- [146] LANGER, M.E., KHORSHAHI, F., LEE, K.: *Water-dispersible copolymer containing UVA and UVB light-absorbing monomers*. Lever Brothers Company. US 5243021. 7. 9. 1993
- [147] HORÁLEK, J., SCHOVANEC, M., KUBÁČ, L. et al. Nové směry v UV stabilizaci ochranných povlaků a substrátů. *Chemické listy*, 2007, vol. 101, no. 2, s. 157-164.
- [148] ZAKRZEWSKI, J., SZYMANOWSKI, J. 2-Hydroxybenzophenone UV-absorbers containing 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (HALS) group - benzoylation of corresponding phenol derivatives. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, vol. 67, no. 2, s. 279-283.
- [149] *Sanduvor PR 31 - The Photoreactive Light Stabilizer for the Application in Coatings, K 313 GB*. 1999, Clariant GmbH. p. 8.
- [150] DECKER, C., ZAHOUILHY, K., BIRY, S. In-situ generation of light-stabilizers upon photoaging of thermoset- or UV cured- acrylate coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, vol. 47, no. 1, s. 109-115.



- [151] BIRY, S. Image Permanence of Ink Jet Prints (prezentace), Basel, Switzerland: Ciba Specialty Chemicals, 2003. s.
- [152] LAVERY, A., PROVOST, J., SHERWIN, A. et al. The Influence of Media on the Light Fastness of Ink Jet Prints. In *IS&T's NIP14: International Conference on Digital Printing Technologies*, Toronto, Ontario, Canada: IS&T, 1998. s. 123-128. ISBN 0-89208-212-7.
- [153] SUHADOLNIK, J.C., SMITH, A., CLIFF, N. et al. Influence of UVA Spectral Absorption and Photopermanence on the Weatherability of Laminated Ink Jet Graphics. In *IS&T's NIP18: International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, California: IS&T, 2002. s. 348-352. ISBN 0-89208-240-2.
- [154] HINTZE-BRÜNING, H., ENDE, P.V.: *Coating agent, method for its production and its use as coating lacquer or transparent lacquer, in particular for coating plastics*. BASF Coating AG. US 6297314 B1.
- [155] REARICK, B.K., PERRINE, M.L.: *Protective coatings for microporous sheet*. PPG INDUSTRIES, INC. US 20040191420 A1.
- [156] STOPPER, S.R., EDMUNDSON, C.E.: *UV stabilization of synthetic paper*. Kimberly-Clark Worldwide, Inc. US 20030203231 A1.
- [157] *Laminating, Mounting, and Finishing KODAK Wide-Format Inkjet Media, No. E-2600 (Technical Data)*. 2004, Eastman Kodak Company.
- [158] DECKER, C., ZAHOUILY, K. Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylate polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, vol. 64, no. 2, s. 293-304.
- [159] DECKER, C., ZAHOUILY, K., VALET, A.: *Weathering Performance of Thermoset and Photoset Acrylate Coatings, Radtech Report (November/December)*. 2002. p. 21-29.
- [160] DECKER, C., MASSON, F., SCHWALM, R. Weathering resistance of waterbased UV-cured polyurethane-acrylate coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, vol. 83, no. 2, s. 309-320.
- [161] DECKER, C., ZAHOUILY, K. Light-Stabilization of Polymeric Materials by Grafted UV-Cured Coatings. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1998, vol. 36, no. 14, s. 2571-2580.
- [162] LINGIER, S., LOCCUFIER, J.: *Ink jet image improved for light-fastness*. Agfa Gevaert. EP 1375173 A1.
- [163] LAVER, H.: *Ink jet recording process using certain benzotriazole derivatives as light stabilizers*. Ciba-Geigy Corporation. US 4926190.
- [164] LUDWIG, B.W., EMSLANDER, J.O., YLITALO, C.M. et al.: *Ink jet receptive coating*. 3M Innovative Properties Company. US 6881458.
- [165] SCOTT, K.P. Light: Its Relevance, Characterization, and Measurement in Weathering Tests. *SunSpots Newsletter - Material Testing Product and Technology News*, 2003, vol. 33, no. 69, s. 1-13.
- [166] DOHNAL, M. *Fyzikální základy reprodukce obrazu*. 1 ed. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003 s. ISBN 55-752-03.
- [167] PALMER, J.M. Optical Sciences Center, University of Arizona: Radiometry and photometry FAQ. [online]. 1999. Dostupné z WWW: <<http://www.optics.arizona.edu/Palmer/rpfaq/rpfaq.pdf>>
- [168] SCOTT, K.P. Shedding Some Numbers on Light. *SunSpots Newsletter - Material Testing Product and Technology News*, 2003, vol. 30, no. 64, s. 1-7.
- [169] HARDCASTLE, H.K. Atlas - Client Education - Weathering Library: Variables, Methods and Philosophies Considered in Coatings Durability. [online]. Dostupné z WWW: <<http://www.atlas-mts.com/filestore/139/variablesmethodsandphilosophiesconsidered.pdf>>
- [170] WOOTTON, A.B. Accelerated Weathering Specifications Used in the Polymer Industry. In *Polymer testing '96: The Second International Conference on the Testing of Polymers*, Shawbury, UK: iSmithers Rapra Publishing, 1996. s. ISBN 1859570828.
- [171] ZERLAUT, G.: *Recommendations for Integrated Irradiance and Spectral Distribution of Simulated Solar Radiation (prezentace)*, in *CIE Technical Committee 2-17*.
- [172] BAUMANN, E., HOFMANN, R. The Equivalence of Light Sources in Light Stability Testing. In *IS&T's NIP 20: International Conference on Digital Printing Technologies*, Salt lake City, Utah: IS&T, 2004. s. 699-704. ISBN 0-89208-253-4.
- [173] WILHELM, H., MCCORMICK-GOODHART, M. An Overview of the Permanence of Inkjet Prints Compared with Traditional Color Prints. In *Eleventh International Symposium on Photofinishing Technologies*, Las Vegas, Nevada: IS&T, 2000. s. 34-39. ISBN 0-89208-226-7.
- [174] EVERETT, E.T. Natural Outdoor Testing: An Important Component of a Light Stability Testing Program. In *IS&T's NIP 17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 258-262. ISBN 0-89208-234-8.
- [175] *ASTM Standard G 173 - 03: Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*, ASTM International: West Conshohocken, PA.
- [176] Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, ASTM Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation. [online]. Dostupné z WWW: <<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>>
- [177] MYERS, D.R., ANDREAS, A., STOFFEL, T. et al. NREL Spectral Standards Development and Broadband Radiometric Calibrations. In *National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting*, Denver, Colorado: 2003. s.
- [178] *ASTM G177 - 03(2008)e1: Standard Tables for Reference Solar Ultraviolet Spectral Distributions: Hemispherical on 37° Tilted Surface*, ASTM International: West Conshohocken, PA.
- [179] Solar Consulting Services: Reference Spectra. [online]. 2004. Dostupné z WWW: <<http://www.solarconsultingservices.com/referencespectra.php>>



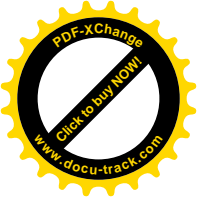
- [180] BRENNAN, P., FEDOR, G., ROBERTS, R.: *Xenon Arc Exposure Results: Rotating & Static Specimen Mounting Systems Compared (Technical bulletin LX-5021)*. 2002, Q-Panel Lab Products.
- [181] *QUV & Q-Sun - A Comparison of Two Effective Approaches to Accelerated Weathering & Light Stability Testing (Technical bulletin LU-8009)*. 2003, Q-Panel Lab Products.
- [182] *ATLAS Material Testing Solution - SolarClimatic Series - Solar Simulation Chambers (propagační materiál) Bulletin No. 1965 Rev. 1.0*, Atlas: Germany.
- [183] *USIFI - elektronické podklady pro prezentaci*: www.
- [184] *Spektrum rtuťové výbojky v tunelu MiniTerm UV 220 (digitalizace zaslánoho scanu)*. 2006, Aeroterm, a.s.
- [185] EVERETT, E.T. Accelerated Laboratory Testing: Developing Meaningful Test Methods for Evaluating Light Stability of Ink Jet Images. In *IS&T's NIP 17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 203-208. ISBN 0-89208-234-8.
- [186] TICHÝ, K. *Světlostálost fluorescenčních flexotiskových barev*. Pardubice, 2006. s. Bakalářská práce.
- [187] *Q-Sun Xenon Test Chambers (propagační materiál). Specifications LX-5050*. 2007, Q-Lab Corporation: USA.
- [188] *ATLAS Material Testing Solution - Weather-Ometer & Fade-Ometer Ci3000+ (propagační materiál). Pub. No. 2047*. 2006, Atlas: USA.
- [189] *ATLAS Material Testing Solution - Weather-Ometer Ci5000 (propagační materiál). Pub. No. 2045*. 2008, Atlas: USA.
- [190] *ATLAS Material Testing Solution - Xenotest 150 S+ (propagační materiál). Pub. No. 2026*. 2006, Atlas: Germany.
- [191] *ATLAS Material Testing Solution - Xenotest Beta+ (propagační materiál). Id No. 56352257*. 2005, Atlas: Germany.
- [192] *ATLAS Material Testing Solution - Suntest Xenon Test Instrument (propagační materiál). Atlas Bulletin No. 2032*. 2004, Atlas: USA.
- [193] DVORÁČEK, V. Světelné zdroje – vysokotlaké rtuťové výbojky, směsové výbojky. *Světlo*, 2008, vol. no. 6, s. 56-58.
- [194] Wilhelm Imaging Research, Inc. (web). [online]. 2005. Dostupné z WWW: <<http://www.wilhelm-research.com/index.html>>
- [195] DOUMAUX, H., BURNS, K., MAHLI, D. Pigment Selection for an Inkjet Ink Set with Balanced Lightfade Performance. In *IS&T's NIP 22: International Conference on Digital Printing Technologies*, Denver, Colorado: IS&T, 2006. s. 221-223. ISBN 0-89208-263-1.
- [196] FOSTER, C., LEATHER, S. New Colorants for Ink Jet Printing of Digital Images. In *IS&T's NIP 21: International Conference on Digital Printing Technologies*, Baltimore, MD: IS&T, 2005. s. 303-305. ISBN 0-89208-257-7.
- [197] HODGSON, A. The Fading of Dye Based Inkjet Images – Colorimetric Issues. In *Archiving 2005*, Washington, DC: IS&T, 2005. s. 54-59. ISBN 0-89208-255-0.
- [198] OKI, Y., KITAMURA, K., AOYAMA, T. et al. The Inkjet Prints Permanence of the Latest Dye Ink. In *NIP20: International Conference on Digital Printing Technologies*, Salt lake City, Utah: IS&T, 2004. s. 710-713. ISBN 0-89208-253-4.
- [199] NIEMÖLLER, A., BECKER, A. Interactions of ink jet inks with ink jet coatings. In *IS&T's NIP13: International Conference on Digital Printing Technologies*, Seattle, Washington: IS&T, 1997. s. 430-436. ISBN 0-89208-205-4.
- [200] SOBOTKA, W. Topics for the Fulfillment by Inkjet Materials of Permanence Requirements for Digital Printing. In *IS&T's NIP 15: International Conference on Digital Printing Technologies*, Orlando, Florida: IS&T, 1999. s. 443-445. ISBN 0-89208-222-4.
- [201] WANG, J., CHEN, T., GLASS, O. et al. Light Fastness of Large Format Ink Jet Media. In *IS&T's NIP15: International Conference on Digital Printing Technologies*, Orlando, Florida: IS&T, 1999. s. 183-186. ISBN 0-89208-222-4.
- [202] WORK, R.A., BROWN, R.T. Dye and Pigment Ink Jet Image Stability and Permanence. In *IS&T's NIP 17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 414-417. ISBN 0-89208-234-8.
- [203] VIKMAN, K. Fastness Properties of Ink Jet Prints on Coated Papers. In *IS&T's NIP 17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 405-410. ISBN 0-89208-234-8.
- [204] STEIGER, R., BRUGGER, P.-A., STAIGER, M. Light Stability and Gas Fading on Nanoporous Ink-Jet Materials. In *IS&T's NIP 17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 222-225. ISBN 0-89208-234-8.
- [205] VOGT, B., FREY, F. Issues in Evaluation and Standardization of Light Fading Tests of Ink Jet Materials. In *IS&T's NIP17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 218-221. ISBN 0-89208-234-8.
- [206] ONISHI, H., HANMURA, M., KANADA, H. et al. Image Permanence of Ink Jet Photographic Prints. In *IS&T's NIP17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 192-196. ISBN 0-89208-234-8.
- [207] TOBIAS, R.H., EVERETT, E.T. Lightfastness Studies of Water-based Inkjet Inks on Coated and Uncoated Papers. In *IS&T's NIP 18: International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, California: IS&T, 2002. s. 509-514. ISBN 0-89208-240-2.
- [208] VIKMAN, K. Fastness Properties of Ink Jet Prints on Modified Conventional Coatings. In *IS&T's NIP 18: International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, California: IS&T, 2002. s. 499-544. ISBN 0-89208-240-2.



- [209] HOFMANN, R., BAUMANN, E., HAGEN, R. Densitometry versus Colorimetry for Permanence Investigations. In *IS&T's NIP17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 209-212. ISBN 0-89208-234-8.
- [210] SCHAEFFER, T.T., HEALEY, M., NORTON, C. Detecting Appearance Changes with Spectrocolorimetry and Densitometry. In *IS&T's NIP 16: International Conference on Digital Printing Technologies*, Vancouver, B.C., Canada: IS&T, 2000. s. 82-85. ISBN 0-89208-230-5.
- [211] BUGNER, D.E., MCWILLIAMS, C. Correlating Changes in Densitometry and Colorimetry in the Context of the Light-Induced Fade of Inkjet Photographic Prints. In *IS&T's NIP18: International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, California: IS&T, 2002. s. 753-756. ISBN 0-89208-240-2.
- [212] KLEMANN, B.M. Correlations Between Xenon Arc Accelerated Weathering Tests and Outdoor Weathering. In *IS&T's NIP 19: International Conference on Digital Printing Technologies*, New Orleans, Louisiana: IS&T, 2003. s. 406-410. ISBN 0-89208-247-X.
- [213] BLAYO, A., PINEAUX, B., MEDLEGE, F. Aging Properties of Non-Impact Prints: Influence of the Paper Properties. In *IS&T's NIP17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 235-238. ISBN 0-89208-234-8.
- [214] BLAYO, A., MURIE, C., PINEAUX, B. Contribution of Spectroscopic Techniques to the Analysis of Permanence Properties of Ink-Jet Printed Materials. In *IS&T's NIP 19: International Conference on Digital Printing Technologies*, New Orleans, Louisiana: IS&T, 2003. s. 434-437. ISBN 0-89208-247-X.
- [215] OITTINEN, P., AL-RUBAIEY, H., SIPI, K. et al. Research on paper-ink-process interactions in electrophotographic and ink jet printing. In *International Conference on Digital Production Printing and Industrial Applications*, Antwerp, Belgium: IS&T, 2001. s. 327-330. ISBN: 0-89208-233-X.
- [216] ROSSI, U.D., LITZ, U., BLENDL, C. Activation Energy of Dye Degradation Processes on Different Inkjet Papers. In *IS&T's NIP19: International Conference on Digital Printing Technologies*, New Orleans, Louisiana: IS&T, 2003. s. 450-453. ISBN 0-89208-247-X.
- [217] VIKMAN, K., SIPI, K., OITTINEN, P. Applicability of FTIR and Raman Spectroscopic Methods to the Study of Ink Jet and Electrophotographic Prints. In *IS&T's NIP 16: International Conference on Digital Printing Technologies*, Vancouver, B.C., Canada: IS&T, 2000. s. 408-413. ISBN 0-89208-230-5.
- [218] VIKMAN, K. *Studies on fastness properties of ink jet prints using vibrational spectroscopic methods (Thesis)*. Espoo, 2002. 31 s.
- [219] VIKMAN, K. *Studies on fastness properties of ink jet prints on coated papers (Dissertation)*. Espoo, 2004. 135 s.
- [220] VIKMAN, K., IITTI, H., MATOUSEK, P. et al. Kerr gated resonance Raman spectroscopy in light fastness studies of ink jet prints. *Vibrational Spectroscopy*, 2005, vol. 37, no. 1, s. 123-131.
- [221] CHRISTENSEN, P.A., DILKS, A., EGERTON, T.A. Infrared spectroscopic evaluation of the photodegradation of paint. Part I The UV degradation of acrylic films pigmented with titanium dioxide. *Journal of Materials Science*, 1999, vol. 34, no. 21, s. 5689 - 5700.
- [222] HAACKE, G., LONGORDO, E., ANDRAWES, F.F. et al. Interactions between light stabilizers and pigment particles in polymeric coatings. *Progress in Organic Coatings*, 1997, vol. 34, no. 1-4, s. 75-83.
- [223] MUCK, T., HLADNIK, A.: *Evaluation of radial and vertical distribution of ink jet inks in paper*.
- [224] TOMOTAKE, A., NAKAMURA, M., ABE, T.: *A Particle Size Effect of Pigmented Ink Jet Inks on their Light Stability (prezentace)*, Konica Corporation, Corporate Technology Center, Ink Jet Division.
- [225] STEIGER, R., BRUGGER, P.-A. Photochemical Studies on the Lightfastness of Ink-Jet Systems. In *IS&T's NIP 14: International Conference on Digital Printing Technologies*, Toronto, Ontario, Canada: IS&T, 1998. s. 114-117. ISBN 0-89208-212-7.
- [226] NAISBY, A., SUHADOLNIK, J., DEBELLIS, A. et al. Role of Media Polymer Chemistry on Dye / Polymer Interactions and Light Stability of Ink Jet Graphics. In *IS&T's NIP 18: International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, California: IS&T, 2002. s. 749-752. ISBN 0-89208-240-2.
- [227] NAISBY, A., SUHADOLNIK, J.C., PENNANT, D. Possible Impact of Polymer Morphology on the Light Stability of Ink Jet Graphics. In *IS&T's NIP 19: International Conference on Digital Printing Technologies*, New Orleans, Louisiana: IS&T, 2003. s. 454-457. ISBN 0-89208-247-X.
- [228] FRYBERG, M., HOFMANN, R. Influence of Dye Structure on Permanence. In *IS&T's NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies*, Vancouver, B.C., Canada: IS&T, 2000. s. 95-98. ISBN 0-89208-230-5.
- [229] HODGSON, A., JACKSON, A.M. The Light Fading of Dye Based Inkjet Images - A Multidimensional Issue. In *Archiving 2004*, San Antonio, Texas: IS&T, 2004. s. 43-48. ISBN 0-89208-251-8.
- [230] WIGHT, P. Issues in Ink Jet Image Stability. In *IS&T's NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies*, Vancouver, B.C., Canada: IS&T, 2000. s. 86-89. ISBN 0-89208-230-5.
- [231] DOLL, P., SHI, F., KELLY, S. et al. The Problem of Catalytic Fading with Ink-Jet Inks. In *IS&T's NIP14: International Conference on Digital Printing Technologies*, Toronto, Ontario, Canada: IS&T, 1998. s. 118-121. ISBN 0-89208-212-7.
- [232] CHOVANCOVA-LOVELL, V., FLEMING, P.D. Effect of Optical Brightening Agents and UV Protective Coating on Print Stability of Fine Art Substrates for Ink Jet. In *IS&T's NIP 22: International Conference on Digital Printing Technologies*, Denver, Colorado: IS&T, 2006. s. 227-230. ISBN 0-89208-263-1.

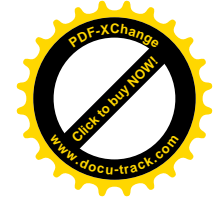


- [233] WILHELM, H., MCCORMICK-GOODHART, M. Reciprocity Behavior in the Light Stability Testing of Inkjet Photographs. In *IS&T's NIP17: International Conference on Digital Printing Technologies*, Fort Lauderdale, Florida: IS&T, 2001. s. 197-202. ISBN 0-89208-234-8.
- [234] WOOD, M., SUHADOLNIK, J.C., NAISBY, A. et al. Stabilization of Dye Based Images on Porous Media. In *IS&T's NIP19: International Conference on Digital Printing Technologies*, New Orleans, Louisiana: IS&T, 2003. s. 460-463. ISBN 0-89208-247-X.
- [235] BUGNER, D.E., LINDSTROM, B.L. Further Investigations into Accelerated Light Fade Reciprocity of Inkjet Photographic Prints. In *NIP22: International Conference on Digital Printing Technologies*, Denver, Colorado: IS&T, 2006. s. 235-238. ISBN 0-89208-263-1.
- [236] BUGNER, D.E., SUMINSKI, C. Filtration and Reciprocity Effects on the Fade Rate of Inkjet Photographic Prints. In *IS&T's NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies*, Vancouver, B.C., Canada: IS&T, 2000. s. 90-94. ISBN 0-89208-230-5.
- [237] ZINN, E., NISHIMURA, D.W., REILLY, J. High-Intensity Fluorescent Light-Fading Tests for Digital Output Materials. In *IS&T's NIP15: International Conference on Digital Printing Technologies*, Orlando, Florida: IS&T, 1999. s. 416-420. ISBN 0-89208-222-4.
- [238] ONISHI, H., KANADA, H., SANO, T. et al. Image Permanence of Ink Jet Print System for Portrait. In *IS&T's NIP18: International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, California: IS&T, 2002. s. 315-318. ISBN 0-89208-240-2.
- [239] WIGHT, P. Features of Reciprocity Failure and Ozone Fading in Ink Jet images. In *IS&T's NIP18: International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, California: IS&T, 2002. s. 334-336. ISBN 0-89208-240-2.
- [240] SAIMACHER, K., GEISENBERGER, J., MACHOLDT, H.-T. et al. Image Stability of Ink Jet Prints: Investigations on the Impact of Ozone. In *International Conference on Digital Production Printing and Industrial Applications*, Barcelona, Spain: IS&T, 2003. s. 201-202. ISBN: 0-89208-246-1.
- [241] BUGNER, D.E., LINDSTROM, B.L. A Closer Look at the Effects of Temperature and Humidity on Inkjet Photographic Prints. In *NIP21: International Conference on Digital Printing Technologies*, Baltimore, Maryland: IS&T, 2005. s. 348-352. ISBN 0-89208-257-7.
- [242] WEBSTER, O.W., HERTLER, W.R., SOGAH, D.Y. et al. Group-Transfer Polymerization. 1. A New Concept for Addition Polymerization with Organosilicon Initiators. *Journal of The American Chemical Society*, 1983, vol. 105, no. 17, s. 5706 - 5708.
- [243] *Sun Chemical: Technical Data Sheet - SUNBRITE Yellow 74 - Product Code: 272-0559.*
- [244] HERBST, W., HUNGER, K. *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*. 3 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 660 s. ISBN 3-527-30576-9.
- [245] *VERŠAL Vzorník - organické pigmenty*, OSTACOLOR: Pardubice.
- [246] OTÁHALOVÁ, L. AZ Reprodukce Barev: Popis barev a základy barvových prostorů. [online]. 2009. Dostupné z WWW: <<http://www.reprodukce-barev.org/?menu=3>>
- [247] HUSÁK, J. *Stanovení barvového profilu inkoustové tiskárny*. Pardubice, 2004. 73 s. Bakalářská práce.
- [248] SpecialChem Color Center - Color Handbook, CIELAB Method. [online]. 2009. Dostupné z WWW: <<http://www.specialchem4coatings.com/tc/color/index.aspx?id=cielab>>
- [249] X-Rite CIELAB Tolerancing, dokument L10-281 (03/07). [online]. 2007. Dostupné z WWW: <www.xrite.com/documents/literature/en/L10-281_LeadGenPoster_en.pdf>
- [250] TUREK, K.: *Objektivní měření barevnosti (přednášky)*. 2002, Univerzita Pardubice.
- [251] VÖLZ, H.G. *Industrial color testing: Fundamentals and techniques*. 2 ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2001 s. ISBN: 3-527-30436-3.
- [252] BEMBESS, J.R. Colour4Free: Forum for the Exchange of Colour Related Files and Links - H36: Instrument Assessment of Colour Difference. [online]. 2009. Dostupné z WWW: <<http://www.colour4free.org.uk/Books/H36ColourDifferenceInstrumentalV01.pdf>>
- [253] SHARMA, G., WU, W., DALAL, E.N. et al.: *Mathematical Discontinuities in CIEDE2000 Color Difference Computations (prezentace)*. 2004.
- [254] WESTLAND, S., RIPAMONTI, C. *Computational colour science using MATLAB*. Chichester: WILEY, 2004 s. ISBN: 0-470-84562-7.
- [255] HUNTER, R.S., HAROLD, R.W. *The measurement of appearance*. 2 ed: WILEY, 1987 s. ISBN: 0-471-83006-2.
- [256] *Product Name: Ciba TINUVIN R 796 - Reactable UV Absorber*. 2001, Ciba Specialty Chemicals.
- [257] CUI, Y., SPANN, A.P., COUCH, L.H. et al. Photodecomposition of Pigment Yellow 74, a Pigment Used in Tattoo Inks. *Photochemistry and Photobiology*, 2004, vol. 80, no. 2, s. 175-184.
- [258] KIM, K.W.: *Light Stabilizers - Theory and Practice (prezentace)*, CYTEC.
- [259] IYENGAR, R., SCHELLENBERG, B. Loss rate of UV absorbers in automotive coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, vol. 61, no. 1, s. 151-159.



Seznam použitých zkratek

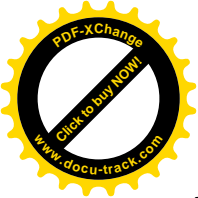
AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists
ABTA	2-acetoxifenylbenzotriazol
ATRP	radikálová polymerace s přenosem atomu (Atomic Transfer Radical Polymerization)
BMA	butylmethakrylát
BZMA	benzylmethakrylát
CCD	zařízení s vázanými náboji (Charge-Coupled Device)
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
CIJ	kontinuální inkjet (Continuous Ink Jet)
DMAEMA	dimethylaminoethylmethakrylát
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DOD	pulzní inkjet (Drop-on-Demand)
EHMA	ethylhexylmethakrylát
EMA	ethylmethakrylát
ETEGMA	ethoxytriethylenglykolmethakrylát
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier Transform Infra-red Spectroscopy)
GMA	glycidylmethakrylát
GPC	gelová permeační chromatografie (Gel Permeation Chromatography)
GTP	Group Transfer Polymerization
HALS	UV stabilizátory typu stericky stíněných aminů (Hindered Amine Light Stabilizers)
HBTA	2-hydroxyfenylbenzotriazol
HEMA	hydroxyethylmethakrylát
ISO	International Organization for Standardization
LCD	displej na bázi tekutých krystalů (Liquid Crystal Display)
LED	světlo-vyzařující dioda (Light Emitting Diode)
LEP	světlo-vyzařující polymer (Light Emitting Polymer)
MAA	kyselina methakrylová
MEK	methylethylketon
MMA	methylmethakrylát
MPEG550MA	methoxypolyethylenglykol 550 methakrylát
OBA	opticky zjasňující látky (Optical Brightening Agents)
OLED	světlo-vyzařující organické diody (Organic Light Emitting Diodes)
PEMA	fenylethylmethakrylát
PMMA	polymethylmethakrylát
PS	polystyren
PVP	polyvinylpyrolidon
RAM	paměť s náhodným přístupem (Random Access Memory)
RFID	Radio Frequency Identification (identifikace na rádiové frekvenci)
RNZ	referenční nulová závislost
SDC	Society of Dyers and Colourists
SPD	spectral power distribution
TAA	triacetonamin
TAA-ol-MA	triacetonaminoylmethakrylát
TAD	triacetondiamin
TIN	Tinuvin
UVA	UV absorbér
WIR	Wilhelm Imaging Research



Přílohy

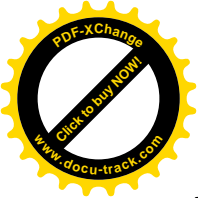
Příloha č. 1. Seznam kolorantů (barviv) využívaných v inkjetové tiskové technologii

BARVIVA		
Barva	Color index obecný název	Chemická třída
azurová	Acid Blue 9	trifenylmethany
	Direct Blue 199	ftalocyaniny
	Solvent Blue 44	ftalocyaniny
purpurová	Acid Red 37	monoazo (gamma-kyseliny)
	Acid Red 51	xantheny
	Acid Red 52	xantheny
	Reactive Red 23	monoazo, komplexy mědi
	Reactive Red 24	monochlortriaziny (reaktivní azobarviva)
	Reactive Red 120	triaziny
	Reactive Red 180	monoazo (H-kyseliny)
	Solvent Red 91	azo 1:2 komplex kobaltu
Solvent Red 127	azo 1:2 komplex chromu	
žlutá	Acid Yellow 23	monoazo (tartaziny)
	Direct Yellow 5	chinoftalony
	Direct Yellow 86	disazo
	Direct Yellow 132	disazo
	Reactive Yellow 37	monoazo
	Solvent Yellow 83:1	azo 1:2 komplex chromu
černá	Acid Black 194	kovokomplexní barvivo
	Direct Black 19	tetrakisazo
	Direct Black 154	trisazo (o-Tolidin)
	Direct Black 168	polyazo, sůl lithia
	Direct Black 171	trisazo
	Reactive Black 31	disazo, komplex mědi
	Food Black 2	disazo
	Solvent Black 45	azo 1:2 komplex chromu
Solubilized Sulfur Black 1	2,4-dinitrofenoly	



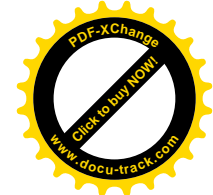
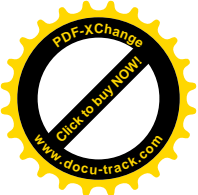
Příloha č. 2. Seznam kolorantů (pigmentů) využívaných v inkjetové tiskové technologii

PIGMENTY			
Barva	Color Index obecný název	Chemická třída	Běžný název
azurová	PB 15	ftalocyaniny mědi	ftalová modrá
purpurová	PR 122 PR 202 PV 19	chinakridony	chinakridonová purpurová, červená
	PR 184	naftoly AS	pigment rubine
	PR 185	monoazo: 3-hydroxy-2-naftanilidy	benzimidazolonový karmín
	PR 254	diketopyrolpyrolové	versalová červeně
žlutá	PY 74	monoazo: acetoacetyl	arylidová žlutá
	PY 83	disazo	diarylidová žlutá
	PY 110	isoindolinové	tetrachloroisoindolinový žlutá
	PY 128	disazo kondenzace	disazo žlutá
	PY 151 PY 180	monoazo: acetoacetyl	benzimidazolonová žlutá
	PY 155	azo kondenzace	bisacetoacetarylidová žlutá
	PY 218 PY 220 PY 221	monohalogenované chinolonchinolony	
černá	P Bl 6,7,8	carbon black	černá



Příloha č. 3. Normy vztahující se ke testům světlostálosti

<i>Norma</i>	<i>Název</i>
ISO 12040	Graphic Technology – Prints and Printing Inks – Assessment of Light Fastness Using Filtered Xenon Arc Light
ISO 4892	Plastics – Methods of exposure to laboratory light sources
ISO 2835	Prints and Printing Inks – Assessment of Light Fastness
ISO 18909	Photography - Processed photographic colour films and paper prints - Methods for measuring image stability
ASTM D3424	Standard Test Methods for Evaluating the Relative Lightfastness and Weatherability of Printed Matter
ASTM D5010	Standard Guide for Testing Printing Inks and Related Materials
ASTM F1946	Standard Practice for Determining the Lightfastness of Ink Jet Prints Exposed to Indoor Fluorescent Lighting and Windows-Filtered Daylight
ASTM G7	Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials
ASTM G24	Standard Practice for Conducting Exposures to Daylight Filtered Through Glass
ASTM G151	Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources
ASTM G152	Standard Practice for Operating Open Flame Carbon Arc Light Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials
ASTM G153	Standard Practice for Operating Enclosed Carbon Arc Light Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials
ASTM G154	Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials
ASTM G155	Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials
ASTM G173	Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface
ASTM G177	Standard Tables for Reference Solar Ultraviolet Spectral Distributions: Hemispherical on 37° Tilted Surface
ČSN ISO 11798	Informace a dokumentace – Stálost a trvanlivost psaní, tisku a kopírování na papír – Požadavky a metody zkoušení
ČSN EN ISO 105-A01	Textilie – Zkoušky stálobarevnosti, Část A01: Všeobecné principy zkoušení
ČSN EN ISO 105-B01	Textilie – Zkoušky stálobarevnosti, Část B01: Stálobarevnost na světle: denním
ČSN EN ISO 105-B02	Textilie – Zkoušky stálobarevnosti, Část B02: Stálobarevnost na umělém světle: zkouška s xenonovou výbojkou
ČSN 80 0132	Stálost na světle a v povětrnosti (denní světlo)
ČSN 80 0150	Stálost na světle a v povětrnosti (xenotest)



ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	UV stabilizace disperzantů pro inkousty Ink-jet tiskáren
Autor práce	Jan Bourek
Obor	Technologie makromolekulárních látek
Rok obhajoby	2010
Vedoucí práce	Marie Kaplanová
Anotace	<p>Příprava specifických kopolymerních aditiv s přednostní funkcí UV stabilizace inkjetového inkoustu a kopolymerních disperzantů pro pigment, jednalo se o látky methakrylátového typu s chemicky navázanými UV stabilizátory různého typu.</p> <p>Formulace inkjetového vodového inkoustu obsahujícího žlutý organický pigment a kopolymerní látky se zabudovanými UV stabilizátory.</p> <p>Provedení urychlených testů světlostálosti připravených inkoustů nanesených na různých typech substrátů. Vyhodnocení účinnosti UV stabilizace v daných systémech pomocí závislosti různých kolorimetrických veličin, vhodných k hodnocení barevnosti, naměřených metodou remisní spektrofotometrie na dávce UV záření.</p> <p>Analýza interakce inkoustu se substrátem pomocí metody optické mikroskopie řezu vzorku.</p>
Klíčová slova	inkjet, chemicky navázaný UV stabilizátor, UV absorbér, HALS, světlostálost, kolorimetrie, hodnocení barevnosti, remisní spektrofotometrie, optická mikroskopie