

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra polygrafie a fotofyziky

Vývoj v oblasti UV záření tvrditelných tiskových barev a laků

Bakalářská práce

2021

Valérie Štěpánková

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Department of Graphic Arts and Photophysics

Developments in the field of UV-curable printing inks and varnishes

Bachelor Thesis

2021

Valérie Štěpánková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Valérie Štěpánková**
Osobní číslo: **C18129**
Studijní program: **B3441 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Téma práce: **Vývoj v oblasti UV záření tvrditelných tiskových barev a laků**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Zásady pro vypracování

1. Seznamte se podrobně s oblastí vytvrzování tiskových barev a laků UV zářením.
2. Popište trendy a vývoj v oblasti UV záření tvrditelných barev a laků v posledních 10 až 15 letech.
3. Získané informace analyzujte a souhrnně zpracujte ve formě závěrečné písemné práce.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.**
Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání bakalářské práce: **26. února 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **18. července 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

Práci s názvem Vývoj v oblasti UV záření tvrditelných tiskových barev a laků jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Opavě dne 7. 7. 2021

Valérie Štěpánková v.r.

Ráda bych poděkovala vedoucímu své bakalářské práce panu Ing. Bohumilu Jašůrkovi, Ph.D. za cenné rady, trpělivost a vstřícnost, kterou mi během vypracování bakalářské práce věnoval. Dále bych ráda poděkovala své rodině a příteli za podporu během celého studia.

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá vývojem v oblasti UV záření tvrditelných barev a laků. Je popsáno složení a princip vytvrzování UV tiskových barev a laků. Dále jsou popsány zdroje UV záření, které se v polygrafickém průmyslu za účelem vytvrzování UV barev a laků využívají. V oblasti vývoje je práce zaměřena na tiskovou technologii H-UV a její alternativy a na využití UV-LED technologie v tiskových aplikacích. V poslední kapitole se bakalářská práce věnuje migraci chemických látek z vytvrzených vrstev UV tiskových barev a laků.

Klíčová slova

UV vytvrzování, zdroje UV záření, H-UV technologie, UV-LED, migrace

Annotation

This bachelor thesis is focused on developments in the field of UV-curable inks and varnishes. The principle of UV curing, and the components of UV curable inks and varnishes are described. Further are also covered the UV lamp types, which are used in the printing industry for the purpose of UV curing. In the field of developments, the bachelor thesis is focused on H-UV printing technology and its alternatives, and the use of UV-LED in printing applications. The last chapter deals with the migration of chemical substances from cured layers of UV printing inks and varnishes.

Key words

UV curing, UV lamp types, H-UV technology, UV-LED, migration

Obsah

Seznam ilustrací a tabulek	10
Seznam zkratk.....	11
Úvod	12
1 Vytvrzování UV tiskových barev a laků.....	13
1.1 Složení UV tiskových barev a laků.....	13
1.1.1 Monomery.....	14
1.1.2 Oligomery	14
1.1.3 Fotoiniciátory.....	15
1.1.4 Pigmenty	15
1.1.5 Aditiva	15
1.2 Princip vytvrzování UV barev a laků	16
1.2.1 Radikálová polymerace.....	16
1.2.2 Kationtová polymerace	18
2 Zdroje UV záření	20
2.1 Středotlaká rtuťová výbojka	20
2.1.1 Elektrodové rtuťové výbojky.....	21
2.1.2 Bezelektrodové rtuťové výbojky	22
2.1.3 Dopované rtuťové výbojky.....	22
2.1.4 Reflektory	24
2.2 UV-LED.....	24
3 Vývoj v oblasti UV zářením tvrditelných barev a laků	27
3.1 H-UV technologie.....	27
3.1.1 LE-UV, HR-UV a LEC-UV technologie.....	29
3.1.2 H-UV tiskové barvy a laky	30
3.2 UV-LED technologie.....	30
3.2.1 UV-LED tiskové stroje	31
3.2.2 UV-LED tiskové barvy a laky	31
3.3 Migrace látek z vytvrzených UV tiskových barev a laků.....	33
3.3.1 Nízkomigrační UV barvy a laky	34

3.3.2	Legislativní opatření	35
4	Závěr	37
5	Použití literatura.....	38

Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1 – Obecný vzorec akrylátu	14
Obrázek 2 – Proces iniciace (I – iniciátor, R [•] – radikál, M – monomer, RM [•] – monomer radikál) [7].....	16
Obrázek 3 – Proces propagace [7].....	17
Obrázek 4 – Proces terminace rekombinací a disproportionací [7].....	17
Obrázek 5 – Reakce vzdušného kyslíku s volným radikálem za vzniku peroxoradikálu [4]...	18
Obrázek 6 – Spektrum středotlaké rtuťové výbojky (H) [8]	21
Obrázek 7 – Schéma konstrukce elektrodové rtuťové výbojky [1].....	21
Obrázek 8 – Spektrum středotlaké rtuťové výbojky dopované železem (D) [8]	23
Obrázek 9 – Spektrum středotlaké rtuťové výbojky dopované galiem (V) [8].....	23
Obrázek 10 – Schéma eliptického a parabolického reflektoru [11]	24
Obrázek 11 – Spektrum UV-LED (365, 385, 395, 405 a 450 nm) [13].....	25
Obrázek 12 – Spektrum rtuťové výbojky dopované železem pro H-UV technologii od firmy AMS Spectral UV [22].....	28
Obrázek 13 – Vliv relativní molekulové hmotnosti na migraci [8]	33
Tabulka 1 – Typické složení UV tiskových formulací [1]	14

Seznam zkratek

CMYK	procesní barvy – azurová (C), purpurová (M), žlutá (Y), černá (K)
EuPIA	Evropské společenství výrobců tiskových barev
H-UV	technologie tisku firmy Komori využívající vysoce reaktivní UV barvy
HR-UV	technologie tisku firmy KBA využívající vysoce reaktivní UV barvy
IR	infračervené záření
LE-UV	nízkoenergetická technologie tisku UV barvami firmy Heidelberg
LEC-UV	nízkoenergetická technologie tisku UV barvami firmy Manroland
ppb	jednotka vyjadřující množství chemických látek, které se přenesly z obalu do potravinářského výrobku – z angl. „parts per bilion“
UV	ultrafialové záření
UV-A	oblast ultrafialového záření (315–400 nm)
UV-B	oblast ultrafialového záření (280–315 nm)
UV-C	oblast ultrafialového záření (100–280 nm)
UV-LED	elektroluminiscenční zdroj emitující záření v UV oblasti spektra

Úvod

Vytvrzování tiskových barev a laků účinkem UV záření je stále se rozvíjející oblast polygrafického průmyslu. Využívá se nejčastěji principu radikálové či kationtové polymerace, kdy rozpadem fotoiniciátoru po absorpci UV záření dojde k tvorbě reaktivních částic, které dále reagují s molekulami monomerů a oligomerů za vzniku pevné, trojrozměrné polymerní sítě.

Díky mnoha výhodám má tato technologie v dnešní době široké spektrum využití. Mezi hlavní výhody vytvrzování tiskových barev a laků účinkem UV záření patří zejména vysoká rychlost vytvrzení a možnost okamžitého zpracování tiskoviny po tisku, vysoký lesk ve srovnání s konvenčními tiskovými technikami, velmi dobrá mechanická a chemická odolnost apod.

Až do nedávna byla nejčastějším zdrojem UV záření v konvenčních tiskových strojích středotlaká rtuťová výbojka, která emituje v širokém rozsahu vlnových délek od UV-C oblasti až po infračervenou oblast spektra.

V roce 2009 přišla na trh japonská firma Komori s tiskovou technologií H-UV, která využívá vysoce reaktivní UV zářením tvrditelné barvy a laky s upraveným fotoiniciačním systémem. K jejich vytvrzení se v tiskových strojích využívají železem dopované rtuťové výbojky, které mají upravené emisní spektrum tak, aby vyzařovaly převážně v UV-A a UV-B oblasti spektra. Jejich využitím lze eliminovat některé nedostatky spojené s vytvrzováním za pomoci klasických rtuťových výbojek.

Za účelem UV vytvrzování jsou na trhu taktéž k dispozici elektroluminiscenční zdroje emitující v UV oblasti spektra. Z počátku vývoje se tato technologie potýkala s řadou nevýhod, které limitovaly její široké uplatnění v polygrafickém průmyslu. V posledních letech se díky vývoji v technologiích staly čím dál více žádaným zdrojem.

1 Vytvrzování UV tiskových barev a laků

Vytvrzování pomocí UV záření se podstatně liší od principu zasychání konvenčních tiskových barev a laků (zasychání pomocí odpaření nebo zapíjení rozpouštědel či oxypolymerace). Díky svým mnoha výhodám má tato technologie široké spektrum využití. Mezi výhody tohoto mechanismu patří zejména nižší spotřeba energie, zlepšení materiálových vlastností (lepší odolnost vůči oděru a rozpouštědlům), dosažení vyššího lesku ve srovnání s ostatními nátěrovými technikami a vyšší produkční rychlost [1].

Při UV vytvrzování nedochází k uvolňování těkavých organických sloučenin do ovzduší. Na rozdíl od konvenčních technologií, kde je hmotnostní ztráta po zaschnutí barvy okolo 70 % (pro rozpouštědlové a vodou ředitelné systémy) se obsah těkavých látek u UV zářením tvrditelných systémů pohybuje v rozmezí 1–3 % (některé druhy fotoiniciátorů mohou obsahovat rozpouštědla, která obsahují těkavé látky) [2].

Vedle svých nesporných výhod má i tato technologie své nevýhody, mezi které patří především vyšší cena vstupních surovin, produkce tepla zdrojem UV záření (nejčastěji se jedná o středotlakou rtuťovou výbojku) a možné podráždění kůže některými složkami formulací či jejich zápach [3].

V dnešní době většina UV zářením tvrditelných barev a laků (dále jen „UV barvy a laky“) je vytvrzována pomocí radikálové nebo kationtové polymerace. Jedná se o řetězový mechanismus polyreakce, kdy dochází k přeměně sloučenin s dvojnou vazbou či heterocyklickou strukturou na polymerní řetězce a sítě. Princip vytvrzování dělíme podle toho, jaké částice zahajují polymerní reakci. V případě radikálové polymerace jsou těmito částicemi volné radikály, v případě kationtové reakce se jedná o ionty, konkrétně kationty. Vytvrzování pomocí kationtové polymerace je považováno za alternativní proces, jelikož není rozšířen do takové míry jako polymerace radikálová [2].

1.1 Složení UV tiskových barev a laků

I přesto, že se formulace budou lišit v závislosti na požadovaných vlastnostech vytvrzeného filmu, UV tiskové barvy a laky se povětšinou skládají z pěti typů látek (monomery, oligomery, fotoiniciátory, pigmenty a aditiva). Systémům UV vytvrzování dominuje chemie akrylátů z důvodu jejich vyšší reaktivity ve srovnání s jinými nenasycenými sloučeninami [4].

Typické složení UV tiskových formulací včetně hmotnostních podílů jednotlivých složek je znázorněno v Tabulce 1.

Tabulka 1 – Typické složení UV tiskových formulací [1]

Složka formulace	% hm.
Monomery	10–20
Oligomery	40–60
Fotoiniciátory	3–8
Pigmenty	15–25
Aditiva	0,1–3

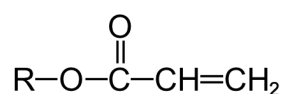
1.1.1 Monomery

Monomery jsou nízkomolekulární látky, které slouží zejména k úpravě viskozity finální formulace na požadované hodnoty. Zejména monofunkční monomery působí v tiskových barvách jako ředidla, která se využívají ke snížení viskozity formulace.

Funkčnost monomerů má zásadní vliv na vlastnosti vytvrzeného filmu. Monomery obvykle obsahují jednu až šest funkčních skupin [5]. S vícefunkčními monomery dojde k rychlejšímu vytvrzení systému [6], bude dosaženo větší odolnosti filmu vůči chemikáliím a vyšší tvrdosti vytvrzeného filmu [5]. Na druhou stranu, vyšší funkčnost monomerů způsobuje snížení flexibility a adheze filmu k potiskovanému substrátu [4].

1.1.2 Oligomery

Oligomery působí v tiskové barvě jako pojivo, mají větší molekulovou hmotnost, vyšší viskozitu, a především ovlivňují mechanické vlastnosti vytvrzeného filmu. V polygrafickém průmyslu se využívají především akryláty, které obecně zajistí rychlé vytvrzení tiskové barvy a dodají výslednému filmu chemickou odolnost a vysoký lesk za relativně nízkou cenu [5]. Obecný vzorec akrylátu je znázorněn na Obrázku 1. K optimalizaci finálních vlastností vytvrzeného filmu se využívá kombinace různých typů oligomerů [4].



Obrázek 1 – Obecný vzorec akrylátu

Například epoxy akryláty zajistí rychlejší vytvrzení tiskové formulace, dosažení pevného a chemicky odolného filmu. Jedná se o levnější typ akrylátů. Pomocí urethanových akrylátů lze dosáhnout širokého spektra požadovaných vlastností. Alifatické urethanové akryláty se využívají, je-li požadována vyšší pružnost filmu, zvýšení odolnosti vůči oděru a ke snížení žloutnutí filmu, avšak jedná se o nejdražší typ akrylátů [5]. Dále lze pro tiskové barvy a laky využít např. polyester akryláty, které velmi dobře smáčí pigmenty v tiskové formulaci, aromatické akryláty atd. Kromě výše zmíněných akrylátových funkčních skupin lze využít taktéž metakryláty, allyly či vinyly, ale jedná se o méně reaktivní funkční skupiny [4].

1.1.3 Fotoiniciátory

Fotoiniciátory jsou organické molekuly, které absorpcí dopadajícího UV záření se rozpadají na reaktivní částice (radikály nebo ionty), které následnou reakcí s monomery či oligomery zahájí proces polymerace [2]. Jedná se o esenciální složku tiskových formulací, bez které by nebylo možné dosáhnout požadovaného vytvrzení. V závislosti na tloušťce barvového filmu, zdroji UV záření a požadavcích na vlastnosti vytvrzeného filmu, je zvolen typ a optimální množství fotoiniciátoru v tiskové formulaci. Kombinací vhodných fotoiniciátorů lze zajistit jak povrchové, tak hloubkové vytvrzení [4].

Výběr fotoiniciátoru je závislý na typu použitých pigmentů v tiskové barvě. Pigmenty absorbují dopadající UV záření a při větších tloušťkách tiskové barvy mohou zamezit účinnému vytvrzení barvy do hloubky. Z tohoto důvodu by fotoiniciátory měly absorbovat v odlišném spektrálním rozsahu než pigmenty. Zároveň je nutné, aby se absorpční spektrum fotoiniciátoru překrývalo s emisním spektrem zvoleného zdroje UV záření [5].

1.1.4 Pigmenty

Pigmenty jsou částice nerozpustné v ostatních složkách tiskových barev, které poskytují tiskové formulaci barevnost. UV tiskové laky mohou tuto složku postrádat.

1.1.5 Aditiva

Aditiva modifikují vlastnosti barvy (povrchově aktivní látky, odpěňovače, stabilizátory atd.) nebo upravují vlastnosti finálního vytvrzeného filmu (vosky, látky upravující vzhled atd.) Stabilizátory jsou látky, které zabraňují předčasné polymeraci např. v důsledku působení nízké intenzity ozáření či během skladování. Fungují na principu lapání volných radikálů. Při

vytvrzování radikálovou polymerací lze využít lapače kyslíku, které zabraňují zhašení polymerace v důsledku inhibice vzdušným kyslíkem. Alternativou může být využití inertní atmosféry [4]. Aditiva se do formulací přidávají pouze v malém množství (řádově desetiny nebo maximálně jednotky procent).

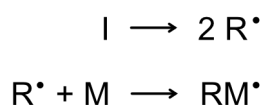
1.2 Princip vytvrzování UV barev a laků

Principem vytvrzování UV barev a laků je řetězová polymerace, kterou dělíme na radikálovou a kationtovou dle charakteru částice, která proces polymerace zahajuje. V dnešní době je většina UV barev a laků založena na principu radikálové polymerace, ale do budoucna by se mohl podíl kationtových systémů zvýšit. Zatím se jedná o alternativní mechanismus vytvrzování [2]. Proces polymerace se uskutečňuje ve čtyřech elementárních krocích, kterými jsou: iniciace, propagace, přenos a terminace.

1.2.1 Radikálová polymerace

Aktivním centrem radikálové polymerace je volný radikál, který umožňuje snadnou reakci s dvojnou vazbou či heterocyklickou strukturou molekul monomerů nebo oligomerů. Dvojnou vazbu tvoří dva páry elektronů, které vytváří vnitřní pevnou kovalentní vazbu σ a vnější labilní π vazbu, která velmi ochotně vstupuje do chemické reakce. V průběhu polymerace dochází k přeměně labilních π vazeb na nové pevné kovalentní vazby σ [7].

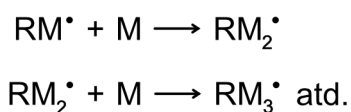
K zahájení radikálové polymerace dojde rozpadem fotoiniciátoru po absorpci UV záření na radikály, které iniciují proces polymerace. Tyto radikály napadají dvojnou vazbu molekul oligomerů nebo monomerů (iniciace) viz Obrázek 2.



Obrázek 2 – Proces iniciace (I – iniciátor, R^\bullet – radikál, M – monomer, RM^\bullet – monomer radikál) [7]

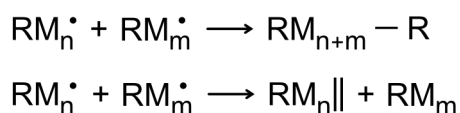
Následně dojde k opakované adici dalších molekul monomeru za přesunu aktivního centra vždy na konec rostoucí molekuly (propagace). Tento krok (znázorněn na Obrázku 3) je

mnohonásobně opakován při tvorbě jedné makromolekuly. Je-li ve formulaci využito vícefunkčních monomerů, dojde ke vzniku zesíťované makromolekuly [8].



Obrázek 3 – *Proces propagace* [7]

Růst řetězce je ukončen vzájemným spojením dvou radikálů (terminace). Tento proces může probíhat dvěma způsoby. Terminace rekombinací, kdy dojde ke spojení dvou radikálů kovalentní vazbou nebo terminace disproportionací, při které dojde k přesunu vodíku z jednoho rostoucího řetězce na druhý za vzniku dvojnásobné vazby. Proces terminace zobrazuje Obrázek 4.



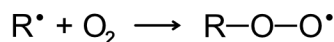
Obrázek 4 – *Proces terminace rekombinací a disproportionací* [7]

Vzniklý radikál může reagovat i s jinými látkami než jen s molekulami monomerů a oligomerů. Jedná se především o reakce s rozpouštědly, fotoiniciátory, oligomery či polymery. Dochází k zániku reaktivního centra rostoucí makromolekuly a k přenosu radikálu na jinou molekulu (přenos). Tyto reakce mohou probíhat samovolně, nebo mohou být využity cíleně při regulaci molekulové hmotnosti polymeru.

Pro radikálový mechanismus je typické velmi rychlé vytvrzení. Finálního odolného filmu je dosaženo řádově ve zlomcích sekund po expozici UV zářením. Tato skutečnost umožňuje další zpracování tiskoviny ihned po tisku.

Nevýhodou těchto systémů je především inhibice vzdušným kyslíkem. Kyslík je schopen reagovat s radikály za vzniku nereaktivních peroxoradikálů (viz Obrázek 5), což vede ke snížení molekulové hmotnosti řetězce, a tedy k nedostatečnému vytvrzení tiskového filmu. Jelikož kyslík je obsažen 21 % ve vzduchu, jedná se o velmi závažný problém v tomto kontextu. Inhibici kyslíkem lze avšak potlačit, a to využitím inertní atmosféry (povětšinou dusík), zvýšením koncentrace fotoiniciátorů ve formulaci či přidavkem chemikálií, které budou se

vzniklými peroxoradikály reagovat [4]. Využitím inertní atmosféry dochází k významnému zvýšení produkční rychlosti tiskových strojů a je možné snížit obsah fotoiniciátorů ve formulaci tiskových barev a laků [2].



Obrázek 5 – Reakce vzdušného kyslíku s volným radikálem za vzniku peroxoradikálu [4]

Další nevýhodou radikálových systémů je smrštění vytvrzeného filmu, což způsobuje zhoršení adheze k některým typům potiskovaných materiálů (např. k polymerním nebo kovovým fóliím) a může zapříčinit zvlnění rohů (především u tenkých polymerních fólií nebo tenkých tiskových papírů). Typické smrštění systémů vytvrzovaných pomocí radikálové polymerace je 5–15 % [2].

I přes výše zmíněné nevýhody tohoto mechanismu se jedná o nejčastější princip vytvrzování UV barev a laků v polygrafickém průmyslu, který nabízí využití širokého spektra fotoiniciátorů, monomerů a oligomerů. Vhodnou volbou složek formulace lze optimalizovat vlastnosti výsledného vytvrzeného filmu.

1.2.2 Kationtová polymerace

Na rozdílném principu je založeno vytvrzování UV barev a laků pomocí kationtové polymerace. Jedná se o princip vytvrzování malé části UV tvrditelných barev, kdy monomery a oligomery jsou povětšinou na bázi epoxidů, vinyletherů a dalších elektronově bohatších vinylových sloučenin [2].

Iniciační látkou tohoto procesu je povětšinou Lewisova nebo Broenstedova kyselina, která vznikne rozpadem fotoiniciátoru po absorpci UV záření. Proton kyseliny se naváže na molekulu monomeru za vzniku kationtu, který se stává reakčním centrem kationtové polymerace. K růstu polymerního řetězce (propagaci) dojde opakovanou reakcí kationtu s dalšími molekulami monomerů [4].

Vytvrzování tiskové formulace začíná ve vrstvách, které byly přímo exponovány pomocí UV záření. Na rozdíl od polymerace radikálové, ale může dojít i k vytvrzení ve vrstvách, kde expozice byla minimální či žádná. Kyselina umí difundovat do ještě tekuté vrstvy tiskové barvy a tím vytvrdit místa, která nebyla přímo exponována pomocí UV záření. Tuto

vlastnost lze využít při tisku barvami s vysokou opacitou, kdy by UV záření nebylo schopné penetrovat až k potiskovanému materiálu. Při tisku barvami využívající princip radikálové polymerace by v tomto případě došlo k nedostatečnému vytvrzení tiskové vrstvy [2].

Další výhodou oproti vytvrzování pomocí radikálové polymerace je menší smrštění vytvrzené filmu. V případě kationtové polymerace se smrštění pohybuje v rozmezí 3–5 % [2]. Menší smrštění minimalizuje pnutí materiálu, a proto z důvodu lepší adheze tiskové filmu k potiskovanému materiálu lze tohoto mechanismu využít pro potisk širšího spektra materiálů.

I přes řadu výhod má tento mechanismus i jisté nevýhody. Největšími nevýhodami principu vytvrzování pomocí kationtové polymerace jsou vyšší ceny komponent UV tvrditelných systémů a pomalejší mechanismus vytvrzení. Vlastnosti vytvrzovaného systému se dle podmínek vytvrzování mohou měnit ještě několik hodin po expozici UV zářením. Reakční centra mají dlouhou životnost v důsledku toho, že dvě rostoucí centra nemohou terminovat vzájemnou reakcí. Na ukončení polymerace se tedy podílí zejména přenosové reakce [7]. Z tohoto důvodu formulace často obsahují alkoholy, na které se přenesou reakční centrum [2]. Jedná se o zásadní rozdíl oproti radikálové polymeraci, kde životnost radikálů je velmi krátká. Tiskovinu lze dále zpracovávat až cca 24 hodin po tisku.

Látky (např. pigmenty a aditiva), které obsahují bazické funkční skupiny mají tendenci neutralizovat iniciující kyselinu a může docházet k nedostatečnému vytvrzení barvové vrstvy. Následně může docházet ke zhoršení přilnavosti filmu k potiskovanému substrátu nebo k jeho zvrásnění. Obecně lze říct, že systémy vytvrzované pomocí kationtové polymerace jsou citlivé na bazické látky a na okolní vlhkost, což ale může být potlačeno využitím infračervených sušících jednotek, jejichž využitím se sníží relativní vlhkost a dojde k podpoření sušení v důsledku zvýšení teploty [2].

2 Zdroje UV záření

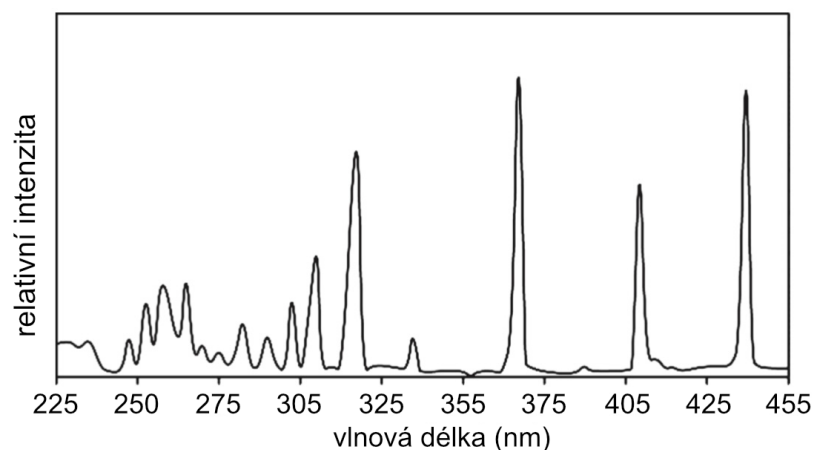
Pro rozpad iniciátoru, a tedy zahájení celé chemické reakce, je potřeba tiskovou barvu nebo lak vystavit UV záření (pro vytvrzování je důležité nejen UV záření, ale často i krátkovlnné viditelné záření). Za tímto účelem se v polygrafickém průmyslu dodnes využívá zejména středotlakých rtuťových výbojek. V roce 2006 byly na trh uvedeny elektroluminiscenční zdroje emitující záření v UV oblasti spektra (UV-LED), které pro své nesporné výhody mohou do budoucna zcela nahradit klasické rtuťové výbojky [9].

Ultrafialovou oblast spektra lze rozdělit dle vlnových délek (energie fotonů) na: UV-C (100–280 nm), UV-B (280–315 nm) a UV-A (315–400 nm) [1]. Krátkovlnné UV záření (UV-C) má vyšší energii fotonů, nižší penetrační schopnost, a proto se využívá především pro povrchové vytvrzování. Dlouhovlnné záření a blízké viditelné záření má naopak nižší energii, proniká hlouběji do vytvrzované vrstvy a využívá se především pro vytvrzování do hloubky [8] či k vytvrzování silně pigmentovaných vrstev [10].

Při výběru vhodného zdroje UV záření je nutno brát v potaz absorpční vlastnosti použitých fotoiniciátorů a sensibilátorů, ale také dalších komponent tiskové barvy nebo laku, jako jsou zejména pigmenty. Nutnou podmínkou pro vytvrzení UV tiskové barvy či laku je překryv absorpčního pásu fotoiniciátoru s emisním spektrem použitého zdroje UV záření [10]. Pro správné vytvrzení tiskové vrstvy jsou důležité i další aspekty jako např. produkční rychlost, typ potiskovaného materiálu, typ reflektoru, tloušťka barvové vrstvy a reologické vlastnosti tiskové barvy [2].

2.1 Středotlaká rtuťová výbojka

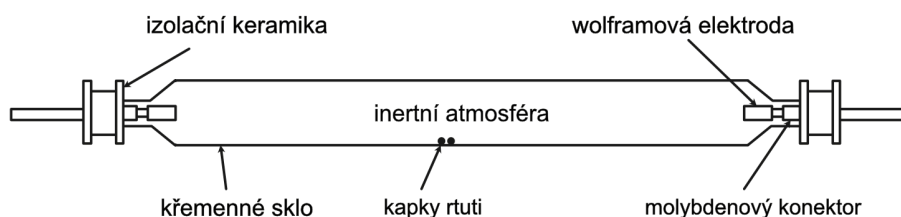
Nejčastěji využívaným zdrojem UV záření jsou středotlaké rtuťové výbojky (označení písmenem H). Tento typ výbojek je dostupný v různých délkách, poloměrech a výkonech, tak aby vyhovoval všem možným tiskovým aplikacím [8]. Kromě středotlakých výbojek existují i nízkotlaké a vysokotlaké rtuťové výbojky [2]. Energie může být parám rtuti dodána pomocí elektrického oblouku (elektrodové výbojky) nebo mikrovlnného záření (bezelektrodové výbojky) [1]. Spektrální výstup obou typů výbojek je podobný [2]. Typické spektrum středotlaké rtuťové výbojky je znázorněno na Obrázku 6.



Obrázek 6 – Spektrum středotlaké rtuťové výbojky (H) [8]

2.1.1 Elektrodové rtuťové výbojky

Rtuť je uzavřena v křemenné trubici s kovovými elektrodami na obou koncích (znázorněno na Obrázku 7). Vnitřní prostor trubice je vyplněn inertním plynem (označován jako startovací plyn), nejčastěji se jedná o argon [1]. Pomocí vysokého napětí, které se přivede na elektrody, dojde k aktivaci elektrického oblouku. Ionizací startovacího plynu se výbojka zahřeje na pracovní teplotu (600–900 °C) a tím dojde k odpaření a ionizaci atomů rtuti [1]. Při výboji dochází k excitaci par rtuti na vyšší energetickou hladinu. Jelikož excitovaný stav je pro atomy rtuti nestabilní, vrací se atomy rtuti na nižší energetickou hladinu a přebytečná energie je při přechodu uvolněna ve formě charakteristické emise [8].



Obrázek 7 – Schéma konstrukce elektrodové rtuťové výbojky [1]

Stabilního výkonu je dosaženo až po pár minutách po nastartování výbojky [8]. Výkon výbojek s elektrickým obloukem se pohybuje v rozmezí 80–300 W/cm (okolo 25 % emitovaného záření spadá do UV oblasti spektra [8]). Doba jejich životnosti závisí na typu výbojky, způsobu chlazení a frekvenci zapínání a vypínání. Průměrná doba životnosti je okolo

jednoho tisíce hodin [2]. V průběhu jejich životnosti dochází k poklesu výkonu a k spektrálním změnám emise [8].

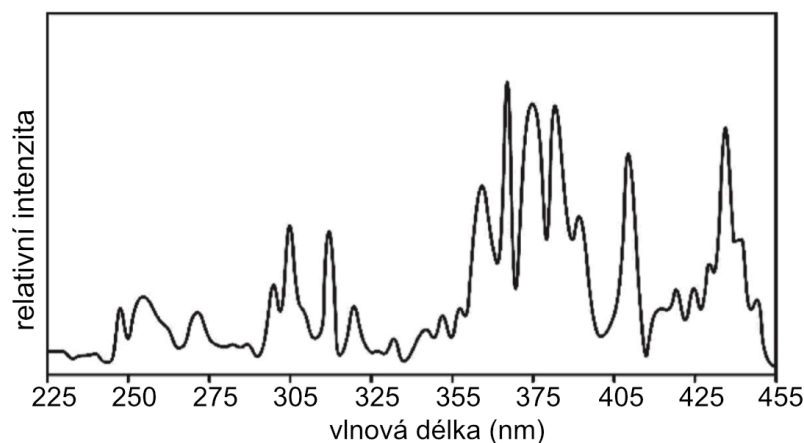
2.1.2 Bezelektrodové rtuťové výbojky

Na rozdíl od elektrodových rtuťových výbojek využívá bezelektrodová rtuťová výbojka k zažehnutí výboje v parách rtuti mikrovlnné záření, které je generováno párem magnetronů (generátorů mikrovln) [1]. Bezelektrodová výbojka, která je umístěna v mikrovlnné komoře, je utěsněná křemenná trubice, která obsahuje rtuť a startovací plyn, stejně jako výbojka elektrodová [8]. Za pomoci mikrovln vzniká vysokofrekvenční elektrické pole s vysokou intenzitou, díky němuž dojde k excitaci atomů rtuti [11]. Při přechodu atomů rtuti na nižší energetické hladiny je emitováno charakteristické záření.

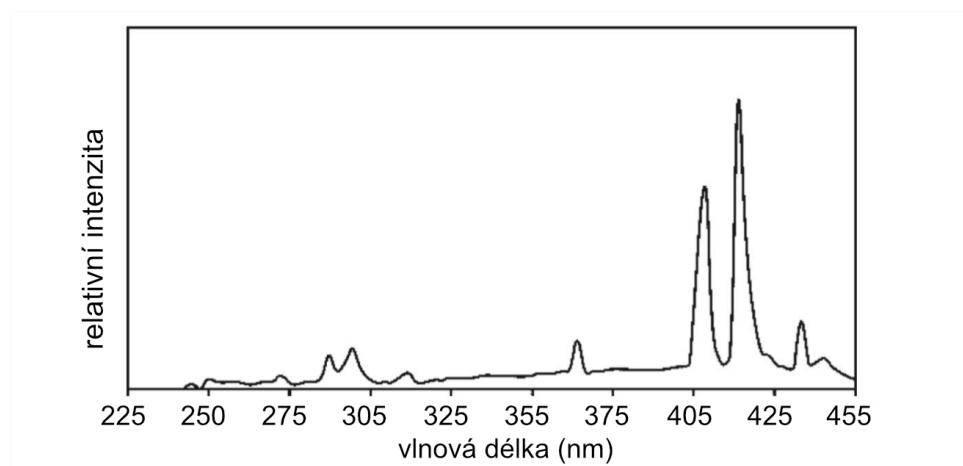
Výhodou bezelektrodových výbojek je jejich velmi rychlé nastartování (cca 10 sekund od zapnutí výbojky) a vyšší intenzita ozáření v porovnání s elektrodovými výbojkami. Jejich životnost se pohybuje okolo 5–8 tisíc hodin a na rozdíl od výbojek elektrodových pracují bez časových změn ve spektrálním výstupu [11]. V polygrafickém průmyslu se využívají převážně pro UV inkjetový tisk [1].

2.1.3 Dopované rtuťové výbojky

Z důvodu emise v oblasti delších vlnových délek je praktičtější pro pigmentované systémy využití dopovaných rtuťových výbojek. Písmenem D je označována výbojka dopovaná železem, která má procentuálně vyšší emisi v oblasti UV-A (315–400 nm). Z tohoto důvodu se využívá tam, kde je potřeba hlubší penetrace UV záření, např. pro vytvrzování silně pigmentovaných vrstev či obecně k vytvrzení silnějších vrstev. Výbojka dopovaná galiem (označena písmenem V) má vyšší emisi v blízké oblasti viditelného spektra a z toho důvodu se využívá pro vytvrzování bíle pigmentovaných nátěrů [2]. Z důvodu snížené emise v oblasti UV-C nedochází k tvorbě ozonu a lze tedy výbojku považovat za bezpečnější [8]. Spektrum dopovaných rtuťových výbojek je zobrazeno na Obrázcích 8 a 9.



Obrázek 8 – Spektrum středotlaké rtuťové výbojky dopované železem (D) [8]



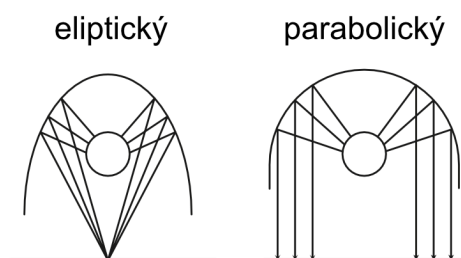
Obrázek 9 – Spektrum středotlaké rtuťové výbojky dopované galiem (V) [8]

Ultrafialové záření s vlnovou délkou nižší jak 240 nm je absorbováno kyslíkem z atmosféry a dochází ke vzniku ozonu. Jedná se o silný oxidant s charakteristickým zápachem, který je pro člověka nebezpečný. Snížit produkci ozonu lze úpravou křemenného skla výbojek tak, aby vlnové délky, které vedou ke tvorbě ozonu, nepropouštělo. Tento typ výbojek má avšak nižší účinnost vytvrzování tiskových UV barev a laků a je označován jako „ozone free“ [1].

Přibližně 50 % energie vyprodukované výbojkou je ve formě tepla, které společně s UV zářením dopadá na potiskovaný materiál. Teplo ve formě infračerveného záření ohřívá potiskovaný materiál a může působit negativně na materiály citlivé na teplo (např. polymerní fólie). Na druhou stranu může mít tento jev i pozitivní přínos pro proces vytvrzování, jelikož působení tepla podporuje rychlejší vytvrzení vrstvy (výhodné zejména u principu kationtové polymerace) [8].

2.1.4 Reflektory

Jelikož výbojky emitují UV záření do všech směrů (přímo na potiskovaný substrát dopadá pouze přibližně 45 % emitovaného záření [1]), k usměrnění světelných paprsků je nutné využít reflektory. Existují dva typy reflektorů: eliptické a parabolické [11]. Eliptické reflektory, které se využívají zejména pro kotoučový tisk, směřují paprsky zdroje umístěného v ohnisku elipsy do jednoho bodu v druhém ohnisku elipsy. Pro archový tisk se využívá parabolický reflektor, který zajistí sice méně intenzivní, ale rovnoběžný svazek paprsků dopadající na potiskovaný substrát. Běžné reflektory odráží jak UV záření, tak i viditelné a infračervené záření [1]. Typické schéma uspořádání reflektorů je znázorněno na Obrázku 10.

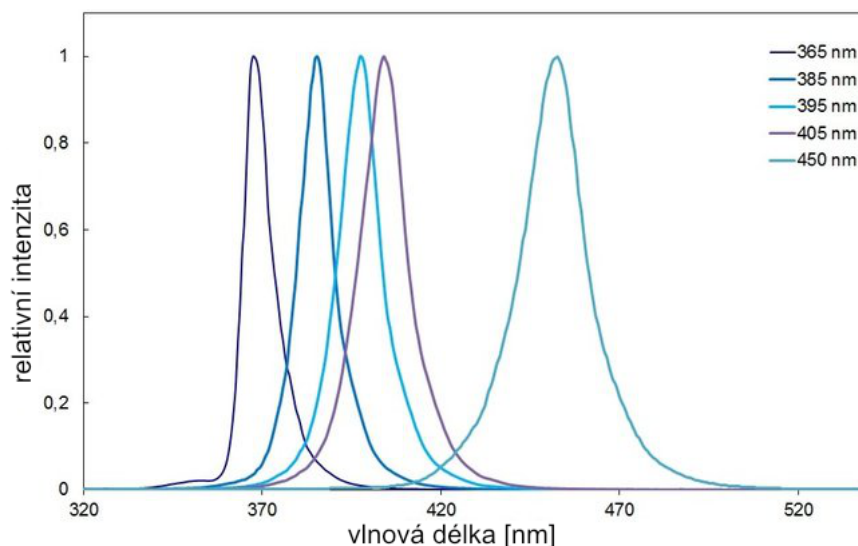


Obrázek 10 – Schéma eliptického a parabolického reflektoru [11]

Za účelem snížení množství dopadajícího tepelného záření na potiskovaný materiál lze využít dichroickou vrstvu na povrchu reflektoru, která odráží převážně jen UV záření, infračervené a viditelné záření propouští do vnitřních prostor reflektoru, které jsou chlazeny vodou [8].

2.2 UV-LED

Fotony emitované tradičními rtuťovými výbojkami pokrývají širokou škálu elektromagnetického spektra. UV-LED (diody emitující záření v ultrafialové oblasti spektra) produkují UV záření zcela rozdílným způsobem. Průchodem elektronů polovodičovým zařízením zvaným dioda, dojde k vyzáření energie ve formě elektromagnetického záření. Dle typu materiálu, ze kterého je dioda vyrobena, dojde k charakteristické emisi určitých vlnových délek (většinou se jedná o velmi úzké emisní spektrum) [10]. Spektrum UV-LED je zobrazeno na Obrázku 11. V současné době jsou komerčně dostupné UV-LED omezeny na vlnové délky vyšší jak 355 nm (nejčastěji 365, 385, 395 a 405 nm) [2] a intenzivně se pracuje na vývoji UV-LED s kratší vlnovou délkou [12].



Obrázek 11 – Spektrum UV-LED (365, 385, 395, 405 a 450 nm) [13]

Jelikož vlnové délky emitované UV-LED jsou vyšší jak 240 nm, nedochází na rozdíl od klasických rtuťových výbojek k produkci nebezpečného ozonu, a tedy není nutná instalace zařízení na jeho odsávání [9]. Zároveň neobsahují toxickou rtuť, takže se jeví jako více environmentální varianta zdroje UV záření.

Vzhledem k tomu, že UV-LED neemitují záření v infračervené oblasti spektra, jedná se o vhodný zdroj pro vytvrzování tiskových materiálů, které jsou citlivé na teplotu [10]. Mezi další výhody zdroje patří například okamžité nastartování a delší životnost ve srovnání se rtuťovými výbojkami při nižší spotřebě elektrické energie. Životnost UV-LED se pohybuje okolo 20 tisíc hodin [1]. Nutno podotknout, že v průběhu životnosti zdroje klesne jeho výkon pouze asi o 5 % (u rtuťových výbojek může výkon na konci jejich životnosti poklesnout až o 50 %) [10].

I přesto, že UV-LED fungují při nižších teplotách než tradiční středotlakové rtuťové výbojky [9], je nutné jejich chlazení (např. chlazení vzduchem či vodou). Využití chladicích systémů nejen prodlužuje životnost a zvyšuje spolehlivost zdroje, ale také zvyšuje účinnost a výkon UV-LED [14].

Hlavní nevýhodou UV-LED technologie je nedostatek vhodné chemie (zejména fotoiniciátorů) a jejich vyšší cena. V posledních letech byla většina UV barev a laků formulována tak, aby byly vhodné pro vytvrzování pomocí rtuťových výbojek. Již formulované systémy využívají fotoiniciátory se širokým absorpčním spektrem, kde k překryvu absorpčního

spektra iniciátoru a emisního spektra rtuťových výbojek dochází nejčastěji v několika oblastech [10]. Množství možných fotoiniciátorů vhodných pro UV-LED vytvrzování je limitováno [9].

Za účelem dostatečného povrchového vytvrzení je nutné překonat inhibici vzdušným kyslíkem. Jelikož povrchové vytvrzení je za použití UV-LED obtížněji dosažitelné (dlouhovlnné záření, které UV-LED emitují je vhodnější především k hloubkovému vytvrzení), jedná se o zásadní problém [9]. Inhibici vzdušným kyslíkem lze překonat například využitím inertní atmosféry (např. dusík), přidávkem aditiv, které účinek vzdušného kyslíku minimalizují, zvýšením dávky ozáření nebo intenzity ozáření či zvýšením reaktivity použitých monomerů a oligomerů [10].

Účinnost (přeměna elektrické energie na UV záření) UV-LED již překonala účinnost klasických rtuťových výbojek [9]. U klasických rtuťových výbojek je většina energie přeměněna na infračervené záření ve formě tepla a pouze přibližně 25 % je přeměněno v UV záření. UV-LED pracují s účinností okolo 35–40 %, zbylá energie je opět přeměněna v teplo. Pro UV-LED s emisním maximem při 365 nm je typická účinnost 35 % [14]. Se zvyšující se vlnovou délkou emise se zvyšuje i výkon a účinnost zdroje. Výkon UV-LED dosahuje v dnešní době až 32 W/cm² (např. zařízení XP-I Quatro Series™ LED-UV firmy AMS Spectral UV) [15].

Na rozdíl od rtuťových výbojek, kde nejvyšší intenzita ozáření je v místech, kde je zářivý tok fokusován pomocí reflektoru (nejčastěji několik centimetrů od výbojky), u UV-LED je nejvyšší intenzita ozáření přímo u diody a se zvyšující se vzdáleností intenzita ozáření klesá. Z tohoto důvodu je výhodné umístit potiskovaný materiál v těsné blízkosti UV-LED [16].

3 Vývoj v oblasti UV záření tvrditelných barev a laků

První patent v oblasti UV technologie se objevil roku 1946 zabývající se využitím nenasyčených polyesterových pryskyřic pro UV tvrditelné barvy [3]. Teprve až 15 let později (na počátku 60. let 20. století) došlo k prvnímu komerčnímu využití UV záření pro vytvrzení sítotiskových barev. K rozšíření této technologie do oblasti tiskových barev a laků došlo až počátkem 90. let 20. století. Jelikož nová technologie nabízela řadu nesporných výhod, lákala stále více uživatelů, a z toho důvodu z počátku docházelo k rychlému vývoji technologie. Kromě rozšíření množství využívaných pryskyřic, rostlo také množství dostupných fotoiniciátorů a aditiv vhodných pro UV vytvrzování a došlo k vývoji v oblasti využitelných zdrojů UV záření [5].

V dnešní době je v tiskových strojích nejčastějším zdrojem UV záření středotlaká rtuťová výbojka. Výbojka se nachází za každou tiskovou jednotkou, a tedy dochází k tisku tzv. „mokrý do suché“. Zároveň je jedna rtuťová výbojka umístěna na konci tiskového stroje ve vykladači, kde dochází k závěrečnému vytvrzení [17]. Z důvodů ekologických aspektů se výrobci tiskových strojů snaží najít alternativní zdroj UV záření, který by nevýhody rtuťových výbojek eliminoval.

Mezi lety 2005 a 2010 je možno sledovat vznik dvou nových vývojových větví v oblasti UV zdrojů a vytvrzování tiskových barev a laků pomocí UV záření. Jednou z nich je optimalizace již využívaných rtuťových výbojek (H-UV technologie) a druhou využití UV-LED zdrojů v tiskových aplikacích. Nyní jsou na trhu možnosti tisku jak s H-UV, tak UV-LED technologiemi [18].

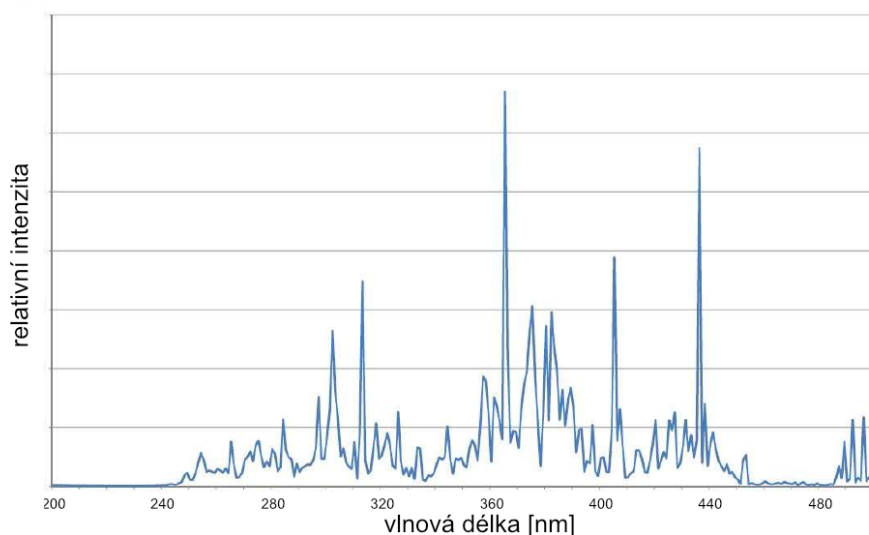
3.1 H-UV technologie

V roce 2009 přišla japonská firma Komori s novou tiskovou technologií H-UV, která využívá vysoce reaktivní UV tvrditelné barvy. V dnešní době je technologií H-UV vybaveno více jak 700 ofsetových tiskových strojů [19].

K představení této technologie došlo poprvé na výstavě JGAS v roce 2009 v Tokiu. V Evropě byla představena o rok později v roce 2010 na veletrhu Ipex [20]. Pro prezentaci bylo využito tiskového stroje Komori Lithrone ve formátu B1 s obracením (tisk procesními barvami z obou stran tiskového archu). Tisk vysoce reaktivními UV barvami umožňuje okamžité

zpracování tiskoviny po tisku, což bylo v rámci představení samotného tiskového stroje následně prezentováno. Z důvodu možného okamžitého zpracování tiskového archu, nazývá Komori svou novou tiskovou technologii „Offset On Demand“ [21].

H-UV neboli „high sensitive inks“ využívá zvýšené reaktivity tiskových barev a laků. Emise výbojek je přizpůsobena absorpčnímu spektru tiskových formulací. Tato technologie využívá upravený fotoiniciační systém tiskových barev společně s rtuťovými výbojkami dopovanými železem, které mají upravené emisní spektrum tak, aby vyzařovaly převážně v UV-A a UV-B oblasti [17]. Na Obrázku 12 je znázorněno emisní spektrum H-UV výbojky firmy AMS Spectral UV, která se využívá v tiskových strojích Komori.



Obrázek 12 – Spektrum rtuťové výbojky dopované železem pro H-UV technologii od firmy AMS Spectral UV [22]

Technologii H-UV lze využít pro potisk široké škály materiálů (lze kvalitně potisknout i materiály, které při konvenčním tisku se zdají problémové). Tisková barva zasychá přímo na povrchu tiskového substrátu a dochází k minimální absorpci tiskové barvy materiálem. Pomocí H-UV tisku je dosaženo velmi vysokého lesku ve srovnání s ostatními tiskovými technikami a vysoké sytosti tiskových barev [17].

Výhodou H-UV technologie je redukce počtu rtuťových výbojek v tiskovém stroji. Při využití standardních (nedopovaných) rtuťových výbojek a běžných UV záření tvrditelných tiskových barev, je nutné mít v tiskovém stroji stejný počet výbojek, jako je tiskových jednotek, tzn. každá tisková barva nebo lak se vytvrzuje zvlášť. Při využití H-UV technologie je v tiskovém stroji zapotřebí pouze jedna výbojka na konci tiskového stroje ve vykladači (lze

tedy vytvrdit nános všech čtyř procesních barev a případně i tiskového laku najednou). Dle konfigurace mohou být v tiskovém stroji obsaženy dvě výbojky. Jedna za čtvrtou tiskovou jednotkou, která vytvrdí procesní barvy CMYK, které jsou určeny pro H-UV technologii. Druhá výbojka se nachází za pátou tiskovou jednotkou ve vykladači, která slouží k vytvrzení tiskového laku, který tak nemusí být určen přímo pro H-UV technologii. Lze tak využít širší nabídky UV laků (např. efektové) při lakování tiskoviny. Dopované rtuťové výbojky mají sníženou emise v infračervené oblasti spektra a dochází ke snížení produkce tepla v tiskovém stroji. Arch ve vykladači je jen přibližně o deset stupňů teplejší než okolní teplota vzduchu [23]. Z tohoto důvodu lze potisknout i materiály citlivé na teplo.

Spotřeba elektrické energie při využití H-UV technologie je v důsledku redukce počtu rtuťových výbojek až o 70 % nižší v porovnání s klasickou UV technologií. Tisk pomocí H-UV technologie se označuje jako nízkoenergetický tisk [21]. Jedná se zároveň i o ekologičtější variantu tisku. Emise v oblasti vyšších vlnových délek redukuje tvorbu ozonu, jehož tvorbu způsobuje emise záření v UV-C oblasti spektra. To má mimo jiné za následek také prodloužení životnosti výbojek a snížení nákladů na provoz [23].

3.1.1 LE-UV, HR-UV a LEC-UV technologie

Firma Komori dala podnět k vývoji v oblasti UV tvrditelných barev řadě dalším světovým výrobcům tiskových strojů. Jejich technologie také využívají vysoce reaktivní UV záření tvrditelné barvy a železem dopované rtuťové výbojky, jejichž využitím lze snížit spotřebu elektrické energie a urychlit celý proces zpracování zakázky.

Alternativou technologie H-UV firmy Komori je technologie LE-UV (LE = low energy) od firmy Heidelberg, která byla představena na veletrhu Drupa roku 2012 [24]. Tiskový stroj je vybaven středotlakou rtuťovou výbojkou dopovanou železem, která emituje UV záření v rozsahu 253–400 nm. Ve srovnání s konvenční ofsetovou UV technologií dodavatelé uvádějí nižší spotřebu elektrické energie až o 60 % a v závislosti na typu potiskovaného substrátu obecně nižší spotřebu tiskových barev a laků [25].

Na veletrhu Drupa roku 2012 byla představena rovněž technologie HR-UV (HR = highly reactive) firmy KBA, která využívá železem dopovanou rtuťovou výbojku s emisí v oblasti vlnových délek 260–440 nm. Výkon výbojky lze volit v rozmezí 80–200 W/cm, čímž lze snížit spotřebu elektrické energie až o 75 % ve srovnání s konvenční UV technologií [26].

Roku 2015 představila firma Manroland technologii LEC-UV (LEC = low energy curing), která podobně využívá dopované středotlaké rtuťové výbojky a vysoce reaktivní UV barvy a laky. Dle výrobců může být celková spotřeba energie v procesu vytvrzování snížena až o 75 % [27].

3.1.2 H-UV tiskové barvy a laky

Z počátku vývoje technologie H-UV a jejích alternativ byla nabídka vysoce reaktivních tiskových barev a laků značně omezena, a z toho důvodu byla jejich cena ve srovnání s konvenčními tiskovými barvami výrazně vyšší. Až do roku 2013 byl jediným dodavatelem H-UV tiskových barev a laků japonská firma Toyo Ink, která se na samotném vývoji H-UV tiskové technologie podílela. Koncem roku 2013 dodavatelé tiskových barev Sun Chemicals a Flint Group představili svou vlastní řadu vysoce reaktivních UV tiskových barev a laků [26]. V roce 2016 byla firma Siegwark stanovena oficiálním dodavatelem tiskových barev pro tiskové stroje firmy Komori [28]. V dnešní době je na trhu plno dodavatelů jak procesních, tak Pantone vysoce reaktivních UV barev a jejich cena obecně klesá.

3.2 UV-LED technologie

V roce 2008 představila japonská firma Ryobi pětibarvový stroj Ryobi 525GX, který za účelem vytvrzení UV tiskových barev a laků využívá technologii UV-LED [1]. Z počátku vývoje UV-LED se technologie potýkala s řadou nevýhod (vysoká pořizovací cena, nízký výkon v kombinaci s omezenou nabídkou tiskových barev a laků pro tuto technologii), které limitovaly využití UV-LED [14].

V současnosti technologie UV-LED může v mnoha oblastech nahradit konvenční technologii UV vytvrzování využívající rtuťové výbojky. Důvodem jsou jak ekonomické, tak environmentální aspekty. Využitím technologie UV-LED lze snížit spotřebu elektrické energie až o 90 % ve srovnání s konvenční UV technologií a až o 60 % ve srovnání s H-UV technologií a jejími alternativami [25].

V dnešní době UV-LED využívané v polygrafickém průmyslu emitují záření v dlouhovlnné oblasti spektra (UV-A oblast). Vytvrzování za pomoci úzkého emisního pásu v UV-A oblasti poskytuje vysokou účinnost vytvrzení. Je zajištěno dokonalé vytvrzení tiskové barvy či laku do hloubky, ale může potenciálně dojít k horšímu povrchovému vytvrzení tiskové formulace z důvodu eliminace emise záření v oblasti kratších vlnových délek [16].

Nedokonalé povrchové vytvrzení může mít za následek lepivost vytvrzeného filmu tiskové barvy [29].

V poslední době došlo k pokroku v oblasti vývoje UV-LED zdrojů emitujících v UV-C oblasti spektra, a to zejména z důvodu rostoucího využití UV-LED pro dezinfekční účely. Krátkovlnné záření (v rozsahu 250–280 nm) se využívá za účelem zničení patogenních mikroorganismů narušením jejich DNA na různých površích, ve vodě či ve vzduchu [30]. Do budoucna by se dalo UV-LED emitující v UV-C oblasti spektra využít i v oblasti UV vytvrzování tiskových barev a laků, a tím docílit eliminaci nedostatků spojených s nedostatečným povrchovým vytvrzením.

3.2.1 UV-LED tiskové stroje

V dnešní době nabízí mnoho dodavatelů tiskových strojů možnost vytvrzování pomocí UV-LED. V České republice jedinou tiskárnou disponující UV-LED tiskovou technologií je tiskárna Tisk Centrum s.r.o., která je vybavena tiskovým strojem Heidelberg Speedmaster XL 106-8P LED-UV [31].

V roce 2015 uvedla společnost GEW na trh systém hybridního UV vytvrzování tzv. ArcLED, který umožňuje snadnou záměnu klasické rtuťové výbojky za UV-LED. Využívá se vyměnitelných výsuvných kazet pro rtuťovou výbojku a UV-LED, včetně společného napájení a ovládání [32]. Tento systém umožňuje jak snadnou implementaci UV-LED systémů do budoucnosti, tak možnost provozovat plně flexibilní hybridní systém vytvrzování [33].

Mezi hlavní dodavatele UV-LED systémů pro tiskové stroje patří firma Phoseon, která dodává UV-LED pro flexotisk, sítotisk a inkjetový tisk v různých velikostech [34]. AMS Spectral UV – A Baldwin Technology Company byla založena v roce 2017, kde se společnost Air Motion Systems spojila s UV a IR divizemi společnosti Baldwin Technology. Tato společnost dodává UV-LED systémy zejména pro archový a kotoučový ofsetový tisk a flexotisk [35]. Dalšími dodavateli UV-LED jsou například IST [36], UWAVE [37] atd.

3.2.2 UV-LED tiskové barvy a laky

Z počátku vývoje UV-LED tiskové technologie byla nabídka tiskových barev a laků vhodných pro tuto technologii značně omezena. Důvodem byl nedostatek fotoiniciátorů, které by absorbovaly v úzkém emisním spektru zdroje UV-LED a nutnost připravit a optimalizovat

nové formulace tiskových barev a laků, které budou vhodné pro vytvrzování pomocí UV-LED technologie. V dnešní době je na trhu řada dodavatelů dodávající tiskové barvy a laky vhodné pro technologii UV-LED.

Výrobce tiskových barev firma Flint Group nabízí tiskové barvy EkoCure™ pro flexotisk a sítotisk, které jsou vhodné nejen pro vytvrzování pomocí UV-LED, ale i pro tradiční rtuťové výbojky. V nabídce jsou jak procesní barvy, tak i např. barvy Pantone, barvy metalické či barvy vhodné pro potisk obalového materiálu potravin (tzv. nízkomigrační tiskové barvy) [38].

Firma Huber Group nabízí tiskové barvy pro archový i kotoučový ofsetový tisk pod názvem NewV set LED, které jsou vhodné pro vytvrzování UV-LED s vlnovou délkou 385 a 395 nm [39]. Výrobce nabízí taktéž metalické barvy pro ofsetový tisk, které lze vytvrzovat jak UV-LED, tak železem dopovanými rtuťovými výbojkami [40].

První firmou, která na trh uvedla UV-LED flexotiskové barvy pro potravinový a farmaceutický obalový průmysl byla firma Siegwark. Jedná se o nízkomigrační řadu tiskových barev Sicura Nutriflex LEDTec [41].

UV-LED tiskové barvy vyrábí taktéž firma Sun Chemicals, která nabízí flexotiskové barvy pod označením SolarWave [42] a SolarFlex (nízkomigrační tiskové barvy) [43]. Barvy SunWave pro archový ofsetový tisk lze vytvrdit jak pomocí UV-LED, tak pomocí železem dopovaných rtuťových výbojek. Jedná se o barvy vhodné pro potisk obalového materiálu pro potravinářský průmysl (nízkomigrační), které splňují požadavky EuPIA (Evropské společenství výrobců tiskových barev) [44].

Tiskové UV-LED barvy pro plošný a rotační sítotisk 2300 Series UV/UV-LED vyrábí firma Nazdar. Jak již vyplývá z názvu, tyto tiskové barvy lze vytvrdit jak UV-LED (s emisí v 395 nm), tak klasickými rtuťovými výbojkami. Tiskové barvy firmy Nazdar lze využít při tisku na skleněné a plastové substráty [45]. Firma Nazdar nabízí taktéž inkousty pro inkjetový UV-LED tisk [46].

UV-LED tiskové barvy a laky pro sítotisk nabízí taktéž německá firma Ruco, které jsou vyráběny v souladu se směrnicí Evropského parlamentu pro nezávadnost hraček [47].

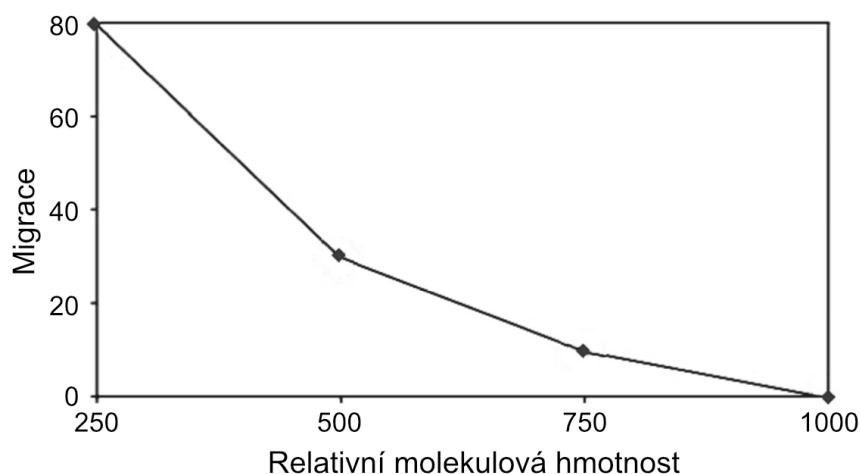
Další výrobce tiskových barev, který nabízí nízkomigrační UV-LED flexotiskové barvy je firma Paragon. Jejich tiskové barvy Flexo AURA jsou vyrobeny v souladu se švýcarskou

normou Swiss Ordinance a splňují požadavky EuPIA [48]. Na trhu lze nalézt barvy a laky vhodné pro UV-LED technologii i od dalších výrobců.

3.3 Migrace látek z vytvrzených UV tiskových barev a laků

Migrace tiskových komponent z vytvrzených tiskových barev a laků je důležitá zejména pro obalový průmysl, kde hrozí migrace chemických látek do samotných zabalených potravin, které mohou mít negativní dopad na lidské zdraví.

Problematické jsou z pohledu migrace zejména fotoiniciátory a některé monomery a oligomery. Za účelem dosažení vysoké reaktivity tiskové barvy či laku se využívá zvýšené koncentrace fotoiniciátorů v tiskové formulaci. Avšak ne všechny fotoiniciátory jsou chemickou reakcí spotřebovány, a tedy určitý podíl nezreagovaného fotoiniciátoru zůstává ve vytvrzené vrstvě tiskové barvy. Zejména nízkomolekulární látky se jeví jako potenciální zdroje migrace. Většina komerčně dostupných fotoiniciátorů má relativní molekulovou hmotnost v rozmezí 200–350, a tedy mají potenciál k migraci. Molekuly s větší relativní molekulovou hmotností mají menší tendenci k migraci, jelikož jsou fyzikálně vázány (zapleteny) v polymerní matici vytvrzené tiskové barvy či laku. Studie prokázaly, že s vyšší relativní molekulovou hmotností, klesá potenciál složky tiskové formulace k migraci z vytvrzené vrstvy [8], jak znázorňuje Obrázek 13.



Obrázek 13 – Vliv relativní molekulové hmotnosti na migraci [8]

Kromě velikosti molekul ovlivňují množství migrujících chemických látek vytvrzených tiskových barev a laků i další faktory, jimiž jsou např. stupeň zesílení polymeru, typ obalového

materiálu, dávka UV záření (nutno brát v potaz, že účinnost zdroje v průběhu jeho životnosti klesá), podmínky skladování potištěného substrátu atd. [8].

Rozlišujeme tři způsoby, kterými může docházet k migraci látek v tiskových barvách či lacích. Složky tiskové barvy mohou migrovat z potištěné strany archu nebo role na nepotištěnou stranu, která je v kontaktu s potravinou, skrze potištěný substrát (penetrace). K migraci může docházet také při skladování potištěného substrátu ve stohu nebo roli, kdy je potištěná strana v kontaktu s nepotištěnou stranou dalšího archu nebo částí role (obtahování). Třetí způsob, kterým může dojít k migraci látek z tiskových barev a laků, je skrze plynnou fázi. K přenosu složky tiskové barvy může dojít, obsahuje-li tisková barva těkavé složky, které vlivem ohřevu přechází do plynné fáze. Ochlazením plynné fáze těkavé složky tiskové barvy kondenzují [49].

Množství migrujících látek z potiskovaného materiálu se obvykle měří pomocí kapalinové či plynové chromatografie s hmotnostní spektroskopií. Tato měření identifikují a kvantifikují látky, které se přenesly z obalu do potravinářského výrobku. Metody analýzy jsou závislé na typu balené potraviny, podmínkách skladování a vlastním designu obalu. Výsledky analýzy se udávají v ppb (z angl. „parts per billion“) na definované ploše [49].

3.3.1 Nízkomigrační UV barvy a laky

Nízkomigrační UV tiskové barvy a laky jsou formulovány tak, aby docházelo k co nejmenší migraci chemických látek z vytvrzené vrstvy. Jedná se především o tiskové barvy a laky určené pro nepřímý styk s potravinami. Složení nízkomigračních UV tiskových barev a laků se obecně neliší od klasických UV tiskových barev a laků. U nízkomigračních barev je nutné dbát na vysokou čistotu jednotlivých složek, monomery by měly být vícefunkční, vysoce reaktivní nebo mít velkou relativní molekulovou hmotnost a mít nižší toxicitu. V ideálním případě se jedná o kombinaci všech zmíněných parametrů [50].

Je nutné dbát taky na vysokou relativní molekulovou hmotnost fotoiniciátorů (optimálně 1000 a výše). Fotoiniciátory s nízkou molekulovou hmotností nejsou vázány v polymerní matici a z toho důvodu mohou migrovat z obalového materiálu do potravin. Příkladem je případ z roku 2005, kdy byla zaznamenána migrace isopropylthioxantonu, který se využívá jako fotoiniciátor, z obalového materiálu do dětského mléka, nebo případ z roku 2009, kdy se prokázala migrace methylbenzofenonu a benzofenonu z kartonového obalu potištěného UV tiskovými barvami do cereálií [51].

Většina výrobců UV barev a laků nabízí kromě standardních UV zářeními tvrditelných barev také barvy nízkomigrační, které jsou vhodné pro potisk obalového materiálu potravin či produktů určených pro děti (obaly hraček, leporela, dětské knihy apod.).

Výrobce tiskových barev a laků Toyo Inks nabízí nízkomigrační barvy a laky pro ofsetový tisk řady Steraplast a pro flexotisk řady Steraflex [52].

Nízkomigrační tiskové barvy a laky nabízí firma Flint Group pod označením EkoCure™ Ancora. Jedná se o tiskové barvy vhodné pro flexotisk [53]. Firma nabízí taktéž tiskové barvy pro archový i kotoučový ofsetový tisk pod názvem UltraCura® s nízkým zápachem a nízkou úrovní migrace. Tyto tiskové barvy splňují požadavky Nařízení Evropského parlamentu a rady (ES) č. 1935/2006 a Nařízení komise (ES) 2023/2006 a jsou vyrobeny v souladu se švýcarskou normou Swiss Ordinance a zároveň splňují požadavky EuPIA [54]. Stejně podmínky splňují taktéž tiskové barvy MGA® Label 2100 firmy Huber Group. Jedná se o tiskové barvy vhodné pro archový ofset [55].

Firma Sun Chemicals nabízí nízkomigrační barvy řady EtiJet pro inkjetový tisk. Tyto tiskové barvy splňují požadavky Swiss Ordinance a jsou vyráběny dle požadavků EuPIA [56]. V nabídce nízkomigračních barev jsou taktéž tiskové barvy pro archový ofsetový tisk [44] a pro flexotisk [43] vhodné pro vytvrzování pomocí UV-LED.

Výrobce tiskových barev firma Siegwark nabízí nízkomigrační barvy Sicura Nutriplast a nízkomigrační laky řady Sicura Nutriflex vhodné pro archový ofset [57].

3.3.2 Legislativní opatření

V dnešní době je problematika migrace chemických látek z vytvrzených vrstev UV tiskových barev a laků řešena legislativně. Legislativní předpisy rozlišují několik kategorií fotoiniciátorů, které EuPIA shrnula do přehledného dokumentu, který je k dispozici na webových stránkách organizace [58].

V Evropě je platné Nařízení Evropského parlamentu a rady (ES) č. 1935/2004 o předmětech určených pro styk s potravinami [59]. Výrobními předpisy se zabývá Nařízení komise evropských společenství č. 2023/2006 o správné výrobní praxi pro materiály a předměty určené pro styk s potravinami [60]. Dalším nařízením platným v rámci Evropy je Nařízení komise (EU) č. 2016/1416 o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami

[61]. Všechny tyto legislativní opatření stanovují migrační limity pro dané chemické látky a vyžadují nulovou změnu vlastností balených potravin [49].

V rámci České republiky je platná Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 38/2001 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy [62].

Legislativní nařízení vydává taktéž Evropské společenství výrobců tiskových barev a laků (EuPIA), která mimo jiné poskytuje směrnici týkající se tiskových barev a laků, které jsou určeny pro potisk obalového materiálu potravin. Směrnice obsahuje taktéž seznam povolených a zakázaných látek (např. seznam vhodných fotoiniciátorů pro nízkomigrační tiskové barvy) [58].

Dalším legislativním opatřením je švýcarské nařízení zabývající se materiály a předměty, které přichází do styku s potravinami Swiss Ordinance 817.023.21. Toto nařízení zavedlo legislativní předpisy, které se týkají složení tiskových barev využívaných pro potisk obalového materiálu potravin [49].

4 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo představit problematiku vytvrzování UV zářením tvrditelných barev a laků a vývoj v této oblasti v posledních přibližně 10 až 15 letech. Vytvrzování pomocí UV záření se podstatně liší od principu zasychání konvenčních tiskových barev a laků, které zasychají pomocí odpaření rozpouštědla, zapíjením rozpouštědla či oxypolymerací. UV tiskové barvy se vytvrzují principem radikálové nebo kationtové polymerace a díky svým mnoha výhodám, mezi které patří např. nižší spotřeba energie, nízká hmotnostní ztráta po vytvrzení tiskové barvy, zlepšení materiálových vlastností atd., má tato technologie široké spektrum využití. UV tiskové formulace se povětšinou skládají z pěti typů látek (monomery, oligomery, fotoiniciátory, pigmenty, aditiva), které ovlivňují výsledné vlastnosti vytvrzeného filmu.

Pro dosažení požadovaného vytvrzení, je důležitá volba správného zdroje UV záření. Za účelem vytvrzení tiskové barvy je nutné, aby se emisní spektrum zdroje UV záření překrývalo s absorpčním spektrem použitého fotoiniciátoru. V dnešní době je stále nejčastěji využívaným zdrojem UV záření středotlaká rtuťová výbojka, avšak je snaha o její nahrazení jinými zdroji, a to zejména z důvodu ekologických a ekonomických aspektů.

Snaha o snížení nákladů spojených s výrobním procesem vedla výrobce tiskových strojů k vývoji nových technologií, mezi které patří např. technologie H-UV firmy Komori, využívající vysoce reaktivní tiskové barvy a dopované rtuťové výbojky, či využití UV-LED jako zdroje UV záření v tiskových strojích. Obě tyto varianty přináší ve srovnání s technologií využívající klasické rtuťové výbojky řadu výhod, mezi které patří např. snížení produkce tepla v tiskovém stroji, redukce tvorby ozonu a zejména snížení nákladů spojených s elektrickou energií na provoz těchto zařízení (úspora elektrické energie může být až 90 %). S vývojem těchto nových technologií souvisí nutný vývoj UV barev a laků, které budou vhodné pro vytvrzování pomocí UV-LED nebo H-UV technologie.

Důležitou oblastí při vývoji UV zářením tvrditelných barev je i oblast vývoje barev a laků s nízkou migrací, které jsou důležité zejména pro potisk obalového materiálu určeného pro potraviny a produkty určené pro malé děti, jako jsou například leporela či jiná knižní produkce určená pro děti, obaly hraček atd.

5 Použití literatura

- [1] KAPLANOVÁ, Marie a kolektiv. Moderní polygrafie. 3. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2012. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [2] JAŠÚREK, Bohumil a Jan VALIŠ. UV/EB Inks and varnishes in printing Industry. International Symposium on Graphic Engineering and Design [online]. 2012, 6, 51–58 [cit. 2021-4-14]. Dostupné z: <https://www.grid.uns.ac.rs/symposium/enzbornik2012.html>
- [3] GLÖCKNER, Patrick a kolektiv. Radiation Curing for Coatings and Printing Inks: Technical Basics and Applications. 1. Hannover: Vincentz Network, 2008. ISBN 978-3-86630-907-4.
- [4] ARCENEAUX, Jo Ann. UV/EB Chemistry and Technology. RadTech [online]. RadTech, 2016 [cit. 2021-4-13]. Dostupné z: https://www.radtech.org/images/printers-guide-new/ChemistryPrimer_2016update_PROOF.pdf
- [5] RADTECH EUROPE. UV/EB Brochure. RadTech Europe [online]. 2018 [cit. 2021-4-19]. Dostupné z: https://www.radtech-europe.com/uploads/Bestanden/rte_uveb_brochure_2018_0.pdf
- [6] SHUKLA, Vipin. Review of basic chemistry of UV-curing technology. Pigment & Resin Technology[online]. 2004, 33(5), 272–279 [cit. 2021-5-9]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1108/03699420410560461>
- [7] ŠNUPÁREK, Jaromír. Makromolekulární chemie: Úvod do chemie a technologie polymerů. 3 dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [8] GREEN, W. Arthur. Industrial photoinitiators: A Technical Guide. 1. Boca Raton: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4398-2745-1.
- [9] MAWBY, Thomas. Pushing the Limits of LED Curing and Looking Forward to a Bright Future. RadTech International [online]. 2016, 135–142 [cit. 2021-5-30]. Dostupné z: <https://uvledsource.org/wp-content/uploads/17-Pushing-the-Limits-of-LED-Curing.pdf>

- [10] KIYOI, Ed. The State of UV-LED Curing: An Investigation of Chemistry and Applications. RadTech Report [online]. 2013, 7(2), 32–36 [cit. 2021-4-21]. Dostupné z: <https://www.radtech.org/magazinearchives/#rt2014>
- [11] SCHWALM, Reinhold. UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications. 1. Amsterdam: Elsevier Science, 2006. ISBN 978-0-444-52979-4.
- [12] LAWAL, Oliver a kolektiv. UV-C LED Devices and Systems: Current and Future State. IUVA News [online]. 2018, 20(1), 22–28 [cit. 2021-6-13]. Dostupné z: <https://uvledsource.org/wp-content/uploads/54-UVC-LED-Devices-and-Systems.pdf>
- [13] High-power UV-LED chamber. *Opsytech* [online]. Ettlingen: Opsytec Dr. Gröbel, 2020 [cit. 2021-7-7]. Dostupné z: <https://www.opsytec.com/products/irradiation-chamber/bsl-03>
- [14] LEE, Pamela. Advancements in UV LED Curing Technology and Solutions for Print. UV+EB Technology [online]. 2015, (1), 50–54 [cit. 2021-5-30]. Dostupné z: <https://uvebtech.com/articles/2015/advancements-in-uv-led-curing-technology-and-solutions-for-print/>
- [15] XP-I Quatro Series LED-UV. AMS Spectral UV [online]. AMS Spectral UV – A Baldwin Technology Company, 2021 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://www.amsspectraluv.com/xp-quatro-series-led-uv>
- [16] STOWE, Richard W. Comparing Traditional UV Systems with UV-LED Systems for UV Curing. UV+EB Technology [online]. 2015, (4), 44–49 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://uvebtech.com/articles/2015/comparing-traditional-uv-systems-with-uv-led-systems-for-uv-curing/>
- [17] H-UV Expert Session. Print & Publishing [online]. 2014 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: http://www.printday.print-publishing.bg/2014/web/files/programs/7/9_Komori-1.pdf
- [18] Aktuality: Komori – tisk bez hranic. Graffin [online]. Praha: GRAFFIN, 2021 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.graffin.cz/cs/aktuality/komori-tisk-bez-hranic>
- [19] H-UV. Komori [online]. ©Komori [cit. 2021-6-14]. Dostupné z: <https://www.komori.com/en/global/product/press/h-uv/h-uv/>

- [20] Další Komori s H-UV v České republice. Tiskárna Grafico [online]. Opava: Tiskárna Grafico [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://tiskarnagrafico.cz/komori.pdf>
- [21] Komori GL-40 a H-UV v evropské premiéře. Svět tisku. 2011, (7–8), 16–17. ISSN 1212-4141.
- [22] Wellenlängenbereich Baldwin H-UV Systeme: AMS Spectral UV. Friedberg, 2021.
- [23] Komori H-UV Curing System. Printing United Allince [online]. Komori America Corporation, 2011 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://www.printing.org/sites/default/files/intertech/2011r04.pdf>
- [24] LE UV process for commercial printing. Heidelberg [online]. Heidelberger Druckmaschinen, 2021 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: https://www.heidelberg.com/za/en/products/press/sheetfed_offset/star_system/star_system_overview/overview_3/dry_star_le_uv/user_reports_12/le_uv_verfahren.jsp
- [25] Everything you need to know for getting started with LE UV/LED UV. Heidelberg [online]. Heidelberger Druckmaschinen, 2021 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: https://www.heidelberg.com/th/media/local_media/downloads/314808_LEUV_Whitepaper_LR.pdf
- [26] WASSERMANN, Knud. Productivity boost with HR-UV at Albe de Coker. Report KBA [online]. 2014, (3), 3–5 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: https://www.koenigbauer.com/fileadmin/user_upload/KBA_Report/Report_44/Report_44_englisch_web.pdf
- [27] Manroland Sheetfed Transplants Lower Energy Curing Into Roland Offset Presses. Printing Impressions [online]. NAPCO Media, 2015 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://www.piworld.com/article/manroland-sheetfed-introduces-lec-uv-technology-roland-offset-presses/>
- [28] Siegwerk and Komori set new quality standards with cooperatively developed K-Supply UV inks. Siegwerk [online]. Siegwerk Druckfarben AG & Co., 2018 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://www.siegwerk.com/en/news/press-releases/details/siegwerk-and-komori-set-new-quality-standards-with-cooperatively-developed-k-supply-uv-inks.html>

- [29] HIGGINS, Mike. Evaluating UV LED for Narrow Web Applications. UV+EB Technology [online]. 2020, (3) [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://uvebtech.com/articles/2020/evaluating-uv-led-for-narrow-web-applications/>
- [30] Applications: Desinfection. UWAVE [online]. ©UWAVE, 2021 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://www.uwave-uv.com/en/applications/uvc-desinfection>
- [31] Novinky: Revoluční technologie LED UV. Tisk Centrum [online]. Moravany u Brna: ©TISK CENTRUM, 2021 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.tiskcentrum.cz/heidelberg-x1-106-8>
- [32] Hybrid LED UV system of GEW. MPS [online]. The Netherlands: MPS, 2021 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://www.mps4u.com/innovations/productivity/hybrid-led-uv-system-of-gew/>
- [33] GEW launches hybrid UV curing system. Labels & Labeling [online]. Labels & Labeling, 2015 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://www.labelsandlabeling.com/news/new-products/gew-launches-hybrid-uv-curing-system>
- [34] UV Printing Applications. Phoseon [online]. © Phoseon Technology, 2020 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://phoseon.com/industrial-curing/applications/uv-printing/>
- [35] Industries: LED and UV Solutions. AMS Spectral UV [online]. AMS Spectral UV – A Baldwin Technology Company, 2021 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.amsspectraluv.com/industries>
- [36] IST [online]. IST Metz, 2021 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://www.ist-uv.com/en/>
- [37] UWAVE [online]. UWAVE, 2021 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://www.uwave-uv.com>
- [38] EkoCure F™. *Flint Group* [online]. Germany: Flint Group, 2021 [cit. 2021-6-30]. Dostupné z: <https://www.flintgrp.com/media/644585/ekocure-f.pdf>
- [39] NewV set LED. *Hubergroup* [online]. Hubergroup, 2020 [cit. 2021-6-30]. Dostupné z: <https://www.hubergroup.com/cz/en/product-finder/product/newv-set>

- [40] NewV metal pigmented LED inks. *Hubergroup* [online]. ubergroup, 2020 [cit. 2021-6-30]. Dostupné z: <https://www.hubergroup.com/cz/en/product-finder/product/newv-set>
- [41] News: Siegwerk provides the first LED UV flexo inks for food and farmaceutical packaging applications. *Siegwerk* [online]. Siegwerk, 2016 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.siegwerk.com/en/news/press-releases/details/siegwerk-provides-the-first-led-uv-flexo-inks-for-food-and-pharmaceutical-packaging-applications.html>
- [42] Products: SolarWave. *Sun Chemical* [online]. California: Sun Chemical ©, 2021 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.sunchemical.com/product/solarwave/>
- [43] News: Sun Chemical launches SolarFlex® LED, a range of rapid curing UV-LED flexo inks for migration-compliant food packaging. *Sun Chemical* [online]. Brussels: Sun Chemical ©, 2017 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.sunchemical.com/sun-chemical-launches-solarflex-led-a-range-of-rapid-curing-uv-led-flexo-inks-for-migration-compliant-food-packaging/>
- [44] Product: SunWave. *Sun Chemical* [online]. California: Sun Chemical ©, 2021 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.sunchemical.com/product/sunwave/>
- [45] LED Curable Screen Inks: Nazdar 2300 Series UV/UV-LED Screen Ink. *Nazdar* [online]. Nazdar Ink Technologies, 2021 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.nazdar.com/en-us/P/3481/2300-Series-UV--UV-LED-Screen-Ink>
- [46] Products & Services: Find Your Inkjet Ink. *Nazdar* [online]. Nazdar Ink Technologies, 2021 [cit. 2021-7-3]. Dostupné z: <https://www.nazdar.com/en-us/Find-Your-Digital-Inkjet-Ink>
- [47] Fields of Ink Application. *Ruco Inx* [online]. Eppstein: Ruco Inx ©, 2021 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.ruco-druckfarben.de/en/fields-of-ink-application/toys/>
- [48] LED Flexo AURA Range. *Paragon Inks* [online]. © Paragon Inks, 2011 [cit. 2021-7-1]. Dostupné z: <https://www.paragoninks.co.uk/media/attachments/2018/09/29/flexo-led-aura-range-info-approved-030918-3.pdf>

- [49] Inks & Coatings for Food Packaging Applications. *Inx* [online]. Schaumburg: INX International Ink Co. [cit. 2021-7-7]. Dostupné z: <https://www.inxinternational.com/products/inks-and-coatings/application/low-migration>
- [50] DE MONDT, Roel. Low-Migration, UV-Curable Inkjet Printing Inks: for Packaging Applications. *Radtech Report* [online]. 2012, (3), 32–39 [cit. 2021-7-7]. Dostupné z: https://www.radtech.org/images/sustainability_pdfs/LowMigration.pdf
- [51] APARICIO, José Luis a María ELIZALDE. Migration of Photoinitiators in Food Packaging: A Review. *Packaging Technology & Science: An International Journal* [online]. 2014, 28(3), 181–203 [cit. 2021-7-7]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/265605623_Migration_of_Photoinitiators_in_Food_Packaging_A_Review
- [52] UV Food Safe Inks. *Toyo Ink* [online]. Belgium: © Toyo Ink Europe, 2021 [cit. 2021-7-12]. Dostupné z: <https://www.toyoink.eu/product-range.html#tabs17D>
- [53] Flint Group Narrow Web introduces EkoCure™ ANCORA, a UV LED low migration ink for food compliant labels and packaging. *Flint Group* [online]. Flint Group, 2016 [cit. 2021-7-12]. Dostupné z: <https://www.flintgrp.com/en/news-information/press-releases/flint-group-narrow-web-introduces-ekocure-ancora-a-uv-led-low-migration-ink-for-food-compliant-labels-and-packaging/>
- [54] Flint Group launches its new generation of technologically remastered Sheetfed UV Low Migration inks. *Flint Group* [online]. Flint Group, 2021 [cit. 2021-7-12]. Dostupné z: <https://www.flintgrp.com/en/news-information/press-releases/flint-group-launches-its-new-generation-of-technologically-remastered-sheetfed-uv-low-migration-inks/>
- [55] *MGA® Label 2100: Technical information sheet*. 2020.
- [56] EtiJet. *Sun Chemical* [online]. Sun Chemical ©, 2021 [cit. 2021-7-12]. Dostupné z: <https://www.sunchemical.com/etijet/>
- [57] Products & Solutions. *Siegwerk* [online]. Siegwerk Druckfarben AG & Co., 2021 [cit. 2021-7-12]. Dostupné z: <https://www.siegwerk.com/en/products-solutions/detail/metallized-folding-carton-for-frozen-food.html>

- [58] EuPIA Suitability List of Photoinitiators and Photosynergists for Food Contact Materials – October 2020. *EuPIA* [online]. Brussels: European Printing Ink Association, 2020 [cit. 2021-7-7]. Dostupné z:
https://www.eupia.org/fileadmin/FilesAndTradExtx_edm/EuPIA_Suitability_List_of_Photoinitiators_and_Photosynergists_for_FCM_October_2020.pdf
- [59] NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1935/2004 ze dne 27. října 2004 o materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami a o zrušení směrnic 80/590/EHS a 89/109/EHS. Úřední věstník Evropské unie L 338/4 ze dne 13. 11. 2004.
- [60] NAŘÍZENÍ KOMISE (ES) č. 2023/2006 ze dne 22. prosince 2006 o správné výrobní praxi pro materiály a předměty určené pro styk s potravinami. Úřední věstník Evropské unie L 384/75 ze dne 29. 12. 2006.
- [61] NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) 2016/1416 ze dne 24. srpna 2016, kterým se mění a opravuje nařízení (EU) č. 10/2011 o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami. Úřední věstník Evropské unie L 230/22 ze dne 25. srpna 2016.
- [62] Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 38/2001 Sb. ze dne 19. ledna 2001 o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmů. Sbírka zákonů. 2001, částka 13, s. 672–678.