UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA POLYGRAFIE A FOTOFYZIKY

Vliv rychlosti tisku a dávky ozáření na stupeň vytvrzení UV barev a laků

Bc. Michaela Hozmanová

Diplomová práce

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GRAPHIC ARTS AND PHOTOPHYSICS

Influence of printing speed and radiation dose on the curing level of UV inks and varnishes

Bc. Michaela Hozmanová

Diploma thesis

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: **2015/2016**

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Michaela Hozmanová**
Osobní číslo:	**C14677**
Studijní program:	**N3441 Polygrafie**
Studijní obor:	**Polygrafie**
Název tématu:	**Vliv rychlosti tisku a dávky ozáření na stupeň vytvrzení UV barev a laků**
Zadávající katedra:	**Katedra polygrafie a fotofyziky**

Zásady pro vypracování:

1. Na základě studia odborné literatury se podrobně seznamte s problematikou vytvrzování barev a laků UV zářením a dále s problematikou tisku nízkomigračních UV barev.
2. V experimentální části práce proveďte srovnávací studii vlivu rychlosti tisku a dávky ozáření na vytvrzení UV zářením tvrditelných barev a laků. Testy proveďte s konvenčními UV zářením tvrditelnými barvami/laky a dále s barvami/laky označovanými jako nízkomigrační.
3. Dosažené výsledky analyzujte a souhrnně zpracujte ve formě závěrečné písemné práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **29. února 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.

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

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci 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., 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.

V Pardubicích dne 12. 5. 2017

Bc. Michaela Hozmanová

Chtěla bych poděkovat panu Ing. Bohumilu Jašúrkovi, Ph.D. za odborné vedení a pomoc při zpracování této diplomové práce a také panu Liboru Oplatkovi za spolupráci a poskytnuté materiály.

ANOTACE

Tato práce je zaměřena na studium vlivu rychlosti tisku na stupeň vytvrzení ofsetových, UV zářením tvrditelných barev od několika výrobců a UV laku. Teoretická část se zabývá problematikou UV zářením tvrditelných barev a laků, zdroji UV záření, infračervenou spektroskopií a migrací látek z vytvrzených barvových a lakových vrstev. Experimentální část práce je zaměřena na vyhodnocení a porovnání stupně konverze UV zářením tvrditelných barev a laku tištěných při různých podmínkách tisku. Vzorky pro hodnocení stupně konverze byly vytisknuty na tiskovém stroji KBA Rapida 142 6+L na jednostranně natíranou lepenku (Serviliner GD2). Tisk byl realizován při různých rychlostech tisku a nastavení výkonu zdroje UV záření. U všech testovaných sad tiskových barev byl stupeň konverze hodnocen u azurové, purpurové, žluté a černé barvy.

Stupeň konverze barev a laku byl hodnocen pomocí infračervených spekter, kde byla vyhodnocena změna plochy absorpčního pásu odpovídajícího vibraci akrylátové dvojné vazby (809 cm^{-1}). Absorpční spektra testovaných UV barev a laku byla měřena pomocí FTIR spektrometru Avatar 320 FT-IR metodou ATR s použitím diamantového krystalu. Plochy absorpčních pásů byly vyhodnoceny v programu Omnic.

Klíčová slova: UV barva, UV lak, nízkomigrační barva, rychlost tisku, infračervená spektroskopie, stupeň konverze

ANNOTATION

This thesis is focused on the study of the influence of printing speed on the degree of curing of the offset inks curable by the UV radiation from various suppliers and UV varnish. Theoretical part deals with the UV radiation curable inks and varnishes, UV radiation sources, infrared spectroscopy and the substance migration from the cured inks and varnishes. Experimental part is focused on the evaluation and comparison of the degree of conversion of the UV radiation curable inks and varnish during the various different printing conditions. The samples needed for the evaluation of the degree of conversion were printed on the KBA Rapida 142 6+L on the onesided cardboard (Serviliner GD2). The process was performed during both different printing speed and also different UV radiation output. The degree of conversion was carried out with all testing sets for cyan, magenta, yellow and black ink.

The degree of conversion of the inks and varnish was evaluated with the infrared spectra where the change of the absorption band corresponding to vibration of acrylate double bond (809 cm^{-1}) was evaluated. Infrared spectra of UV inks and varnish was measured by FTIR spectrometer Avatar 320 FT-IR with ATR technique (diamond crystal). The absorption band areas were evaluated in the Omnic program.

Key words: UV ink, UV varnish, low migration ink, printing speed, infrared spectroscopy, degree of conversion

OBSAH

Seznam ilustrací 10
Seznam tabulek 12
1 Úvod 13
2 Teoretická část 14
2.1 Tiskové barvy a laky vytvrzované UV zářením 14
2.1.1 Výhody a nevýhody UV zářením tvrditelných barev a laků....14
2.1.2 Mechanismus vytvrzování UV barev a laků....15
2.1.3 Složení UV barev a laků 16
2.1.3.1 Oligomery 16
2.1.3.2 Monomery....17
2.1.3.3 Fotoiniciátory....17
2.1.3.4 Pigmenty 21
2.1.3.5 Aditiva....22
2.2 Zdroje UV záření – rtuťové výbojky 22
2.3 Infračervená spektroskopie 25
2.4 Dávka ozáření a způsoby jejího měření 27
2.5 Migrace látek z vytvrzených UV barev a laků....28
2.5.1 Zdroje migrace v polygrafii 30
2.5.1.1 Migranty z tiskových UV barev a laků 31
2.5.1.2 Migranty z potiskovaných substrátů 32
2.5.2 Legislativní předpisy v oblasti obalových materiálů 33
2.5.2.1 Regulace v rámci Evropské unie....33
2.5.2.2 Regulace v rámci ČR 34
2.5.3 Testování migrace 35
2.5.4 Tisk s nízkomigračními barvami....35
3 Experimentální část 37
3.1 Experimentální materiály 37
3.1.1 Potiskovaný substrát 37
3.1.2 UV zářením tvrditelné barvy....37
3.1.2.1 Nízkomigrační UV barvy....37
3.1.2.2 Konvenční UV barvy 38
3.1.3 UV lak....38
3.1.4 Koncentrát vlhčicího roztoku....39
3.1.5 Fotocitlivé proužky a škála pro vyhodnocení dávky ozáření....39
3.2. Experimentální přístroje a zařízení 39
3.2.1 Tiskový stroj KBA Rapida 142 6+L 39
3.2.2 Spektrometr Avatar 320 FT-IR....39
3.2.3 Software Omnic 39
3.2.4 Přístroje a zařízení pro přípravu vlhčicího roztoku....40
3.2.5 Duke ink-water emulsification tester D-10M 40
3.2.6 Pyknometr S996816, 1501/50....40
3.2.7 Nátiskové zařízení IGT C1 40

3.2.8 Vytvrzovací tunel Miniterm UV 220 40
3.2.9 Spektrofotometr X-Rite 530 41
3.2.10 UV integrátor 41
3.3 Experimentální metody 41
3.3.1 Příprava vzorků 41
3.3.2 Stanovení tloušťky barvové vrstvy 42
3.3.3 Postup měření infračervených spekter a metody vyhodnocení 44
3.3.4 Stanovení dávky ozáření 45
3.4 Výsledky a diskuze 46
3.4.1 Tloušťka barvové vrstvy 46
3.4.2 Stupeň konverze UV barev a laku 47
3.4.3 Dávka ozáření 57
4 Závěr 59
Použitá literatura 61

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 Iniciace radikálové polymerace a) rozpad fotoiniciátoru (I) po absorpci UV záření b) reakce primárního volného radikálu s akrylátovým monomerem [5] 15

Obrázek 2 Růstový krok propagace radikálové polymerace [5] 16

Obrázek 3 Terminace radikálové polymerace a) rekombinací [5] b) disproporcionací 16

Obrázek 4 Transfer reaktivního centra na molekulu terciárního aminu 16

Obrázek 5 Polyester akrylát používaný v UV formulacích jako oligomer [6] 17

Obrázek 6 Příklady monomerů, a) Oktadecylvinyl éther, b) Hexandiol divinyl éther [6] 17

Obrázek 7 Jablonskiho diagram a děje probíhající po absorpci UV záření fotoiniciátorem [5] 18

Obrázek 8 Obecné schéma arylketonu [5] 18

Obrázek 9 Příklady fotoiniciátorů typu I a) aminoalkylfenony, b) benzoin éthery [7] 19

Obrázek 10 Štěpení molekuly fotoiniciátoru Typu I (Darocur 1173) po absorpci UV záření [5] 19

Obrázek 11 Příklady fotoiniciátorů typu II a) 2-ethylantrachinon, b) benzofenon, c) isopropyl thioxanthon (ITX) [7] 19

Obrázek 12 Štěpení molekuly fotoiniciátoru Typu II (benzofenon) po absorpci záření za přítomnosti donoru vodíku [5] 19

Obrázek 13 Transmisní spektra základních pigmentů tiskových barev [5] 20

Obrázek 14 a) CI Pigment Red 57:1, b) CI Pigment Yellow 13, c) CI Pigment Blue 15 [9]....22

Obrázek 15 Schéma střednětlaké elektrodové rtuťové výbojky [5] 23

Obrázek 16 Schéma bezelektrodové rtuťové výbojky [5] 24

Obrázek 17 Emisní spektrum střednětlaké rtuťové výbojky [5] 24

Obrázek 18 Energetické hladiny základní a 1. a 2. harmonické vibrace [11] 26

Obrázek 19 Základní vibrace a) CO_2, b) H_2O [8] 26

Obrázek 20 Způsoby migrace látek z barev a laků, a) obtahování, b) permeace, c) přenos ve formě plynné fáze [19] 30

Obrázek 21 Vliv relativní molekulové hmotnosti látek na migraci [5] 32

Obrázek 22 Vzorek v podobě tiskového archu s označením sady UV barev, rychlosti tisku a výkonu zdroje UV záření 42

Obrázek 23 Průběh změny absorpčního pásu dvojné vazby (809 cm^{-1}) azurové barvy NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group pro vybrané rychlosti tisku a nastavení výkonu rtuťových výbojek 48

Obrázek 24 Průběh změny absorpčního pásu dvojné vazby (809 cm^{-1}) a) purpurové barvy NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group, b) laku ExCure all round EXC90006 od firmy Toyo Ink pro vybrané rychlosti tisku a nastavení výkonu rtuťových výbojek 48

Obrázek 25 Dekonvoluce spekter a) nevytvrzené purpurové barvy NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group, b) nevytvrzeného laku ExCure all round EXC90006 od firmy Toyo Ink 49

Obrázek 26 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku laku ExCure all round EXC90006 od firmy Toyo Ink 50

Obrázek 27 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku barev UltraCURA® Sens od firmy Flint Group 51

Obrázek 28 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku barev NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group 53

Obrázek 29 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku barev Sicura Litho Nutriplast od firmy Siegwerk..... 54

Obrázek 30 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku barev SunCure® FLM od firmy Sun Chemical 55

Obrázek 31 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku barev Suncure® Starluxe od firmy Sun Chemical 57

Obrázek 32 Fotocitlivé proužky CON-TROL-CURE® UV Fastcheck™ Strips po průjezdu tiskovým strojem při 100% výkonu výbojek a rychlosti tisku a) 4 000 archů/hod., b) 7 000 archů/hod., c) 10 000 archů/hod. 58

Obrázek 33 Základní srovnávací škála CON-TROL-CURE® UV Fastcheck™ Strips Key Chart pro posouzení dávky ozáření pomocí fotocitlivých proužků 58

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Výhody a nevýhody UV zářením tvrditelných barev a laků v porovnání s konvenčními technologiemi [2] 14

Tabulka 2 Přípustné migrační limity [19] 29

Tabulka 3 Podmínky při tisku vzorků UV laku a barev od všech výrobců 41

Tabulka 4 Podmínky při dotisku vzorků UV barev SunCure® FLM a Suncure® Starluxe výrobce Sun Chemical 41

Tabulka 5 pH a měrná elektrická vodivost koncentrační řady vlhčicího roztoku při 25 °C... 46

Tabulka 6 Průměrné L^*, a^*, b^* hodnoty naměřené na referenčních vzorcích a vzorcích vytištěných na nátiskovém zařízení IGT C1 pro azurovou a purpurovou tiskovou barvu Suncure® Starluxe od firmy Sun Chemical 47

Tabulka 7 Průměrné hodnoty stupně konverze laku ExCure all round EXC90006 od firmy Toyo Ink s výběrovou směrodatnou odchylkou 50

Tabulka 8 Průměrné hodnoty stupně konverze barev UltraCURA® Sens od firmy Flint Group s výběrovou směrodatnou odchylkou 51

Tabulka 9 Průměrné hodnoty stupně konverze barev NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group s výběrovou směrodatnou odchylkou 52

Tabulka 10 Průměrné hodnoty stupně konverze barev Sicura Litho Nutriplast od firmy Siegwerk s výběrovou směrodatnou odchylkou 54

Tabulka 11 Průměrné hodnoty stupně konverze barev SunCure® FLM od firmy Sun Chemical s výběrovou směrodatnou odchylkou 55

Tabulka 12 Průměrné hodnoty stupně konverze barev Suncure® Starluxe od firmy Sun Chemical s výběrovou směrodatnou odchylkou 56

Tabulka 13 Dávka ozáření při tisku vzorků na tiskovém stroji KBA Rapida 142 6+L pro vyhodnocované podmínky tisku 57

1 Úvod

Tiskové barvy a laky zasychající radikálovou polymerací našly uplatnění v mnoha oblastech polygrafické výroby včetně obalového průmyslu. Hlavní výhodou UV zářením tvrditelných formulací je především rychlost zasychání a s tím související možnost bezprostředního zpracování tiskoviny. Z vytvrzených barvových a lakových filmů se ale mohou uvolňovat potenciálně nebezpečné látky. Jedná se především o látky s nízkou molekulovou hmotností. To představuje problém zejména u obalových materiálů, kde může docházet k migraci těchto látek do obsahu balení, např. do potravin, hraček atd. Proto je vývoj v oblasti UV zářením tvrditelných formulací zaměřen mimo jiné i na nízkomigrační alternativu UV zářením tvrditelných barev a laků. Omezení rizika migrace potenciálně nebezpečných látek spočívá především ve zvyšování molekulové hmotnosti jednotlivých složek UV formulací a volbě méně škodlivých látek. Trendem v obalovém průmyslu je proto nahrazovat konvenční tiskové UV barvy a laky nízkomigračními, a to částečně i na základě tlaku ze strany zákazníků tiskáren a také vlivem regulačních opatření. Migraci látek z tiskových barev a laků ovlivňuje kromě molekulové hmotnosti celá řada dalších faktorů, jako je např. potiskovaný substrát, okolní podmínky, obsah balení, ale také míra vytvrzení barev a laků. K potlačení migrace látek z obalových materiálů je důležité, aby byla míra vytvrzení barvových, resp. lakových vrstev co největší a aby byly tyto vrstvy vytvrzeny v celém svém objemu, nikoli jen na povrchu.

Tato diplomová práce byla zpracována ve spolupráci s tiskárnou Model obaly v Opavě, kde je aktuálně řešen přechod od používání konvenčních ofsetových, UV zářením tvrditelných tiskových barev a laků k nízkomigračním. Tiskárna vybrala pro testování vytvrzení (stupně konverze) v současné době používané ofsetové tiskové barvy a lak od firmy Sun Chemical a jako možnou alternativu náhrady také několik dalších sad ofsetových UV barev od jiných výrobců. V této práci je hodnocen stupeň konverze vybraných UV barev a laku na základě změny absorpčních pásů charakteristických skupin polymerujících látek. Cílem této práce je optimalizovat proces tisku z hlediska rychlosti tisku a dosaženého stupně konverze.

2 Teoretická část

2.1 Tiskové barvy a laky vytvrzované UV zářením

UV zářením tvrditelné barvy a laky disponují celou řadou výhod, jako je např. úspora energie, vysoká produktivita nebo možnost okamžitého zpracování tiskoviny. Zasychání UV zářením tvrditelných barev a laků (dále jen "UV formulací", "UV barev a laků") je realizováno polymerační reakcí. Při polymeraci dochází k vytvrzení barvového, resp. lakového filmu v celém jeho objemu a film tak přechází z kapalného do pevného stavu. [1] UV barvy a laky jsou obecně vytvrzovány dvěma mechanismy, radikálovou a kationtovou polymerací. Vzhledem k tomu, že je tato diplomová práce zaměřena pouze na UV barvy a laky zasychající pomocí radikálové polymerace, je v teoretické části podrobněji popsán pouze tento mechanismus. K vytvrzení radikálově polymerujících UV barev a laků po dopadu UV záření dochází díky přítomnosti fotoiniciátorů a pojiv, obsahujících reaktivní funkční skupiny. Nejprve jsou aktivovány fotoiniciátory, jejichž rozpadem vzniknou reaktivní radikály, které zahájí polymerační reakci.

2.1.1 Výhody a nevýhody UV zářením tvrditelných barev a laků

Vytvrzování barev a laků energeticky bohatým zářením se od zasychání konvenčních tiskových barev a laků znatelně liší. Vedle nesporných výhod UV formulací jsou zde ale v porovnání s konvenčními technologiemi také určité nevýhody (viz přehled v tabulce 1). [2]

Tabulka 1 Výhody a nevýhody UV zářením tvrditelných barev a laků v porovnání s konvenčními technologiemi [2]

Výhody	Nevýhody
vysoká rychlost vytvrzení	inhibice vzdušným kyslíkem
úspora času a nákladů	podráždění kůže některými složkami
menší energetická náročnost	zápach UV formulací
žádný nebo jen velmi nízký obsah organických těkavých rozpouštědel	produkce tepla zdrojem UV záření
vynikající mechanická a chemická odolnost a lesk vytvrzených filmů	obtížněji vytvrditelné vysoce pigmentované filmy o větší tloušťce
možnost potisku různých substrátů	vznik ozonu při procesu vytvrzování
zasychání UV formulací až po průchodu vytvrzovací jednotkou	vyšší cena surovin

Jednou z hlavních výhod UV barev a laků je možnost okamžitého zpracování tiskoviny po procesu tisku. Tím odpadají prostoje mezi tiskem a následnými operacemi, které jsou u konvenčních technologií nutné k dostatečnému proschnutí barvových a lakových vrstev. To vede k časové úspoře a ke zvýšení produktivity výroby a spolu s menší energetickou náročností při vytvrzování také k úspoře nákladů. Z ekologického hlediska je další výhodou UV formulací téměř nulový obsah organických těkavých rozpouštědel. [3] V porovnání s konvenčními

technologiemi zůstávají na substrátu po vytvrzení všechny komponenty UV barev a laků a vzniká tak vysoce lesklý film s vynikající mechanickou a chemickou odolností. UV formulace lze použít pro potisk široké škály substrátů. Další výhodou je možnost zastavit v případě nutnosti tiskový stroj, aniž by docházelo k zasychání barev a laků. S tím souvisí také snazší mytí tiskového stroje. Jednou z nevýhod UV formulací mohou být problémy při vytvrzování vysoce pigmentovaných UV barev nanášených ve větší tloušťce. Vzhledem k částečné absorpci dopadajícího UV záření pigmenty nemusí být vrstva barvy dostatečně vytvrzená. Při používání UV barev a laků by nemělo docházet k přímému kontaktu nevytvrzených UV formulací s kůží vzhledem k možnosti podráždění některými jejich složkami. Vzhledem k vyšší ceně surovin používaných v UV formulacích je třeba v porovnání s konvenčními technologiemi počítat s vyššími náklady na barvy a laky. Další nevýhodou UV tvrditelných formulací je např. inhibicie radikálové polymerace vzdušným kyslíkem, zápach vytvrzených vrstev, nebo vznik ozonu a produkce tepla při vytvrzování. [2]

2.1.2 Mechanismus vytvrzování UV barev a laků

Radikálová polymerace

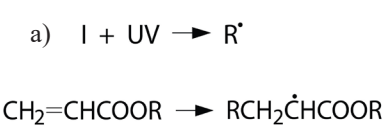
Sloučeniny, které mají ve své struktuře dvojnou vazbu mezi uhlíky (např. akrylátová dvojná vazba) mohou reagovat radikálovým mechanismem. Důvodem je charakter dvojné vazby, která je tvořena dvěma páry elektronů, σ a π. Zatímco σ elektrony vytvářejí vnitřní pevnou kovalentní vazbu, π elektrony vytvářejí labilní vnější vazbu a proto snadno vstupují do chemických reakcí. V případě radikálové polymerace je reaktivním centrem částice s nepárovým elektronem, tzv. volný radikál, který velmi snadno reaguje s dvojnou vazbou molekul monomerů a oligomerů, jenž tvoří pojivový systém UV zářením tvrditelných barev a laků. π elektrony dvojných vazeb těchto molekul jsou využívány k vytváření nových σ vazeb. Radikálová polymerace probíhá velmi rychle, ve zlomcích až jednotkách sekund. [4] Je to řetězová reakce, při níž vzniká polymerní řetězec, v němž jsou původní molekuly monomerů a oligomerů spojeny nově vzniklými kovalentními vazbami.

Mechanismus radikálové polymerace

Tato řetězová reakce probíhá v několika krocích, jimiž jsou iniciace, propagace, terminace a transfer. [4] Popis jednotlivých reakčních kroků je doplněn příkladem polymerace akrylátového monomeru.

Iniciace

Tento proces, jenž zahajuje reakci, se skládá ze dvou kroků. Prvním je rozpad iniciátoru (I), vedoucí ke vzniku volných radikálů. Druhým krokem je vlastní iniciační reakce, tedy adice molekuly monomeru na primární volný radikál (R$^{\bullet}$). [4] Iniciační reakci popisuje obrázek 1.

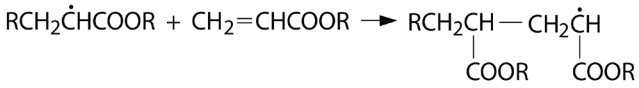


Obrázek 1 Iniciace radikálové polymerace a) rozpad fotoiniciátoru (I) po absorpci UV záření, b) reakce primárního volného radikálu s akrylátovým monomerem [5]

Propagace

V tomto reakčním kroku dochází k adici dalších molekul monomeru na reaktivní centrum, které se vždy posouvá na konec rostoucí molekuly (viz obrázek 2). Monomery jsou tak postupně

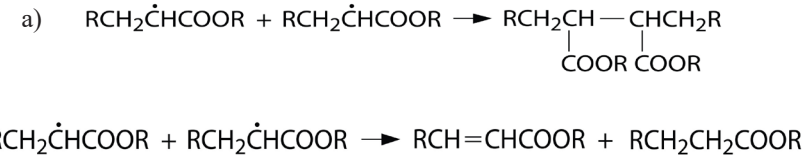
spotřebovávány. Propagace probíhá velmi rychle, a tak mohou od počátku reakce vznikat makromolekuly s vysokým polymeračním stupněm. [4]



Obrázek 2 Růstový krok propagace radikálové polymerace [5]

Terminace

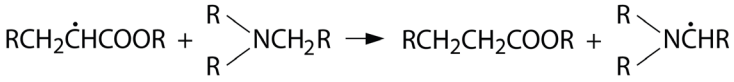
Terminace je reakcí dvou rostoucích radikálů, což vede k zániku reaktivního centra a k ukončení polymerační reakce. Terminace může probíhat buď rekombinací, nebo disproporcionací. Při terminaci rekombinací dochází k zániku reaktivního centra a radikály jsou spojeny kovalentní vazbou (viz obrázek 3a). Terminace disproporcionací je provázena přenosem vodíku z jednoho růstového centra na druhé. V tomto reakčním kroku dochází k zániku reaktivních center a vznikají dvě nereaktivní molekuly. Jedna z těchto molekul nese dvojnou vazbu. (viz obrázek 3b). [4]



Obrázek 3 Terminace radikálové polymerace a) rekombinací [5], b) disproporcionací

Transfer

Při polymeraci nemusí probíhat jen růstová reakce, reaktivní centrum může reagovat s dalšími složkami formulace, např. s molekulami iniciátoru, rozpouštědla, monomeru nebo polymerní molekulou. Proběhne-li tato reakce, dochází k zániku reaktivního centra na konci rostoucí molekuly a k jeho přesunu na jinou molekulu. Tento krok nemusí ovlivnit rychlost polymerace, pokud je nově vzniklý radikál dostatečně reaktivní a schopný reagovat s molekulami monomerů, čímž iniciuje růst nové molekuly. [4] Transfer reaktivního centra na molekulu terciárního aminu je uveden na obrázku 4.



Obrázek 4 Transfer reaktivního centra na molekulu terciárního aminu

2.1.3 Složení UV barev a laků

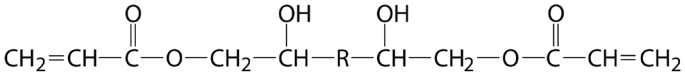
Barvy a laky vytvrzované UV zářením se typicky skládají z následujících komponent [3]:

- oligomery 40–60 hm. %,
- monomery 10–20 hm. %,
- fotoiniciátory 3–8 hm. %,
- pigmenty 15–25 hm. % (v případě barev),
- aditiva 0,1–3 hm. %.

2.1.3.1 Oligomery

Oligomery v systému plní funkci pojiva a ovlivňují zejména konečné mechanické vlastnosti a vzhled vytvrzeného filmu. Mají relativně nízkou molekulovou hmotnost, obvykle se skládají

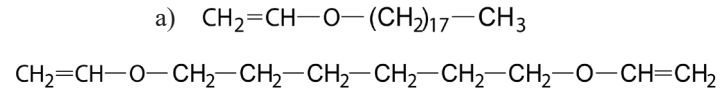
maximálně z několika opakujících se jednotek. Oligomery jsou obecně viskózní kapaliny, jejichž viskozita bývá příliš vysoká pro přímou aplikaci. K jejímu snížení se používají nízkoviskózní monomery. Pojivový systém je zpravidla tvořen směsí různých druhů oligomerů. Používají se především akryláty, např. polyester akryláty (viz obrázek 5). [6] Polyester akryláty se vyrábí v širokém rozsahu viskozit a reaktivit, mají dobrou kompatibilitu s ostatními oligomery a mohou být použity do mnoha formulací, navíc jsou ve srovnání s ostatními typy oligomerů cenově výhodnější. Používají se např. do UV laků na papíry a kartony, ale také do tiskových barev. [1]



Obrázek 5 Polyester akrylát používaný v UV formulacích jako oligomer [6]

2.1.3.2 Monomery

Monomery působí jako ředidla, upravují viskozitu a plní funkci síťovacího činidla. Aby bylo dosaženo dostatečně nízké viskozity, musí systém obsahovat poměrně velký podíl monomerů. Monomery ovlivňují rychlost vytvrzování celého systému, čím vyšší bude funkčnost monomeru, tím rychleji bude systém vytvrzen. [1] Monomery mývají nižší molekulovou hmotnost a viskozitu než oligomery, i když dnes už má celá řada oligomerů srovnatelnou viskozitu s monomery o vyšší molekulové hmotnosti. Typicky jsou to jedno- až šestifunkční látky, které mohou díky své reaktivitě kopolymerovat s ostatními látkami v systému. Dle funkčnosti je lze rozdělit na monofunkční a vícefunkční. Mezi monofunkční monomery patří např. butyl akrylát nebo ethylhexyl akrylát. Kvůli silnému zápachu a dráždivosti pokožky ale bylo jejich používání omezeno. V tiskových barvách a lacích se používá např. oktadecyl vinyl éther (viz obrázek 6a), jenž patří do skupiny monofunkčních monomerů, nebo vícefunkční hexandiol divinyl éther (viz obrázek 6b). [6]



Obrázek 6 Příklady monomerů a) Oktadecylvinyl éther, b) Hexandiol divinyl éther [6]

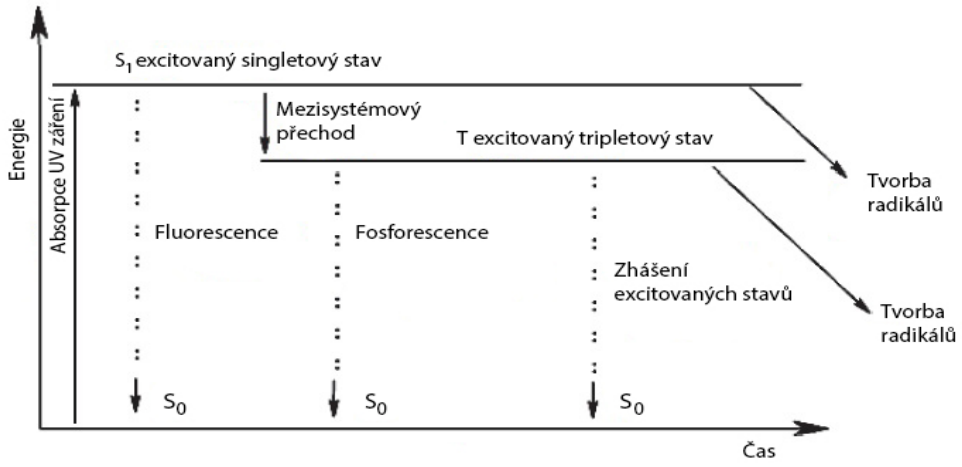
2.1.3.3 Fotoiniciátory

Fotoiniciátory jsou klíčovou složkou UV tvrditelných systémů. Jsou to látky citlivé na záření o určitých vlnových délkách. Fotoiniciátory používané pro radikálovou polymeraci vedou po absorpci záření ke vzniku volných radikálů, které iniciují polymerační reakci. Výběr fotoiniciátoru je velmi důležitý, protože přímo ovlivňuje rychlost vytvrzení systému. Vhodný iniciátor musí vykazovat vysokou absorpci záření v rozsahu vlnových délek použitého zdroje záření, což obvykle bývá střednětlaká rtuťová výbojka. Excitované stavy by měly mít krátkou životnost, aby se zabránilo jejich zhášení vzdušným kyslíkem, a měly by se rozpadat na reaktivní radikály s nejvyšším možným kvantovým výtěžkem. [1] Kvantový výtěžek, definovaný jako poměr mezi počtem vznikajících radikálů a kvant absorbovaného záření, ovlivňuje účinnost daného fotoiniciátoru. Vysoce efektivní fotoiniciátory by měly mít kvantový výtěžek blízký číslu 1. [2] To znamená, že téměř každý absorbovaný foton by inicioval polymerační reakci, resp. tvorbu volného radikálu.

Interakce fotoiniciátorů s UV zářením

Volné radikály, které jsou nezbytné pro iniciaci polymerační reakce, vznikají v důsledku excitace fotoiniciátorů. Molekula fotoiniciátoru je excitována do vyššího energetického stavu (nejprve

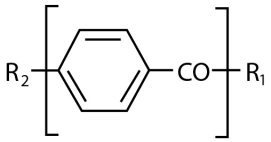
singletového) pohlcením fotonu UV záření. Singletový stav se může měnit mezisystémovým přechodem na tripletový stav, z něhož většinou probíhá tvorba radikálů (viz obrázek 7). Doba života excitovaných stavů je velmi krátká, zpravidla méně než 10^{-6} s. [7] Během této doby může nastat několik situací. Excitovaná molekula se může vrátit zpět do původního energetického stavu emisí tepla nebo záření, které probíhá jako fluorescence nebo fosforescence, v závislosti na typu přechodu. Nebo může docházet ke vzniku reaktivního meziproduktu, volného radikálu, který může reagovat s dalším volným radikálem nebo reakcí s monomerem iniciovat polymeraci. [5] Excitované stavy ale mohou být také zhášeny např. vzdušným kyslíkem nebo monomery. Efekt zhášení je ovlivněn dobou života excitovaných stavů a také rychlostí zhášení danou látkou.



Obrázek 7 Jablonskiho diagram a děje probíhající po absorpci UV záření fotoiniciátorem [5]

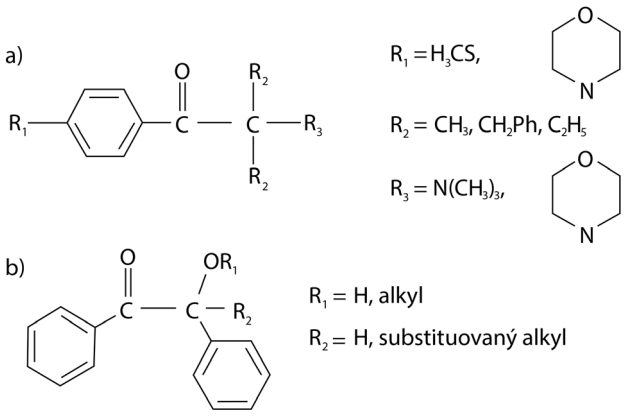
Fotoiniciátory typu I a II

Po absorpci UV záření fotoiniciátorem může být tvorba volných radikálů realizována dvěma způsoby, na jejichž základě se fotoiniciátory pro radikálovou polymeraci rozdělují na dvě skupiny – typ I a typ II. [7] Mezi fotoiniciátory, které velmi účinně absorbují UV záření potřebné k excitaci molekuly a následnému vzniku volných radikálů, patří arylketony (viz obrázek 8). [5] Je-li substituentem R_1 na arylketonu alkyl, absorpce UV záření povede ke štěpení, které je charakteristické pro fotoiniciátory typu I. V případě, že bude substituentem aryl, bude se jednat o fotoiniciátor typu II. Substituent na pozici R_2 ovlivňuje u fotoiniciátorů obou typů vlnovou délku absorbovaného záření. [5]

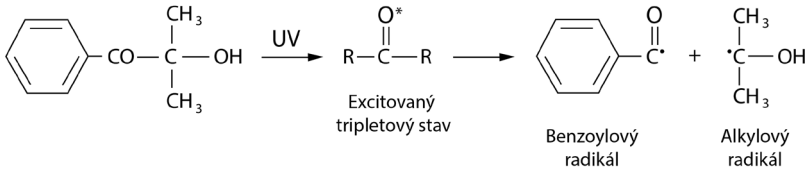


Obrázek 8 Obecné schéma arylketonu [5]

Fotoiniciátory typu I: jedná se o fotoiniciátory, u nichž dochází k homolytickému štěpení molekuly na volné radikály, které přímo iniciují polymeraci. Na obrázku 9 jsou uvedeny některé příklady tohoto typu fotoiniciátorů. Iniciační reakce fotoiniciátorů typu I je monomolekulární, příklad je uveden na obrázku 10. [7] Tyto fotoiniciátory jsou komerčně dostupné např. pod názvem Irgacure 907 s absorpčním maximem při 306 nm, nebo Darocur 1173, jenž má absorpční maximum při 248 nm. Oba tyto typy spadají do skupiny acetofenonů. [5]

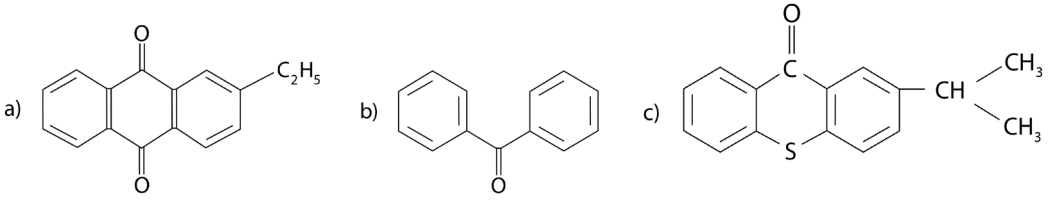


Obrázek 9 Příklady fotoiniciátorů typu I a) aminoalkylfenony, b) benzoin éthery [7]

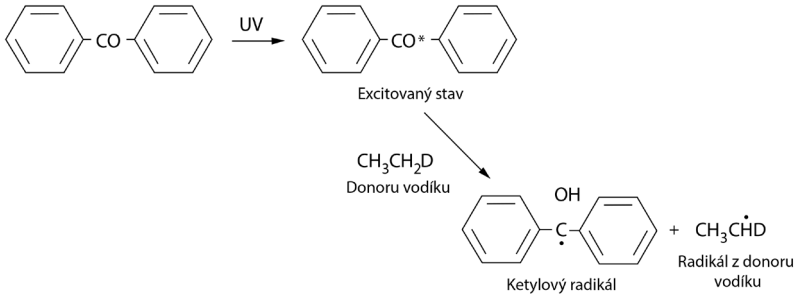


Obrázek 10 Štěpení molekuly fotoiniciátoru Typu I (Darocur 1173) po absorpci UV záření [5]

Fotoiniciátory typu II: tyto fotoiniciátory vedou k tvorbě volných radikálů reakcí s koiniciátorem. Příklady některých fotoiniciátorů typu II jsou uvedeny na obrázku 11. Koiniciátor slouží jako donor vodíku, tato reakce je bimolekulární. Donorem vodíku často bývá např. amin. Radikálem, který zahajuje polymerační reakci je ten radikál, jenž vzniká z donoru vodíku. Příklad reakce fotoinicátoru typu II je uveden na obrázku 12. [2] Fotoiniciátory typu II jsou dostupné např. pod komerčním názvem Speedcure PBZ, s absorpčním maximem při 288 nm, nebo Speedcure BMS, jehož absorpční pás má maximum při 315 nm. Z chemického hlediska patří tyto fotoiniciátory do skupiny benzofenonů. [5]



Obrázek 11 Příklady fotoiniciátorů typu II a) 2-ethylantrachinon, b) benzofenon, c) isopropyl thioxanthon (ITX) [7]



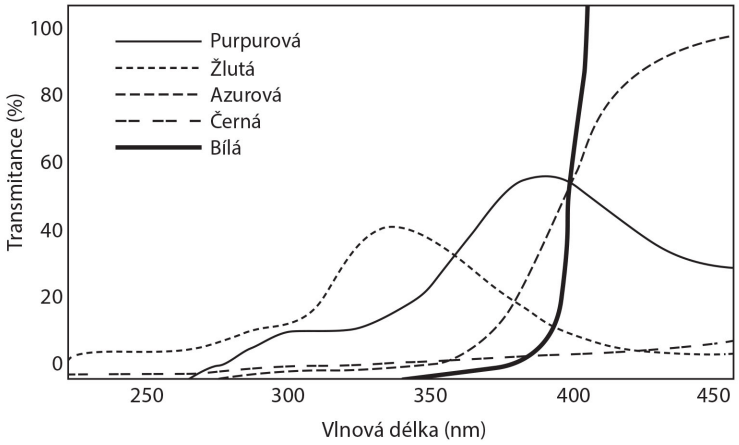
Obrázek 12 Štěpení molekuly fotoiniciátoru Typu II (benzofenon) po absorpci záření za přítomnosti donoru vodíku [5]

Vývoj v oblasti fotoiniciátorů je zaměřen spíše na typ I. Důvodem je fakt, že v případě monomolekulárních procesů je dosahováno efektivnějšího štěpení fotoiniciátorů. Vývoj je ovlivněn požadavky trhu na neustálé zlepšování vlastností fotoiniciátorů a to především z hlediska reaktivity, odolnosti vrstev vůči zbarvení po vytvrzení (žloutnutí), snížení inhibičního vlivu kyslíku nebo zvýšení účinnosti vytvrzování pigmentovaných filmů či filmů o vyšší tloušťce. [2]

Výběr fotoiniciátorů

Pro danou formulaci tiskové barvy je třeba fotoiniciátory volit i s ohledem na použité pigmenty. Ty totiž neabsorbují pouze ve viditelné, ale také v UV oblasti elektromagnetického záření. Absorpce UV záření fotoiniciátory musí být co nejméně ovlivněna absorpcí pigmentů. Na obrázku 13 jsou znázorněna transmisní spektra pro jednotlivé základní pigmenty tiskových barev. Oblasti, ve kterých pigmenty vykazují vysokou propustnost pro UV záření, jsou obecně tyto [5]:

- purpurová: 300–400 nm,
- žlutá: 290–370 nm,
- azurová: 370–400 nm,
- černá: nízká propustnost v celé UV oblasti záření,
- titanová běloba: >380 nm.



Obrázek 13 Transmisní spektra základních pigmentů tiskových barev [5]

Je- li část UV záření potřebného k excitaci fotoiniciátorů absorbována pigmenty, záření nemusí nepronikat dostatečně hluboko do barvové vrstvy a vlivem toho může dojít pouze k povrchovému vytvrzení. Pro každou procesní barvu je třeba použít takovou směs fotoinicátorů a v takové koncentraci, aby bylo zajištěno požadované vytvrzení při stejné rychlosti tisku. Alternativně je možné použít pro všechny procesní barvy stejný, účinný fotoiniciátor, který absorbuje napříč celým UV spektrem. Lepšího vytvrzení ale bude dosaženo při použití směsi fotoiniciátorů vhodných pro konkrétní barvu. [5]

Výběr fotoiniciátorů ovlivňuje vedle použitých pigmentů mnoho dalších faktorů. Mezi hlavní patří [1]:

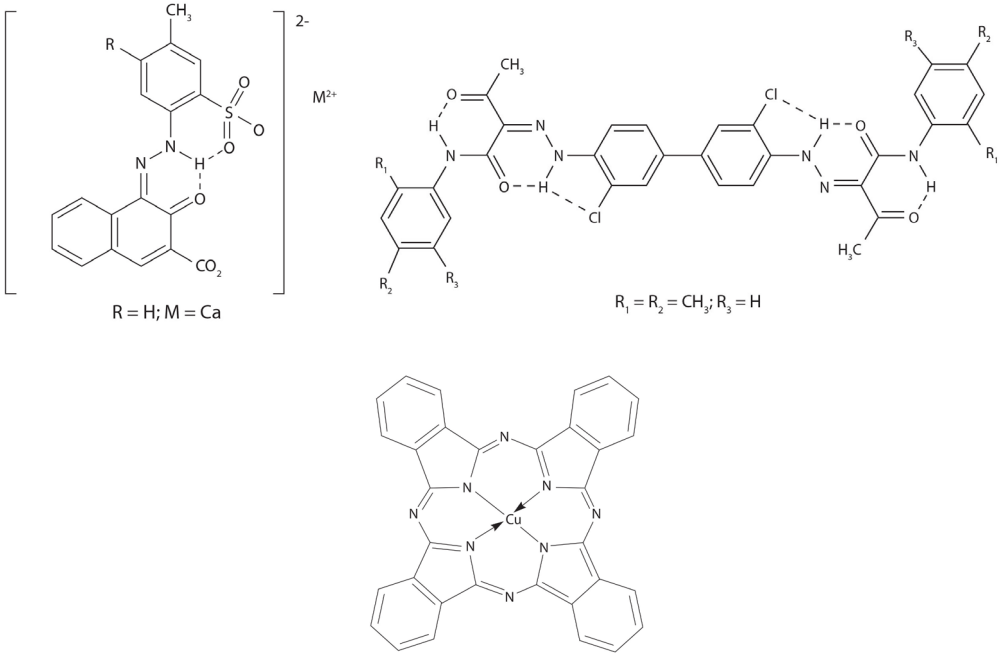
- provozní rychlost, jíž má být dosaženo s danou vytvrzovací jednotkou,
- tloušťka vytvrzované vrstvy,
- průhlednost vrstvy, přítomnost plniv,
- tepelná stabilita, žloutnutí, těkavost, zápach,

- nezávadnost, nízká migrace, cenová výhodnost,
- vysoká absorpce v oblasti emitovaného záření,
- vysoký kvantový výtěžek vzniku volných radikálů.

2.1.3.4 Pigmenty

Typickou barvonosnou složkou tiskových barev jsou pigmenty, částice nerozpustné v ostatních složkách tiskové barvy. Pigmenty jsou v tiskové barvě dispergovány a vázány v pojivu. Optické vlastnosti těchto kolorantů jsou dány jejich interakcí se světlem. Významným parametrem pigmentů je velikost částic. Ta ovlivňuje sytost a opacitu, jež dosahuje maxima v rozmezí velikosti pigmentů kolem 0,2–0,4 μm. Mezi další důležité vlastnosti pigmentů lze zařadit např. barvivost, barevnou stálost, dispergovatelnost v běžných pojivech, kryvost nebo odolnost vůči chemikáliím. V případě UV barev je důležitá stálost vůči působení UV záření, které má běžně značný vliv na změnu barvy. Podle chemické povahy rozlišujeme pigmenty organické a anorganické. Dále lze pigmenty dělit na bílé, černé a pestré nebo podle systému Color Index, kde jsou rozlišovány na základě charakteristiky barevného tónu a čísla. Z anorganických pigmentů se v tiskových barvách používají například bílé pigmenty, především titanová běloba, z černých pigmentů jsou významné např. saze. Barva pestrých organických pigmentů je dána především jejich chemickou a krystalickou strukturou, velikostí a tvarem částic. Pestré pigmenty obsahují ve své struktuře skupiny atomů, schopné interakce s dopadajícím zářením, tzv. chromofory a auxochromy. [3] Chromofory jsou tzv. nositeli barevnosti. Jedná se o izolované skupiny atomů v molekulách, které jsou schopné selektivně absorbovat záření z viditelné a blízké UV oblasti. Typickými chromofory jsou například skupiny –N=N– nebo –C=O. Auxochromy jsou skupiny, které ovlivňují barevnost v případě, že jsou vázány k určitému chromoforu. Jedná se například o skupiny –OH, $–NH_2$ nebo halogeny. [8]

Nejvýznamnějším typem organických pigmentů jsou azo pigmenty, které obsahují ve své struktuře skupinu –N=N–. Tyto pigmenty poskytují velmi široký rozsah odstínů. Komerčně nejvýznamnější jsou žluté, oranžové a červené. Typickým pigmentem pro purpurovou tiskovou barvu je CI Pigment Red 57:1 (viz obrázek 14a). Do žluté procesní barvy se používá např. CI Pigment 13 (viz obrázek 14b). Nejvýznamnějšími modrými a zelenými pigmenty jsou ftalocyaniny. Například ftalocyanin CI Pigment Blue 15, s centrálním atomem mědi, je typickým modrým pigmentem používaným do procesní azurové tiskové barvy (viz obrázek 14c). V tiskových barvách se uplatňují i další typy pigmentů, např. karbonylové pigmenty, pro které je charakteristická přítomnost skupiny –C=O. [9]



Obrázek 14 a) CI Pigment Red 57:1, b) CI Pigment Yellow 13, c) CI Pigment Blue 15 [9]

2.1.3.5 Aditiva

Jedná se o látky, které jsou přidávány do tiskových barev za účelem ovlivnění určitých vlastností. Přestože je jejich obsah v tiskových barvách poměrně malý, zpravidla v řádu desetin až jednotek hm. %, významně ovlivňují vlastnosti formulací. [3] Mezi aditiva patří např. vosky, které se používají pro úpravu povrchových vlastností barvových vrstev, zlepšují odolnost vůči oděru a kluznost. Antioxidanty jsou látky bránící předčasné gelaci při skladování barev. Tenzidy (smáčedla) a dispergátory pozitivně ovlivňují dispergaci pigmentů a homogenizaci barvy při výrobě a přispívají také ke stabilitě barvy. Změkčovadla zvyšují pružnost a poddajnost vytvrzeného barvového filmu. Přídavek změkčovadel by měl zabránit poškození barvové vrstvy při jejím ohýbání. Pro zamezení pěnění barev při tisku se používají odpěňovače. Povrchově aktivní látky se adsorbují na povrchu substrátu a snižují tak mezipovrchové napětí. Přidáním velmi malého množství povrchově aktivní látky se sníží kontaktní úhel a zvýší se kontaktní plocha mezi barvou a substrátem. [10] Dalšími aditivy jsou látky upravující reologické vlastnosti, jako například komplexotvorné látky, přísady proti obtahování nebo látky proti prášení.

2.2 Zdroje UV záření – rtuťové výbojky

Aby mohly vzniknout volné radikály, nezbytné pro zahájení polymerační reakce, musí nejprve fotoiniciátor absorbovat UV záření. Většina komerčních fotoiniciátorů absorbuje záření v oblasti vlnových délek od 200 do 400 nm, což je energie dostačující pro vznik excitovaných stavů. [5] Typickým zdrojem, který emituje záření v potřebném rozsahu vlnových délek, jsou rtuťové výbojky, které lze na základě tlaku par rtuti rozdělit na nízkotlaké, střednětlaké a vysokotlaké. Rtuťové výbojky mohou být v elektrodovém nebo bezelektrodovém provedení, v závislosti na zdroji, který je použit k aktivaci a udržení elektrického oblouku. V průmyslových aplikacích je nejrozšířenějším zdrojem UV záření střednětlaká rtuťová výbojka.

Elektrodové rtuťové výbojky

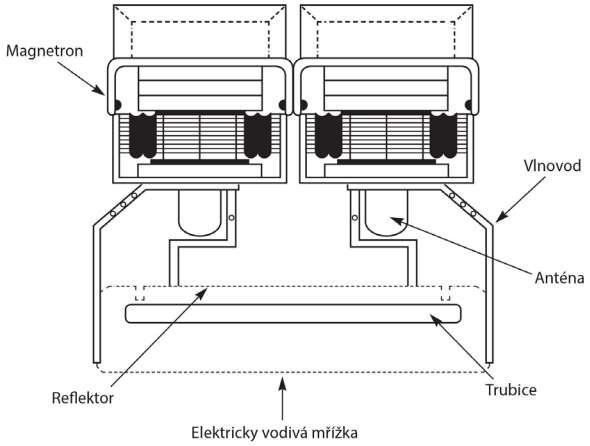
Tento typ rtuťové výbojky je tvořen hermeticky uzavřenou trubicí z křemenného skla, opatřenou na obou koncích wolframovou elektrodou (viz obrázek 15). V trubici je obsaženo definované množství rtuti a také malé množství startovacího plynu, obvykle argonu. Po přivedení vysokého napětí na elektrody dochází k aktivaci elektrického oblouku; startovací plyn je snadno ionizován a zajišťuje zahřátí výbojky na pracovní teplotu 600–900 °C, což jsou podmínky potřebné k odpaření a ionizaci rtuti. [3] Při srážkách ionizovaných atomů rtuti dochází k excitaci elektronů na vyšší energetickou hladinu. Tento stav je nestabilní a při přechodu elektronů do základního stavu dochází k emisi charakteristického záření. Po zapnutí výbojky je nutné počkat několik minut, než bude dosaženo stabilního výkonu.

Obrázek 15 Schéma střednětlaké elektrodové rtuťové výbojky [5]

Životnost výbojek je zpravidla limitována opotřebováním wolframových elektrod, k čemuž dochází po startu výboje, který je doprovázen usazováním malého množství wolframu na stěnách trubice. Celková přeměna elektrické energie na UV záření je přibližně 25 %. Asi 50 % energie, kterou výbojka produkuje, je ve formě tepelného infračerveného záření. [5] Teplo, které se spolu s UV zářením dostává na povrch vytvrzovaného filmu, na jedné straně přispívá k rychlejšímu procesu vytvrzení, ale u citlivých substrátů může negativně ovlivnit jejich rozměrovou stálost, což může vést k problémům při tisku. Proto je součástí výbojek chladicí systém a filtry, které omezují přístup tepelného záření k substrátu. Chlazení může být řešeno vodou, vzduchem nebo použitím dichroického reflektoru, jenž velmi efektivně potlačuje tepelné záření. U elektrodových rtuťových výbojek je nutné po zapnutí počkat několik minut, než bude dosaženo stabilního výkonu.

Bezelektrodové rtuťové výbojky

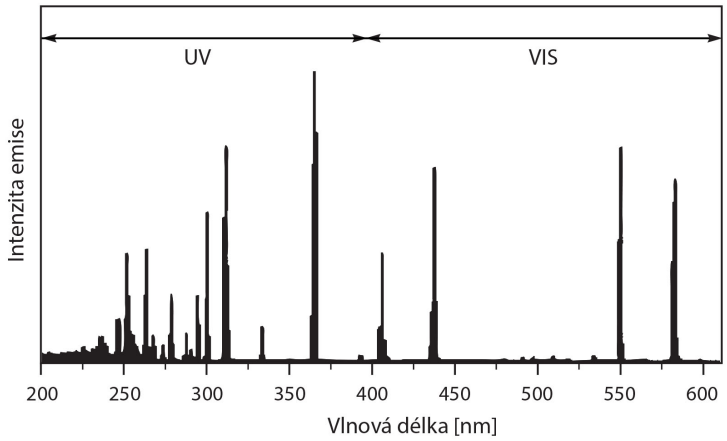
U těchto výbojek se k nastartování a udržení elektrického oblouku používá mikrovlnné záření o frekvenci cca 2 450 MHz, které je generováno pomocí dvou magnetronů s výkonem 1,5 a 3 kW. Celá výbojka, s obdobnou náplní jako je u elektrodového provedení, je umístěna do mikrovlnné komory, kterou uzavírá elektricky vodivá mřížka, jejímž úkolem je zabránit průchodu mikrovln mimo prostor komory. Výhodou bezelektrodové výbojky je velmi rychlá iniciace výboje (cca 10 sekund od zapnutí). [3] Schéma bezelektrodové výbojky je uvedeno na obrázku 16.



Obrázek 16 Schéma bezelektrodové rtuťové výbojky [5]

Střednětlaké rtuťové výbojky

Tlak par střednětlakých rtuťových výbojek se pohybuje okolo 100 kPa. [3] Emisní spektrum těchto výbojek má podobu diskrétních pásů, uvedených na obrázku 17, z nichž jsou pro vytvrzování UV barev a laků významné např. pásy s vlnovou délkou 254, 303, 313 a 366 nm. Část emisního spektra spadá do oblasti UV záření, určitý podíl připadá na viditelnou a infračervenou oblast elektromagnetického záření. Z hlediska procesu vytvrzování jsou vedle pásů v UV oblasti důležité i některé pásy z viditelné oblasti elektromagnetického záření (404 a 436 nm). V oblasti UV-C (220–280 nm) jsou emisní čáry méně intenzivní a vykazují malou penetraci do hloubky, vzhledem k vysoké absorpci tohoto záření monomery, oligomery a pigmenty. Toto krátkovlnné záření je odpovědné především za povrchové vytvrzení. Emisní čáry v oblasti UV-B (280–320 nm) mají vyšší intenzitu a z hlediska vytvrzování lepší vlastnosti. Vedou jak k povrchovému, tak do určité míry i k hloubkovému vytvrzení. Emisní čáry v oblasti UV-A a viditelného záření, konkrétně 366 nm, 404 nm a 436 nm, vykazují zvýšenou penetraci záření a jsou primárně odpovědné za hloubkové vytvrzení. Intenzivní emisní čáry při 550 a 580 nm nemají pro vytvrzování UV barev a laků význam. [5]



Obrázek 17 Emisní spektrum střednětlaké rtuťové výbojky [5]

Dopované rtuťové výbojky

Emisní spektrum rtuťové výbojky může být modifikováno přidáním stopového množství jiných kovů ke rtuti, nejběžněji se jedná o železo nebo galium. Cílem této modifikace je zvýšit emisi v určitých oblastech spektra, což vede např. k lepšímu vytvrzení silnějších pigmentovaných

vrstev. Emisní spektrum výbojky dopované železem vykazuje vyšší intenzitu ve střední a dlouhovlnné UV oblasti. Dopované výbojky jsou k dispozici jak v elektrodovém, tak stabilnějším bezelektrodovém provedení. Pracují ale při vyšších teplotách a je obtížné udržet stabilní oblouk. V porovnání se střednětlakými rtuťovými výbojkami jsou také náchylnější na opotřebení elektrod. [5]

I přesto, že UV záření, které se obvykle používá pro vytvrzování barev a laků (nad 200 nm), není ionizující, lze jej pokládat za nebezpečné. Záření z oblasti UV-B může způsobit např. zarudnutí kůže nebo zánět spojivek, UV-C záření může vést až k poškození struktury živých buněk. Emitují-li výbojky záření s vlnovou délkou pod 250 nm, je toto záření absorbováno kyslíkem v atmosféře a vzniká ozón. Zdroje UV záření, které neprodukují záření o takto krátkých vlnových délkách, mohou být považovány za bezpečné, přesto je většina vytvrzovacích jednotek vybavena účinným odsáváním, aby se zamezilo nebezpečí, které vyplývá z nahromadění ozonu. [5] Vznik ozonu může být omezen např. změnou složení křemenného skla, které nebude krátkovlnné záření vedoucí ke vzniku ozonu propouštět. Takto modifikované výbojky, označované jako "ozone free", ale mají nižší účinnost při vytvrzování UV barev a laků. [3]

2.3 Infračervená spektroskopie

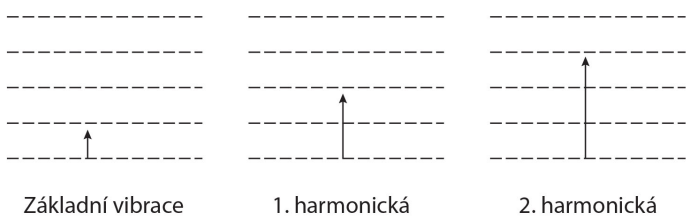
Infračervená spektroskopie je metoda, která se zabývá studiem vibračně-rotačních přechodů v molekulách, k nimž dochází po absorpci infračerveného záření (dále jen IČ záření). Energie absorbující látky se vlivem absorpce IČ záření zvětší o energii absorbovaného záření. Tato energie se v rámci infračervené spektroskopie vyjadřuje ve vlnočtu, jenž je definován vztahem $\tilde{\nu}=1/\lambda$ [cm^{-1}]. Oblast IČ záření odpovídá rozsahu vlnočtů 12 500–100 cm^{-1} a dále se dělí na blízkou (12 500–5 000 cm^{-1}), střední (5 000–500 cm^{-1}) a vzdálenou oblast (500–100 cm^{-1}). [8] Naměřená data ve formě spektrogramu jsou vyjádřením závislosti absorpce na energii absorbovaného IČ záření. Absorpci lze vyjádřit pomocí transmitance, absorbance, nebo molárního absorpčního koeficientu.

Výběrové pravidlo infračervené spektroskopie
Aby došlo k absorpci IČ záření, musí být splněno výběrové pravidlo infračervené spektroskopie, jenž říká, že při vibraci spojené s absorpcí IČ záření musí docházet ke změně dipólového momentu molekuly. Velikost změny dipólového momentu ovlivňuje intenzitu absorpčního pásu. Čím vyšší tato změna bude, tím intenzivnější bude absorpční pás. Nedojde-li ke změně dipólového momentu, přechod se neprojeví absorpcí IČ záření. Inaktivní přechod nastává např. u molekul tvořených dvěma stejnými atomy, které nemají dipólový moment a nedochází proto u nich k absorpci IČ záření. Naopak u heteronukleárních dvouatomových molekul jenž mají nenulový dipólový moment, se přechod projeví absorpcí IČ záření. [11] Infračervené záření ale mohou absorbovat i látky, které nemají permanentní dipólový moment. Při vibracích těchto látek může docházet k posunu těžiště kladného a záporného náboje, což vyvolá změnu dipólového momentu. [8]

Pohyb atomů a molekul
Atomy a molekuly jsou částice, které se neustále pohybují. Jednotlivé druhy pohybů jsou charakterizovány tzv. stupni volnosti. Volné atomy a molekuly mohou vykonávat translační pohyb v prostoru, jenž lze definovat jako změnu prostorových souřadnic s časem. Na tento pohyb připadají u volných atomů 3 stupně volnosti, u molekul složených z N atomů je to 3N stupňů volnosti. Rotační pohyb lineárních molekul je charakterizován 2 stupni volnosti,

u nelineárních molekul jsou to 3 stupně volnosti. Pro vibrační pohyb pak zbývá 3N-5 stupňů volnosti u lineárních molekul a 3N-6 pro nelineární molekuly. [8] Celková energie pohybu molekuly je dána kombinací translační, rotační a vibrační energie.

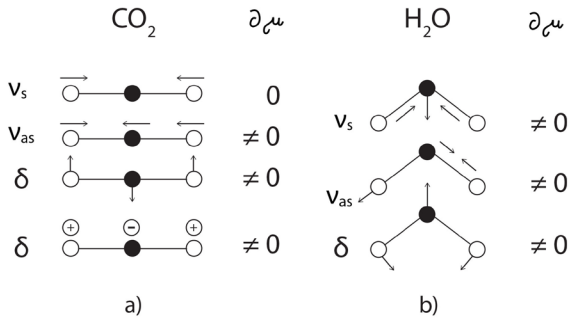
Zatímco energie translačního pohybu není kvantována a může se měnit spojitě, rotační a vibrační přechody kvantovány jsou a mohou se měnit pouze o diskrétní hodnoty, které odpovídají rozdílům energií rotačních a vibračních hladin. Kvantované energie vibračních stavů molekul jsou charakterizovány vibračním kvantovým číslem *v*, které může nabývat pouze celistvých nezáporných hodnot. Dle vibračního kvantového čísla rozlišujeme základní a harmonické vibrace. Základní, neboli fundamentální vibrace jsou takové, při nichž se vibrační kvantové číslo změní z 0 na 1. [8] Harmonické vibrace, neboli overtony, odpovídají změně o více než jedna a jsou násobkem základní absorpční frekvence. Energie potřebná pro první harmonickou vibraci je dvojnásobkem základní vibrace, analogicky je to u druhé harmonické vibrace (viz obrázek 18). [11]



Obrázek 18 Energetické hladiny základní a 1. a 2. harmonické vibrace [11]

Typy vibrací v molekulách

Vibrace v molekulách mohou být valenční a deformační. Při valenčních vibracích dochází ke změně vzdálenosti mezi atomy v molekule, valenční úhly jsou zachovány. U deformačních vibrací je to naopak, mění se valenční úhel mezi atomy, ale vzdálenost mezi nimi se nemění. Jako příklad lze uvést molekulu CO_2 a H_2O (viz obrázek 19). [8]



Obrázek 19 Základní vibrace a) CO_2, b) H_2O [8]

U lineární molekuly CO_2 může docházet ke čtyřem vibracím (3N-5). U valenční symetrické vibrace, označené na obrázku 19 jako ν_s dochází při změně dipólového momentu jedné vazby CO ke kompenzaci stejnou změnou u druhé vazby CO. Celková změna dipólového momentu je nulová a vibrace nebude provázena absorpcí IČ záření. Asymetrická valenční vibrace ν_{as} se projeví absorpcí IČ záření, protože při zkrácení jedné vazby se současně prodlužuje druhá vazba a změny dipólového momentu se sčítají. U deformačních vibrací, označených jako δ, dochází ke změnám valenčního úhlu a zároveň ke změně dipólového momentu, i zde bude absorbováno IČ záření. K vyvolání obou deformačních vibrací je

zapotřebí stejná energie, vibrace se projeví absorpcí stejného vlnočtu a jsou tzv. degenerované. U molekuly H_2O, kde může docházet ke třem vibracím (3N-6), jsou všechny tyto vibrace (valenční symetrická, asymetrická a deformační) doprovázeny změnou dipólového momentu, všechny jsou tedy v IČ spektru aktivní a projeví se absorpci záření. [8]

U látek, které obsahují stejné funkční skupiny, se absorpční pásy vyskytují v poměrně úzkém rozmezí vlnočtů, takovéto vibrace jsou označovány jako charakteristické a frekvence, při nichž se vyskytují, jako charakteristické frekvence. Absorpční maxima a celkově charakter vibrací je ale ovlivňován různými vlivy, proto se pásy vibrací stejných funkčních skupin nevyskytují ve všech sloučeninách při zcela shodných vlnočtech. [8] Vnější vlivy, které ovlivňují vibraci v IČ spektru jsou např. skupenský stav nebo typ rozpouštědla. Mezi vnitřní faktory lze zařadit hmotnost atomů, elektrické efekty (induktivní, mezomerní, konjugace), nebo stérické interakce.

Metody měření infračervených spekter

Infračervená spektra látek mohou být měřena transmisními nebo reflexními metodami. Transmisní metody jsou založené na selektivní absorpci IČ záření při průchodu tohoto záření látkou, v případě reflexních metod je měřeno IČ záření odražené od vzorku. Transmisním způsobem mohou být měřena absorpční spektra pevných, kapalných i plynných látek. Reflexní metody mohou být použity v případě pevných a kapalných látek. [11] V experimentální části této diplomové práce bylo měření absorpčních spekter realizováno reflexní metodou ATR, proto je v následujícím textu popsána pouze tato metoda.

Metoda zeslabené totální reflexe

Při této reflexní metodě, označované zkratkou ATR (z angl. Attenuated Total Reflectance), dopadá svazek IČ záření na krystal, který je v těsném kontaktu s měřeným vzorkem a proniká do vzorku. Následně, je-li úhel dopadu záření na rozhraní vzorek-krystal větší než kritický úhel, dochází k totálnímu vnitřnímu odrazu IČ záření. V těch spektrálních oblastech, kde vzorek absorbuje energii dopadajícího IČ záření, je paprsek oslaben a po odrazu od měřeného vzorku dopadá na detektor. Při měření může docházet k vícenásobnému nebo jednobodovému odrazu, v závislosti na měřicí aparatuře. Hloubka průniku IČ záření do vzorku závisí na vlnové délce dopadajícího záření, indexu lomu krystalu a vzorku a úhlu dopadu IČ záření na vzorek. [11]

2.4 Dávka ozáření a způsoby jejího měření

Z hlediska vytvrzování UV zářením tvrditelných vrstev je důležitým pojmem dávka ozáření (J/m^2), která odpovídá násobku ozáření a době, po kterou na vrstvu záření působí. Ozáření (W/m^2) vyjadřuje zářivý tok, dopadající na vrstvu ze všech úhlů, vztažený na jednotku plochy. Účinek ozáření ovlivňuje kinetiku polymerační reakce a s tím související míru vytvrzení dané vrstvy. Dávka ozáření dopadá na povrch vytvrzované vrstvy ve formě celého emisního spektra použitého zdroje záření. Emisní spektrum zdroje je dáno poměrem zářivého výkonu a vlnové délky a charakterizuje daný zdroj. [12] Aby došlo k zahájení polymerační reakce, musí se emisní spektrum zdroje záření překrývat s absorpčním spektrem reagujících molekul. Dle této podmínky, označované jako zákon fotochemické reakce, je nutné volit zdroj UV záření s ohledem na absorpční vlastnosti fotoiniciátorů. [3] Fotoiniciátory ve vytvrzované vrstvě absorbují záření pouze určitých vlnových délek, nebo rozsahu vlnových délek, a tato část energie, která vede k zahájení polymeračního procesu, je označovaná jako efektivní dávka ozáření. [12] Pro charakterizaci energie, aplikované na povrch vytvrzované vrstvy, lze využít radiometrická

měření, jejichž výsledky se mohou lišit v závislosti na kvalitě použitého měřicího zařízení a podmínkách měření. Na základě naměřené dávky ozáření lze posoudit např. degradaci zdroje záření nebo kvalitu sušení při tisku.

Fotocitlivé proužky
Pro měření dávky ozáření na obtížně dostupných místech nebo pro rychlou vizuální kontrolu dávky ozáření slouží proužky opatřené vrstvou citlivou na UV záření. Tyto proužky jsou vhodné např. pro vyhodnocení dávky ozáření v tiskovém stroji, kde není možné použít přesnější měřicí přístroje, jako jsou UV integrátory nebo spektrální radiometry. Proužky lze díky adhezivní vrstvě na rubové straně nalepit přímo na tiskový arch a po průjezdu tiskovým strojem vyhodnotit dávku ozáření na základě barevné změny. Proužky obsahují několik zón, z nichž každá mění svou barvu v závislosti na specifické dávce ozáření. Změna barvy jednotlivých zón umožňuje vizuálně odlišit rozdíly v dávkách ozáření, porovnáním se srovnávací škálou, kterou výrobce dodává spolu s fotocitlivými proužky. Na škále je u jednotlivých barevných změn uvedena hodnota dávky ozáření, která dané barevné změně odpovídá. [13]

UV integrátory
UV integrátory jsou jednodušší přístroje určené pro měření dávky ozáření. Při měření je zaznamenávána intenzita ozáření v řádu až několika tisíc mW/cm^2 a v závislosti na naměřených hodnotách v čase je následně vypočítána dávka ozáření. Rozsah, v jakém tyto přístroje měří, závisí na citlivosti použitých senzorů. Základní přístroje nerozlišují jednotlivé oblasti UV záření a měří dávku ozáření v celé UV oblasti. Kvalitnější UV integrátory s citlivějšími senzory mohou navíc přiřadit naměřenou dávku ozáření konkrétní UV oblasti, tedy UV-A, UV-B a UV-C. UV integrátory mohou být navíc vybaveny senzory pro měření teploty. Rozsah měřených teplot závisí na konkrétním typu přístroje a citlivosti senzorů. [14]

Spektrální radiometry
Tyto přístroje jsou určené k měření emisního spektra zdroje, intenzity a dávky ozáření. Jako fotocitlivé senzory pro měření se používají např. fotodiody. Spektrum může být měřeno v různém rozsahu vlnových délek v závislosti na citlivosti přístroje, rozsah může být např. 200–440 nm, což odpovídá oblasti UV-A, UV-B, UV-C a části viditelného záření, jak je tomu u spektrálního radiometru UV Pad firmy Opsytec. [15] V závislosti na kvalitě přístroje mohou být hodnoty měřeny při spektrálním rozlišení v řádu jednotek nm. Spektrální radiometry zaznamenávají spektrální průběh měření v závislosti na čase a ten je pak zobrazen na displeji přístroje ve formě grafu. Záznam intenzity a dávky ozáření je zobrazován v číselné formě. Rozsah měření intenzity ozáření může být u jednodušších přístrojů v řádu jednotek až tisíců mW/cm^2, u výkonnějších zařízení se může rozsah pohybovat v rozmezí desítek až desetitisíců mW/cm^2. Dávka ozáření bývá měřena v rozsahu jednotek mJ/cm^2 až tisíců J/cm^2, opět v závislosti na konfiguraci přístroje. Přístroje mohou ukládat do paměti až několik desítek měření, naměřená data lze dále zpracovávat v počítači pomocí vhodného softwaru.

2.5 Migrace látek z vytvrzených UV barev a laků

Problematika migrace se velmi úzce týká obalového průmyslu, kde se při výrobě obalů používá celá řada chemických látek, které mají potenciál migrovat do zabalených potravin. Možnost negativního dopadu migrujících látek na lidské zdraví je důvodem, proč je tato problematika řešena. [16] Obalové materiály, jsou-li v přímém kontaktu s balenými potravinami, mohou významně ovlivňovat jejich kvalitu. Kontaminace potravin složkami z obalových materiálů

je dokonce považována za jeden z nejzávažnějších hygienicko-toxikologických problémů, který vzniká právě v důsledku vzájemné interakce potraviny a obalu. [17] Případy, kdy byly potraviny kontaminovány chemickými látkami z obalových materiálů, byly zaznamenány zpravidla u primárních obalů, kde je potravina v přímém kontaktu s obalovým materiálem. K migraci do potravin nicméně může docházet i v případě sekundárních nebo jiných obalů. [16] U primárního obalu je obsah balení dlouhodobě v přímém kontaktu s nepotištěnou stranou obalového materiálu. Skládá-li se obal ze dvou částí, jedná se zpravidla o vnitřní a vnější část. Vnitřní část, primární vnitřní obal, jenž je v přímém kontaktu s obsahem balení, je zpravidla nepotištěn. Vnější část, sekundární obal, není v kontaktu s obsahem balení a je zpravidla potištěn. [18]

Při migraci dochází ke sdílení hmoty mezi obalem a potravinou a k následnému vyluhování jejich komponent. Látky mohou migrovat jak z obalů do potravin, tak i z potravin do obalových materiálů, vždy se jedná o obousměrný proces. Látky, které migrují z potravin do obalů, mohou mít výrazný vliv na rychlost přestupu migrujících látek do potravin. Migrovat mohou nízkomolekulární látky, například monomery nebo plastifikátory. Vlivem migrace látek z obalových materiálů do potravin neztrácí obal své technologicky významné vlastnosti.

Rozlišujeme dva základní typy migrace [17]:
- celkovou, neboli globální
- specifickou

Migrační limity

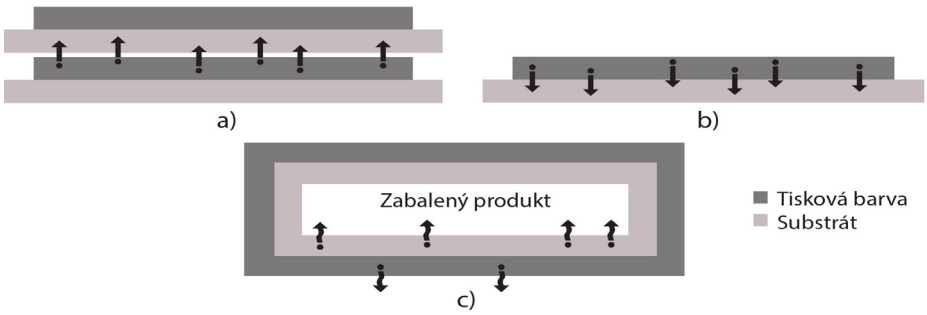
Maximální povolená výše migrace pro danou látku závisí na jejím toxikologickém profilu, dostupnosti toxikologických údajů a jejich odborném posouzení. Ve všech případech by měly být migrující látky prověřeny, aby mohla být posouzena rizika spojená s migrací. Není-li toto posouzení rizik možné, pak je pro dané látky povolen pouze nejnižší limit migrace (10 ppb). [18] Přípustné migrační limity jsou uvedeny v tabulce 2. Výše migrace je zpravidla vyjadřována v jednotkách μg/kg (ppb) nebo mg/kg (ppm).

Tabulka 2 Přípustné migrační limity [19]

Migrační limit	Riziko	Popis
< 10 ppb	Bez rizika	Maximální povolený limit pro látky, které nebyly z hlediska toxicity dostatečně prozkoumány, nebo u nichž neexistuje dostatek dat pro posouzení jejich toxicity.
10–50 ppb	Nutné testy pro posouzení rizika	Povolené migrační rozmezí v případě látek, u nichž byly provedeny tři testy mutagenity a vždy s negativním výsledkem.
> 50 ppb	Nutné kompletní toxikologické testy pro posouzení rizika	Povolený limit migrace pro látky, u nichž byl vyhodnocen kompletní toxikologický profil. Takováto látka může být příslušným regulačním orgánem schválena např. jako potravinářská přísada.

Způsoby migrace

Migrace látek z obalů do potravin může probíhat třemi způsoby, jak je uvedeno na obrázku 20. Prvním z nich je obtahování, ke kterému může docházet vlivem skladování potištěného substrátu k výrobě obalů v roli nebo ve stohu, kde přichází vnitřní vrstva budoucího obalu do kontaktu s vnější vrstvou dalšího archu. Látky obsažené v barvách a lacích se tímto způsobem mohou dostat po zabalení do potravin. Druhým způsobem je permeace, při níž látky migrují z vnější strany skrze substrát na vnitřní stranu obalu a odtud do potraviny. Posledním způsobem je nepřímý přenos látek ve formě plynné fáze, ke kterému může docházet v případě, že jsou látky obsažené v barvách a lacích těkavé. [20]



Obrázek 20 Způsoby migrace látek z barev a laků a) obtahování, b) permeace, c) přenos ve formě plynné fáze [19]

Parametry ovlivňující migraci

K migraci látek může docházet u molekul a iontů s relativní molekulovou hmotností menší než 1 000. [16] Migrace je ovlivněna chemických složením a vlastnostmi obalových materiálů, důležité jsou funkční vlastnosti jako krystalinita nebo propustnost. Dalšími faktory jsou podmínky balení produktů a skladovací podmínky, např. délka skladování. Při poškození obalu potravin může vést k potenciálně velké migraci látek změna okolních podmínek, tedy vlhkost, světlo a teplota. Migraci ovšem neovlivňuje pouze obal, ale i potravina samotná. Např. obsah tuků v potravinách může výrazně ovlivnit míru a rychlost migrace. Důvodem je skutečnost, že řada látek, které jsou obsažené v obalech, je lipofilních, a může tedy snadněji migrovat do potravin obsahujících tuky.

2.5.1 Zdroje migrace v polygrafii

V polygrafickém, resp. obalovém průmyslu najdeme hned několik potenciálních zdrojů migrace a to napříč celým výrobním procesem. V tiskovém procesu může dojít ke kontaminaci tiskovin např. z vlhčicího roztoku, zbytkových mycích prostředků nebo barev, které byly použity při předchozím tisku. U tiskových barev a laků může docházet k migraci nezreagovaného podílu UV barev, resp. laků, složek s nízkou molekulovou hmotností nebo minerálních olejů. Z hlediska substrátů mohou být problematické recyklované materiály, nátěry substrátů nebo látky obsažené v papírech a polymerních fóliích. Lepidla, fólie nebo lamináty mohou být zdrojem potenciální kontaminace v průběhu dokončovacího zpracování. Důležitou roli hrají také klimatické podmínky v tiskárně a prostředí při skladování nebo transportu substrátů a hotových tiskovin. [19]

2.5.1.1 Migranty z tiskových UV barev a laků

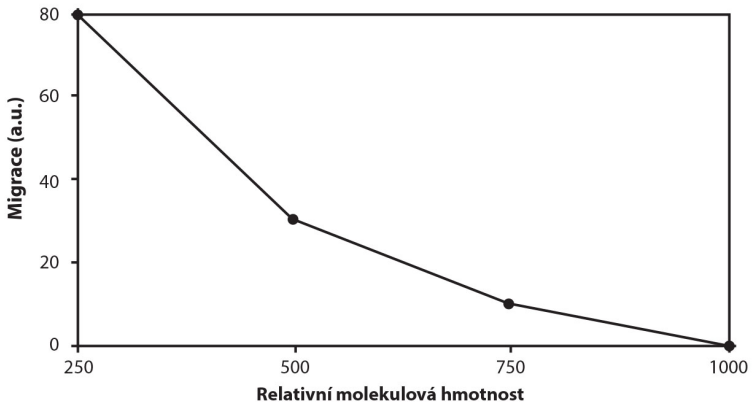
Tiskové barvy a laky, vytvrzované UV zářením, mají široké uplatnění v obalovém průmyslu, kde jsou používány k potisku různých typů substrátů, jako jsou např. papíry, kartony, plasty nebo vícevrstvé materiály. Studie prokázaly, že látky obsažené v tiskových barvách a lacích, především ty s nízkou molekulovou hmotností, které nejsou zcela vázány v polymerní matrici, mohou za určitých podmínek migrovat z obalů do potravin. Příkladem může být případ z roku 2005, kdy byl v dětském mléce detekován isopropyl thioxanton, používaný jako fotoiniciátor nebo výskyt methylbenzofenonu a benzofenonu v cereáliích, kde byla prokázána migrace těchto látek z UV barvami potištěného kartonového obalu. [20]

Aby bylo zajištěno dostatečné množství volných radikálů a tím i dobrá reaktivita, obsahují UV zářením tvrditelné systémy nadbytek fotoiniciátorů. Pouze část těchto látek je ale v průběhu fotopolymerační reakce spotřebována a v polymeru tak zůstává po jeho vytvrzení značné množství nezreagovaného podílu fotoiniciátorů. Právě zbytkové fotoiniciátory a produkty jejich fotorozpadu, spolu s nízkomolekulárními monomery, nebo např. UV absorbenty, jsou potenciálními migranty z UV barev a laků. Studie prokázaly, že migrovat z vytvrzené vrstvy mohou látky s různou chemickou strukturou. Schopnost migrace látek tedy není příliš ovlivněna jejich strukturou, ale především velikostí molekul. [5]

Migrace fotoiniciátorů je ovlivněna celou řadou faktorů, mezi něž patří např. [5]:

- typy použitých fotoiniciátorů a produkty jejich fotorozpadu,
- druh potraviny, která je v daném obalu zabalená,
- typ použitého obalového materiálu,
- poměr potištěné plochy vůči hmotnosti balené potraviny,
- hustota sesítění polymeru,
- kvalita procesu vytvrzování, dávka UV záření,
- teplota a tlak během skladování.

Většina komerčně používaných fotoiniciátorů má relativní molekulovou hmotnost mezi 200 až 350 a u látek v celém tomto rozsahu lze předpokládat určitý stupeň migrace, protože právě tato velikost molekul umožňuje pohyb a migraci fotoiniciátorů a dalších látek z vytvrzeného systému. Míra migrace může být ovlivněna stupněm sesíťování polymeru. V případě tvrdé, vysoce sesíťované polymerní vrstvy, bude snížena možnost pohybu malých molekul. Naopak málo sesíťované polymery budou nízkomolekulárním látkám poskytovat větší možnost pohybu a látky budou moci snadněji migrovat z vytvrzené vrstvy. Pro omezení migrace fotoiniciátorů je klíčové zvyšování jejich relativní molekulové hmotnosti. Zatímco fotoiniciátory s relativní molekulovou hmotností 200–250 budou snadno migrovat, výrazně větší molekuly budou zachyceny polymerní sítí vytvrzeného systému, což povede ke snížení migrace. Bylo prokázáno, že látky s relativní molekulovou hmotností 500 vykazují výrazně nižší migraci a zvýšení relativní molekulové hmotnosti na 1 000 pak vede takřka k úplné eliminaci migrace látek (viz obrázek 21) [5]



Obrázek 21 Vliv relativní molekulové hmotnosti látek na migraci [5]

2.5.1.2 Migranty z potiskovaných substrátů

Papíry

Další z hlediska migrace problematickou látkou mohou být minerální oleje, které se používají jako rozpouštědlo v coldsetových tiskových barvách, určených pro tisk novin kotoučovým ofsetem. Vysoký podíl minerálních olejů v těchto barvách vyplývá z mechanismu zasychání, kterým je v případě tisku novin penetrace. Minerální oleje jsou ropné frakce s teplotou varu v rozmezí 260–320 °C, případně estery vyšších mastných kyselin. [3] Lze je rozdělit na dva typy, jenž se označují jako MOSH a MOAH. MOSH jsou minerální oleje nasycených uhlovodíků (mineral oil saturated hydrocarbons). MOAH jsou minerální oleje aromatických uhlovodíků (mineral oil aromatic hydrocarbons) a je třeba se zcela vyhnout jejich příjmu. Nelze totiž vyloučit, že tato frakce obsahuje karcinogenní sloučeniny. Zdrojem minerálních olejů v obalovém průmyslu mohou být obaly vyráběné z recyklovaného materiálu, který obsahuje mimo jiné určitý podíl novin, tištěných právě barvami na bázi minerálních olejů. [21] Vedle minerálních olejů mohou papírové obaly obsahovat z hlediska migrace další nevhodné látky. Jedná se např. o chlorované fenoly, které vznikají při bělení papíroviny, nebo sirouhlík, který je důsledkem sulfátového odbourání ligninu. [17] Papír, není-li zušlechtěn např. impregnací, není příliš vhodným materiálem pro přímý kontakt s potravinami o vyšší aktivitě vody. Potenciálními migranty papírových obalů bez zušlechtění jsou například plniva, pojiva, odpěňovače, konzervační látky, změkčovadla nebo opticky zjasňující prostředky. Jsou-li papíry impregnovány polymerním materiálem za účelem zvýšení odolnosti vůči vlhkosti, migrace látek je pak ovlivněna vlastnostmi použitých polymerů.

Polymerní materiály

V obalovém průmyslu stále roste použití polymerních materiálů, ať už pevných nebo flexibilních. Důvodem jsou nejen jejich funkční vlastnosti, ale také vývoj v oblasti bioplastů a snaha snížit objem kovových a skleněných obalů. Polymery se uplatňují nejen samostatně, ale i v kombinaci s jinými obalovými materiály, a to z důvodu zlepšení jejich funkčních vlastností. Například u skla se aplikací polymeru redukuje rozbitnost, u papíru lze zvýšit odolnost vůči vlhkosti. Za účelem dosažení požadovaných vlastností se pro výrobu obalů používají vícevrstvé polymerní materiály, které mohou zajistit např. odolnost vůči UV záření, plynům, snížení teploty skelného přechodu nebo zlepšení mechanických vlastností. Použití látek s nízkou molekulovou hmotností zlepšuje funkční vlastnosti polymerních obalů, nicméně může vést ke kontaminaci potravin. Potenciálními migranty jsou v případě polymerních obalů např. změkčovadla, anitoxidanty, tepelné stabilizátory nebo monomery. [22] Změkčovadla, nejčastěji ftaláty, mohou být v polymerních obalech obsaženy až ve výši 40 %. Protože nejsou v polymeru

chemicky vázány, může dojít k jejich migraci do materiálu, se kterým jsou v kontaktu. Ftaláty mohou být přijímány z ovzduší, vodou nebo potravinami a kontaktem s kůží. Nejvýznamnější je příjem v potravinách a to především v těch, které mají vysoký obsah tuku, v němž se ftaláty kumulují. [17] Mezi základní typy polymerů používaných v obalové technice lze zařadit například polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid a polystyren.

2.5.2 Legislativní předpisy v oblasti obalových materiálů

Velká část aplikace obalových materiálů zahrnuje právě obaly na potraviny, kde je nanejvýš nutné řešit bezpečnost použitých materiálů. Po několika incidentech, kdy se dostaly do potravin látky z obalových materiálů, resp. z tiskových barev použitých k potisku obalů, začal být tento problém řešen legislativou. V oblasti tištěných obalů a materiálů, které přicházejí do styku s potravinami, jsou výrobci tiskových barev odpovědni za přípravu takové formulace barev, která bude v souladu s legislativními požadavky. Tiskárny jsou pak odpovědné za kvalitu finálního obalu na potraviny. Součástí regulačních opatření je zavádění migračních limitů, jenž má zajistit, aby se z materiálů a výrobků, které přichází do styku s potravinami, nedostávaly do potravin látky v takovém množství, které by mohlo ohrozit lidské zdraví, způsobit nepřijatelnou změnu ve složení potraviny nebo zhoršit organoleptické vlastnosti potravin. [23]

2.5.2.1 Regulace v rámci Evropské unie

Nařízení Evropského parlamentu a rady (ES) č. 1935/2004

V Evropě byla zavedena legislativní rámcová směrnice 89/109/EHS, která uváděla dva základní principy, na nichž je tato legislativa postavená; a to sice inertnost a bezpečnost materiálů a předmětů, které přichází do styku s potravinami. Tato směrnice byla později nahrazena nařízením Evropského parlamentu a rady (ES) č. 1935/2004 o předmětech určených pro styk s potravinami a zavádí obecná pravidla a bezpečnostní opatření pro materiály, které přicházejí do styku s potravinami, a to včetně tzv. aktivních materiálů. [22]

V nařízení 1935/2004 o předmětech určených pro styk s potravinami jsou aktivními materiály a předměty takové materiály a předměty, které obsahují složky, které se mají buď uvolňovat do potravin nebo naopak absorbovat látky z potravin s cílem prodloužit životnost nebo zachovat či zlepšit stav balených potravin. V této nové směrnici jsou uvedeny také tzv. inteligentní materiály a předměty určené pro styk s potravinami. Ty mají sledovat stav balených potravin nebo prostředí, které potraviny obklopuje. Tato směrnice taktéž uvádí sledovatelnost, jíž se rozumí schopnost zjistit a sledovat materiál nebo předmět napříč fázemi jeho výroby, zpracování a distribuce. Dále pak informace týkající se povolení nové látky, bezpečnostní opatření, kontrolní opatření, sankce atd. Nařízení 1935/2004 se vztahuje na materiály a předměty, které jsou určené pro styk s potravinami, již jsou ve styku s potravinami a jsou pro tento účel určeny nebo lze předpokládat, že přijdou do styku s potravinami anebo při jejich užívání dojde k přenosu jejich složek do potravin. Všechny tyto materiály musí být vyrobeny v souladu se správnou výrobní praxí. [24]

Nařízení komise (ES) č. 2023/2006

Problematikou správné výrobní praxe se zabývá Nařízení komise evropských společenství č. 2023/2006 o správné výrobní praxi pro materiály a předměty určené pro styk s potravinami. Správnou výrobní praxí se rozumí zabezpečování a kontrola jakosti, která má zajistit, že budou materiály a předměty vyráběny a kontrolovány v souladu s normami jakosti a pravidly, která se na ně vztahují. Cílem správné výrobní praxe je zabezpečit, aby materiály a předměty, které přicházejí do styku s potravinami, neohrožovaly lidské zdraví, nezpůsobovaly změnu ve

složení potravin nebo nezpůsobovaly zhoršení jejich organoleptických vlastností. K tomu je nutné zavést účinný systém zabezpečování jakosti a zajistit jeho uplatňování. Zároveň je třeba provádět jednotlivé činnosti v souladu s předem stanovenými pokyny a postupy a vést potřebnou dokumentaci. V příloze tohoto nařízení jsou uvedeny postupy pro použití tiskových barev. Ty musí mít takové složení nebo být použity takovým způsobem, aby se látky z potištěného povrchu nepřenesly na stranu, která je v kontaktu s potravinou ani prostřednictvím substrátu, ani vlivem obtahování při uložení ve stohu nebo na kotouči. Totéž platí i pro skladování a manipulaci. [25]

Nařízení komise (EU) č. 10/2011

Dalším legislativním opatřením je Nařízení komise (EU) č. 10/2011 o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami. Součástí tohoto nařízení je seznam povolených látek při výrobě plastových vrstev v materiálech a předmětech z plastů, kde se uvádějí monomery nebo jiné výchozí látky, přísady vyjma barviv, pomocné látky pro výrobu polymerů vyjma rozpouštědel a makromolekuly získané mikrobiální fermentací. Látky, které se používají při výrobě plastových vrstev v materiálech a předmětech z plastů musí mít dostatečnou technickou kvalitu a čistotu, s ohledem na jejich zamýšlené použití. Tyto látky podléhají specifickému a celkovému migračnímu limitu. [26] Materiály a předměty z plastů nesmějí uvolňovat své složky do simulantů potravin v množství přesahujícím 10 mg celkem všech složek uvolněných na 1 dm^2 povrchu, který je ve styku s potravinou (mg/dm^2) Součástí tohoto nařízení jsou také specifické migrační limity pro povolené látky nebo pravidla pro simulanty potravin a zkoušky migrace. Toto nařízení mění a opravuje nové Nařízení Komise (EU) 2016/1416 o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami. [27]

2.5.2.2 Regulace v rámci ČR

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 38/2001 Sb.

V České republice zapracovává příslušné předpisy Evropských společenství Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 38/2001 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy. Tato vyhláška upravuje v návaznosti na přímo použitelné předpisy Evropských společenství hygienické požadavky na materiály a předměty určené pro styk s potravinami. Součástí této vyhlášky jsou jak obecné hygienické požadavky, tak hygienické požadavky na jednotlivé materiály, z nichž jsou vyrobeny výrobky pro styk s potravinami. Jako příklad lze uvést požadavky na výrobky z plastů, elastomerů, kovových materiálů, požadavky na výrobky z papíru, kartonu a lepenky, a to vč. seznamu látek pro jejich výrobu. Vyhláška uvádí také základní pravidla pro zkoušení celkové a specifické migrace, simulanty potravin nebo pravidla pro kontrolu dodržení migračních limitů. [28]

Evropské společenství výrobců tiskových barev (EuPIA)

Dalším zdrojem nařízení a regulací v oblasti materiálů a předmětů, které přicházejí do styku s potravinami, je Evropské společenství výrobců tiskových barev. To poskytuje mimo jiné směrnice týkající se tiskových barev, určených pro potisk obalů na potraviny. Tyto směrnice popisují především obecné složení a zahrnují seznam povolených a zakázaných látek. [23] Jedním z takovýchto seznamů je např. seznam vhodných fotoiniciátorů pro použití v nízkomigračních tiskových barvách a lacích. Fotoiniciátory jsou zde rozděleny podle toho, zda je lze použít při výrobě všech typů obalů nebo jen v případě obalů, kde bude docházet k migraci menší než 10 ppb, případně bude splněn jiný požadovaný migrační limit. [29]

Swiss Ordinance 817.023.21
V tomto švýcarském nařízení o materiálech a předmětech, které přichází do styku s potravinami, jsou zavedeny předpisy týkající se přímo tiskových barev, používaných pro potisk materiálů, jenž mohou přicházet do styku s potravinami. Je zde uvedeno z jakých látek mohou být tiskové barvy vyrobeny. V tomto seznamu jsou pojiva, barviva a pigmenty, rozpouštědla (vč. monomerů vytvrzovaných energetickým zářením), aditiva a fotoiniciátory. Seznam je rozdělen na části A a B. Část A obsahuje látky, které jsou vyhodnocené jako vhodné k použití pro materiály, které přichází do kontaktu s potravinami. Pro látky ze skupiny A, které nemají stanovený specifický migrační limit, je horní mez celkové migrace 10 mg/dm^2. [30] Látky ve skupině B nebyly podrobeny oficiálnímu vědeckému testování, nicméně jejich použití je povoleno, pokud není zjištěn přenos těchto látek do potravin nebo potravinových simulantů. To může být ověřeno experimentálně.

2.5.3 Testování migrace

Ke stanovení migrace se obvykle používá plynová nebo kapalinová chromatografie, s využitím hmotnostní spektrometrie. Pomocí těchto metod lze identifikovat a kvantifikovat látky, které se přenesly z obalu do potraviny. Existují různé migrační analytické modely, jejichž použití závisí na druhu potraviny, skladovacích podmínkách nebo typu obalu. Výsledky jsou obvykle měřeny v μg/dm^2 a převádí se na hodnotu ppb (parts per billion). [19] Migrační zkoušky by měly být prováděny odbornými akreditovanými laboratořemi, které používají sofistikované metody a disponují potřebným, vysoce citlivým zařízením. Analýza reálných potravin je obtížná a proto se místo nich používají pro testování migrace simulanty potravin.

Simulanty potravin
Simulanty potravin jsou obecně takové látky, které se používají při stanovení celkové a specifické migrace určitých látek do potravin. Jako simulanty se používají zkušební roztoky přesně definovaného složení a vlastností, jimiž jsou při migračních zkouškách nahrazovány určité potraviny nebo typy potravin. [28]

Migrační zkoušky
Zkušební podmínky pro migrační zkoušky se simulanty potravin jsou stanoveny legislativou a definují teplotu a dobu trvání styku simulantu se zkoušeným vzorkem. Při migrační zkoušce musí být správně zvoleno také umístění zkoušeného vzorku k simulantu. Simulantu by se měly dotýkat pouze ty části vzorku, které by měly být ve styku s potravinami i při reálném použití. Podmínky migračních zkoušek by měly odpovídat nejhorším předvídatelným podmínkám, při nichž by měl být zkoušený výrobek ve skutečnosti používán. Podmínky migračních zkoušek byly stanoveny pro testování celkové i specifické migrace. [26]

2.5.4 Tisk s nízkomigračními barvami

Nízkomigrační tiskové barvy a laky jsou formulovány tak, aby se při jejich používání minimalizovala migrace látek, které obsahují. V podstatě se jedná o produkty vyrobené ze surovin, jenž za běžných nebo předvídatelných podmínek migrují jen ve velmi omezeném možství. I přesto musí být migrace ověřována pomocí testů. [18] V případě nízkomigračních UV barev, určených pro nepřímý kontakt s potravinami, je formulace barev založená na polymerovatelných sloučeninách a fotoiniciátorech s relativně vysokou molekulovou hmotností, což riziko migrace výrazně snižuje. [23] Produkce tzv. bezpečných obalů ale není jen otázkou tiskových barev a laků, z hlediska migrace je třeba brát v úvahu také použitý substrát a veškeré potenciální zdroje kontaminace, kterých je napříč výrobou celá řada. Jedná se např. o nečistoty

v tiskovém stroji, kterými mohou být zbytky dříve používaných konvenčních barev a laků, mycí prostředky, chemické látky používané pro údržbu stroje, jako jsou např. mazací oleje a další. Účinnost, resp. výkon zdroje UV záření v průběhu jejího používání klesá. Může tak negativně ovlivnit míru vytvrzení UV barev a laků a mít za následek obtahování tisku na rubovou stranu budoucího obalu, která je následně v přímém kontaktu s balenou potravinou. Důležité jsou také podmínky skladování hotových výrobků i rozpracované produkce, kde může dojít ke kontaminaci z ovzduší v tiskárně, např. výparů z konvenčních tiskových barev. Nepotištěné substráty by měly být skladovány v plastových obalech a relativní vlhkost vzduchu by neměla přesáhnout 60 %, jakožto prevence proti růstu mikroorganismů. [18] Aby byla zajištěna produkce bezpečných obalů, je třeba, aby všechny zúčastněné strany napříč celým výrobním řetězcem spolupracovaly, jak je uvedeno v Nařízení o správné výrobní praxi (EU ES 2023/2006 EC).

3 Experimentální část

3.1 Experimentální materiály

3.1.1 Potiskovaný substrát

Serviliner GD2
K tisku všech vzorků pro hodnocení stupně konverze testovaných barev a laku byl použit substrát Serviliner GD2 s plošnou hmotností 250 g/m^2. Jedná se o jednostranně natíranou lepenku o vysoké bělosti a hladkosti, s šedou zadní stranou a 100% obsahem recyklovaných vláken. Tento substrát je vhodný pro ofsetový tisk a sítotisk a následné zpracování, např. bigování, ražbu a kašírování. [31]

3.1.2 UV zářením tvrditelné barvy

K hodnocení stupně konverze UV barev bylo použito pět sad procesních tiskových barev od výrobců Flint Group, Huber Group, Siegwerk a Sun Chemical. Barvy od firmy Sun Chemical tiskárna již v současné době k výrobě obalových materiálů využívá. Barvy od dalších výrobců byly zahrnuty do výběru s ohledem na porovnání jejich reaktivity a jako možná alternativa náhrady barev od firmy Sun Chemical. Čtyři sady použitých tiskových barev byly nízkomigrační, jednu sadu tvořily konvenční UV zářením tvrditelné tiskové barvy. K tisku vzorků a pro vyhodnocení stupně konverze byly použity vždy všechny procesní barvy, tj. azurová, purpurová, žlutá a černá.

3.1.2.1 Nízkomigrační UV barvy

Všechny použité sady nízkomigračních UV barev jsou určené pro potisk obalových materiálů, kde nedochází k přímému kontaktu potištěné plochy s balenou potravinou. Tyto barvy mohou být použity pro potisk primárních i sekundárních obalů.

UltraCURA® Sens
Barvy UltraCURA® Sens od firmy Fling Group byly vyvinuty přímo pro výrobu potravinových obalů. Jsou vhodné pro potisk papírů a lepenek archovým nebo kotoučovým ofsetem. Mají extrémně nízký zápach a splňují požadavky Swiss Ordinance 817.023.21 a EuPIA na barvy pro nepřímý kontakt s potravinami. Tyto tiskové barvy jsou vhodné pro výrobu obalů, které mají splňovat požadavky regulace EU 1935/2004 a 2023/2006. Názvy jednotlivých procesních barev jsou [32]:

- azurová – Process Cyan VW17-508S,
- purpurová – Process Magenta VW17-308S,
- žlutá – Process Yellow VW17-108S,
- černá – Process Black VW37-908S.

NewV pack MGA® premium
Tato sada nízkomigračních procesních barev od firmy Huber Group je určena pro tisk na natírané a nenatírané papíry a lepenky archovým ofsetem. Vytvrzené barvy jsou organolepticky neutrální, nemění tedy vůni, chuť ani barvu balené potraviny. Tyto tiskové barvy jsou vyrobeny v souladu s normou ISO 2846-1 a regulacemi EuPIA a jsou dostupné pod označením [33]:

- azurová – Process Cyan 43UG 5000M,
- purpurová – Process magenta 42UG 5000M,
- žlutá – Process Yellow 41UG 5000M,
- černá – Process Black 49UG 5000M.

Sicura Litho Nutriplast
Tato sada tiskových barev od firmy Siegwerk byla vyvinuta s ohledem na minimalizaci zápachu a rizika migrace z vytvrzených barvových vrstev. Barvy mají vynikající adhezní vlastnosti na široké škále syntetických substrátů. Neobsahují nízkomigrační akryláty ani fotoiniciátory. Jsou určené pro potisk potravinových a farmaceutických obalových materiálů, a to včetně potisku primárních obalů potravin v případě, že potištěná strana obalů nepřichází do přímého kontaktu s balenou potravinou. Výrobce barvy dodává pod tímto označením [34]:

- azurová – Process Cyan 70-111140-3,
- purpurová – Process Magenta 70-801280-2,
- žlutá – Process Yellow 70-300629-6,
- černá – Process Black 70-900479-0.

SunCure® FLM
Barvy SunCure® FLM od firmy Sun Chemical lze použít pro archový i kotoučový ofset, mají dobrou adhezi k široké škále substrátů, včetně kartonů, lepenek, vybraných plastů a flexibilních obalových fólií. Formulace barev byla zvolena s ohledem na splnění migračního limitu, který nepřesahuje 10 ppb. Tiskoviny mohou být laminovány s použitím bezrozpouštědlových lepidel. Tyto barvy jsou vyrobeny v souladu se švýcarskou normou Swiss Ordinance 817.023.21, správnou výrobní praxí a požadavky EuPIA. Použitá sada barev má označení [35]:

- azurová – Process Cyan FLM25,
- purpurová – Process Magenta FLM27,
- žlutá – Process Yellow FLM26,
- černá – Process Black FLM46.

3.1.2.2 Konvenční UV barvy

Suncure® Starluxe
Tato řada konvenčních UV barev od firmy Sun Chemical je určena pro použití v ofsetovém tisku. Barvy mají dobrou adhezi k široké škále syntetických substrátů, papírů a lepenek. Vzhledem k tomu, že se nejedná o nízkomigrační barvy, nejsou vhodné pro potisk primárních obalů. Sekundární obaly lze těmito barvami potiskovat pouze v případě přítomnosti účinné funkční bariéry. Barvy jsou dostupné pod tímto označením [36]:

- azurová – Process Cyan USL25,
- purpurová – Process MagentaUSL 27,
- žlutá – Process Yellow USL26,
- černá – Process Black USL46.

3.1.3 UV lak

ExCure all round EXC90006
Jedná se o konvenční tiskový lak od výrobce Toyo Ink. Tento lak byl zvolen s ohledem na jeho běžné použití v tiskárně Model Obaly. Je určen pro aplikaci všemi lakovacími jednotkami a flexotiskovými stroji. Lze jej nanášet v režimu "mokrý-mokrý" i "mokrý-suchý". Je možno jej použít pro všechny druhy papírů, lepenek a koronou upravených PE filmů. Není ale vhodný pro potisk potravinových obalů, pokud se neprokáže, že jeho použití je bezpečné, např. že způsob použití vylučuje obtahování ve stohu nebo kotouči a pokud finální obal zajišťuje spolehlivé bariérové vlastnosti vůči migraci nežádoucích látek do potravin. [37]

3.1.4 Koncentrát vlhčicího roztoku

Pro přípravu vlhčicího roztoku byl použit vlhčicí koncentrát 3551 Plus 2 od firmy Prisco, určený pro archové tiskové stroje. Jedná se o jednosložkový koncentrát vhodný pro bezalkoholové vlhčení, certifikovaný pro použití při výrobě potravinových obalů. Pro přípravu vlhčicího roztoku se používá 5–8 % tohoto koncentrátu, s ohledem na pH a vodivost vody. [38] Tento koncentrát byl použit pro přípravu emulze vlhčicího roztoku s tiskovou barvou v laboratoři. Emulze byla následně použita při tisku vzorků na nátiskovém zařízení IGT C1 pro stanovení tloušťky barvové vrstvy.

3.1.5 Fotocitlivé proužky a škála pro vyhodnocení dávky ozáření

Pro hodnocení dávky ozáření byly použity proužky CON-TROL-CURE® UV Fastcheck™ Strips a srovnávací škála CON-TROL-CURE® UV Fastcheck™ Strips Key Chart od firmy UV Process Supply. Fotocitlivá vrstva těchto proužků je tvořena pěti zónami, z nichž každá mění svou barvu dle specifické dávky ozáření. Srovnávací škála obsahuje deset kroků, které odpovídají dávce ozáření 30, 50, 75, 100, 150, 200, 400, 600, 800 a 1000 mJ/cm^2. [13]

3.2. Experimentální přístroje a zařízení

3.2.1 Tiskový stroj KBA Rapida 142 6+L

K tisku vzorků použitých pro stanovení stupně konverze UV barev a laku byl použit produkční tiskový stroj KBA Rapida 142 6+L. Jedná se o hybridní archový ofsetový stroj určený k potisku velkých formátů. Hybridní technologie umožňuje použití disperzních, hybridních i UV barev. Tento tiskový stroj je vybaven šesti tiskovými jednotkami a jednou lakovací jednotkou s komorovým stěračem. Maximální rychlost tisku je 15 000 archů/hod. Maximální rozměr tiskového archu je 1 020×1 420 mm, minimální 600×720 mm. Potiskovat lze substráty o tloušťce 0,06–1,2 mm. [39]

3.2.2 Spektrometr Avatar 320 FT-IR

Infračervená spektra testovaných barev a laku byla měřena pomocí spektrometru Avatar 320 FT-IR od firmy Nicolet. Tento spektrometr měří IČ spektra v rozsahu vlnočtů 4000–400 cm^{-1}. Jedná se o jednopaprskový spektrometr využívající Fourierovu transformaci. Dle použitého nástavce lze měřit spektra kapalných nebo pevných látek. Měření spekter je založeno na průchodu IČ paprsku vzorkem nebo odrazu od vzorku, přičemž je absorbována určitá část dopadajícího záření. Přístroj byl ovládán pomocí softwaru Omnic 6.1a.

3.2.3 Software Omnic

Software Omnic je určen pro infračervenou a Ramanovu spektroskopii. Umožňuje současné měření a zpracování spekter. Pro sběr infračervených spekter a určení plochy absorpčních pásů byl použit Omnic verze 6.1a. Dekonvoluce spekter byla provedena ve vyšší verzi programu Omnic 8.2.0.403, jehož součástí je nástroj Peak Resolve umožňující dekonvoluci naměřených spekter.

3.2.4 Přístroje a zařízení pro přípravu vlhčicího roztoku

Aparatura pro stanovení tvrdosti vody
Tvrdost vody byla stanovena chelatometrickou titrací. Tato titrace byla prováděna za použití titrační baňky, byrety, amoniakálního pufru, murexidu jako indikátoru a Chelatonu III.

Precision digital pH metr OP-208/1
Pomocí tohoto pH metru od firmy Radelkis byla proměřena koncentrační řada vlhčicího roztoku. pH metr musí být před vlastním měřením kalibrován pufry o definované hodnotě pH. Měření je prováděno pomocí měřicí sondy. Hodnota pH je zobrazena na displeji přístroje.

Konduktometr LF 315
Tento konduktometr od firmy WTW byl použit k stanovení měrné elektrické vodivosti koncentrační řady vlhčicího roztoku. Měření je realizováno pomocí měřicí elektrody. Výsledek měření je ovlivněn teplotou, proto je třeba na přístroji nastavit teplotu měřeného vzorku. Po vložení elektrody do vzorku se na displeji zobrazí hodnota jeho měrné elektrické vodivosti (μS/cm).

3.2.5 Duke ink-water emulsification tester D-10M

Tento přístroj od firmy H. Duke Enterprisies byl použit k emulgaci vlhčicího roztoku do tiskové barvy. Součástí přístroje je kovová měřicí nádoba a dva míchací segmenty. Po nastavení času míchání a uvedení zařízení do chodu jsou látky uvnitř nádoby promíchávány těmito segmenty rychlostí 90 otáček za minutu.

3.2.6 Pyknometr S996816, 1501/50

Ke stanovení hustoty emulgované barvy byl použit pyknometr od firmy Sheen. Jedná se o pyknometr vyrobený z hliníku s definovaným objemem 50 ml.

3.2.7 Nátiskové zařízení IGT C1

Nátiskové zařízení IGT C1 od firmy IGT Testing Systems bylo použito pro tisk vzorků určených ke stanovení tloušťky barvové vrstvy. Jedná se o zařízení určené k simulaci ofsetového tisku a k testování vlastností ofsetových tiskových barev, jako je např. průhlednost, přenos na potiskovaný materiál, optická hustota, kryvost, odolnost proti poškrábání nebo přilnavost. Maximální šíře tisku je 35 mm. Pro tisk lze nastavit tiskový tlak v rozmezí 100–1 000 N. [40] Zařízení sestává z tiskové a barvicí jednotky. Po dostatečném rozválení barvy pomocí soustavy poháněných válců je barva navál̈ena na tiskový váleček (formu), pomocí něhož je realizován otisk. Pro testování na tomto zařízení lze použít konvenční i UV barvy.

3.2.8 Vytvrzovací tunel Miniterm UV 220

Vytvrzovací tunel Miniterm UV 220 od firmy Aeroterm je určen k vytvrzování UV barev a laků. Součástí tuneluje pohyblivý pás s možností regulace rychlosti. Zdrojem UV záření je střednětlaká rtuťová výbojka. Toto zařízení bylo použito k vytvrzení vzorků určených pro stanovení tloušťky barvové vrstvy.

3.2.9 Spektrofotometr X-Rite 530

Spektrofotometr X-Rite 530 byl použit pro měření kolorimetrických hodnot při stanovení tloušťky barvové vrstvy. Spektrofotometr byl před měřením kalibrován na absolutní bílou. Měření bylo provedeno s nastavením standardního osvětlení D_{50} a 2° pozorovatelem.

3.2.10 UV integrátor

Pro stanovení dávky ozáření při vytvrzení vzorků určených k vyhodnocení tloušťky barvové vrstvy byl použit UV integrátor od firmy UV-Technik Meyer. Tento přístroj kruhové konstrukce měří dávku ozáření v rozsahu 0–5 000 mJ/cm^2. Spektrální citlivost čidla se pohybuje v rozmezí 250–410 nm. Přístroj je určen pro měření při maximální teplotě 70 °C. [41]

3.3 Experimentální metody

3.3.1 Příprava vzorků

Pro vyhodnocení stupně konverze byly pro každou sadu UV barev a lak vytištěny vzorky při různých kombinacích rychlosti tisku a nastavení výkonu zdroje UV záření v tiskovém stroji, tedy při různých dávkách ozáření. Nejprve byly vytištěny vzorky s použitím UV laku ExCure all round EXC90006. Po vyhodnocení stupně konverze UV laku byly při totožných podmínkách vytištěny vzorky s použitím všech testovaných sad UV barev. Podmínky tisku, uvedené v tabulce 3, byly zvoleny s ohledem na běžně používanou produkční rychlost tiskového stroje KBA Rapida 142 6+L v tiskárně Model obaly, což je 5 500 archů/hod. při 100% výkonu zdroje UV záření. Na základě dosažených výsledků stupně konverze testovaných UV barev a po konzultaci s tiskárnou Model obaly byla vytištěna další sada vzorků už pouze s použitím UV barev SunCure® FLM a Suncure® Starluxe od firmy Sun Chemical. Podmínky tisku této sady vzorků jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 3 Podmínky při tisku vzorků UV laku a barev od všech výrobců

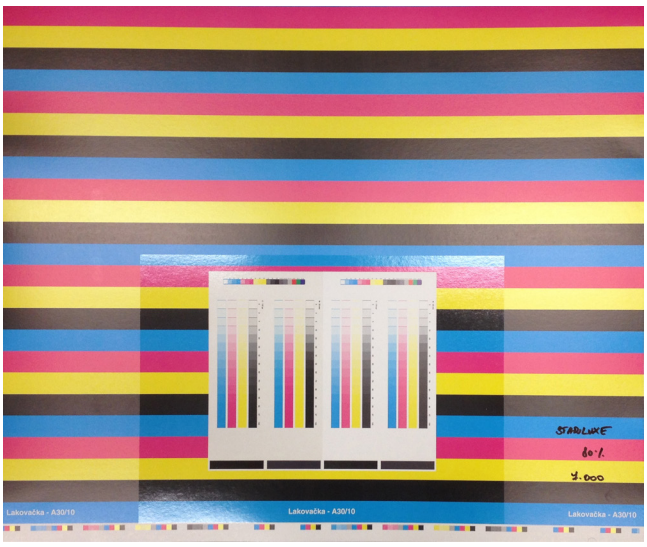
Podmínky tisku vzorků	Výkon zdroje UV záření [%]			
	70	80	90	100
Rychlost tisku [počet archů/hod.]	4 000	4 000	4 000	4 000
	5 000	5 000	5 000	5 000
	6 000	6 000	6 000	6 000
	7 000	7 000	7 000	7 000

Tabulka 4 Podmínky při dotisku vzorků UV barev SunCure® FLM a Suncure® Starluxe výrobce Sun Chemical

Podmínky tisku vzorků	Výkon zdroje UV záření [%]					
	100					
Rychlost tisku [počet archů/hod.]	7500	8000	8500	9 000	9 500	10 000

Tisk všech vzorků s použitím UV barev probíhal v pořadí barev K, C, M, Y v režimu "mokrá do mokré". V tiskovém stroji je umístěna jedna vytvrzovací jednotka za šestou tiskovou věží, tři vytvrzovací jednotky jsou ve vykladači. Zdrojem UV záření všech vytvrzovacích jednotek jsou střednětlaké rtuťové výbojky, nedopované. Vzorky byly vytištěny v podobě tiskových archů o formátu 104×65 cm a 75×62 cm. Motivem vzorků byly proužky v procesních barvách

se 100% tónovou hodnotou a kontrolní škála (viz obrázek 22). Vzorky pro hodnocení stupně konverze UV laku byly připraveny stejným způsobem, jen byl motiv proužků v plné ploše přelakován. Lakovací jednotka je umístěna na sedmé věži tiskového stroje.



Obrázek 22 Vzorek v podobě tiskového archu s označením sady UV barev, rychlosti tisku a výkonu zdroje UV záření

Vzorky pro měření IČ spekter byly odebírány z prostřední části archů nad kontrolní škálou. U vzorků pro hodnocení stupně konverze UV barev byla z tiskových archů odebrána část obsahující proužek každé procesní barvy. Pro každou kombinaci rychlosti tisku a nastavení výkonu zdroje UV záření byly odebrány dva vzorky, vždy jeden vzorek z jednoho tiskového archu. Velikost vzorků byla s ohledem na možnost proměření IČ spekter všech procesních barev cca 15×11 cm. Pro měření IČ spekter laku byly odebírány vzorky z tiskových archů stejným způsobem a obdobných rozměrů.

3.3.2 Stanovení tloušťky barvové vrstvy

Je-li barvová, resp. laková vrstva měřená IČ spektrometrem tenčí než hloubka, do níž proniká IČ záření, absorpční spektra mohou být ovlivněna potiskovaným materiálem. Proto byla tloušťka barvové vrstvy na vzorcích experimentálně ověřena. Pro toto ověření byla vybrána azurová a purpurová barva ze sady Suncure® Starluxe od výrobce Sun Chemical. Vzhledem k tomu, že v ofsetovém tisku bývá nános barvy u všech čtyř procesních barev obdobný a pigmentace tiskových barev by se napříč různými výrobci neměla výrazně lišit, lze předpokládat, že rozdíl v tloušťce vrstvy u ostatních barev (z této i dalších sad) nebude významný. Laková vrstva nanášená lakovací jednotkou s komorovým stěračem obvykle dosahuje tloušťky několika μm [3]. S přihlédnutím k hloubce penetrace IČ záření do vzorku nebyla tloušťka lakové vrstvy experimentálně ověřena a při měření absorpčních spekter laku bylo prokázáno, že tloušťka lakové vrstvy je silnější než hloubka průniku IČ záření do vzorku. Spektra laku, naměřená na různých podkladových barvách se nelišila a nebyla tedy ovlivněna barvou umístěnou pod lakem (motiv proužků v procesních barvách) ani substrátem. Vzorky pro stanovení tloušťky barvové vrstvy byly vytištěny pomocí nátiskového zařízení IGT C1 s použitím emulze vlhčicího roztoku a vybrané azurové a purpurové barvy. Vytištěné vzorky byly proměřeny spektrofotometrem X-Rite 530 (souřadnice L^*, a^*, b^*) a na základě hustoty připravené emulze, hmotnosti přenesené emulze a velikosti potištěné plochy substrátu byla vypočítána tloušťka barvové vrstvy.

Příprava vlhčicího roztoku

Pro přípravu vlhčicího roztoku byla nejprve stanovena tvrdost vody z vodovodního řadu pomocí chelatometrické titrace. Do 100 ml vody bylo přidáno 5 ml amoniakálního pufru a indikátor tvořený murexidem a chloridem sodným v poměru 1:100. Následně byl roztok titrován 0,1 M roztoku Chelatonu III pomocí byrety. Bod ekvivalence, jenž udává tvrdost vody, byl stanoven vizuálně na základě změny barvy vzorku z oranžovočervené na fialovou. Spotřeba 1 ml Chelatonu III odpovídá tvrdosti vody 5,6 °dH. Smícháním vhodného poměru vody z vodovodního řadu a destilované vody byla namíchána voda s tvrdostí vhodnou pro přípravu vlhčicího roztoku. Následně byla připravena koncentrační řada smícháním připravené vody s koncentrátem vlhčicího roztoku 3551 Plus 2 (f. Prisco). Pomocí pH metru Precision digital OP-208/1 a konduktometru LF 315 bylo změřeno pH a měrná elektrická vodivost všech vzorků koncentrační řady. Na konduktometru byla nastavena teplota 25 °C. pH metr byl před vlastním měřením kalibrován pufry s hodnotou pH 4 a 7. Před měřením každého vzorku byla sonda pH metru i konduktometru opláchnuta destilovanou vodou. Dle zjištěných parametrů byl zvolen optimální vlhčicí roztok.

Emulgace tiskové barvy a vlhčicího roztoku

Emulgace vlhčicího roztoku do azurové a purpurové tiskové barvy byla provedena pomocí testovacího zařízení Duke ink-water emulsification tester D-10M. K emulgaci bylo použito 50 g dané barvy a 50 g připraveného vlhčicího roztoku. Na přístroji bylo nastaveno deset míchacích cyklů, tedy 900 otáček při rychlosti 90 otáček za minutu. Po emulgaci byl důkladným promícháváním emulze oddělen přebytečný vlhčicí roztok do odměrného válce a bylo odečteno jeho množství. Emulgovaná barva byla umístěna do 50 ml pyknometru Sheen. Pyknometr byl zvážen před naplněním barvou i po úplném naplnění a rozdílem obou hodnot byla získána hmotnost emulze. Tato hodnota byla následně použita pro výpočet hustoty emulze a tloušťky barvové vrstvy. Stejný postup byl použit u azurové i purpurové tiskové barvy.

Tisk a vyhodnocení vzorků

Pomocí nátiskového zařízení IGT C1 byly s použitím připravených emulzí vytištěny vzorky s různým nánosem barvy. Pro tisk byl nastaven tlak 200 N. Cílem bylo dosáhnout co nejpodobnějšího barevného odstínu jako na referenčních vzorcích (vzorky vytištěné na tiskovém stroji KBA Rapida 142 6+L). Po rozválení tiskové barvy soustavou válců na zařízení IGT C1 byla barva nanesena na tiskový váleček. Ten byl před otiskem i po otisku zvážen na analytických vahách, rozdíl hmotností udával hmotnost přenesené barvy [g]. Pro tisk byl použit substrát Serviliner GD2 s plošnou hmotností 250 g/m^2. Vzorky byly vytvrzeny v sušicím tunelu Miniterm UV 220 dávkou ozáření 300 mJ/cm^2 (změřeno UV integrátorem od firmy UV-Technik Meyer). Pomocí spektrofotometru X-Rite 530 byly změřeny L^*, a^*, b^* hodnoty těchto vzorků a následně porovnány s L^*, a^*, b^* hodnotami referenčních vzorků. L^*, a^*, b^* hodnoty referenčních vzorků byly měřeny na vzorcích tištěných při různých podmínkách tisku, tj. při různých rychlostech tisku a dávkách ozáření. Následně byl z těchto hodnot vypočítán průměr, k němuž byly vztahovány průměrné L^*, a^*, b^* hodnoty vzorků tištěných na zařízení IGT C1. Hodnota množství přenesené barvy na vzorcích, jejichž L^*, a^*, b^* hodnoty se nejvíce shodovaly s referenčními L^*, a^*, b^* hodnotami, byla použita pro výpočet tloušťky barvové vrstvy azurové i purpurové barvy dle následující rovnice:

$$m = m_a - m_b$$

m – hmotnost přenesené tiskové barvy [g], m_a – hmotnost válečku před otiskem [g], m_b – hmotnost válečku po otisku [g].

Následně byla vypočítána hustota emulgované barvy dle rovnice:

$$\rho = \frac{m_p}{V_p}$$

ρ – hustota emulze [g/cm^3], m_p – hmotnost emulze v pyknometru [g], V_p – objem pyknometru [cm^3].

Rovnice pro výpočet objemu přenesené barvy (V) na vzorek:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Tloušťka barvové vrstvy (h) byla spočítána pomocí následující rovnice, kde S je potištěná plocha vzorku [cm^2]:

$$h = \frac{V}{S}$$

3.3.3 Postup měření infračervených spekter a metody vyhodnocení

Měření infračervených spekter

Infračervená spektra všech testovaných UV barev a laku byla měřena pomocí FTIR spektrometru technikou ATR. Byl použit jednobodový ATR nástavec s diamantovým krystalem. Hloubka penetrace IČ záření je u tohoto krystalu 1,66 μm při 1 000 cm^{-1} a dopadu IČ záření na krystal pod úhlem 45°. [42] Pro měření IČ spekter bylo v programu Omnic 6.1a nastaveno rozlišení 2 cm^{-1}, počet skenů 32 a měřenou veličinou byla absorbance. Měření bylo realizováno bez automatických korekcí. Nejprve byla proměřena IČ spektra vzorků UV laku, následně vzorků UV barev tištěných při podmínkách uvedených v tabulce 3. V obou případech byly měřeny nejprve vzorky tištěné při podmínkách, které by měly odpovídat nejnižší a nevyšší dávce ozáření, tj. při rychlosti tisku 4 000 archů/hod. se 100% výkonem rtuťových výbojek (nejvyšší dávka ozáření) a 7 000 archů/hod. při 70% výkonu rtuťových výbojek (nejnižší dávka ozáření). Na základě rozdílů ve stupni konverze u těchto vzorků, jež byly vystaveny hraničním dávkám ozáření, byly pro měření IČ spekter zvoleny další kombinace rychlosti tisku a výkonu rtuťových výbojek pro proměření. Vedle absorpčních spekter vytvrzených UV barev a laku, tedy absorpčních spekter měřených na vytištěných vzorcích, byla naměřena také spektra všech nevytvrzených barev a laku. Tato spektra byla použita pro výpočet stupně konverze tištěných vzorků. Pro všechny zvolené kombinace rychlosti tisku a dávky ozáření byla absorpční spektra vzorků měřena čtyřikrát, vždy po dvou měřeních na každém odebraném vzorku pro dané podmínky tisku. Vzhledem k malým směrodatným odchylkám (obvykle okolo 1 %) nebylo prováděno více měření. U azurových, žlutých a černých barev nedocházelo v absorpčních spektrech k překryvu vyhodnocovaných pásů s okolními pásy (více viz další podkapitola). V případě purpurových barev a laku se v absorpčních spektrech všech vzorků překrýval pás vyhodnocované dvojné vazby (809 cm^{-1}) se sousedním pásem. Proto byla plocha absorpčních pásů těchto vzorků stanovována také pomocí dekonvoluce. Vzhledem k možnému ovlivnění absorpčních spekter barev a laku substrátem, bylo pro srovnání naměřeno také absorpční spektrum nepotištěného substrátu. Při měření IČ spekter byl diamantový krystal pravidelně čištěn acetonem, vzhledem k možnému ovlivnění naměřených spekter nečistotami usazenými na povrchu krystalu. Před zahájením vlastního měření bylo naměřeno absorpční spektrum pozadí (měření bez vzorku). Měření pozadí bylo opakováno vždy po naměření absorpčního spektra jedné procesní barvy, resp. laku pro danou kombinaci rychlosti tisku a dávky ozáření, tedy po čtyřech měřeních.

Výpočet stupně konverze

Stupeň konverze byl vyhodnocen na základě změny absorbance charakteristických pásů polymerujících látek. Pro hodnocení byl vybrán absorpční pás deformační vibrace dvojné vazby (–C=C–) s absorpčním maximem při 809 cm^{-1} a pás karbonylové skupiny, jehož absorpční maximum je při 1 730 cm^{-1}. Pás karbonylové skupiny byl vybrán jako referenční pás z důvodu korekce měření různé tloušťky vzorku. Při radikálové polymeraci dochází k reakci (síťování) dvojných vazeb pojivového systému. Molekuly obsahující dvojné vazby jsou postupně zapojovány do polymerní sítě, a čím více jich je při procesu vytvrzování spotřebováno, tím vyššího stupně konverze je dosaženo. Z hlediska absorpčních spekter to znamená, že čím menší je plocha pásu dvojné vazby, tím vyššího stupně konverze je dosaženo. Pro výpočet stupně konverze byla v každém naměřeném IČ spektru změřena plocha vyhodnocovaných pásů pomocí nástroje Peak Area Tool v programu Omnic 6.1a. Následně byl vypočítán poměr plochy pásu dvojné vazby a plochy referenčního pásu podle rovnice:

$$A(t) = \frac{S_{C=C}}{S_{ref}}$$

A – poměr plochy pásu dvojné vazby a referenčního pásu, $S_{c=c}$ – plocha pásu dvojné vazby, S_{ref} – plocha referenčního pásu

S použitím poměru plochy obou pásů byl vypočítán stupeň konverze podle rovnice:

$$F(t) = \frac{A_0 - A(t)}{A_0}$$

F – stupeň konverze, A_0 – poměr plochy pásu dvojné vazby a referenčního pásu nevytvrzené barvy/laku, $A_{(t)}$ – poměr plochy pásu dvojné vazby a referenčního pásu vytvrzeného vzorku.

V případě purpurové barvy a laku se v absorpčních spektrech všech vzorků částečně překrýval pás dvojné vazby se sousedním pásem. U purpurové barvy se jednalo o pás s absorpčním maximem při 820 cm^{-1}, u laku to byl pás při 830 cm^{-1}. Plocha absorpčních pásů těchto vzorků byla tedy hodnocena rovněž pomocí dekonvoluce v programu Omnic verze 8.2.0.403, jehož součástí je nástroj Peak resolve, který umožňuje rozklad a odečtení plochy jednotlivých překrývajících se pásů. Pro provedení dekonvoluce bylo nutné nejprve u všech takto vyhodnocovaných spekter použít korekci na základní linii (lineární), pomocí níž lze manuálně srovnat základní linii spektra. U všech testovaných azurových, žlutých a černých barev nedocházelo v absorpčních spektrech k překryvu vyhodnocovaných pásů a nebylo nutné vyhodnocovat plochu pásů pomocí dekonvoluce. Stupeň konverze i výběrová směrodatná odchylka byly u všech vzorků počítány jako průměrná hodnota ze čtyř měření.

3.3.4 Stanovení dávky ozáření

Dávka ozáření, jíž byly vzorky vystaveny při tisku v tiskovém stroji KBA Rapida 142 6+L, byla pro jednotlivé kombinace rychlosti tisku a výkonu zdroje UV záření vyhodnocena pomocí fotocitlivých proužků CON-TROL-CURE® UV Fastcheck™ Strips. Vyhodnocení probíhalo vizuálně, na základě gradientu barevné změny jednotlivých políček každého proužku. Dávka ozáření, jíž byly testované UV barvy a laky vystaveny při daných podmínkách tisku, byla vyhodnocena na základě porovnání fotocitlivých proužků se srovnávací škálou CON-TROL-CURE® UV Fastcheck™ Strips Key Chart.

3.4 Výsledky a diskuze

3.4.1 Tloušťka barvové vrstvy

Za účelem stanovení tloušťky barvové vrstvy byl nejprve připraven vlhčicí roztok pro emulgaci azurové a purpurové tiskové barvy. Pro zajištění optimálních vlastností vlhčicího roztoku byla měřena tvrdost vody, pH a měrná elektrická vodivost. Tvrdost vody z vodovodního řadu, zjištěná pomocí chelatometrické titrace, byla 13 °dH. Smícháním vody z vodovodního řadu s destilovanou vodou v poměru 7:3 byla připravena voda o tvrdosti 9 °dH. S použitím takto upravené vody byla vytvořena koncentrační řada přidáním vlhčicího koncentrátu Prisco 3551 Plus 2 od 0 do 10 %, vždy po 1 %. U všech připravených vzorků bylo změřeno pH a měrná elektrická vodivost (viz tabulka 5). Jako nejvhodnější byl vybrán roztok s koncentrací vlhčicího koncentrátu 5 % (pH 4,68 a měrná elektrická vodivost 1587 µS/cm při 25 °C). Tento roztok byl použit pro emulgaci do vybraných tiskových barev.

Tabulka 5 pH a měrná elektrická vodivost koncentrační řady vlhčicího roztoku při 25 °C

Koncentrace vlhčicího koncentrátu [%]	pH	Měrná elektrická vodivost [µS/cm]
0	8,04	559
1	6,24	729
2	5,17	997
3	4,85	1216
4	4,75	1396
5	4,68	1587
6	4,62	1782
7	4,57	1980
8	4,54	2113
9	4,53	2325
10	4,51	2441

Emulgace azurové a purpurové tiskové barvy (Suncure® Starluxe, f. Sun Chemical) a vlhčicího roztoku byla provedena pomocí přístroje Duke Ink-Water Emulsification Tester D-10M. Při emulgaci 50 ml připraveného vlhčicího roztoku a 50 g tiskové barvy bylo do azurové barvy emulgováno 22 ml vlhčicího roztoku. Pyknometricky stanovená hustota emulze činila 1,076 g/cm^3. V případě purpurové barvy bylo emulgováno 19 ml vlhčicího roztoku. Hustota emulze činila 1,102 g/cm^3. Pomocí potištěné plochy vzorků a hmotnosti přenesené emulze byla vypočítána tloušťka barvové vrstvy. Potištěná plocha vzorků byla v případě azurové i purpurové barvy 70,3 cm^2. Průměrná hmotnost přenesené emulze při tisku na vzorek byla v případě azurové barvy 0,0035 g, u purpurové barvy 0,0046 g. Na základě těchto hodnot byla u azurové barvy vypočítána průměrná tloušťka barvové vrstvy **0,48 µm** (výběrová směrodatná odchylka 0,02 µm), u purpurové barvy **0,59 µm** (výběrová směrodatná odchylka 0,03 µm).

K výpočtu tloušťky barvové vrstvy byla použita průměrná hmotnost přenesené emulze u těch vzorků, jejichž průměrné L^*, a^*, b^* hodnoty se nejvíce shodovaly s průměrnými L^*, a^*, b^* hodnotami referenčních vzorků (tisky ze stroje KBA Rapida 142 6+L). Průměrná hmotnost přenesené emulze byla u azurové i purpurové barvy počítána ze tří hodnot. V tabulce 6 jsou uvedeny L^*, a^*, b^* hodnoty referenčních vzorků a vzorků použitých pro stanovení tloušťky barvové vrstvy včetně barvové odchylky ΔE^*_{ab}.

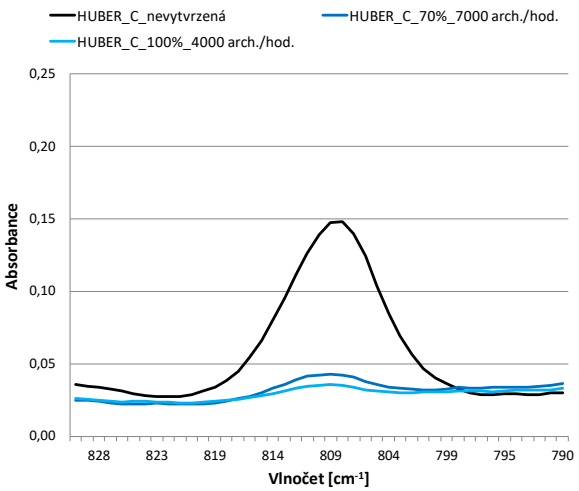
Tabulka 6 Průměrné L^*, a^*, b^* hodnoty naměřené na referenčních vzorcích a vzorcích vytištěných na nátiskovém zařízení IGT C1 pro azurovou a purpurovou tiskovou barvu Suncure® Starluxe od firmy Sun Chemical

	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}
Referenční vzorky tištěné na KBA Rapida - azurová	58,26	-32,84	-38,71	1,81
Vzorky tištěné na IGT C1 - azurová	59,16	-31,80	-39,88	
Referenční vzorky tištěné na KBA Rapida - purpurová	50,75	65,65	-2,81	1,49
Vzorky tištěné na IGT C1 - purpurová	50,87	65,19	-1,39	

Z porovnání hloubky penetrace IČ záření při použití ATR nástavce s diamantovým krystalem, jenž činí 1,66 μm při 1 000 cm^{-1} a experimentálně stanovené tloušťky barvové vrstvy vyplývá, že naměřená IČ spektra UV barev mohou být částečně ovlivněna potiskovaným substrátem. Použitý typ substrátu je opatřen na vrchní straně nátěrem a vzhledem k jeho vysoké bělosti lze předpokládat, že je substrát vícekrát natíraný a absorpční spektra by měla být ovlivněna pouze tímto nátěrem, jehož tloušťka se běžně pohybuje v řádu několika μm. Hlavní složkou nátěrů jsou pigmenty a organická pojiva. Největší hmotnostní podíl zaujímají pigmenty tvořené obvykle směsí uhličitanu vápenatého a kaolinu. Pojivo mohou tvořit např. akrylátové disperze. [43] Vzhledem k možnosti ovlivnění vyhodnocovaných absorpčních spekter nátěrem použitého substrátu bylo změřeno také absorpční spektrum nepotištěného substrátu. Absorpční pásy se v tomto spektru vyskytují v rozsahu 1 560–690 cm^{-1} a žádný z těchto pásů se nenachází v oblasti vyhodnocovaného absorpčního pásu dvojné vazby (809 cm^{-1}). Z toho vyplývá, že absorpční pás dvojné vazby ani referenční pás karbonylové skupiny (1 730 cm^{-1}) nebyly při měření ovlivněny absorpčním spektrem nátěru substrátu. Z měření dále vyplývá, že vzhledem k tloušťce barvové vrstvy na potiskovaném substrátu bylo pomocí ATR nástavce s diamantovým krystalem hodnoceno vytvrzení celé barvové vrstvy a nikoli jen tenké povrchové vrstvy, kdyby se nános barvy pohyboval v řádu několika mikrometrů.

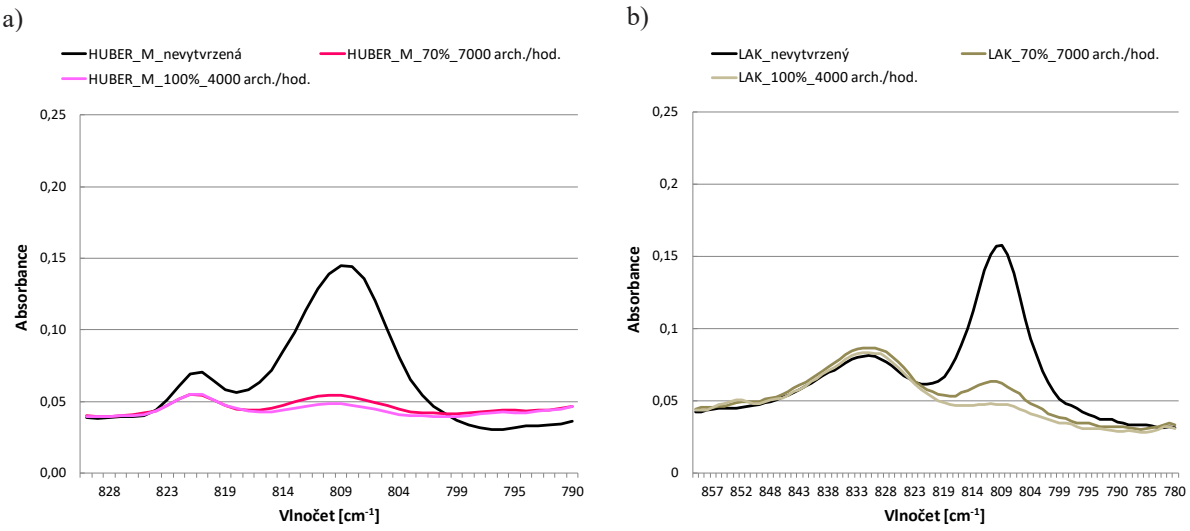
3.4.2 Stupeň konverze UV barev a laku

Stupeň konverze testovaných barev a laku byl hodnocen na základě změny absorpčního pásu odpovídající deformační vibraci akrylátové dvojné vazby. Z obrázku 23 je patrné, jak se mění pás dvojné vazby při změně rychlosti tisku a výkonu rtuťových výbojek u azurové barvy od firmy Huber Group. Pás označený černou barvou zobrazuje nevytvrzenou tiskovou barvu. Modré pásy odpovídají hraničním podmínkám při tisku: pás s vyšším píkem rychlosti tisku 7 000 archů/hod. a 70% výkonu rtuťových výbojek, nižší pás rychlosti tisku 4 000 archů/hod. při 100% výkonu rtuťových výbojek. Podobný charakter absorpčního pásu vykazovala azurová, žlutá a černá barva u všech testovaných sad UV barev.



Obrázek 23 Průběh změny absorpčního pásu dvojné vazby (809 cm^{-1}) azurové barvy NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group pro vybrané rychlosti tisku a nastavení výkonu rtuťových výbojek

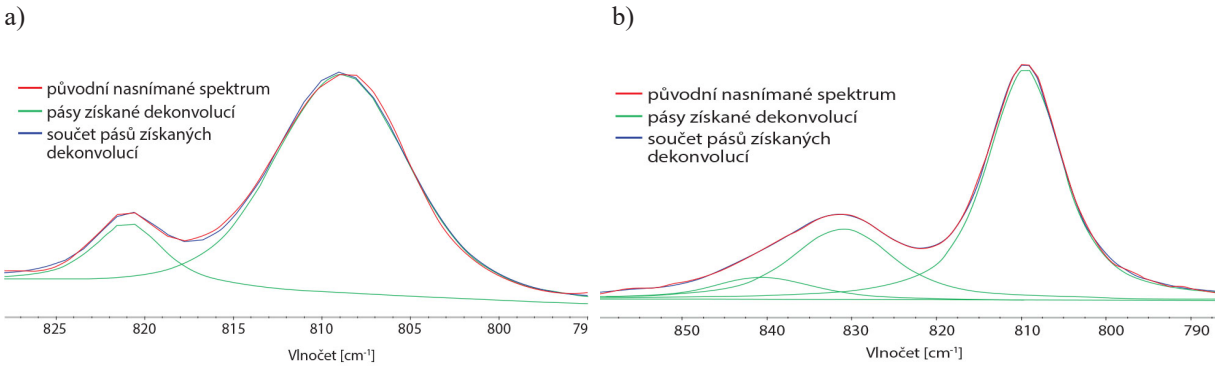
Částečný překryv absorpčních pásů, k němuž docházelo u purpurové barvy všech testovaných sad, je znázorněn na obrázku 24a). Absorpční pás dvojné vazby (809 cm^{-1}) purpurové barvy se překrývá s pásem, jenž má maximum absorpce při 820 cm^{-1}. Vzhledem k tomu, že se tento pás objevuje u všech testovaných purpurových barev, bude pravděpodobně absorpčním pásem funkční skupiny purpurového pigmentu. U laku nelze absorpční pás při 830 cm^{-1}, s nímž se překrývá absorpční pás dvojné vazby blíže specifikovat, protože není známa formulace laku. Překryv absorpčních pásů u laku je znázorněn na obrázku 24 b).



Obrázek 24 Průběh změny absorpčního pásu dvojné vazby (809 cm^{-1}) a) purpurové barvy NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group, b) laku ExCure all round EXC90006 od firmy Toyo Ink pro vybrané rychlosti tisku a nastavení výkonu rtuťových výbojek

Vzhledem k částečnému překryvu absorpčních pásů u purpurových barev a laku byla plocha těchto pásů stanovována také pomocí dekonvoluce. Rozklad absorpčních pásů purpurové barvy pomocí dekonvoluce je znázorněn na obrázku 25a. Rozklad absorpčních pásů laku je uveden na obrázku 25b. Na obou obrázcích znázorňuje červená křivka původní nasnímané spektrum barvy, resp. laku. Zelenou barvou jsou označeny jednotlivé pásy, které byly získány dekonvolucí.

Tmavě modré spektrum je dáno součtem jednotlivých pásů získaných dekonvolucí a ukazuje shodu dekonvoluce s původně nasnímaným červeným spektrem.



Obrázek 25 Dekonvoluce spekter a) nevytvrzené purpurové barvy NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group, b) nevytvrzeného laku ExCure all round EXC90006 od firmy Toyo Ink

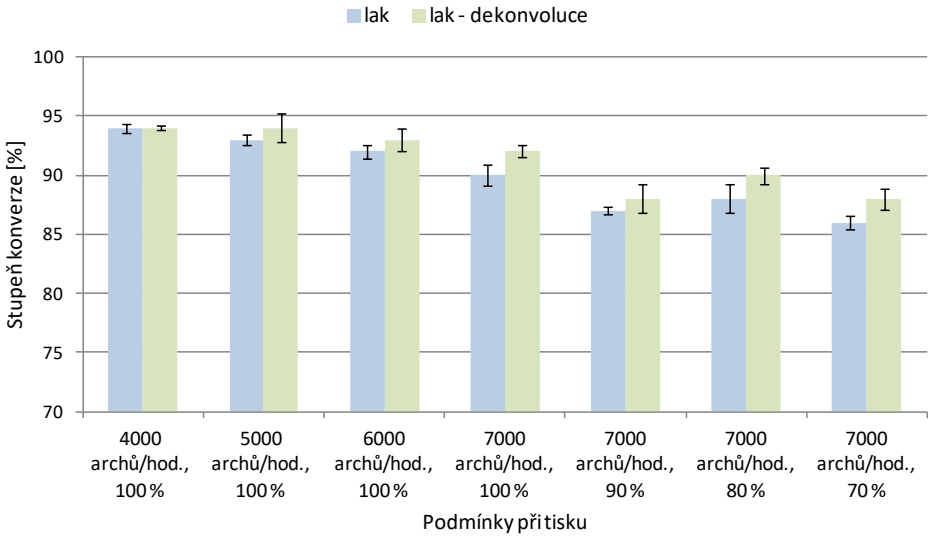
V případě lakovaných vzorků a vzorků tištěných barvami UltraCURA® Sens (Flint Group), NewV pack MGA® premium (Huber Group) a Sicura Litho Nutriplast (Siegwerk) byl postupně stanoven stupeň konverze pro podmínky tisku při rychlosti 7 000 archů/hod. s nastavením výkonu rtuťových výbojek na 70, 80, 90 a 100 % a také při 100% výkonu rtuťových výbojek a rychlosti tisku 4 000, 5 000 a 6 000 archů/hod. Obě sady UV barev od firmy Sun Chemical (SunCure® FLM a Suncure® Starluxe) vykazovaly vyšší stupeň konverze i při vyšších rychlostech tisku a proto byly hodnoceny ještě vzorky tištěné při rychlosti tisku 7 500, 8 000, 8 500, 9 000 a 10 000 archů/hod. při 100% výkonu rtuťových výbojek. Míru vytvrzení barvových a lakových vrstev je třeba hodnotit především s ohledem na změnu stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku v rámci dané sady tiskových barev a laku, neboť složení UV formulací od různých výrobců se bude lišit a výsledný stupeň konverze bude záviset na typu a funkčnosti použitých pojiv.

UV lak ExCure all round EXC90006

V případě konvenčního laku od firmy Toyo Ink je dosahováno podobného stupně konverze (rozdíl v rámci výběrové směrodatné odchylky) pro rychlosti tisku 4 000, 5 000 a 6 000 archů/hod. při 100% výkonu rtuťových výbojek. Při rychlosti 7 000 archů/hod. už by laková vrstva pravděpodobně nemusela být dostatečně vytvrzena. Se snižujícím se výkonem rtuťových výbojek dochází k výraznému snížení stupně konverze. Nejnižšího stupně konverze bylo dosaženo při rychlosti tisku 7 000 archů/hod. a 70% výkonu výbojek. Optimální rychlostí tisku při dosažení co nejvyššího stupně konverze se pro UV lak jeví rychlost 6 000 archů/hod. Experimentálně zjištěné hodnoty stupně konverze včetně výběrových směrodatných odchylek (σ) jsou uvedeny v tabulce 7 a na obrázku 26. První sloupec stupňů konverze v tabulce 7 byl stanoven v Programu Omnic 6.1a bez použití dekonvoluce a druhý sloupec stupňů konverze v programu Omnic 8.2.0.403 při použití nástroje Peak Resolve (dekonvoluce spekter).

Tabulka 7 Průměrné hodnoty stupně konverze laku ExCure all round EXC90006 od firmy Toyo Ink s výběrovou směrodatnou odchylkou

Podmínky při tisku	Stupeň konverze [%]			
	Lak	σ	Lak - dekonv.	σ
4000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**94**	0,4	**94**	0,2
5000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**93**	0,5	**94**	1,2
6000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**92**	0,6	**93**	0,9
7000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**90**	0,9	**92**	0,5
7000 archů/h., 90% výkon zdroje záření	**87**	0,3	**88**	1,2
7000 archů/h., 80% výkon zdroje záření	**88**	1,2	**90**	0,7
7000 archů/h., 70% výkon zdroje záření	**86**	0,6	**88**	0,9



Obrázek 26 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku laku ExCure all round EXC90006 od firmy Toyo Ink

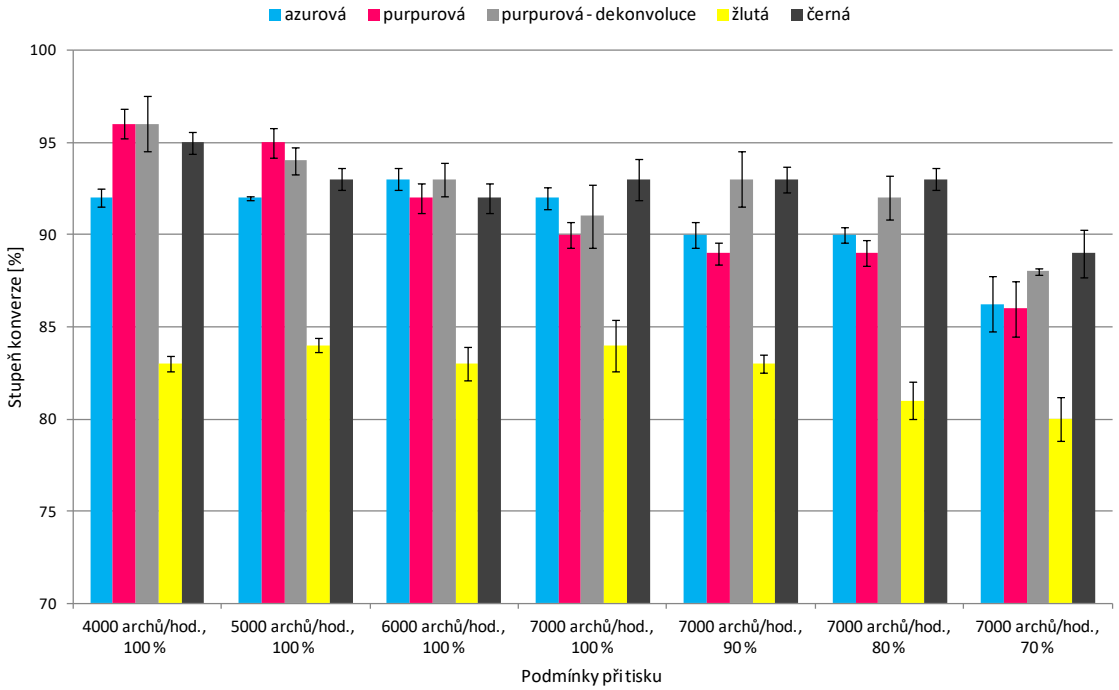
Nízkomigrační UV barvy UltraCURA® Sens

Tato sada nízkomigračních barev od firmy Flint Group vykazuje nejvyšší míru vytvrzení při rychlosti tisku 4 000 a 5 000 archů/hod. Vzhledem k maximálně 2% rozdílu v dosaženém stupni konverze u jednotlivých procesních barev a výběrovým směrodatným odchylkám lze považovat barvové vrstvy při rychlosti tisku 4 000 a 5 000 archů/hod. za srovnatelně vytvrzené. Při rychlostech tisku 6 000 a 7 000 archů/hod. nevykazuje azurová, žlutá a černá barva výraznější rozdíly ve stupni konverze (s výjimkou rychlosti tisku 7000 archů/hod. při 70% výkonu výbojek), ale vzhledem k většímu poklesu stupně konverze u purpurové barvy nelze barvové vrstvy při těchto rychlostech tisku považovat za dostatečně vytvrzené. Z experimentálně zjištěných výsledků v tabulce 8 a na obrázku 27 dále vyplývá, že vliv rozdílné dávky ozáření se nejméně projevuje u žluté barvy, kde maximální rozdíl mezi stupněm konverze při různých rychlostech

tisku a nastavení rtuťových výbojek činí 4 %. U ostatních barev se změna podmínek tisku projevuje na dosaženém stupni konverze znatelněji (6–10 %). Hodnoty dosažených stupňů konverze byly u purpurové barvy díky částečnému překryvu vyhodnocovaných absorpčních pásů hodnoceny stejně jako u UV laku dvěma způsoby (bez použití dekonvoluce v programu Omnic 6.1a a dekonvolucí spekter v programu Omnic 8.2.0.403).

Tabulka 8 Průměrné hodnoty stupně konverze barev UltraCURA® Sens od firmy Flint Group s výběrovou směrodatnou odchylkou

Podmínky při tisku	Stupeň konverze [%]									
	Azurová	σ	Purpurová	σ	Purpurová - dekonv.	σ	Žlutá	σ	Černá	σ
4000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**92**	0,5	**96**	0,8	**96**	1,5	**83**	0,4	**95**	0,6
5000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**92**	1,0	**95**	0,8	**94**	0,7	**84**	0,4	**93**	0,6
6000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**93**	0,6	**92**	0,8	**93**	0,9	**83**	0,9	**92**	0,8
7000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**92**	0,6	**90**	0,7	**91**	1,7	**84**	1,4	**93**	1,1
7000 archů/h., 90% výkon zdroje záření	**90**	0,7	**89**	0,6	**93**	1,5	**83**	0,5	**93**	0,7
7000 archů/h., 80% výkon zdroje záření	**90**	0,4	**89**	0,7	**92**	1,2	**81**	1,0	**93**	0,6
7000 archů/h., 70% výkon zdroje záření	**86**	1,5	**86**	1,5	**88**	0,2	**80**	1,2	**89**	1,3



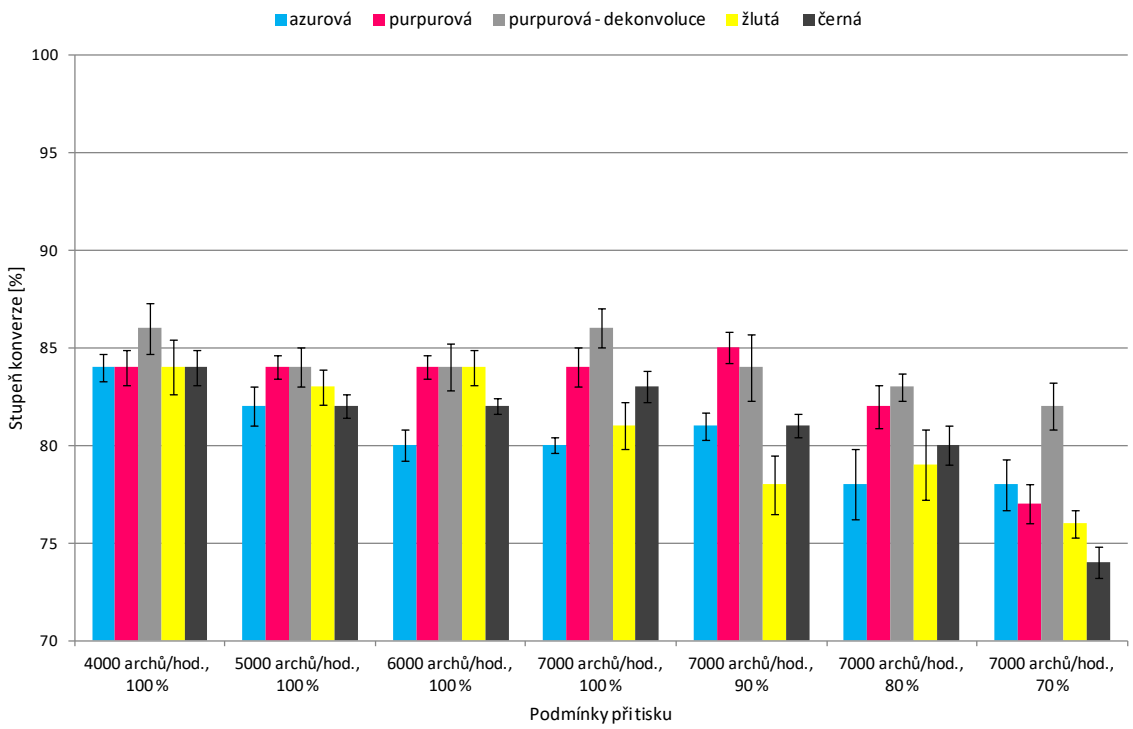
Obrázek 27 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku barev UltraCURA® Sens od firmy Flint Group

Nízkomigrační barvy NewV pack MGA® premium

Z výsledků uvedených v tabulce 9 a na obrázku 28 je patrné, že u této sady nízkomigračních tiskových barev od firmy Huber Group je optimálního vytvrzení dosahováno při rychlosti tisku 4 000 a 5 000 archů/hod. Purpurovou, žlutou a černou barvu lze pokládat za zcela vytvrzené také při rychlosti 6000 archů/hod a 100% výkonu rtuťových výbojek. V případě azurové barvy je ale při těchto podmínkách tisku dosahováno nižšího stupně konverze (rozdíl v dosaženém stupni konverze oproti rychlosti tisku 4000 archů/hod. je 4 %). Při rychlosti 7 000 archů/hod. s různým nastavením výkonu rtuťových výbojek jsou výrazně nižší konverze u žluté barvy. Z výsledků dále vyplývá, že při nastavení výkonu výbojek na 70 % je dosahováno výrazně nižšího stupně konverze u všech procesních barev.

Tabulka 9 Průměrné hodnoty stupně konverze barev NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group s výběrovou směrodatnou odchylkou

Podmínky při tisku	Stupeň konverze [%]									
	Azurová	σ	Purpurová	σ	Purpurová - dekonv.	σ	Žlutá	σ	Černá	σ
4000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**84**	0,7	**84**	0,9	**86**	1,3	**84**	1,4	**84**	0,9
5000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**82**	1,0	**84**	0,6	**84**	1,0	**83**	0,9	**82**	0,6
6000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**80**	0,8	**84**	0,6	**84**	1,2	**84**	0,9	**82**	0,4
7000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**80**	0,4	**84**	1,0	**86**	1,0	**81**	1,2	**83**	0,8
7000 archů/h., 90% výkon zdroje záření	**81**	0,7	**85**	0,8	**84**	1,7	**78**	1,5	**81**	0,6
7000 archů/h., 80% výkon zdroje záření	**78**	1,8	**82**	1,1	**83**	0,7	**79**	1,8	**80**	1,0
7000 archů/h., 70% výkon zdroje záření	**78**	1,3	**77**	1,0	**82**	1,2	**76**	0,7	**74**	0,8



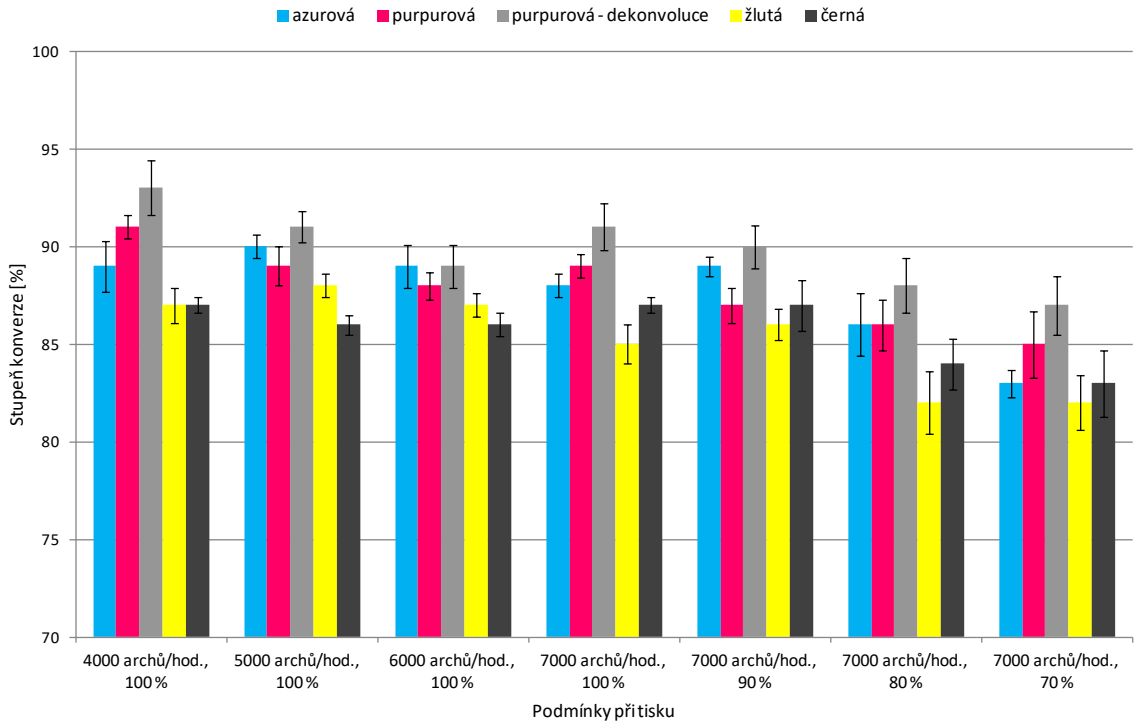
Obrázek 28 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku barev NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group

Nízkomigrační barvy Sicura Litho Nutriplast

Přestože vzorky tištěné nízkomigračními barvami Sicura Litho Nutriplast od výrobce Siegwerk nebyly dostatečně vybarveny, nejsou výsledky měření zatíženy většími směrodatnými odchylkami než u ostatních testovaných sad UV barev. Z výsledků vyplývá, že hraničními podmínkami při tisku, které by ještě měly zajišťovat dostatečné vytvrzení všech čtyř procesních barev, je rychlost tisku 7 000 archů/hod. při 100% výkonu rtuťových výbojek. Se snižováním výkonu rtuťových výbojek je dosahováno nižších stupňů konverze, nicméně tyto rozdíly nejsou tak výrazné jako u předchozích dvou sad tiskových barev (UV barvy UltraCURA® Sens, NewV pack MGA® premium). Maximální rozdíl v dosaženém stupni konverze činí u této sady barev 6 % při porovnání v rámci podmínek, které by měly odpovídat nejvyšší (4 000 archů/hod., 100% výkon rtuťových výbojek) a nejnižší dávce ozáření (7 000 archů/hod., 70% výkon rtuťových výbojek). Výsledky měření včetně výběrových směrodatných odchylek jsou uvedeny v tabulce 10 a na obrázku 29.

Tabulka 10 Průměrné hodnoty stupně konverze barev Sicura Litho Nutriplast od firmy Siegwerk s výběrovou směrodatnou odchylkou

Podmínky při tisku	Stupeň konverze [%]									
	Azurová	σ	Purpurová	σ	Purpurová - dekonv.	σ	Žlutá	σ	Černá	σ
4000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**89**	1,3	**91**	0,6	**93**	1,4	**87**	0,9	**87**	0,4
5000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**90**	0,6	**89**	1,0	**91**	0,8	**88**	0,6	**86**	0,5
6000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**89**	1,1	**88**	0,7	**89**	1,1	**87**	0,6	**86**	0,6
7000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**88**	0,6	**89**	0,6	**91**	1,2	**85**	1,0	**87**	0,4
7000 archů/h., 90% výkon zdroje záření	**89**	0,5	**87**	0,9	**90**	1,1	**86**	0,8	**87**	1,3
7000 archů/h., 80% výkon zdroje záření	**86**	1,6	**86**	1,3	**88**	1,4	**82**	1,6	**84**	1,3
7000 archů/h., 70% výkon zdroje záření	**83**	0,7	**85**	1,7	**87**	1,5	**82**	1,4	**83**	1,7



Obrázek 29 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku barev Sicura Litho Nutriplast od firmy Siegwerk

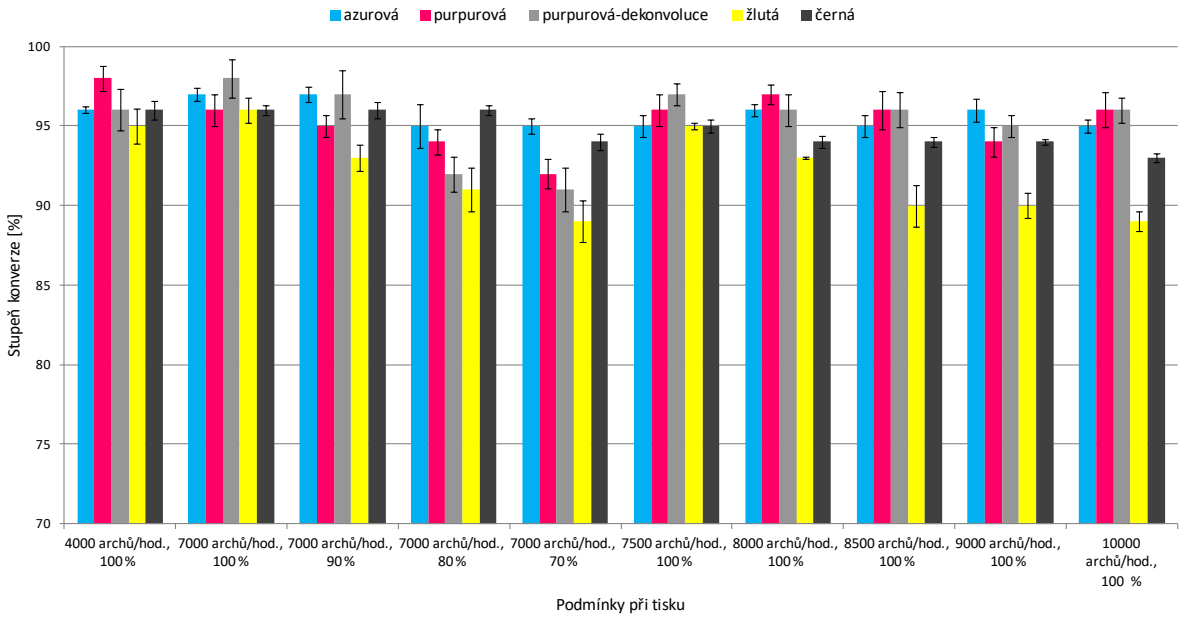
Nízkomigrační barvy SunCure® FLM

Z výsledků měření v tabulce 11 a na obrázku 30 je patrné, že nízkomigrační barvy SunCure® FLM od výrobce Sun Chemical jsou v porovnání s předchozími sadami UV barev dostatečně vytvrzené při 100% výkonu rtuťových výbojek i při vyšších rychlostech tisku než 7 000 archů/hod. V případě této sady UV barev by mohla být k tisku použita rychlost až 8 000 archů/hod. při 100% výkonu rtuťových výbojek. Azurová a černá barva vykazují vysoký stupeň konverze i při snižování výkonu rtuťových výbojek, dokonce i při 70 % výkonu. U žluté barvy je patrný výraznější pokles stupně konverze u nejvyšších rychlostí tisku a také

u 70 a 80% výkonu rtuťových výbojek. Celkově nejnižšího stupně konverze je dosaženo při rychlosti tisku 7000 archů/hod. při 70% výkonu rtuťových výbojek.

Tabulka 11 Průměrné hodnoty stupně konverze barev SunCure® FLM od firmy Sun Chemical s výběrovou směrodatnou odchylkou

Podmínky při tisku	Stupeň konverze [%]									
	Azurová	σ	Purpurová	σ	Purpurová - dekonv.	σ	Žlutá	σ	Černá	σ
4000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**96**	0,2	**98**	0,8	**96**	1,3	**95**	1,1	**96**	0,6
7000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**97**	0,4	**96**	1,0	**98**	1,2	**96**	0,8	**96**	0,3
7000 archů/h., 90% výkon zdroje záření	**97**	0,5	**95**	0,7	**97**	1,5	**93**	0,8	**96**	0,5
7000 archů/h., 80% výkon zdroje záření	**95**	1,4	**94**	0,8	**92**	1,1	**91**	1,4	**96**	0,3
7000 archů/h., 70% výkon zdroje záření	**95**	0,5	**92**	0,9	**91**	1,4	**89**	1,3	**94**	0,5
7500 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**95**	0,7	**96**	1,0	**97**	0,7	**95**	0,2	**95**	0,4
8000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**96**	0,4	**97**	0,6	**96**	1,0	**93**	0,1	**94**	0,4
8500 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**95**	0,7	**96**	1,2	**96**	1,1	**90**	1,3	**94**	0,3
9000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**96**	0,7	**94**	0,9	**95**	0,7	**90**	0,8	**94**	0,2
10000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**95**	0,4	**96**	1,1	**96**	0,8	**89**	0,6	**93**	0,3



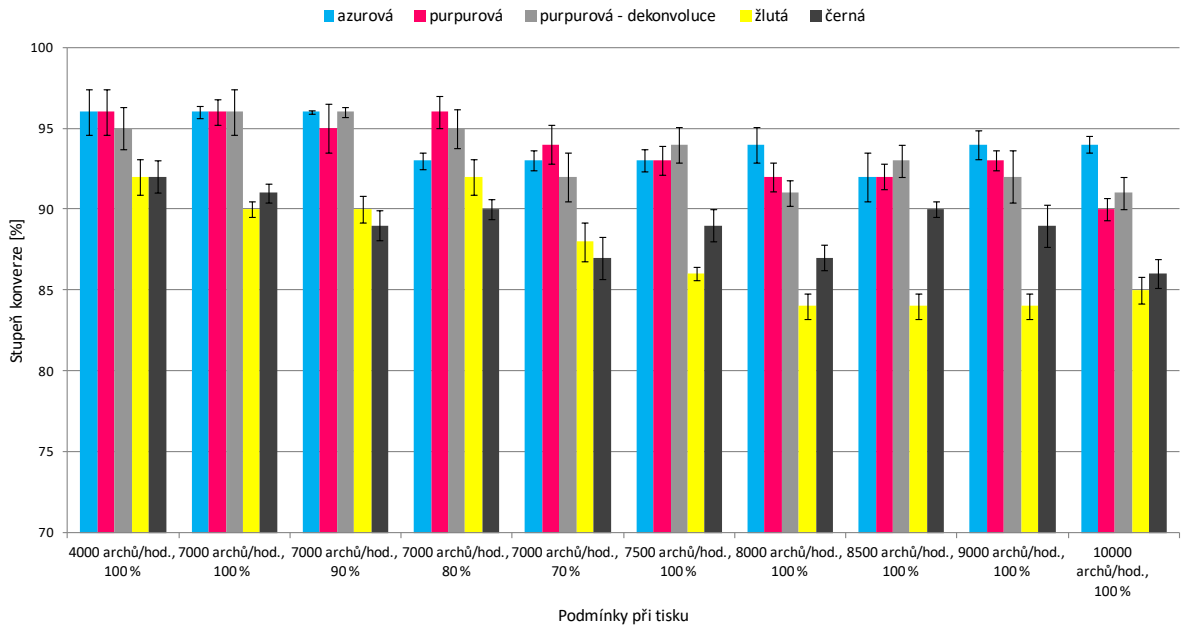
Obrázek 30 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku barev SunCure® FLM od firmy Sun Chemical

Konvenční barvy Suncure® Starluxe

V případě těchto konvenčních UV barev od firmy Sun Chemical je patrný nejvýraznější pokles v dosaženém stupni konverze při zvyšující se rychlosti tisku u žluté barvy. Z experimentálně zjištěných výsledků v tabulce 12 a na obrázku 31 dále vyplývá, že maximální rychlostí tisku by s ohledem na stupeň konverze mělo být 7 000 archů/hod. při 100% výkonu výbojek. Při 90% výkonu výbojek bylo u azurové, purpurové a žluté barvy dosaženo téměř totožných výsledků jako při 100% výkonu výbojek a rychlosti tisku 7 000 archů/hod. U černé barvy je ale stupeň konverze nižší a proto by neměl být výkon rtuťových výbojek snižován. Nejmenší rozdíly při hodnocených podmínkách tisku vykazuje azurová barva, kde je maximální rozdíl v dosaženém stupni konverze pouze 4 %.

Tabulka 12 Průměrné hodnoty stupně konverze barev Suncure® Starluxe od firmy Sun Chemical s výběrovou směrodatnou odchylkou

Podmínky při tisku	Stupeň konverze [%]									
	Azurová	σ	Purpurová	σ	Purpurová - dekonv.	σ	Žlutá	σ	Černá	σ
4000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**96**	1,4	**96**	1,4	**95**	1,3	**92**	1,1	**92**	1,0
7000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**96**	0,4	**96**	0,8	**96**	1,4	**90**	0,5	**91**	0,6
7000 archů/h., 90% výkon zdroje záření	**96**	0,1	**95**	1,5	**96**	0,3	**90**	0,8	**89**	0,9
7000 archů/h., 80% výkon zdroje záření	**93**	0,5	**96**	1,0	**95**	1,2	**92**	1,1	**90**	0,6
7000 archů/h., 70% výkon zdroje záření	**93**	0,6	**94**	1,2	**92**	1,5	**88**	1,2	**87**	1,3
7500 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**93**	0,7	**93**	0,9	**94**	1,1	**86**	0,4	**89**	1,0
8000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**94**	1,1	**92**	0,9	**91**	0,8	**84**	0,8	**87**	0,8
8500 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**92**	1,5	**92**	0,8	**93**	1,0	**84**	0,8	**90**	0,5
9000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**94**	0,9	**93**	0,6	**92**	1,6	**84**	0,8	**89**	1,3
10000 archů/h., 100% výkon zdroje záření	**94**	0,5	**90**	0,7	**91**	1,0	**85**	0,8	**86**	0,9



Obrázek 31 Dosažené stupně konverze pro jednotlivé podmínky tisku barev Suncure® Starluxe od firmy Sun Chemical

Z výše uvedených výsledků všech testovaných barev od různých výrobců a laku je patrné, že při použití dekonvoluce ke stanovení plochy absorpčních pásů je stupeň konverze ovlivněn spíše směrem k vyšším hodnotám. Rozdíly mezi stupněm konverze stanoveným na základě použití dekonvoluce absorpčních spekter a bez použití dekonvoluce nejsou příliš velké (obecně jednotky %). Důvodem je malý překryv pásů a zejména vysoký stupeň konverze purpurové barvy a laku. U výsledků stupně konverze s použitím dekonvoluce je většinou dosahováno nepatrně vyšších směrodatných odchylek. To může být způsobeno chybou měření při procesu rozkladu překrývajících se absorpčních pásů, jejichž plocha je vzhledem k ploše nevytvrzených vzorků malá.

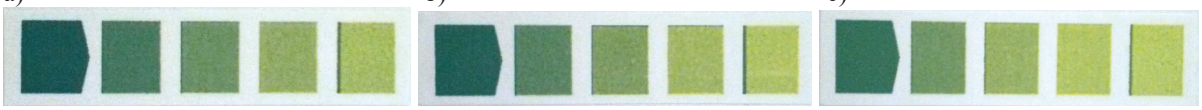
3.4.3 Dávka ozáření

Dávka ozáření byla stanovena na základě gradientu barevné změny fotocitlivých proužků, které byly při tisku vzorků nalepeny na tiskovém archu a byly tedy ozářeny stejnou dávkou UV záření, jako testované barvy a lak. Pomocí těchto proužků byla hodnocena dávka ozáření při nastavení výkonu rtuťových výbojek na 100 % a při rychlostech tisku 4 000, 5 000, 6 000, 7 000, 8 000, 9 000 a 10 000 archů/hod. Porovnáním se srovnávací škálou byla vyhodnocena dávka ozáření pro testované varianty podmínek při tisku. Barevné rozdíly mezi proužky nejsou příliš patrné, výsledky dávky ozáření, uvedené v tabulce 13, jsou spíše orientační. Na obrázku 32 jsou na ukázku uvedeny proužky, které byly ozářeny dávkou ozáření při rychlostech tisku 4 000, 7 000 a 10 000 archů/hod. při 100% výkonu rtuťových výbojek. Na obrázku 33 je uvedena srovnávací škála, pomocí které byly stanoveny hodnoty dávky ozáření.

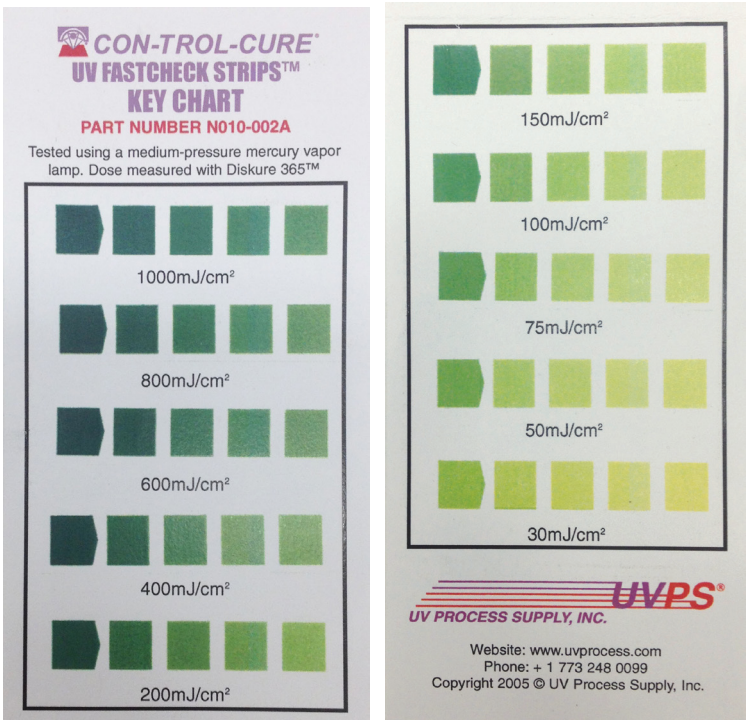
Tabulka 13 Dávka ozáření při tisku vzorků na tiskovém stroji KBA Rapida 142 6+L pro vyhodnocované podmínky tisku

Rychlost tisku [arch./hod.]	Dávka ozáření [mJ/cm^2]
4 000–5 000	150
6 000–7 000	100
8 000–10 000	75

a) b) c)



Obrázek 32 Fotocitlivé proužky CON-TROL-CURE® UV Fastcheck™ Strips po průjezdu tiskovým strojem při 100% výkonu výbojek a rychlosti tisku a) 4 000 archů/hod., b) 7 000 archů/hod., c) 10 000 archů/hod.



Obrázek 33 Základní srovnávací škála CON-TROL-CURE® UV Fastcheck™ Strips Key Chart pro posouzení dávky ozáření pomocí fotocitlivých proužků

4 Závěr

V této diplomové práci byl hodnocen stupeň konverze UV zářením tvrditelných barev a laku s cílem stanovit optimální kombinaci rychlosti tisku a výkonu zdroje UV záření, při níž jsou testované barvy a lak dostatečně vytvrzeny. Tato diplomová práce byla zpracována ve spolupráci s tiskárnou Model obaly v Opavě, kde je aktuálně řešena problematika migrace látek z vytvrzených tiskových barev a laků a v souvislosti s tím přechod od používání konvenčních UV formulací k nízkomigračním. Vzhledem k vysokým nárokům významných zákazníků musí mít tiskárna jistotu, že jsou UV barvy a laky, které používá pro výrobu obalových materiálů, dostatečně vytvrzeny a je tak maximálně omezeno riziko migrace látek z barvových a lakových vrstev. K hodnocení stupně konverze byl použit konvenční UV lak od firmy Toyo Ink, procesní nízkomigrační barvy od výrobců Flint Group, Huber Group, Siegwerk a Sun Chemical a také jedna sada konvenčních UV zářením tvrditelných barev od firmy Sun Chemical. Obě sady tiskových barev od firmy Sun Chemical a UV lak (f. Toyo Ink) tiskárna již využívá. Vzorky s použitím těchto UV barev a laku byly tištěny na velkoformátovém tiskovém stroji KBA Rapida 142 6+L na jednostranně natíranou lepenku Serviliner GD2.

Z experimentálně zjištěných výsledků stupně konverze barev a laku při vyhodnocovaných podmínkách tisku vyplývají následující závěry. U konvenčního UV laku ExCure all round EXC90006 (f. Toyo Ink) by měla být maximální rychlostí, zajišťující vytvrzení lakové vrstvy, rychlost tisku 6 000 archů/hod. při 100% výkonu rtuťových výbojek. Nízkomigrační tiskové barvy UltraCURA® Sens od firmy Flint Group lze považovat za optimálně vytvrzené při rychlosti tisku maximálně 5 000 archů/hod. a 100% výkonu zdroje záření. Při vyšších rychlostech je patrný nižší stupeň konverze u purpurové barvy. Stejné podmínky tisku zajišťují dostatečné vytvrzení barvových vrstev také u nízkomigračních barev NewV pack MGA® premium od firmy Huber Group, kde při rychlosti tisku vyšší než 5 000 archů/hod. již není azurová barva dostatečně vytvrzena. Rychlost tisku až 7 000 archů/hod. při 100% výkonu zdroje záření lze použít pro tisk nízkomigračními barvami Sicura Litho Nutriplast výrobce Siegwerk. V rámci hodnocení stupně konverze testovaných nízkomigračních UV barev bylo dosaženo nejlepších výsledků u barev SunCure® FLM od firmy Sun Chemical. Zde jsou barvy dostatečně vytvrzeny při rychlosti tisku až 8 000 archů/hod. při 100% výkonu rtuťových výbojek. Pro zajištění dostatečného stupně konverze, vedoucího k omezení rizika migrace u konvenčních UV barev Suncure® Starluxe od firmy Sun Chemical je optimální použít k tisku rychlost maximálně 7 000 archů/hod. při 100 % výkonu rtuťových výbojek.

V tiskárně Model obaly obvykle probíhá tisk na tiskovém stroji KBA Rapida 142 6+L při rychlosti 5 500 archů/hod. se 100% výkonem rtuťových výbojek. Na základě zjištěných výsledků může být v případě konvenčního laku doporučeno zvýšení tiskové rychlosti na 6 000 archů/hod. při zachování výkonu zdroje záření. U aktuálně používaných konvenčních UV barev od firmy Sun Chemical lze doporučit zvýšení rychlosti tisku až na 7 000 archů/hod., u nízkomigračních barev od téhož výrobce dokonce na 8 000 archů/hod. při 100% výkonu výbojek. To může vést k vyšší efektivitě využití tiskového stroje, úspoře času i výrobních nákladů. Nejvhodnější alternativou nízkomigračních barev by měly být barvy od výrobce Siegwerk, kde lze zvýšit tiskovou rychlost až na 7 000 archů/hod. při 100% výkonu výbojek. V rámci omezení rizika migrace látek z barvových a lakových vrstev je nutné v případě lakovaných tisků použít takovou tiskovou rychlost, jež zaručuje u barev i u laku dostatečný stupeň vytvrzení. V případě použití nízkomigračních barev by měly být

vzorky lakovány nízkomigračním a nikoli konvenčním UV lakem. Proto by jako další krok mohlo být provedeno testování nízkomigračních laků a měl by být vybrán takový UV lak, jenž bude vykazovat dostatečné vytvrzení při obdobné rychlosti tisku jako UV zářením tvrditelné barvy, které bude tiskárna používat.

Použitá literatura

[1] SHUKLA, V., M. BAJPAI, D.K. SINGH, M. SINGH a R. SHUKLA. Review of basic chemistry of UV-curing technology. *Pigment & Resin Technology* [online]. 2004, 33(5), 272–279 [cit. 2017-02-7]. DOI: 10.1108/03699420410560461. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/235286592_Review_of_basic_chemistry_of_UV-curing_technology

[2] GLÖCKNER, P., T. JUNG, S. STRUCK a K. STUDER. *Radiation curing: coatings and printing inks : technical basics, applications and trouble shooting.* Hannover, Germany: Vincentz Network, 2008. ISBN 978-3-86630-907-4.

[3] KAPLANOVÁ, M. et al. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2.

[4] ŠŇUPÁREK, J. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů.* Vyd. 2., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2009. ISBN 978-80-7395-166-5.

[5] GREEN, W. A. *Industrial photoinitiators: a technical guide.* Boca Raton: CRC Press, ©2010. ISBN 978-1-4398-2745-1.

[6] WEBSTER, G. (Ed.) *Chemistry & technology of UV & EB formulation for coatings, inks & paints.* 2. ed. Chichester: Wiley, 1997. ISBN 0471-97891-4.

[7] DROBNY, J. G. *Radiation technology for polymers*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4200-9405-3.

[8] JANDERA, P. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů.* Vyd. 3. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2011. ISBN 978-80-7395-392-8

[9] CHRISTIE, R. M. *Colour chemistry*. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, ©2015. ISBN 978-1-84973-328-1.

[10] LEACH, R. H. et al. (Eds). *The Printing ink manual.* Vyd. 5. New York: Blueprint, 1993. ISBN 978-0-948905-81-0.

[11] STUART, B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications.* Hoboken, NJ: J. Wiley, ©2004. ISBN 0-470-85427-8.

[12] SCHWALM, R. *UV coatings: basics, recent developments and new applications.* Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 0-444-52979-9.

[13] UV PROCESS SUPPLY. Curing Controls. *UV Fastcheck Strips* [online]. ©2011 [cit. 2017-03-18]. Dostupné z: http://www.uvprocess.com/product.asp?code=INTS+LBL+B

[14] UV PROCESS SUPPLY. Curing Controls. *Radiometers Belt Style* [online]. ©2011 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: http://www.uvprocess.com/products/section.asp?s=RDMTRBLT

[15] OPSYTEC DR. GRÖBEL. *Spectrometer & Spectral Radiometer* [online]. ©2017 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: http://www.opsytec.com/products/spectrometer/

[16] FOOD STANDARDS AUSTRALIA NEW ZEALAND. *Chemical Migration from Packaging into Food* [online]. 2014 [cit. 2017-01-15]. Dostupné z: http://www.foodstandards.gov.au/code/proposals/documents/p1034-packaging-consult-cfs.pdf

[17] VELÍŠEK, J. *Chemie potravin 3.* Vyd. 2 upr. Tábor: OSSIS, 2002. ISBN 80-86659-03-8.

[18] SUN CHEMICAL. *Designing Packaging with Certainity A Best Practice Guide: A quide to printing food packaging and sensitive good with UV & EB curing and conventional offset inks and coatings* [online]. ©2011 [cit. 2017-01-18]. Dostupné z: http://durstus-tau330.com/wp-content/uploads/2013/07/SUN-11-088_BestPracticeGuide_2te_Auflage_225x307_US.pdf

[19] INX INTERNATIONAL INK. *Low Migration Inks & Coatings for Packaging Applications* [online]. ©2015 [cit. 2017-1-18]. Dostupné z: http://www.inxinternational.com/sites/default/files/pdf/INX%20Low%20Migration%20Brochure.pdf

[20] JUNG, T., T.J. SIMAT a W. ALTKOFER. Mass transfer ways of ultraviolet printing ink ingredients into foodstuffs. *Food Additives & Contaminants: Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment* [online]. 2010, 27(7), 1040–1049 [cit. 2017-02-02]. DOI: 10.1080/19440041003596543. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/43355992_Mass_transfer_ways_of_ultraviolet_printing_ink_ingredients_into_foodstuffs

[21] MATTISEK, R. Mineral oil transfers to food. *Food-Lab International* [online]. 2014 [cit. 2017-02-15]. Dostupné z: http://de.leco-europe.com/files/2014/04/Matissek.pdf

[22] BHUNIA, K., S.S. SABLANI, J. TANG a B. RASCO. Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers during Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* [online]. 2013, 12(5), 523–545 [cit. 2017-02-07]. DOI: 10.1111/1541-4337.12028. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/263214584_Migration_of_Chemical_Compounds_from_Packaging_Polymers_during_Microwave_Conventional_Heat_Treatment_and_Storage

[23] DE MONDT, R. Low-Migration, UV-Curable Inkjet Printing Inks for Packaging Applications. *Radtech Report* [online]. 2012, 3, 32–39 [cit. 2017-02-19]. Dostupné z: http://www.radtech.org/images/sustainability_pdfs/LowMigration.pdf

[24] 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.*

[25] 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.*

[26] NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) č. 10/2011 ze dne 14. ledna 2011 o materiálech

a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami. *Úřední věstník Evropské unie L 12/1 ze dne 15. ledna 2011.*

[27] 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.*

[28] Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 38/2001 Sb. ze dne 19. ledna 2001 o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy. *Sbírka zákonů*. 2001, částka 13, s. 672–678.

[29] EUPIA. *EuPIA Suitability List of Photo-initiators for Low Migration UV Printing Inks and Varnishes* [online]. 2013 [cit. 2017-03-22]. Dostupné z: http://www.eupia.org/uploads/tx_edm/130219_corr3_EuPIA_Suitability_List_of_Photoinitiators_for_Low_migration_UV_Printing_Inks_and_Varnishes.pdf

[30] FOOD DRINK EUROPE. *Printed Cartons Guidance Document* [online]. 2014 [cit. 2017-04-01] Dostupné z: http://www.fooddrinkeurope.eu/uploads/publications_documents/Printed_Cartons_Guidance_Document.pdf

[31] ANTALIS. *Serviliner GD2* [online]. [cit. 2017-04-01]. Dostupné z: https://www.antalis.cz/business/catalog.htm?mhId=55165643&nodeName=Serviliner

[32] FLINT GROUP. *UltraCURA® Sens* [online]. [cit. 2017-04-03]. Dostupný z: http://www.flintgrp.com/en/products/packaging-and-narrow-web/packaging/europe/sheetfed/uv-inks-and-varnishes/uv-process-inks/

[33] HUBER GROUP. *NewV pack MGA® premium* [online]. [cit. 2017-04-03]. Dostupný z: http://www.hubergroup.net/pdf-files/50P003_en_NewV_pack_MGA_premium.pdf

[34] SIEGWERK. *Sicura Litho Nutriplast* [online]. [cit. 2017-04-05]. Dostupný z: https://www.siegwerk.com/fileadmin/DATEN/Documents/Technical_Data_Sheets_SF/English/SICURA-Litho-Nutriplast-eg.pdf

[35] SUN CHEMICAL. *SunCure® FLM* [online]. [cit. 2017-04-06]. Dostupný z: http://sunchemical.com.pl/Produkty/Offset-arkuszowy/farby-offsetowe-UV/SunCure

[36] SUN CHEMICAL. *Suncure® Starluxe* [online]. [cit. 2017-04-06]. Dostupný z: http://sunchemical.com.pl/Szukaj-produkty?suncure+starluxe

[37] TOYO INK. *ExCure all round EXC90006* [online]. [cit. 2017-04-08]. Dostupný z: http://www.toyoink.eu/pdfs/uv-inks/uv-varnishes-and-coatings/for-flexo-and-coating-unit/excure-all-round-varnishes-flexo.pdf

[38] PRISCO. *Prisco 3551 Plus 2 Fountain Solution Concentrate* [online]. [cit. 2017-04-12]. Dostupný z: http://www.bfs-pressroomsolutions.co.uk/product/chemistry/prisco/fount-additives/prisco-3551-plus-2-fountainsolution-concentrate/

[39] KONEČNÝ, G. Dvakrát Rapida 142 6+L. Svět tisku [online]. 2006 [cit. 2017-04-

18]. Dostupné z: http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=2580&buxus_svettisku=

[40] IGT TESTING SYSTEMS. *IGT C1 Printability testers* [online]. [cit. 2017-04-24]. Dostupné z: http://www.igt.com.sg/resources/content/files/IGT%20C1%20folder%202A3%20%28ENG%29%20LR.pdf

[41] UV-TECHNIK MEYER. *UV integrátor s teplotním štítem* [online]. [cit. 2017-04-28]. Dostupné z: Zdroj: http://www.uv-technik.cz/cs/clanek/29/uv-integrator-s-teplotnim-stitem.htm

[42] BRUKER. *Attenuated Total Reflection (ATR) – a versatile toof for FT-IR spectroscopy* [online]. [cit. 2017-04-29] Dostupné z: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectrospcopy/FT-IR/ALPHA/AN/AN79_ATR-Basics_EN.pdf

[43] IGGESUND HOLMEN GROUP. *Coating contents* [online]. [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: https://www.iggesund.com/globalassets/iggesund-documents/rm-pdfer/2.-surface-and-appearance/coating_contetns_en.pdf