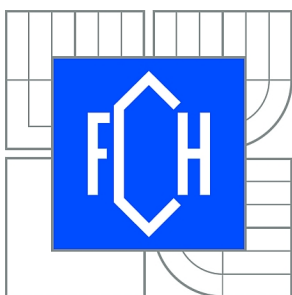




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

KATALYTICKÉ BLEDNUTÍ INKOUSTOVÉHO TISKU

CATALYTIC FADING OF INKJET PRINTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

TOMÁŠ BRABLC

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MICHAL VESELÝ, CSc.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0385/2009** Akademický rok: **2009/2010**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Tomáš Brabc**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí práce **doc. Ing. Michal Veselý, CSc.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Katalytické blednutí inkoustového tisku

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte v literatuře příčiny katalytického blednutí inkoustového tisku.
2. Prostudujte metody pro hodnocení blednutí tisku.
3. Připravte testovací škálu pro urychlené testy stárnutí inkoustového tisku.
4. Experimentálně studujte katalytické blednutí na vybraných papírech pro inkoustový tisk

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Tomáš Brabc
Student(ka)

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá principy inkoustového tisku, složení inkoustu, přijímacích médií a blednutím tisku. Blednutí tisku neprobíhá většinou jen z jedné příčiny, ovlivňuje jej více faktorů najednou. Zkoumáno je katalytické blednutí tisku vlivem světla. Katalytické blednutí probíhá na přetiskových plochách kde se nachází více než jeden inkoust. Experiment byl proveden expozicí přetiskových políček testem urychleného stárnutí. Byl sledován vzájemný vliv dvou barev z CMY a pak vliv černé (K) na tato přetisková políčka.

Klíčová slova: inkoustový tisk, katalytické blednutí, inkousty, světlostálost.

ABSTRACT

This thesis deals with the principles of inkjet printing, ink composition, receiving layers and print fading. The fading usually does not take place only for one reason, it is affected by more factors at a time. The catalytic fading due to light is studied. The catalytic fading takes place in overprinted areas where are situated more than one ink. The experiment was realized by the exposure of overprinted fields in accelerated ageing test. Mutual influence of two dyes from CMY together and then influence of black dye (K) on these overprinted fields were observed.

Key words: inkjet printing, catalytic fading, inks, lightfastness.

BRABLC, T. *Katalytické blednutí inkoustového tisku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis bakaláře

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat Doc. Ing. Michalu Veselému, CSc., Ing. Jiřímu Stančikovi a Bc. Silvii Káčerové za jejich vstřícnost, čas a cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří se mnou sdíleli své zkušenosti a bez jejichž účasti by tato práce nemohla vzniknout.

OBSAH

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část.....	7
2.1	Inkoustový tisk.....	7
2.1.1	Continuous inkjet	7
2.1.2	Drop on demand inkjet.....	8
2.2	Inkousty.....	10
2.2.1	Dye-based inkousty	10
2.2.2	Pigment-based inkousty	10
2.2.3	Pigmentované inkousty	11
2.3	Složení inkoustu.....	11
2.3.1	Barvonosné složky	11
2.3.2	Filmotvorné látky	13
2.3.3	Rozpouštědla	13
2.3.4	Aditiva.....	14
2.4	Přijímací tiskové vrstvy	14
2.4.1	Vazba barviva na přijímací vrstvu	14
2.4.2	Vliv přijímací vrstvy na stabilitu výtisku.....	15
2.5	Blednutí inkoustového tisku	16
2.6	Katalytické blednutí	17
2.6.1	Mechanismus blednutí	17
2.7	Testy urychleného stárnutí.....	18
2.8	Barva a její vnímání	19
2.8.1	Měření barvy	20
3	Experimentální část.....	23
3.1	Použitá zařízení a chemikálie.....	23
3.1.1	Zařízení a vybavení laboratoře.....	23
3.1.2	Barvivové inkousty, MIS Associates, Inc:.....	23
3.1.3	Použitý software.....	23
3.1.4	Použitý papír	23
3.2	Příprava vzorků.....	24
4	Výsledky a diskuse	26
5	Závěr.....	32
6	Seznam použitých zdrojů.....	33
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	35

1 ÚVOD

Inkoustový tisk je v posledních 20 letech nejrychleji expandující odvětví polygrafického průmyslu. Jeho název můžeme chápat spíše jako soubor různých technologií než jako jednu samostatnou metodu. Všechny varianty inkoustového tisku mají některé principy společné, mohou se však lišit ve složení inkoustu, jeho nanášení na potiskovaný materiál a také v celkovém využití této technologie nebo konečného produktu.

Inkoustový tisk je kvůli své cenové dostupnosti a jednoduchému ovládní široce využíván pro domácí i obchodní účely. Je to první digitální tisková technologie, která dosáhla přijatelné kvality obrazového tisku ve srovnání s klasickou halogenidostříbrnou fotografií. Díky rozvoji digitálních fotoaparátů se tak pro jejich amatérské i profesionální uživatele stává inkoustový tisk primární a často také jedinou technikou jak „dostat“ jejich digitální obrazový soubor na papír. Tento výtisk je pak považován za fotografii a je následně vystaven nebo uložen do alba.

Nyní se však nabízí otázka jeho archivní stálosti. Ta je bohužel ve srovnání s klasickou fotografií velmi problematická. Inkoustové tiskárny pro fotorealistický tisk vznikaly postupně z tiskáren původně určených pro kancelářské využití, kde byla hlavní priorita v čitelnosti a aktuálním vzhledu barev výtisku na úkor jejich stálosti. V dnešní době jsou již tiskárny i inkousty na velice dobré úrovni, ale stálost výtisku je pořád omezená.

Tisk postupem času degraduje. Tato degradace je způsobena mnoha známými faktory jako např. světlem, vlhkostí, teplotou, vzdušným ozónem. Oproti halogenidostříbrné fotografii se však u inkoustového tisku objevuje zcela nový jev nazývaný katalytické blednutí. Jeho podstata tkví v tom, že pokud jsou barvy natištěny přes sebe, blednou mnohem rychleji než každá z nich natištěná jednotlivě.

Cílem práce je tento jev prozkoumat pomocí testu urychleného stárnutí a porovnat změny koncentrace čistých barev na tisknutých políčkách s koncentracemi jednotlivých barev na políčkách, kde byl proveden přetisk těchto barev přes sebe.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Inkoustový tisk

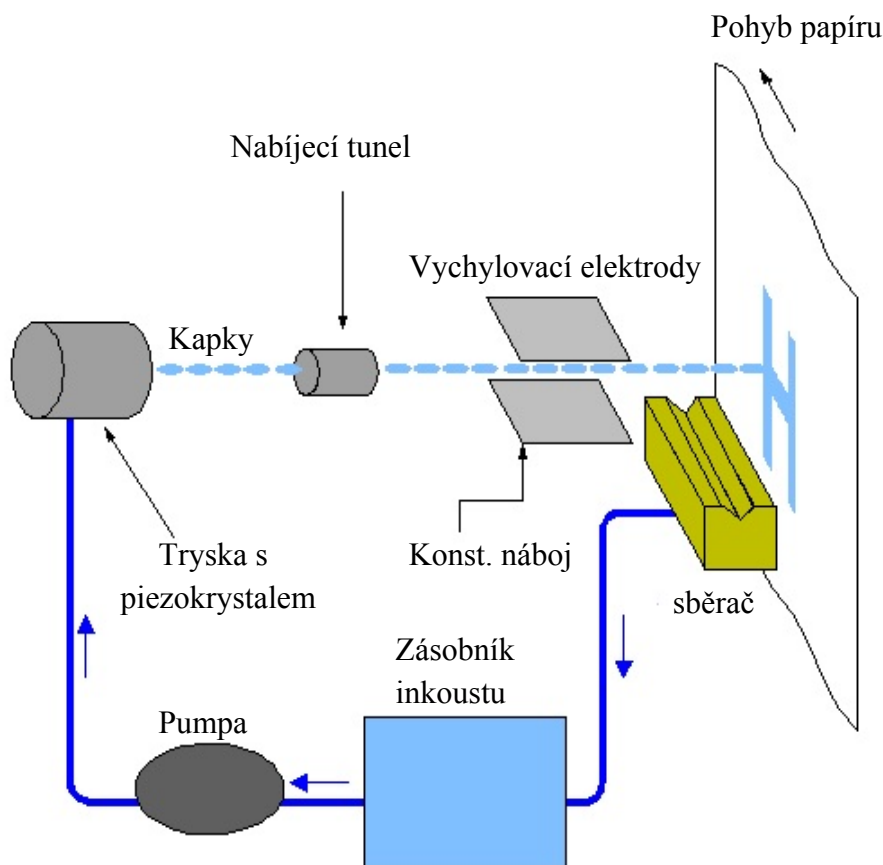
Inkoustový neboli inkjetový tisk patří mezi elektronické tiskové techniky bez použití tlaku (non-impact). Inkoustový tisk je založen na kontrolovaném umístění mikrokapek inkoustu, vystřikovaných z trysky o průměru několika desítek mikrometrů, na potiskovaný materiál. Kontrolována je jejich poloha, počet kapek umístěných na jedno místo a velikost kapek. Všechny tisknuté prvky stránky jsou pak vytvořeny pomocí těchto kapek. Velikost stopy jedné kapky na potiskovaném materiálu určuje rozlišovací schopnost. Počet kapek, umístěných za časovou jednotku, spolu s jejich velikostí určuje rychlost tisku.

Inkoustový tisk pak může probíhat ve dvou základních variantách. V první, nazývané *Continuous inkjet*, je proud kapek tvořen neustále, ale pouze část jich je použita pro zobrazení prvku. Druhá varianta je nazývána *Drop on demand inkjet*, kde se kapky vytvářejí pouze pokud je potřeba (tryska se nachází aktuálně v místě, kde je tisknut prvek)^{1,2}.

2.1.1 Continuous inkjet

Continuous inkjet technologie je založena na neustálém proudu malých inkoustových kapek mířených z trysky přímo na potiskovaný materiál. Po uvolnění z trysky získají tyto kapky elektrický náboj v nabíjecím tunelu a jejich pohyb je pak elektronicky řízen při průchodu elektrickým polem mezi vychylovacími elektrodami. Většina kapek inkoustu je tímto polem vychýlena do sběrače, který jej zavádí zpět do zásobníku. Odtud jde inkoust pumpou znovu ke trysce. Před tryskou se nachází piezokrystal, který usměrňuje proud inkoustu a tlačí jej do trysky (Obr. 1).

Tato varianta inkjetu je realizována dvěma způsoby – *binary deflection* a *multi deflection*. Oba způsoby se od sebe liší nabitím kapky. U binary deflection získá kapka buď vždy stejný náboj a je vychýlena do sběrače nebo zůstane nenabitá a dostane se na potiskovaný materiál. Multi deflection je založeno na tom, že kapky získávají různě velké náboje a mohou tak být při průchodu elektrickým polem vychylovány do různých směrů při dopadu na potiskovaný materiál^{1,3,4}.



Obr. 1 Inkoustový tisk – Continuous inkjet⁴.

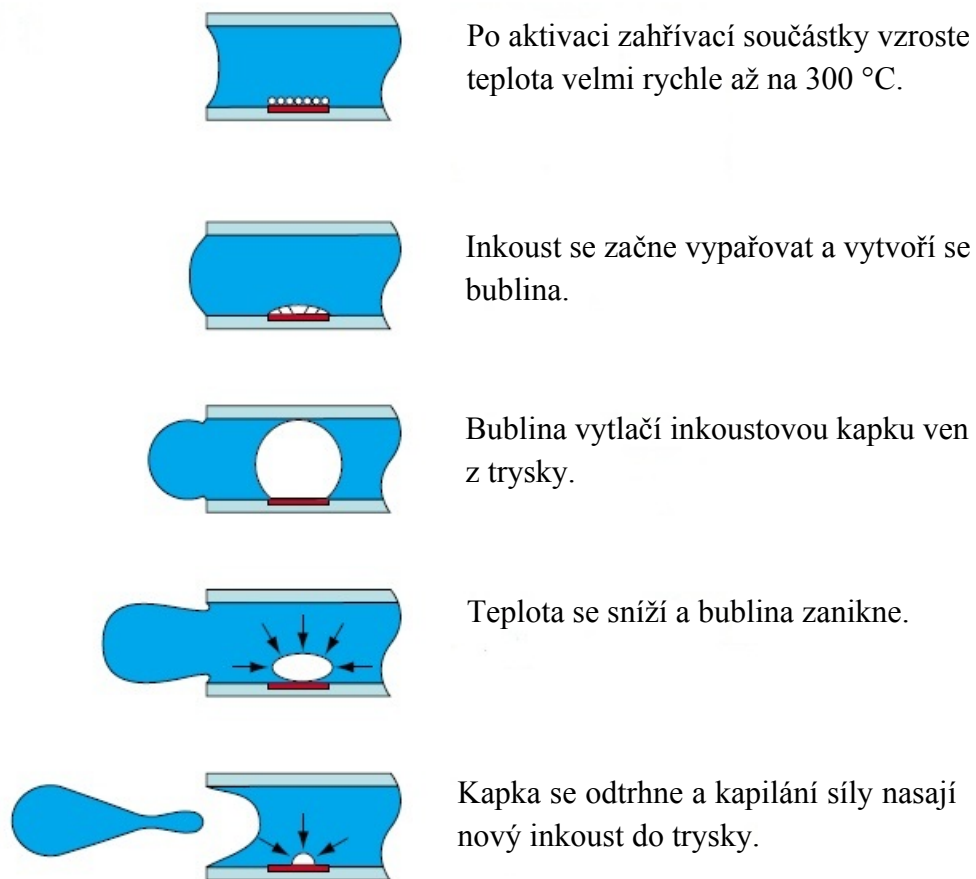
2.1.2 Drop on demand inkjet

Při tisku drop on demand je kapka generována pouze pokud to vyžaduje obrazový signál a tato technologie se dále dělí podle toho jakým způsobem je kapka vytvořena. Nejvýznamnější jsou metody *thermal inkjet* a *piezo inkjet*.

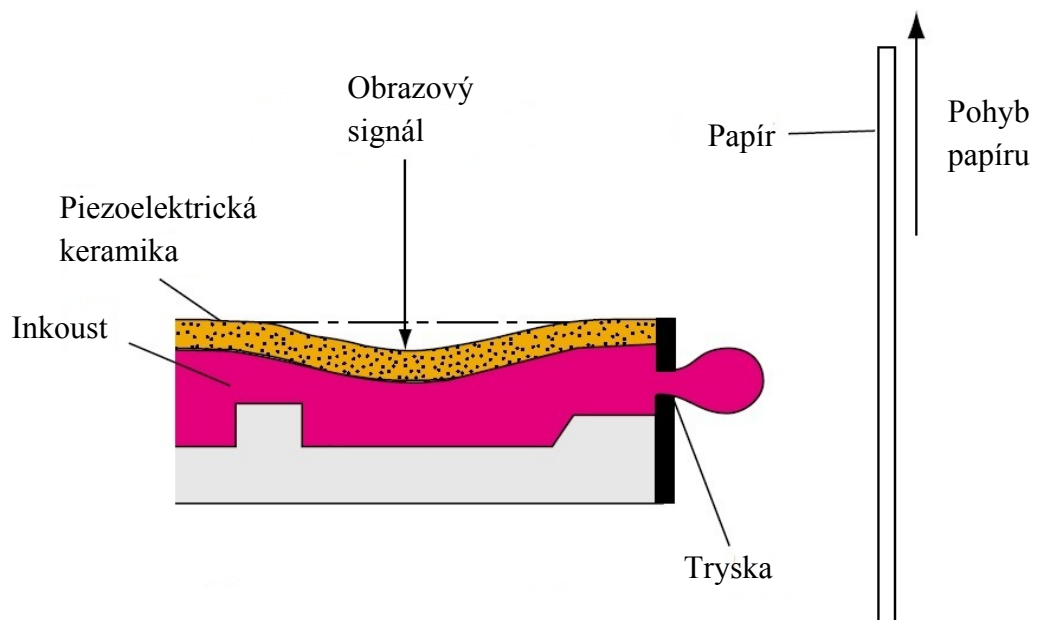
Thermal inkjet spočívá v prudkém zahřátí tekutého inkoustu tepelným rezistorem. Ten se začne vypařovat a nad rezistorem vytvoří bublinu, která se roztáhne a tímto tlakem vytlačí kapku z trysky ven. Tato metoda je proto často nazývána *Bubble jet*. Po vypuštění kapky z trysky teplota klesne a bublina zanikne. To způsobí podtlak, díky kterému se nový inkoust nasaje do trysky (Obr. 2).

Piezo inkjetový tisk (Obr. 3) je založen na mechanickém posunu piezo-keramické stěny v inkoustovém kanálku, který má za následek uvolnění kapky z trysky. Piezo-keramické materiály se ideálně hodí pro takovéto malé, elektricky ovládané systémy. Jejich základní vlastností je, že s odpovídajícím elektrickým ovladačem jsou schopny měnit svůj geometrický tvar, zatímco objem zůstává nezměněn. Narozdíl od thermal inkjetu je tato technologie schopna pracovat s vyšší frekvencí a širším spektrem inkoustů, což je jistě ohromná výhoda.

Za zmínku také stojí varianta *Electrostatic inkjet*, která je založena na elektrickém poli mezi inkjetovým systémem a povrchem, který má být potiskován. Kapky jsou generovány na základě obrazového signálu a jsou řízeny elektrickým polem směrem na substrát³.



Obr. 2 Inkoustový tisk – Thermal drop on demand³.



Obr. 3 Inkoustový tisk – Piezo drop on demand inkjet³.

2.2 Inkousty

V inkoustovém tisku je za vytvoření opticky vnímatelného zobrazení zodpovědný inkoust. Je to nízkoviskózní homogenní nebo mikroheterogenní kapalina, jejíž úkolem je přenášet barvu na potiskovaný materiál – je to barvonosné médium. Inkoust je složen z barvonosné složky, rozpouštědla, filmotvorné látky a dalších pomocných aditiv (povrchově aktivní látky, látky ovlivňující viskozitu, konzervační látky, atd.)⁵.

Inkousty můžeme rozdělit podle jejich základní složky (voda, minerální oleje, různá rozpouštědla jako taková). V dnešní době se ze zdravotního hlediska a kvůli přísným ekologickým požadavkům dává přednost inkoustům na vodním základě před inkousty na základě olejovém nebo rozpouštědlovém. Na základě použité barvonosné složky dělíme inkousty na *inkousty založené na barvivech (dye-based)*, *inkousty založené na pigmentech (pigment-based)* a *pigmentované inkousty (pigmented)*.

2.2.1 Dye-based inkousty

Inkousty založené na barvivech (dye-based) používají jako barvonosnou složku výhradně rozpustná barviva, z toho důvodu můžeme tento inkoust označit jako homogenní směs – pravý analytický roztok. Částice použitých barviv jsou tak malé, že tyto inkousty mohou pronikat hluboko do přijímacích vrstev potiskovaných materiálů a netvoří na jejich povrchu rušivé artefakty. Lze je také využít i při tisku na lesklé fotopapíry s přijímacími vrstvami založenými na hydrofilních polymerech. Pro přípravu inkoustů se používají vysoce čistá a brilantní barviva, proto je obecným znakem inkoustových sad založených na dye-based inkoustech velký barevný gamut. Nevýhodou je, že tato barviva nejsou na světle příliš stálá a podléhají rozkladu.

2.2.2 Pigment-based inkousty

Pigment-based je označení pro inkousty založené na pigmentech podle toho, že jejich barvonosnou složkou jsou výhradně nerozpustné pigmenty. Ty jsou zastoupeny v podobě částíček mikroskopických rozměrů rozptýlených v rozpouštědle, kde jsou stabilizovány proti sedimentaci a koagulaci. Pigment-based inkousty jsou tedy mikroheterogenní směsí. Částice těchto rozměrů mohou hlouběji pronikat pouze do porézních a mikroporézních materiálů. Narozdíl od dye-based inkoustů však tyto inkousty nejsou vhodné pro tisk na lesklé fotopapíry s přijímacími vrstvami založenými na hydrofilních polymerech, protože na jejich povrchu tyto částičky vytvářejí agregáty, což jsou rušivé artefakty, které zhoršují výslednou kvalitu výtisku.

Další nevýhodou pigment-based inkoustů oproti dye-based je menší barevný gamut. Je to způsobeno tím, že inkousty na pigmentovém základě nejsou pravým analytickým roztokem, proto jejich částice neinteragují se světlem v takové míře jako částice barviv dye-based inkoustů, kde téměř každá molekula je přístupná této interakci. U pigment-based inkoustů může interagovat se světlem pouze svrchní vrstva pigmentových mikročástic, zatímco nižší vrstvy skryté za touto „slupkou“ se již interakce zúčastnit nemohou. Na druhou stranu lze tyto inkousty s výhodou využít při archivním tisku, protože jejich světlostálost je ve srovnání s dye-based inkousty mnohem vyšší.

2.2.3 Pigmentované inkousty

Pigmentované inkousty (pigmented inks) vznikly jako kombinace obou předchozích typů inkoustů ve snaze odstranit jejich nevýhody. Realita je však bohužel jiná a místo odstranění nevýhod se objevily nové problémy. Jedním z nich je např. chromatografická separace. Dochází k ní při interakci inkoustu obsahujícího pigment i barvivo s porézním materiálem. Často se pak stane, že částice barviva analytických rozměrů pronikají do materiálu hlouběji než větší pigmentové částice. Díky tomu následně dochází k razantní změně barevného odstínu, která se liší v závislosti na použitém materiálu, proto se pak na různých materiálech tentýž výtisk barevně liší⁵.

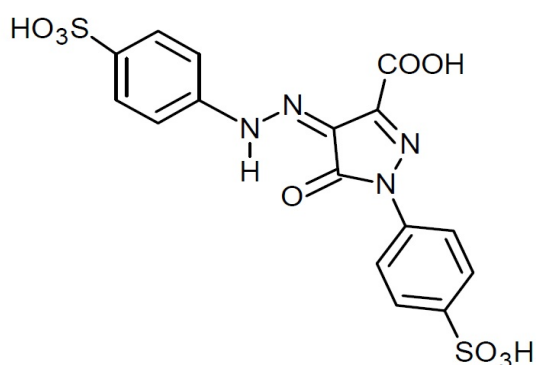
2.3 Složení inkoustu

Jak již bylo zmíněno inkousty jsou složeny z *barvonosné složky* (pigmenty, barviva), *filmotvorné látky*, *rozpuštědla* a *nejrůznějších aditiv*. Tyto látky jsou zodpovědné za vlastnosti inkoustu, na které jsou kladeny vysoké požadavky. Inkoust musí být dobře transportovatelný v tiskovém systému, velikost částic barviva nesmí být příliš velká, aby se nezanesla tryska, musí být co nejkratší čas schnutí a schnutí nesmí probíhat v tiskovém systému, dále musí splňovat optické vlastnosti jako vydatnost a intenzita barvy, lesk, světlostálost a také musí být odolný proti mechanickému namáhání (odírání, stírání)¹.

2.3.1 Barvonosné složky

Úlohu barvonosné složky v inkoustu plní barviva a pigmenty, které zajišťují správný barevný odstín inkoustu. Barviva jsou rozpustné organické látky, pigmenty jsou nerozpustné anorganické nebo organické prášky. Při inkoustovém tisku se pro barvy jednotlivých inkoustů uplatňují tzv. doplňkové barvy (cyan, magenta, yellow a black).

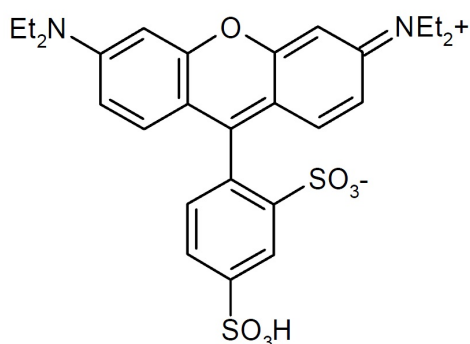
Jako barviva do těchto inkoustů jsou využívána např. kyselá barviva, přímá barviva, reaktivní barviva, disperzní barviva, fotografická barviva, aj. Některá konkrétní barviva využívaná v inkoustovém tisku jsou pro jednotlivé inkousty uvedena v tabulce (Tabulka 1). Na obrázku je znázorněna struktura barviva Acid Yellow 23 (Obr. 4) a Acid Red 52 (Obr. 5) (cit.⁶).



Obr. 4 Žluté barvivo Acid Yellow 23 (cit.⁶).

Tabulka 1 Barviva využívaná v inkoustovém tisku⁶.

Barviva		
Barva inkoustu	Color index	Chemická třída
Cyan	Acid Blue 9	trifenylnmethany
	Direct Blue 199	ftalocyaniny
	Solvent Blue 44	ftalocyaniny
Magenta	Acid Red 52	xantheny
	Reactive Red 23	monoazo
	Solvent Red 91	azo 1:2 komplex kobaltu
Yellow	Acid Yellow 23	monoazo
	Direct Yellow 132	disazo
	Reactive Yellow 37	monoazo
Black	Acid Black 194	kovokomplexní barvivo
	Direct Black 19	tetrakisazo
	Solvent Black 45	azo 1:2 komplex chromu



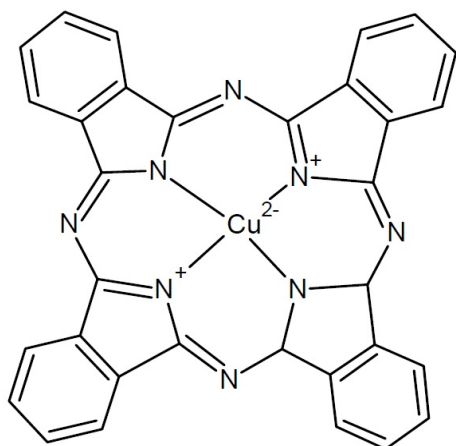
Obr. 5 Purpurové barvivo Acid Red 52 (cit.⁷).

Pigmenty se od barviv liší tím, že jsou téměř nerozpustné ve vodě a organických rozpouštědlech. Narozdíl od barviv mají vyšší kryvost a jsou odolnější proti vnějším vlivům, zato jejich barevná čistota a síla barvy je nižší. V dnešní době jsou již některé organické pigmenty svými barevnými vlastnostmi na velmi podobné úrovni jako barviva.

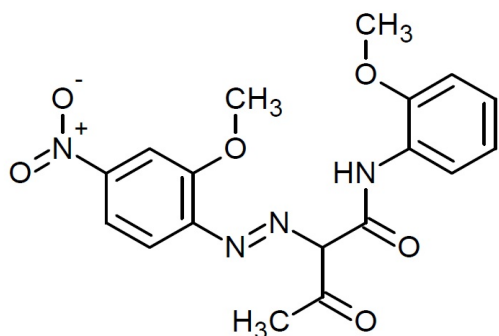
Anorganické pigmenty bývají hojně využívány k výrobě černého a bílého inkjetového inkoustu. Černý inkoust je připravován nejčastěji z uhlíkové černi (carbon black, saze). Podle klasifikace C. I. patří uhlíková černě mezi Pigment Black 6, 7 a 8. K výrobě bílého inkoustu je nejčastěji využívaným pigmentem C. I. Pigment White 6, což je titanová běloba (oxid titaničitý – TiO₂).

Organické pigmenty se liší od anorganických větším specifickým povrchem, menší hustotou, větší transparentí, větší barvicí silou a vyšší čistotou odstínů. Jedna částice organického pigmentu o průměru 1 μm se skládá přibližně z milionu molekul barviv. Organické pigmenty se proto používají převážně k přípravě barevných inkoustů. Pro výrobu

azurového pigmentu se využívá např. C. I. Pigment Blue 15 (Obr. 6), purpurového např. Pigment Violet 19 nebo Pigment Red 122 a žlutého např. Pigment Yellow 74 (Obr. 7) (cit.6,7).



Obr. 6 Azurové pigmentové barvivo C. I. Pigment Blue 15 (cit.6).



Obr. 7 Žluté barvivo C. I. Pigment Yellow 74(cit.6).

2.3.2 Filtrovací látky

Tyto látky se používají jako pojiva tiskových barev a jsou zodpovědné za stabilizaci disperze pigmentu, transport inkoustu a po jeho vyschnutí vytvoření nelepivého filmu pevně spojeného s potiskovaným materiálem. Jedná se o látky vysokomolekulární (přírodní a syntetické živice a polymery)¹.

2.3.3 Rozpouštědla

Rozpouštědla se používají kvůli rozpuštění tuhé filtovní látky a jako nosná média k zajištění dobré tekutosti barvy. Rozpouštědlo se po tisku musí bezzbytku odpařit nebo zapít do přijímací vrstvy. Bod varu rozpouštědla je dán typem tiskové hlavy a mechanismem schnutí¹. Rozpouštědlo je voleno podle použité tiskové techniky, ale hlavně podle rozpustnosti barvosné složky.

2.3.4 Aditiva

Jejich přidáním jsou zásadně ovlivněny vlastnosti inkoustu. Některá aditiva mohou měnit vlastnosti inkoustu pro specifické využití, jiná ovlivňují chování kapky po vypuštění z trysky, její zapíjení nebo odpaření na povrchu materiálu, v neposlední řadě aditiva upravující vlastnosti filmu barvy po jejím zaschnutí. Aditiva mohou být přidávána již při výrobě barvy a tak se stávají její součástí nebo se mohou přidat do barvy až před jejím použitím. Jako aditiva se používají stabilizátory, plastifikátory, vosky, smáčedla, antioxidanty, pufrы, prostředky zabraňující zanášení tiskových hlav, aj^{1,6}.

2.4 Přijímací tiskové vrstvy

Přijímací tiskové vrstvy ovlivňují zásadním způsobem výslednou kvalitu výtisku. Jsou složeny z několika funkčních vrstev umístěných na nosné podložce. Nejběžnější podložkou pro vysoce kvalitní inkoustový tisk je RC papír (resin-coated – oboustranně potažený papír vrstvičkou polyethylenu). Dále jsou jako podložky využívány různé polyesterové fólie, které vynikají ve svých mechanických vlastnostech (výtisk téměř nelze roztrhnout), hladkém povrchu a zrcadlovém lesku. Na tyto podložky jsou pak nanášeny přijímací vrstvy, které jsou na základě svých vlastností rozděleny do tří základních skupin.

Konvenční cast-coated přijímací vrstvy jsou založeny na minerálním plnivu (kaolín) a organickém pojivu. Tyto vrstvy mohou být na povrchu lesklé, pololesklé i matné. Různých vzhledů povrchu lze docílit různým výrobním postupem a poměrem plnivo/pojivo. Tento typ nemá se stabilitou příliš velké problémy, musí se však vyhnout podmínkám extrémní vlhkosti.

Bobtnající přijímací vrstvy (swellable polymer) jsou vrstvy tvořeny směsí hydrofilních polymerů s různým stupněm zesíťování. Bobtnající vrstvy jsou svými vlastnostmi vhodné zejména pro tisk fotografií. Kontakt s inkoustem způsobí nabobtnání vrstvy, inkoust tak do vrstvy může proniknout a po odpaření rozpouštědla vznikne selektivně probarvený xerogel. Nevýhodou tohoto procesu je dlouhá doba bobtnání a fixace inkoustu, zato výsledný výtisk oplývá výbornou kvalitou obrazu. Z hlediska stability je tento typ rovněž bezproblémový, ale nesmí být uložen v příliš vlhkém prostředí.

Mikroporézní vrstvy jsou složeny z vysoce porézních syntetických sorbentů rozptýlených ve vhodném organickém pojivu. Díky obrovskému měrnému povrchu těchto sorbentů dojde při nanesení inkoustu k jeho rychlému průniku do vrstvy a k jeho fixaci v pórech. Rozpouštědlo se pak sice z pórů odpařuje delší dobu, ale svrchní část přijímací vrstvy je téměř okamžitě suchá a proto nelepí. Během odpaření rozpouštědla může výtisk mírně měnit barvu. Tato přijímací vrstva se těší velké popularitě a postupně nahrazuje obě předchozí. Velká slabina této přijímací vrstvy je však její extrémně vysoká porozita, která způsobuje problémy při dlouhodobém uložení⁸.

2.4.1 Vazba barviva na přijímací vrstvu

Správná fixace molekuly barviva k povrchu přijímací vrstvy je důležitá k zajištění vysoké optické hustoty, jasných barevných tónů, vysoké ostrosti, ale také příznivě ovlivňuje stálost výtisku a jeho odolnost proti vlhkosti.

Částice barviva inkoustu mohou být vázány na částice přijímací vrstvy mnoha různými způsoby chemické vazby. Iontové interakce (elektrostatické interakce a Coulombické vazby) vznikají při reakci inkoustu obsahujícího aniontové skupiny ve vodě rozpustné např. SO_3^{2-} , COO^- , PO_3^{3-} s kationtovými skupinami na povrchu přijímací vrstvy např. Ti^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} a NR_4^+ . Tyto interakce se řadí mezi silné a díky nim je kvalita tisku velmi dobrá.

Hydrofobní interakce se objevují u inkoustů s rozpouštědlovým základem, které ve své struktuře obsahují hydrofobní skupiny jako např. alkylové řetězce. Ty pak interagují s podobnými hydrofobními řetězci v přijímacích vrstvách. Hydrofobní interakce jsou v podstatě kombinací vodíkových můstků a van der Waalsových sil.

Inkoust také může obsahovat molekuly barviva, které obsahují ve vodě rozpustný řetězec, pomocí kterého se pak vážou k povrchu přijímací vrstvy. Takovýmto řetězcem mohou být např. polyethylenoxid a polyvinylalkohol².

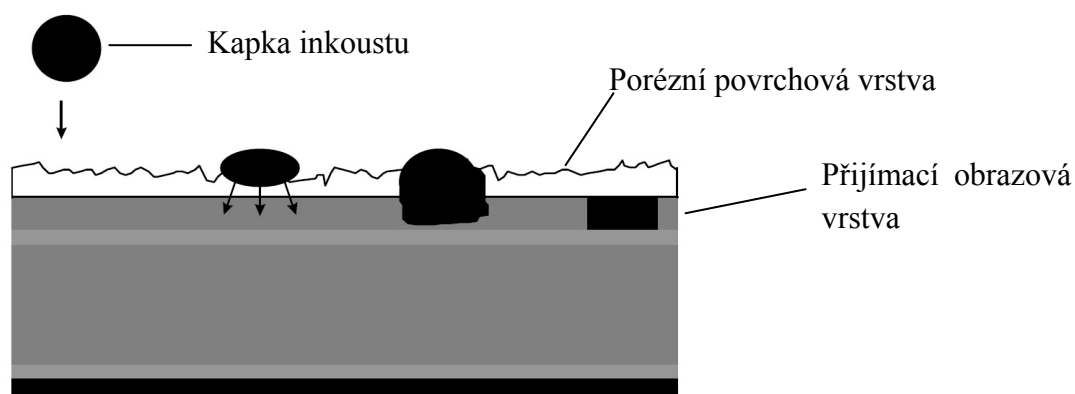
2.4.2 Vliv přijímací vrstvy na stabilitu výtisku

Stabilita výtisku z hlediska přijímací vrstvy je určena několika faktory. Základním faktorem je struktura, na které je přijímací vrstva založena. Přijímací vrstvy s proteinovou strukturou způsobují redukční blednutí nanesených barviv, zatímco barviva nanesená na přijímací vrstvy se strukturou celulózovou, polyhydroxy nebo polyesterovou podléhají blednutí oxidativnímu.

Mezi další významné vlastnosti přijímací vrstvy patří počet vrstev, jejich šířka, porozita, propustnost, ale také jejich pH. Anorganické oxidy jako SiO_2 a TiO_2 tvoří kyselé povrchy přijímací vrstvy, které pak ovlivňují rozpustnost inkoustu vedoucí ke krystalizaci nebo srážení jeho částic na povrchu papíru. Toho s výhodou využívají hydrazo formy žlutých, purpurových a černých barviv. Zásadité povrchy jsou tvořeny CaCO_3 a jsou výhodné pro azo formy barviv, které jsou stabilnější při vyšších hodnotách pH. Neutrální povrchy jsou tvořeny z oxidu hlinitého (Al_2O_3).

Důležitou složkou přijímací vrstvy jsou také aditiva, která mohou pozitivně ovlivnit stabilitu naneseného inkoustu. V závislosti na mechanismu blednutí se tak používají redukční činidla nebo antioxidanty, které zpomalují průběh blednutí.

Pro vysoce kvalitní tisk se nepoužívají běžné papíry, ale papíry pokryté jednou (*single layer*) nebo více speciálními vrstvami (*multi layer*). Svrchní povrchová vrstva bývá často porézní, což způsobí rychlý průnik inkoustu do obrazové přijímací vrstvy. Tyto povrchy jsou pak schopny zajistit inkoust na přijímací vrstvě a poskytovat ochranu proti blednutí. Průnik kapky inkoustu přes porézní povrchovou vrstvu do obrazové přijímací vrstvy je znázorněn na obrázku (Obr. 8). Takovéto nejběžněji používané polymerní povrchy obsahují methylcelulózu, karboxymethylcelulózu, polyvinylalkohol, polyakryláty a želatinu⁷.



Obr. 8 Průnik kapky inkoustu do vícevrstvého papíru⁷.

2.5 Blednutí inkoustového tisku

Inkousty obecně odolávají blednutí ve vakuu, ale při kontaktu se světlem, vzduchem, vlhkostí, různými nečistotami a materiálem, na který jsou aplikovány, ale také jiným inkoustem dochází k jejich rozkladu, což se opticky projeví jako blednutí. Blednutí většinou neprobíhá jako následek pouze jednoho mechanismu, ale jako následek několika mechanismů, které mohou probíhat zároveň nebo může docházet ke zpomalení nebo urychlení jednoho mechanismu vlivem druhého⁹.

Světlostálost patří k nejintenzivněji studovaným vlastnostem blednutí inkoustového tisku. Dopadající světlo na barviva nebo pigmenty je selektivně absorbováno a tím je změněno spektrum světla odraženého. Při této absorpci naráží fotony do molekuly barviva nebo do shluku molekul pigmentu a předávají jim svou energii. Molekula barviva se po takovémto dodání dostatečně velké energie rozloží. Pokud dojde k nárazu fotonu do shluku molekul pigmentu, energie se rozdělí mezi tyto molekuly a ty pak potřebují mnohem více podobných nárazů, aby došlo k jejich rozkladu. Proto pigmentové inkousty blednou pomaleji než barvivové¹⁰. Rychlost blednutí vlivem světla pak samozřejmě závisí na intenzitě světla a jeho spektrálním složení. Nejnebezpečnější pro inkoustový tisk je proto UV záření, které nese mnohem vyšší energii než viditelné světlo, a proto je také mnohem ničivější⁸.

Vlhkost je také nezanedbatelný faktor ovlivňující stabilitu výtisku. Obecně platí, že vlhkost urychluje degradaci inkoustového tisku. Oproti světlu je však méně destruktivní a dá se relativně dobře předpovídat a také omezit. Stupeň ovlivnění stability tisku vlhkostí pak závisí na kombinaci inkoust-nosné medium¹¹. Zvláště náchylné jsou pak bobtnající přijímací vrstvy, které se při kontaktu s vlhkostí poškozují. Společným problémem všech typů přijímacích vrstev je zvýšená difúze barvonosné složky inkoustu díky zvýšené vlhkosti. Při vlhkosti dlouhodobě vyšší než cca. 70% se vodní páry nasorbují do přijímací vrstvy. Molekuly barviva jsou díky nasorbované vodě pohyblivější a mohou se tak přesunovat do nepoťištěných oblastí. To způsobí nižší hranovou ostrost čárových prvků v obraze a může také docházet ke chromatografické separaci a následným barevným konturám v důsledku rozdílné pohyblivosti jednotlivých barviv.

Stálost inkoustového výtisku ovlivňuje rovněž *ovzduší*, ve kterém se nachází. Nejvýraznější prvek způsobující degradaci je ozón. Dále se při degradaci na vzduchu uplatňují různé nečistoty a polutanty např. oxidy dusíku nebo oxid siřičitý. Z hlediska přijímacích vrstev jsou na tom se stabilitou nejlépe bobtnající přijímací vrstvy, které jsou neporézní a proto do nich nemohou polutanty pronikat. Vrstvy cast-coated s nízkou porozitou se také dají označit za stabilní, nejméně stabilní jsou pak mikroporézní vrstvy⁸.

Pokud je inkoustový výtisk vystaven vzdušným polutantům může docházet k jeho degradaci oxidativním nebo reduktivním mechanismem. Vliv oxidů dusíku a oxidu siřičitého na blednutí je však zanedbatelný ve srovnání s ozónem. Ozón je velmi reaktivní a oxiduje molekuly barviv a pigmentů. Pigmenty jsou této oxidaci odolnější ve srovnání s barvivem. Degradace ozónem je nižší při použití bobtnající přijímací vrstvy, která pak k ozónu chová jako bariéra¹².

2.6 Katalytické blednutí

Katalytické blednutí (catalytic fading) je definováno jako vzájemný negativní vliv jednotlivých inkoustů na světlostálost jejich kombinace. To znamená, že plochy výtisku potištěné dvěma nebo více inkousty blednou mnohem rychleji než plochy potištěné pouze jedním čistým inkoustem. Je to způsobeno tím, že jeden inkoust obsahuje součást, která urychluje degradaci druhého. Např. žluté barvivo, která je samo o sobě stabilní bledne mnohem rychleji v zelených odstínech, kde je kombinováno s barvivem azurovým, které způsobuje jeho degradaci.

Katalytické blednutí má rychlejší průběh než samotné blednutí inkoustu vlivem světla. Je proto jevem velmi nežádoucím. Např. na výtisku obsahujícím přetiskové plochy i plochy čistých inkoustů mohou být přetisky katalytickým blednutím postiženy, zatímco plochy tvořené jedním inkoustem mohou zobrazovat barvu stále věrně.

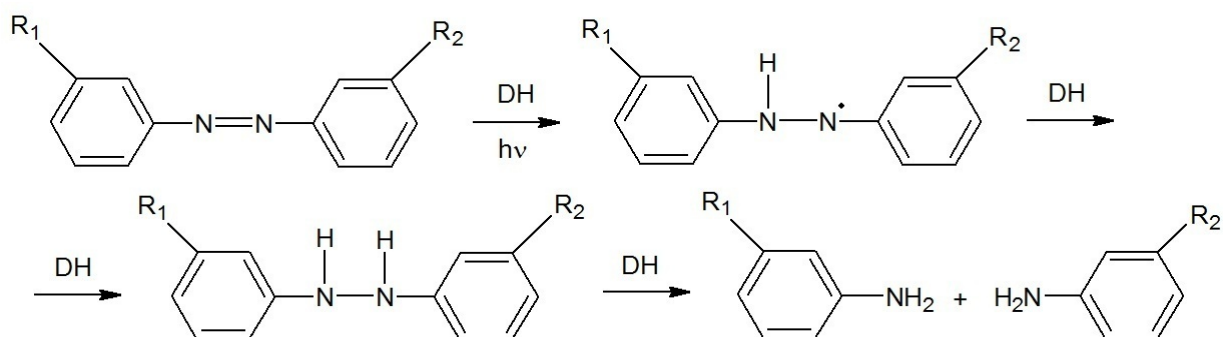
Katalytické blednutí se vyskytuje hlavně v středně a hustě potištěných místech. Proto jsou jim postiženy převážně tmavší odstíny barev. Světlejší barvy se vyskytují na plochách s nižším povrchovým krytím, v těchto místech pak nedochází k tak silnému promíchání inkoustů a katalytické blednutí je méně intenzivní. Podobný problém se vyskytuje při použití zředěných inkoustů. Ty pro zachování věrného zobrazení barvy musí být natištěny s vyšším povrchovým krytím, dojde tak k většímu promíchání inkoustů a katalytické blednutí se znovu objeví^{13,14,15,16}.

2.6.1 Mechanismus blednutí

Inkousty obsahují komponenty, které se mohou chovat jako fotokatalyzátory. Těmi se stanou, když je molekula v inkoustu excitována UV nebo viditelným zářením. Tyto fotokatalyzátory pak buď mohou iniciovat reakce vedoucí k degradaci nebo mohou předat svou energii jiné molekule barviva, která má nižší energetickou hodnotu excitovaného stavu. Pokud se molekula barviva nachází v excitovaném stavu, stává se velmi reaktivní a je náchylná k degradaci pokud se přebytku energie rychle nezbaví. Existují dva základní mechanismy degradace – *reduktivní mechanismus* a *oxidativní mechanismus*.

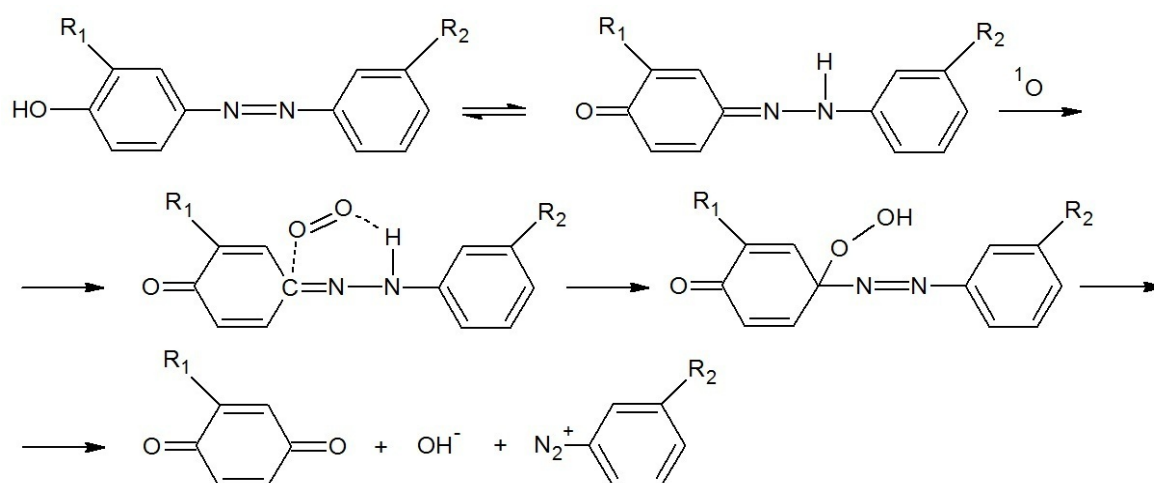
Oba tyto mechanismy jsou závislé na chemickém okolí inkoustu (nosná média, komponenty v inkoustu, okolní ovzduší).

Reduktivní mechanismus (Obr. 9) probíhá bez přístupu vzduchu, kdy je azo barvivo redukováno na odpovídající aminy. K iniciaci této fotoredukce je potřeba donor vodíku (alkoholy, aminy, ketony). Reakce je mnohem rychlejší, pokud donor vodíku nebo samotné barvivo jsou excitovány zářením.



Obr. 9 Schéma reductivního mechanismu blednutí⁹.

Oxidativní mechanismus (Obr. 10) způsobuje rovněž blednutí inkoustů. Iniciuje jej kyslík v singletovém stavu. Tato iniciace vede ke vzniku peroxidu, který podléhá rozkladu⁹.



Obr. 10 Schéma oxidativního mechanismu blednutí⁹.

2.7 Testy urychleného stárnutí

Nejpřesnějších výsledků testování světlostálosti lze dosáhnout vystavením vzorků přímo reálným podmínkám a dennímu světlu a počkat až vyblednou. Tento postup by však byl příliš zdlouhavý a nepohodlný. Proto se používají testy urychleného stárnutí. Tyto testy jsou schopny simulovat stárnutí výtisku za daných podmínek mnohokrát rychleji a tak poskytnout mnohem dříve data ke zpracování.

Testy urychleného stárnutí se obecně používají ze tří hlavních důvodů. Prvním je získání hodnocení kvality materiálu a získání informací o jeho chemické stabilitě a celkové výdrži. Druhý důvod je určení nebo „předpověď“ životnosti materiálu v předpokládaných podmín-

kách. Za třetí, díky tomuto urychlení je možno odhalit mechanismus degradace materiálu a následně se pokusit o jeho zpomalení nebo zastavení.

V dnešní době se testy urychleného stárnutí provádějí hlavně xenonovými lampami, které simulují venkovní osvětlení nebo denní světlo filtrované přes okenní sklo. K simulaci umělého domácího osvětlení se používají fluorescentní lampy. Nevýhoda těchto testů je v selhání reciprocity. To znamená, že např. 1 rok exponování výtisku 10 000 lx světla by se měl rovnat 20 rokům exponování 500 lx. Tato skutečnost však nenastává a ve skutečnosti kratší doba s vyšší intenzitou poškodí výtisk méně než delší doba s intenzitou nižší^{10,17,18}.

2.8 Barva a její vnímání

Barva a barevnost je bezprostředně spojena s vnímáním barvy, barevným vjemem. Barevný vjem vzniká, když viditelné světlo dopadá do zrakového systému oka. Viditelné světlo označujeme jako elektromagnetické záření o vlnových délkách z intervalu 380–780 nm. Výsledná barva světla závisí na jeho vlnové délce. Světlo kratších vlnových délek vyvolává vjem fialové a modré barvy, světlo střední vlnové délky zelené, žluté a oranžové, světlo o nejdelších vlnových délkách pak vjem červené barvy. Barevný vjem lze zjednodušeně označit jako výsledek vzájemného působení třech faktorů: 1. pozorovaná barevná plocha, 2. osvětlení, 3. citlivost zrakového systému.

Barevná plocha pohlcuje světlo určitých vlnových délek, zatímco světla jiných vlnových délek odráží. Tato vlastnost barevné plochy je charakterizována odrazovým (remisním) spektrem. Pokud se však jedná o pozorování světla procházejícího plochou, mluvíme o tzv. transmisním spektru.

Osvětlení je popsáno spektrální distribucí osvětlení, která nám sděluje, jaké je poměrné zastoupení jednobarevných světél v celkovém světle. Červené světlo obsahuje pouze podíly s vlnovými délkami kolem 630 nm, zelené světlo kolem 495nm, modré světlo 420 nm a bílé světlo je složeno kombinací všech těchto světél.

Po dopadu na barevnou plochu se světlo odráží. V závislosti na odrazovém spektru se však odráží pouze světlo některých vlnových délek, světlo jiných vlnových délek je pohlceno. Odražené světlo tak nese do světlocitlivých buněk zrakového systému oka informaci o barvě povrchu. Světlocitlivé buňky nacházející se ve zrakovém systému jsou tzv. tyčinky a čípky. Tyčinky jsou sice citlivější, ale barvu vnímají čípky. Čípky jsou tři druhů, každý je citlivý na jinou barvu. Jeden druh vnímá červené světlo, druhý modré a třetí zelené. Tyto tři druhy čípků se podráždí každý různě v závislosti na spektrálním složení světla a výsledkem je barevný vjem. Barevný vjem charakterizují tři atributy:

- Světlost, jas – popisuje vlastnost barvy podle měřítka „světlá – tmavá“.
- Odstín, barevný tón – jedná se o vlastnost, pomocí které se odlišuje jedna barva od druhé (červená se liší od zelené, modrá od žluté).
- Sytost, chroma – vyjadřuje stupeň odlišnosti dané barvy od barvy šedé o stejné světlosti, vyjadřuje rozsah „zředění“ daného odstínu bílou.

2.8.1 Měření barvy

Měření barvy je založeno na systémech a standardech vypracovaných a vydaných *Mezinárodní komisí pro osvětlení* (Commission Internationale de l'Eclairage – CIE). Rozhodující krok ve standardizaci měření barvy provedla CIE roku 1931. Definovala nejdůležitější prvky barvy jako standardní zdroje osvětlení, podmínky osvětlení, detekce odraženého světla, definice spektrální citlivosti detektorů zavedením standardního pozorovatele a také doporučila způsoby vyhodnocení získaných údajů.

CIE definovala více druhů *standardních osvětlení*. Nejpoužívanější z nich jsou standardní osvětlení A, které odpovídá umělému osvětlení žárovkou a standardní osvětlení D, které odpovídá dennímu světlu. Nejčastěji se v kolorimetrii využívá standardní osvětlení D₆₅, které popisuje průměrné denní osvětlení interiéru. Spektrální citlivost fotometru pro základní tři barvy barevného vidění je určena *standardním pozorovatelem*. Jeho funkce představují spektrální citlivost průměrného lidského oka na základní tři barvy – červenou, zelenou, modrou (RGB). Tyto funkce jsou nazvány CIE trichromatické členitele \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} , které jsou také označovány jako 2° standardní pozorovatel (odpovídají pozorování barevného pole pod úhlem 2°). Později však CIE definovala ještě doplňkové trichromatické členitele \bar{x}_{10} , \bar{y}_{10} , \bar{z}_{10} pro 10° standardního pozorovatele. Tyto trichromatické členitele definují jak se barevný signál při měření barvy transformuje na tři trichromatické složky X, Y, Z, které jednoznačně popisují barvu.

Trichromatické složky se vypočítají podle vztahů (1), (2), (3), kde $R(\lambda)$ je spektrální reflektance, $\Phi^0(\lambda)$ je spektrální distribuce osvětlení, \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} jsou funkce trichromatických činitelů a K je normalizační konstanta určená vztahem (4).

$$X = K \sum_{\lambda=380}^{780} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \quad (1)$$

$$Y = K \sum_{\lambda=380}^{780} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \quad (2)$$

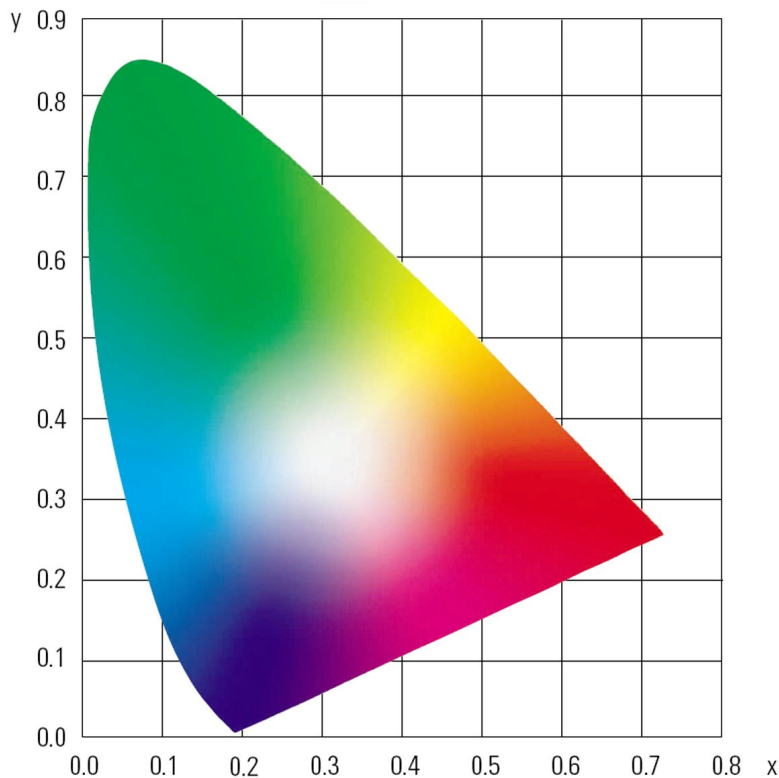
$$Z = K \sum_{\lambda=380}^{780} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \quad (3)$$

$$K = \frac{100}{\sum \Phi^0(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)} \quad (4)$$

Trichromatické souřadnice (5) se získávají normováním jednotlivých trichromatických složek.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z}; z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (5)$$

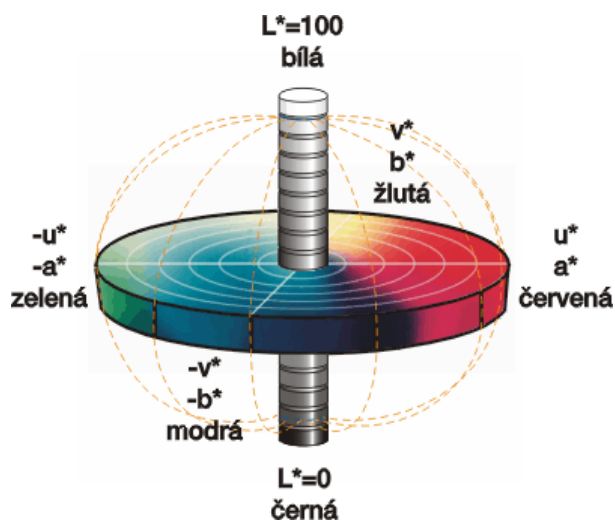
Jelikož $x + y + z = 1$, pro definici barvy stačí dvě trichromatické souřadnice x a y , které spolu s trichromatickou složkou Y určují polohu barvy v barevném prostoru CIE xyY . Tento prostor (Obr. 11) se nazývá kolorimetrický trojúhelník (chromatický diagram).



Obr. 11 CIE xyY barevný prostor.

Obvod tohoto trojúhelníku odpovídá škále spektrálních barev viditelného světla. Barvy po obvodu jsou syté, pestré, zatímco barvy ve středu trojúhelníka odpovídají bílé, černé a různým stupňům šedi.

Barevný systém CIE xyY však není úplně dokonalý, protože barevné rozdíly odpovídající stejným rozdílům barevného vjemu se v této rovině zobrazují nestejně dlouhými úsečkami. Proto roku 1976 CIE vytvořila dva alternativní barevné prostory CIELAB a CIELUV (Obr. 12). Hodnoty souřadnic těchto barevných prostorů se získávají přepočtem z trichromatických složek dané barvy podle vztahů (6), (7), (8). Tyto prostory jsou pravoúhlé s nepestrými barvami (bílá, černá, stupně šedé) na vertikální ose, která je označena L^* a reprezentuje měrnou světlost. Chromatické osy a^* a b^* , resp. u^* a v^* leží ve směru červená zelená (a^* , u^*) a ve směru žlutá modrá (b^* , v^*).



Obr. 12 Barevný prostor CIE $L^*a^*b^*$, CIE $L^*u^*v^*$.

$$L^* = 116 \cdot \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (6)$$

$$a^* = 500 \cdot \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (7)$$

$$b^* = 200 \cdot \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (8)$$

Při hodnocení odlišnosti nebo shodnosti barev má klíčový význam číselné vyjádření rozdílu barev. Veličina charakterizující tento rozdíl barev se nazývá barvová odchylka – ΔE^*_{ab} . Barvová odchylka definuje celkovou barevnou odlišnost dvou barev, bere do úvahy i rozdíl světlosti a rozdíl v chromatické rovině, proto je vhodná pro posuzování kvality tisku. Hodnota ΔE^*_{ab} se vypočítá podle vztahu (9) a v tabulce (Tabulka 2) je uvedeno hodnocení rozdílu podle velikosti barevné odchylky^{1,19,20}.

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (9)$$

Tabulka 2 Hodnocení rozdílu barvové odchylky.

Hodnocení barvové odchylky	
ΔE^*_{ab}	rozdíl
0,0–0,2	nepostřehnutelný
0,2–0,5	velmi slabý
0,5–1,5	slabý
1,5–3,0	jasně postřehnutelný
3,0–6,0	střední
6,0–12,0	výrazný
12,0–16,0	velmi výrazný
>16,0	rušící

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použitá zařízení a chemikálie

3.1.1 Zařízení a vybavení laboratoře

- Spektrofotometr Gretag MacBeth Spectrolino
- Epson Stylus Photo R220
- Q-SUN Xenon Test Chamber, Model Xe-1-B/S

3.1.2 Barvivové inkousty, MIS Associates, Inc:

- Black ESC-R200-4-K (MIS Dyebase)
- Cyan ESC-R200-4-C (MIS Dyebase)
- Light Cyan ESC-R200-4-LC (MIS Dyebase)
- Magenta ESC-R200-4-M (MIS Dyebase)
- Light Magenta ESC-R200-4-LM (MIS Dyebase)
- Yellow ESC-R200-4-Y (MIS Dyebase)

3.1.3 Použitý software

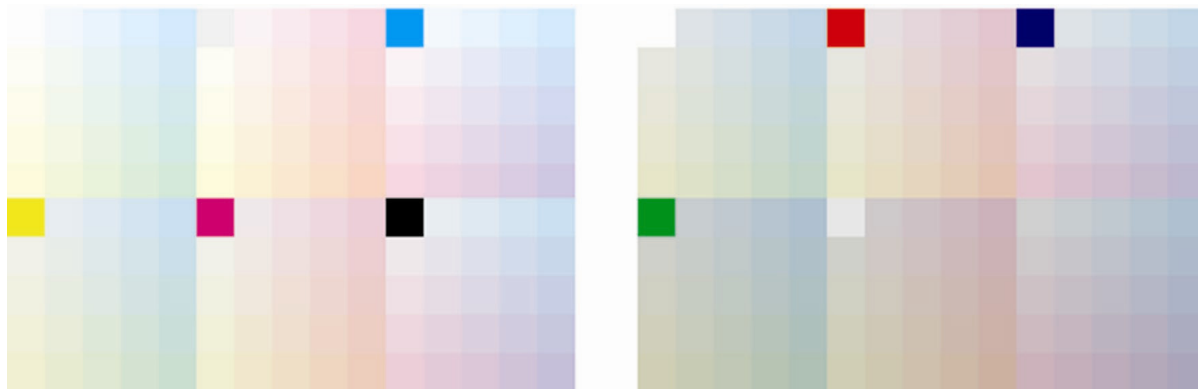
- Microsoft[®] Office Word 2003
- Microsoft[®] Office Excel 2003
- Adobe[®] Photoshop[®] CS2 9.0
- Gretag Macbeth[™] KeyWizard 2.5
- Gretag Macbeth[™] ProfileMaker 5.0.5

3.1.4 Použitý papír

- Foma 1224, 120 g·m⁻²

3.2 Příprava vzorků

Byla připravena testovací škála pro test urychleného stárnutí v grafickém editoru Adobe Photoshop. Tato škála se skládala ze dvou tabulek o rozměrech 9×6 cm (Obr. 13). Každá tabulka obsahovala 10 řádků a 15 sloupců, čili 150 políček. Tato políčka měla různou barvu a byla tvořena přetiskem inkoustů barev CMYK s postupně rostoucím množstvím použitého inkoustu jak je naznačeno ve schematické tabulce (Tabulka 3). K tisku byla použita tiskárna Epson Stylus Photo R220 a papír Foma 1224, 120 g·m⁻². Jako první byl natištěn azurový inkoust, druhý purpurový, pak žlutý a nakonec byl tištěn černý inkoust.



Obr. 13 Testovací škály.

Připravené tabulky byly přeměřeny spektrofotometrem Gretag MacBeth Spectrolino (Obr. 14) a byly umístěny do testu urychleného stárnutí Q-SUN Xenon Test Chamber, Model Xe-1-B/S (Obr. 14). Zde byly vzorky exponovány xenonovou výbojkou s intenzitou ozáření 0,90 W·m⁻²·nm⁻¹ při vlnové délce 420 nm. Část UV záření byla odfiltrována „okenním“ filtrem (window filter). Zpočátku byly obrazce exponovány po 4 hodinách, poté byl čas expozice prodloužen na 8 hodin. Vždy po expozici byly vzorky přeměřeny spektrofotometrem. Celkem expozice probíhala 80 hodin.



Obr. 14 Spektrofotometr Gretag MacBeth Spectrolino (vlevo), Q-SUN Xenon Test Chamber, Model Xe-1-B/S (vpravo).

Tabulka 3 Procentuelní zastoupení inkoustů ve vzorku.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	0	5C	10C	15C	20C	5K	5M	10M	15M	20M	100C	5C	10C	15C	20C
2	5Y	5C 5Y	10C 5Y	15C 5Y	20C 5Y	5Y	5M 5Y	10M 5Y	15M 5Y	20M 5Y	5M	5C 5M	10C 5M	15C 5M	20C 5M
3	10Y	5C 10Y	10C 10Y	15C 10Y	20C 10Y	10Y	5M 10Y	10M 10Y	15M 10Y	20M 10Y	10M	5C 10M	10C 10M	15C 10M	20C 10M
4	15Y	5C 15Y	10C 15Y	15C 15Y	20C 15Y	15Y	5M 15Y	10M 15Y	15M 15Y	20M 15Y	15M	5C 15M	10C 15M	15C 15M	20C 15M
5	20Y	5C 20Y	10C 20Y	15C 20Y	20C 20Y	20Y	5M 20Y	10M 20Y	15M 20Y	20M 20Y	20M	5C 20M	10C 20M	15C 20M	20C 20M
6	100Y	5C 5K	10C 5K	15C 5K	20C 5K	100M	5M 5K	10M 5K	15M 5K	20M 5K	100K	5C 5K	10C 5K	15C 5K	20C 5K
7	5Y 5K	5C 5Y 5K	10C 5Y 5K	15C 5Y 5K	20C 5Y 5K	5Y 5K	5M 5Y 5K	10M 5Y 5K	15M 5Y 5K	20M 5Y 5K	5M 5K	5C 5M 5K	10C 5M 5K	15C 5M 5K	20C 5M 5K
8	10Y 5K	5C 10Y 5K	10C 10Y 5K	15C 10Y 5K	20C 10Y 5K	10Y 5K	5M 10Y 5K	10M 10Y 5K	15M 10Y 5K	20M 10Y 5K	10M 5K	5C 10M 5K	10C 10M 5K	15C 10M 5K	20C 10M 5K
9	15Y 5K	5C 15Y 5K	10C 15Y 5K	15C 15Y 5K	20C 15Y 5K	15Y 5K	5M 15Y 5K	10M 15Y 5K	15M 15Y 5K	20M 15Y 5K	15M 5K	5C 15M 5K	10C 15M 5K	15C 15M 5K	20C 15M 5K
10	20Y 5K	5C 20Y 5K	10C 20Y 5K	15C 20Y 5K	20C 20Y 5K	20Y 5K	5M 20Y 5K	10M 20Y 5K	15M 20Y 5K	20M 20Y 5K	20M 5K	5C 20M 5K	10C 20M 5K	15C 20M 5K	20C 20M 5K
11	0	5C 10K	10C 10K	15C 10K	20C 10K	100M 100Y	5M 10K	10M 10K	15M 10K	20M 10K	100C 100M	5C 10K	10C 10K	15C 10K	20C 10K
12	5Y 10K	5C 5Y 10K	10C 5Y 10K	15C 5Y 10K	20C 5Y 10K	5Y 10K	5M 5Y 10K	10M 5Y 10K	15M 5Y 10K	20M 5Y 10K	5M 10K	5C 5M 10K	10C 5M 10K	15C 5M 10K	20C 5M 10K
13	10Y 10K	5C 10Y 10K	10C 10Y 10K	15C 10Y 10K	20C 10Y 10K	10Y 10K	5M 10Y 10K	10M 10Y 10K	15M 10Y 10K	20M 10Y 10K	10M 10K	5C 10M 10K	10C 10M 10K	15C 10M 10K	20C 10M 10K
14	15Y 10K	5C 15Y 10K	10C 15Y 10K	15C 15Y 10K	20C 15Y 10K	15Y 10K	5M 15Y 10K	10M 15Y 10K	15M 15Y 10K	20M 15Y 10K	15M 10K	5C 15M 10K	10C 15M 10K	15C 15M 10K	20C 15M 10K
15	20Y 10K	5C 20Y 10K	10C 20Y 10K	15C 20Y 10K	20C 20Y 10K	20Y 10K	5M 20Y 10K	10M 20Y 10K	15M 20Y 10K	20M 20Y 10K	20M 10K	5C 20M 10K	10C 20M 10K	15C 20M 10K	20C 20M 10K
16	100Y 100C	5C 20K	10C 20K	15C 20K	20C 20K	10K	5M 20K	10M 20K	15M 20K	20M 20K	20K	5C 20K	10C 20K	15C 20K	20C 20K
17	5Y 20K	5C 5Y 20K	10C 5Y 20K	15C 5Y 20K	20C 5Y 20K	5Y 20K	5M 5Y 20K	10M 5Y 20K	15M 5Y 20K	20M 5Y 20K	5M 20K	5C 5M 20K	10C 5M 20K	15C 5M 20K	20C 5M 20K
18	10Y 20K	5C 10Y 20K	10C 10Y 20K	15C 10Y 20K	20C 10Y 20K	10Y 20K	5M 10Y 20K	10M 10Y 20K	15M 10Y 20K	20M 10Y 20K	10M 20K	5C 10M 20K	10C 10M 20K	15C 10M 20K	20C 10M 20K
19	15Y 20K	5C 15Y 20K	10C 15Y 20K	15C 15Y 20K	20C 15Y 20K	15Y 20K	5M 15Y 20K	10M 15Y 20K	15M 15Y 20K	20M 15Y 20K	15M 20K	5C 15M 20K	10C 15M 20K	15C 15M 20K	20C 15M 20K
20	20Y 20K	5C 20Y 20K	10C 20Y 20K	15C 20Y 20K	20C 20Y 20K	20Y 20K	5M 20Y 20K	10M 20Y 20K	15M 20Y 20K	20M 20Y 20K	20M 20K	5C 20M 20K	10C 20M 20K	15C 20M 20K	20C 20M 20K

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky byly získány z odrazových spekter změřených spektrofotometrem Gretag MacBeth Spectrolino. Z těchto hodnot byly spočítány hodnoty CIE $L^*a^*b^*$ a barvová odchylka ΔE^*_{ab} podle vztahu (9). Barvové odchylky každého políčka byly počítané po každé dílčí expozici.

Výpočet koncentrací inkoustu na vybraných políčkách byl proveden na základě Lambert-Beerova zákona (10). Nejdříve však musely být změřeny různé koncentrace inkoustu ve vodném roztoku, abychom získali molární absorpční koeficient ε pro každý inkoust ($\varepsilon_C=1,94 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\varepsilon_M=8,64 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\varepsilon_Y=1,4 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$A = -\log R = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad l = \text{konst}, \quad c = \frac{-\log R}{\varepsilon} \quad (10)$$

Koncentrace inkoustů na přetiskových políčkách (např. 10M 10Y) byly vypočteny pro oba inkousty ze změřených reflektančních spekter. Tato spektra byla rozložena metodou nejmenších čtverců podle vztahu (11). Výpočet byl proveden pomocí programu MatLab.

$$S(a, b) = \sum_0^i (ax_i + by_i - z_i)^2 \quad (11)$$

Reflektanční spektra čistých inkoustů byla známá (x a y), stejně tak jako spektra přetiskových políček (z). Koeficienty a a b byly vypočítány při minimalizování funkce (11) kde x_i a y_i znázorňuje reflektanci čistých inkoustů při vlnové délce i , z_i je reflektance přetiskového políčka při vlnové délce i (vlnové délky byly použity od 380 do 710 nm s krokem 10 nm). Reflektanční spektra korigovaná koeficienty a a b byla použita pro výpočet koncentrace podle Lambert-Beerova zákona (10).

Na základně vypočtených hodnot barvové odchylky byla sestavena mapa barvových odchylek pro všechna políčka (Tabulka 4). Z této tabulky je patrné, že silně blednou inkousty na přetiskových políčkách, kde byly natištěny s 20% stupněm plošného krytí. Největších barvových odchylek však dosahuje čistý žlutý inkoust bez přetisku jiným inkoustem. Z tabulky (Tabulka 4) a grafů (Obr. 16, Obr. 17, Obr. 18) můžeme vyzorovat zajímavý jev. Čím vyšší byl stupeň plošného krytí přetiskovaného černého inkoustu, tím nižší byly barevné odchylky inkoustů CMY. Tento jev můžeme pozorovat jak na přetiskových políčkách, tak i na políčkách s čistými inkousty. Černý inkoust tak měl na daném povrchu ochrannou funkci.

Z grafu četností barvových odchylek (Obr. 15) vidíme, že nejrychleji vzorky bledly zpočátku testu, pak bylo blednutí méně intenzivní. Se zvyšující se dávkou ozáření se zvyšuje distribuce barvových odchylek a zvyšuje se četnost vyšších barvových odchylek.

Dále byly sestrojeny grafy přetisku políček dvojicí inkoustů CMY bez použití inkoustu K (Obr. 19, Obr. 20, Obr. 21). V grafech (Obr. 19) vidíme, že azurový inkoust je velmi stálý a téměř nepodléhá blednutí. Žlutý inkoust bledne poměrně rychle a z grafu (Obr. 19) lze postřehnout mírný katalytický účinek azurového inkoustu na žlutý. Tento účinek je však velmi slabý a proto téměř zanedbatelný.

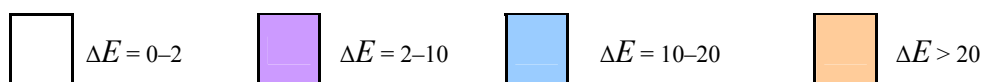
V grafech přetisku purpurového a žlutého inkoustu (Obr. 20) vidíme opět poměrně rychlé blednutí žlutého inkoustu, které je téměř shodné s blednutím žlutého inkoustu v kombinaci s purpurovým inkoustem. Purpurový inkoust také bledne celkem intenzivně a můžeme si všimnout, že přetiskové políčko bledne méně než políčko s čistým purpurovým inkoustem

bez přetisku, katalytické blednutí se nevyskytuje. To je nejspíše způsobeno tím, že žlutý inkoust v tomto případě hraje roli žlutého filtru. Denní světlo obsahuje nejvíce modrého světla a část tohoto světla je žlutým inkoustem pohlcována, a proto purpurový inkoust může být žlutým inkoustem částečně chráněn. Na přetiskových polích je žlutý inkoust nad purpurovým (viz. kap. 3.2).

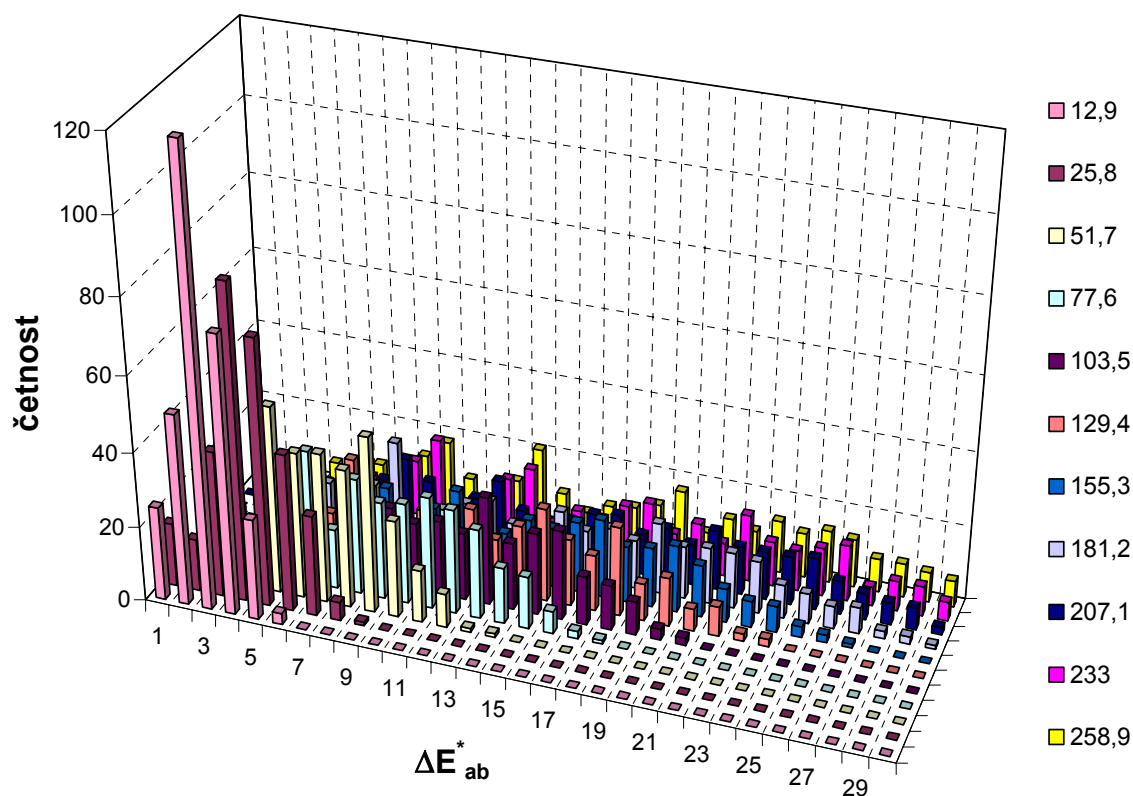
V případě přetisku azurového a purpurového inkoustu se podle grafu (Obr. 21) objevují podobné situace jako v předchozích případech. Azurový inkoust se jeví jako stabilní a purpurový bledne celkem rychle. Dochází zde však k anomálii, že zpočátku přetiskové políčko bledne rychleji než políčko s čistým inkoustem, ale později se možný katalytický účinek vytrácí a přetisk bledne pomaleji než čistý inkoust. Toto může být způsobeno nejspíše chybou při výpočtu koncentrací metodou nejmenších čtverců. S rostoucí koncentrací inkoustu tato chyba roste a dosahuje 10–20 %.

Další nepřesnost ovlivňující všechny výsledky lze vyčíst z grafu absorpčních spekter jednotlivých inkoustů (Obr. 22). Optická hustota každého barviva byla měřena při jejím maximu (při její charakteristické vlnové délce). Podíváme-li se pozorně na spektrum žlutého inkoustu, vidíme, že při maximu jeho absorpce není absorpce purpurového a azurového inkoustu nulová a tak ovlivňuje měření. Stejná situace nastává u purpurového inkoustu, kde rovněž při maximu jeho absorpce nejsou absorpce ostatních inkoustů nulové a ovlivňují měření. Azurový inkoust je touto chybou postižen nejméně.

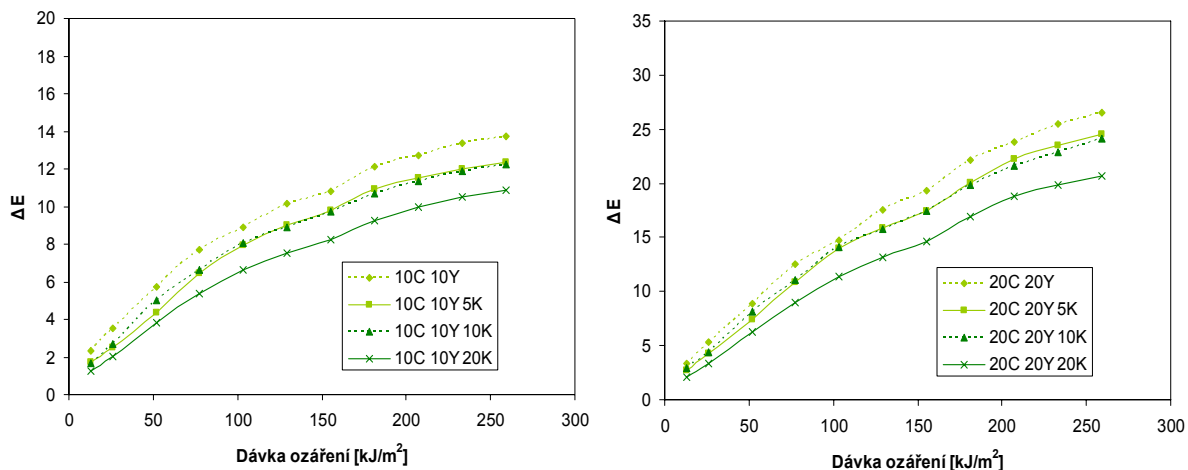
Tabulka 4 Mapa barvových odchylek po 80 hodinách expozice.



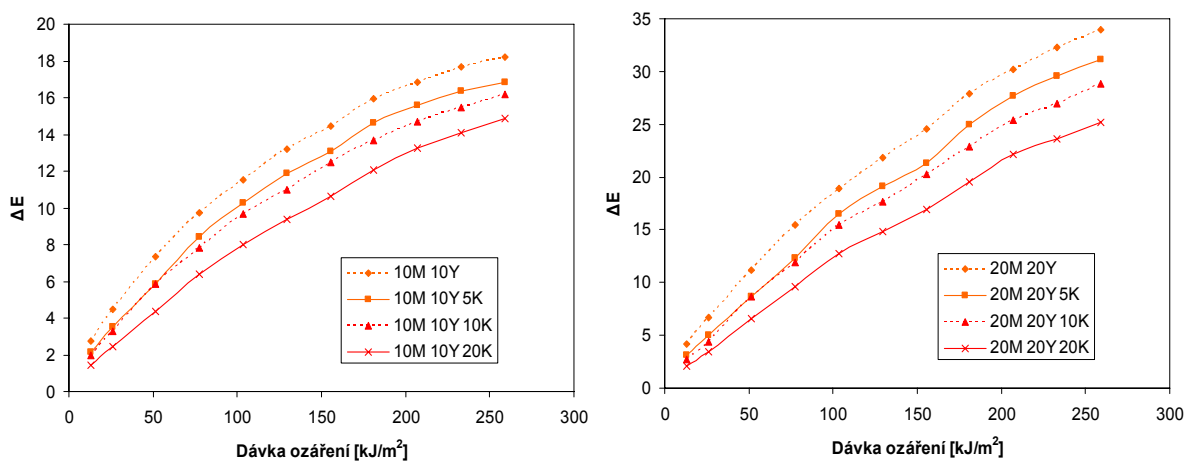
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	6,5	7,1	7,8	8,5	8,8	6,7	13,1	20,0	26,4	32,5	11,9	7,3	8,1	8,7	9,3
2	6,7	5,4	4,6	3,8	3,1	6,6	9,3	15,7	22,4	28,2	12,9	12,9	13,0	13,0	12,9
3	17,0	15,3	13,7	12,4	11,6	16,8	15,7	18,2	22,7	27,8	19,5	18,9	18,5	18,3	17,7
4	26,4	23,6	21,5	19,9	18,4	25,5	23,1	23,6	25,8	29,3	25,9	24,8	24,1	23,2	22,1
5	34,9	31,8	29,8	28,1	26,5	35,2	32,3	31,5	32,2	34,0	31,8	30,2	29,3	27,6	26,4
6	20,4	7,3	7,8	8,3	8,6	32,6	12,6	18,8	24,9	30,2	18,6	7,4	7,9	8,4	8,9
7	5,3	4,5	3,8	3,3	3,2	5,6	8,6	14,7	20,8	26,4	12,6	12,6	12,5	12,4	12,5
8	15,8	13,9	12,4	11,8	10,7	15,4	14,4	16,8	21,6	26,5	18,8	18,5	17,9	17,5	17,0
9	24,9	22,4	20,2	20,1	18,2	24,0	21,7	21,9	24,3	28,0	25,2	24,4	23,3	22,2	21,5
10	33,1	31,1	28,2	26,4	24,6	32,5	29,8	28,7	29,4	31,1	30,0	28,6	27,5	25,7	24,8
11	6,7	7,6	8,2	8,4	8,7	18,3	12,6	18,5	24,2	29,7	11,1	7,6	7,9	8,0	8,2
12	5,8	4,8	4,6	4,3	4,0	5,6	8,8	14,4	20,5	26,0	12,5	12,5	12,4	12,2	11,8
13	14,7	13,2	12,3	11,1	10,1	13,8	13,1	16,2	20,6	25,3	18,3	17,6	17,0	16,6	15,9
14	21,9	20,3	19,0	17,7	16,6	21,2	18,9	20,1	22,5	25,9	23,7	22,6	21,5	20,4	19,4
15	31,4	28,8	27,3	25,6	24,2	30,3	27,6	26,5	27,5	28,8	28,8	27,3	25,6	24,1	22,9
16	7,8	9,2	9,1	9,1	9,1	7,5	13,5	17,5	22,5	27,0	9,2	8,9	8,9	8,8	8,8
17	6,5	6,0	5,7	5,5	5,1	6,6	9,3	13,8	18,9	23,4	13,0	12,4	12,0	11,6	11,6
18	12,4	11,6	10,9	10,4	9,5	11,8	12,2	14,8	18,7	22,9	17,6	16,9	16,3	15,7	15,4
19	18,6	17,6	17,2	15,7	14,9	17,8	17,1	17,8	20,3	23,7	22,8	21,4	20,7	19,7	19,3
20	25,4	23,6	22,8	21,9	20,7	24,7	23,2	22,4	23,3	25,2	26,6	25,3	24,8	23,5	22,5



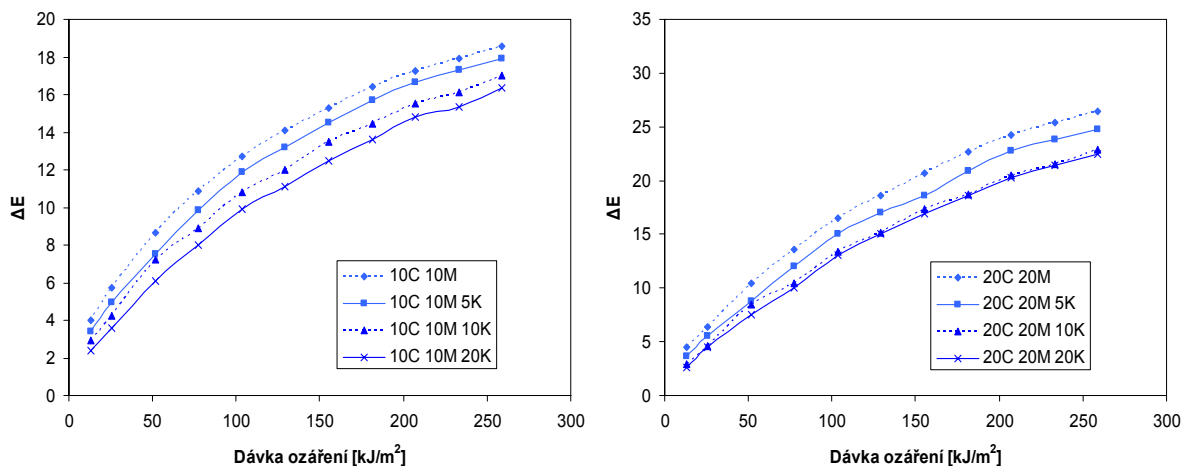
Obr. 15 Četnost barvových odchylek pro každou dávku ozáření v $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ při 420 nm.



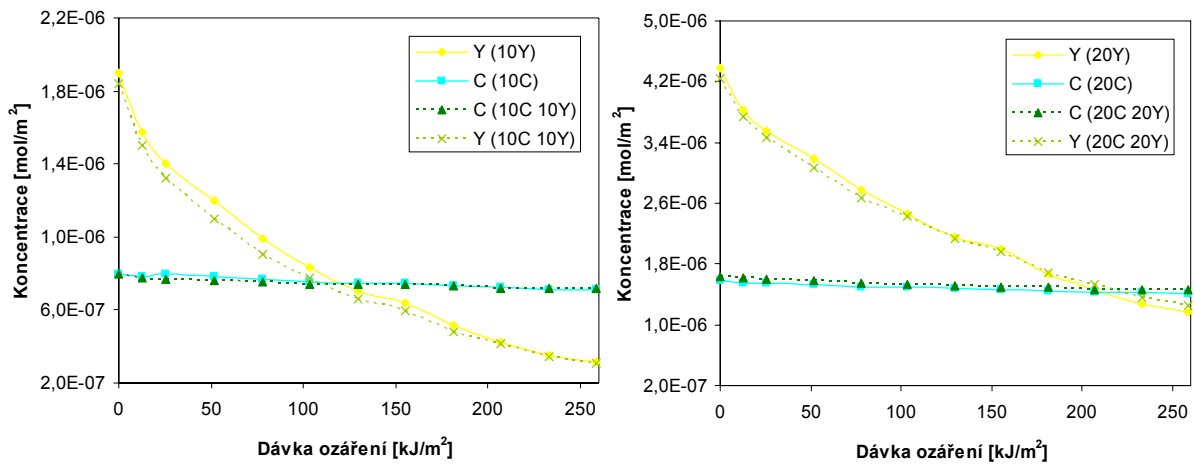
Obr. 16 Vliv černé na 10% přetisk azurové se žlutou (vlevo), vliv černé na 20% přetisk azurové se žlutou (vpravo).



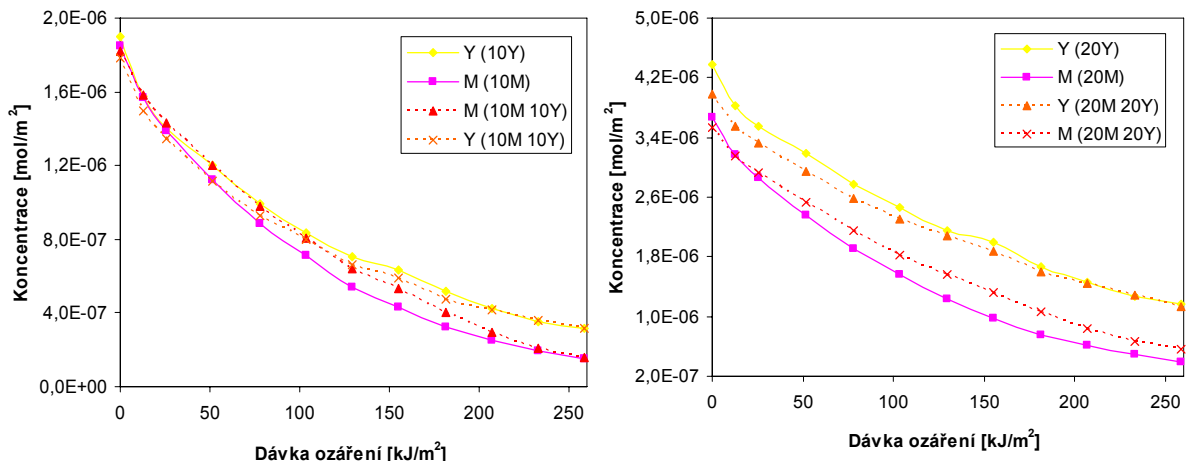
Obr. 17 Vliv černé na 10% přetisk purpurové se žlutou (vlevo), vliv černé na 20% přetisk purpurové se žlutou (vpravo).



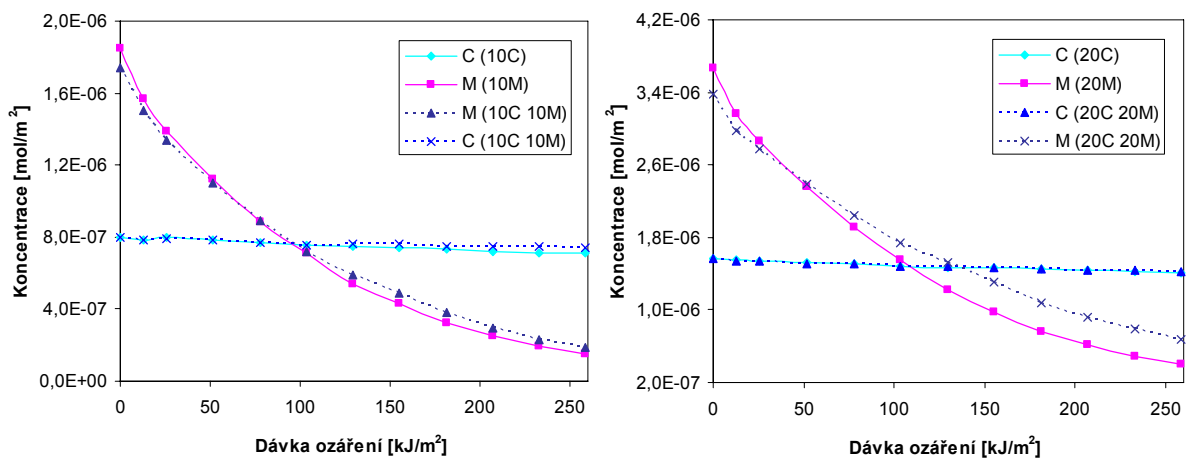
Obr. 18 Vliv černé na 10% přetisk azurové s purpurovou (vlevo), vliv černé na 20% přetisk azurové s purpurovou (vpravo).



Obr. 19 Přetisk 10% azurové a 10% žluté (vlevo), přetisk 20% azurové a 20% žluté (vpravo).



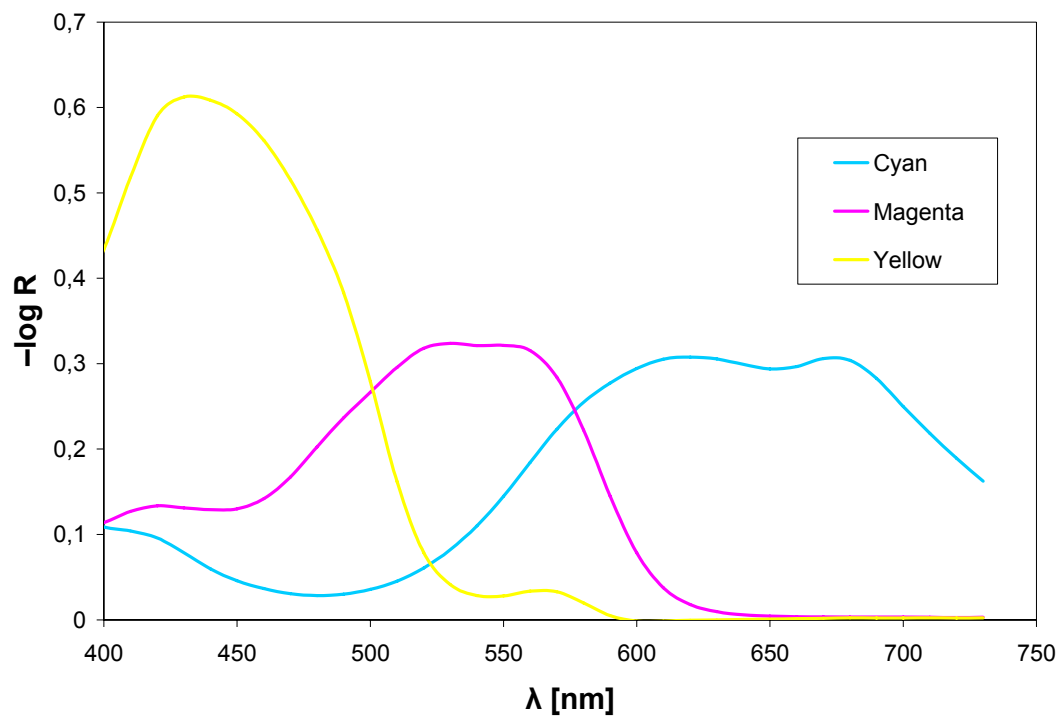
Obr. 20 Přetisk 10% purpurové a 10% žluté (vlevo), přetisk 20% purpurové a 20% žluté (vpravo).



Obr. 21 Přetisk 10% azurové a 10% purpurové (vlevo), přetisk 20% azurové a 20% purpurové (vpravo).

Tabulka 5 Optické hustoty ($-\log R$) 10% a 20% přetiskových políček na začátku pokusu.

CMY	$-\log R$
10C (10C 10Y)	1,55E-01
10Y (10C 10Y)	2,57E-01
20C (20C 20Y)	3,17E-01
20Y (20C 20Y)	5,94E-01
10M (10M 10Y)	1,58E-01
10Y (10M 10Y)	2,50E-01
20M (20M 20Y)	3,06E-01
20Y (20M 20Y)	5,57E-01
10C (10C 10M)	1,54E-01
10M (10C 10M)	1,51E-01
20C (20C 20M)	3,04E-01
20M (20C 20M)	2,92E-01



Obr. 22 Absorpční spektra jednotlivých barviv na políčkách 20C, 20M a 20Y před začátkem pokusu.

5 ZÁVĚR

Sledovala se degradace barviv inkoustového tisku pomocí testu urychleného stárnutí v xenotestu na papíře Foma 1224, $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Na tento papír byla natisknuta testovací škála. Připravené vzorky byly exponovány xenonovou výbojkou po různé časy až do 80 hodin. Po skončení každé expozice byla přeměřena odrazová spektra a z nich byla vypočtena barvová odchylka ΔE_{ab}^* .

Barvové odchylky byly vyhodnoceny po každé expozici a zjistilo se, že nejméně světlostálý je žlutý inkoust, protože políčka, na kterých byl použit bledla velmi rychle nejen v přetisku ale i s čistým žlutým inkoustem. Nejmenších barvových odchylek dosahovala políčka obsahující čistý azurový inkoust bez přetisku. Ten byl proto vyhodnocen jako nejvíce světlostálý. Obecně pak bylo zjištěno, že barvová odchylka políček roste s rostoucím stupněm plošného krytí žlutého nebo purpurového inkoustu.

Zajímavé zjištění přinesl přetisk políček černým inkoustem. Bylo zjištěno, že s rostoucím stupněm plošného krytí černého inkoustu klesají barvové odchylky všech políček. Černý inkoust tak měl v tomto případě na daném povrchu ochrannou funkci.

Pomocí metody nejmenších čtverců a programu MatLab byly vypočteny koncentrace inkoustu na jednotlivých políčkách po každé expozici. Z hodnot koncentrací vybraných políček (10% přetisky a 20% přetisky dvojice inkoustů CMY) byly sestrojeny grafy závislosti koncentrace na dávce ozáření. Na základě těchto grafů se zjistilo, že inkousty na daném povrchu bledly relativně rychle, ale katalytický efekt nebyl prokázán.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- ¹ Panák, J., Čeppan, M., Dvonka, V., Karpinský, L., Kordoš, P., Mikula, M., Jakucewicz, S.: *Polygrafické minimum*. 2. vyd. Bratislava: TypoSet, 2000, s. 223. ISBN 80-967811-3-8.
- ² Kettle, J., Lamminmäki, T., Game, P.: A review of modified surfaces for high speed inkjet coating. *Surface and Coatings Technology*. 2010, vol. 204. s. 2103–2109.
- ³ Kipphan, H.: *Handbook of Print Media*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 2001, s. 63–65, 711–725. ISBN 3-540-67326-1.
- ⁴ *PC Magazine Encyclopedia* [online]. 1981-2010 [cit. 2010-04-16]. Inkjet printer definition. Dostupné z WWW: <http://www.pcmag.com/encyclopedia_term/0,2542,t=inkjet+printer&i=58062,00.asp>.
- ⁵ Dzik, P., Veselý, M.: Inkoustový tisk – současný stav, možnosti a trendy. *Sborník přednášek VII. Polygrafického semináře*, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003, s. 80–88. ISBN 80-7194-793-8.
- ⁶ Bourek, Jan.: *UV stabilizace disperzantů pro inkousty Ink-jet tiskáren* [online]. Univerzita Pardubice, 2009. 109 s. Dizertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra polygrafie a fotofyziky. Dostupné z WWW: <https://dspace.upce.cz:8443/bitstream/10195/35503/1/JB_UV%20Stabilizace_MK_2010%20.pdf>.
- ⁷ Lavery, A., Provost, J., Sherwin, A., Watkinson, J.: The influence of Media on the Light Fastness of Ink Jet Prints. *International Conference on Digital Printing Technologies*. 1998, s. 123–128.
- ⁸ Dzik, P., Veselý, M.: Problematika archivní stálosti inkoustového tisku. *Sborník přednášek VIII. Polygrafického semináře*, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2007, s. 70–76. ISBN 978-80-7194-991-6.
- ⁹ Doll, P., Shi, F., Kelly, S., Wnek, W.: The Problem of Catalytic Fading With Ink-Jet Inks. *IS&T's NIP14. International Conference on Digital Printing Technologies*, s. 118–121. Toronto 1998.

- ¹⁰ Matz, D., J.: Lightfast Ink Jet Images. *IS&T's NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies*, s. 100–106. Vancouver 2000.
- ¹¹ Miyazawa, K., Suda, Y.: Uncertainty in Evaluation of Accelerated Ozone Fading Tests of Inkjet Prints. *IS&T's NIP20: International Conference on Digital Printing Technologies, Tokyo 2004*.
- ¹² Barcock, R., A., Lavery, A.: Ozone Degradation of Ink Jet Photoquality Images. *Journal of Imaging Science and Technology*, 2004, vol. 48, no. 2, s. 153–159. ISSN 1062-3701.
- ¹³ Okada, Y., Hihara, T., Morita, Z.: Analysis of the catalytic fading of pyridone-azo disperse dyes on polyester using the semi-empirical, molecular orbital PM5 method. *Dyes and Pigments*, vol. 78, no. 2, s. 179–198, Japan 2008.
- ¹⁴ Avecia, W. P.: Issues in Ink Jet Image Stability. *IS&T's NIP16: International Conference on Digital Printing Technologies*, s. 86–89. Vancouver 2000.
- ¹⁵ Wilhelm, H., McCormick-Goodhart, M.: An Overview of the Permanence of Inkjet Prints Compared with Traditional Color Prints. *IS&T's 11th International Symposium on Photofinishing Technologies*, s. 34–39. Las Vegas 2000. ISBN: 0-89208-226-7.
- ¹⁶ Schüttel, S., Hofmann, R.: The Influence of Diluted Inks and Drying on the Lightfastness of Dye Based Ink-Jet Prints. *IS&T's NIP 15: International Conference on Digital Printing Technologies*. s. 120–123. Orlando 1999.
- ¹⁷ Feller, L. R.: *Accelerated Aging: photochemical and thermal aspects*. Michigan: The J. Paul Getty Trust, 1994. 204 p. ISBN 0-89236-125-5.
- ¹⁸ Stančík, J., Veselý, M., Dzik, P.: An Overview of Inkjet Printouts Accelerated Ageing Methods. *Chemické listy*, 2008, roč. 102, č. 15, s. 1016–1019. ISSN 1213-7103
- ¹⁹ Třešňák, K.: *Printing.cz* [online]. 18.1.2001 [cit. 2010-05-16]. Barvy a barevné modely – II. Dostupné z WWW:
<http://www.printing.cz/art/colormanagement/barvy_a_modely_2.html>.
- ²⁰ Zmeškal, O., Čeppan, M., Dzik, P.: *Barevné prostory a správa barev* [online]. 2002 [cit. 2010-05-16]. Dostupné z WWW:
<http://www.fch.vutbr.cz/lectures/imagesci/download/stud06_rozn02.pdf>.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

a^*, b^*	Souřadnice chromatické roviny barevného prostoru CIE $L^* a^* b^*$
B	Modrá barva (Blue)
C	Azurová barva (Cyan)
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlení
D ₆₅	Denní světlo s teplotou chromatičnosti 6500 K
ΔE^*_{ab}	Barvová odchylka
G	Zelená barva (Green)
M	Purpurová barva (Magenta)
K	Černá barva (Black)
K	Normalizační konstanta
L^*	Měrná světlost
UV	Ultrafialové
R	Červená barva (Red)
$R(\lambda)$	Spektrální reflektance
u^*, v^*	Souřadnice chromatické roviny barevného prostoru CIE $L^* u^* v^*$
x, y, z	Trichromatické souřadnice
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	Trichromatické členitele pro jednotlivé barvy a 2° standardního pozorovatele
$\bar{x}_{10}, \bar{y}_{10}, \bar{z}_{10}$	Trichromatické členitele pro jednotlivé barvy a 10° standardního pozorovatele
X, Y, Z	Trichromatické složky pro jednotlivé barvy
Y	Žlutá barva (Yellow)
$\Phi^0(\lambda)$	Spektrální distribuce osvětlení