

# Reakcije termokromnog otiska u funkciji indikatora okolišne temperature

---

Vrkić, Toni

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts / Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:216:402699>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GRAFIČKI FAKULTET**

**TONI VRKIĆ**

**REAKCIJE TERMOKROMNOG OTISKA U  
FUNKCIJI INDIKATORA OKOLIŠNE  
TEMPERATURE**

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, 2021



Sveučilište u Zagrebu  
Grafički fakultet

**TONI VRKIĆ**

**REAKCIJE TERMOKROMNOG OTISKA U FUNKCIJI  
INDIKATORA OKOLIŠNE TEMPERATURE**

**DIPLOMSKI RAD**

Mentor:  
Doc.dr.sc. Marina Vukoje

Student:  
Toni Vrkić

Zagreb, 2021

## SAŽETAK

Sastav termokromne tiskarske boje uključuje termokromne mikrokapsule i vezivo. Termokromizam je pojava promjene boje kao rezultat faznog prijelaza uzrokovanog promjenom temperature. Reverzibilni termokromni organski pigment mijenja boju primjenom topline i vraća se u izvornu boju nakon hlađenja sustava. Termokromne mikrokapsule obično se sastoje od najmanje tri komponente - bojila, razvijača i otapala kapsuliranih u polimernu ovojnici. Organski termokromni sustavi naširoko se koriste u različitim aplikacijama poput pametne ambalaže a u današnje vrijeme kao indikatori temperature. Njihovu primjenu ograničava loša stabilnost kada su izloženi UV zračenju i različitim kemikalijama. Ukoliko se koriste kao indikatori za ambalažu pića, mogu biti izloženi djelovanju različite koncentracije alkohola koji mogu utjecati na funkcionalnost tog istog indikatora. Prijašnja istraživanja su pokazala da utjecaj etanola smanjuje funkcionalnost termokromne boje tako što uništava polimernu ovojnici mikrokapsule. Rezultati pokazuju da se izborom tiskovne podloge može utjecati na stabilnost termokromnog otiska prema djelovanju etanola.

**Ključne riječi:** termokromna boja, kemijska stabilnost, alkohol, etanol

## ABSTRACT

The composition of the thermochromic printing ink includes thermochromic microcapsules and a binder. Thermochromism is the appearance of a change in color as a result of a phase transition caused by a change in temperature. The reversible thermochromic organic pigment changes color by exposure to heat and returns to its original color after cooling the system. Thermochromic microcapsules usually consist of at least three components - dyes, developers and solvents encapsulated in a polymer shell. Organic thermochromic systems are widely used in various applications such as smart packaging and nowadays as temperature indicators. Their application is limited by poor stability when exposed to UV radiation and various chemicals. If used as indicators for beverage packaging, they may be exposed to different concentrations of alcohol that may affect the functionality of that same indicator. Previous research has shown that the effect of ethanol reduces the functionality of thermochromic dye by destroying the polymer shell of the microcapsule. The results show that the printing substrate can affect the stability of the thermochromic print in reaction with ethanol.

**Key words:** thermochromic ink, chemical stability, alcohol, ethanol

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
1.1 CILJ I HIPOTEZE ISTAŽIVANJA.....	2
2. TORIJSKI DIO.....	4
2.1 TERMOKROMNE TISKARSKE BOJE.....	4
2.2 PODJELA TERMOKROMNIH BOJA .....	6
2.3 TERMOKROMNE BOJE NA BAZI TEKUĆIH KRISTALA .....	7
2.4 TERMOKROMNE BOJE NA BAZI LEUKO BOJILA .....	8
2.5 PRAKTIČNA APLKACIJA TERMOKROMNIH BOJA.....	8
2.6 CIELAB PROSTOR BOJA .....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	11
3.1 MATERIJALI .....	11
3.2 METODE .....	12
3.2.1 KEMIJSKA OTPORNOST OTISAKA NA VODU I ALKOHOL.....	12
3.2.2 ODREĐIVANJE KOLORIMETRIJSKIH KARATERISTIKA OTISAKA	13
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	14
4.1 KRIVULJE SPEKTRALNE REFLEKSIJE .....	14
4.2 KOLORIMETRIJSKA RAZLIKA CIEDE2000 PRI TEMPERATURI 7 °C I	23 °C
4.3 VIZUALNA EVALUACIJA .....	24
5. ZAKLJUČAK.....	27
6. LITERATURA.....	28
7. POPIS SLIKA .....	30
8. POPIS TABLICA.....	32

## 1. UVOD

Dizajn i boja ambalaže, već se duže vremena koriste za bolju prodaju proizvoda. Kvaliteta tiskarske boje, s kojom je ambalaža otisnuta, može znatno poboljšati dojam o kvaliteti samog proizvoda. Također, uloga boje na ambalaži vrlo je često ključan faktor pri izboru nekog proizvoda, a vrsta tiskovne podloge može utjecati na drugačiji doživljaj otisnute tiskarske boje. [1] Danas, promjene u ponašanju potrošača, tj. kupaca, uzrok su povećane potražnje za različitim oblicima ambalaže, npr. zbog porasta kupovine putem interneta ali i porasta u potrošnji ambalaže za hranu. Kako bi ispunili očekivanja potrošača, pakiranje bi trebalo biti funkcionalno i atraktivno. U posljednje vrijeme inteligentna ambalaža služi kao medij koji potrošačima daje potrebne informacije o kvaliteti i sigurnosti pakiranja. Termokromne tiskarske boje, koje se mogu nanositi na različite tiskarske podloge, mogu prenijeti poruku potrošaču na temelju promjene obojena otiska kojeg vide. [2] Korištenje kromogenih boja, odnosno boja koje mijenjaju svoje karakteristike zbog vanjskih utjecaja mogu zaintrigirati kupca i samim time podići cjenovnu vrijednost proizvoda.

Uz pojam termokromnih boja vrlo često se veže slika keramičke šalice, tj proizvoda koji koristi ovaj fenomen, koja mijenja boju kada se u nju ulije vrući napitak. No danas se sve više aplikacija termokromnih boja pojavljuje se na različitim papirima i etiketama koje imaju ulogu indikatora koji daju informaciju o najboljoj temperaturi konzumacije (Slika 1) proizvoda ili kao neko dizajnersko rješenje koje daje proizvodu dodatnu vrijednost. [3]



Slika 1 Primjer termokromnog indikatora temperature na limenci bezalkoholnog pića (izvor:[http://www.actinpak.eu/wp-content/uploads/2018/09/Intelligent\\_packaging\\_Croatia.pdf](http://www.actinpak.eu/wp-content/uploads/2018/09/Intelligent_packaging_Croatia.pdf))

U ovom radu naglasak će biti na termokromnim bojama, odnosno bojama koje svoje obojenje mijenjaju ovisno o promjeni temperaturi. Promjene boje mogu biti reverzibilne (povratne) ili ireverzibilne (nepovratne). Materijali koji mijenjaju boju reverzibilno su termokromni pigmenti na bazi leuko bojila i kolestrični tekući kristali. Termokromni pigmenti na bazi leuko bojila općenito se mijenjaju iz obojene u bezbojnu ili u drugu boju s povećanjem temperature. Kolestrični tekući kristali pokazuju "igru boja" prolazeći kroz cijeli spektar s porastom temperature. [4]

Teorijski dio ovog rada dat će kratki uvid o sastavu termokromnih (TC) boja, načine pripreme te primjenu takvih boja u ambalažnoj industriji. Eksperimentalni dio rada pokazat će kakav utjecaj ima vanjski čimbenik, u ovom slučaju alkohol različitih koncentracija, na kvalitetu otiske te na samu mogućnost promjene boje nakon izloženosti. Eksperiment se radio na različitim podlogama otisnutom istim termokromnom bojom. Različite koncentracije alkohola ( 8, 12, 25, 42 %) simuliraju različita pića koja bi se u realnim uvjetima mogla razliti po otisku, odnosno etiketi. Manje koncentracije etanola simuliraju pića sa manjim postotkom alkohola, poput piva ili vina, dok veće koncentracije simuliraju žestoka pića poput viskija ili rakije. Također otisci su testirani i na koncentraciju od 0% (čista voda) i od 96% alkohola kako bi se dobio bolji uvid utjecaja alkohola na stabilnost i funkcionalnost termokromnih otisaka.

## **1.1 CILJ I HIPOTEZE ISTAŽIVANJA**

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj djelovanja alkohola etanola na stabilnost termokromnog otiska kao i utvrditi daje li kontakt alkohol – termokromni otisak trenutnu reakciju promjene obojenja otiska. Termokromni otisci mogli biti izloženi djelovanju etanola u realnim uvjetima tijekom korištenja proizvoda na kojima su aplicirani kao indikatori, npr. Indikatori rashlađenosti pića, a samo djelovanje alkohola može uzrokovati nepovratne promjene u obojenju otiska i samim time utjecati na njegovu funkcionalnost. Djelovanje alkohola na termokromni otisak također može dati trenutnu reakciju na obojenje zbog reakcije dehidracije alkohola tijekom hlapljenja. S povećanjem koncentracije alkohola,



trenutna reakcija promjene obojenja otiska trebala bi biti veća.

Za određivanje utjecaja etanola na stabilnost termokromnih otisaka korištena je sitotiskarska termokromna (TC) boje aktivacijske temperature (TA) od 12°C (hladno djelovanje). Kako bi se odredila funkcionalnost termokromnih otisaka nakon djelovanja etanola, uzorci su izloženi djelovanju različitih koncentracija etanola (8, 12, 25, 35, 45 %) u trajanju od 5 min. Različite koncentracije etanola simuliraju različite postotke alkohola u pićima koji mogu biti dostupni na tržištu. Utjecaj etanola na stabilnost TC otiska odredit će se kolorimetrijskim mjerenjem i određivanjem razlike u boji pomoću formule ukupne razlike boja CIEDE2000.

## 2. TORIJSKI DIO

### 2.1 TERMOKROMNE TISKARSKE BOJE

Tiskarske boje danas imaju uporabu u raznim proizvodima poput ambalaže, keramike, komercijalnog tiska, tekstila i zaštićenih dokumenata. Boja je vrlo često važan faktor u odбору određenog proizvoda. Kromatske boje su zanimljive jer zbog vanjskog podražaja mijenjaju boju te time daju proizvodu novu i dodatnu vrijednost. Dva najzastupljenija kromogena materijala su termokromni i fotokromni materijali. [5]

Termokromni materijali su materijali koji mijenjaju svoju boju prilikom promjene temperature. [5]

Promjena boje može biti reverzibilna i ireverzibilna. Reverzibilne boje vraćaju se na početnu boju nakon što se i temperatura vrati u početno stanje dok ireverzibilne boje, nakon utjecaja više ili niže temperature zadržavaju dobivenu boju nevezano o daljnjoj promjeni temperature. [5]

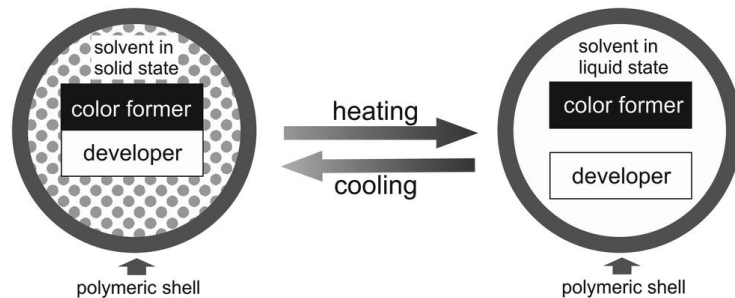
Osnovne komponente za reverzibilne termokromne boje su: bojila, razvijači boje i otapala. Da bi dobili željeni učinak, komponente je potrebno pomiješati u preciznim omjerima te ih kapsulirati u polimernu ovojnicu kako bi se zaštitio sustav za kasnije primjene. [5]

Uobičajeni tvorci boja su donatori elektrona, leuko bojila kao što su primjerice spirolakoni, fluorani, spiropirani ili fulgidi. Kako ti spojevi mijenjaju boju kad se pH promijeni, oni su u stvarnosti halokromni. Najčešći primjeri koji se koriste uključuju kristalno ljubičasti lakton i timolftalein. Njihova reakcija s drugom komponentom, razvijačem koji prihvaća elektron, definira položaj apsorpcije najduže valne duljine koja uzrokuje dekolorizaciju. Najčešća otapala koji se koriste obično su slabe kiseline poput bisfenola A, galata, fenola, hidroksibenzoata i derivata hidroksikumarina. Točka taljenja otapala kontrolira temperaturu na kojoj se boja trofaznog kompozita mijenja. [6]

Reverzibilna promjena boje događa se kroz dvije reakcije koje su kompetitivne. To su reakcije između bojila i razvijača te između otapala i razvijača. Prva interakcija prevladava na nižim temperaturama, kada otapalo i bojilo daju boju. Pri nižim

temperaturama organsko otapalo je u krutom stanju, a s porastom temperature prelazi u tekuće. Otapalo u tekućem obliku uzrokuje razgradnju kompleksa bojilo - razvijlač. Kada se termokromni kompleks ponovno ohladi, otapalo postaje čvrsto, a razvijlač i bojilo ponovno se miješaju i boja se vraća u prvobitno stanje (Slika 2). [5] Te se interakcije kontroliraju temperaturom topljenja primijenjenog otapala, obično označenom temperaturom aktiviranja. Broj načina na koje je moguća primjena takvih termokromnih materijala dramatično se povećao razvojem procesa mikrokapsulacije, koji štiti sustav od neželjenih reakcija s okolinom odnosno s vanjskim utjecajima. [5] Svaka mikrokapsula sadrži cjelokupni sustav potreban za stvaranje boje.

Termokromne tiskarske boje smjesa su termokromnih mikrokapsula i veziva. Na funkcionalnost termokromnih boja mogu negativno utjecati UV zračenje, temperature iznad 200-230° C i agresivna otapala. Njihova slaba stabilnost kada su izloženi UV zračenju ograničava vrijeme izlaganja proizvoda vanjskim uvjetima. Problemi oko primjene termokromnih boja uglavnom su vezani za otpor prema UV zračenju. Zbog toga se danas uglavnom koriste samo za primjene koje nisu izravno izložene sunčevoj svjetlosti. [6]



Slika 2 Prikaz reverzibilna promjene boje kroz dvije reakcije koje su kompetitivne [izvor: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c3ra45651j>]

Očekuje se da će pametno pakiranje imati visoku dodanu vrijednost i vizualni učinak, pojačanu sigurnost i dodatne mogućnosti za marketinšku promociju. Također je poželjno uključiti nekoliko elemenata s nevidljivim svojstvima koji bi se mogli prikazati u lako prepoznatljivom obliku. [12] Termokromne boje na bazi leuko bojila komercijalno su dostupne s različitim temperaturama aktiviranja, od 15 do 65°C. Većina primjena odnosi se na tri standardna područja, hladna (oko 10°C), aktivirana tjelesna toplina (oko 31°C) i

topla (oko 43°C). Većina proizvođača pruža informacije, poput nijanse boje u obojenom obliku i preporučenih uvjeta tiska i sušenja, ali temperatura aktiviranja jedini je parametar koji opisuje dinamičnu boju uzoraka. [6]

U okviru održivog razvoja, novi materijali se projektiraju na način da se očuvaju prirodni resursi te da se smanji onečišćenje okoliša. Danas novi materijali moraju biti projektirani s visokom otpornošću tijekom uporabe te moraju imati biorazgradiva svojstva nakon što njihova upotreba završi, stoga je danas veliki izazov dizajnirati nove materijale za dugotrajno korištenje koje imaju nizak utjecaj na okoliš. [7]

Termokromne tiskarske boje imaju prilično kratak rok trajanja i lošu stabilnost. Osim toga, termokromne boje imaju nisku postojanost na svjetlo. [5] Kao učinkoviti stabilizatori predlaže se korištenje UV apsorbera koji služe za sprječavanje fotoizbljeđivanja leuko bojila i organskih termokromnih pigmenata ili izbor odgovarajuće tiskovne podloge kao što je npr. papir s prirodnim zeolitnim klinoptilolitom koji služi kao punilo u papiru. [8] Osim toga, istraživanja su pokazala da različita fizikalna i kemijska svojstva papira ne utječu na vrijednost karakterističnih temperatura termokromne boje, ali može utjecati oblik krivulje histereze termokromne boje. [9] Za ocjenu potencijala biorazgradivosti, studije su pokazale da je polimerizirano vezivo (biljno ulje + smola) u termokromnoj ofsetnoj boji stabilnije od polimerne smole prisutne u UV sušećoj termokromnoj boji za sitotisak (poliuretanski akrilat). [10,11]

## 2.2 PODJELA TERMOKROMNIH BOJA

Termokromne boje koje se trenutno mogu naći na tržištu dijele se prema sastavu termokromnog pigmenta (mikokapsule) koji daje obojenje na:

- a) Termokromne boje na bazi tekućih kristala,
- b) Termokromne boje na bazi leuko bojila.

Također, podjela prema sposobnosti vraćanja boje u prvobitno stanje termokromne boje dijeli ih na :

- a) reverzibilne termokromne boje– ako temperatura odstupa od temperature aktivacije, boja će se vratiti u prvobitnu boju;

- b) ireverzibilne termokromne boje – kada temperatura dosegne temperaturu aktivacije, događa se trajna promjena boje. [13]

Podjela po temperaturi aktivacije definira ih prema:

- a) niskoj temperaturi aktivacije – koristi se kod rashladnih pića i prehrambenih proizvoda,
- b) visokoj temperaturi aktivacije – koristi se kod prehrambenih proizvoda,
- c) temperaturi aktivacije na temelju temperature tijela – koristi se za interaktivne svrhe. [13]

### 2.3 TERMOKROMNE BOJE NA BAZI TEKUĆIH KRISTALA

Tekući kristali na sobnoj temperaturi nemaju obojenje te zagrijavanjem iz bezbojnog stanja prolaze kroz spektar boja, od smeđe preko zelene pa do plave. Boja se kasnijim hlađenjem materijala vraća u svoju prvobitnu boju odnosno boja ima reverzibilna svojstva. Može doći do greške ukoliko je otisak oštećen. [13]

Temperaturni interval u kojem dolazi do promjene boje odnosno do aktivacije je od  $-30^{\circ}\text{C}$  do  $120^{\circ}\text{C}$ . Tekući kristali, u svojoj čistoj formi, su jako teški za rukovanje pa se zbog toga enkapsuliraju za primjenu u pigmentima i bojilima kako bi se smanjila degradacija boje i olakšalo samo korištenje. Čak i kada su enkapsulirani, tekući kristali zahtijevaju specijaliziranu opremu za njihovo nanošenje i relativno su skupi u odnosu na netermokromne alternativne verzije bojila. Nekoliko spojeva oblika anizotropne molekularne strukture ne pretvara se izravno iz čvrste kristalne u izotropnu tekuću fazu, ali između pokazuju jednu ili više takozvanih faza tekućih kristala. Tekuće kristalne faze mogu teći poput tekućina. Inače, molekule još uvijek imaju orijentacijski poredak na daleki domet i tako ove faze posjeduju anizotropna fizička svojstva poput krutine. [13]

Do danas se zna više od 80 000 organskih spojeva koji mogu posjedovati tekuće kristalne faze. Anizotropni oblici molekule mogu biti štapićaste, diskaste, piramidalna ili bananasta struktura. Ako sam tekući kristalni spoj ima kiralnu strukturu ili se doda kiralni spoj, pojavljuje se spiralna nadgradnja određene tekuće kristalne faze. Spiralna konstrukcija može biti ljevoruka ili desnoruka, a nagib joj se može kretati između oko 100 nm i

beskonačno. Dok jedan enantiomer stvara lijevu zavojnicu, njegova struktura zrcalne slike uzrokovat će nastanak desnoročice. Duljina zavojnog koraka ovisi o molekularna struktura i koncentracija kiralnog spoja, na tip faze i na temperaturu. Budući da zavojnica predstavlja dugogodišnja periodičnu struktura, upadna svjetlost koja zadovoljava Braggove uvjete selektivno se reflektira. Često valna duljina reflektirane svjetlosti odgovara vidljivom rasponu, vodeći do pojave sjajnih boja i zbog temperature ovisnost duljine koraka o termokromnim svojstvima. [15]

## 2.4 TERMOKROMNE BOJE NA BAZI LEUKO BOJILA

Leuko bojila su bezbojni spojevi ili spojevi s jako slabim obojenjem koji u reakciji sa otapalom prelaze u obojeno stanje. Najčešće korištene leuko bojila su trifenilmetan i derivati fluorana koji su strukturirani na način da nose laktonski prsten. U reakciji s otapalom, prsten se otvara i obojeni dio formira strukturu. [16]

Termokromne boje na bazi leuko bojila koriste se više od onih na bazi tekućih kristala zbog lakšeg rukovanje i lakšeg otiskivanja na razne podloge. [16]

Termokromne boje se koriste u svrhu funkcionalne i promotivne primjene. Funkcionalna primjena se koristi kada se pomoću termokromnih boja želi pokazati trenutna temperaturu proizvoda a promotivna primjena se koristi kako bi se neki proizvod istaknuo ili kako bi se pri temperaturi aktivacije istaknula određena poruka na proizvodu. [12]

## 2.5 PRAKTIČNA APLKACIJA TERMOKROMNIH BOJA

Aplikacija termokromnih boja ovisi najviše u vrsti podloge i načinu tiska kojim se otiskuje termokromna boju na podlogu odnosno proizvod. [12]

Također, ovisno o tome da li je boja bazirana na leuko bojilima ili na tekućim kristalima, postoje različiti načini apliciranja termokromnih boja. Za rezverzibilne TC boje na bazi leuko bojila, otiskivanje boje izvršava se lako i postupak tiskanja boje gotovo se ne razlikuje od tiskanja ostalih ambalažnih boja, a iste se mogu otiskivati u fleksotisku, sitotiskom ili ofsetnom tehnikom tiska. [12] Kod ireverzibilnih boja važno je paziti na samu temperaturu unutar tiskarskog procesa kako se istoimena TC boja ne bi aktivirala i

trajno promijenila obojenje prilikom otiskivanja, i na taj način bila kasnije neuporabiva. Stoga je i sam izbor tiskarskog procesa za ireverzibilne boje ograničen a najčešća tehnika tiska koja se koristi je sitotisak.

Za razliku od termokromnih boja na bazi leuko bojila, boje na bazi tekućih kristala teže su za rukovanje i mogu se tiskati samo sitotiskom i graviranjem. Samo bojilo u termokromnim bojama, bilo ono leuko bojilo ili tekući kristal, najčešće je enkapsulirano. Veličina kapsula kod leuko bojila je u intervalu od 2 do 10 mikrona dok, kad je riječ o tekućim kristalima, veličina kapsule je u intervalu od 10 do 15 mikrona. Kako bi se postigla bolja otpornost boje na UV zračenje i kako bi krajnji rezultat bio bolji, preporuča se deblji nanos boje kod otiskivanja. [12]

## 2.6 CIELAB PROSTOR BOJA

Za procjenu kvalitete otiska ali i same promjene boje otiska koje nastaje djelovanjem vanjskih utjecaja, najčešće se određuju kolorimetrijskim mjerenjem prema CIE  $L^*a^*b^*$  sustavu.

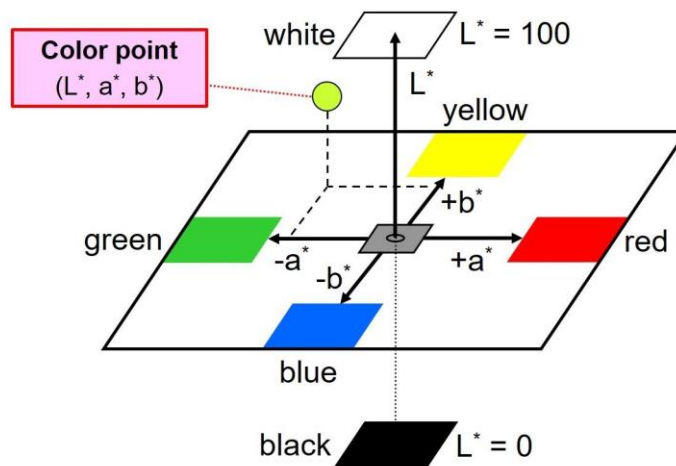
Međunarodna komisija za osvjetljenje (CIE) razvila je model boje  $L^*a^*b^*$  1976. godine s namjerom stvaranja standarda za komunikaciju u boji. Za stvaranje CIELAB prostora boja, zaslužni su prijašnji modeli CIE iz 1931. godine, te Munsselov sustav boja. [17]

CIE je razvio CIELAB prostor kako bi pojednostavio komunikacije u boji bez obzira na uređaj koji se koristi. CIELAB ne sadrži autorska prava pa se može slobodno integrirati u bilo koji uređaj ili sustav zbog čega ga koriste mnoge industrije.

CIE u CIELAB -u je kratica za francuski naziv Međunarodne komisije za osvjetljenje, Commission Internationale de l'Eclairage. Slova  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  predstavljaju svaku od tri vrijednosti koje CIELAB-ov prostor boja koristi za mjerenje objektivne boje i izračunavanje razlika u boji.  $L^*$  predstavlja svjetlinu od crne do bijele na ljestvici od nule do 100, dok  $a^*$  i  $b^*$  predstavljaju kromatičnost bez posebnih numeričkih granica. Negativan  $a^*$  odgovara zelenoj boji, pozitivan  $a^*$  odgovara crvenoj boji, negativan  $b^*$  odgovara plavoj boji, a pozitivan  $b^*$  žutoj boji. [17]

CIELAB -ov prostor boja koristi mjerenja  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti boje kako bi iscrtao njezino mjesto na grafikonu koji sadrži beskonačan broj mogućih boja, uključujući boje izvan spektra vidljive svjetlosti. Koristeći vrijednosti na  $L^*a^*b^*$  grafikonu, može se napraviti izračun za kvantificiranje razlike između određenih boja, koja se naziva Delta ( $\Delta$ ). Na primjer, za izračun  $\Delta L^*$ , oduzima se vrijednost  $L^*$  standardne boje od vrijednosti  $L^*$  uzorka. Također može se koristiti vrijednosti  $L^*a^*b^*$  za pretvaranje u drugu ljestvicu boja.(17)

Prije nego što se izvede bilo kakav izračun  $L^* a^* b^*$ , treba se odrediti  $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrijednosti uzorka. Za to je potrebno korištenje spektrofotometrije. Instrumenti koji prikupljaju CIELAB podatke obično će mjeriti uzorak pod kutom od 2 ili 10°. [17]



Slika 3 Prikaz CIELAB prostora (<https://knowledge.ulprospector.com/10780/pc-the-cielab-lab-system-the-method-to-quantify-colors-of-coatings/>) [18]



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 MATERIJALI

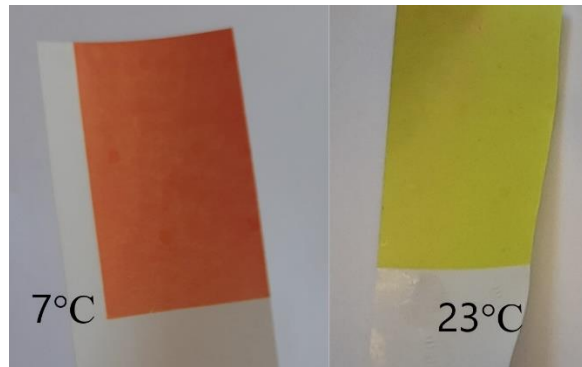
Kao podloge za tiskanje odabrano je šest papira za etikete (proizvođača Brigl & Bergmeister). Neke karakteristike korištenih papira za etikete date od proizvođača prikazane su u Tablici 1. Korišteni papiri za otiskivanje odabrani su za ovu aplikaciju upravo radi svojstava koje posjeduju. Sam proizvođač tvrdi da su korišteni papiri namijenjeni aplikacijama koje trebaju biti otporne na vlagu i kemikalije, npr. lužine. U to se npr. mogu ubrojiti i papirnate naljepnice za boce za pivo ali i mnoga druga pića i namirnice (pjenušava vina, žestoka pića, likere, votku, džin, kao i za staklenke za povrće, voće ili džemove). Papir za naljepnice ne samo da u tim aplikacijama mora dati dobre rezultate otiska, već mora podnijeti i vanjske utjecaje koji se pojavljuju tijekom punjenja, transporta, skladištenja ili hlađenja. [19] Korišteni papiri za naljepnice razlikuju se po gramaturi, površinskim svojstvima, površinskoj obradi, itd.

Tablica 1 Karakteristike korištenih papira prema proizvođaču

Vrsta etikete	Kratica	Gramatura, g/m <sup>2</sup>	Debljina, μm	Cobb 60, g/m <sup>2</sup>
Niklakett Special	NKS	68	61	17
Niklakett Medium Fashion	NMF	70	73	17
Niklakett Premium	NP	75	64	17
NiklaSelect	NS	80	65	22
Niklakett Brilliant	NB	80	64	17
Chromolux	CHR	80	84	>8

Za tiskanje na spomenutim tiskovnim podlogama korištena je jedna UV sušeća termokromna sitotiskarska boje komercijalnog proizvođača. Korištena TC boja ispod određene temperature i zagrijavanjem promijeni se u drugu boju. Korištena TC boja obojena je u narančastu boju ispod temperature aktivacije (TA = 12 °C) i iznad nje mijenja svoje obojenje u žutu. Korištena TC boja je reverzibilna boja, tj. izvorna boja vraćena je zagrijavanjem. Ove TC boja sastoji se od dvije vrste pigmenta: mirkokapsuliranog termokromnog pigmenta na bazi leuko bojila i konvencionalnog pigmenta. Može se pretpostaviti da je korištena TC boja nastala dodavanjem crvenih leuko bojila konvencionalnim žutim pigmentima. Tako, dok je otisak izložen sobnoj temperaturi

(iznad TA) termokromne mikokapsule su bezbojne i dominira obojenje konvencionalnog žutog pigmenta. Snižavanjem temperature, dolazi do aktivacije TC mikrokapsula i one postaje crvene (Slika 4). Kombinacijom crvenog obojenja mikrokapsula i žutog klasičnog pigmenta, dolazi do pojave narančastog obojenja otiska.



Slika 4 Prikaz promjene obojenja tijekom hlađenja i zagrijavanja otiska

## 3.2 METODE

### 3.2.1 KEMIJSKA OTPORNOST OTISAKA NA VODU I ALKOHOL

Procjena kemijske otpornosti otisaka provedena je u skladu sa standardnom metodom ISO 2836: 2004. Međunarodni standard ISO 2836: 2004 u području tiskarske industrije definira metode procjene otpornosti otisaka na tekuća i čvrsta sredstva, otapala, lakove i kiseline (Međunarodna organizacija za standardizaciju ISO, 2004). [20]

U ovom radu procjenjena je kemijska otpornost otiska na vodu i etanol. Time su se pokušali simulirati realni uvjeti, odnosno razlijevanje raznih alkoholnih pića na otisak, odnosno etiketu. Otisci su uranjani u epruvete u kojoj su se nalazile voda te alkohol etanol koncentracija od 8%, 12%, 25%, 35%, 42% i 96%. Ove koncentracije simulirale su različita alkoholna pića. Od onih blažih poput piva i vina do žestokih alkoholnih pića poput rakije ili viskija.

Metoda ispitivanja kemijske otpornosti otisaka na etanol provedena je na način da se otisak uranjao u otapalo koje se nalazilo u epruveti, u neprekidnom trajanju od 5 minuta. Nakon provedene reakcije uzorci su se sušili na zraku, nakon čega je praćena promjena boje na otiscima.

### 3.2.2 ODREĐIVANJE KOLORIMETRIJSKIH KARATERISTIKA OTISAKA

Određivanje kemijske otpornosti, tj. promjene obojenja otisaka djelovanjem kemijskog reagensa, određuju se pomoću spektrofotometra. Takva mjerenja se provode na otiscima prije i poslije njihove izloženosti kemijskim utjecajima.

U eksperimentalnom djelu izmjerena je spektralna refleksija ovisna o temperaturi, pomoću USB-a na bazi vlakana (2000 spektrometar; Ocean Optics, SAD) koristeći integrirajuću sferu širine 30mm i promjerom otvora od 6 mm. Spektralna domena je bila od 430-700nm. Za izračun vrijednosti CIELAB je korišten program „OceanView“ tvrtke Ocean Optics. Sa standardni promatračem 2° i uzimajući u obzir izvor svjetlosti D50.

Za procjenu kemijske razgradnje i razlike u boji između otisaka prije i nakon provedenih utjecaja koristila se formula CIEDE2000 prema jednadžbi 1.

$$\Delta E_{00}^* = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2} + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H} \quad (1)$$

Kako bi se procijenila otpornost otiska na alkohol, boja uzoraka mjerena je pomoću spektrofotometra na dvije fiksne temperature (7°C i 23°C), jedna temperatura ispod temperature aktivacije (12°C) te jedna iznad.

Svaki uzorak zagrijavan je vodenim blokom (EK Water Blocks, EKWB; Slovenija). Zagrijavanje uzoraka provodi se na bakrenoj pločici presvučenoj sa slojem nikla koji ravnomjerno raspoređuje temperaturu te je održava konstantom. To omogućuje precizno mjerenje bez promjena temperature. Grijač postepeno zagrijava tekućinu na ciljanoj temperaturu koja cirkulira kroz sustav (voda), zagrijava bakrenu ploču i s time zagrijava i uzorak koji se nalazi na ploči.

Objašnjenje izmjerenog parametra razlike boje, odnosno  $\Delta E$  iz formule CIEDE2000, izvedena je prema subjektivnoj vizualnoj percepciji. Ako je rezultat odnosno  $\Delta E$  iz formule CIEDE2000 manji od 1 tada prosječno oko promatrača ne vidi razliku između dvije boje. Čak i razlika koja je između 1 i 2 je dovoljno mala da se može tolerirati. Ako je  $\Delta E$  između 2 i 3 razlika nije očita ali je vidljiva, a ako je  $\Delta E$  veći od 5 promjena je očita.

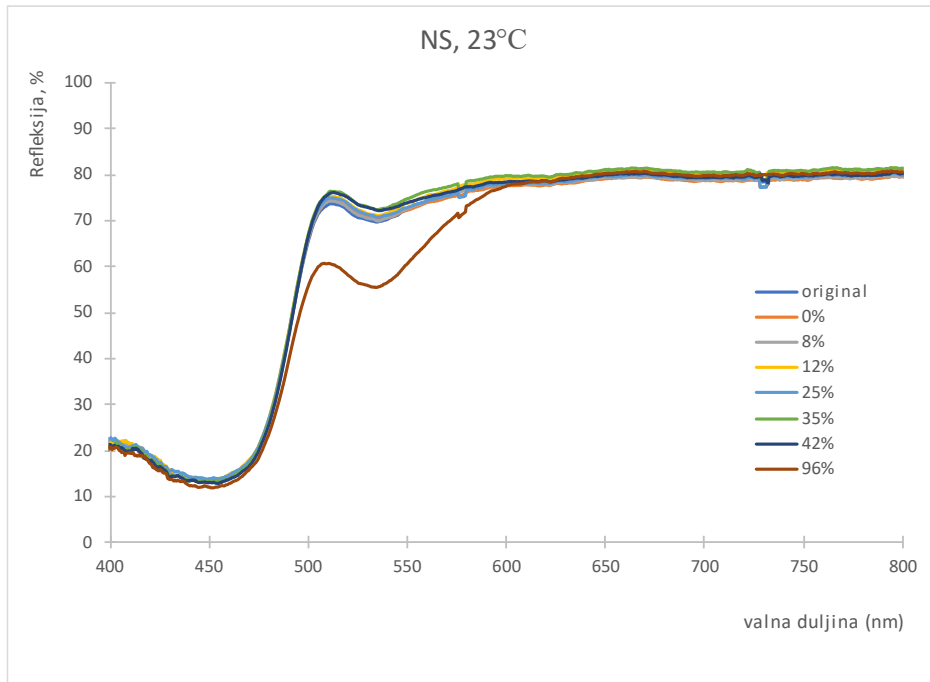
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 KRIVULJE SPEKTRALNE REFLEKSIJE

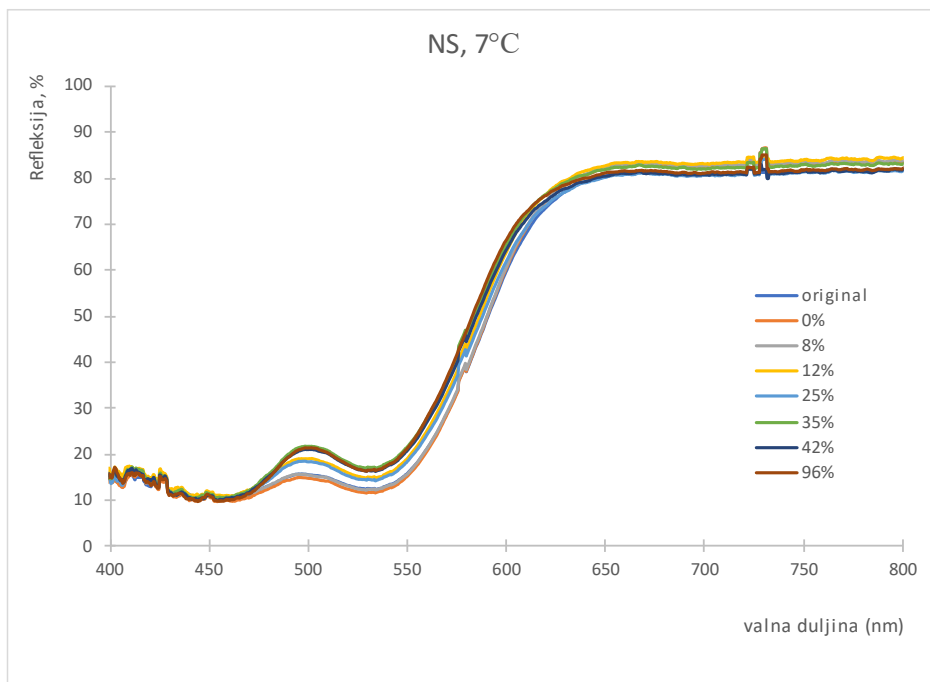
Slike 5 – 16 prikazuju krivulje spektralnih refleksija, određivanih na dvije različite temperature, na 7°C (ispod temperature aktivacije) te na temperaturi od 23°C (iznad temperature aktivacije). Mjerena je refleksija na šest različitih tiskovnih podloga sa uzorcima izloženim vodi i alkoholu (etanolu) u šest različitih koncentracija te netretiranim originalnim uzorcima.

Krivulje spektralne refleksije pri 23°C na gotovo svim otiscima (Slike 5, 7, 9, 11, 13), osim na uzorku CHR (Slika 15), pokazuju slične rezultate, tj. dolazi do promjene oblika spektralne krivulje u spektralnom području oko 500 - 550 nm i to najviše za uzorke tretirane 96% etanolom. Na otisku CHR (Slika 15) uzorak tretiran 96% alkoholom pokazuje najveću promjenu, gotovo prema narančastoj boji.

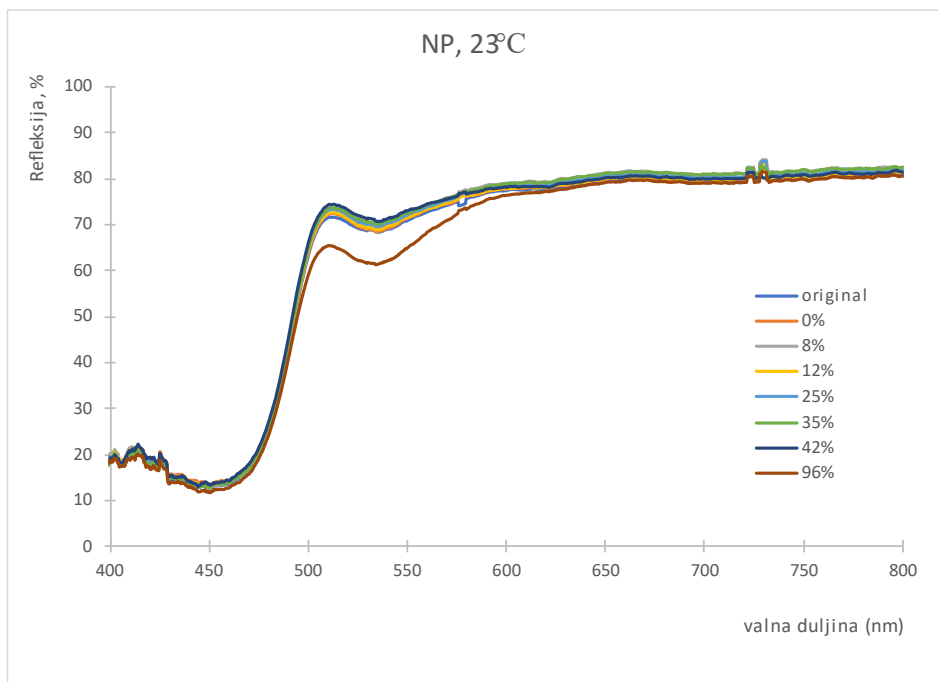
Krivulje spektralne refleksije pri 7°C na gotovo svim otiscima (Slike 6, 8, 10, 14, 16) osim na uzorku NKS (Slika 12) pokazuju slične rezultate, tj. dolazi do promjene oblika spektralne krivulje u spektralnom području oko 500 nm i to najviše za uzorke tretirane 96% etanolom. Na otisku NKS (Slika 12) vidljiva je promjena oblika krivulje spektralne refleksije za sve uzorke tretirane različitim koncentracijama etanola.



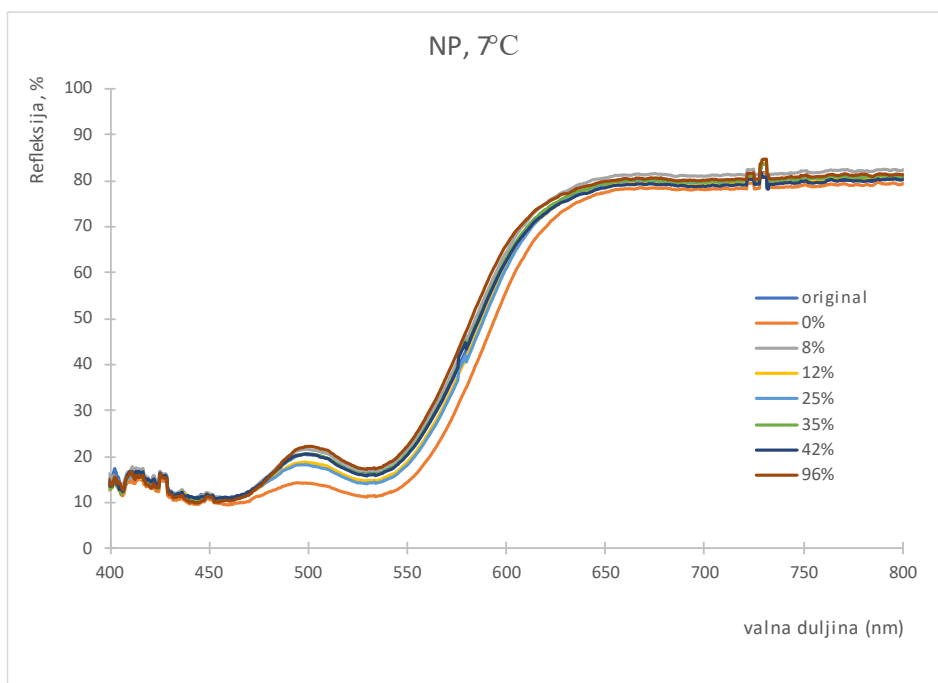
Slika 5 Krivulja spektralne refleksije NS, 23° C



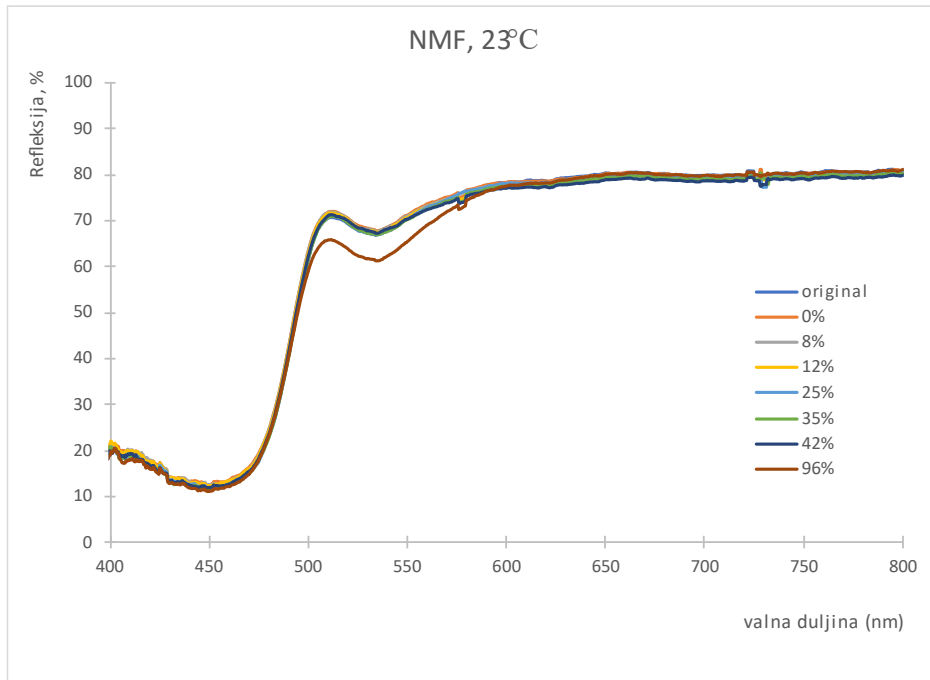
Slika 6 Krivulja spektralne refleksije NS, 7° C



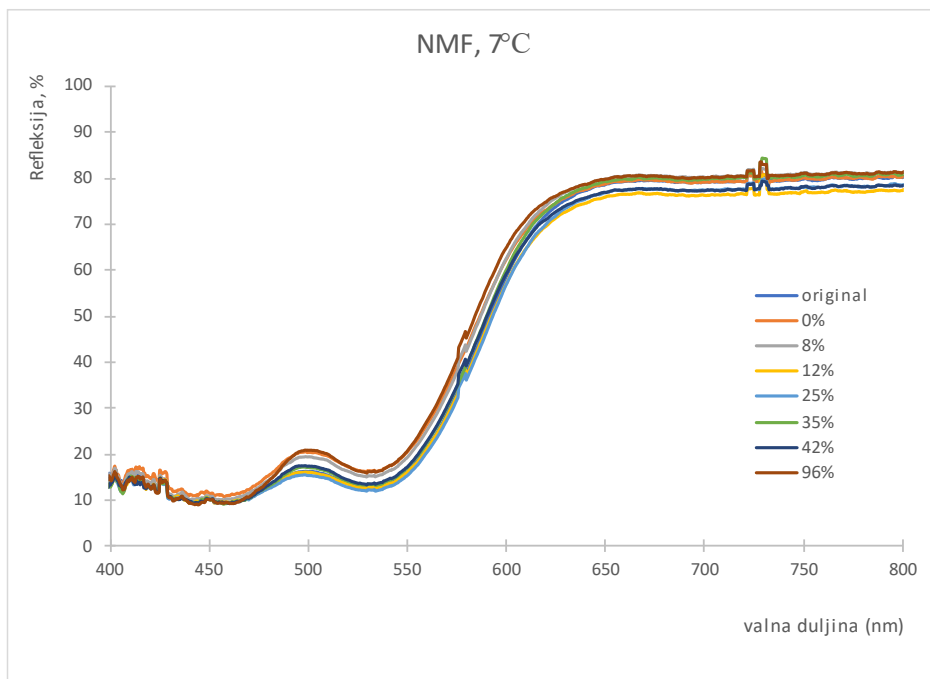
Slika 7 Krivulja spektralne refleksije NP, 23° C



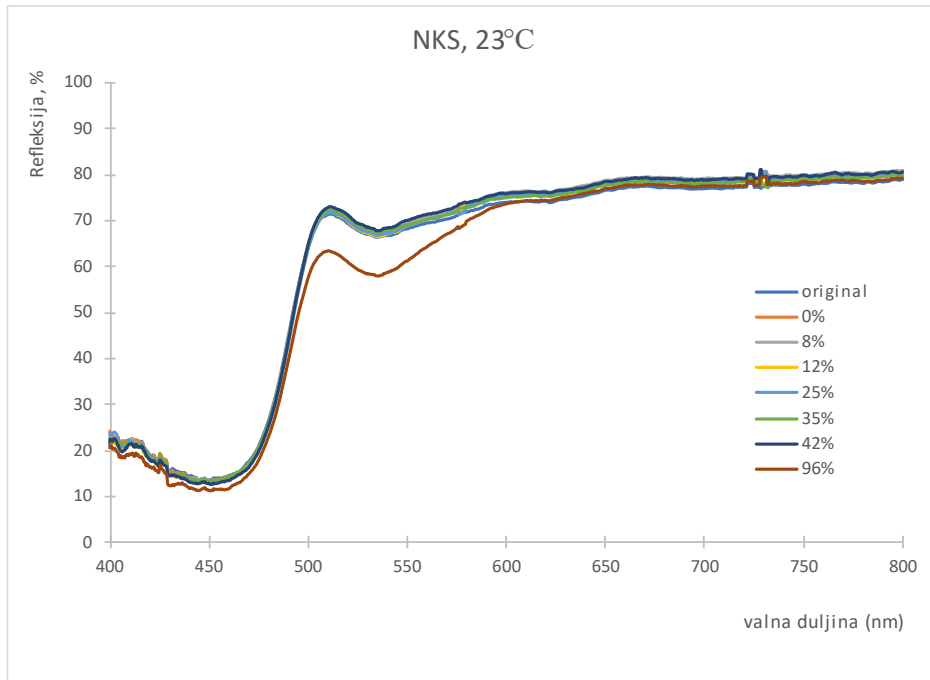
Slika 8 Krivulja spektralne refleksije NP, 7° C



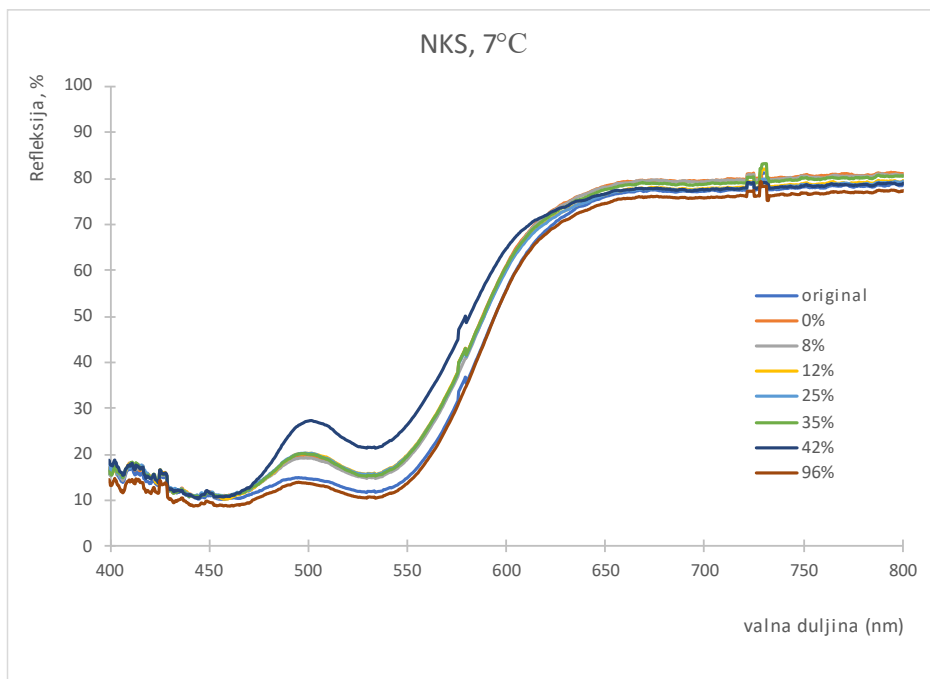
Slika 9 Krivulja spektralne refleksije NMF, 23° C



Slika 10 Krivulja spektralne refleksije NMF, 7° C

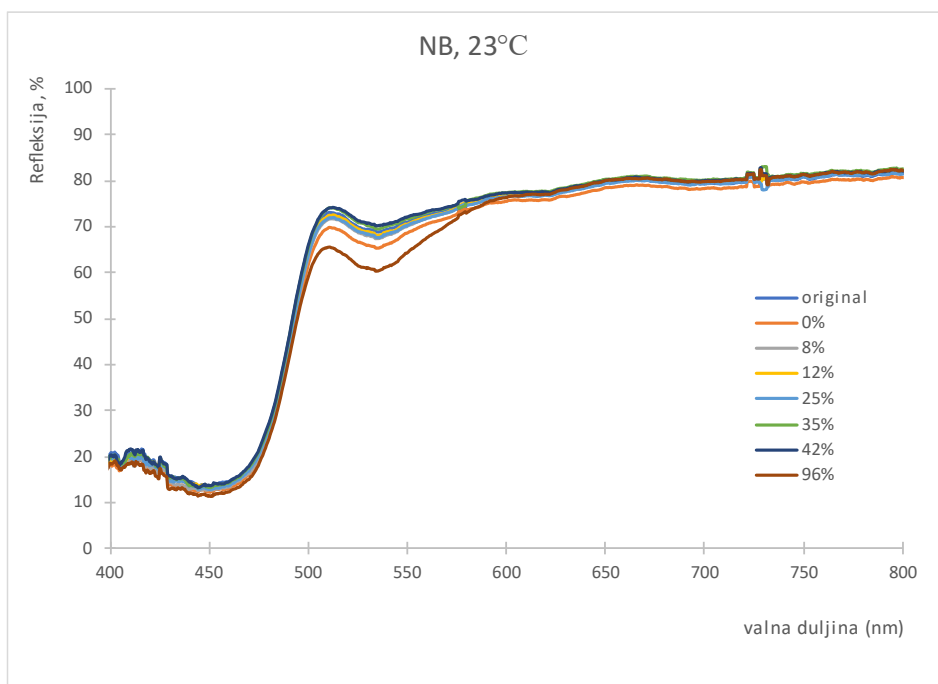


Slika 11 Krivulja spektralne refleksije NKS, 23° C

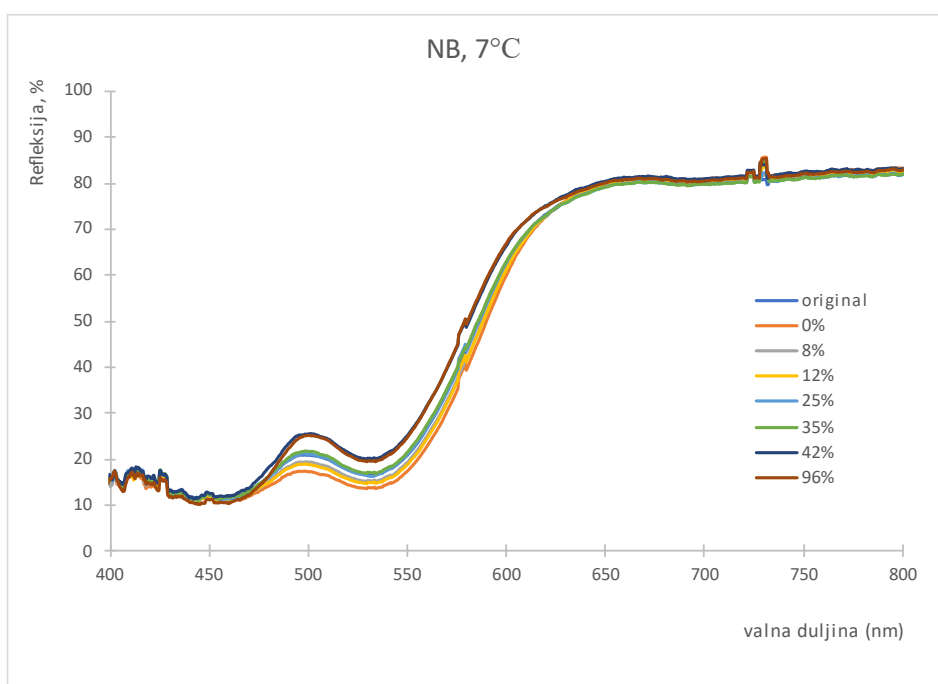


Slika 12 Krivulja spektralne refleksije NKS, 7° C

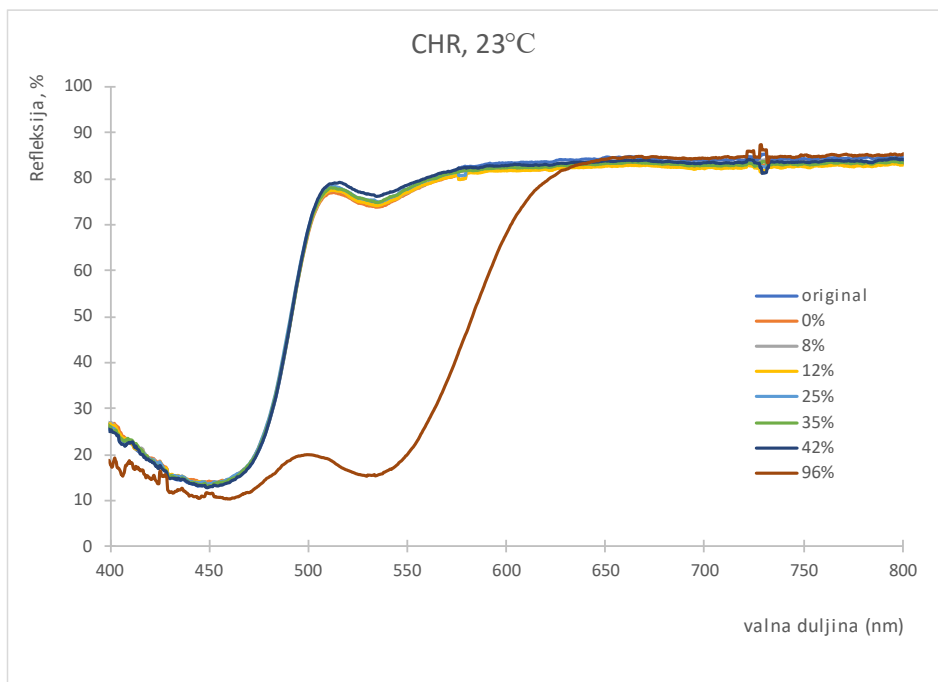




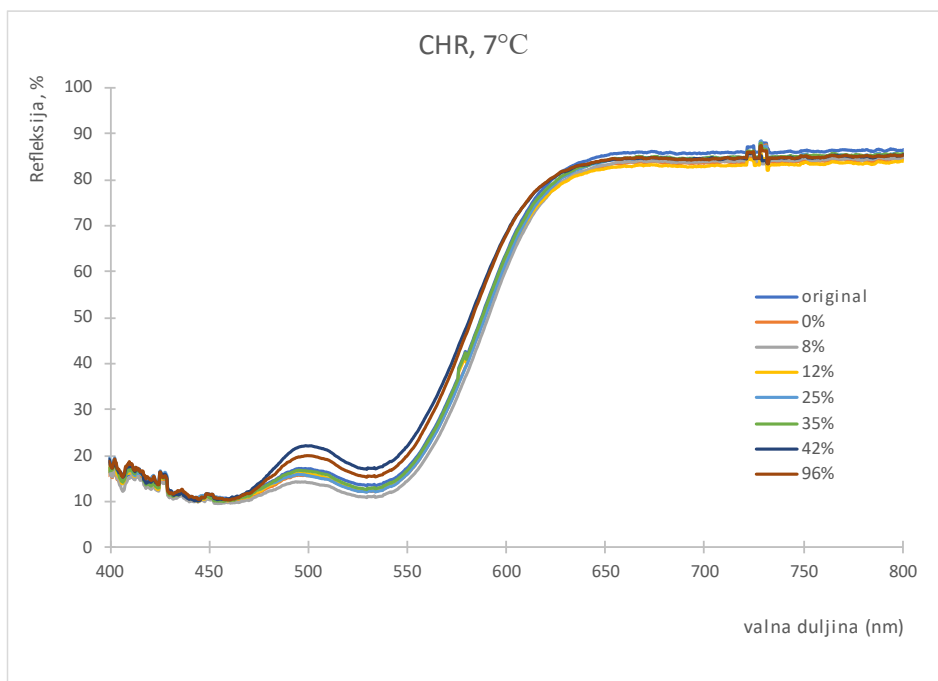
Slika 13 Krivulja spektralne refleksije NB, 23° C



Slika 14 Krivulja spektralne refleksije NB, 7° C



Slika 15 Krivulja spektralne refleksije CHR, 23° C



Slika 16 Krivulja spektralne refleksije CHR, 7° C

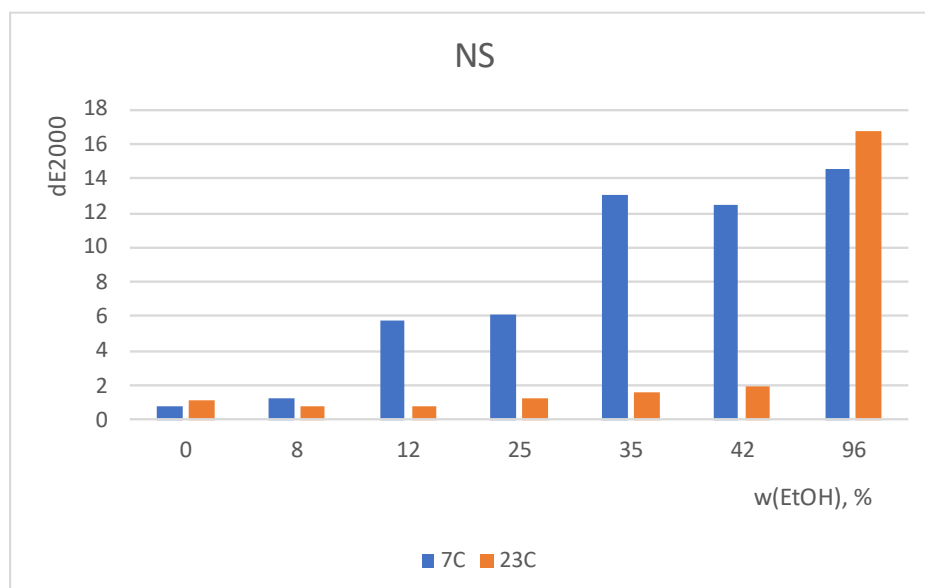
#### 4.2 KOLORIMETRIJSKA RAZLIKA CIEDE2000 PRI TEMPERATURI 7 °C I 23 °C

Slike 17 – 22 pokazuju rezultate određivanja kolorimetrijske razlike u boji određene prema CIEDE2000 formuli. Iz rezultata je vidljiv trend povećanja razlike u boji s povećanje koncentracija alkohola. Na nekim otiscima (Slike 17. i 20.), rezultati pokazuju veću promjenu u boji kod uzoraka umočenih u vodu nego kod onih umočenih u etanol. To se najvjerojatnije može pripisati greškama u mjerenju.

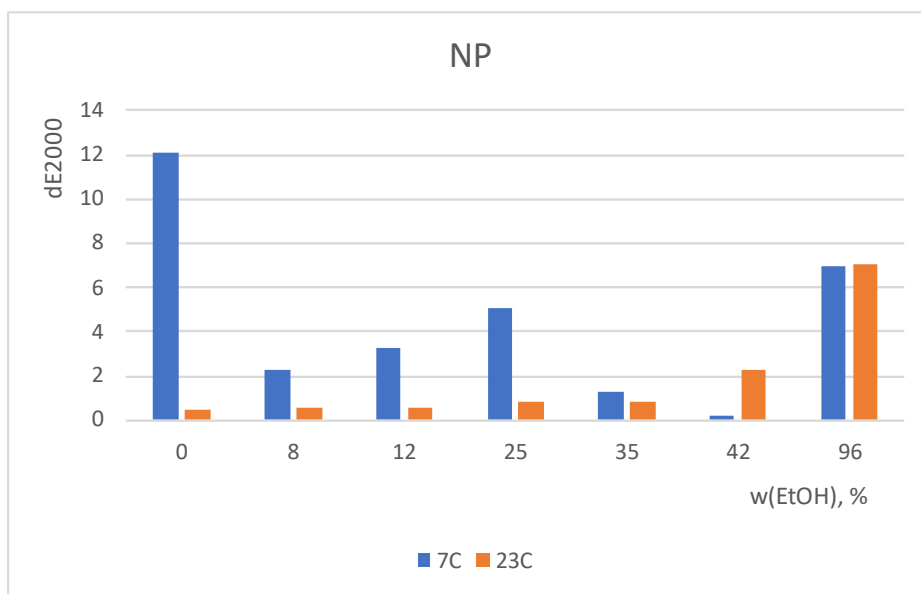
Najveću razliku promjene boje otiska pri temperaturi od 7°C pokazuju otisci na NKS i NS podlozi (Slike 17 i 20), što upućuje na degradaciju mikrokapsula jer su one na toj temperaturi aktivne. Najmanje promjene uočene su za CHR uzorak (Slika 22).

Najveće promjene boje otisaka pri temperaturi od 23°C pokazuju svi otisci tretirani 96% alkoholom.

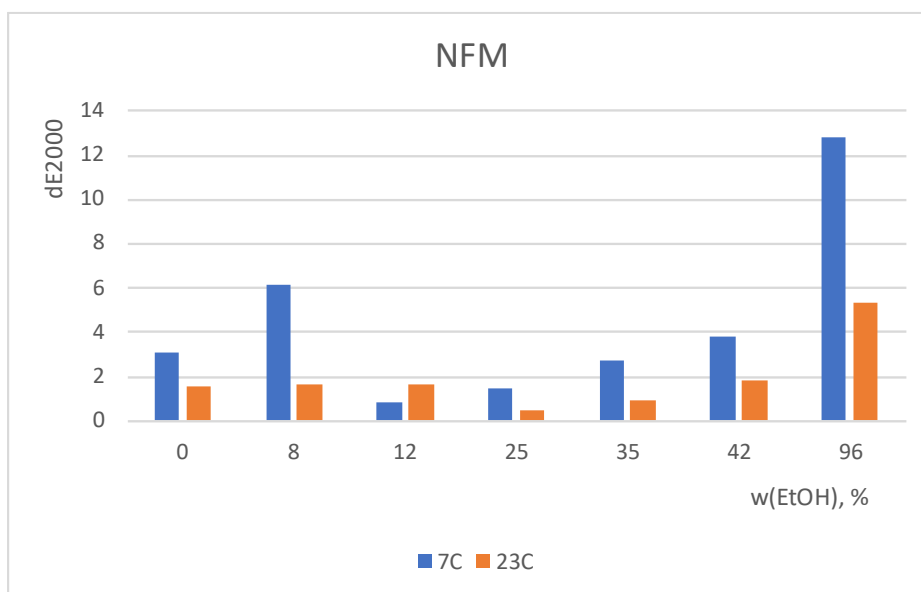
Iz navedenog bi se dalo zaključiti da alkohol i u najmanjim koncentracijama djeluje na stabilnost mikrokapsula jer su najveće promjene uočene na niskoj temperaturi, dok manje promjene boje određene na temperaturi od 23°C upućuju da je klasična procesna boja stabilnija prema djelovanju alkohola.



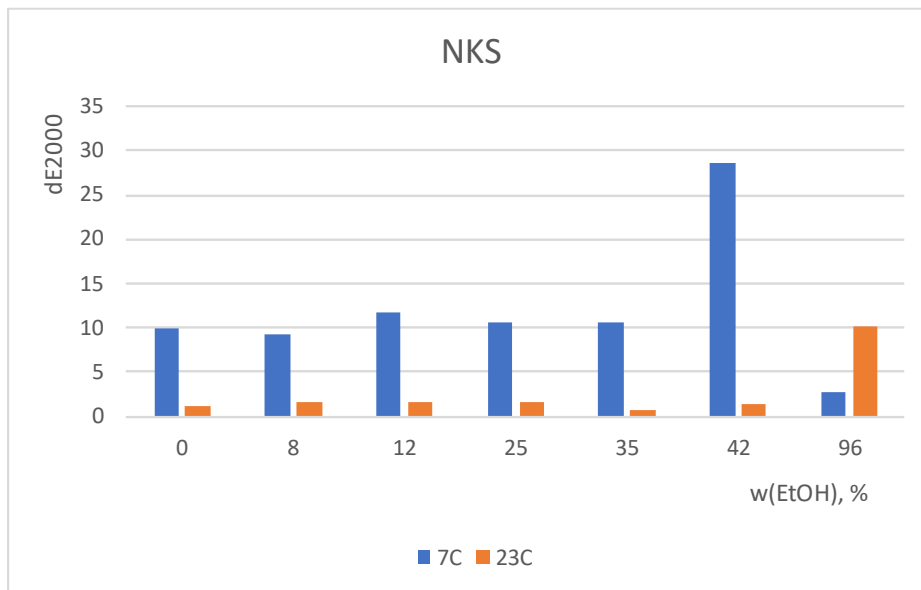
Slika 17 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi NS



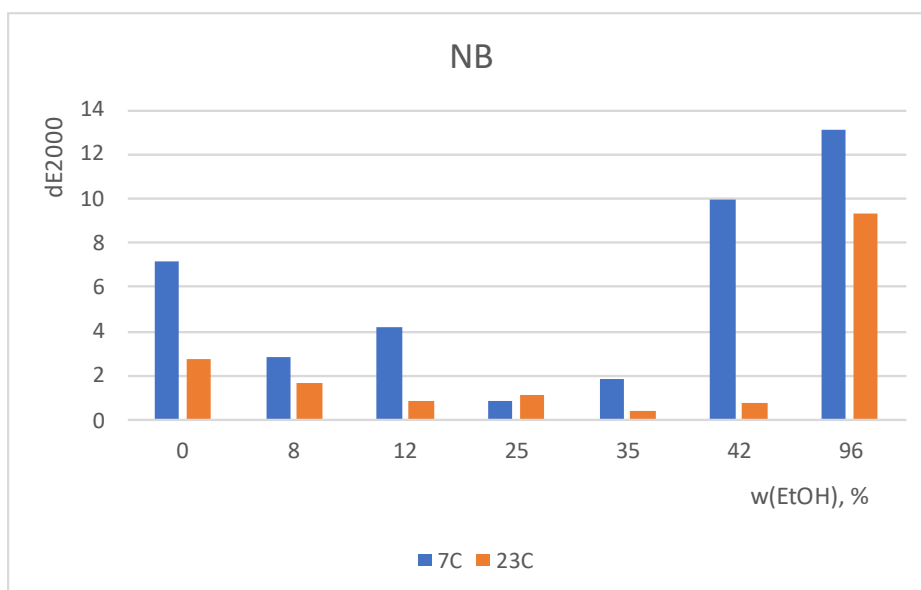
Slika 18 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi NP



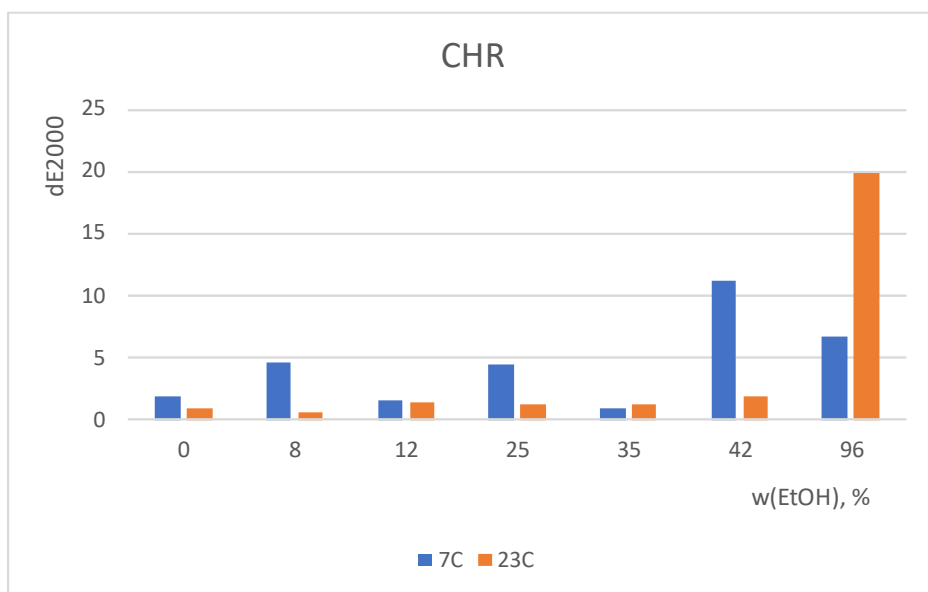
Slika 19 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi NMF



Slika 20 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi NKS



Slika 21 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi NB



Slika 22 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi CHR

#### 4.3 VIZUALNA EVALUACIJA

Prilikom izlaganja termokromnih otisaka djelovanju etanola došlo je do promjena u obojenju TC otiska na način da je otisak nakon izlaganja djelovanju etanola na sobnoj temperaturi promijenio obojenje iz žutog u narančasto. Narančasto obojenje TC otiska upućuje na nisku temperaturu (ispod 12°C). U tom slučaju uzorak nije bio izložen niskoj temperaturi iako je bio narančasto obojen (Slike 23 i 24). To upućuje da reakcijom isparavanja alkohola dolazi do endotermne reakcije kojom se stvara niža temperatura na površini otiska pa on mijenja svoje obojenje. Također, ova činjenica upućuje na to da se isparavanjem etanola na površini TC otiska stvara temperatura manja od 12°C. Ova reakcija alkohola može dati krivi odziv obojenja otiska prilikom razlijevanja alkohola po termokromnom otisku. Zbog grijanja spektrofotometra, ovu promjenu obojenja otiska zbog reakcije isparavanja bilo je nemoguće zabilježiti stoga je zabilježena samo vizualna procjena. Ova pojava zabilježena je na svim uzorcima, za sve koncentracije etanola.



Slika 23 Promjena obojenja otiska uslijed reakcije isparavanja etanola na uzorku CHR



Slika 24 Promjena obojenja otiska uslijed reakcije isparavanja etanola na uzorku NMF



Slika 25 Reakcija TC otiska – narančasto obojenje koje je dokaz niske temperature (ispod 12°C) uslijed reakcije isparavanja etanola na sobnoj temperaturi (23°C)



## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi ovisi li kemijska stabilnost termokromne boje o podlozi na kojoj je termokromna boja otisnuta. Također, cilj rada je bio utvrditi dali se povećanjem koncentracije alkohola, u ovom slučaju etanola, dolazi do degradacije termokromnog otiska i promjene obojenja otiska.

Iz dobivenih rezultata, vidljivo je, da kemijska stabilnost ovisi o podlozi na kojoj je otisnuta termokromna boja te da s povećanjem koncentracije alkohola, kojemu je termokromna boja izložena, dolazi do smanjenja kemijske stabilnost TC otiska. Odnosno TC boja gubi svojstva koja je imala prije izlaganja etanolu.

Uzorci su bili izloženi djelovanju čiste vode (0% etanola) te šest različitih koncentracija etanola: 8%, 12%, 25%, 35%, 42% i 96%. Uzorci su bili izloženi različitim koncentracijama etanola kako bi se oponašali realni uvjeti u kojima je moguće razlijevanje različitih alkoholnih pića po samom termokromnom otisku na ambalaži nekog alkoholnog proizvoda. zaključiti da alkohol i u najmanjim koncentracijama djeluje na stabilnost mikrokapsula jer su najveće promjene uočene na niskoj temperaturi, dok manje promjene boje određene na temperaturi od 23°C upućuju da je klasična procesna boja stabilnija prema djelovanju alkohola.

Rezultati ovog ispitivanja pokazali su da kemijska stabilnost termokromnog otiska ovisi i o tiskovnoj podlozi i o vanjskim uvjetima kojima je otisak izložen, te da pri odabiru tiskovne podloge za otiskivanje termokromne boje, u obzir treba uzeti, i vrstu podloge na kojoj se tiska i moguće uvjete u kojima će boja biti izložena.

Daljnja istraživanja trebala bi uzeti u obzir svojstva tiskovne podloge, poput hrapavosti i površinske energije, te adheziju termokromne boje na tiskovnu podlogu i njihov utjecaj na stabilnost TC otisaka prema djelovanju etanola.

## 6. LITERATURA

1. Kulčar, Rahela; Assodi, Matej; Vukoje, Marina Utjecaj premaza papira na histerezu termokromnih boja // MATRIB 2021. Materials, Tribology and Recycling. Proceedings / Ćorić, Danko ; Šolić, Sanja ; Ivušić, Franjo (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju - Croatian Society for Materials and Tribology, 2021. str. 304-313
2. Vukoje, Marina; Kulčar, Rahela; Itrić, Katarina; Rožić, Mirela [Spectroscopic evaluation of thermochromic printed cardboard biodegradation](#) // *Proceedings - The Ninth International Symposium GRID 2018* / Kašiković, Nemanja (ur.). Novi Sad: Grafički centar GRID, 2018. str. 87-96 doi:10.24867/GRID-2018-p10
3. Vukoje, Marina; Kulčar, Rahela; Itrić, Katarina; Rožić, Mirela [Spectroscopic evaluation of thermochromic printed cardboard biodegradation](#) // *Proceedings - The Ninth International Symposium GRID 2018* / Kašiković, Nemanja (ur.). Novi Sad: Grafički centar GRID, 2018. str. 87-96 doi:10.24867/GRID-2018-p10
4. Canal, C. Study of irreversible thermochromic ink application on textiles. "Tekstil", 2009, vol. 58, 3, p. 105-111.
5. M. Rožić, R. Kulčar, S. Jamnicki, B. Lozo, D. Gregorec-Svetec (2015), UV Stability Of Thermochromic Ink On Paper Containing Clinoptilolite Tuff As Filler, 693-699 str., Cellulose Chemistry And Technology
6. Rahela Kulčar, Mojca Friškovec, Nina Hauptman, Alenka Vesel , Marta Klanjšek Gunde, Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks.
7. N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.E. Nava-Saucedo, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review, Chemosphere. 73 (2008) 429–442. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.
8. M. Rožić, R. Kulčar, S. Jamnicki, B. Lozo, D. Gregor-Svetec, UV stability of thermochromic ink on paper containing clinoptilolite tuff as a filler, Cellul. Chem. Technol. 49 (2015) 693–699.
9. M. Rožić, M. Vukoje, R. Kulčar, A. Žužić, Colorimetric properties of reversible thermochromic ink on different papers, in: Proc. - 8th Int. Symp. Graph. Eng. Des., 2016: pp. 217–223. doi:10.1016/j.dyepig.2010.01.014.
10. M. Vukoje, M. Rožić, S. Miljanić, S. Pasanec Preprotić, Biodegradation of thermochromic offset prints, Nord. Pulp Pap. Res. J. 32 (2017) 289–298. doi:10.3183/NPPRJ-2017-32-02-p289-298.
11. M. Vukoje, S. Miljanić, J. Hrenović, M. Rožić, Thermochromic ink–paper interactions and their role in biodegradation of UV curable prints, Cellulose. 25 (2018) 6121–6138. doi:10.1007/s10570-018-1970-5.

12. Rahela Kulčar, a, Mojca Friškovec, Marta Klanjšek Gundec, Nina Knešauřeka, Dynamic colorimetric properties of mixed thermochromic printing inks.
13. Thermochromic Inks And Reducing Household Food Waste, dostupno na: <http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/Using%20thermochromic%20inks%20to%20reduce%20household%20food%20waste.pdf>, lipanj 2020.
14. Arno Seeboth, Detlef Löttsch, Thermochromic and Thermotropic Materials
15. Arno Seeboth, Detlef Löttsch, Thermochromic Phenomena in Polymers
16. Mojca Friškovec, Rahela Kulčar, Marta Klanjšek Gunde, Light fastness and high-temperature stability of thermochromic printing inks
17. What Is CIELAB Color Space?  
<https://blog.hunterlab.com/blog/uncategorized/cielab-color-space/> rujan, 2021.
18. <https://knowledge.ulprospector.com/10780/pc-the-cielab-lab-system-the-method-to-quantify-colors-of-coatings/> . rujan, 2021.
19. <https://www.brigl-bergmeister.com/en/produkte/nass-und-laugenfeste-etikettenpapiere/> rujan, 2021
20. ISO 2836:2004 Graphic technology — Prints and printing inks — Assessment of resistance of prints to various agents

## 7. POPIS SLIKA

Slika 1 Primjer termokromnog indikatora temperature na limenci bezalkoholnog pića (izvor: <a href="http://www.actinpak.eu/wp-content/uploads/2018/09/Intelligent_packaging_Croatia.pdf">http://www.actinpak.eu/wp-content/uploads/2018/09/Intelligent_packaging_Croatia.pdf</a> ) .....	1
Slika 2 Prikaz reverzibilna promjene boje kroz dvije reakcije koje su kompetitivne [izvor: <a href="https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c3ra45651j">https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ra/c3ra45651j</a> ] .....	5
Slika 3 Prikaz CIELAB prostora ( <a href="https://knowledge.ulprospector.com/10780/pc-the-cielab-lab-system-the-method-to-quantify-colors-of-coatings/">https://knowledge.ulprospector.com/10780/pc-the-cielab-lab-system-the-method-to-quantify-colors-of-coatings/</a> ) [18] .....	10
Slika 4 Prikaz promjene obojenja tijekom hlađenja i zagrijavanja otiska .....	12
Slika 5 Krivulja spektralne refleksije NS, 23° C .....	15
Slika 6 Krivulja spektralne refleksije NS, 7° C .....	15
Slika 7 Krivulja spektralne refleksije NP, 23° C .....	16
Slika 8 Krivulja spektralne refleksije NP, 7° C .....	16
Slika 9 Krivulja spektralne refleksije NMF, 23° C .....	17
Slika 10 Krivulja spektralne refleksije NMF, 7° C .....	17
Slika 11 Krivulja spektralne refleksije NKS, 23° C .....	18
Slika 12 Krivulja spektralne refleksije NKS, 7° C .....	18
Slika 13 Krivulja spektralne refleksije NB, 23° C .....	19
Slika 14 Krivulja spektralne refleksije NB, 7° C .....	19
Slika 15 Krivulja spektralne refleksije CHR, 23° C .....	20
Slika 16 Krivulja spektralne refleksije CHR, 7° C .....	20
Slika 17 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi NS .....	21
Slika 18 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi NP .....	22
Slika 19 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi NMF .....	22
Slika 20 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi NKS .....	23
Slika 21 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi NB .....	23

Slika 22 Razlika u boji na različitim uzorcima pri temperaturi od 7° C i 23° C na tiskovnoj podlozi CHR .....	24
Slika 23 Promjena obojenja otiska uslijed reakcije isparavanja etanola na uzorku CHR .....	25
Slika 24 Promjena obojenja otiska uslijed reakcije isparavanja etanola na uzorku NMF .....	25
Slika 25 Reakcija TC otiska – narančasto obojenje koje je dokaz niske temperature (ispod 12°C) uslijed reakcije isparavanja etanola na sobnoj temperaturi (23°C).....	26

## **8. POPIS TABLICA**

Tablica 1 Karakteristike korištenih papira prema proizvođaču .....	11
--	----