

Utjecaj tiskovne podloge na stabilnost otisaka na različite okolišne parametre

Golik Krizmanić, Marina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:216:067460>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-10**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET**

MARINA GOLIK KRIZMANIĆ

**UTJECAJ TISKOVNE PODLOGE NA
STABILNOST OTISAKA NA RAZLIČITE
OKOLIŠNE PARAMETRE**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

MARINA GOLIK KRIZMANIĆ

**UTJECAJ TISKOVNE PODLOGE NA
STABILNOST OTISAKA NA RAZLIČITE
OKOLIŠNE PARAMETRE**

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
doc. dr. sc. Marina Vukoje

Student:
Marina Golik Krizmanić

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

Getaldićeva 2

Zagreb, 19. 9. 2022.

Temeljem podnjetog zahtjeva za prijavu teme diplomskog rada izdaje se

RJEŠENJE

kojim se studentu/ici Marini Golik Krizmanić, JMBAG 0036492007, sukladno čl. 5. st. 5. Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada od 13.02.2012. godine, odobrava izrada diplomskog rada, pod naslovom: Utjecaj tiskovne podloge na stabilnost otisaka na različite okolišne parametre, pod mentorstvom doc. dr. sc. Marine Vukoje.

Sukladno čl. 9. st. 1. Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada od 13.02.2012. godine, Povjerenstvo za nastavu, završne i diplomske ispite predložilo je ispitno Povjerenstvo kako slijedi:

1. doc. dr. sc. Kulčar Rahela, predsjednik/ica
2. doc. dr. sc. Vukoje Marina, mentor/ica
3. doc. dr. sc. Itrić Ivanda Katarina, član/ica



Dekan

Prof. dr. sc. Nikola Mrvac

SAŽETAK

Termokromne boje imaju svojstvo promjene boje pri promjeni temperature. Termokromne boje se u grafičkoj industriji većinom otiskuju na ‘pametnu’ ambalažu. S obzirom na promjenu efekta, mogu biti reverzibilne i ireverzibilne. A s obzirom na kemijski sastav, dijelimo ih na termokromne boje na bazi leukobojila i te boje na bazi tekućih kristala. S obzirom da mijenjaju boju prilikom promjene temperature, služe kao indikator promjene temperature proizvoda, najčešće u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Iako su veoma atraktivni i svoju primjenu mogu naći u različitim aplikacijama, ta ista aplikacija ograničena je zbog velike osjetljivosti termokromnih boja na UV zračenje i različita otapala. Tijekom svog životnog ciklusa, ambalaža dolazi u kontakt s različitim tvarima pa čak i onima koje sama štiti. Tako npr. ulje, voda, alkohol, ukoliko se razliju po ambalaži, mogu oštetiti njezinu funkcionalnost. S obzirom na veliku osjetljivost termokromnih otisaka, očekuje se da će one biti podložnije promjenama uslijed djelovanja kemikalija od konvencionalnih tiskarskih boja. Osim izlaganju kemikalijama grafički proizvodi (ambalaža) mogu biti izloženi djelovanju vlage i UV zračenja koji negativno mogu utjecati na stabilnost prilikom transporta, skladištenja i rukovanja. Također, prijašnja istraživanja pokazala su da se izborom tiskovne podloge može direktno djelovati na veću stabilnost otisaka prema UV zračenju.

Ključne riječi: termokromna boja, etiketa, kemijska stabilnost, ubrzano starenje

ABSTRACT

Thermochromic inks have the property of changing color when the temperature changes. In the graphic industry, thermochromic inks are mostly printed on „smart“ packaging. With regard to the effect change, they can be reversible or irreversible. And with regard to the chemical composition, we divide them into thermochromic inks based on leuco dyes and those inks based on liquid crystals. Given that they change color when the temperature changes, they serve as an indicator of a product temperature change, most often in the food and pharmaceutical industry. Although they are very attractive and can be used in different applications, this same application is limited due to the high sensitivity of thermochromic inks to UV radiation and various solvents. During its life cycle, the packaging comes into contact with various substances, even those it protects. Thus, for example, oil, water, alcohol, if spilled on the packaging, can damage its functionality. Considering the high sensitivity of thermochromic prints, it is expected that they will be more susceptible to changes due to the action of chemicals than conventional printing inks. In addition to exposure to chemicals, graphic products (packaging) can be exposed to moisture and UV radiation, which can negatively affect stability during transport, storage and handling. Also, previous research has shown that the choice of printing substrate can directly affect the UV radiation stability of prints.

Key words: thermochromic ink, label, chemical stability, accelerated ageing

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1 Kromizam.....	3
2.2 Termokromizam.....	3
2.3 Termokromne tiskarske boje.....	4
2.3.1 Tekući kristali	4
2.3.2 Leukobojila	5
2.4 Ofsetni tisak	7
2.5 Održivi materijali	7
2.6 Etikete	8
2.6.1 Održive etikete.....	9
2.6.2 Etikete od ostataka ječma i grožđa	9
2.7 CIE $L^*a^*b^*$ prostor boja.....	9
2.8 Kemijska stabilnost otisaka.....	11
2.9 Stabilnost otisaka prema UV zračenju (starenje otisaka).....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1 Tiskovna podloga	12
3.2 Tiskarska boja	12
3.3 Otiskivanje i sušenje uzoraka.....	12
3.4 Test kemijske stabilnosti	13
3.4.1 Test kemijske stabilnosti na alkohol.....	13
3.4.2 Test kemijske stabilnosti na vodu.....	14
3.4.3 Test kemijske stabilnosti na ulje.....	14
3.5 Test ubrzanog starenja.....	15
3.6 Određivanje kolorimetrijskih karakteristika	15
4. REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1 Vizualna procjena uzoraka prije testiranja.....	16
4.2 Krivulje spektralne refleksije	16
4.2.1 Otisci na tiskovnoj podlozi Barley.....	17
4.2.2 Otisci na tiskovnoj podlozi Grape	22
4.3 Kolorimetrijska razlika.....	28
4.3.1 Etanol.....	29
4.3.2 Voda.....	30

4.3.3	Ulje.....	31
4.3.4	Ubrzano starenje 12h	32
4.4	Vizualna zapažanja prilikom provođenja testa kemijske stabilnosti.....	33
5.	ZAKLJUČCI	35
6.	LITERATURA	36
	POPIS TABLICA	38
	POPIS SLIKA.....	39

1. UVOD

Boje igraju veliku ulogu u privlačenju kupaca prilikom odabira proizvoda. Proizvodi koji na ambalaži imaju funkcionalne boje ističu se od konkurencije. Termokromne boje osim prodajne funkcije imaju i vrlo važnu ulogu u prenošenju informacija o proizvodu. Najčešće su korištene u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji jer promjenom boje pokazuju idealnu temperaturu konzumacije proizvoda ili ukazuju na prekoračenje temperaturne tolerancije proizvoda. Koriste se za zaštitni tisak na čekovima, kartama, medicinskoj dokumentaciji i sl., a sve im je češća upotreba i u komercijalne svrhe na promotivnim materijalima, dizajnerskim rješenjima itd.

Ambalaža prilikom proizvodnje, punjenja, transporta i rukovanja može biti pod utjecajem različitih ekoloških čimbenika (UV zračenje, kemikalije, visoke temperature). Termokromne tiskarske boje imaju nisku stabilnost na okolišne čimbenike pa se preporuča korištenje zaštitnih premaza ili kombiniranje sa konvencionalnim tiskarskim bojama. [1, 2]

U današnje je vrijeme sve veća potražnja za ekološki prihvatljivim materijalima zbog veće osviještenosti čovječanstva o očuvanju okoliša i smanjenju klimatskih promjena. Papir i karton su većim dijelom sastavljeni od drvnih vlaknaca, što znači da proizvodnja ambalaže od papira i kartona ima utjecaj na krčenje šuma. Da bi se spriječila pretjerana sječa šuma u proizvodnji se djelomično koriste reciklirana vlakanca. Također, moguće je jedan dio drvnih vlaknaca zamijeniti vlaknima iz drugih izvora. Industrija hrane proizvodi velike količine otpada, a biljni ostaci poput nusprodukata alkoholnih pića (ostaci ječma ili grožđa) imaju dovoljan udio vlakana da mogu biti korišteni u proizvodnji papira. Time se smanjuje otpad na odlagalištima i usporava krčenje šuma.

1.1. Cilj i hipoteze istraživanja

Cilj ovog rada je odrediti svojstva termokromne boje pomiješane sa konvencionalnom ofsetnom bojom, odrediti utjecaj UV zračenja termokromnih otisaka, konvencionalnih ofsetnih otisaka i mješavica (termokromnih i konvencionalnih otisaka) te odrediti stabilnost termokromnih otisaka na kemikalije. Također cilja rada je utvrditi može li se izborom odgovarajuće tiskovne podloge utjecati na stabilnost navedenih otisaka. Tako će se odrediti utjecaj upojnih i neupojnih podloga na

stabilnost navedenih otisaka. Ovim diplomskim radom prikazat će se mehanizmi degradacije ofsetnih otisaka u različitim uvjetima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Kromizam

Kromizam je proces promjene boje koji se u većini slučajeva temelji na promjeni elektronskog stanja u molekuli. Taj proces može biti reverzibilan ili ireverzibilan. Ireverzibilna promjena boje je jednokratna i trajna, objekt samo jednom prijeđe iz neobojenog stanja u obojeno ili iz jedne boje u drugu i više se ne može vratiti u početno stanje. Reverzibilan proces se događa višekratno, kada dođe do podražaja, boja se promijeni, a kada podražaj nestane, boja se vrati u početno stanje. [3]

Bilo kakva promjena boje, bez obzira radi li se o promjeni iz bijele u crno, iz bezbojnog u obojeno ili iz jedne boje u drugu, može se uočiti „golim“ okom ili korištenjem spektrofotometrijskog instrumenta. Promjene boje stoga pružaju vrlo važne vizualne signale koji mogu služiti za prenošenje korisnih informacija promatrač, dobar primjer je semafor. Također, ako materijal može selektivno apsorbirati (ili transmitirati) svjetlost, moguće je ograničiti djelovanje svjetlosne energije prema promatraču (npr. zatamnjena stakla). Kada se tomu doda i treći, kemijski ili fizički, parametar koji uzrokuje promjenu boje ili ograničenje apsorpcije/transmisije, mogućnosti primjene se šire, osobito ako je ta promjena reverzibilna. Postoji nekoliko pojava promjene boje koje se dijele i imenuju prema podražaju koji je uzrokovao promjenu [4]:

- Fotokromizam - promjena boje pod utjecajem UV zračenja,
- Termokromizam - promjena boje pod utjecajem promjene temperature,
- Ionokromizam - promjena boje pod utjecajem koncentracije iona,
- Elektrokromizam - promjena boje pod utjecajem oksidacije ili redukcije koju uzrokuje električno polje,
- Promjena boje pod utjecajem otapala.

2.2 Termokromizam

Termokromni (TC) materijali mijenjaju boju reagirajući na promjenu temperature. Termokromizam se može javiti u raznim vrstama polimera: termoplasti, duroplasti, gelovi, tinte, boje ili bilo koja vrsta premaza. Termokromni efekt se događa u samom polimeru, ugrađenom termokromnom dodatku ili u supermolekularnom sustavu sastavljenom od interakcije polimera sa ugrađenim ne-termokromnim dodatkom. Sa

fizičkog gledišta, termokromizam nastaje zbog promjene refleksije, apsorpcije ili loma svjetlosti pod utjecajem promjene temperature. [5]

Reverzibilni termokromni organski materijali su u većini slučajeva sastavljeni od bar tri komponente: bojila, razvijaa i otapala. Često korištena bojila su leuko boje koje su zapravo halokromni materijal jer mijenjaju boju pri promjeni pH vrijednosti. Njihova reakcija s razvijaaem određuje poziciju apsorpiranja najdulje valne duljine što izaziva obojenje ili obezbojenje. Temperatura promjene boje (T_A - temperatura aktivacije) trokomponentnog sustava ovisi o talištu otapala. [6]

2.3 Termokromne tiskarske boje

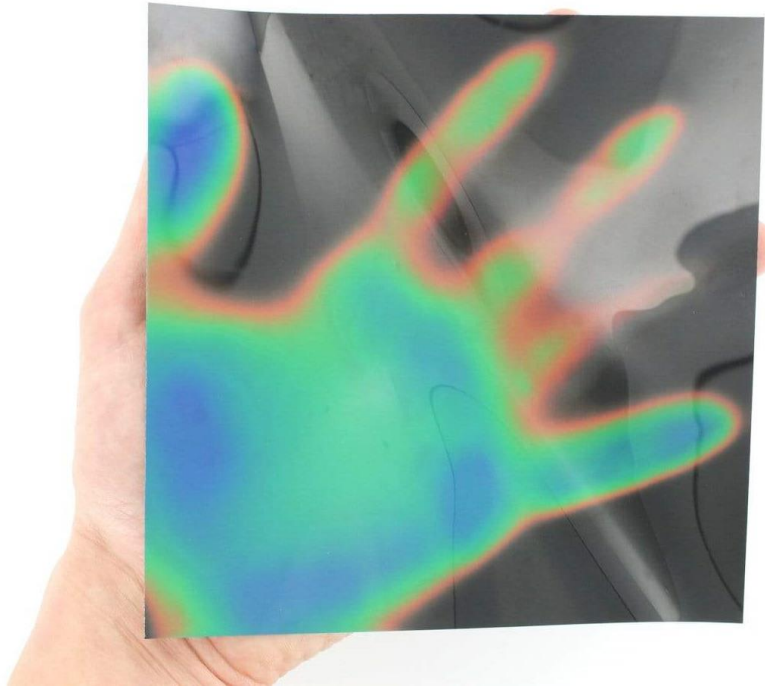
Termokromne tiskarske boje (*eng. thermochromic printing inks*) imaju široku primjenu u proizvodnji pametne ambalaže, zaštitnom tisku i marketingu. Njihova promjena obojenja se temelji na kromogenim funkcijama polimera, a ne na anorganskim termokromnim pigmentima. Organski sustavi se gotovo uvijek koriste u tiskarskim bojama jer organske kompozicije mogu biti raznih boja i prikazivati promjenu boja pri željenim temperaturama. [6]

Kod većine ireverzibilnih TC boja obojenje se počinje razvijati na 65°C i u potpunosti se razvije na 90°C, a pri višim temperaturama boja dobiva još jači intenzitet. Primjena im je u medicini kao indikator da je proizvod dobro steriliziran ili u industriji kao indikator svježine namirnica s kratkim rokom trajanja. Dva tipa reverzibilnih TC tiskarskih boja su: na bazi tekućih kristala i na bazi leukobojila, a danas se češće koristi sustav na bazi leukobojila. [3]

2.3.1 Tekući kristali

Boje na bazi tekućih kristala mogu se tiskati na razne podloge (plastiku, papir i karton), a vizualni efekt je najbolje vidljiv na crnoj podlozi. Tekući kristali imaju simetričnu geometrijsku strukturu, ali njihove molekule, za razliku od molekula 'običnih' kristala, imaju mogućnost međusobnog izvijanja i kretanja kao u tekućini. Laganim zagrijavanjem dolazi do narušavanja geometrije, samim time se mijenjaju valne duljine reflektirane svjetlosti pa kristali mijenjaju boju. Hlađenjem se kristali vraćaju u prvobitno stanje i boju. Tekući kristali omogućuju kontinuiranu promjenu spektra boje unutar određenog raspona temperature. S porastom temperature tekući kristali prestaju biti transparentni i

počinju reflektirati vidljivo svjetlo od dužih (crvena boja) do kraćih (plava boja) valnih duljina, sve dok ne dođu do temperaturne točke prekida (*eng. clearing point*). Na toj temperaturi tekući kristali prestaju reflektirati boje u vidljivom spektru i ponovo postaju transparentni. Slika 1 prikazuje prijelaz boja od crvene do plave. Primjena im je na proizvodima kod kojih temperatura mora biti točno definirana, npr. termometar za akvarij. [3]



Slika 1 Primjer TC boje na bazi tekućih kristala

(Izvor: <https://www.arborsci.com/products/liquid-crystal-sheet>)

2.3.2 Leukobojila

Leukobojila se češće koriste kada proizvodi ne zahtijevaju precizna očitavanja temperature jer je za rukovanje i otiskivanje tekućih kristala potrebna visoko specijalizirana tehnika. Tri komponente reverzibilnih TC organskih materijala, bojilo, razvijlač i otapalo, pomiješane su u točno određenim omjerima da bi se postigao željeni efekt. U većini slučajeva se komponente nalaze unutar mikrokapsula da bi se sustav zaštitio za kasnije primjene. Reverzibilna promjena boje iz temelji se na dvije reakcije, prva je reakcija između bojila i razvijlača, a druga između razvijlača i otapala. Pri nižim temperaturama je otapalo u krutom stanju pa se reakcija odvija između bojila i razvijlača te je sustav u obojenom stanju. Povećanjem temperature otapalo postaje tekuće i počinje prevladavati reakcija razvijlač-otapalo, a sustav prelazi u bezbojno stanje. Hlađenjem se otapalo

ponovo stvrdne, razvijač i bojilo se spoje i sustav se vrati u prvobitno stanje. Na slici 2 je prikazana TC bojilo koje je u ohlađenom stanju plave boje, a zagrijavanjem postaje prozirno. TC tiskarske boje mješavina su TC pigmenata (mikrokapsula) i veziva. Smatra se da je proces izmjene obojenja i obezbojenja ponovljiv nekoliko tisuća puta. Dostupne su TC tiskarske boje s različitim temperaturama aktivacije (T_A), ali je većina aplikacija ograničena na tri temperaturna područja:

- Hladno – oko 10°C ,
- Temperatura ljudskog tijela – oko 31°C ,
- Vruće – oko 43°C .

Iako se tiskarska leukobojila obično mijenjaju iz obojenog u bezbojno stanje, moguće su i promjene iz jedne boje u drugu. Taj se efekt postiže kombinacijom leukobojila i procesnih tiskarskih boja ili kombiniranjem termokromnih pigmenata različitih T_A . [3] TC tiskarske boje su dostupne za razne tehnike tiska: konvencionalne ofsetne boje, boje na bazi vode, na bazi otapala, boje sušive UV zračenjem i za tisak na različite podloge (papir, plastika, metal, tekstil). [2]

Termokromne tiskarske boje su poznate po niskoj stabilnosti na utjecaj vanjskih čimbenika (UV zračenje, visoke temperature, kemikalije i sl.). [7]

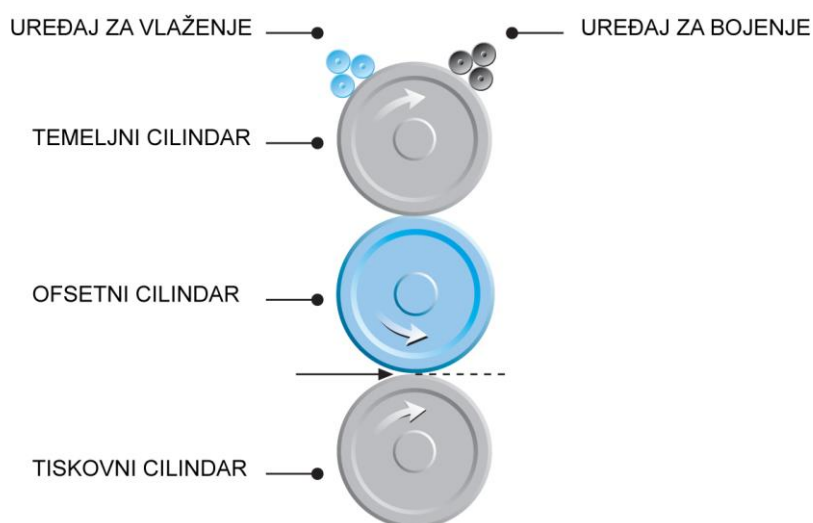


Slika 2 TC boja je u obojenom stanju kada je proizvod ohlađen na idealnu temperaturu konzumacije (lijevo), inače je transparentna (desno)

(Izvor: <http://www.colorsuv.com/thermochromic-inks/>)

2.4 Ofsetni tisak

Ofsetni tisak (ili Offset) je tehnika plošnog tiska koja se razvila iz litografskog tiska. Kod plošnog se tiska postupak otiskivanja vrši tiskovnom formom čiji su tiskovni i slobodni elementi gotovo u istoj ravnini. Offset spada u indirektne tehnike tiska jer se boja ne prenosi direktno sa tiskovne forme na podlogu, nego indirektnim putem s tiskovne forme (temelnog cilindra) na gumeni ofsetni cilindar pa na tiskovnu podlogu (tiskovni cilindar)(slika 3). Tiskovni elementi (TE) i slobodne površine (SP) se ne razlikuju u visini, a da bi se boja prihvaćala samo na TE i time se omogućio tisak, TE i SP se moraju razlikovati po drugom svojstvu: TE su hidrofobni, a SP hidrofilne pa se samo na njih prihvaća vodena otopina. Boja za ofsetni tisak mora biti otporna na vodu da bi ju vodena otopina odbijala sa SP i da bi se prihvaćala samo na TE. Također, zbog indirektne tehnike i dvostrukog prijelaza boje, nanosi boje na tiskovnoj podlozi su tanji u odnosu na ostale tehnike tiska pa i pigmenti u boji moraju biti izdašniji i u većoj koncentraciji. Boje za ofsetni tisak imaju mekoću, ujednačenost tonova te mogućnost reprodukcije detalja i na hrapavim i jeftinim podlogama. [8, 9]



Slika 3 Princip rada ofsetnog tiska

(Izvor:

https://www.bib.irb.hr/569395/download/569395.Diplomski_KatjaKrizmanic.pdf)

2.5 Održivi materijali

Agrikulturni ostaci su ostaci u poljoprivredi koji se gomilaju nakon žetve jednogodišnjih biljaka, tj. sezonskih usjeva dostupnih tijekom ljeta i jeseni. Samo 8% globalne

proizvodnje papira i kartona dolazi od agrikulturnih ostataka, a za ostalih 92% je glavna sirovina drvo. Mnoge su zemlje, zbog manjka šuma, dužne iskoristiti agrikulturne ostatke kao sirovine za proizvodnju papira i kartona. S druge strane, zemlje koje imaju dovoljno šuma također koriste agrikulturne ostatke kako bi smanjile krčenje šuma. U budućnosti se očekuje rast upotrebe agrikulturnih ostataka.

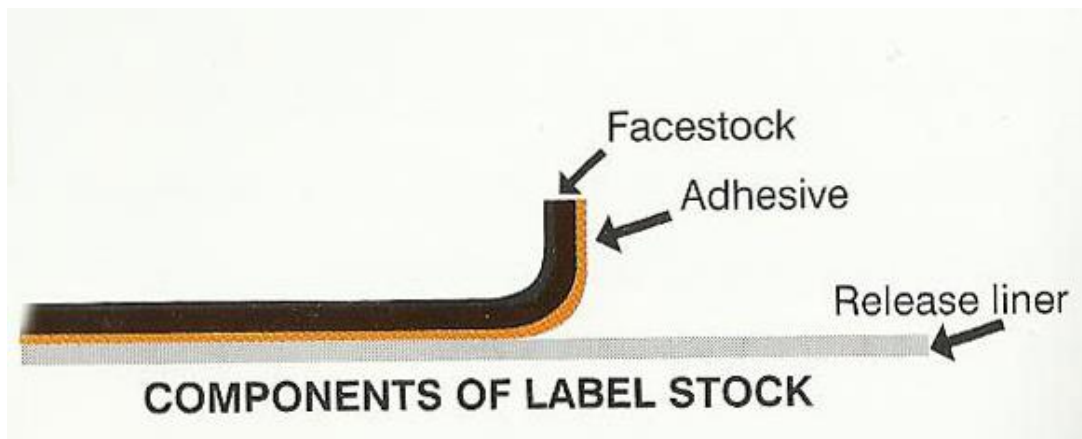
Papir i karton su većim dijelom sastavljeni od vlakana. Iako bi, teoretski, svaka biljka koja sadrži razuman udio vlakana mogla biti korištena kao sirovina za proizvodnju papirne pulpe, u praksi to nije moguće iz više razloga. Važno je da su sirovine stalno i u obilju dostupne, da u sastavu imaju dovoljnu količinu vlakana te da ta vlakna imaju odgovarajuća svojstva (duljinu, širinu, strukturu, kemijsku kompoziciju). Meko drvo ima najdulja vlakna (do 5 mm) i sastoji se od 90% vlakana. Agrikulturni ostaci (uz iznimku pamuka i lana) imaju manji udio vlakana i kraća vlakna (1,5 – 2 mm). Iz tog se razloga, u proizvodnji papira, mogu koristiti samo u manjem udjelu kao dodatak drvnim vlaknima. [10]

2.6 Etikete

Etikete su jedne od najčešće korištenih oblika ambalaže, a većinom se koriste u kombinaciji sa drugim ambalažnim oblicima, npr. bocama. Omogućuju prepoznavanje proizvoda i proizvođača, na njima se nalaze važne informacije o proizvodu te doprinose prodajnoj funkciji ambalaže. Najčešće korištene vrste etiketa su:

- samoljepljive etikete (*eng. pressure sensitive*)
- etikete na koje se nanosi ljepilo (*eng. glue-applied*)
- rukavac etikete (*eng. sleeve*)
- etikete u kalupu (*eng. in-mould*) [11]

Samoljepive etikete su etikete koje na poleđini imaju nanoseno ljepilo koje nije potrebno dodatno aktivirati prije lijepljenja etikete na proizvod. Kako se ljepilo ne bi osušilo prije upotrebe etikete, ona je smještena na podlogu – nosač. Dakle, glavni dijelovi samoljepivih etiketa prikazani na slici 4 su nosač (*eng. liner*), ljepilo (*eng. adhesive*) te sama etiketa na čijoj se površini nalazi otisak (*eng. facstock*). [12]



Slika 4 Prikaz osnovnih dijelova samoljepive etikete

(Izvor: <https://www.duralabel.net/adhesive-label.html>)

2.6.1 Održive etikete

Nakon proizvodnje hrane i pića ostaju velike količine nusprodukata koji se mogu iskoristiti za neke druge svrhe pa tako i za proizvodnju papira. Odabiru se prirodni nusprodukti (kore citrusa, grožđa i ostalog voća, ostaci žitarica, lješnjaka, kave, lavande i sl.), mehanički se čiste, pročišćavaju i usitnjavaju te kombiniraju sa drvnim vlaknima i ostalim dodacima da bi se proizveo papir. Daljnji proces izrade papira je isti kao kod običnih papira, ali da bi papir bio održiv koristi se manje energije i ne dodaju se kemikalije. [13]

2.6.2 Etikete od ostataka ječma i grožđa

Ječmeni slad je proklijala žitarica ječma koja se koristi u proizvodnji piva i viskija. Nakon proizvodnje iskorišteni ječmeni slad većinom postaje stočna hrana ili završava na odlagalištu otpada. Isto tako, nusprodukt proizvodnje vina su ostaci grožđa. Da bi se smanjio otpad i krčenje šuma, ti nusprodukti mogu zamijeniti određeni udio drvnih vlakana u proizvodnji papira. [14]

2.7 CIE $L^*a^*b^*$ prostor boja

CIE (*Commision Internationale de l'Eclairage*) je internacionalna komisija za rasvjetu koja je 1976.g. definirala CIE $L^*a^*b^*$ prostor boja. Taj prostor boja se temelji na objektivnom vrednovanju boja i najbliži je vizualnoj percepciji u odnosu na druge prostore boja. L^* , a^* i b^* su tri osi koje čine trodimenzionalni prostor boja (slika 5). Akromatska L^* os (*luminance*) označava svjetlinu boje, a vrijednosti na osi se kreću od 0

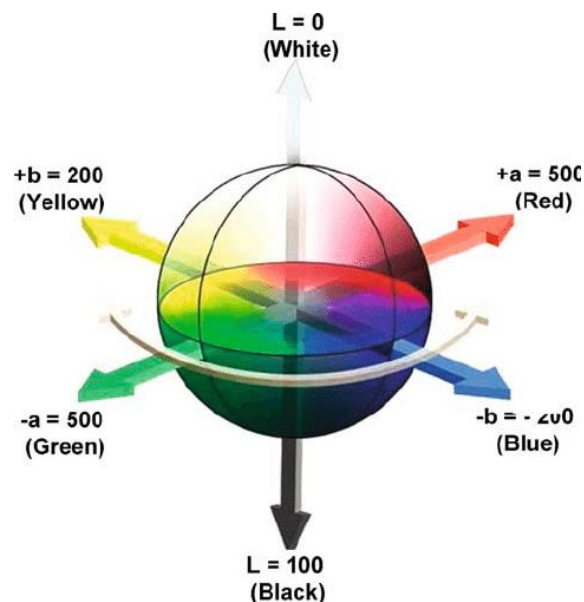
(crna) do 100 (bijela). Kromatska os a^* se kreće od crvene ($+a^*$) do zelene ($-a^*$). Kromatska os b^* se kreće od žute ($+b^*$) do plave ($-b^*$). Svaku boju je moguće prikazati pomoću tri vrijednosti na ove tri osi.

Dvije boje se mogu usporediti tako da se izračuna njihova razlika u CIE sustavu koja je definirana kao euklidska razlika (ΔE) između koordinata za dva položaja boja. Na osnovi vrijednosti kolorimetrijske razlike (ΔE^*) može se provesti jednostavno ocjenjivanje odstupanja boja:

Tablica 1 Ocjenjivanje odstupanja boja prema kriteriju kolorimetrijske razlike

ΔE^*	Ocjena
< 1.0	razlika boja se ne vidi
1.0-2.0	razliku primjećuje promatrač s iskustvom
2.0-3.5	srednja razlika boja, vidljiva promatraču bez iskustva
3.5-5.0	razlika boja se dobro vidi, velike devijacije
> 5.0	očigledna odstupanja boja

[15]



Slika 5 CIE $L^*a^*b^*$ prostor boja

(Izvor: https://www.researchgate.net/figure/The-cubical-CIE-Lab-color-space_fig3_23789543)

2.8 Kemijska stabilnost otisaka

Boje korištene za tisak ambalaže mogu doći u kontakt sa sadržajem ambalaže tijekom punjenja, transporta ili korištenja proizvoda, ali jednako tako mogu doći u kontakt sa raznim kemikalijama iz okoline.

Određene kemikalije mogu izazvati promjene na otiscima, bilo izravnom degradacijom otisaka u kontaktu s proizvodom ili migracijom proizvoda u bojilo. Otisak se smatra kemijski stabilnim, odnosno otpornim na kemikaliju, ako se ne promjeni u kontaktu s njom, npr. ako mu se ne promijeni boja, ne dođe do ispiranja, nije smanjena otpornost otiska na habanje ili ogrebotine. [16]

U grafičkoj tehnologiji za ispitivanje kemijske stabilnosti otisaka koristi se standard ISO 2836:2004. Standard propisuje metode ocjenjivanja stabilnosti otisaka na tekuća i kruta sredstva, otapala, lakove i kiseline. Primjenjiv je za tisak na sve podloge bilo kojom konvencionalnom tehnikom tiska ili digitalnim tiskom, pri čemu se koriste podloge prikladne korištenoj tehnici tiska. Standardom definirana sredstva za provođenje ispitivanja su voda, lužine, ulja i masti, sirevi, sapuni, voskovi, začini, otapala i lakovi te kiseline. [17]

U ovom radu su korišteni voda, ulje i otapalo (alkohol) jer se nalaze u sastavu velikog broja proizvoda i često dolaze u kontakt s ambalažom i otiscima.

2.9 Stabilnost otisaka prema UV zračenju (starenje otisaka)

Starenje (degradacija) papira je proces razgradnje koji se ne može izbjeći. Na brzinu degradacije utječu svojstva papira (npr. vrsta vlakanaca i način proizvodnje) i vanjski čimbenici (temperatura, vlažnost zraka, svjetlosno zračenje i sl.). Papir proizveden od recikliranih vlakanaca brže će starjeti u usporedbi s papirom proizvedenim od primarnih vlakanaca jer su reciklirana vlaknanca već donekle degradirana. Starenjem se mijenjaju fizikalna svojstva papira. Papir gubi mehaničku čvrstoću, kemijsku stabilnost te mu se mijenjaju optička svojstva. [18]

Na funkcionalnost TC tiskarskih boja mogu nepovoljno utjecati UV zračenje, temperature iznad 200-230°C i agresivna otapala. Zbog loše stabilnosti TC boja na izlaganje UV zračenju, ograničava se vrijeme koje proizvod smije biti izložen vanjskim uvjetima. Otpornost na svjetlost igra važnu ulogu u ograničenosti primjene TC boja. Zbog toga se TC boje uglavnom koriste na proizvodima koji neće biti direktno izlagani suncu. [19]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela rada je odrediti svojstva TC boje pomiješane sa konvencionalnom ofsetnom bojom, odrediti utjecaj UV zračenja na TC otiske, konvencionalne ofsetne otiske i mješanice (termokromnih i konvencionalnih otisaka) te odrediti stabilnost TC otisaka na kemikalije. U prvom se dijelu ispituje kemijska stabilnost navedenih otisaka na kemikalije s kojima bi otisci (etikete) mogli doći u kontakt u stvarnim okolnostima. U drugom se dijelu otisci podvrgavaju procesu ubrzanog starenja čime se ispituje njihova stabilnost na UV zračenje. Također, cilj rada je utvrditi može li se izborom odgovarajuće tiskovne podloge utjecati na stabilnost navedenih otisaka.

3.1 Tiskovna podloga

Samoljepive etikete korištene u ovom radu izrađene su od papira koji se sastoji od 15% nusprodukata ječma odnosno grožđa, 40% recikliranih vlakana iz korištenih papira te 45% djevičanske drvene pulpe.

Nosač etiketa je bijeli superkalendrirani Glassine papir.

Etikete s ječmom (Fasson rCrush Barley) na poleđini imaju akrilno ljepilo, a etikete s grožđem (Fasson rCrush Grape) ljepilo na bazi gume pogodno za vinsku industriju.

S obzirom da ječam i grožđe daju poseban izgled i teksturu papiru, preporučuje se upotreba etiketa s ječmom za *craft* pivo i viski, a etiketa s grožđem za vino. Na etikete je moguće tiskati bilo kojom konvencionalnom tehnikom tiska, no zbog otvorene i teksturirane površine papira, najbolji rezultat daju ofsetni i fleksografski tisak.

3.2 Tiskarska boja

U tisku je korištena jedna termokromna (TC) tiskarska boja za ofsetni tisak i dvije konvencionalne ofsetne boje. TC tiskarska boja je na bazi leuko bojila. Pri temperaturi aktivacije, koja iznosi 29°C, TC tiskarska boja prelazi iz plavog obojenja u bezbojno. Korištene konvencionalne ofsetne boje su crvena (WR – *warm red*) i žuta (Y – *yellow*).

3.3 Otiskivanje i sušenje uzoraka

Sve boje su otisnute u punom tonu ofsetnom tehnikom tiska u realnim uvjetima tiskare. Termokromna i konvencionalne ofsetne boje suše djelovanjem UV zračenja.

Tablica 2 Uzorci korišteni u eksperimentalnom dijelu rada i njihove oznake

Podloga	Boja	Oznaka uzorka
Fasson rCrush Barley (ječam)	Termokromna (plava)	B-TC
	Crvena	B-WR
	Žuta	B-Y
	Termokromna + crvena	B-TCWR
	Termokromna + žuta	B-TCY
Fasson rCrush Grape (grožđe)	Termokromna (plava)	G-TC
	Crvena	G-WR
	Žuta	G-Y
	Termokromna + crvena	G-TCWR
	Termokromna + žuta	G-TCY

3.4 Test kemijske stabilnosti

Test kemijske stabilnosti uzoraka proveden je u skladu sa međunarodnim standardom ISO 2836:2004(E). U ovom je radu ispitana kemijska stabilnost otisaka na alkohol (etanol), vodu i ulje. Ova sredstva su odabrana da bi se simulirali realni uvjeti kontakta etiketa sa raznim tekućim proizvodima, npr. alkoholna i druga pića, maslinovo ulje.

3.4.1 Test kemijske stabilnosti na alkohol

Međunarodni standard navodi prihvatljiva otapala i lakove za procjenu stabilnosti otisaka: denaturirani etanol, mješavina etanola i etil acetata, 1-metoksi-2-propanol ili bilo koje drugo otapalo ili lak.

U ovom je radu korišten etanol (Kemika).

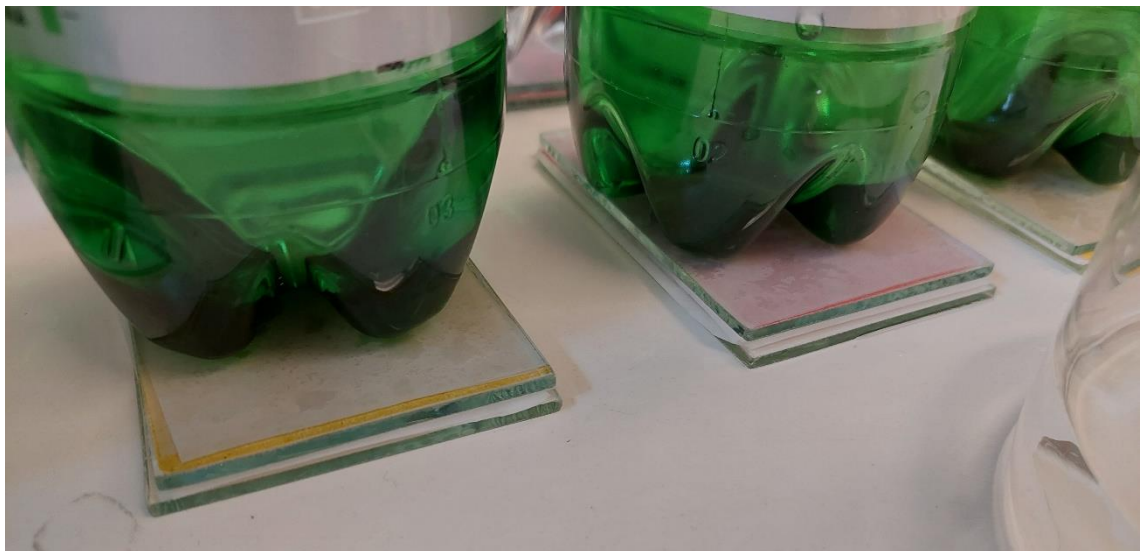
Za provođenje testa kemijske stabilnosti na alkohol potrebne su epruvete (promjera 16 mm i visine 160 mm), stalak za epruvete, pinceta, brojač vremena i bijela pozadina. Epruveta se napuni etanolom do polovice, a zatim se u etanol uroni uzorak. Uzorak se vadi nakon 5 min. Provodi se vizualna procjena promjene boje etanola tako da se epruveta promatra nasuprot bijeloj pozadini. Uzorci se suše u sušioniku na 40°C, 10 min.

3.4.2 Test kemijske stabilnosti na vodu

Standard ne specificira koju bi vrstu vode trebalo koristiti u ispitivanju. Mogu se koristiti voda iz slavine, destilirana, deionizirana, karbonizirana, morska voda itd.

U ovom je radu korištena destilirana voda.

Testiranje kemijske stabilnosti na vodu provodi se pomoću dvije staklene pločice (dimenzija 60 mm x 90 mm x 2 mm), četiri lista filter papira (dimenzija 60 mm x 90 mm) i utega od 1kg. Dva lista filter papira umoče se u vodu, izvade i polože na prvu staklenu pločicu. Na njih se stavlja uzorak koji se potom prekriva sa preostala dva lista filter papira umočena u vodu i drugom staklenom pločicom. Na pločicu se stavlja uteg od 1kg te tako pripremljeni uzorak mora stajati na sobnoj temperaturi 24h (slika 6). Nakon toga se uklanjaju uteg, staklene pločice i filter papiri, a uzorak se suši u sušioniku na 40°C, 30 min.



Slika 6 Test kemijske stabilnosti na vodu

3.4.3 Test kemijske stabilnosti na ulje

U standardu nisu navedene specifikacije ulja i masti koje bi trebalo koristiti u istraživanju. Moguće je istraživanje raditi sa životinjskim, biljnim, mineralnim, esencijalnim ili sintetičkim uljima i mastima, poput ribljeg, maslinovog, lavandinog ili silikonskog ulja, tekućeg parafina, maslaca, margarina i sl.

U ovom je radu korišteno maslinovo ulje.

Postupak testiranja kemijske stabilnosti na ulje gotovo je jednak procesu testiranja na vodu. Dva lista filter papira umoče se u ulje, izvade i polože na prvu staklenu pločicu. Na njih se stavlja uzorak koji se potom prekriva sa preostala dva lista filter papira umočena u ulje i drugom staklenom pločicom. Na pločicu se stavlja uteg od 1kg. Uzorci se nakon protekla 24h ispiru u vodi da bi se odstranili ostaci ulja na površini. Uzorci se ne suše u sušioniku.

3.5 Test ubrzanog starenja

Za ubrzano starenje otisaka korišten je uređaj *Solarbox 1500e (CO.FO.ME.GRA)*. Uređaj može simulirati okolišne uvjete na otvorenom ili u zatvorenom prostoru i osigurava kontrolu temperature i zračenja. U ovom su radu uzorci izlagani filtriranom ksenonskom svjetlu 12 sati na temperaturi od 60°C, pri jačini zračenja od 550 W/m². Korišten je filter zatvorenog prostora koji simulira uvjete unutarnjeg izlaganja (ekvivalentne sunčevim zrakama kroz prozorsko staklo). Korišten je UV filter za promjenu spektralne krivulje iz ksenonskog u ultraljubičasto područje. [20]

3.6 Određivanje kolorimetrijskih karakteristika

Za mjerenje spektralne refleksije uzoraka korišten je spektrometar *Ocean Optics USB2000+* koji koristi integracijsku sferu širine 50 mm u skladu sa (di:8°) geometrijom mjerenja. Geometrija mjerenja (di:8°) označava difuzno osvjetljenje uzoraka i detekciju reflektiranog svjetla pod kutem od 8° u odnosu na okomicu uz odstupanje ±5°. Korišten je izvor svjetla *Ocean Optics LS-1 tungsten halogen* sa područjem zračenja od 360nm do 2000nm. Mjereni su uzorci na sobnoj temperaturi i zagrijani na 20, 29°C i 40°C. Uzorci su zagrijavani pomoću uređaja za promjenu temperature (*EK Water Blocks, EKWB d.o.o., Slovenija*) koji se sastoji od upravljačke ploče, tekućine koja se zagrijava/hladi i cirkulira kroz sustav te metalne pločice na koju se postavljaju uzorci. Prednost ovog uređaja je održavanje konstantne temperature. Spektralna refleksija mjerena je u području vidljivog dijela spektra (400nm do 750nm) s korakom od 1nm. Uzorci su mjereni prije i nakon izlaganja kemikalijama odnosno procesu ubrzanog starenja. Osim krivulja spektralnih refleksija, izmjereni su kolorimetrijski parametri C*, h*, L*, a* i b* uz pomoć kojih je izračunata kolorimetrijska razlika CIEDE2000 (ΔE^*). [20, 21]

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Vizualna procjena uzoraka prije testiranja

Na slici 7 prikazani su svi uzorci korišteni u eksperimentalnom dijelu rada. Uzorci su otisnuti na dvije podloge, u gornjem redu su uzorci na podlozi od ječma (Barley), a u donjem redu su uzorci na podlozi od grožđa (Grape). Vidljive su razlike u boji uzoraka iste boje otisnute na različitoj podlozi, a najveća razlika se primjećuje kod termokromne boje (TC). Također, na podlozi Barley su dobiveni ujednačeniji otisci u odnosu na podlogu Grape.

Iznad temperature aktivacije termokromna boja se mijenja iz plave u bezbojnu, a kod mješavica (TC+Y i TC+WR) dolazi do promjene boje.



Slika 7 Uzorci na sobnoj temperaturi prije provođenja ispitivanja

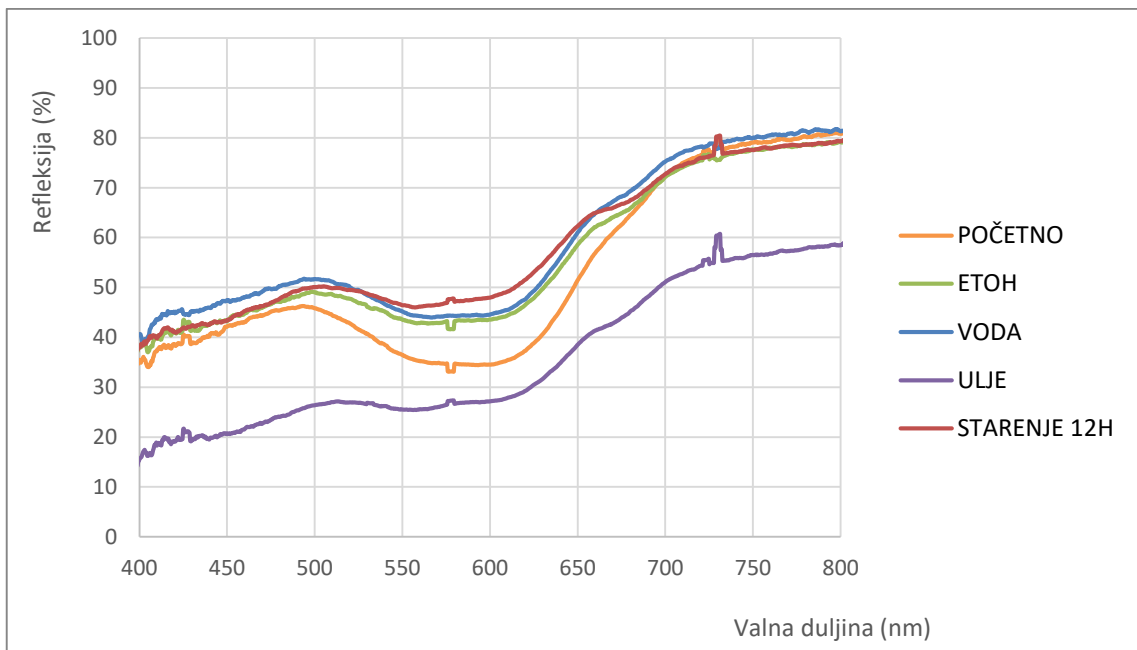
4.2 Krivulje spektralne refleksije

Na slikama 8-18 prikazane su krivulje spektralne refleksije uzoraka na podlozi Barley, a na slikama 19-29 krivulje spektralne refleksije uzoraka na podlozi Grape. Na svakoj su slici prikazane krivulje prije testiranja, nakon izlaganja etanolu, vodi i ulju te nakon

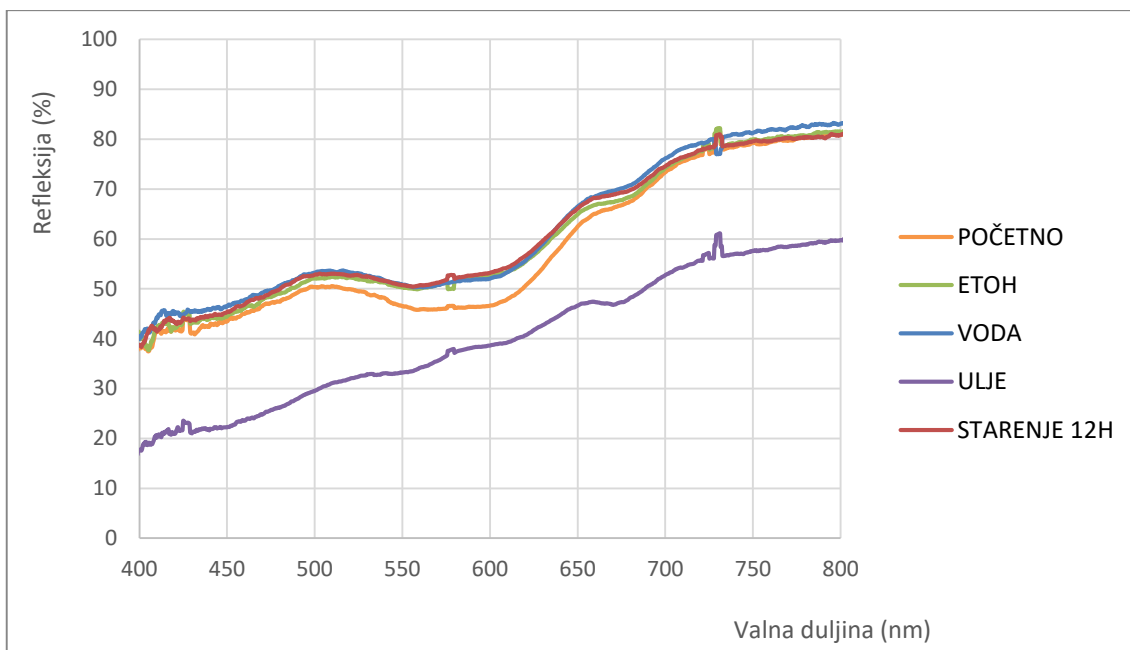
procesa ubrzanog starenja. Krivulje su prikazane u rasponu od 400 nm do 800 nm, na temperaturama od 20°C, 29°C i 40°C. Prikazane krivulje pokazuje karakteristične krivulje plave boje (za TC otisak), crvene (za WR otisak), žute (za Y otisak), zelene za (TCY otisak) i magente (za TCWR otisak).

4.2.1 Otisci na tiskovnoj podlozi Barley

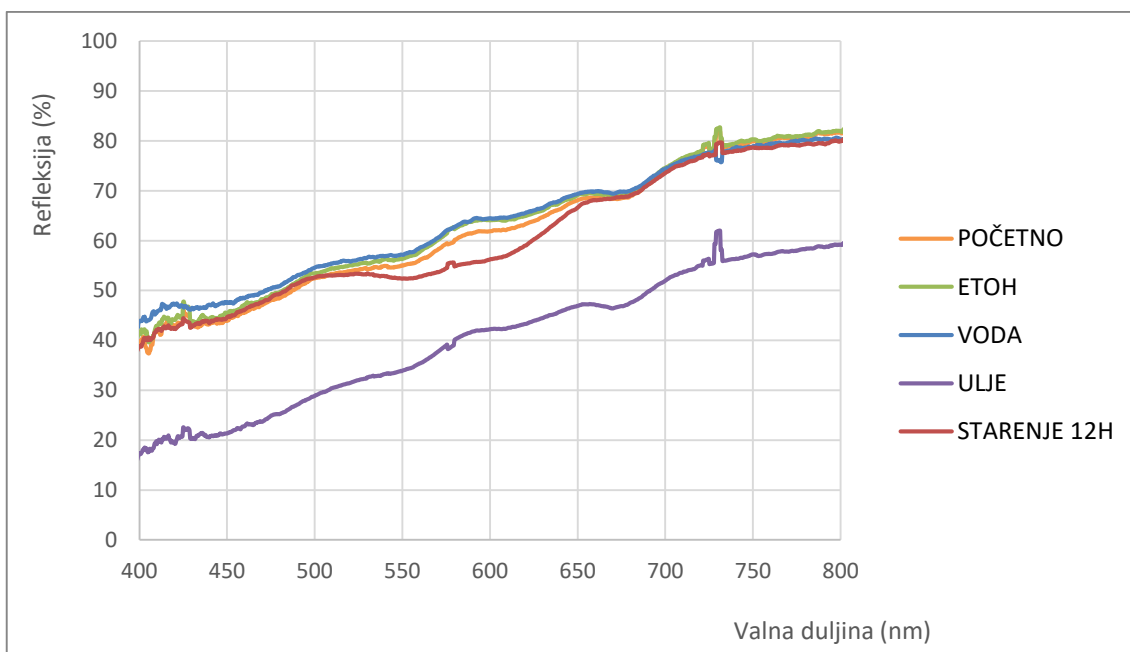
Na slikama 8 – 18 vidljivo je da na tiskovnoj podlozi barely svi otisci pokazuju najveće promjene oblika krivulje spektralne refleksije pri 20 °C kada je termokromna boja aktivna, na sve testove stabilnosti. To je vidljivo i kod otisaka konvencionalnih tiskarskih boja (Slike 11 i 15). Osnovan razlika koja je vidljiva kod konvencionalnih i TC otiska je stabilnost prema UV zračenju. TC boja je puno nestabilnija u odnosu na konvencionalne boje. Slično ponašanje uočeno je i kod otisaka mješavnica TC i konvencionalnih boja.



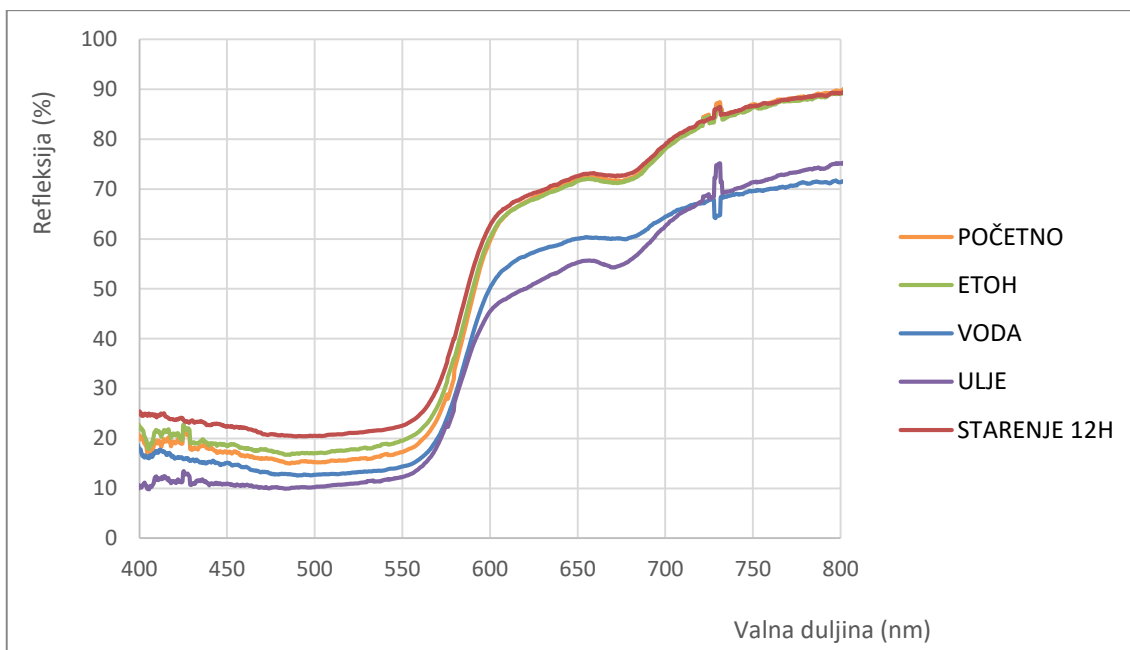
Slika 8 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TC na 20°C



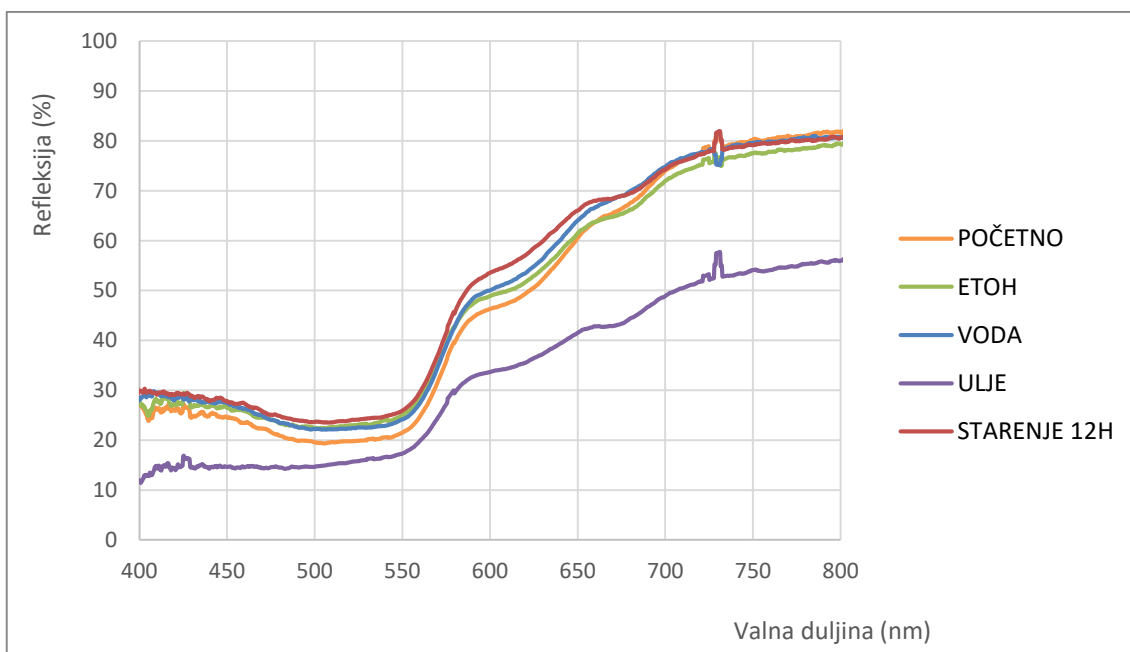
Slika 9 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TC na 29°C



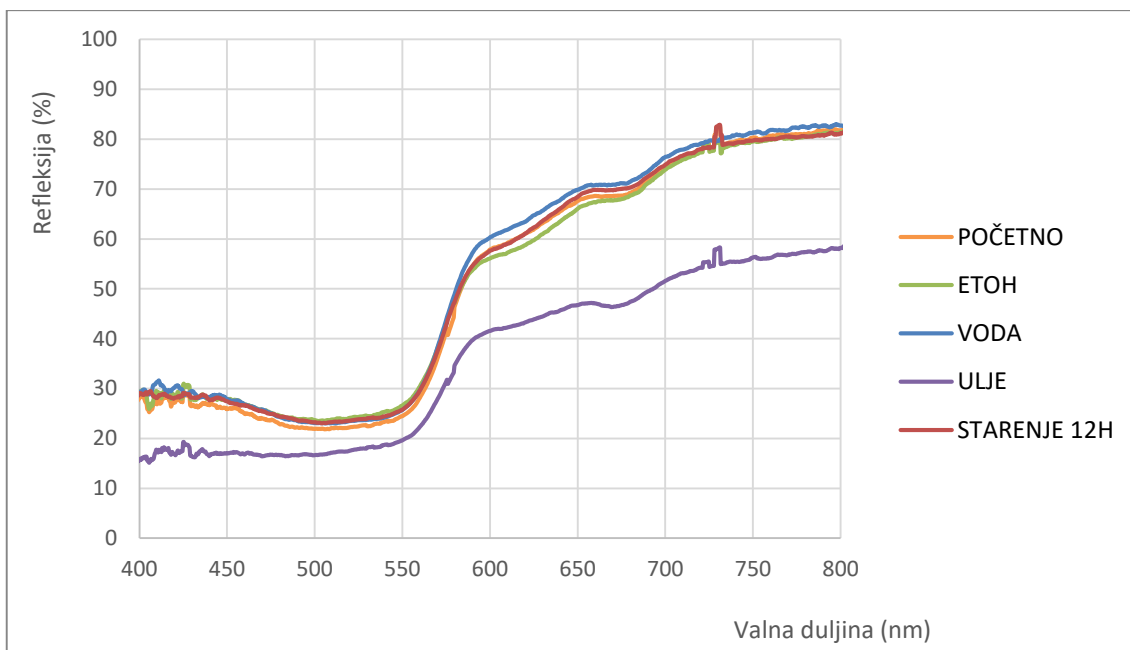
Slika 10 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TC na 40°C



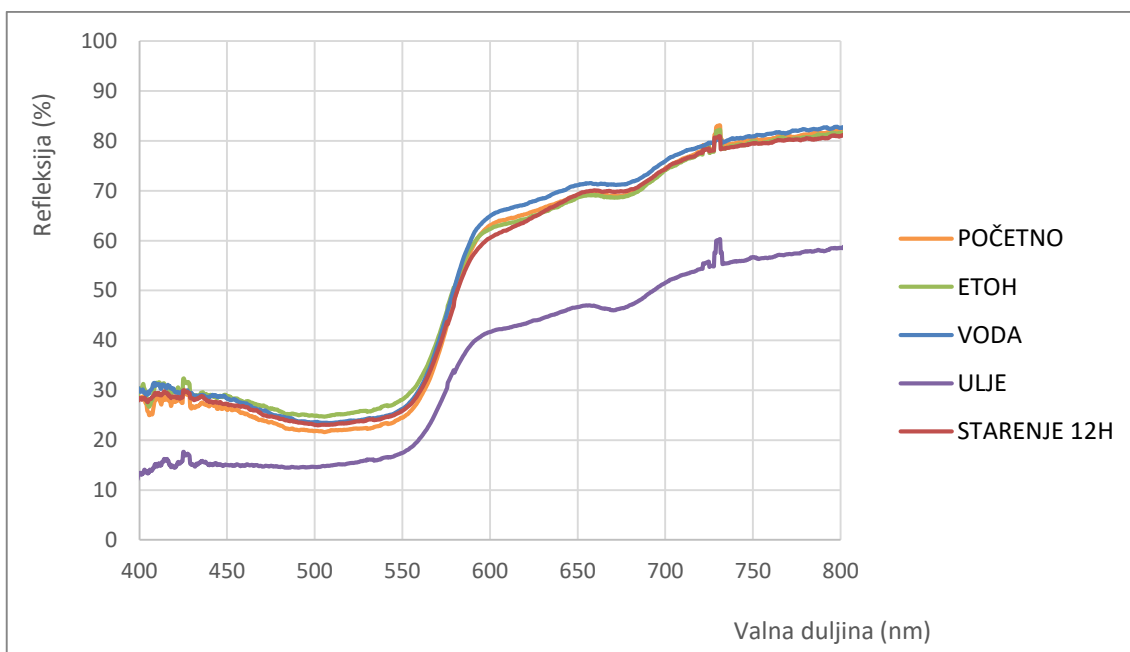
Slika 11 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-WR na 20°C



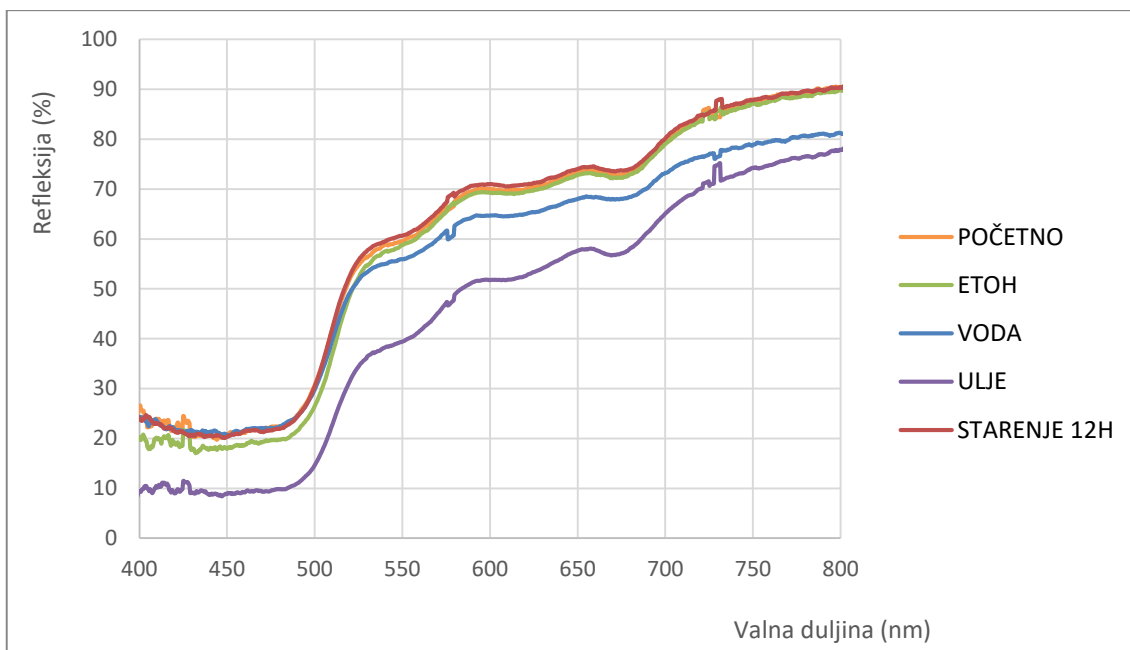
Slika 12 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCWR na 20°C



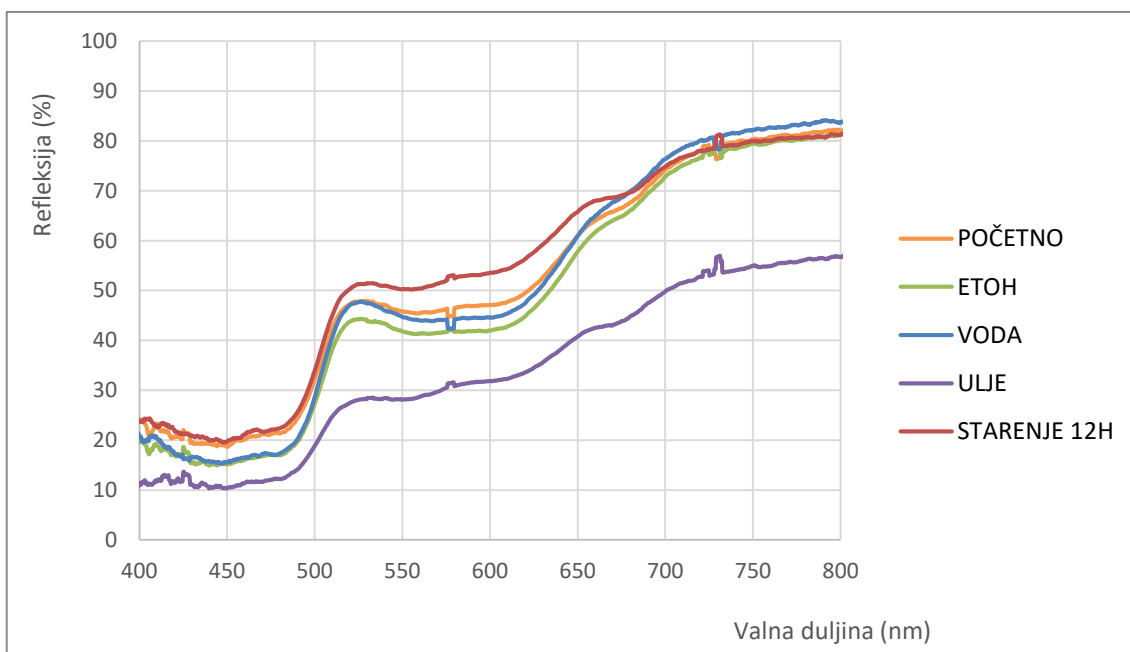
Slika 13 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCWR na 29°C



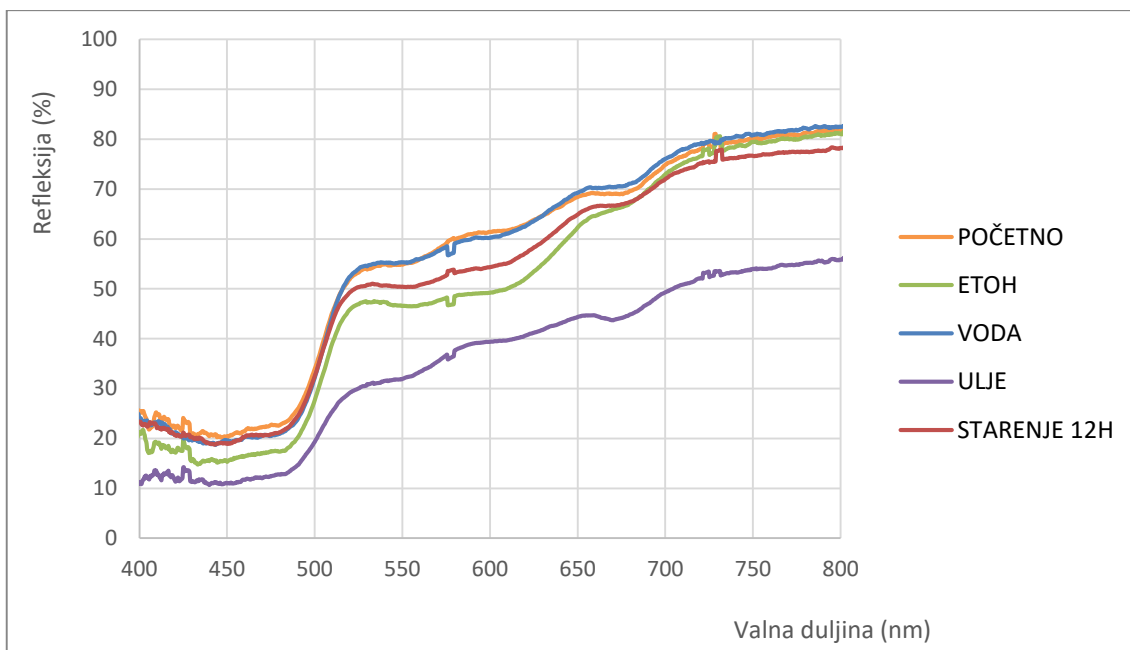
Slika 14 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCWR na 40°C



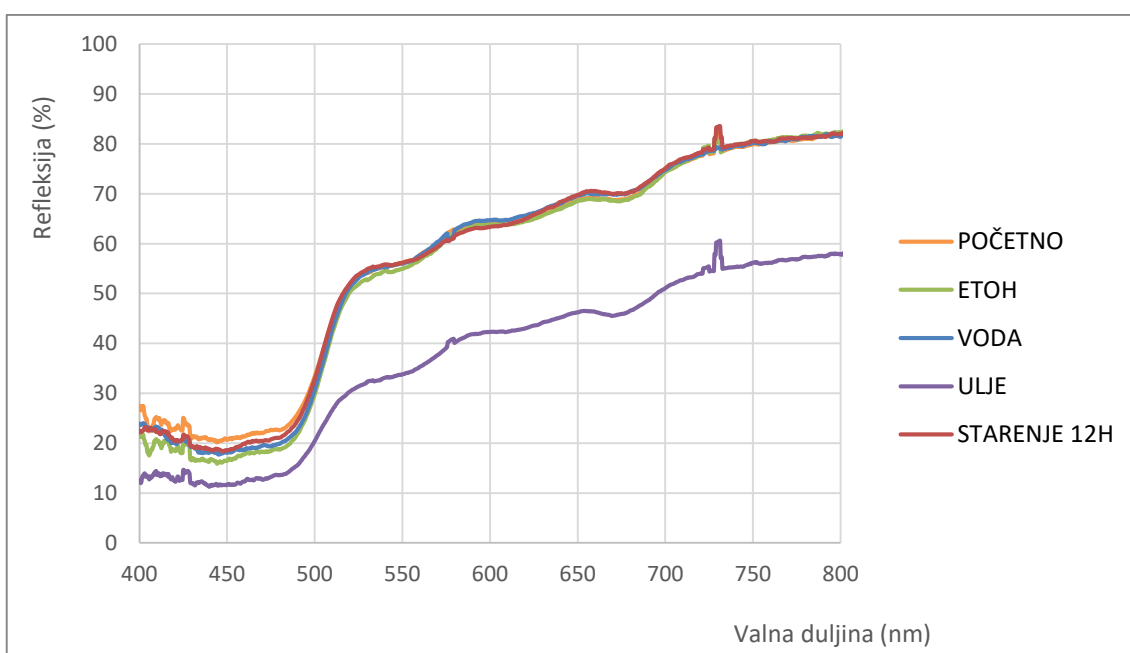
Slika 15 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-Y na 20°C



Slika 16 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCY na 20°C



Slika 17 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCY na 29°C

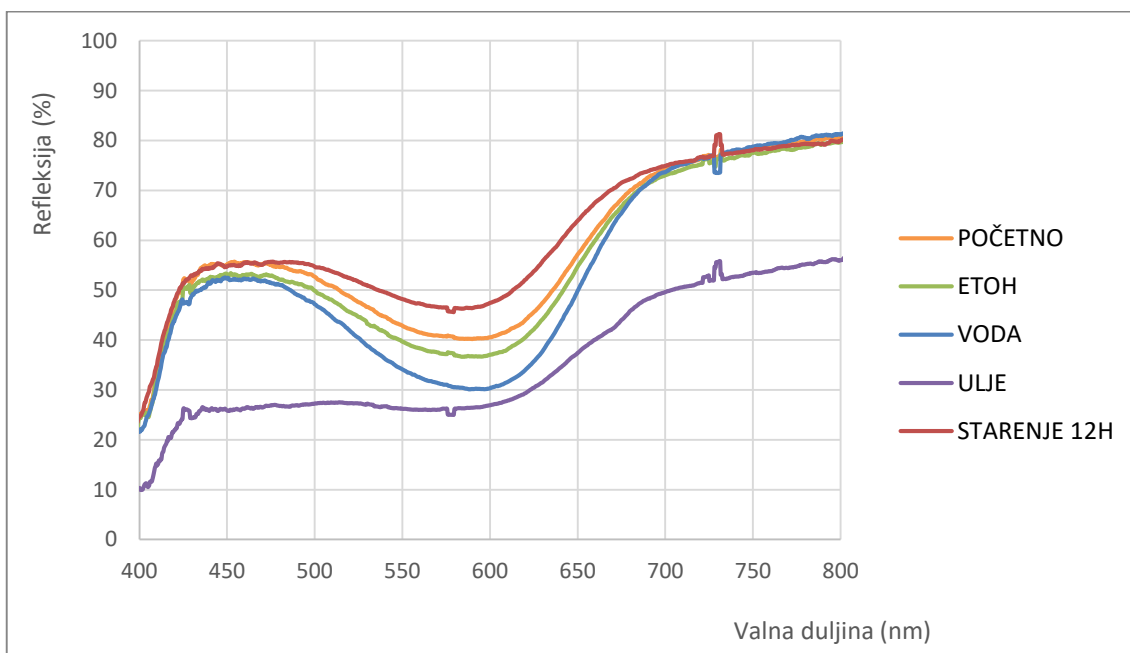


Slika 18 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCY na 40°C

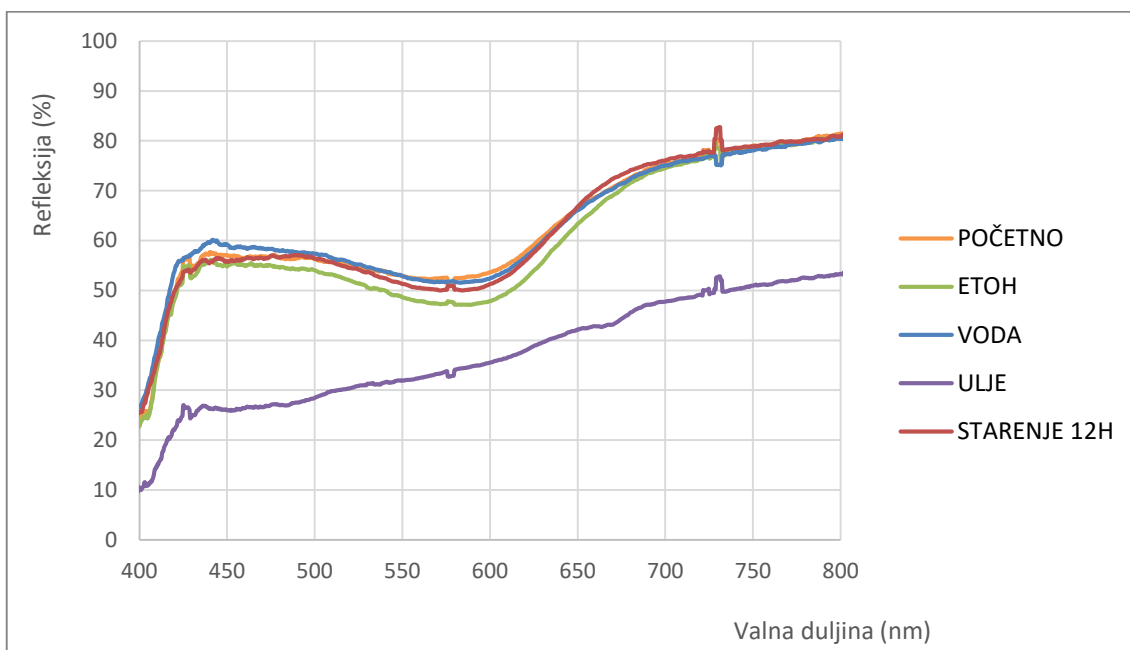
4.2.2 Otisci na tiskovnoj podlozi Grape

Na slikama 19 – 29 vidljivo je da na tiskovnoj podlozi grape svi otisci pokazuju najveće promjene oblika krivulje spektralne refleksije pri 20 °C kada je termokromna boja aktivna, na sve testove stabilnosti. To je vidljivo i kod otisaka konvencionalnih tiskarskih boja (Slike 22 i 26). Osnovna razlika koja je vidljiva

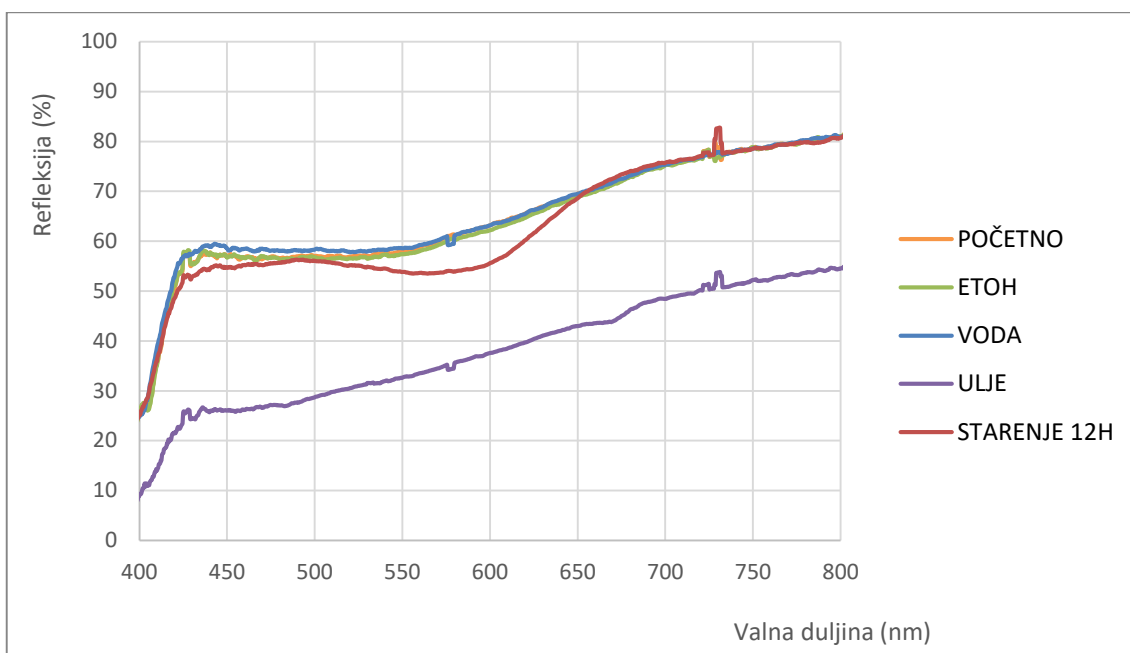
kod konvencionalnih i TC otiska je stabilnost prema UV zračenju. TC boja je puno nestabilnija u odnosu na konvencionalne boje. Otisak G-TC pokazuje više vrijednosti refleksije nakon starenja u odnosu na početno stanje. Slično ponašanje uočeno je i kod otisaka mješanica TC i konvencionalnih boja. Najveće promjene oblika krivulje spektralne refleksije, što upućuje na drugo obojenje u odnosu na početno stanje, dobiveno je djelovanjem ulja.



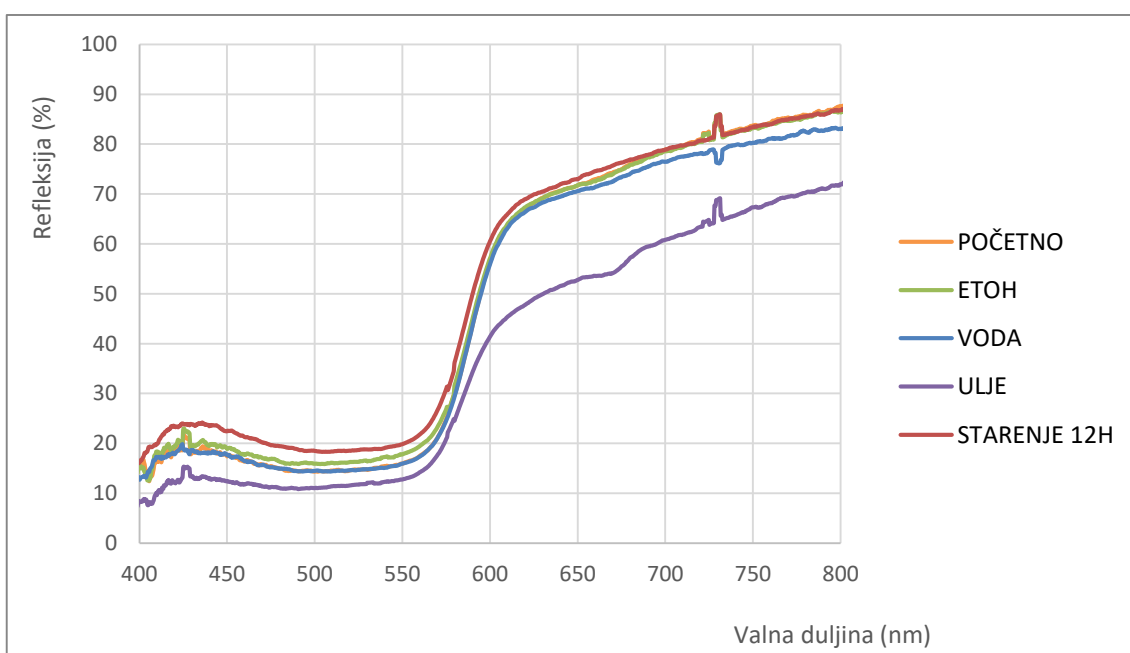
Slika 19 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TC na 20°C



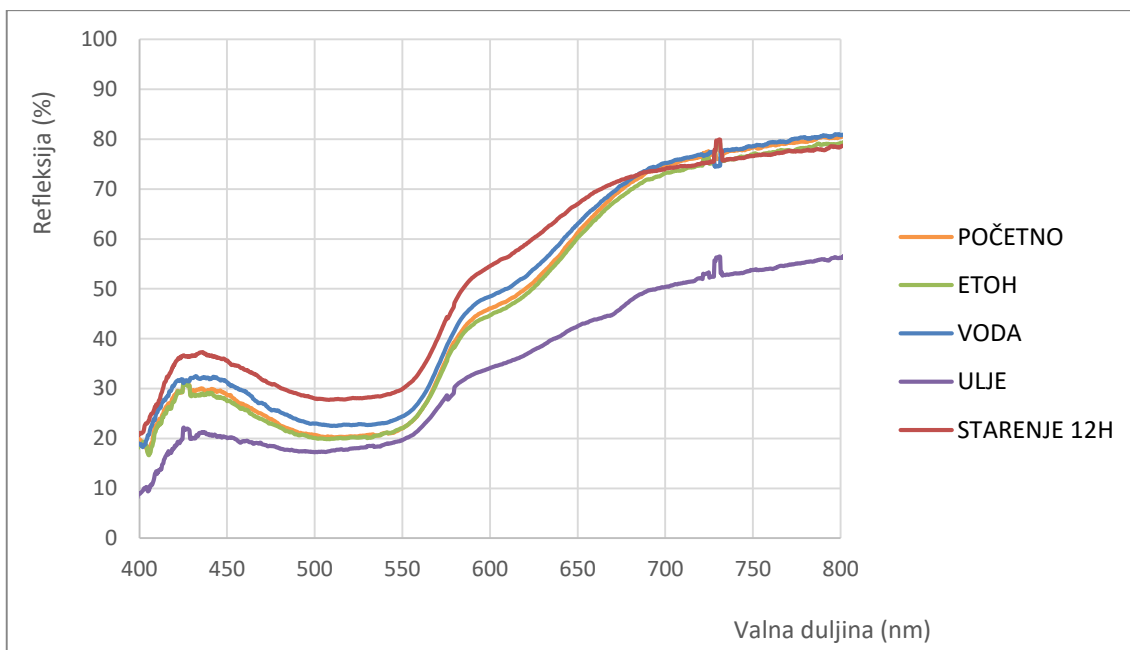
Slika 20 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TC na 29°C



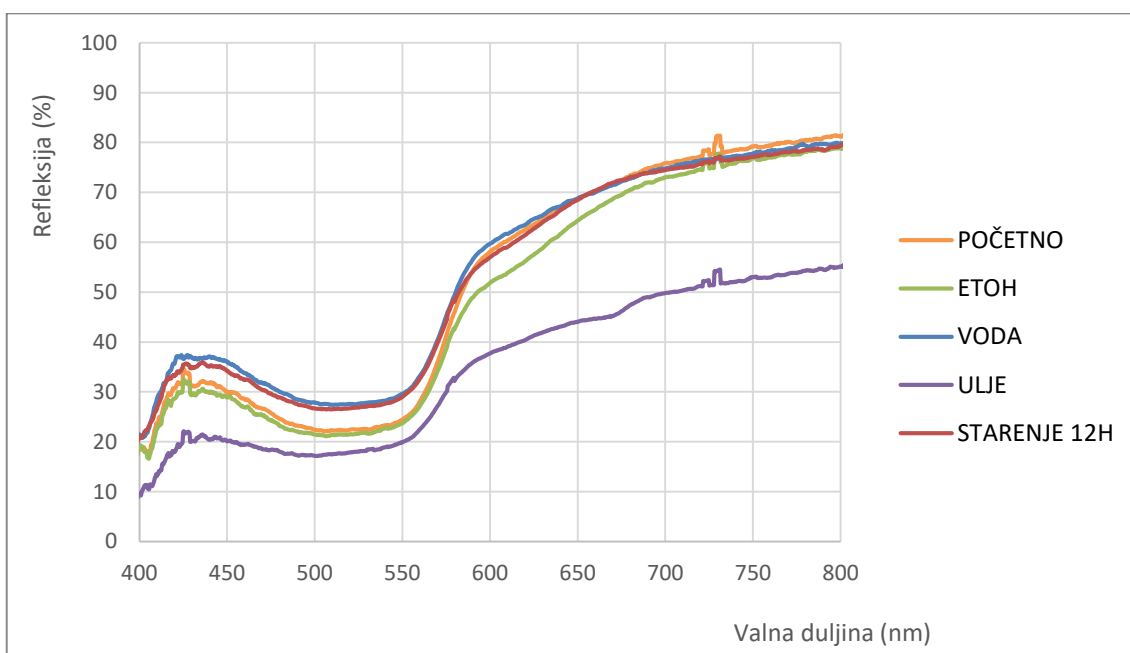
Slika 21 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TC na 40°C



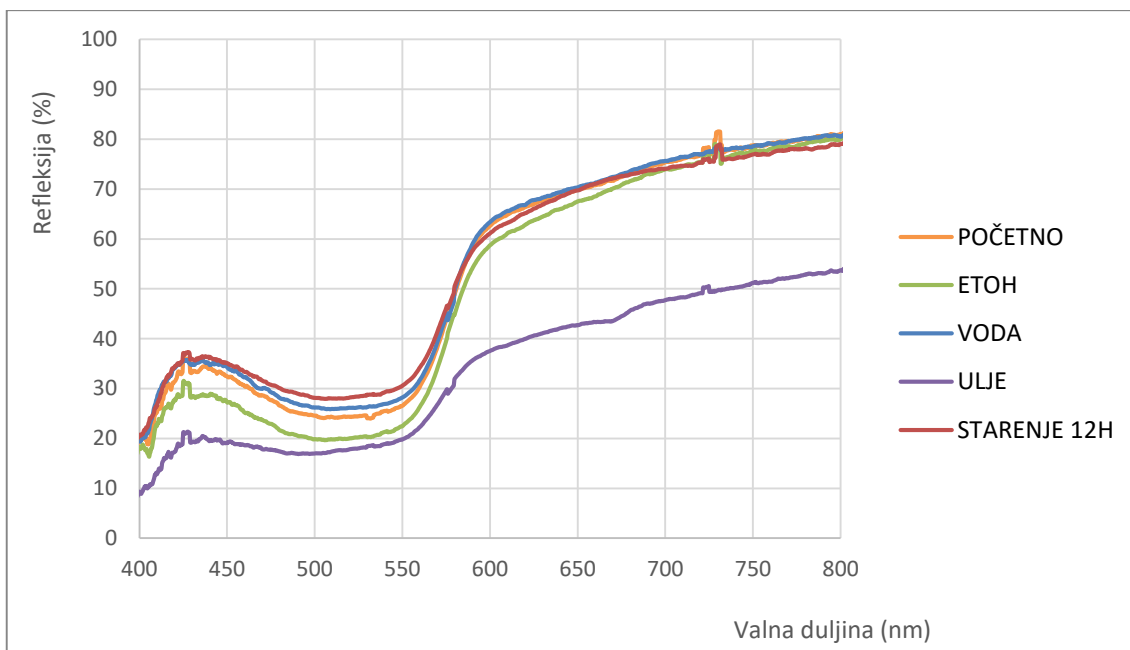
Slika 22 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-WR na 20°C



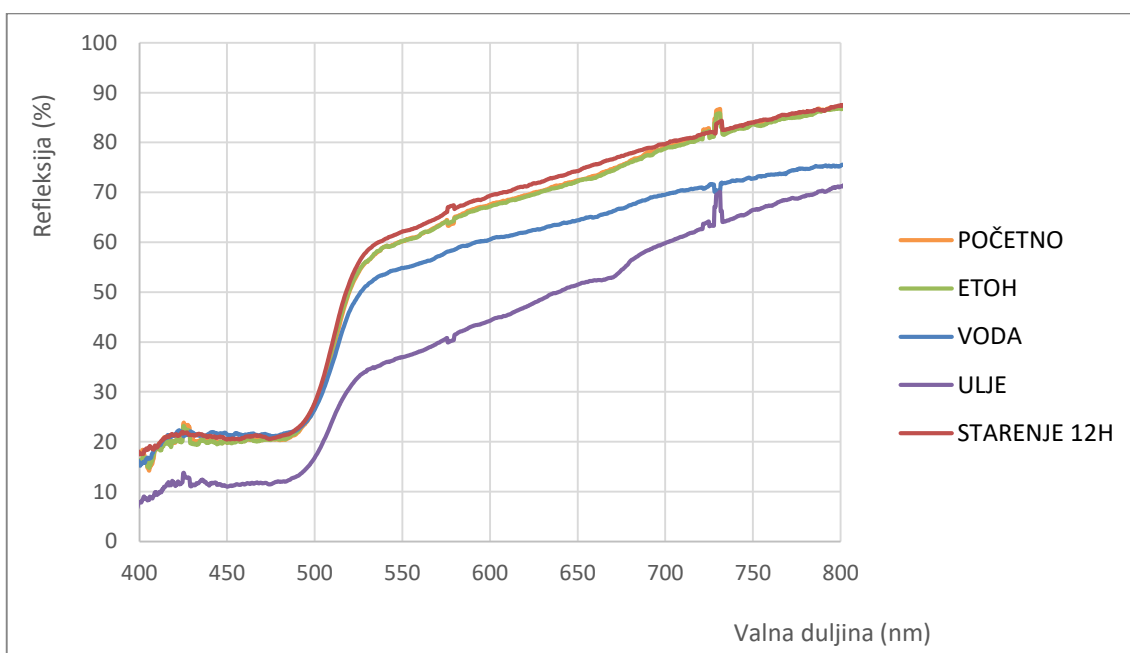
Slika 23 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCWR na 20°C



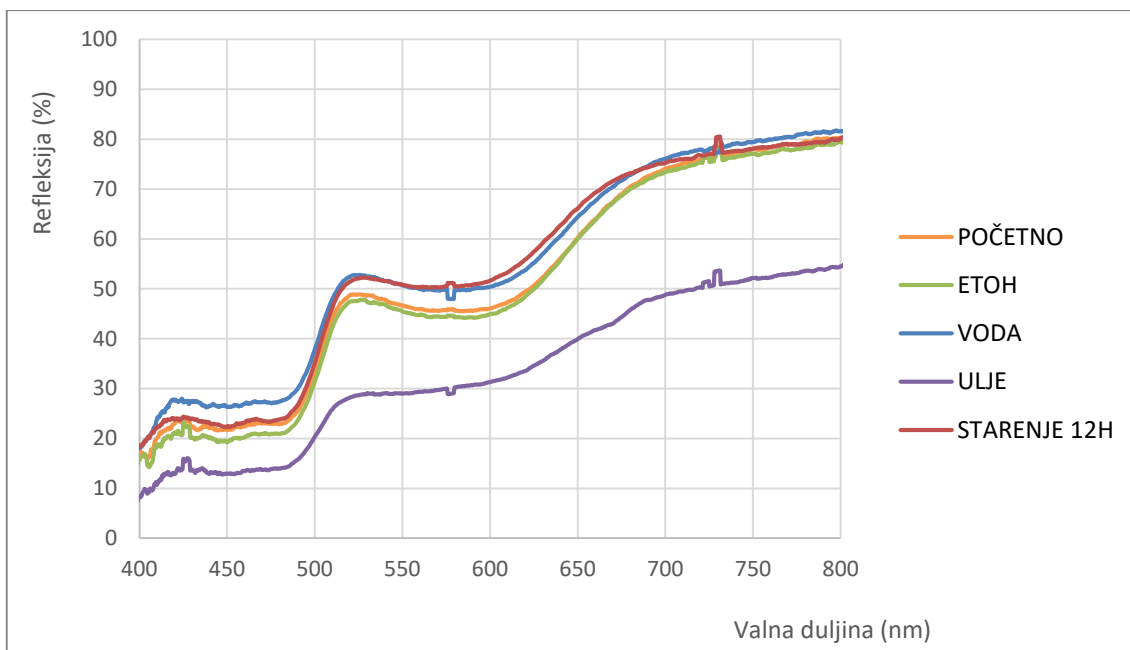
Slika 24 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCWR na 29°C



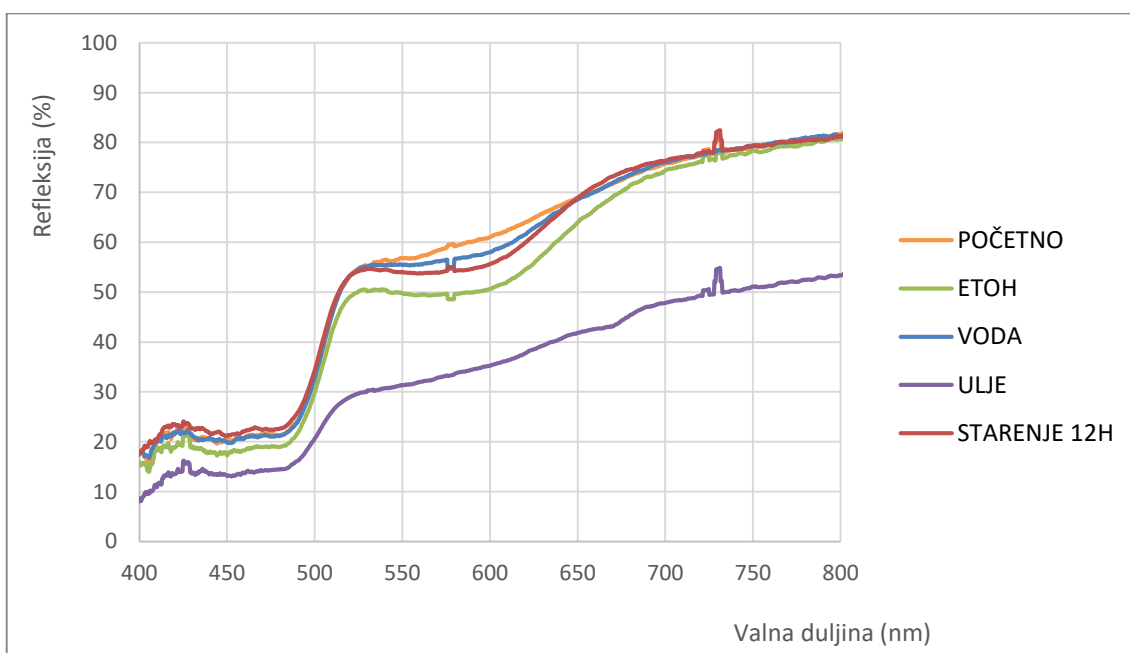
Slika 25 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCWR na 40°C



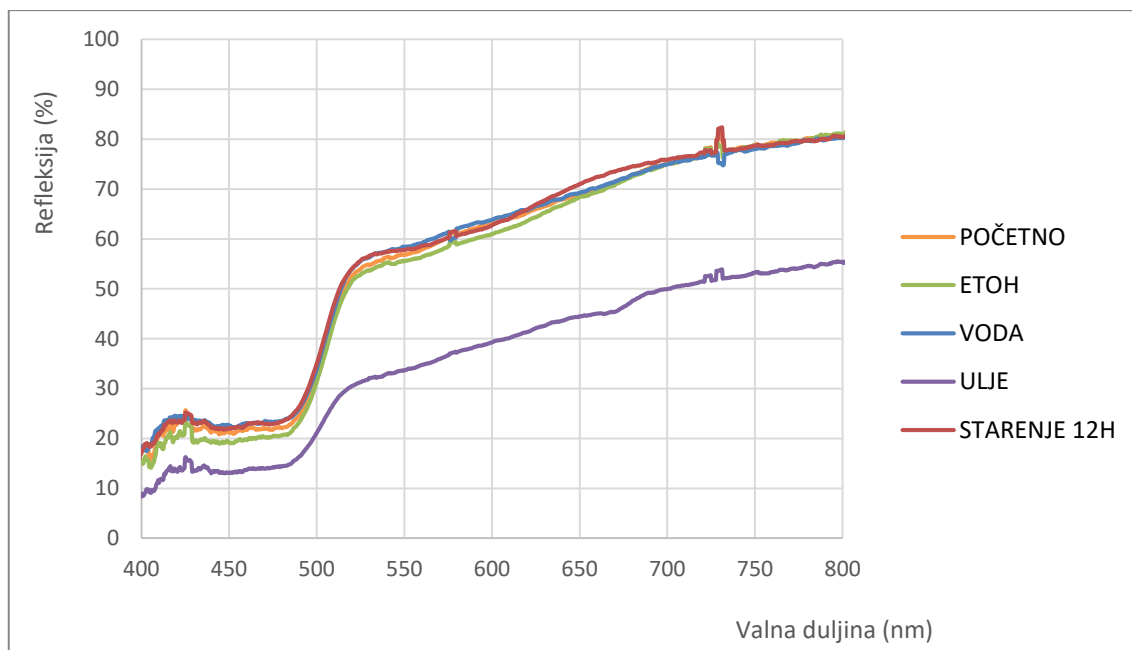
Slika 26 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-Y na 20°C



Slika 27 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCY na 20°C



Slika 28 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCY na 29°C

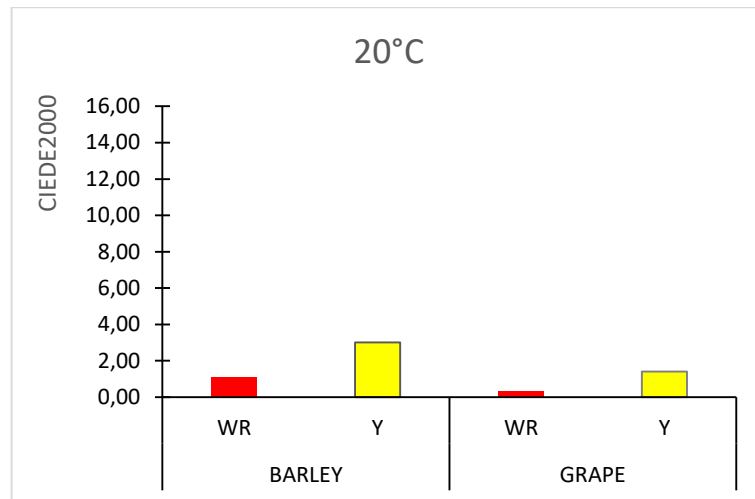


Slika 29 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCY na 40°C

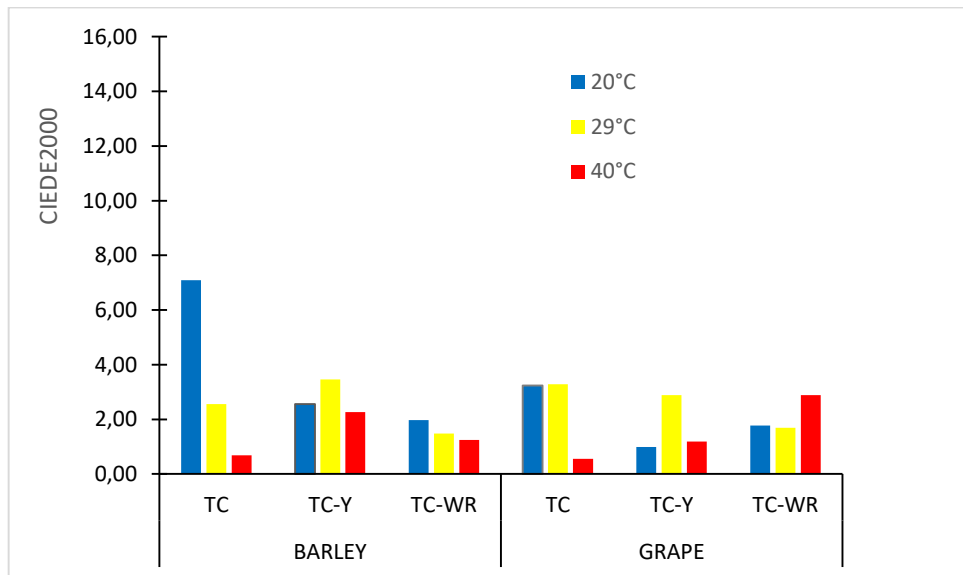
4.3 Kolorimetrijska razlika

Svakom su uzorku prije i nakon provođenja testova tri puta izmjerene *ChLab* vrijednosti te je izračunata aritmetička sredina tri dobivene vrijednosti. Usporedbom parametara L^* , a^* i b^* dobivenih prije i nakon provođenja testa, pomoću formule CIEDE2000 dobivena je kolorimetrijska razlika između netretiranih i tretiranih uzoraka. Ocjene odstupanja boja na temelju kolorimetrijske razlike nalaze se u tablici 1 na stranici 9 ovog rada. Idealni ciljani rezultat je $\Delta E^* < 1$, ali standard tolerancije u tiskarama u Hrvatskoj obično iznosi $\Delta E^* < (2-3)$. Vidjet će se na koje su sredstvo uzorci najotporniji te koliko starenje utječe na degradaciju uzoraka. Tablice 3-10 prikazuju kolorimetrijske razlike za svaki napravljeni test u svim kombinacijama boja i podloga, pri temperaturama 20°C, 29°C i 40°C odnosno samo 20°C za konvencionalne boje. Slike 30-37 su grafički prikazi navedenih kolorimetrijskih razlika.

4.3.1 Etanol

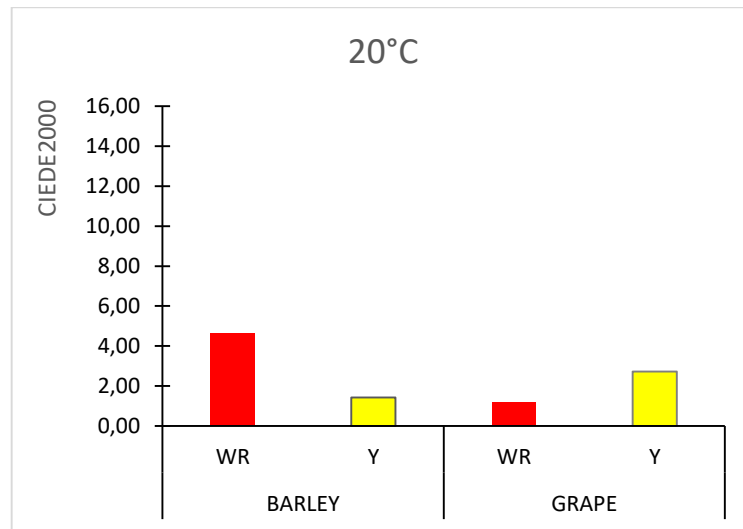


Slika 30 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka konvencionalnih ofsetnih boja – stabilnost prema etanolu

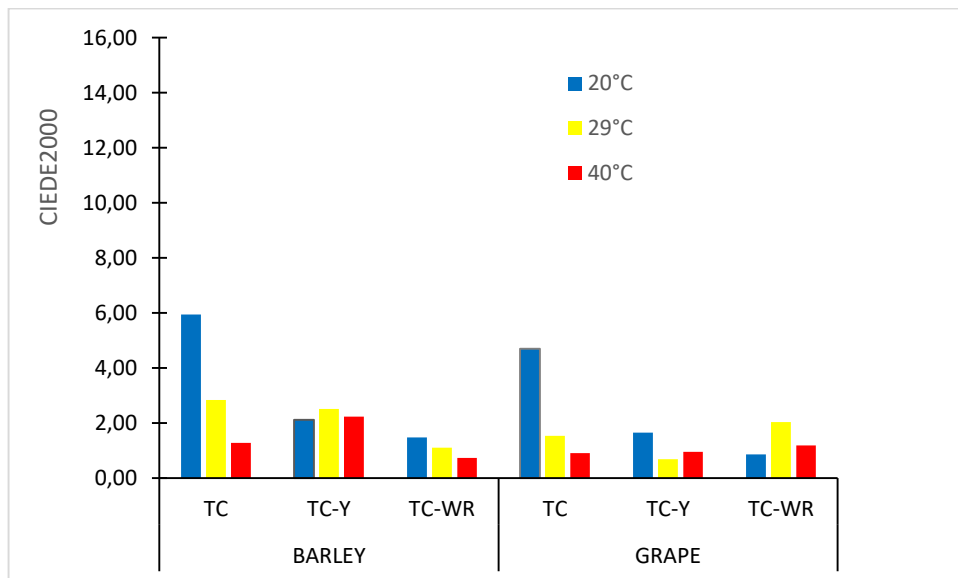


Slika 31 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka termokromne boje i mješanica – stabilnost prema etanolu

4.3.2 Voda

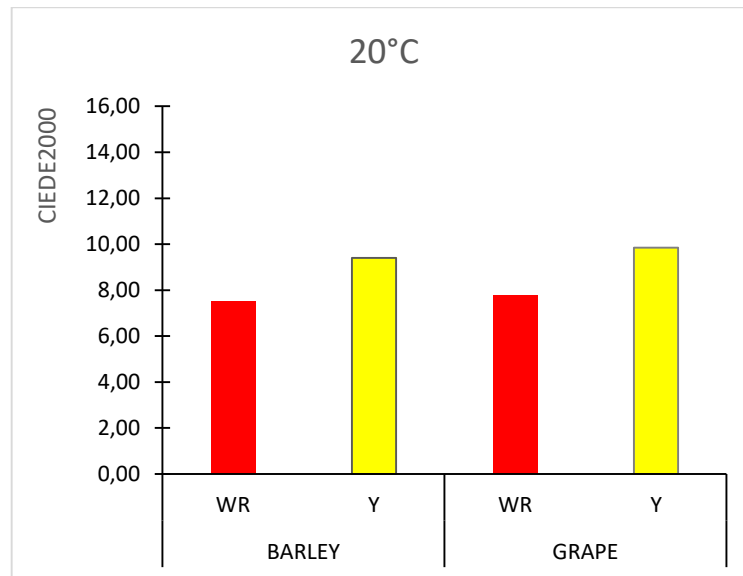


Slika 32 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka konvencionalnih ofsetnih boja – stabilnost prema vodi

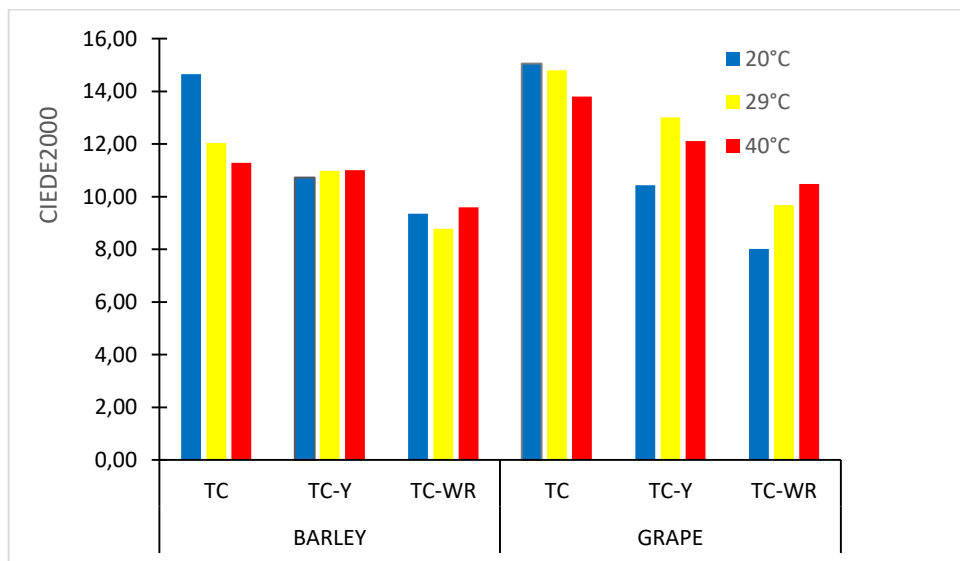


Slika 33 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka termokromne boje i mješanica – stabilnost prema vodi

4.3.3 Ulje

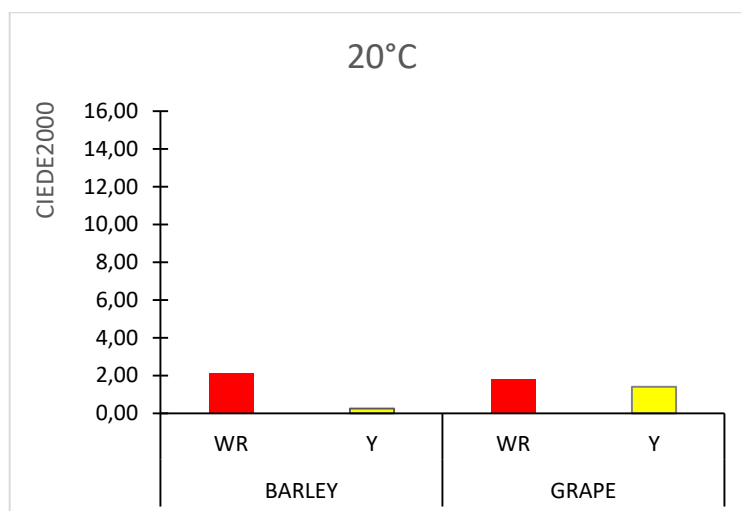


Slika 34 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka konvencionalnih ofsetnih boja – stabilnost prema ulju

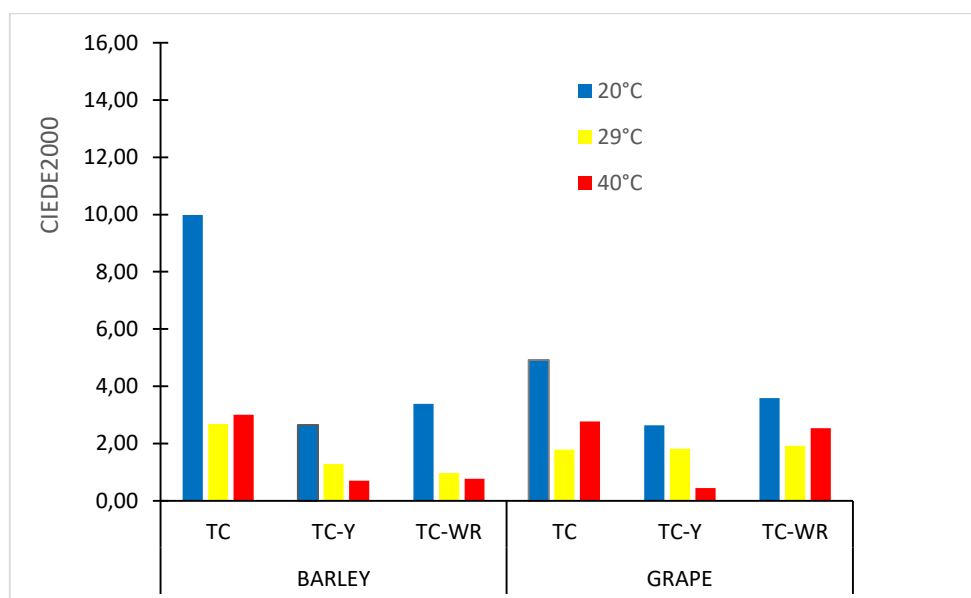


Slika 35 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka termokromne boje i mješanica – stabilnost prema ulju

4.3.4 Ubrzano starenje 12h



Slika 36 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka konvencionalnih ofsetnih boja – stabilnost prema ubrzanom starenju



Slika 37 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka termokromne boje i mješanica – stabilnost prema ubrzanom starenju

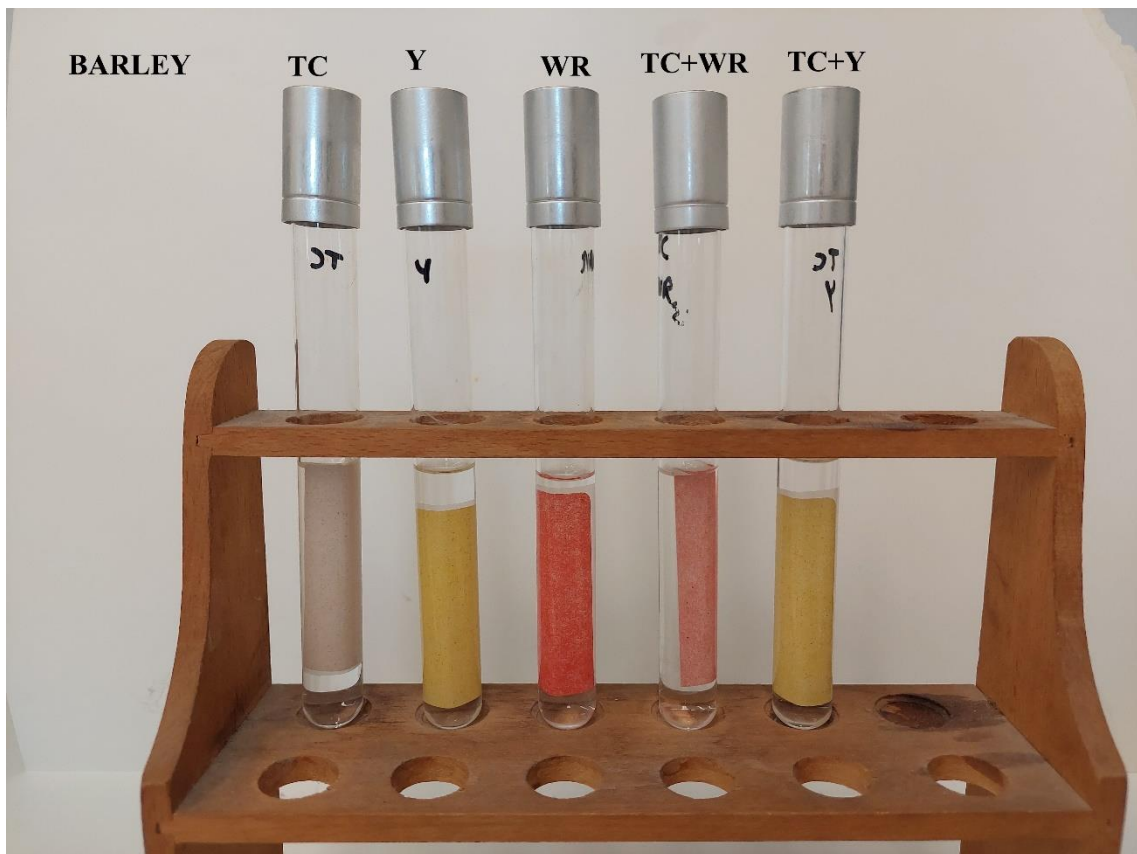
Uzorci su najviše degradirali nakon testa kemijske stabilnosti na ulje. Ni jedna kombinacija boje i podloge u tom testu nije zadovoljila standardnu toleranciju odstupanja boja. To se može djelomično pripisati samoj boji korištenog ulja za koje je primijećeno da svojim djelovanjem boja sam papir, što onda u konačnici utječe na samo obojenje otiska. U svim ostalim testovima najveću razliku pokazuju uzorci termokromne boje na podlozi Barley pri temperaturi 20°C. Na podlozi Grape su odstupanja termokromne boje

nešto manja no ipak prelaze dozvoljene standarde. U testu kemijske stabilnosti na etanol Grape se pokazala kao bolja podloga u odnosu na Barley. U testu kemijske stabilnosti na vodu, Grape ima bolje rezultate kod svih uzoraka osim Y uzorka i TCWR uzorka na 29°C i 40°C. U testu ubrzanog starenja Barley daje bolje rezultate kod uzoraka Y i TCWR. Uzorci B-TCY (etanol) na 29°C, B-TCWR (starenje) na 20°C i G-TCWR (starenje) na 20°C imaju $\Delta E^* > 3$ što nije prihvatljivo. Etanol i starenje ne utječu znatno na konvencionalne ofsetne boje, a voda je značajnije degradirala samo uzorak B-WR.

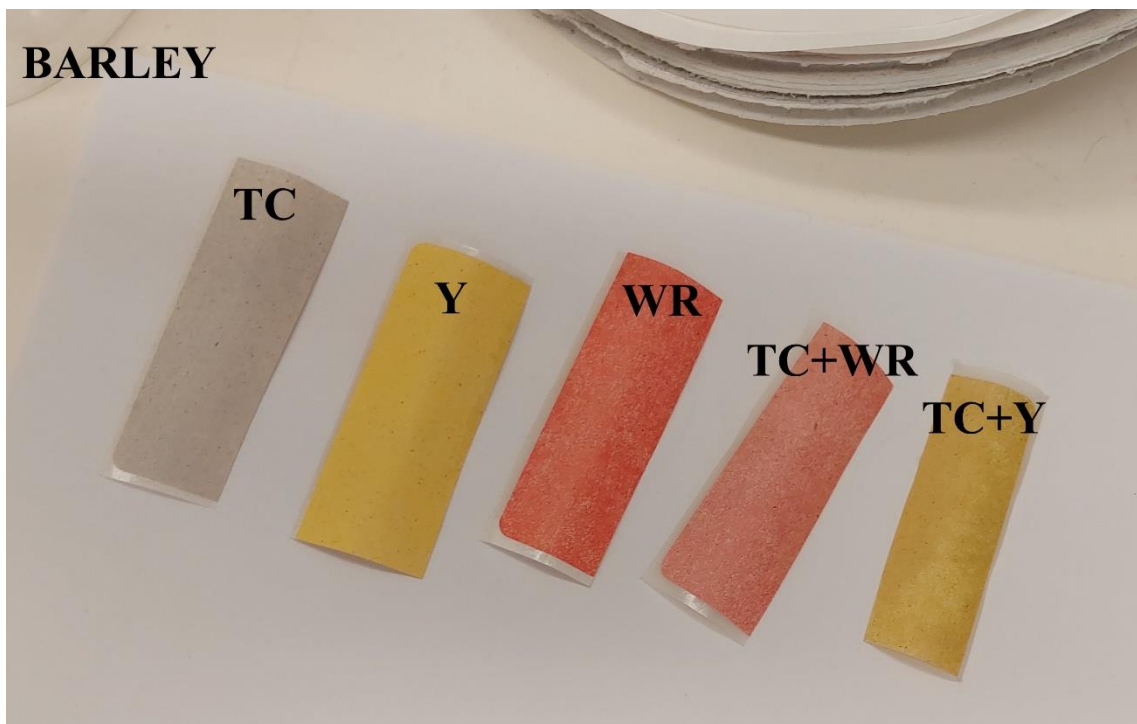
4.4 Vizualna zapažanja prilikom provođenja testa kemijske stabilnosti

Nije došlo do transfera boje na filter papire prilikom provođenja testova kemijske stabilnosti na vodu i ulje. Također, nije došlo do otpuštanja boje u etanol prilikom testa kemijske otpornosti na etanol. Na slici 38 vidimo da se etanol nije obojio.

Uzorci ispitivani na kemijsku stabilnost na vodu nisu se vizualno promijenili, dok je kod etanola došlo do manjih promjena na termokromnom otisku (slika 39). Svim uzorcima testiranim na kemijsku stabilnost na ulje boja se očigledno promijenila. To se dogodilo zbog zelene boje maslinova ulja.



Slika 38 Uzorci otisnuti na podlozi Barley uronjeni u etanol



Slika 39 Uzorci na podlozi Barley nakon testiranja kemijske stabilnosti na etanol

5. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je ispitati ofsetnu termokromnu boju otisnutu na dvije različite podloge, kako vrsta podloge utječe na stabilnost otisaka na različite okolišne parametre te može li se miješanjem termokromne boje sa konvencionalnim tiskarskim bojama popraviti stabilnost otisaka. Provedena su istraživanja kemijske stabilnosti i ubranog starenja otisaka. Korištene su plava termokromna boja i dvije konvencionalne ofsetne boje (crvena i žuta) na podlogama izrađenima od agrokulturnih ostataka ječma i grožđa. Jedni uzorci su otisnuti samo termokromnom, žutom ili crvenom bojom, a drugi su otisnuti mješanicama termokromne i konvencionalne boje. Temperatura aktivacije termokromne boje iznosi 29°C. Vizualna procjena uzoraka prije testiranja pokazala je da podloga utječe na izgled otiska. Otisci na podlozi Barley su imali puniji i ujednačeniji ton. To se može pripisati različitim površinskim svojstvima korištenih tiskovnih podloga. Rezultati testa kemijske stabilnosti pokazali su da najveće promjene oblika krivulje spektralne refleksije nastaju pri 20°C, kada je TC mikrokapsula aktivna (obojena u plavo), što upućuje na promjenu obojenja. Također, rezultati su pokazali da da maslinovo ulje nepovoljno utječe na stabilnost otisaka, što je vidljivo i iz promjena oblika krivulja spektralne refleksije, što upućuje na drugo obojenje u odnosu na početno stanje. Ovo vrlo vjerojatno proizlazi iz same boje maslinova ulja koja je zelena. Potvrđeno je da se miješanjem termokromne boje sa konvencionalnim bojama povećava njena stabilnost na kemikalije i ubrzano (umjetno) starenje inducirano UV zračenjem.

6. LITERATURA

- [1] I. Krajnović, Ekološki održivi bio-nano kompozitni premaz za zaštitu otisaka, diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2021.
- [2] R. Kulčar et al., Dynamic colorimetric properties of mixed thermochromic printing inks, Coloration Technology, Society of Dyers and Colourists, 2011.
- [3] R. Kulčar, Kolorimetrijska analiza i parametri stabilnosti UV-termokromnih boja, doktorski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.
- [4] P. Bamfield, Chromic Phenomena: The Technological Applications of Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [5] A. Seeboth, D. Löttsch, Thermochromic phenomena in polymers, Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, 2008.
- [6] R. Kulčar et al., Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks, Elsevier Ltd., 2010.
- [7] M. Friškovec et al., Light fastness and high-temperature stability of thermochromic printing inks, Coloration Technology, Society of Dyers and Colourists, 2012.
- [8] <https://www.grf.unizg.hr/wp-content/uploads/2021/06/Babic-odabrana-poglavlja.pdf> (28.8.2022.)
- [9] http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_visoki_offset.pdf (28.8.2022.)
- [10] Tamer Y A Fahmy et al, Agricultural Residues (Wastes) for Manufacture of Paper, Board, and Miscellaneous Products: Background Overview and Future Prospects, International Journal of ChemTech Research, 2017.
- [11] <https://www.adhesivesmag.com/articles/97069-pressure-sensitive-labels-lead-labeling-market> (27.8.2022.)
- [12] <https://awa-bv.com/industry-focus/pressure-sensitive-labels/> (27.8.2022.)
- [13] <https://www.my-muse.com/en/home/insights/crush-range.html> (28.8.2022.)
- [14] <https://www.my-muse.com/en/home/insights/crush-barley.html> (28.8.2022.)
- [15] http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20B%20OJI.pdf (28.8.2022.)

- [16] S. Jamnicki Hanzer, R. Kulčar, M. Vukoje, P. Širol, Mechanical and Chemical resistance of thermochromic packaging prints, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2020.
- [17] International Standard ISO 2836:2004(E), Graphic Technology - Prints and printing inks - Assessment of resistance to various agents, Geneva, 2004.
- [18] S. Tokić, Usporedba prirodnog i ubrzanog starenja otisaka na tiskovnim podlogama s alternativnim vlakancima, diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2020.
- [19] M. Rožić et al., UV stability of thermochromic ink on paper containing clinoptilolite tuff as a filler, Cellulose Chemistry and Technology, 2015.
- [20] R. Kulčar, M. Vukoje, I. Krajnović, M. Rožić, Influence of recycled paper on the UV stability of thermochromic prints, <https://doi.org/10.24867/GRID-2020-p15>
- [21] I. Penava, Karakteristike i stabilnost fleksografskih termokromnih boja za tisak na naljepnice, diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2020.

POPIS TABLICA

Tablica 1 Ocjenjivanje odstupanja boja prema kriteriju kolorimetrijske razlike..... 10

Tablica 2 Uzorci korišteni u eksperimentalnom dijelu rada i njihove oznake..... 13

POPIS SLIKA

Slika 1 Primjer TC boje na bazi tekućih kristala.....	5
Slika 2 TC boja je u obojenom stanju kada je proizvod ohlađen na idealnu temperaturu konzumacije (lijevo), inače je transparentna (desno)	6
Slika 3 Princip rada ofsetnog tiska	7
Slika 4 Prikaz osnovnih dijelova samoljepive etikete	9
Slika 5 CIEL*a*b* prostor boja.....	10
Slika 6 Test kemijske stabilnosti na vodu	14
Slika 7 Uzorci na sobnoj temperaturi prije provođenja ispitivanja	16
Slika 8 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TC na 20°C	17
Slika 9 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TC na 29°C	18
Slika 10 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TC na 40°C	18
Slika 11 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-WR na 20°C.....	19
Slika 12 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCWR na 20°C.....	19
Slika 13 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCWR na 29°C.....	20
Slika 14 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCWR na 40°C.....	20
Slika 15 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-Y na 20°C	21
Slika 16 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCY na 20°C	21
Slika 17 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCY na 29°C	22
Slika 18 Krivulje spektralne refleksije uzorka B-TCY na 40°C	22
Slika 19 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TC na 20°C.....	23
Slika 20 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TC na 29°C.....	23
Slika 21 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TC na 40°C.....	24
Slika 22 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-WR na 20°C.....	24
Slika 23 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCWR na 20°C	25
Slika 24 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCWR na 29°C	25
Slika 25 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCWR na 40°C	26
Slika 26 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-Y na 20°C	26
Slika 27 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCY na 20°C	27
Slika 28 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCY na 29°C	27
Slika 29 Krivulje spektralne refleksije uzorka G-TCY na 40°C	28

Slika 30 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka konvencionalnih ofsetnih boja – stabilnost prema etanolu	29
Slika 31 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka termokromne boje i mješanica – stabilnost prema etanolu	29
Slika 32 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka konvencionalnih ofsetnih boja – stabilnost prema vodi	30
Slika 33 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka termokromne boje i mješanica – stabilnost prema vodi	30
Slika 34 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka konvencionalnih ofsetnih boja – stabilnost prema ulju	31
Slika 35 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka termokromne boje i mješanica – stabilnost prema ulju	31
Slika 36 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka konvencionalnih ofsetnih boja – stabilnost prema ubrzanom starenju	32
Slika 37 Grafički prikaz CIEDE2000 vrijednosti uzoraka termokromne boje i mješanica – stabilnost prema ubrzanom starenju	32
Slika 38 Uzorci otisnuti na podlozi Barley uronjeni u etanol	34
Slika 39 Uzorci na podlozi Barley nakon testiranja kemijske stabilnosti na etanol.....	34